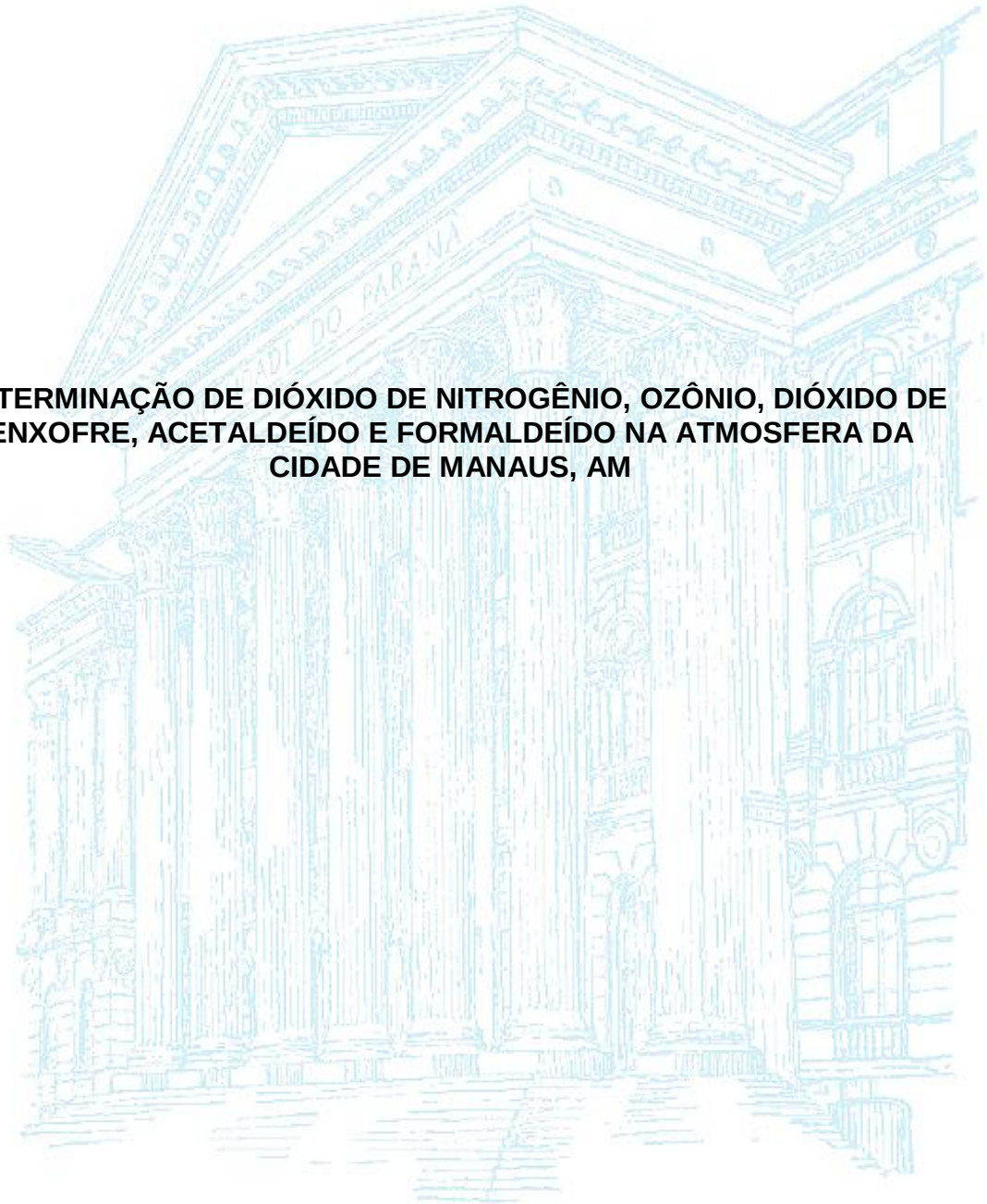
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIA FERNANDA CELLI SCHIOCHET



DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO, OZÔNIO, DIÓXIDO DE ENXOFRE, ACETALDEÍDO E FORMALDEÍDO NA ATMOSFERA DA CIDADE DE MANAUS, AM

CURITIBA

2017

MARIA FERNANDA CELLI SCHIOCHET

DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO, OZÔNIO, DIÓXIDO DE ENXOFRE, ACETALDEÍDO E FORMALDEÍDO NA ATMOSFERA DA CIDADE DE MANAUS, AM

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao curso de Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à conclusão do curso de Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profª. Drª. Ana Flávia Locateli Godoi

CURITIBA
2017

RESUMO

O presente trabalho é parte de um grande projeto de pesquisa sobre a poluição atmosférica em Manaus intitulado: “A Poluição Atmosférica Urbana: Análise Integrada do Risco Ambiental na Cidade de Manaus” e tem como objetivo a análise de compostos gasosos (NO_2, O_3, SO_2, acetaldeído e formaldeído) em alguns pontos da cidade de Manaus, que apresenta uma configuração particular, devido às suas fronteiras delimitadas por floresta e pelo Rio Negro, bem como por possuir uma Zona Franca de comércio e uma alta densidade populacional. As amostras foram obtidas utilizando-se amostradores passivos, que foram expostos em quatro pontos distintos da cidade, durante uma semana nos meses da estação seca e, também, uma semana durante o período da estação chuvosa. Para a determinação da concentração dos íons SO_4^{2-}, NO_2^-, Ac^- e For^- em solução foi utilizada a técnica de cromatografia de íons, e para a determinação de ozônio utilizou-se a técnica de espectrofotometria UV-VIS. Os resultados demonstraram que as concentrações em todos os pontos foram mais elevadas durante a estação de seca. Além disso, Manaus apresenta menores valores de concentração de NO_2, O_3 e SO_2 em comparação às cidades de Curitiba e São Paulo. Foram detectados focos de queimadas na região, o que pode justificar, devido à direção do vento, concentrações mais elevadas obtidas para aldeídos em alguns pontos no período de seca. Em relação às diretrizes da Organização Mundial da Saúde, nenhum poluente ultrapassou seu valor limite de concentração, portanto, não foram verificados riscos eminentes para a saúde da população de Manaus.

Palavras-chave: Qualidade do Ar. Poluentes Gasosos. Manaus.

ABSTRACT

This work is part of a big research project entitled "Poluição Atmosférica: Análise Integrada do Risco Ambiental na Cidade de Manaus", and it aims to analyze gaseous compounds (NO_2, O_3, SO_2, acetaldehyde, formaldehyde) in some points of Manaus city, which presents a particular configuration due to its borders being delimited by forest and by the "Rio Negro'' (Black River), in addition to its free economic zone and its significant population. The samples were obtained with passive sampling devices, placed in four distinct locations of the city, with a week-long exposure in the months of the dry season, as well as a week-long period during the rainy season. Ion Chromatography was used to determine the concentration of SO_4^{2-}, NO_2^-, Ac^- e For^- in solution, and UV-visible Spectrophotometry in order to examine O_3. The results show that the concentrations in all locations appear higher during the dry season. Moreover, Manaus presents lower concentration of NO_2, O_3 and SO_2 comparing to cities such as Curitiba and São Paulo. Fire spots were detected near the city, which may justify, due to the wind direction, higher concentrations of aldehydes in some places during the dry season. Concerning the World Health Organization guidelines, none of the pollutants overcome its concentration threshold. Therefore, no imminent health risks to the Manaus' population were detected.

Key Words: Air Quality. Gaseous Pollutants. Manaus.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ZONA URBANA DE MANAUS, AM DELIMITADA PELA FLORESTA AMAZÔNICA E PELO RIO NEGRO 24
FIGURA 2 - LEVANTAMENTO DAS LOCALIZAÇÕES DAS USINAS TERMELÉTRICAS DA REDE DE GERAÇÃO DE ENERGIA LOCAL EM MANAUS, AM 25
FIGURA 3 - PONTOS DE AMOSTRAGEM DE POLUENTES GASOSOS NA ATMOSFERA DA CIDADE DE MANAUS..... 26
FIGURA 4 - MATERIAIS PARA AMOSTRAGEM 27
FIGURA 5 - ROSA DOS VENTOS PARA O PERÍODO AMOSTRAL DURANTE A ESTAÇÃO SECA EM MANAUS - AM 34
FIGURA 6 - ROSA DOS VENTOS PARA O PERÍODO AMOSTRAL DURANTE A ESTAÇÃO CHUVOSA EM MANAUS - AM 34
FIGURA 7 - QUEIMADAS NO BRASIL NO PERÍODO DE 08 A 15 DE AGOSTO DE 2015 49
FIGURA 8 - TRAJETÓRIA REVERSA DAS MASSAS DE ARNO PERÍODO DE 08 A 15 DE AGOSTO DE 2015..... 49
FIGURA 9 - QUEIMADAS NO BRASIL NO PERÍODO DE 19 A 26 DE SETEMBRO DE 2015 50
FIGURA 10 - TRAJETÓRIA REVERSA DAS MASSAS DE AR NO PERÍODO DE 19 A 26 DE SETEMBRO DE 2015 50
FIGURA 11 - QUEIMADAS NO BRASIL NO PERÍODO DE 24 A 31 DE OUTUBRO DE 2015 51
FIGURA 12 - TRAJETÓRIA REVERSA DAS MASSAS DE AR NO PERÍODO DE 24 A 31 DE OUTUBRO DE 2015 51
FIGURA 13 - QUEIMADAS NO BRASIL NO PERÍODO DE 28 DE NOVEMBRO A 05 DE DEZEMBRO DE 2015..... 52
FIGURA 14 - TRAJETÓRIA REVERSA DAS MASSAS DE AR NO PERÍODO DE 28 DE NOVEMBRO A 05 DE DEZEMBRO DE 2015..... 52
FIGURA 15 - QUEIMADAS NO BRASIL NO PERÍODO DE 19 DE MARÇO A 23 DE ABRIL DE 2016..... 53

FIGURA 16 - TRAJETÓRIA REVERSA DAS MASSAS DE AR NO PERÍODO DE 19 A 26 DE MARÇO DE 2016 53
FIGURA 17 - TRAJETÓRIA REVERSA DAS MASSAS DE ARNO PERÍODO DE 16 A 23 DE ABRIL DE 2015 54

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - EVOLUÇÃO POPULACIONAL DA CIDADE DE MANAUS - AM 24
GRÁFICO 2 - PRECIPITAÇÃO ACUMULADA MENSAL NO PERÍODO AMOSTRAL EM MANAUS - AM 33
GRÁFICO 3 - CONCENTRAÇÕES DE NO_2 NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE A ESTAÇÃO DE SECA 35
GRÁFICO 4 - CONCENTRAÇÕES DE O_3 NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE A ESTAÇÃO DE SECA 36
GRÁFICO 5 - CONCENTRAÇÕES DE NO_2 NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE MARÇO NA ESTAÇÃO DE CHUVA..... 36
GRÁFICO 6 - CONCENTRAÇÕES DE NO_2 NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE ABRIL NA ESTAÇÃO DE CHUVA 36
GRÁFICO 7 - MÉDIA DO NÚMERO DE VEÍCULOS NAS CIDADES DE MANAUS, AM, CURITIBA, PR E SÃO PAULO, SP ENTRE OS MESES DE AGOSTO DE 2015 E ABRIL DE 2016 40
GRÁFICO 8 - CONCENTRAÇÕES DE SO_2 NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE A ESTAÇÃO DE SECA 41
GRÁFICO 9 - CONCENTRAÇÕES DE SO_2 NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE MARÇO NA ESTAÇÃO DE CHUVA..... 41
GRÁFICO 10 - CONCENTRAÇÕES DE SO_2 NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE ABRIL NA ESTAÇÃO DE CHUVA 41
GRÁFICO 11 - COMPOSIÇÃO DA FROTA DE MANAUS EM RELAÇÃO AOS COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS 43
GRÁFICO 12 - CONCENTRAÇÕES DE HAC NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE A ESTAÇÃO DE SECA 44

GRÁFICO 13 - CONCENTRAÇÕES DE HFOR NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE A ESTAÇÃO DE SECA 45
GRÁFICO 14 - CONCENTRAÇÕES DE HAC NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE MARÇO NA ESTAÇÃO DE CHUVA 45
GRÁFICO 15 - CONCENTRAÇÕES DE HAC NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE ABRIL NA ESTAÇÃO DE CHUVA 45
GRÁFICO 16 - CONCENTRAÇÕES DE HFOR NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE MARÇO NA ESTAÇÃO DE CHUVA 46
GRÁFICO 17 - CONCENTRAÇÕES DE HFOR NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM EM MANAUS - AM DURANTE O MÊS DE ABRIL NA ESTAÇÃO DE CHUVA 46

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PADRÕES DE EMISSÃO PARA OS GASES DIÓXIDO DE NITROGÊNIO E DIÓXIDO DE ENXOFRE NAS LEGISLAÇÕES BRASILEIRA, ESTADUNIDENSE E EUROPEIA 21
TABELA 2 - VALOR DE Q PARA CADA GÁS A 298 K ~ 25 ºC 32
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES DE NO_2 E O_3 EM ALGUNS PONTOS DE SÃO PAULO - SP..... 39
TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES DE NO_2 E O_3 EM ALGUNS PONTOS DE CURITIBA - PR 39
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES DE SO_2 EM ALGUNS PONTOS DE SÃO PAULO - SP 43
TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES DE SO_2 EM ALGUNS PONTOS DE CURITIBA - PR 44

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

Ac^-	**-**	Acetato
CLRTAP	**-**	Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution
CONAMA	**-**	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	**-**	Environmental Protection Agency
For^-	**-**	Formiato
HAc	**-**	Ácido Acético
HFor	**-**	Ácido Fórmico
IARC	**-**	International Agency for Research on Cancer
INPE	**-**	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LD	**-**	limite de Detecção
LQ	**-**	Limite de Quantificação
MBTH	**-**	hidrocloreto de 3-metil-2-benzotiazolinonahidrazona
NO_X	**-**	Óxidos de Nitrogênio
NO_2	**-**	Dióxido de Nitrogênio
NO_2^-	**-**	Nitrito
NOAA	-	National Oceanic and Atmospheric Administration
O_3	**-**	Ozônio
OMS	**-**	Organização Mundial da Saúde
SO_2	**-**	Dióxido de Enxofre
SO_4^{2-}	**-**	Sulfato
UV	**-**	Ultravioleta
UV-VIS	**-**	Ultravioleta e Visível
UEA	**-**	Universidade do Estado do Amazonas

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	10
2	**OBJETIVOS**	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	12
3.1	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	12
3.1.1	POLUENTES	13
3.1.1.1	DIÓXIDO DE NITROGÊNIO – NO_2	14
3.1.1.2	OZÔNIO – O_3	15
3.1.1.3	DIÓXIDO DE ENXOFRE – SO_2	15
3.1.1.4	ACETALDEÍDO E FORMALDEÍDO	16
3.1.2	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA EM AMBIENTES URBANOS	18
3.1.3	PADRÕES DE QUALIDADE DO AR	19
3.2	REGIÃO AMAZÔNICA	23
3.2.1	MANAUS	23
4	**MATERIAIS E MÉTODOS**	26
4.1	ÁREA DE ESTUDO	26
4.2	AMOSTRAGEM	27
4.3	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE PARA OS GASES DIÓXIDO DE NITROGÊNIO, DIÓXIDO DE ENXOFRE, ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO FÓRMICO	28
4.3.1	CROMATOGRAFIA DE ÍONS	29
4.4	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE PARA O GÁS OZÔNIO	30
4.4.1	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	30
4.5	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS	31
4.6	DADOS METEOROLÓGICOS	32
5	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	33
5.1	CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS	33
5.2	CONCENTRAÇÕES DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO E OZÔNIO	35
5.3	CONCENTRAÇÕES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE	40
5.4	CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO FÓRMICO	44

5.5 OUTRAS OBSERVAÇÕES 54
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 56
REFERÊNCIAS 58
APÊNDICE 1 – TABELAS DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PARA CADA GÁS DE INTERESSE 63
APÊNDICE 2 – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO E DETECÇÃO . 65

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento dos centros urbanos, que intensificaram a queima de combustíveis fósseis tanto para o desenvolvimento da economia com os processos industriais, quanto para o conforto e facilidade de locomoção por meio da utilização de automóveis, as emissões de poluentes gasosos e particulados na atmosfera aumentaram (SANTANA, 2012; PHALEN, 2013). Há uma conformidade na literatura científica mundial de que a poluição atmosférica é uma significativa ameaça à saúde da população. (BRUCE, 2000; POPE, 2004; FREITAS, 2013).

Esses efeitos na saúde causaram (e ainda causam) preocupação na população e nos governos, especialmente após os incidentes conhecidos como os desastres de poluição do ar, que ocorreram em três cidades de diferentes países (Bélgica, Estados Unidos e Inglaterra) no século XX. As condições meteorológicas nessas cidades contribuíram para que os poluentes (provenientes de fontes que emitiam altas concentrações) ficassem estagnados na baixa atmosfera, provocando altos índices de problemas respiratórios, cardíacos e até óbitos, sobretudo em pessoas que já apresentavam doenças preexistentes. Por isso, paulatinamente foram surgindo pelo mundo padrões de qualidade do ar, restringindo as antes desenfreadas emissões de poluentes para a atmosfera (VESILIND; MORGAN, 2011; PHALEN, 2013).

O estudo dos poluentes gasosos então se faz extremamente importante, uma vez que suas consequências para a saúde da população e o meio ambiente devem ser conhecidas. Ademais, devem-se saber quais são as potenciais fontes de poluentes e se o controle de emissões está sendo efetivo, cumprindo os limites fixados pelos padrões de qualidade do ar.

O presente projeto tem como intuito verificar as concentrações de cinco poluentes gasosos – três deles com parâmetros legais estabelecidos nacionalmente – na cidade de Manaus, no estado do Amazonas. O município foi escolhido porque possui uma geografia diferente da maioria das grandes cidades brasileiras, delimitado em parte pela floresta amazônica e também pelas margens do Rio Negro, além de possuir uma Zona Franca de comércio, que atrai migrantes (NOGUEIRA; SANSON; PESSOA, 2007). Por causa dessa configuração de urbanização e floresta, é interessante acompanhar os níveis de concentração de poluentes nessa área.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa pesquisa é a contribuição para a construção de um registro histórico de dados sobre poluição atmosférica em grandes cidades e a melhor compreensão da qualidade do ar na cidade de Manaus, AM, por meio da determinação de compostos gasosos (NO_2, O_3, SO_2, acetaldeído e formaldeído).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quantificar a concentração dos poluentes dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, acetaldeído e formaldeído por meio de análise em cromatógrafo de íons;

Quantificar a concentração de ozônio por meio de análise em espectrofotometria UV-VIS;

Comparar as concentrações obtidas na estação seca com as obtidas na estação chuvosa;

Avaliar a possibilidade de influência de diferentes tipos de fonte sobre as concentrações dos compostos estudados;

Identificar e avaliar a diferença de concentrações entre Manaus e outros municípios brasileiros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Com o crescimento da economia mundial, as emissões antrópicas de gases e partículas intensificaram-se, fazendo com que os níveis de suas concentrações se elevassem na atmosfera. Alguns desses gases e partículas podem provocar efeitos adversos na saúde do homem e no meio ambiente (dependendo da sua concentração e tempo de exposição) (SANTANA *et al.*, 2012).

A poluição atmosférica pode originar-se de uma única fonte pontual, que pode ser responsável por afetar apenas uma área pequena. Mas, frequentemente, a poluição é causada por uma mistura de poluentes de uma variedade de fontes difusas, como tráfego, aquecimento e fontes pontuais. Com os processos de transporte que ocorrem na atmosfera, os poluentes podem ser carreados a médias e longas distâncias, podendo contribuir com o aumento do nível de poluição do ar de outras regiões (WHO, 2000) e não necessariamente de onde são originários.

O fato da poluição do ar não ter fronteiras é a razão de algumas reações internacionais. Uma delas foi a realização em Genebra, em 1979, da Convenção sobre Poluição Transfronteiriça de Longo Alcance (CLRTAP – *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*) para estabelecer metas de redução da poluição do ar. A partir daí, foram estabelecidos: o Protocolo Helsinque (Finlândia) para redução de emissões de óxidos sulfúricos, em 1979 e o Protocolo dos Nitrogenados, em Sofia, Bulgária, para o congelamento das emissões de óxidos de nitrogênio (RIBEIRO, 2008).

Em 1991, em Genebra, os participantes da CLRTAP também determinaram que os membros deveriam reduzir as emissões de compostos orgânicos. A partir de 1985 surgiram acordos para o controle de emissões de substâncias que destroem a camada de ozônio e, após a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, que ocorreu na Rio-92, foi firmado o Protocolo de Quioto, em 1993, com o intuito de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (RIBEIRO, 2008).

Em resumo, nesses acordos são estabelecidas diferentes metas de redução de emissão de poluentes para a segurança ambiental global. Os países também estipulam limites, especialmente com o intuito da preservação da saúde. Para isso são identificados níveis seguros de proteção que servem de referência para constituir um padrão de qualidade do ar.

3.1.1 Poluentes

Um poluente atmosférico é uma substância que, em determinada concentração, causa efeitos adversos em humanos, em animais, na vegetação, no campo visual, no clima ou outros bens, como objetos de arte, maquinários ou prédios (PHALEN, 2013).

Os poluentes podem ser classificados a partir de seu estado físico em dois grupos: material particulado e gases. Além disso, os poluentes podem ser classificados como primários ou secundários. Os primeiros são substâncias que são emitidas diretamente de suas fontes para a atmosfera. Enquanto os segundos são formados na atmosfera a partir dos poluentes primários (DALY; ZANNETTI, 2007).

As fontes de poluentes podem ser naturais, ou seja, sem nenhuma associação com atividades antrópicas. Estas últimas são classificadas como estacionárias, tendo como exemplo as indústrias, ou móveis – veículos (PHALEN, 2013).

A principal via de exposição desses poluentes nos seres humanos é o sistema respiratório. Tanto os gases como os particulados entram no corpo juntamente com o ar através das cavidades nasais e da boca, sendo levados até os pulmões pela traqueia. Dos pulmões, o ar é levado até os alvéolos, onde ocorrem as trocas gasosas. Os poluentes então, ou são absorvidos pela corrente sanguínea, ou são expelidos do pulmão por células capilares que, continuamente, varrem o muco em direção à garganta (VESILIND; MORGAN, 2011).

Já no meio ambiente, a deposição de alguns poluentes pode provocar redução na capacidade de fotossíntese das plantas, a acidificação de águas da chuva e da poeira, contaminando recursos hídricos, biomas aquáticos e o solo (SANTANA *et al.*, 2012).

Nesse estudo foram propostas a determinação de cinco gases. Entre eles, os já legislados, dióxido de nitrogênio, ozônio e dióxido de enxofre e, também, os aldeídos fórmico e acético. As características principais, fontes e efeitos na saúde de cada um deles serão tratados nas seções a seguir.

3.1.1.1 Dióxido de Nitrogênio – NO_2

O dióxido de nitrogênio é um gás de coloração marrom a alaranjada. Sua principal fonte, assim como a do óxido nítrico (NO), que juntamente com o NO_2 compõem os conhecidos óxidos de nitrogênio (NO_x), em geral, são os processos de combustão de alta temperatura, como os que ocorrem nos motores de combustão interna dos automóveis (VESILIND; MORGAN, 2011). Fundamentalmente, o óxido nítrico liberado dos processos de combustão, após a reação entre os gases nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2) atmosféricos a alta temperatura, é gradualmente oxidado a dióxido de nitrogênio, tendo sua velocidade de reação dependente da concentração dos gases poluentes (BAIRD; CANN, 2011).

Os óxidos de nitrogênio são um dos responsáveis pela geração do *smog*[1] fotoquímico, pois a dissociação fotoquímica do NO_2, juntamente com o oxigênio atmosférico produz o ozônio troposférico. Além disso, são os poluentes primários geradores do ácido nítrico presente na chuva ácida (BAIRD; CANN, 2011).

Nas plantas, o gás em altas concentrações pode causar manchas e alterações nos tecidos (LENZI; FAVERO, 2012). Também pode causar acidificação dos espaços internos das folhas se reagir com a água, formando ácido nítrico e/ou nitroso (PEDROSO, 2007). As emissões atmosféricas de óxidos de nitrogênio ainda podem contribuir para a quantidade de nitrogênio que entra em ecossistemas aquáticos, aumentando a concentração dos nutrientes que causam a eutrofização e podem participar na produção de partículas, que, ao encontro com a luz solar, são responsáveis pela formação de névoa (MASS DEP, 2017).

[1] *Smog* – combinação das palavras em inglês *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa).

Estudos epidemiológicos verificaram que os sintomas de bronquite em crianças asmáticas aumentaram em associação com o aumento da concentração anual de NO_2 e que o crescimento da redução da função pulmonar em crianças está relacionado a elevadas concentrações de NO_2 (WHO, 2005).

3.1.1.2 Ozônio – O_3

O ozônio é um constituinte essencial para a vida na Terra, pois filtra os raios ultravioletas (UV), provenientes do sol, que são nocivos para os seres humanos e outras formas de vida. Porém, esse gás deve estar presente na estratosfera. Quando na troposfera, o O_3 é origem do *smog* fotoquímico. O gás é formado pela reação do oxigênio diatômico (O_2) com um átomo de oxigênio. Na superfície, a principal fonte do oxigênio molecular é a dissociação fotoquímica do NO_2, provocada pela luz solar (raios UV-A) (BAIRD; CANN, 2011). Desta forma, verifica-se uma relação entre esses dois gases de interesse da presente pesquisa.

Quando absorvido nas plantas durante as trocas gasosas, o O_3 pode se decompor liberando átomos de oxigênio e peróxidos que afetam as membranas da planta (PEDROSO, 2007). Além disso, pode causar reduções nas produções de culturas agrícolas e florestais, redução do crescimento e da sobrevivência de mudas de árvores e aumento da susceptibilidade das plantas (MASS DEP, 2017).

O ozônio troposférico produz irritações no sistema respiratório, no nariz e na garganta, aumento de tosse, falta de ar e dores no peito com respiração profunda. E alguns cientistas acreditam que a exposição crônica a altos níveis de ozônio pode gerar um envelhecimento precoce dos tecidos pulmonares (BAIRD; CANN, 2011).

3.1.1.3 Dióxido de Enxofre – SO_2

O dióxido de enxofre é um gás incolor, que possui odor característico e é altamente solúvel em água (VESILIND; MORGAN, 2011). A maior quantidade de emissões desse gás é proveniente de vulcões ou da oxidação de gases

sulfurados que ocorre na decomposição das plantas. Essas fontes naturais, porém, geralmente fazem seu lançamento na atmosfera em altas altitudes e longe de centros populacionais, o que faz com que a concentração residual do SO_2 seja pequena. No entanto, a principal fonte antrópica, que contribui com uma quantidade mensurável das emissões de dióxido de enxofre, são as atividades industriais (como termoelétricas), com a combustão de combustíveis fósseis que contêm enxofre em sua composição, como o carvão. (BAIRD; CANN, 2011).

O dióxido de enxofre é um dos principais precursores da chuva ácida, uma vez que, na presença de umidade, o gás dá origem ao ácido sulfuroso. A consequência de sua deposição úmida é a acidificação de águas e solos (BAIRD; CANN, 2011). Tanto a deposição seca quanto a úmida pode gerar corrosão de diversos materiais. Esse gás pode contribuir com a formação de névoa quando transformado em partículas (MASS DEP, 2017).

Nas plantas, o dióxido de enxofre pode causar perda de coloração pela redução na clorofila, rupturas nas membranas do cloroplasto, redução na taxa fotossintética e alteração do processo de reprodução. Ainda, o SO_2 pode fazer com que os estômatos das plantas permaneçam abertos, causando transpiração excessiva e consequente morte por desidratação (LIMA, 1980).

Para a saúde humana, o SO_2 é um gás altamente irritante, especialmente na mucosa nasal e no trato respiratório superior onde é solúvel. Outros efeitos relacionados à exposição a altas concentrações são doenças respiratórias, alterações na defesa pulmonar causando enfisema e bronquite e piorando doenças cardiovasculares (CAMPOS *et al.*, 2006).

3.1.1.4 Acetaldeído e Formaldeído

Neste projeto foram medidas as concentrações de ácido acético e ácido fórmico como indicadores indiretos da presença na atmosfera de acetaldeído e formaldeído, respectivamente, pois os ácidos são provenientes da oxidação desses compostos orgânicos. Essa estratégia foi adotada para facilitar o processo de determinação das concentraçõe, visto que os íons acetato e formiato podem ser analisados facilmente por meio de cromatografia

iônica (o método utilizado neste estudo para analisar outros gases de interesse).

Os aldeídos são formados em qualquer processo de combustão, sendo a queima de combustíveis por veículos uma fonte determinante desses compostos em centros urbanos. A queima de florestas também é responsável pela emissão dos aldeídos, sendo sua principal fonte natural (ANDRADE *et al.*, 2002). Além dessas fontes, o formaldeído também pode ser encontrado na fumaça de cigarros e em materiais sintéticos que contêm resinas preparadas pela combinação do formaldeído com outra substância orgânica (BAIRD; CANN, 2011).

O acetaldeído está presente em emissões de veículos movidos a etanol ou que possuem etanol como aditivo da gasolina, sendo um dos precursores para a formação dos peroxiacetilnitratos (PANs) – poluentes irritantes para os olhos e tóxico para as plantas (BAIRD; CANN, 2011). Além disso, os aldeídos também participam da formação do *smog* fotoquímico (ABRANTES; ASSUNÇÃO; HIRAI, 2005).

Alguns estudos (GLASIUS *et al.*, 1999; KESSELMEIER & STAUDT, 1998; KESSELMEIER, 2000) apontam que o acetaldeído e o formaldeído, assim como seus respectivos ácidos acético e fórmico são emitidos por fontes biogênicas. Sendo estas as principais envolvendo os ácidos (>70%) (GLASIUS *et al.*, 1999). Ainda, os ácidos fórmico e acético são relevantes para a química atmosférica, uma vez que podem ter um impacto dominante na acidez da precipitação (KESSELMEIER, 2000).

Os efeitos dos aldeídos para a saúde humana são irritação nos olhos e vias aéreas superiores, dores de cabeça e sensação de desconforto (ABRANTES; ASSUNÇÃO; HIRAI, 2005). Incluindo ainda, para o formaldeído, quando em exposição aguda, tosse, dificuldade em respirar, bronquite e dores no peito (BAIRD; CANN, 2011). Os compostos são classificados pela Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (IARC - *International Agency for Research on Cancer*), sendo o formaldeído listado no Grupo 1 – carcinogênico para humanos e o acetaldeído no Grupo 2B – possivelmente carcinogênico para humanos. Porém, o acetaldeído em combinação com o consumo de bebidas alcoólicas também é classificado como Grupo 1 (IARC, 2016).

3.1.2 Poluição Atmosférica em Ambientes Urbanos

O crescimento dos centros urbanos, com a consequente elevação da densidade populacional, juntamente com a intensificação dos processos industriais, especialmente com a introdução do carvão no século XIII, favoreceu a ocorrência de episódios agudos de poluição do ar, com elevadas concentrações de poluentes emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis. Com a Revolução Industrial, marcada pela inserção da máquina a vapor na metade do século XIX, foi reconhecida a ligação existente entre poluição atmosférica severa e doenças humanas. Foi a partir de então que algumas legislações limitando as emissões atmosféricas começaram a surgir. Porém, a pressão para o progresso e seus benefícios era superior, superando a aplicação dessas normas. Foi somente no século seguinte, com os maiores desastres de poluição do ar, que houve uma mudança na percepção e na abordagem dessa problemática (PHALEN, 2013).

A combinação entre as emissões de poluentes a partir de processos de combustão de indústrias e automóveis, baixas temperaturas, névoa persistente, ventos estagnados e inversão térmica, levou a aumentos acentuados de óbitos e de doenças nas várias comunidades afetadas. Três notáveis eventos ocorreram no século XX (PHALEN, 2013).

O primeiro deles ocorreu na Bélgica, em 1930, no Vale do Rio Meuse. Essa região era altamente industrializada com uma variedade de fontes de poluentes. Durante seis dias, a combinação de diversos fatores meteorológicos contribuiu para uma sequência de reações químicas no ar. O acúmulo de uma grande quantidade de poluentes gasosos e particulados atmosféricos foi responsável pelo grande aumento no número de doenças respiratórias e até mortes entre humanos e animais. Os principais afetados foram idosos e pessoas que já sofriam de doenças do sistema cardiorrespiratório (PHALEN, 2013).

O segundo caso ocorreu em 1948, em Donora, na Pensilvânia, nos Estados Unidos, uma cidade com várias indústrias metalúrgicas. Em um evento de inversão térmica, os poluentes emitidos pelas fábricas ficaram retidos na

baixa atmosfera, cujas altas concentrações contribuíram com a formação de uma nuvem densa de poluição. Além das mortes, quase metade da população de 14 mil habitantes apresentou fortes dores de cabeça, vômitos e cólicas. Os animais e plantas domésticos também sofreram, agonizando ou morrendo devido aos efeitos do *smog* (VESILIND; MORGAN, 2011).

O último caso ocorreu em Londres, na Inglaterra, em 1952. Novamente, a meteorologia da região contribuiu e foi o desastre mais severo de poluição atmosférica na história moderna, tirando a vida de cerca de 4000 pessoas. As causas de morte incluíram pneumonia, bronquite e doenças cardíacas. A cidade ficou coberta de uma névoa composta com fuligem que interferia na visão das pessoas atrapalhando o tráfego e fazendo pedestres se perderem (PHALEN, 2013).

Além das condições severas de meteorologia observadas, os três casos apresentaram como os mais afetados os idosos, e aqueles com doenças cardíacas e respiratórias preexistentes. As crianças também eram um grupo susceptível (PHALEN, 2013). Porém, nenhum poluente individualmente poderia ser culpado pela situação, mas uma ação combinada. Exceto por episódios como esses, os cientistas encontram dificuldades em avaliar os efeitos da poluição do ar à saúde. Os estudos com animais ajudam, mas há muita diferença anatômica (VESILIND; MORGAN, 2011).

Após as tragédias, os governos se viram na obrigação de determinar padrões de qualidade do ar com medidas mais exigentes de controle.

3.1.3 Padrões de Qualidade do Ar

Um padrão de qualidade do ar é um limite máximo de concentração de um poluente na atmosfera definido legalmente, garantindo a proteção da saúde e do meio ambiente. Esse padrão é determinado por meio de estudos científicos dos efeitos nocivos de um determinado poluente. Assim, os limites definidos são estabelecidos de forma a propiciar uma margem de segurança (LISBOA; KAWANO, 2007).

No Brasil, segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução nº 03 de 1990: “são padrões de qualidade do ar as

concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral". Esses padrões são divididos entre dois diferentes níveis (CONAMA, 1989, 2.2.1):

> I - Padrões Primários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, podendo ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.
> II - Padrões Secundários de Qualidade do Ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral, podendo ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

Os poluentes que são legislados no Brasil pelo CONAMA (1989, Art. 3º) são: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio.

Os padrões brasileiros podem ser comparados com valores de outros países. A legislação dos Estados Unidos da América é um exemplo. A Agência de Proteção Ambiental americana (EPA – *Environmental Protection Agency*) também possui dois padrões de determinação da qualidade do ar. Os padrões primários são definidos para promover proteção da saúde humana, incluindo a proteção da saúde de populações "sensíveis", como asmáticos, crianças e idosos. Já os padrões secundários devem promover proteção do bem-estar público, incluindo proteção contra visibilidade diminuída e danos a animais, colheitas, vegetação e edifícios (EPA, 1990). Outro padrão é a diretiva europeia, que possui os limites de emissão atmosférica para os países membros da União Europeia. Na legislação é previsto que os Estados dividam seus territórios em zonas e aglomerações e que para essas áreas sejam feitas medições e modelagens. Onde os níveis forem mais elevados, planos ou programas devem ser elaborados para garantir conformidade com os valores limites antes de estes entrarem em vigor e as informações da qualidade do ar devem ser disseminadas ao público (EUROPEAN COMMISSION, 2016).

Além dos parâmetros americanos e europeus, outros que podem ser levados em consideração como referência para comparação são as diretrizes

de qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde – OMS (World Health Organization – WHO). Estas são projetadas para oferecer orientação aos governos na tomada de decisões de gestão, particularmente na definição de normas (WHO, 2000) e para auxiliar na redução dos impactos na saúde gerados pela poluição atmosférica (WHO, 2006).

Nas legislações do Brasil, Estados Unidos e União Europeia não existe padrões para acetaldeído e formaldeído. Para tais gases há somente as diretrizes da OMS cuja recomendação é a exposição à uma concentração de 100 µg m^{-3} de formaldeído durante uma média de 30 minutos (WHO, 2000) e, para o acetaldeído, em termos da irritação desse composto nos seres humanos, uma concentração tolerável estimada é de 2000 µg m^{-3}, porém, por um fator de incerteza de estudos realizados, a concentração tolerável é 300 µg m^{-3} quando se trata de sua potencialidade carcinogênica (WHO, 1995). Para NO_2, O_3 e SO_2, os limites de emissão estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Padrões de Emissão para os Gases Dióxido de Nitrogênio, Ozônio e Dióxido de Enxofre nas Legislações Brasileira, Estadunidense e Europeia e nas Diretrizes da Organização Mundial da Saúde

Legislação	Poluente	Padrão	Limite (µg m^{-3})	Tempo de medição
Brasileira	NO_2	Primário	320	1 hora
			100	anual
		Secundário	190	1 hora
			100	anual
	O_3	Primário	160	1 hora
		Secundário		
	SO_2	Primário	365	24 horas
			80	anual
		Secundário	100	24 horas
			40	anual
EPA	NO_2	Primário	188	1 hora
			100	anual
		Secundário	100	anual
	O_3	Primário	147	8 horas
		Secundário		
	SO_2	Primário	196	1 hora
		Secundário	1300	3 horas

Legislação	Poluente	Padrão	Limite (μg m^{-3})	Tempo de medição
União Europeia	NO_2		200	1 hora
			40	anual
	O_3		120	8 horas
	SO_2		350	1 hora
			125	24 horas
OMS	NO_2		200	1 hora
			40	anual
	O_3		100	8 horas
	SO_2		20	24 horas

Fonte: CONAMA, 1989; EUROPEAN COMMISSION, 2016; EPA, 1990; SANTANA *et al.*, 2012.
Elaborado pela autora, 2017.

Com base na Tabela 1 pode-se notar que os valores recomendados pela OMS são os mais restritivos, com exceção somente na média horária do NO2, em que a EPA possui o menor limite. Em relação às legislações, para NO_2, os valores da diretiva europeia são mais restritivos anualmente. Já para SO_2, para 24 horas, os padrões secundários brasileiros são os mais limitantes, enquanto para uma hora, a EPA apresenta o padrão mais restritivo. Já para O_3, os padrões da União Europeia são mais restritivos se comparados com a EPA para oito horas.

3.2 REGIÃO AMAZÔNICA

Segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010), a Amazônia Legal brasileira corresponde à área dos estados do Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima e Tocantins (que pertencem à região norte do país e à Bacia Amazônica) e também o estado de Mato Grosso do Sul e alguns municípios do Maranhão. A nebulosidade e o regime de precipitação determinam o clima amazônico (equatorial úmido), uma vez que induzem as características de outros elementos climáticos, como a temperatura e a umidade relativa. A região possui um período caracterizado por estações bem definidas de seca e chuva (FISCH, MARENGO; NOBRE, 1998).

Dos estados que fazem parte da Amazônia Legal, o maior deles é o Amazonas, sendo também o maior em área territorial de todo o Brasil. Além de possuir em torno de 98% de sua cobertura vegetal preservada, possui um dos maiores mananciais de água doce. O acesso ao estado se dá principalmente por meio fluvial ou aéreo, sendo o rio Amazonas internacionalmente conhecido como o maior em volume de água do mundo (GOVERNO DO AMAZONAS, 2010).

O estado do amazonas é constituído por 62 municípios. A cidade mais populosa é sua capital, Manaus (GOVERNO DO AMAZONAS, 2010), que será descrita a seguir.

3.2.1 Manaus

Manaus possui uma população estimada pelo IBGE (2016b) de 2.094.391 habitantes, sendo o município mais populoso do estado do Amazonas e o sétimo do país. A cidade apresenta uma condição diferenciada de outras cidades, pois é uma zona urbana com seu território delimitado por floresta e, em parte, pelo Rio Negro (Figura 1) possui uma zona franca e uma área portuária, fatores que contribuem para a atração de migrantes e, consequentemente, para o crescimento da população. (NOGUEIRA; SANSON; PESSOA, 2007). Sua evolução populacional durante os anos está apresentada no Gráfico 1.

Figura 1– Zona Urbana de Manaus, AM Delimitada pela Floresta Amazônica e pelo Rio Negro
Fonte: GEO EYE (Google Earth), 2017.

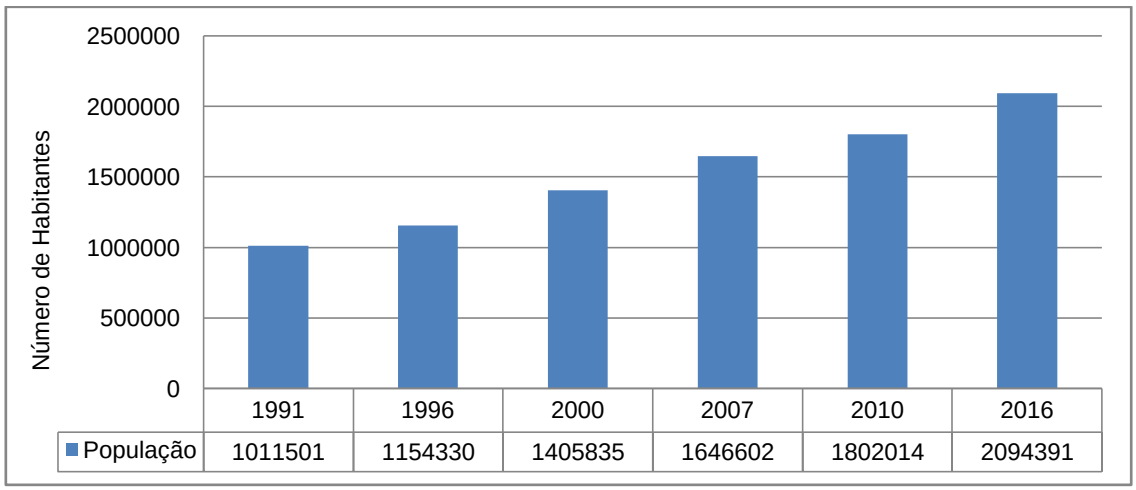


Gráfico 1 – Evolução Populacional da Cidade de Manaus, AM
Fonte: IBGE, 2016a; IBGE, 2016b. Elaborado pela autora, 2017.

De acordo com MEDEIROS (2015), Manaus possui 11 usinas termelétricas para a geração de energia para a cidade. Essas potências instaladas estão apresentadas na Figura 2. Além disso, o município possui uma frota de 649848veículos e os combustíveis mais utilizados são a gasolina (44%) e álcool e/ou gasolina (43%) (DENATRAN).

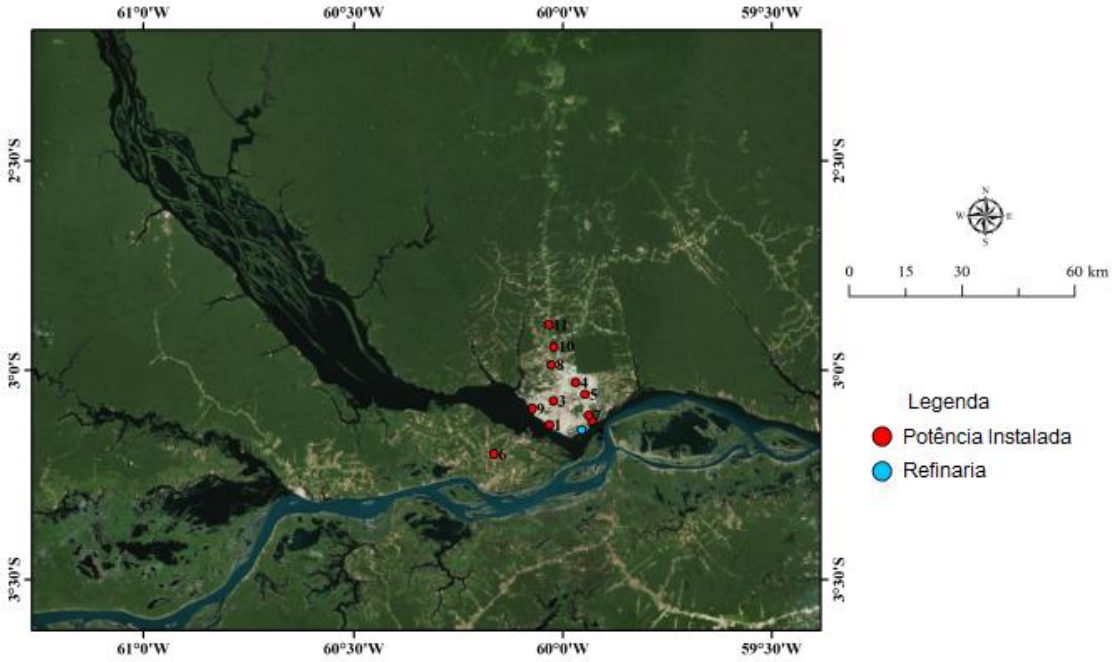


Figura 2 – Levantamento das Localizações das Usinas Termelétricas da Rede de Geração de Energia Local em Manaus, AM
Fonte: MEDEIROS, 2015. Adaptado pela autora, 2017.

Com relação à qualidade do ar, mediante pesquisa a bases de dados, como *Web of Science/Knowledge* e Portal de Periódicos CAPES, foi possível verificar uma grande quantidade de estudos no interior da floresta amazônica para gases e particulados, o que evidencia um interesse dos pesquisadores pela região. No entanto, Manaus ainda é pouco estudada, como foi possível notar pelos poucos trabalhos existentes sobre a cidade.

Em um estudo realizado entre 2012 e 2013, nas estações de seca e de chuva (executado em duas campanhas), a determinação dos poluentes gasosos foram feitas pelos mesmos métodos utilizados no presente projeto. Foram escolhidos três pontos de amostragem distintos: no Instituto de Pesquisas da Amazônia, no Parque Municipal do Mindu e no Parque Ponte dos Bilhares. Nos resultados, nenhuma das amostras apresentou concentração acima das diretrizes da OMS (PARALOVO, 2014).

Manaus é uma área de estudo de grande importância, por ser um ambiente urbano com interface a um ambiente de floresta. A poluição atmosférica da região pode apresentar riscos para o ecossistema e para a população. Por isso, qualquer estudo sobre qualidade do ar nessa área é muito relevante, uma vez que permite melhor entendê-la, especialmente em relação às suas fontes potenciais e sua sazonalidade (PARALOVO, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

Foram determinados quatro pontos em Manaus, caracterizando diferentes localizações da cidade. O ponto 1 (Canaã), de coordenadas 3° 6’ 12.5’’ S e 59° 58’ 55.8’’ O, é próximo a uma avenida de bastante movimento. O ponto 2 (Cidade Nova), de coordenadas 3° 2’ 17.8’’ S e 59° 58’ 55.9’’ O, encontra-se no bairro Cidade Nova, na zona norte do município, numa região mais residencial, com um de seus lados encoberto por uma área verde. O ponto 3 (UEA), de coordenadas 3° 5’ 32.2’’ S e 60° 0’ 59.6’’ O, foi estabelecido dentro da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), em sua estação meteorológica, onde há a circulação de alguns veículos e uma área verde. E o ponto 4 (Ponta Negra), de coordenadas 3° 4’ 57.8’’ S e 60° 5’ 4.8’’ O, está localizado às margens do Rio Negro, próximo a bases militares, no bairro Ponta Negra, zona oeste da cidade. Todos os pontos estão apresentados na Figura 3.

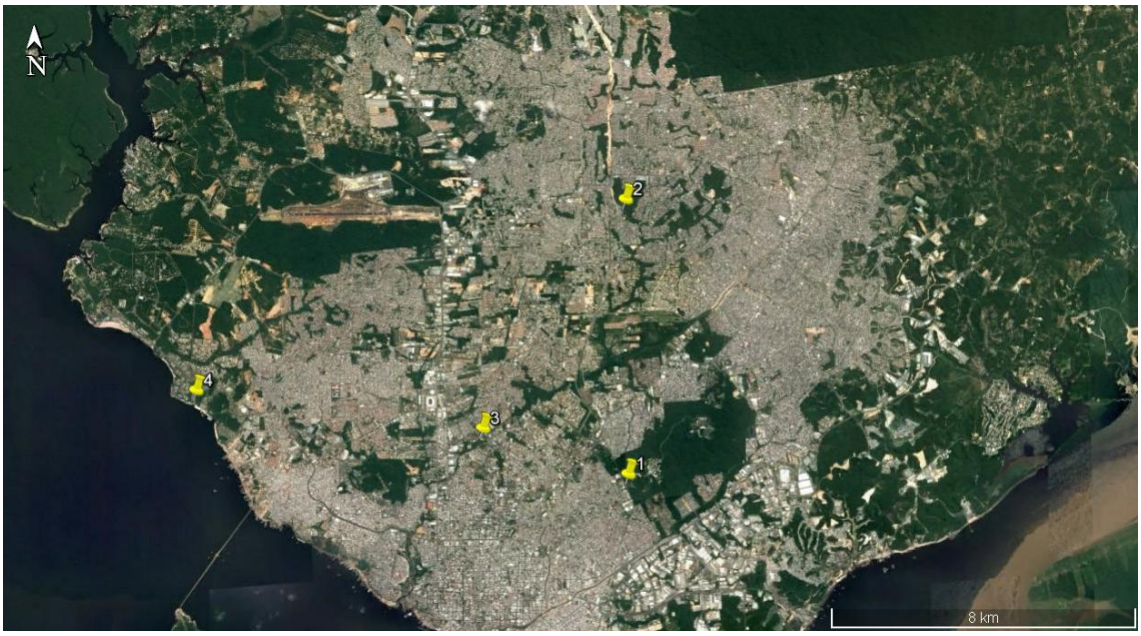


Figura 3– Pontos de Amostragem de Poluentes Gasosos na Atmosfera da Cidade de Manaus.
Legenda: 1: Canaã; 2: Cidade Nova; 3: UEA e 4: Ponta Negra
Fonte: GEO EYE (Google Earth), 2016.

4.2 AMOSTRAGEM

Para as amostragens dos gases NO_2, SO_2 e ácidos fórmico e acético foram utilizados amostradores passivos da marca Radiello®, apresentados na Figura 4a. A amostragem dos gases de interesse ocorre por meio do fenômeno de difusão, cujo princípio segue a Lei de Difusão de Fick, e adsorção química sobre os cartuchos de polietileno microporoso recobertos com trietanolamina (TEA).

Para as amostragens do O_3 foram utilizados amostradores passivos também da marca Radiello®. O cartucho consiste em um tubo de polietileno microporoso preenchido com sílica gel impregnada com 4,4 dipiridiletileno. Em uma das extremidades o cartucho é fechado por uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE). A amostragem do gás de interesse ocorre por meio de difusão do gás e adsorção química com a reação de ozonólise, formando 4-piridilaldeído, que fica aderido na superfície da sílica gel (RADIELLO, 2006b).

Todos os cartuchos, para sua proteção, são inseridos em um corpo de difusão microporoso de polietileno (Figura 4b), de formato cilíndrico, com 16 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento. O corpo de difusão, por sua vez, é encaixado em uma placa suporte de policarbonato que contém uma etiqueta para identificação (Figura 4c), o que permite posicionar o amostrador em local desejado e identificar as datas e horas de início e término das amostragens.

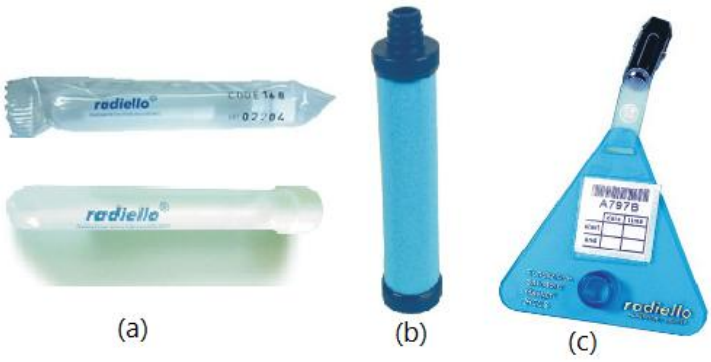


Figura 4 – Materiais para Amostragem. Cartucho Adsorvente (a); Corpo Difusivo (b); Suporte de Policarbonato com Etiqueta de Identificação (c)
Fonte: RADIELLO, 2006a.

A amostragem ocorreu com a exposição dos tubos de difusão durante um período de sete dias ininterruptamente. Foram feitas amostragens

semanais em cada ponto nos períodos de 08 a 15 de agosto de 2015, 19 a 26 de setembro de 2015, 24 a 31 de outubro de 2015 e 28 de novembro a 05 de dezembro de 2015, que caracterizam os meses de estação seca na região. E também nas semanas de 19 a 26 de março de 2016 e 16 a 23 de abril de 2016, que representam meses da estação chuvosa. A amostragem de O_3 ocorreu somente nos meses de seca.

Depois de amostrados, os cartuchos foram devolvidos aos frascos originais e encaminhados ao laboratório para posterior extração e análise. O transporte ocorreu com os frascos sendo mantidos a baixas temperaturas (gelo) e quando em seu destino, foram colocados em refrigeração.

4.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE PARA OS GASES DIÓXIDO DE NITROGÊNIO, DIÓXIDO DE ENXOFRE, ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO FÓRMICO

Para a extração das amostras foram inseridos 5 ml de água ultrapura (proveniente de um deionizador Aquapur, da marca Permution com condutividade igual a 0,055 µS) nos frascos originais de plástico contendo os cartuchos amostrados. Em seguida, cada tubo foi agitado vigorosamente em um agitador do tipo Vortex pelo período de um minuto (RADIELLO, 2007). O procedimento também foi feito em cartuchos não amostrados, que serviram como brancos.

Após feita a extração, as amostras foram analisadas em triplicata em cromatografia de íons, sendo os íons de interesse: SO_4^{2-}, NO_2^-, Ac^- e For^-. A análise foi feita na Universidade Federal do Paraná, Brasil, com o cromatógrafo de íons da marca *DIONEX ICS-5000*. Para a análise dos ânions foram utilizados a pré-coluna *IonPac AG-19* e a coluna *IonPac AS-19*, o eluente KOH (hidróxido de potássio) seguindo um gradiente de concentração variando de 1 a 45 mM, a supressora *AERS 500* e o auto-amostrador *DIONEX AS-DV*. O fluxo foi de 0,250 mL min^{-1}, com um loop de 100 µL e corrente na supressora igual a 28 mA.

4.3.1 Cromatografia de Íons

A cromatografia de íons é uma modalidade de cromatografia de fase líquida e está baseada na utilização de resinas trocadoras de íons para separações analíticas em sua fase estacionária (coluna) (SKOOG *et al.*, 2012) . Esta fase apresenta carga positiva ou negativa e permite a adsorção de solutos de carga oposta. (SPADARO, 2006).

Os íons que foram adsorvidos são, então, carreados devido ao bombeamento de eluente (SPADARO, 2006). Nessa etapa os diferentes íons levam tempos diferentes para sofrer eluição, ou seja, os íons com maior afinidade com a fase estacionária apresentam maior tempo de retenção.

Devido à alta concentração do eletrólito necessária para a eluição dos íons num tempo aceitável, há uma sobreposição entre os componentes da fase móvel e os analitos, o que causa uma consequente redução na sensibilidade do detector (SKOOG *et al.*, 2012). Por isso, utiliza-se uma bomba supressora que converte os íons do componente de eluição em espécies de ionização limitada sem afetar a condutividade dos analitos (SKOOG *et al.*, 2012).

Ao passar pela supressora, a solução segue para o detector de condutividade, que responde à concentração do soluto e à quantidade de corrente carregada, gerando assim uma série de picos, que representa um cromatograma (SKOOG *et al.*, 2012) – um gráfico da medida de condutividade em função do tempo de eluição, onde cada pico representa um analito diferente.

Para a determinação de qual pico corresponde a qual íon, faz-se a comparação com padrões analíticos conhecidos contendo os analitos de interesse. A partir de padrões, preparados com a diluição de uma solução estoque que possui concentrações conhecidas dos analitos é feita a calibração do equipamento proporcionando uma relação entre área do pico e concentração, obtendo-se dessa forma uma curva analítica (para cada analito de interesse) para a determinação da concentração desconhecida dos analitos das amostras. Essas quantificações são feitas com o auxílio do software Chromeleon®. As curvas analíticas não são ajustadas linearmente, mas quadraticamente, pois este ajuste permite utilizar uma maior faixa de concentração, necessária para análises ambientais. As faixas de concentração utilizadas foram 2 ppb a 2500 ppb para os íons SO_4^{2-}, NO_2^- e 5 ppb a 5000 ppb para Ac^- e For^-.

4.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE PARA O GÁS OZÔNIO

Para a extração do ozônio, foi preparada inicialmente uma solução de hidrocloreto de 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH), dissolvendo 5g de MBTH em um litro de água e adicionando 5 ml de ácido sulfúrico concentrado (a solução deve ser utilizada logo após sua preparação). A tampa de PTFE do cartucho amostrador foi então removida e a sílica gel foi despejada no tubo de plástico, onde foi adicionado 5 ml da solução de MBTH. Em seguida, cada tubo foi agitado vigorosamente em um agitador do tipo Vortex e deixado em repouso por uma hora. Após o repouso, o conteúdo de cada um dos tubos foi filtrado em membrana microporosa de 0,22 µm (RADIELLO, 2006b). O procedimento também foi feito em cartuchos não amostrados, que serviram como brancos.

A solução filtrada tem então sua absorbância medida pelo espectrofotômetro a 430 nm. A análise foi feita no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Brasil, utilizando o espectrofotômetro Cary 50 Bio, fabricado pela Varian, gentilmente cedido pelo Professor Patrício Zamora. Foi utilizada água ultrapura para zerar o aparelho.

4.4.1 Espectrofotometria UV-VIS

O espectrofotômetro de absorção de luz ultravioleta e visível (UV-VIS) utiliza uma fonte de radiação contínua com faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm. Possui um monocromador, constituído por uma fenda de entrada que reduz a largura de banda de radiação, um colimador que direciona e suaviza a radiação, uma grade ou prisma que dispersa a radiação indesejada e uma fenda de saída que isola o comprimento de onda desejado da radiação da grade. Os prismas de vidro e as lentes podem ser usados na faixa visível, mas os materiais de quartzo ou de sílica fundida devem ser usados na região UV. É constituído ainda de um detector, que transforma a radiação transmitida do espectrômetro UV-VIS para uma corrente ou tensão, para então ser identificado pelo dispositivo de leitura (CHUNLONG, 2007). Os espectrofotômetros ainda oferecem a vantagem de que o comprimento de onda pode ser alterado continuamente tornando possível registrar-se um espectro de absorção (SKOOG, 2012). Ou seja,

a espectrofotometria UV-VIS mede a atenuação de um feixe de luz após passar por uma amostra nos espectros de interesse.

A concentração do analito pode ser determinada medindo a absorbância em determinado comprimento de onda e aplicando a lei de Beer-Lambert. Esta estabelece que a absorbância de uma solução é proporcional à concentração dos compostos químicos absorvedores de luz na amostra (CHUNLONG, 2007).

Para a curva analítica de calibração foi feita a medição da absorbância de uma solução padrão com concentração de ozônio conhecida. Foram diluídos 100µl (112,2 mg a 20°C) de 4-piridilaldeído (um grama de 4-piridilaldeído corresponde a 0,224 µg de ozônio) em um litro de água para fazer a solução estoque. A partir desta foram feitas diluições para se obter soluções padrões com outros valores de concentração. Em um frasco de 5 ml, foram adicionados 4,5 ml de MBTH e 0,5 ml de solução padrão para cada uma das soluções. O frasco foi agitado e mantido em repouso por uma hora.

A absorbância de cada solução foi então medida no espectrofotômetro, plotando-se um gráfico de massa de ozônio versus absorbância, obtendo-se dessa forma uma curva analítica padrão para a determinação da concentração desconhecida do analito nas amostras.

4.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS

Após a realização dos procedimentos de análise descritos nas seções acima é possível obter a massa de analito adsorvido em cada cartucho. Porém, para realizar o estudo de qualidade do ar, é necessário utilizar essa informação para chegar num valor C de concentração do analito de interesse na atmosfera. Para isso, utiliza-se a equação 1 (RADIELLO, 2007):

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

Onde m é a massa do analito que foi adsorvida no cartucho, t é o intervalo de tempo que o cartucho ficou exposto e Q é a taxa de amostragem, com dimensão de fluxo.

A equação pode ser utilizada para determinar a concentração de todos os analitos de interesse. O único parâmetro que depende da espécie do gás é a taxa de amostragem Q, que é específico para cada poluente. A Tabela 2 relaciona os valores de Q para cada um dos gases analisados:

Tabela 2 - Valor de Q para Cada Gás a 298 K ~ 25 ºC

Gás	**Q (ml min^{-1})**
HAc	84
HFor	99
SO_2	119
NO_2	78
O_3	24,6

Fonte: STRANGER, 2008; RADIELLO, 2006b; RADIELLO, 2007. Elaborado pela autora, 2016.

A taxa de amostragem de NO_2 e O_3 varia de acordo com a temperatura ambiente, de acordo com as equações 2 e 3, respectivamente (RADIELLO, 2006b; RADIELLO, 2007):

$$Q(ml\ min^{-1}) = Q_{298} \times \left(\frac{T_K}{298}\right)^{7,0} \quad [2]$$

$$Q(ml\ min^{-1}) = Q_{298} \times \left(\frac{T_K}{298}\right)^{1,5} \quad [3]$$

Onde T_K é a temperatura medida durante a amostragem em Kelvin e Q_{298} é o valor de Q em 298 K (~25°C) e 1013 hPa (Tabela 2) (RADIELLO, 2006b;RADIELLO, 2007).

4.6 DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos de temperatura, precipitação, velocidade e direção do vento utilizados neste trabalho para todos os pontos de amostragem são provenientes da estação meteorológica instalada na Universidade do Estado do Amazonas – o ponto 3 de amostragem. Esses dados foram solicitados e fornecidos pelo responsável da estação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados obtidos a partir dos cálculos realizados para cada amostra e analito de interesse, algumas condições meteorológicas relevantes para o estudo e as respectivas discussões acerca dos dados.

5.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

Por meio dos dados obtidos nas estações meteorológicas, verifica-se no Gráfico 2 que a configuração da precipitação confirma o meses de menor e maior pluviosidade, que foram intencionalmente escolhidos para as campanhas. Pode-se notar que o valor mais baixo de precipitação acumulada durante o período amostral ocorreu no mês de setembro de 2015, enquanto a maior quantidade de chuva ocorreu em março de 2016.

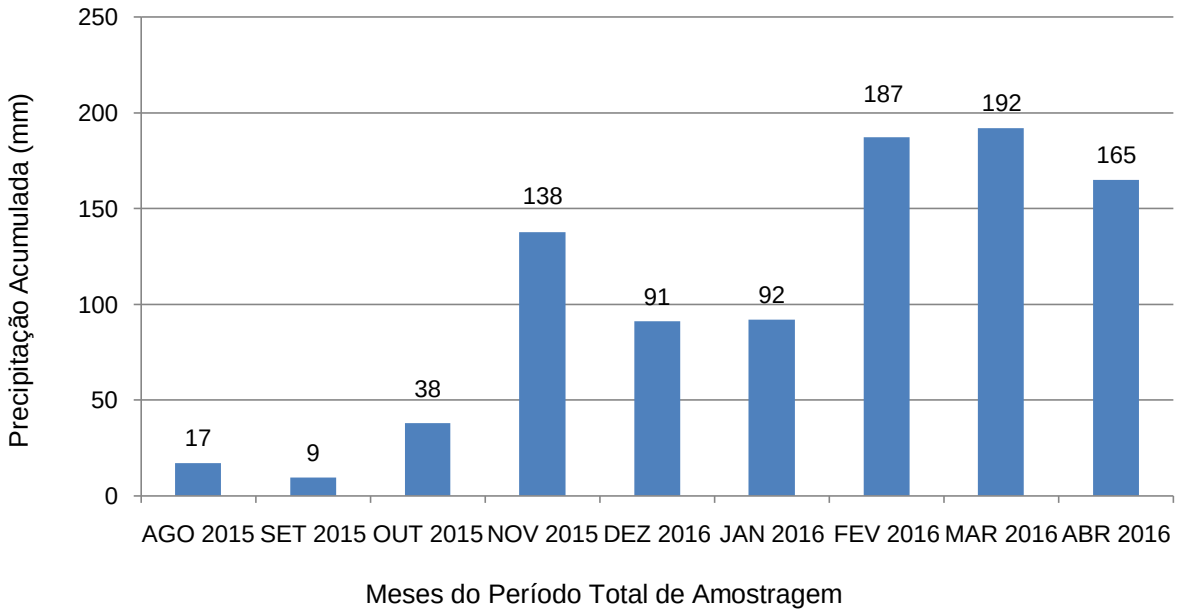


Gráfico 2 – Precipitação Acumulada Mensal no Período Amostral em Manaus - AM
Fonte: UEA. Elaborado pela autora, 2017.

As Figuras 5 e 6 apresentam as rosas dos ventos para os períodos amostrais seco e chuvoso, respectivamente, evidenciando a direção de origem do vento.

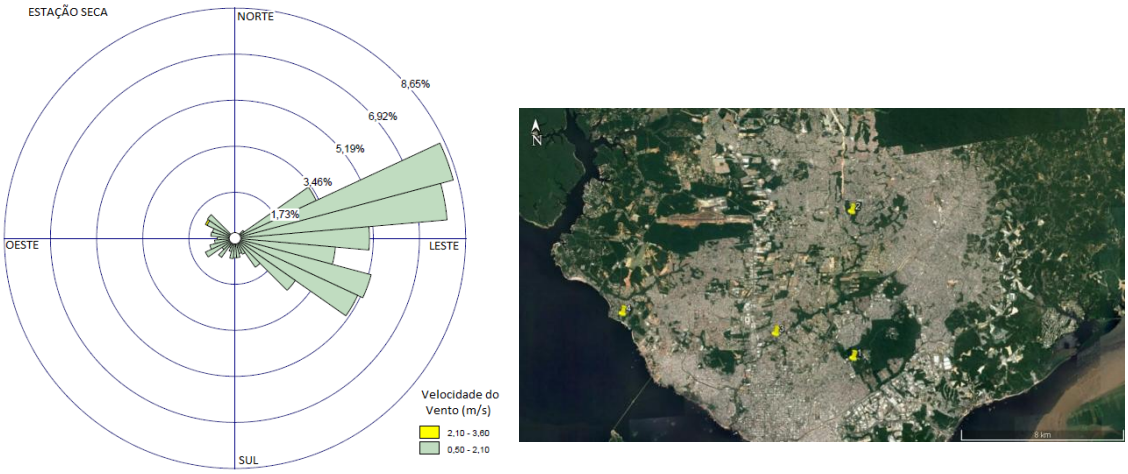


Figura 5 – Rosa dos Ventos para o Período Amostral Durante a Estação Seca (08 de Agosto a 05 de Dezembro de 2015) em Manaus - AM
Fonte: UEA. Elaborado pela autora, 2017.

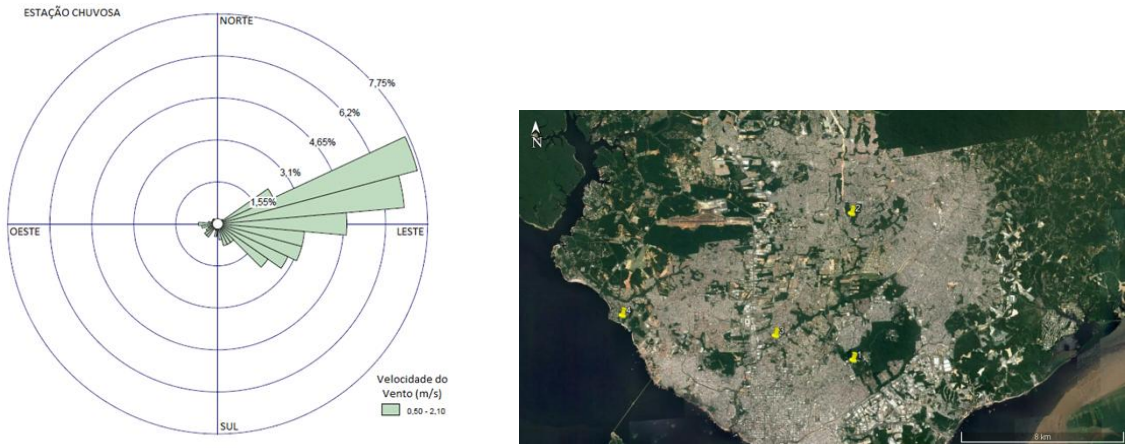


Figura 6 – Rosa dos Ventos para o Período Amostral Durante a Estação Chuvosa (19 de Março a 23 de Abril de 2015) em Manaus - AM
Fonte: UEA. Elaborado pela autora, 2017.

Pode-se observar que ambas as rosas dos ventos têm como predominantes ventos de leste-nordeste, indo na direção oeste-sudoeste. Também nota-se que a velocidade do vento dominante é baixa, num intervalo de 0,50 a 2,10 m s^{-1}, com média igual a 0,55 m s^{-1} para a estação seca e 0,39 m s^{-1}

para a de chuva. Ademais, por meio do tratamento dos dados foi possível verificar um total de 42,03% de calmaria no intervalo da primeira amostragem e 45,54% no da segunda. Valores baixos de velocidade do vento e calmarias podem contribuir com a estagnação de poluentes na atmosfera.

5.2 CONCENTRAÇÕES DE DIÓXIDO DE NITROGÊNIO E OZÔNIO

As emissões de NO_2 em ambientes urbanos são, em sua maioria, provenientes das combustões em alta temperatura que ocorrem nos veículos e, a fotólise desse gás pela radiação UV-A é a principal fonte de oxigênio molecular, que é responsável pela formação de ozônio, quando em reação com o oxigênio (VESILIND; MORGAN, 2011; BAIRD; CANN, 2011). Portanto, os veículos são as principais fontes para esses gases. Desse modo, as suas maiores concentrações são mais prováveis em rodovias e locais de grande tráfego.

Os Gráfico 3 e 4 apresentam os valores de concentração de NO_2 e O_3 obtidos após análise e tratamento dos dados na estação seca e os Gráficos 5 e 6 apresentam os valores de concentração de NO_2 na estação chuvosa. Todos os dados (para todos os gases) também estão dispostos em tabelas no APÊNDICE 1. Os valores dos limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) de todos os gases do presente estudo podem ser verificados no APÊNDICE 2.

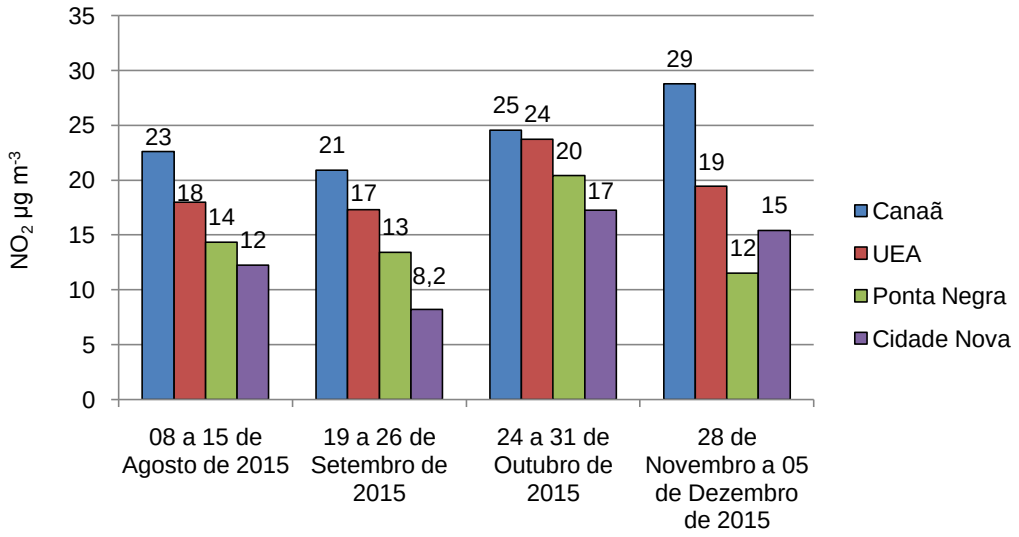


Gráfico 3 – Concentrações de NO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca
Fonte: A autora, 2017.

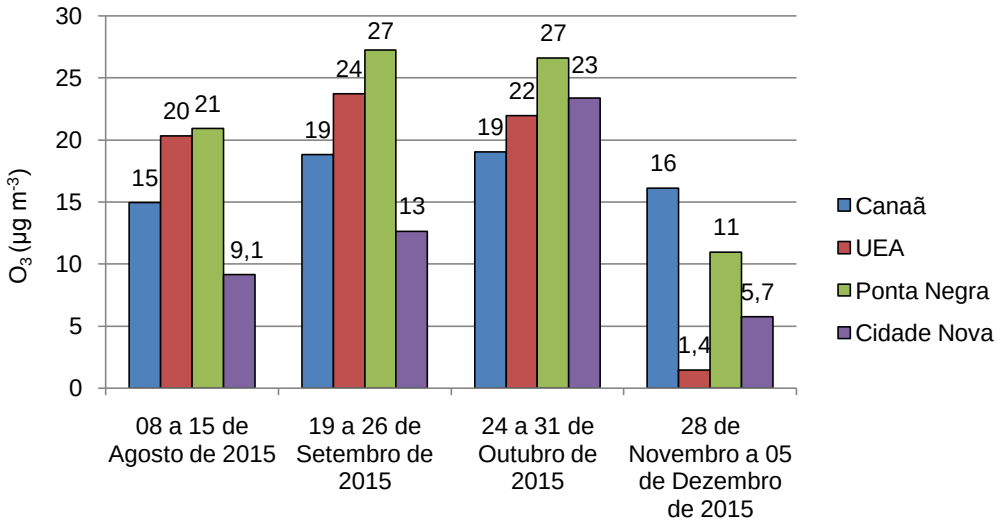


Gráfico 4 – Concentrações de O_3 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca
Fonte: A autora, 2017.

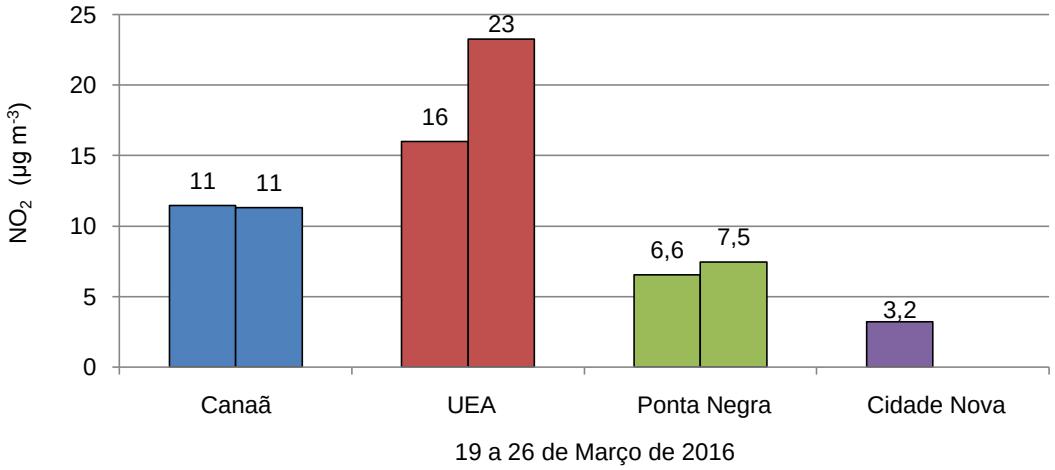


Gráfico 5 – Concentrações de NO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Março na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

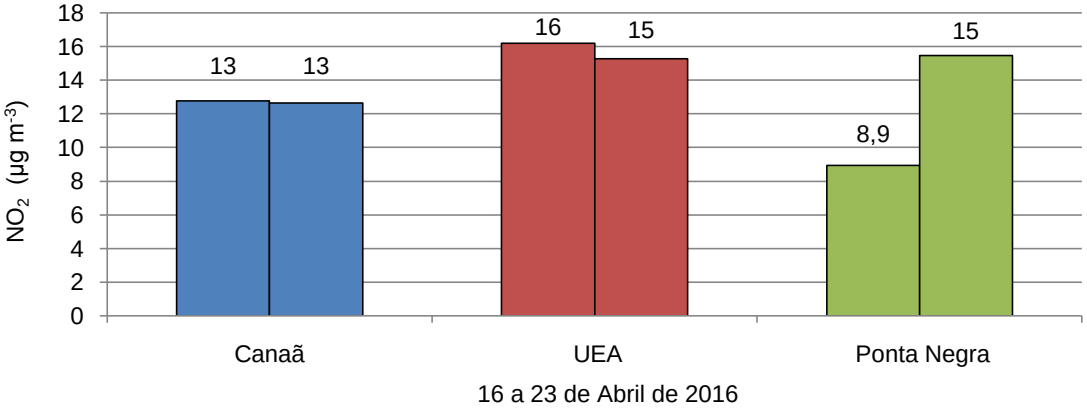


Gráfico 6 – Concentrações de NO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Abril na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

Para o ponto da Cidade Nova na estação de chuva, devido a imprevistos, as identificações dos cartuchos foram misturadas. Por isso, na hora de trabalhar com os dados desse ponto em particular foi feita uma média de todos os resultados obtidos na análise. Vale salientar que, diferentemente dos outros pontos, as amostragens ocorreram somente em março. O resultado final para NO_2 naquele ponto foi igual a 3,2 µg m^{-3}.

Por meio do Gráfico 3 pode-se perceber que para todos os períodos de amostragem, os valores de dióxido de nitrogênio foram maiores no ponto do Canaã, onde há proximidade com uma avenida de grande movimento, sendo o maior valor registrado no último período, igual a 29 µg m^{-3}. O menor valor para NO_2, 8,2 µg m^{-3}, ocorreu no ponto da Cidade Nova, uma localização mais residencial, com uma grande área verde encobrindo um dos lados do ponto de amostragem.

Já nas amostras que foram coletadas durante o período de chuva (Gráficos 5 e 6), verifica-se que os maiores valores de NO_2, 23 µg m^{-3} e 16 µg m^{-3}, no primeiro e no segundo período de amostragem respectivamente, ocorreram na Universidade do Estado do Amazonas e o menor valor no bairro Cidade Nova, 3,2 µg m^{-3}.

No estudo de PARALOVO (2014), com análises em cromatografia de íons, foi possível verificar que as concentrações de dióxido de nitrogênio variaram muito na estação chuvosa de 1,6 a 20 µg m^{-3}, enquanto no período de seca, variou de 12 a 19 µg m^{-3}.

No projeto realizado por MARINHO (2007), foram escolhidos vinte pontos na cidade para a realização de amostragem passiva. Cada amostrador ficou exposto durante trinta dias no período de janeiro a dezembro de 2006. A análise foi feita por meio de espectrofotometria e os resultados obtidos mostraram que os maiores valores de concentração de NO_2 ocorreram em locais de grande fluxo de veículos, sendo que os valores variaram de 5,0 a 24 µg m^{-3}. Em outro estudo realizado em Manaus por BOTELHO et. al. (2014), também utilizando espectrofotometria para as análises, dez pontos foram escolhidos. Estes apresentavam diferentes fontes principais de emissões: industrial, residencial e veicular. O trabalho apontou que as maiores concentrações ocorriam próximas a terminais de ônibus e vias de alta

circulação. A média obtida de concentração foi 13 µg m^{-3}, com resultados entre 7 a 25 µg m^{-3}. Em relação ao presente estudo, os valores de todos os estudos foram similares.

Quanto ao ozônio, devido a circunstâncias de logística, foram feitas amostragens apenas durante a estação seca, o que compromete uma comparação bem fundamentada entre os diferentes períodos. No entanto, pode ser feita uma comparação entre os diferentes pontos.

O ponto de maior concentração de O_3 foi o da Ponta Negra, com exceção no último período de amostragem, onde o maior valor ocorreu no ponto do Canaã. Quanto aos períodos, setembro e outubro apresentaram os maiores valores (NO_2 teve as maiores e as menores concentrações nesses meses, respectivamente), enquanto os menores foram verificados em novembro e dezembro. O NO_2 e o O_3 apresentam uma relação inversa, pois o ozônio é produzido a partir do dióxido de nitrogênio, sendo a quantidade de radiação solar um dos elementos essenciais para a reação. Essa relação entre os gases pode ser verificada com o passar dos meses (não para todos os intervalos de tempo, mas na maioria deles), enquanto um dos gases aumentou sua concentração o outro diminuiu, sendo bem perceptível no ponto Canaã, que apresentou uma queda na concentração de NO_2 entre agosto e setembro e aumento para os dois períodos seguintes, enquanto para O_3 a concentração aumentou de agosto a setembro, manteve-se igual de setembro a outubro e diminuiu no último período.

PARALOVO (2014) obteve valores muito mais baixos de ozônio, com uma média global de 1,7 µg m^{-3}, próxima a menor concentração obtida no presente trabalho de 1,4 µg m^{-3} no ponto da UEA nos meses de novembro e dezembro. Os valores de concentração de O_3 em PARALOVO (2014) foram maiores para primeira campanha, enquanto NO_2 apresentou valores maiores na segunda.

A seguir são apresentados valores obtidos em outras cidades do país. A Tabela 3 apresenta concentrações de NO_2 e O_3 em alguns pontos da cidade de São Paulo - SP. Os pontos foram escolhidos por possuírem monitoramento diário de ambos os gases de interesse. Já a Tabela 4 traz valores da cidade de Curitiba - PR. Os pontos apresentados são os disponíveis no município para cada gás, excluindo a região metropolitana.

Tabela 3 - Concentrações de NO_2 e O_3 em Alguns Pontos de São Paulo - SP

Período de Amostragem	Local de Amostragem	Concentração de NO_2 (µg m^{-3})	Concentração de O_3 (µg m^{-3})
08 a 15 de agosto de 2015	Parque D. Pedro II	87	73
	Cidade Universitária USP-Ipen	83	102
	Interlagos	79	84
19 a 26 de setembro de 2015	Parque D. Pedro II	102	81
	Cidade Universitária USP-Ipen	84	114
	Interlagos	119	101
24 a 31 de outubro de 2015	Parque D. Pedro II	50	51
	Cidade Universitária USP-Ipen	42	77
	Interlagos	42	65
28 de novembro a 05 de dezembro	Parque D. Pedro II	58	62
	Cidade Universitária USP-Ipen	44	89
	Interlagos	39	73
19 a 26 de março de 2016	Parque D. Pedro II	62	68
	Cidade Universitária USP-Ipen	54	92
	Interlagos	-	80
16 a 23 de abril de 2016	Parque D. Pedro II	84	76
	Cidade Universitária USP-Ipen	92	107
	Interlagos	73	102

Fonte: CETESB. Elaborada pela autora, 2017.

Tabela 4 - Concentrações de NO_2 e O_3 em Alguns Pontos de Curitiba - PR

Período de Amostragem	Concentração de NO_2 (µg m^{-3})			Concentração de O_3 (µg m^{-3})		
	Cidade Industrial	Praça Ouvidor Pardinho	Santa Cândida	Boqueirão	Praça Ouvidor Pardinho	Santa Cândida
08 a 15 de agosto de 2015	33	36	-	44	36	-
19 a 26 de setembro de 2015	36	46	-	50	49	-
24 a 31 de outubro de 2015	16	-	-	25	21	-
28 de novembro a 05 de dezembro	22	22	13	24	20	28
19 a 26 de março de 2016	17	19	13	28	26	32
16 a 23 de abril de 2016	30	27	19	32	34	38

Fonte: IAP. Elaborada pela autora, 2017.

De acordo com a Tabela 3 pode-se perceber que para ozônio, os menores valores de São Paulo são mais que o dobro dos maiores valores de Manaus. Para dióxido de nitrogênio também se verifica valores mais baixos para Manaus, tendo os valores mais próximos nos meses de novembro e dezembro,

29 µg m^{-3} em Manaus e 39 µg m^{-3} em São Paulo. Em Curitiba também são verificadas concentrações mais altas, chegando a 46 µg m^{-3} para NO_2 e 50 µg m^{-3} para O_3.

As maiores concentrações podem ser explicadas pela maior frota de veículos em São Paulo e Curitiba, como pode ser verificado no Gráfico 7, que apresenta a média da quantidade de veículos nas três capitais durante o período amostral. Além disso, os menores resultados em Manaus podem se dar também pela maior quantidade de vegetação presente no entorno da cidade, uma vez que algumas folhas absorvem poluentes como o NO_2 (LIMA, 1980).

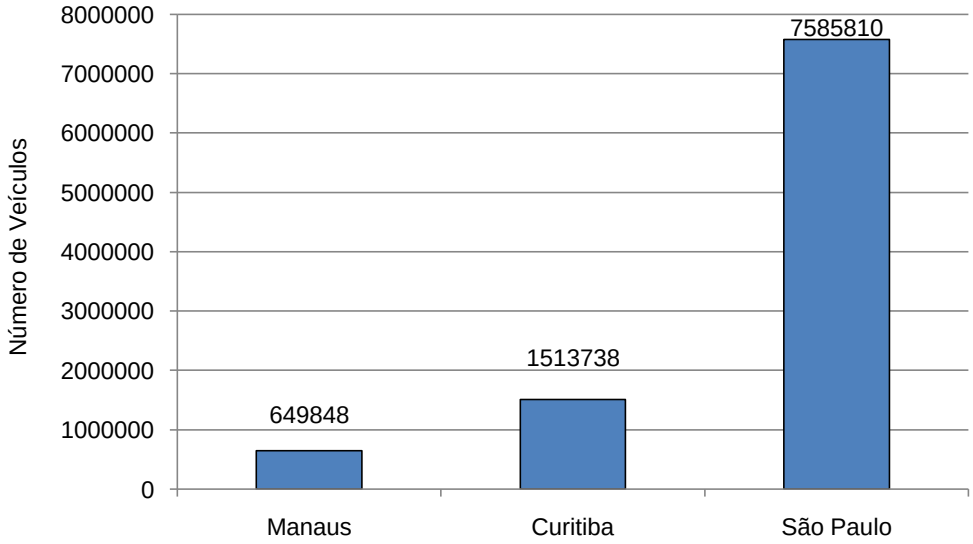


Gráfico 7 – Média do número de Veículos nas Cidades de Manaus, AM, Curitiba, PR e São Paulo, SP Entre os Meses de Agosto de 2015 e Abril de 2016
Fonte: DENATRAN. Elaborado pela autora, 2017.

5.3 CONCENTRAÇÕES DE DIÓXIDO DE ENXOFRE

Os Gráficos 8, 9 e 10 apresentam as concentrações de SO_2 obtidas após análise e tratamento dos dados nas estações seca e chuvosa.

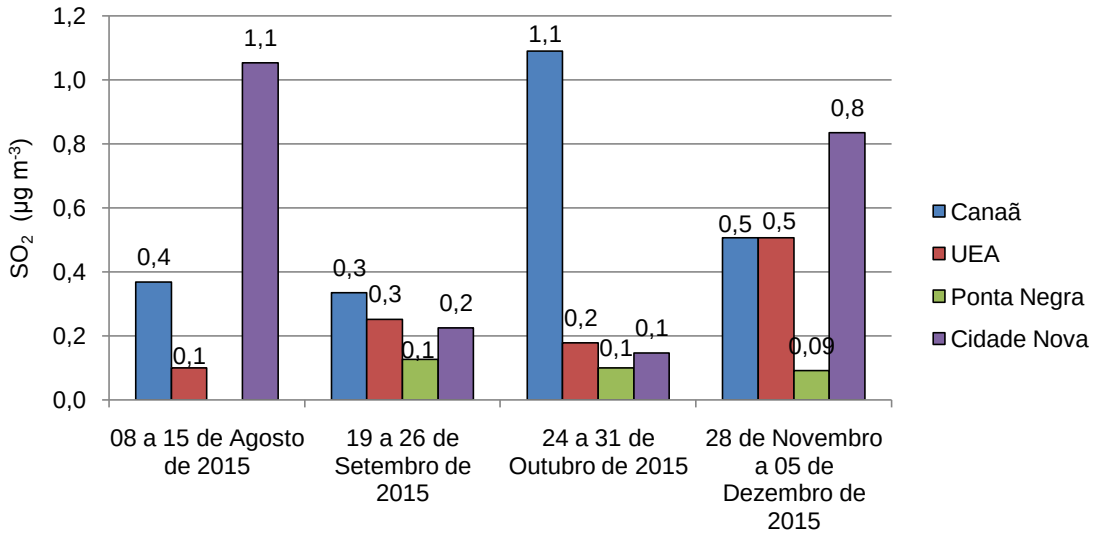


Gráfico 8 – Concentrações de SO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca
Fonte: A autora, 2017.

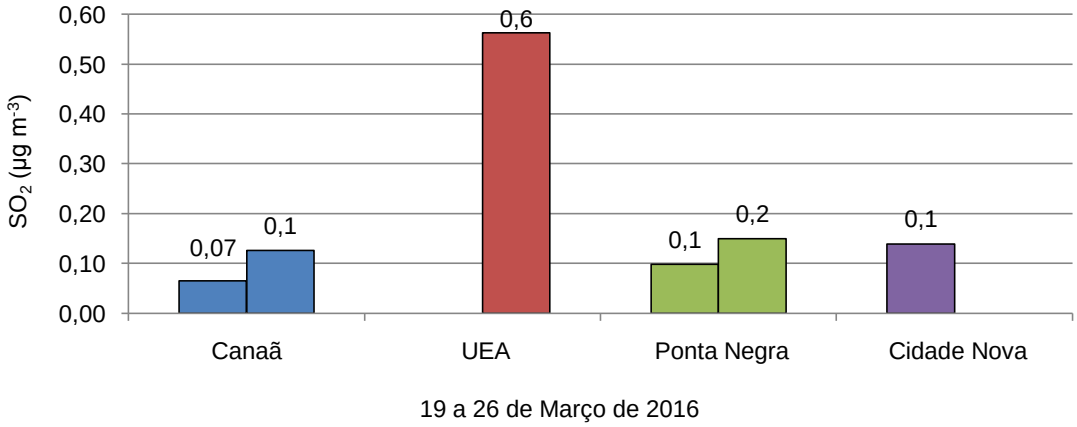


Gráfico 9 – Concentrações de SO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Março na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

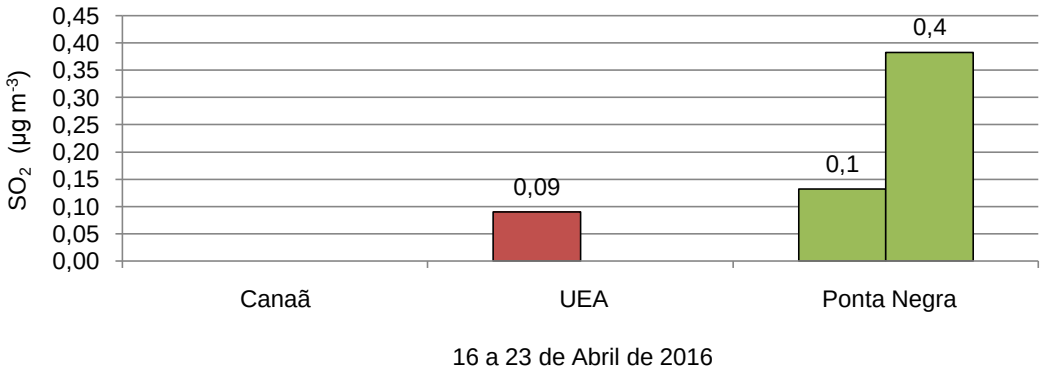


Gráfico 10 – Concentrações de SO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Abril na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

O valor de concentração encontrado para o ponto da Cidade Nova no período chuvoso foi 0,1 μg m^{-3}. Não apresenta desvio padrão, pois todos os outros valores ficaram abaixo do limite de quantificação.

De acordo com os Gráficos 8, 9 e 10, todos os valores de SO_2 foram muito baixos. O mais alto deles, 1,1 μg m^{-3}, foi verificado no ponto do Canaã no terceiro período amostral (mês de outubro) da estação seca. No âmbito do projeto "A Poluição Atmosférica Urbana: Análise Integrada do Risco Ambiental na Cidade de Manaus" além do presente estudo de gases foi também realizado um estudo de material particulado fino em suspensão, onde foram observadas altas concentrações de enxofre (resultados ainda não publicados).

Em PARALOVO, 2016, as médias para as estações chuvosa e seca foram 1,8 μg m^{-3} e 3,8 μg m^{-3}, respectivamente. As medidas, apesar de um pouco mais altas, ainda podem ser consideradas bastante baixas em relação aos padrões de emissões para o gás.

Nas cidades, as principais fontes de dióxido de enxofre são as queimas de combustíveis contendo enxofre, podendo então ser liberado por termelétricas e veículos movidos a diesel (BAIRD; CANN, 2011).

MEDEIROS (2015) mapeou onze usinas espalhadas pela cidade de Manaus para fazer a avaliação dos impactos da mudança de combustíveis da matriz energética para a qualidade do ar. MEDEIROS *et al.* (2015) apontaram uma possibilidade na redução das emissões de óxidos de enxofre e de nitrogênio devido à introdução do gás natural na matriz energética das termelétricas. A comparação foi feita entre os anos de 2008, quando eram utilizados somente óleos combustíveis, e 2013, quando em torno de 55% da matriz era composta por gás natural. Desse modo, verifica-se uma redução de emissões de SO_2 para essas fontes.

No que diz respeito à frota de Manaus, 8,5% dos carros são movidos a diesel, segundo dados do DENATRAN, como pode ser verificado no Gráfico 11. Um valor relativamente baixo se comparado aos que utilizam a gasolina como combustível.

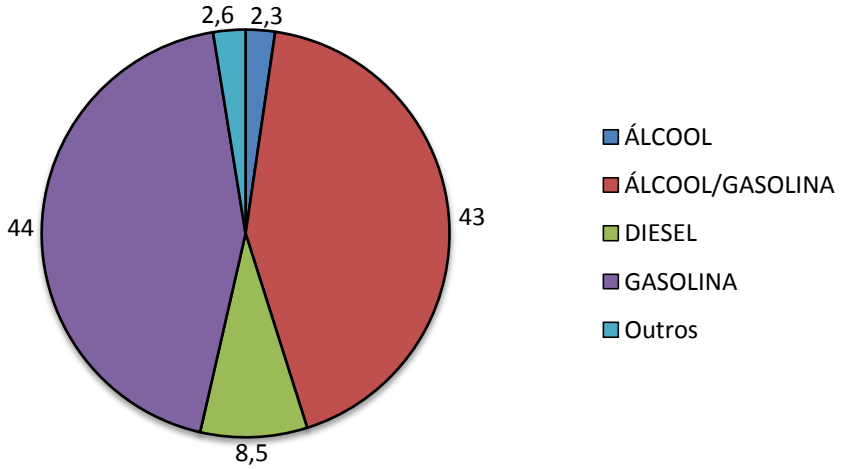


Gráfico 11 – Composição da Frota de Manaus em Relação aos Combustíveis Utilizados
Fonte: DENATRAN. Elaborado pela autora, 2017.

A seguir são mostradas concentrações obtidas em outras cidades do país. A Tabela 5 apresenta concentrações de SO_2 em dois pontos da cidade de São Paulo - SP. Os pontos foram escolhidos por possuírem monitoramento diário do gás de interesse. Já a Tabela 6 traz valores da cidade de Curitiba - PR. Os pontos apresentados são os disponíveis no município para SO_2, excluindo a região metropolitana.

Tabela 5 - Concentrações de SO_2 em Alguns Pontos de São Paulo - SP

Período de Amostragem	Local de Amostragem	Concentração de SO_2 ($\mu g\ m^{-3}$)
08 a 15 de agosto de 2015	Congonhas	10
	Interlagos	-
19 a 26 de setembro de 2015	Congonhas	5,0
	Interlagos	2,0
24 a 31 de outubro de 2015	Congonhas	2,0
	Interlagos	1,0
28 de novembro a 05 de dezembro	Congonhas	2,0
	Interlagos	1,0
19 a 26 de março de 2016	Congonhas	2,0
	Interlagos	1,0
16 a 23 de abril de 2016	Congonhas	4,0
	Interlagos	2,0

Fonte: CETESB. Elaborada pela autora, 2017.

Tabela 6 - Concentrações de SO_2 em Alguns Pontos de Curitiba - PR

Período de Amostragem	Concentração de O_2 (µg m^{-3})		
	Boqueirão	Praça Ouvidor Pardinho	Santa Cândida
08 a 15 de agosto de 2015	0,5	2,6	-
19 a 26 de setembro de 2015	1,5	-	-
24 a 31 de outubro de 2015	0,8	0,3	-
28 de novembro a 05 de dezembro	1,5	6,4	1,0
19 a 26 de março de 2016	0,5	0,06	1,2
16 a 23 de abril de 2016	0,8	0,4	1,8

Fonte: IAP. Elaborada pela autora, 2017.

Os valores verificados para Curitiba se mostraram maiores em alguns pontos, porém também foram encontrados valores mais baixos que o maior obtido em Manaus. Em São Paulo, as concentrações de SO_2 chegam a ser até dez vezes maiores que os de Manaus. Entretanto, todos os valores continuam a ser considerados baixos no que tange os padrões de qualidade do ar.

5.4 CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO FÓRMICO

Os Gráficos 12 a 17 apresentam as concentrações de ácido acético (HAc) e ácido fórmico (HFor) obtidas após análise e tratamento dos dados nas estações seca e chuvosa, respectivamente.

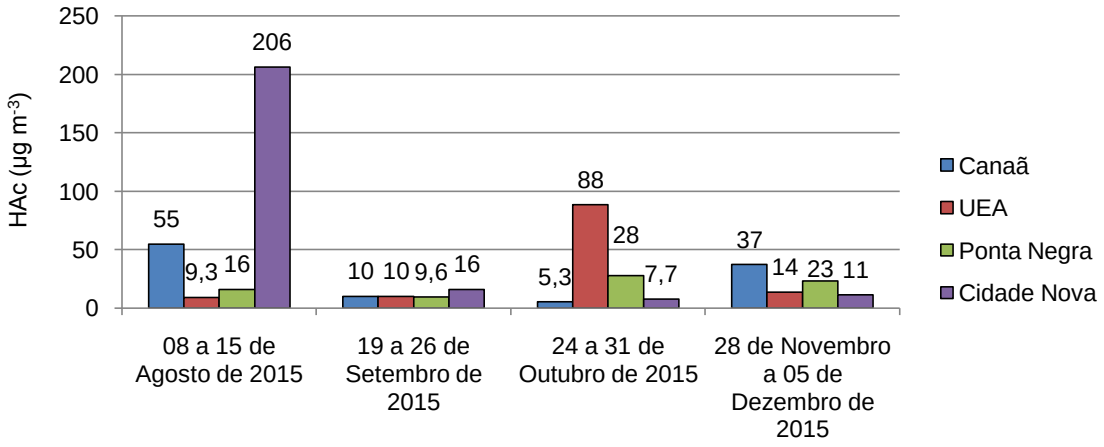


Gráfico 12 – Concentrações de HAc nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca
Fonte: A autora, 2017.

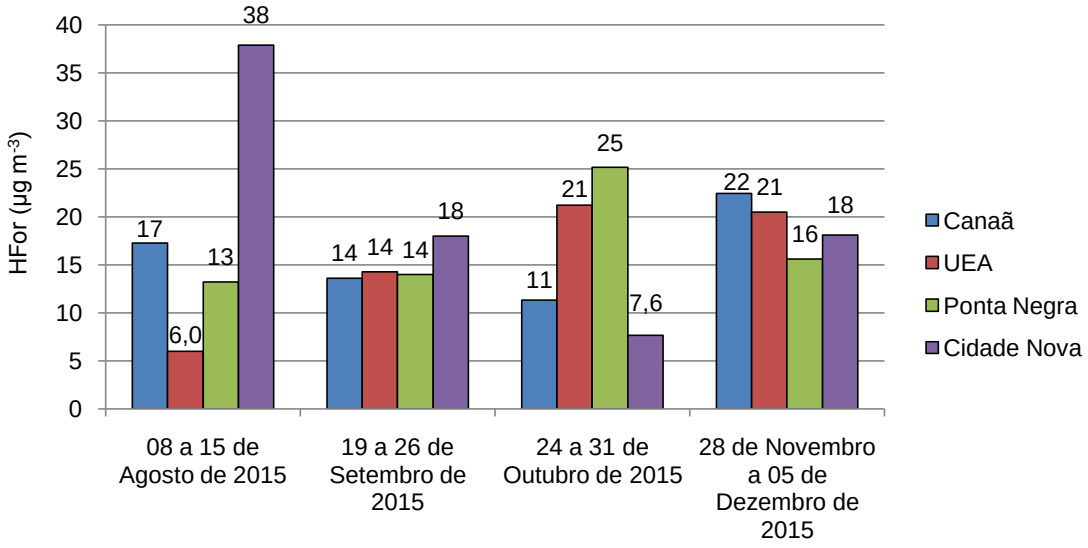


Gráfico 13 – Concentrações de HFor nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca
Fonte: A autora, 2017.

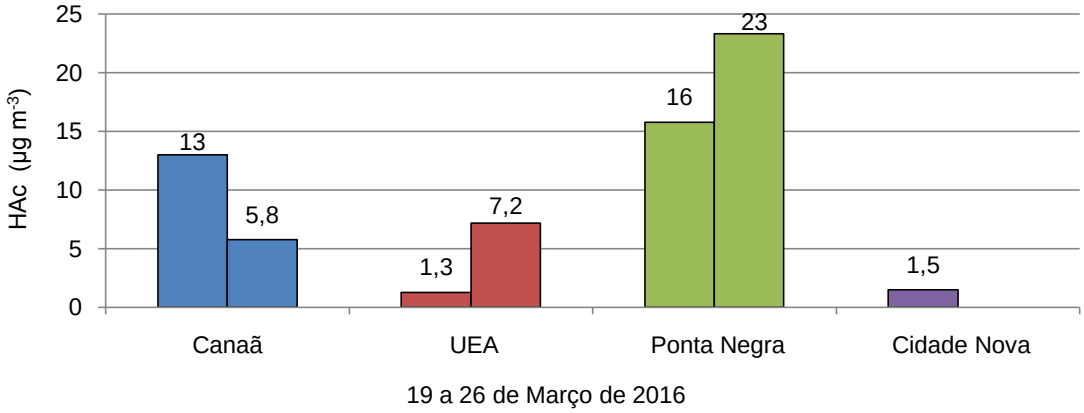


Gráfico 14 – Concentrações de HAc nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Março na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

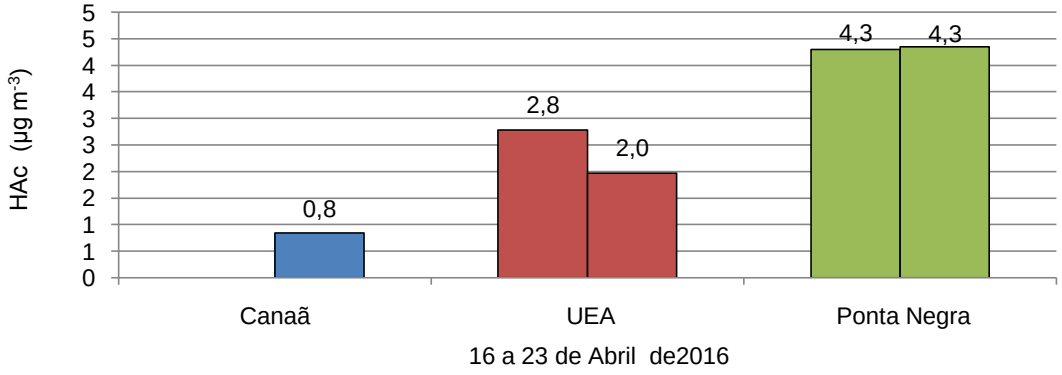


Gráfico 15 – Concentrações de HAc nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Abril na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

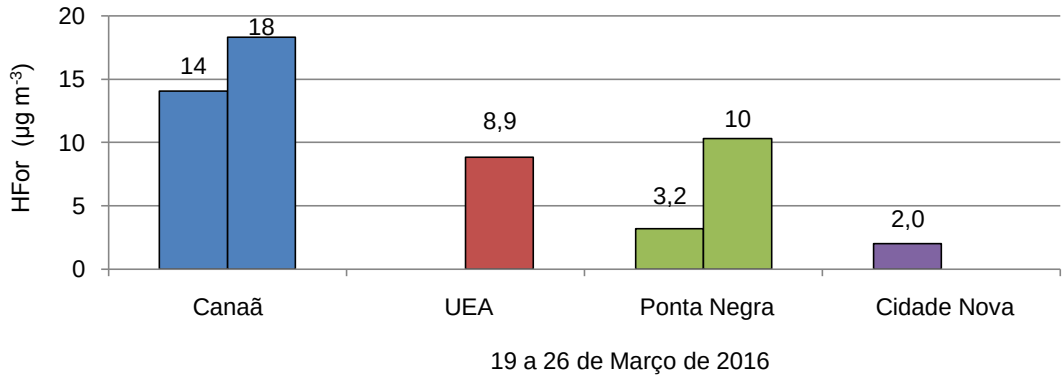


Gráfico 16 – Concentrações de HFor nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Março na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

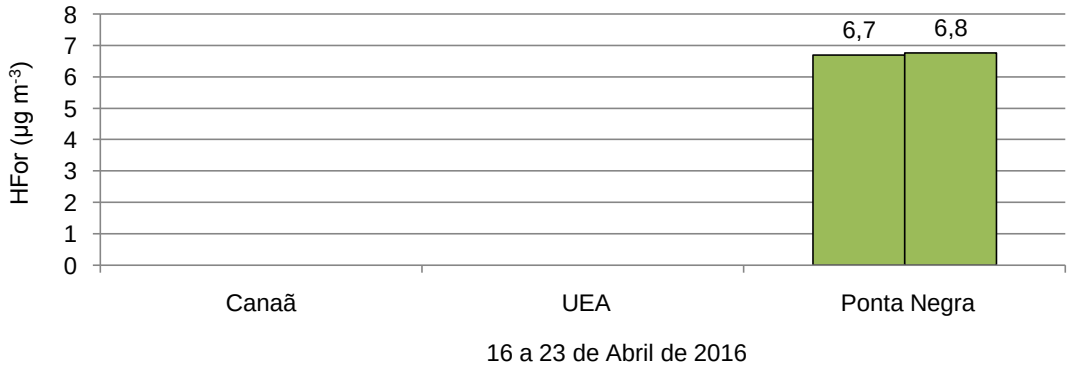


Gráfico 17 – Concentrações de HFor nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante o Mês de Abril na Estação de Chuva
Fonte: A autora, 2017.

A média dos resultados obtidos para o ponto da Cidade Nova no período chuvoso foi igual a 1,5 µg m^{-3} para ácido acético e 2,0 µg m^{-3} para ácido fórmico.

Em ambientes abertos, as principais fontes de aldeídos são processos de combustão, sendo a queima de combustíveis por veículos a queima de florestas fontes determinantes desses compostos (ANDRADE *et al.*, 2002). Além dessas fontes, o acetaldeído e o formaldeído, assim como seus respectivos ácidos acético e fórmico são emitidos por fontes biogênicas (GLASIUS *et al.*, 1999; KESSELMEIER & STAUDT, 1998; KESSELMEIER, 2000).

O maior valor de ácido acético foi verificado no primeiro período de amostragem na época de seca, 206 µg m^{-3}, no bairro Cidade Nova. O valor no Canaã também foi maior para esse gás nesse período (55 µg m^{-3}). Já nos pontos de amostragem na Ponta Negra e na UEA, os maiores valores

ocorreram na amostragem do mês de outubro, 88 µg m^{-3} e 28 µg m^{-3}, respectivamente. Para o período de chuvas os valores foram mais baixos, sendo o maior deles igual a 23 µg m^{-3} no ponto localizado na Ponta Negra durante o mês de março. Já o menor deles foi verificado para o ponto do Canaã, 0,8 µg m^{-3}, em abril.

Em relação ao estudo de PARALOVO (2014), tanto os valores para estação chuvosa quanto para a estação seca foram similares, com a diferença de este período conter também valores (quatro deles) mais altos que a concentração próxima dos 30 µg m^{-3}, máximo verificado no estudo citado.

Quanto ao ácido fórmico, as concentrações maiores nas amostragens dos meses de agosto, setembro e novembro e dezembro ocorreram nos mesmos pontos que para o ácido acético. Na Cidade Nova, para os dois primeiros meses, 38 µg m^{-3} e 18 µg m^{-3}, respectivamente e no Canaã para a última amostragem, 22 µg m^{-3}.

Os valores dos meses de chuva apresentaram maiores concentrações de ácido fórmico no ponto do Canaã e o menor (quantificável) no ponto da Cidade Nova. Todos no mês de março. Porém, nos pontos do Canaã e na UEA todos os valores de abril (período de mais chuva) ficaram abaixo do limite de quantificação. Os valores também são similares aos obtidos no trabalho de PARALOVO em 2014, em que o menor valor para a época de chuva foi 0,8 µg m^{-3} e o maior 20 µg m^{-3}, enquanto para o presente projeto, os seguintes valores em comparação aos anteriores citados foram obtidos: 1,1 µg m^{-3} e 18 µg m^{-3}.

Por não terem limites previstos na legislação brasileira, o acetaldeído, o formaldeído e seus ácidos correspondentes não possuem monitoramento diário como os gases anteriormente citados. Além disso, a quantidade de estudos que envolvem estes gases em âmbito nacional também é muito escassa, como pode ser verificado em bases de pesquisa.

Em um estudo realizado por GODOI *et al.* (2009) em duas escolas primárias em Curitiba, foram reveladas concentrações baixas de ácido acético e ácido fórmico, sendo as maiores 6,6 µg m^{-3} e 2,6 µg m^{-3} para cada gás, respectivamente.

No que diz respeito às queimadas na região, o Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE) faz o monitoramento de queimadas para todo o país. Por meio de sua base de dados e com o complemento das trajetórias reversas das massas

de ar locais, concebidas através do Modelo de Trajetória Hysplit (*HYSPLIT Model*), disponível no *website* da NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) é possível verificar as queimadas e as trajetórias dos gases e partículas para os períodos de amostragem na região (Figuras 7 a 17).

A partir dos mapas de queimadas é possível notar que os meses de setembro e outubro foram os que mais apresentaram queimadas na região (Figuras 9 e 11), sendo o primeiro com mais queimadas próximas ao local de estudo. E, através das trajetórias reversas verifica-se que no período de estudo as massas de ar vão ascendendo, afastando-se do nordeste do país com o passar dos meses.

Por meio da comparação dos mapas e trajetórias, pode-se perceber que nos meses (agosto e outubro) que apresentaram pontos com concentrações mais elevadas de ácido acético as trajetórias das massas de ar passaram por locais com alta concentração de queimadas até chegar a Manaus, podendo justificar esses valores mais altos (206 μg m^{-3} na Cidade Nova e 55 μg m^{-3} no Canaã em de agosto e 88 μg m^{-3} na UEA em outubro).

Os meses de chuva, março e abril, foram representados somente por um mapa e, mesmo com a junção de todo o período, é bastante perceptível que o número de queimadas é bem menor em relação à estação seca, o que pode explicar as concentrações mais baixas obtidas nessa época do ano.

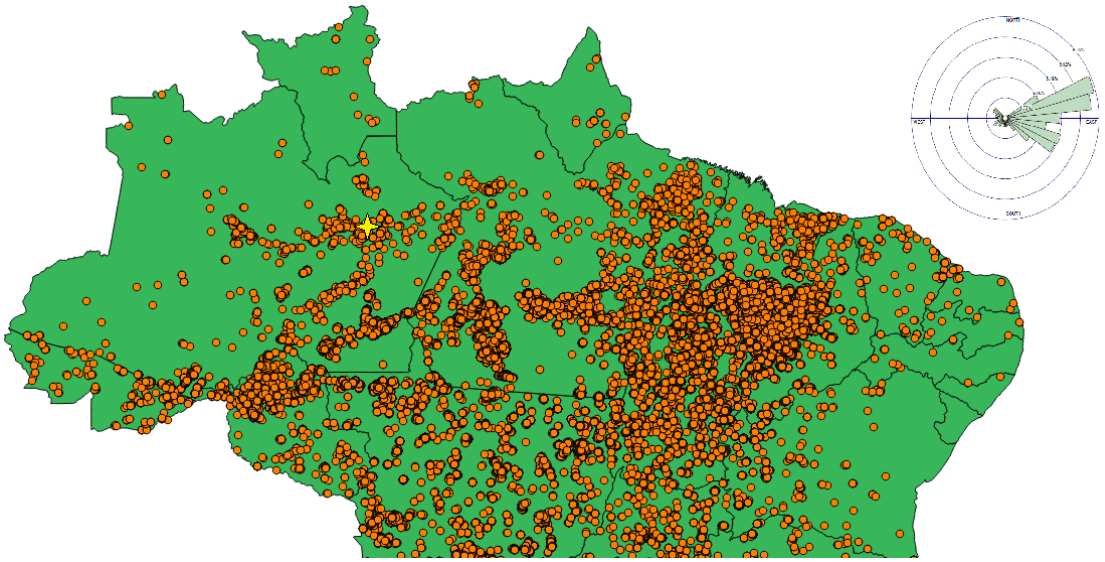


Figura 7 – Queimadas no Brasil no Período de 08 a 15 de Agosto de 2015
Fonte: INPE. Elaborado pela autora, 2017.

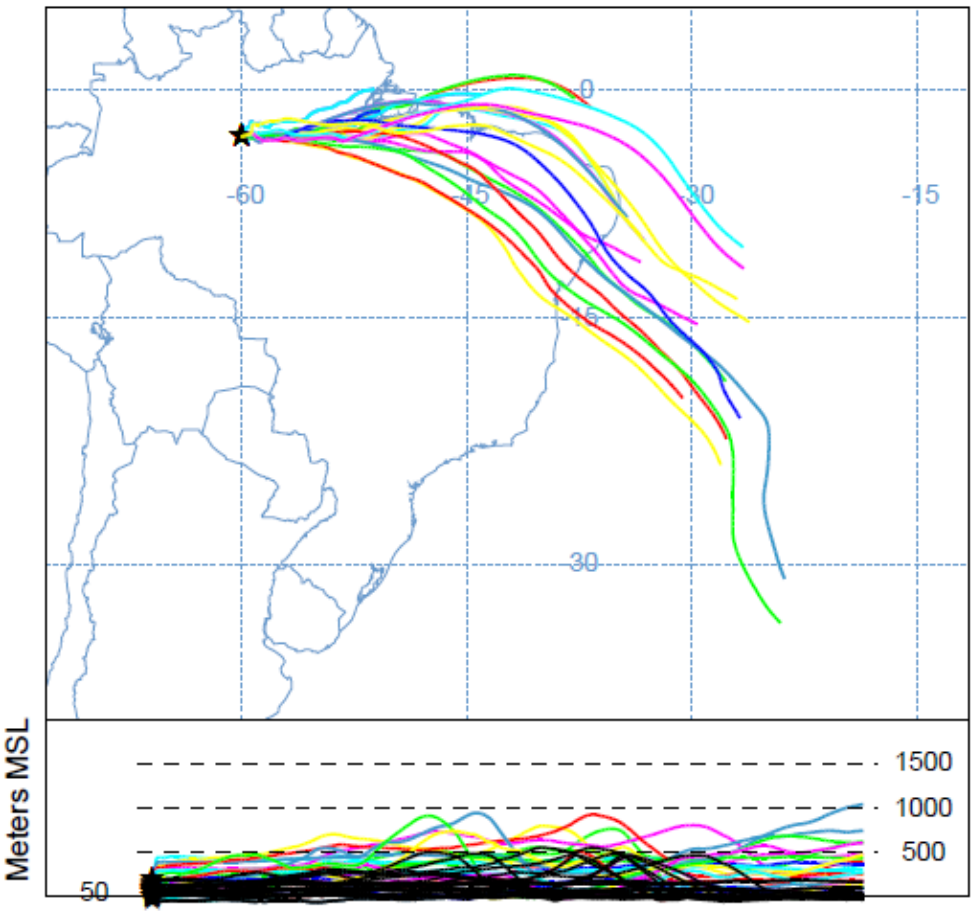


Figura 8 – Trajetória Reversa das Massas de Ar no Período de 08 a 15 de Agosto de 2015
Fonte: NOAA, 2017.

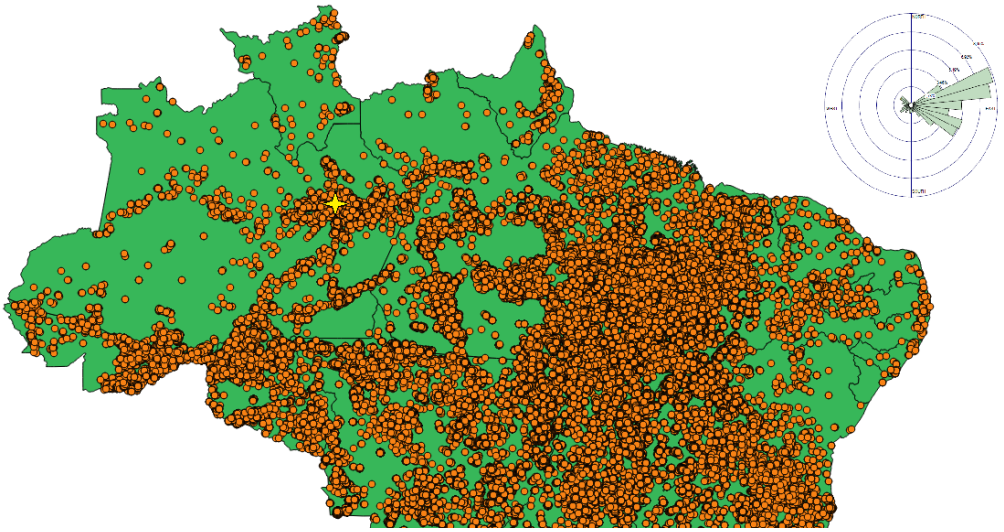


Figura 9 – Queimadas no Brasil no Período de 19 a 26 de Setembro de 2015
Fonte: INPE. Elaborado pela autora, 2017.

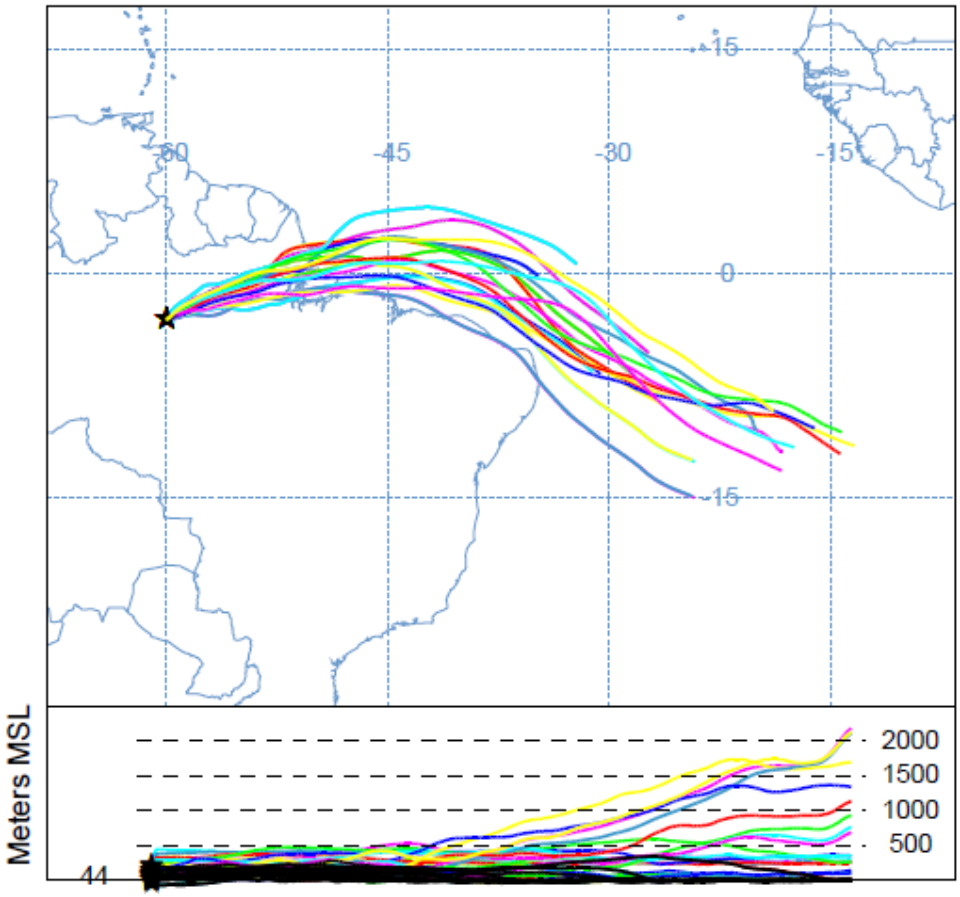


Figura 10 – Trajetória Reversa das Massas de Ar no Período de 19 a 26 de Setembro de 2015
Fonte: NOAA, 2017.

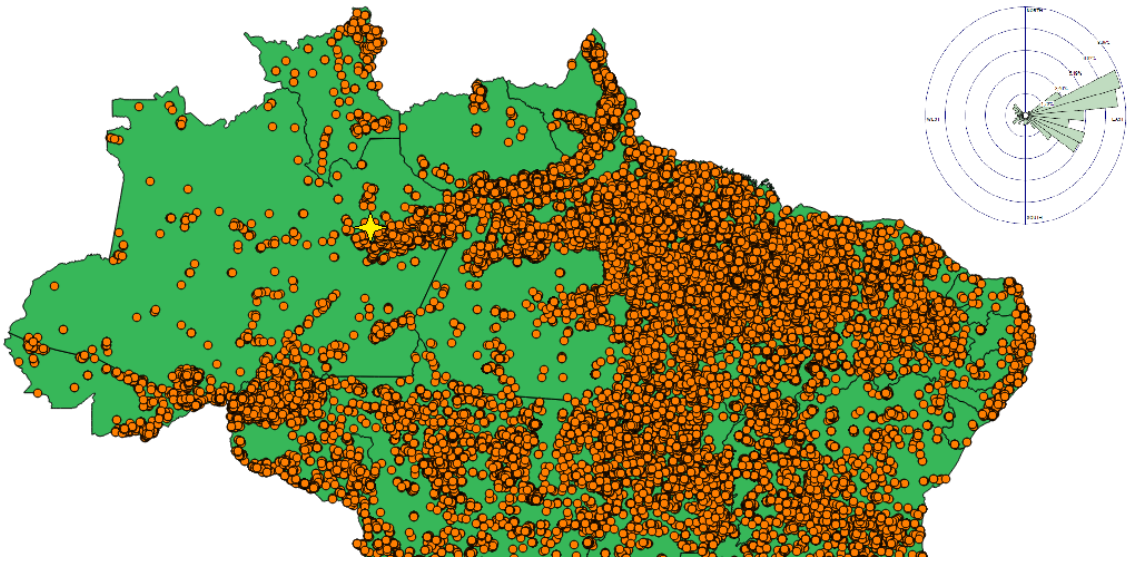


Figura 11 – Queimadas no Brasil no Período de 24 a 31 de Outubro de 2015
Fonte: INPE. Elaborado pela autora, 2017.

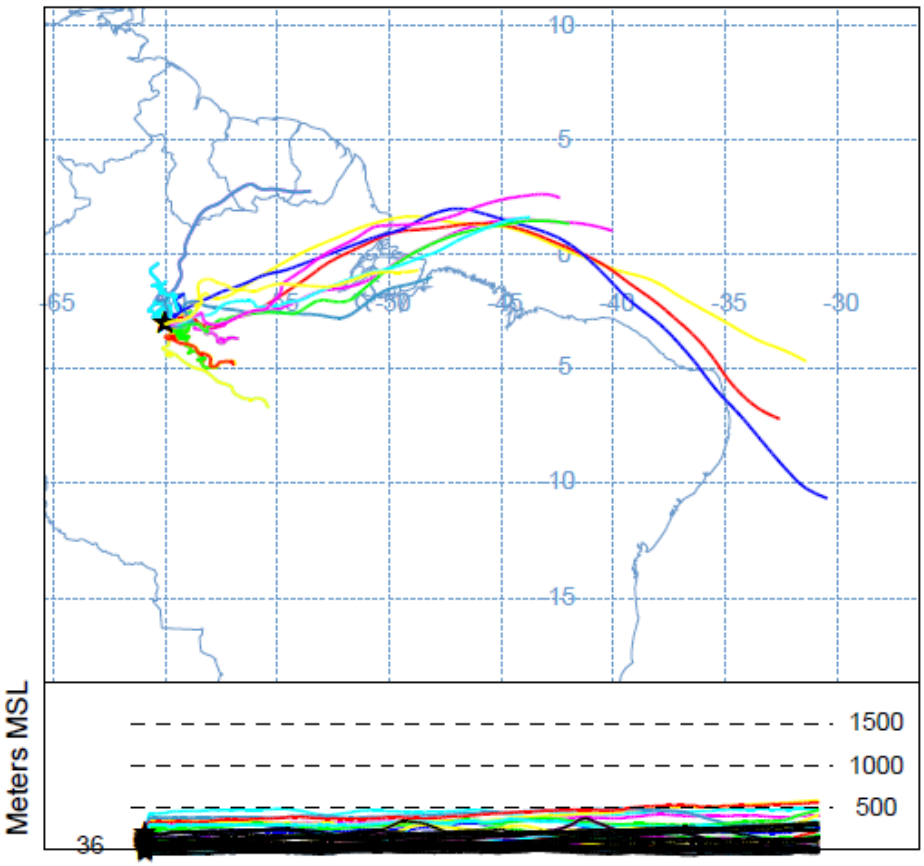


Figura 12 – Trajetória Reversa das Massas de Ar no Período de 24 a 31 de Outubro de 2015
Fonte: NOAA, 2017.

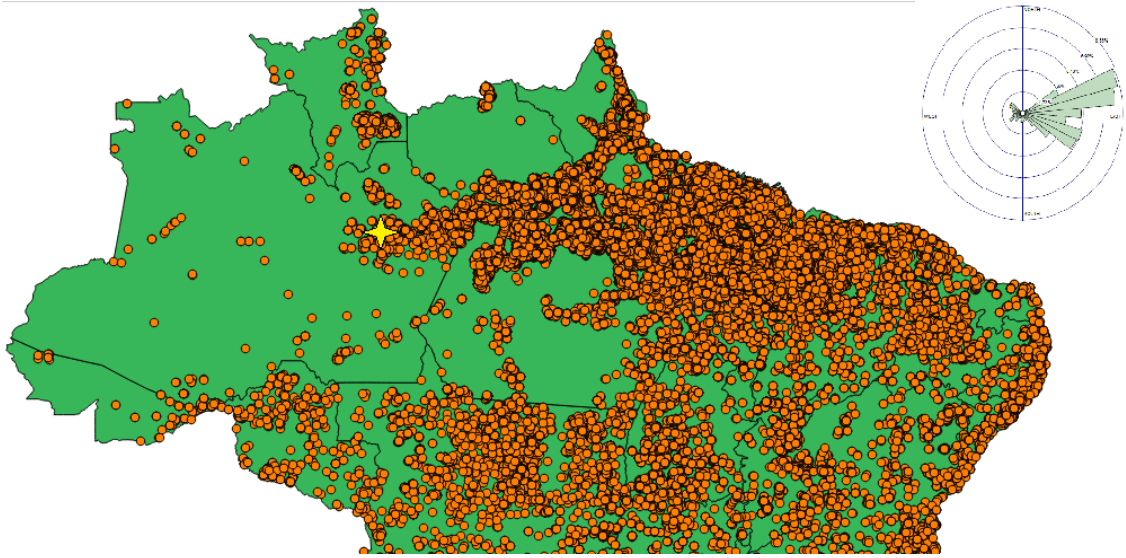


Figura 13 – Queimadas no Brasil no Período de 28 de Novembro a 05 de Dezembro de 2015
Fonte: INPE. Elaborado pela autora, 2017.

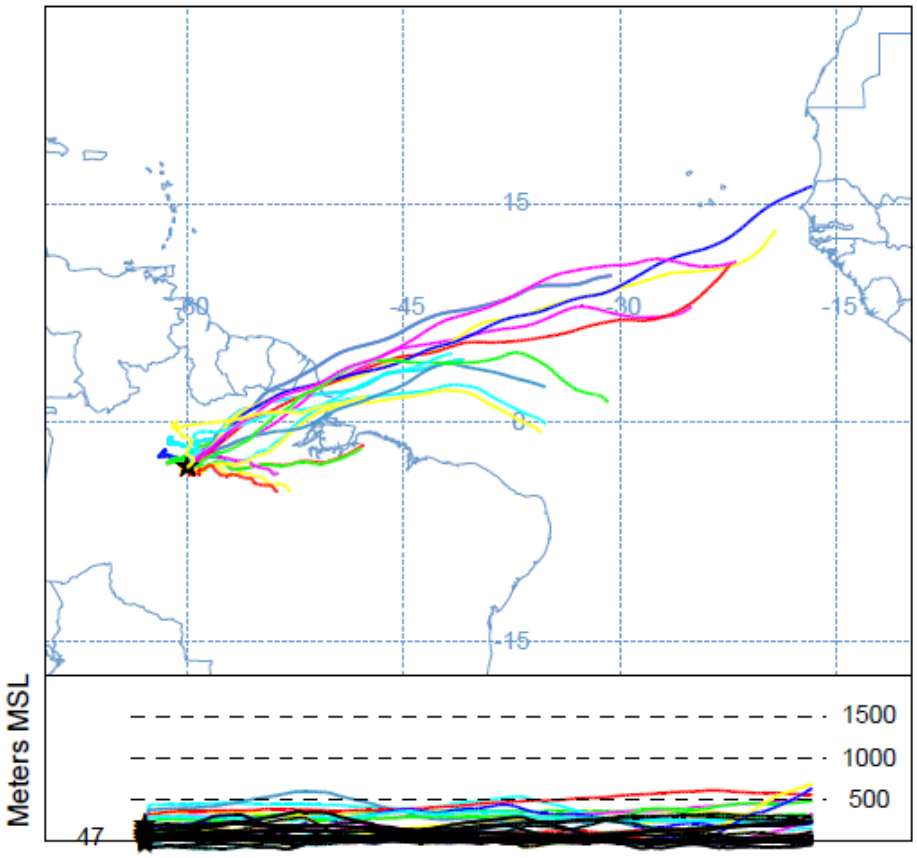


Figura 14 – Trajetória Reversa das Massas de Ar no Período de 28 de Novembro a 05 de Dezembro de 2015
Fonte: NOAA, 2017.

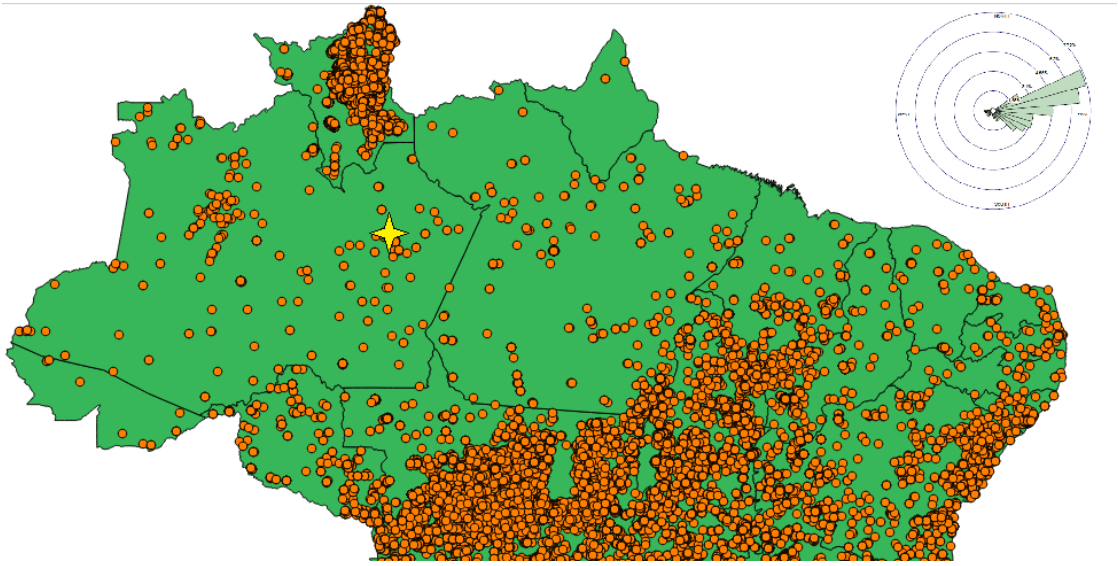


Figura 15 – Queimadas no Brasil no Período de 19 de Março a 23 de Abril de 2016
Fonte: INPE. Elaborado pela autora, 2017.

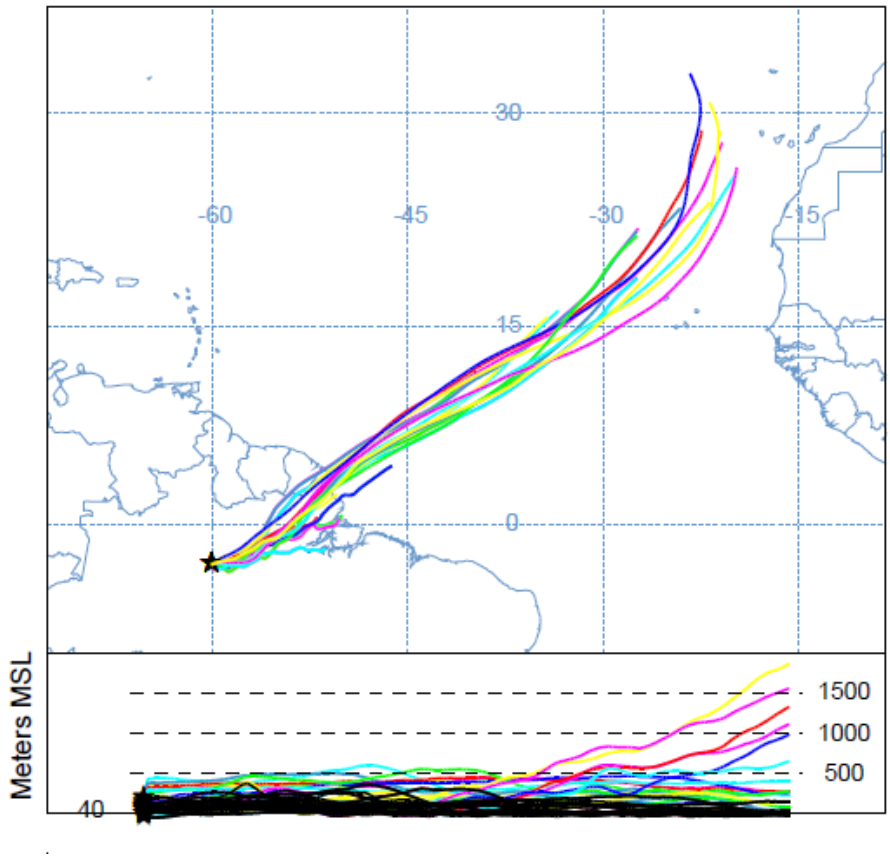


Figura 16 – Trajetória Reversa das Massas de Ar no Período de 19 a 26 de Março de 2016
Fonte: NOAA, 2017.

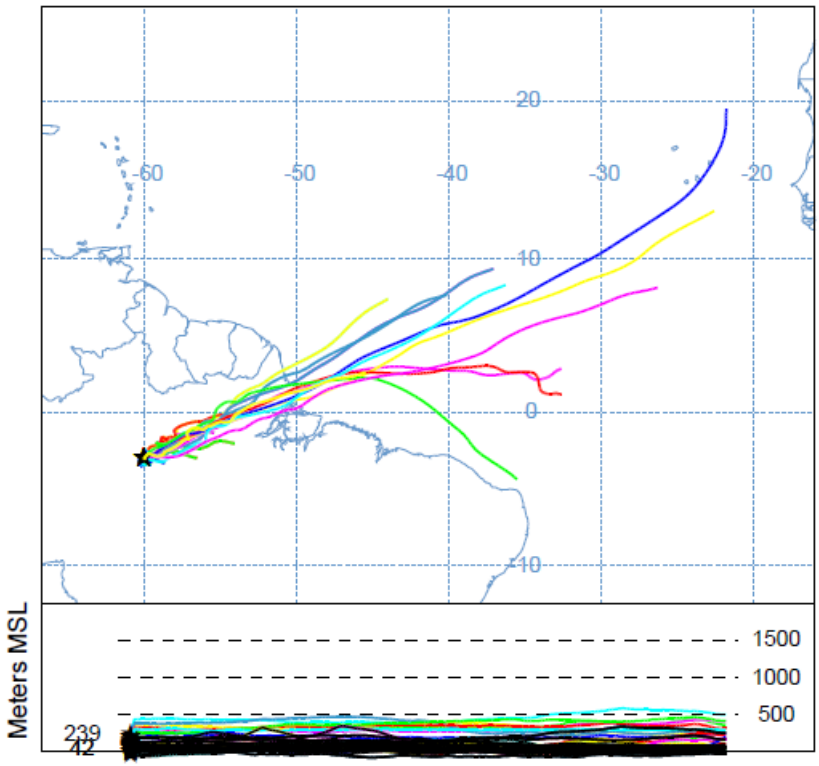


Figura 17 – Trajetória Reversa das Massas de Ar no Período de 16 a 23 de Abril de 2016
Fonte: NOAA, 2017.

5.5 OUTRAS OBSERVAÇÕES

Observando os resultados acima, nota-se que a concentração dos gases no geral é mais alta durante a estação de seca. O que foi observado também em PARALOVO (2014).

Além do fator das queimadas, mais preponderantes nos períodos de seca, que contribuem com a elevação das concentrações nessa estação, outra explicação está no fato de todos os gases de interesse serem solúveis na água da chuva. O NO_2 reage com o ar úmido para formar ácido nítrico ($HNO_{3(aq)}$) e o SO_2 pode reagir com o oxigênio e formar SO_3 (trióxido de enxofre) que por sua vez reage com o vapor d'água na atmosfera formando ácido sulfúrico ($H_2SO_{4(aq)}$), mas, em sua maioria, o SO_2 contribui para a formação do ácido sulfuroso ($H_2SO_{3(aq)}$) (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY *et al.*, 2016). Tratando-se dos aldeídos, os compostos carbonílicos são moléculas polares muito solúveis em água. Por isso, são tirados da atmosfera por chuva, neblina, neve, etc., sendo o formaldeído e o acetaldeído os compostos carbonílicos com

maior abundância na fase aquosa, assim como na fase gasosa (ANDRADE *et al.*, 2002). Ou seja, todos os gases de interesse podem sofrer deposição úmida.

No que diz respeito aos padrões de emissão, nenhuma das concentrações ultrapassou os limites estabelecidos pela OMS, que possui os parâmetros mais restritivos. Mesmo o valor de concentração mais alto obtido, que ocorreu para ácido acético, 206,38 µg m^{-3}, ainda ficou abaixo da concentração tolerável de 300 µg m^{-3} no que tange a sua potencialidade carcinogênica (WHO, 1995). Com isso, tratando-se dos poluentes em foco, não se verifica riscos eminentes para a saúde da população de Manaus.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho atingiu seus objetivos, ao quantificar as concentrações dos poluentes gasosos de interesse: NO_2, SO_2, acetaldeído e formaldeído por meio de análise em cromatografia de íons e O_3 em espectrofotometria UV-VIS.

Os resultados foram comparados para os diferentes locais de amostragem, apresentando de forma perceptível uma diferença para o dióxido de nitrogênio, onde teve uma maior concentração no ponto do Canaã, localizado próximo a uma via de alto tráfego. Foram verificadas algumas outras fontes que poderiam ter influência sobre as concentrações dos compostos estudados.

Além disso, foi feita uma comparação entre os períodos de seca e chuva, verificando concentrações no geral mais altas em todos os pontos para o primeiro período. As contribuições da chuva e das queimadas para tal evento também foram apresentadas. Foi observado também que os ventos na cidade tinham sua direção majoritária soprando de leste-nordeste para oeste-sudoeste, o que poderia contribuir com o transporte dos gases proveniente das queimadas para a cidade.

Foram verificadas as concentrações de dióxido de nitrogênio, ozônio e dióxido de enxofre em outras duas capitais brasileiras, o que apontou que Manaus, de forma geral, aparenta ser menos poluída do que São Paulo e Curitiba. No entanto, deve-se ressaltar que para a região estudada, poucos são os estudos disponíveis em bases de dados para que possa ser feita uma relação com os resultados encontrados.

Foi possível notar que, mesmo com um padrão de emissão na legislação nacional, são poucas as cidades que mantém um monitoramento contínuo dos gases previstos na norma brasileira. E, quanto ao acetaldeído e formaldeído, mais estudos deveriam ser desenvolvidos em esfera nacional, devido aos seus efeitos nocivos a saúde, como aponta a OMS e a Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer, mesmo que eles ainda não façam parte dos padrões de qualidade de ar nacionais.

Finalmente, os resultados obtidos no presente estudo não mostraram concentrações altas que poderiam apresentar riscos à saúde da população de

Manaus. No entanto, percebeu-se a importância de continuar monitorando a qualidade de ar no município de Manaus, não somente para aumentar a disponibilidade de estudos e dados para a região, mas também por causa de suas características de ambiente urbano com interface à floresta, uma vez que a poluição pode apresentar riscos para a saúde humana e para todo o ecossistema ao redor.

Com isso, sugere-se a continuação de pesquisas na região, incluindo análises de qualidade do ar, como o projeto cujo presente trabalho faz parte: “A Poluição Atmosférica Urbana: Análise Integrada do Risco Ambiental na Cidade de Manaus”, e também o monitoramento da água da chuva e análise dos tecidos das plantas ao redor da cidade.

REFERÊNCIAS

ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; HIRAI, E. Y. Caracterização das Emissões de Aldeídos de Veículos do Ciclo do Diesel. **Rev SaúdePública**. São Paulo, v. 39 n. 3, p. 479-485, 2005.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY *et al.* **Química para um futuro sustentável.** 8. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

ANDRADE, M. V. A. S. *et al.* Compostos Carbonílicos Atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. Tradução de Marco Tadeu Grassi *et al.* 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BOTELHO, E. L. ; MOURA, A. B. ; MACHADO, C. M. D. . Distribuição de NO_2 na atmosfera de Manaus - AM. In: 37a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal. **Anais da 37a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2014.

BRUCE, N. *et al.* Indoor Air Pollution in Developing Countries: A Major Environmental and Public Health Challenge**. Bulletin of the World Health Organization**, Genebra, v. 78, n. 9, 2000.

CAMPOS, V. P. *et al.* Monitoramento Atmosférico Passivo de SO_2, NO_2 e O_3 em Áreas Urbanas e de Influência Industrial como Prática de Química Ambiental para Alunos de Graduação*.* **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p.872-875, 2006.

CETESB. Qualar. Disponível em:< http://ar.cetesb.sp.gov.br/qualar/>. Acesso em: 26 mai. 2016.

CHUNLONG, Z. **Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis.**John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2007.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989 - Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – **Diário Oficial da União**, 25 agosto 1989. Seção 1, p. 14713-14714.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990- Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR*.* **DiárioOficial da União**, 22 agosto 1990. Seção 1, p. 15937-15939.

DALY, A.; ZANNETTI, P.An Introduction to Air Pollution – Definitions, Classifications, and History.In: ZANNETTI, P.; Al-Ajmi, D.; Al-Rashied, S. Fremont, CA: The EnviroComp Institute, 2007.

DENATRAN. Frota de Veículos. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/237-frota-veiculos>. Acesso em: 26 mai. 2017

EPA. NAAQS Table. 1990. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>. Acesso em: 31 out. 2016.

EUROPEAN COMMISSION. Environment - Air Quality Standards. 2016. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>. Acesso em: 28 abr. 2017.

FISCH, G.; MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. Uma Revisão Geral Sobre o Clima da Amazônia. **Acta Amazonica**, v. 28, n. 2, p.101-126,1998.

FREITAS, C. U. *et al.* Poluição do ar em cidades brasileiras: selecionando indicadores de impacto na saúde para fins de vigilância. **Epidemiol. Serv. Saúde**, Brasília, v. 22, n. 3, p. 445-454, 2013.

GLASIUS, M. *et al.* Sources to Formic Acid Studied by Carbon Isotopic Analysis and Air Mass Characterization. **Atmos. Environ.** v. 34, p. 2471–2479, 2000.

GODOI, R. H. M. *et al.* Indoor Air Quality Assessment of Elementary Schools in Curitiba, Brazil.**Water, Air & Soil Pollution**: Focus, v. 9, n.3-4, p. 171-177, 2009.

GOVERNO DO AMAZONAS. Dados. 2010. Disponível em:<http://www.amazonas.am.gov.br/o-amazonas/dados/>. Acesso em: 18 nov. 2016.

IAP. Boletins da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Curitiba. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1076>. Acesso em 31 mai. 2017.

IARC. Classifications. List of Classifications – volumes 1-117. 2016. Disponível em:<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php>. Acesso em: 17 nov. 2016.

IBGE. Áreas Especiais. Cadastro de Municípios localizados na Amazônia Legal, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/geografia/amazonialegal.shtm>.Acesso em: 18 nov. 2016.

IBGE. Cidades: Manaus. Infográficos: Evolução populacional e pirâmide etária. 2016a. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br/painel/populacao.php?lang=&codmun=130260&search=%7Cmanaus>. Acesso em: 18 jun 2017.

IBGE. Estimativas da População Residente no Brasil e Unidades da Federação com Data de Referência em 1º de Julho de 2016. 2016b. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2016/estimativa_dou_2016_20160913.pdf>. Acessoem: 18 nov. 2016.

INMETRO. Orientação Sobre Vaidação de Métodos Analíticos: documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008. Rev. 05. Ago., 2016.

INPE. Banco de Dados de Queimadas. Disponível em: <https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas/ INPE>. Acesso em 01 jun. 2017.

KESSELMEIER, J. & STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. **J. Atmos. Chem.,** v. 33, p. 23–88, 1998.

KESSELMEIER, J. Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOCs) between plants and the atmosphere: a compilation of field and laboratory studies. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 39, p. 219–233, 2000.

LIMA, W. de P. As Florestas e a Poluição do Ar. **IPEF – Sér. Téc.**, v. 1, n 1, p. 1–41, 1980.

LISBOA, H. M.; KAWANO, M. Monitoramento de poluentes atmosféricos. In:____. **Controle da poluição atmosférica.** Montreal, 2007. Cap. IV. p. 02-70.
NOGUEIRA, A. C. F.; SANSON, F.; PESSOA, K. A Expansão Urbana e Demográfica de Manaus e seus Impactos Ambientais. In: XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópilis: INPE, 2007, p.5427-5434.

MARINHO, N. da S. Mapeamento da Distribuição de Dióxido de Nitrogênio na Cidade de Manaus. 130f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2007.

MASS DEP (Department of Environmental Protection of Massachusetts).Health & Environmental Effects of Air Pollution. 2017. Disponívelem: <http://www.mass.gov/eea/docs/dep/air/aq/health-and-env-effects-air-pollutions.pdf>. Acesso em: 23 mai. 2017.

MEDEIROS, A. Efeitos da Mudança de Combustíveis das Usinas Termoelétricas de Manaus na Qualidade do Ar. 45f. Projeto de Tese – Pós-graduação em Clima e Ambiente, Instituto
Nacional de Pesquisa da Amazônia, Manaus, 2015.

MEDEIROS, A. *et al.* Effects of Fuel Switching on Air Quality in a Tropical Environment.Harvard University, 2015.

NOAA.Air Resources Laboratory.HYSPLIT Model. 2017. Disponível em: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php.>. Acesso em: 01 jun. 2017

NOGUEIRA, A. C. F.; SANSON, F.; PESSOA, K. A Expansão Urbana e Demográfica de Manaus e seus Impactos Ambientais. In: XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópilis: INPE, 2007, p.5427-5434.

PARALOVO, S. L. Quanificação de Poluentes Gasosos na Floresta Amazônica, na Área Peri-Urbana de Manacapuru, AM e na Cidade de Manaus, AM. 89f. Trabalho de Graduação (Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

PEDROSO, A. N. V. **Poluentes Atmosféricos & Plantas Bioindicadores.**17 f. Monografia (Pós-graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente) – jInstituto de Botânica, Jardim Botânico de São Paulo, 2007.

PHALEN, Robert F. **Introduction to Air Pollution Science:** a public health perspective. USA: Jones & Barlett Learning, 2013.

POPE, C. A. *et al.* Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate airpollution: epidemiological evidence of general pathophysiological pathways ofdisease. **Circulation,** v. 109, p. 71–77, 2004.

RADIELLO.The Components of Radiello.2006a. Disponívelem: <http://www.radiello.com/english/comp_en.htm>. Acesso em: 18 jul. 2016.

RADIELLO. Manual.2006b. Disponível em: <http://www.radiello.com/english/Radiello%27s%20manual%2001-06.pdf>. Acessoem: 26 mai. 2017.

RADIELLO.Nitrogen and Sulfur Dioxides (NO_2 and SO_2). 2007. Disponível em: <http://www.radiello.com/english/no2_en.htm>. Acesso em 18 de julho de 2016.

RIBEIRO, Wagner C. **A Ordem Ambiental Internacional.** 2. ed. São Paulo: Contexto, 2008.

SANTANA, E. *et al.* **Padrões de Qualidade do Ar:** experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia. São Paulo: IEMA, 2012.

SKOOG, Douglas A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução de Marco Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

SPADARO, Augusto C. C. Cromatografia por Troca Iônica. In: COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO Pierina S. (Org.).**Fundamentos de Cromatografia.** Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006. p. 103-137.

STRANGER, M. *et al.* Analysis of Indoor Gaseous Formic and Acetic Acid, Using Radial Diffusive Samplers.2008. Disponível em: <http://www.radiello.com/articoli/Stranger.htm>. Acesso em: 13 set. 2016.

VESILIND P. A.; MORGAN, S. M. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2011.

WHO.**Environmental Health Criteria 167: Acetaldehyde.** Genebra: International Programme on Chemical Safety, 1995.

WHO.Air Quality Guidelines for Europe.**WHO Regional Publications**.European Series, 2.ed. Copenhagen, n. 9, 2000.

WHO.**Air Quality Guidelines:** Global Update 2005. Summary of risk assessment**.**SI: WHO press, 2006.

APÊNDICE 1 – TABELAS DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PARA CADA GÁS DE INTERESSE

Concentrações de NO_2 e O_3 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca

		Período de Amostragem			
Concentração ($\mu g\ m^{-3}$)	Local de Amostragem	08 a 15 de agosto de 2015	19 a 26 de setembro de 2015	24 a 31 de outubro de 2015	28 de novembro a 05 de dezembro
NO_2	Canaã	23 ± 0,07	21 ± 0,02	25 ± 0,02	29 ± 0,03
	Cidade Nova	12 ±0,004	8,2 ± 0,002	17 ± 0,006	15 ± 0,001
	UEA	18 ±0,006	17 ± 0,009	24 ± 0,01	19 ± 0,006
	Ponta Negra	14 ± 0,01	13 ± 0,007	20 ± 0,004	12 ± 0,009
O_3*	Canaã	15	19	19	16
	Cidade Nova	9,1	13	23	5,7
	UEA	20	24	22	1,4
	Ponta Negra	21	27	27	11

Fonte: A autora, 2017.

*Não é possível calcular os desvios padrão para as amostras de O_3, pois o volume extraído durante o processo de análise não permite fazer réplicas de cada amostra.

Concentrações de NO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Chuva (Amostragem Feita em Duplicata)

		Período de Amostragem	
Concentração ($\mu g\ m^{-3}$)	Local de Amostragem	19 a 26 de março de 2016	16 a 23 de abril de 2016
NO_2	Canaã	11 ± 0,01	13 ± 0,02
		11 ± 0,009	13 ± 0,004
	UEA	16 ± 0,002	16 ± 0,003
		23 ± 0,01	15 ± 0,01
	Ponta Negra	6,6 ± 0,001	8,9 ± 0,2
		7,5 ± 0,002	15 ± 0,003

Fonte: A autora, 2017.

Concentrações de SO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca

		Período de Amostragem			
Concentração ($\mu g\ m^{-3}$)	Local de Amostragem	08 a 15 de agosto de 2015	19 a 26 de setembro de 2015	24 a 31 de outubro de 2015	28 de novembro a 05 de dezembro
SO_2	Canaã	0,4 ± 0,001	0,3 ± 0,002	1,1 ± 0,01	0,5 ± 0,003
	Cidade Nova	1,1 ± 0,001	0,2 ± 0,002	0,1 ± 0,003	0,8 ± 0,01
	UEA	0,1 ± 0,001	0,1 ± 0,002	0,2 ± 0,001	0,5 ± 0,02
	Ponta Negra	< LQ*	0,3 ± 0,003	0,1 ± 0,002	0,09 ± 0,0004

Fonte: A autora, 2017.

*Abaixo do limite de quantificação: 0,07 $\mu g\ m^{-3}$.

Concentrações de SO_2 nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Chuva (Amostragem Feita em Duplicata)

		Período de Amostragem	
Concentração (µg m^{-3})	Local de Amostragem	19 a 26 de março de 2016	16 a 23 de abril de 2016
NO_2	Canaã	0,07 ± 0,01	< LQ
		0,1 ± 0,005	< LQ
	UEA	< LQ*	0,09 ± 0,001
		0,6 ± 0,03	< LQ
	Ponta Negra	0,1 ± 0,001	0,1 ± 0,005
		0,2 ± 0,002	0,4 ± 0,001

Fonte: A autora, 2017.
* Abaixo do limite de quantificação: 0,07 µg m^{-3}.

Concentrações de HAc e HFor nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Seca

		Período de Amostragem			
Concentração (µg m^{-3})	Local de Amostragem	08 a 15 de agosto de 2015	19 a 26 de setembro de 2015	24 a 31 de outubro de 2015	28 de novembro a 05 de dezembro
HAc	Canaã	55 ± 0,1	10 ± 0,03	5,3 ± 0,03	37 ± 0,01
	Cidade Nova	206 ± 0,4	16 ± 0,1	7,7 ± 0,02	11 ± 0,02
	UEA	9,3 ± 0,04	10 ± 0,005	88 ± 0,9	14 ± 0,04
	Ponta Negra	16 ± 0,01	9,6 ± 0,02	28 ± 0,07	23 ± 0,06
HFor	Canaã	17 ± 0,08	14 ± 0,06	11 ± 0,05	22 ± 0,06
	Cidade Nova	38 ± 0,07	18 ± 0,03	7,6 ± 0,01	18 ± 0,02
	UEA	6,0 ± 0,07	14 ± 0,02	21 ± 0,005	21 ± 0,02
	Ponta Negra	13 ±0,001	14 ± 0,005	25 ± 0,01	16 ± 0,03

Fonte: A autora, 2017.

Concentrações de de HAc e HFor nos Pontos de Amostragem em Manaus - AM Durante a Estação de Chuva (Amostragem Feita em Duplicata)

		Período de Amostragem	
Concentração (µg m^{-3})	Local de Amostragem	19 a 26 de março de 2016	16 a 23 de abril de 2016
HAc	Canaã	13 ± 0,02	< LQ*
		5,8 ± 0,01	0,8 ± 0,006
	UEA	1,3 ± 0,003	2,8 ± 0,007
		7,2 ± 0,008	2,0 ± 0,001
	Ponta Negra	16 ± 0,02	4,3 ± 0,06
		23 ± 0,06	4,3 ± 0,03
HFor	Canaã	14 ± 0,01	< LQ
		18 ± 0,02	< LQ
	UEA	< LQ	< LQ
		8,9 ± 0,03	< LQ
	Ponta Negra	3,2 ± 0,009	6,7 ± 0,4
		10 ± 0,03	6,8 ± 0,02

Fonte: A autora, 2017.
*Abaixo do limite de quantificação: 0,02 µg m^{-3} para HAc e 0,02 µg m^{-3} para HFor.

APÊNDICE 2 – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO E DETECÇÃO

O limite de quantificação (LQ) corresponde ao padrão de calibração de menor concentração detectada pela técnica, sendo testada sua averiguação por meio de réplicas com a mesma concentração para verificar se a tendência e a precisão conseguidas eram satisfatórias. Já o limite de detecção foi calculado a partir do LQ por meio da equação LD = LQ / 3,3 (INMETRO, 2016).

Gás	**Limite de Quantificação (µg m^{-3})**
HAc	0,02
HFor	0,02
SO_2	0,07
NO_2	0,06
O_3	0,007

INMETRO, 2016. Elaborado pela autora, 2017.

Gás	**Limite de Detecção (µg m^{-3})**
HAc	0,005
HFor	0,006
SO_2	0,02
NO_2	0,02
O_3	0,002

INMETRO, 2016. Elaborado pela autora, 2017.