



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ERICKSON OLIVEIRA DOS SANTOS

**INDICADORES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NO MP<sub>2,5</sub> RURAL E  
URBANO NA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS**

MANAUS  
2019

ERICKSON OLIVEIRA DOS SANTOS

**INDICADORES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NO MP<sub>2,5</sub> RURAL E URBANO NA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS**

Defesa de Tese apresentada à Coordenação do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do Título de Doutor.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristine de Mello Dias Machado

MANAUS 2019

### Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados  
fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Erickson Oliveira dos

S586s Indicadores de poluição atmosférica no MP<sub>2,5</sub> rural e urbano na região  
metropolitana de Manaus/ Erickson Oliveira dos Santos. Manaus, 2019.  
125f. il. color

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Cristine de Mello Dias Machado

Tese (Doutorado em Química)– Universidade Federal do Amazonas.

1. Material Particulado Atmosférico Fino (MP<sub>2,5</sub>). 2. HPA, BaP,  
Sulfato, Nitrato, Levoglucosano, WSOC, WIOC, OC/EC. 3. Queima  
de biomassa. 4. Região Metropolitana de Manaus. 5. Transporte de  
MP<sub>2,5</sub>. I. Machado, Cristine de Mello Dias. II. Título.

## DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha querida, amada, alegre e linda esposa, por todo suporte físico e mental, sendo a pessoa principal na motivação, frente aos grandes desafios e dificuldades, sou eternamente grato por sua enorme paciência em entender os momentos que tivemos de sacrificar para conclusão deste estudo. Ana Claudia esse estudo foi finalizado porque você esteve sempre ao meu lado, você é o amor da minha vida, Te amo. Do seu eterno e apaixonado esposo Erickson Oliveira

## **AGRADECIMENTO**

A Deus, pois, toda honra e glória seja dada a Ele, pois nada nesse mundo acontece sem seu consentimento, tudo que sou e tenho é graça a Ele.

A minha esposa Ana Claudia, pelo seu amor e por estar todo momento ao meu lado, na alegria e na tristeza, no calor e no frio, na saúde e na doença, no pouco e no muito. Te amo

A minha mãe Maria de Fátima por todo seu amor materno

Ao meu irmão Fábio e sua família

Ao meu Pai por ter me gerado, e estendo a todos os meus familiares

Ao meu sogro Francisco e a minha sogra Deuza pelos seus carinhos e atenção.

A mentora, orientadora e disciplinadora prof Dr Cristine pela enorme paciência e competência ao lapidar um pesquisador.

A amiga e companheira de pesquisa Karenn Silveira, e Luana Monteiro por todo suporte e momentos de alegria e tristeza no ambiente de trabalho.

A Capes e o CNPq por todo suporte financeiro

A FAPEAM e GOAMZON pelo suporte físico

A Central Analítica da UFAM por todo suporte físico

Ao LABCG da Central Analítica da UFAM,

Ao projeto Rede CTPetro -FINEP

A Universidade Estadual da Carolina do Norte por ter me aceito como aluno de intercâmbio.

Ao professor Jason Surratt, por abrir as portas do seu laboratório e grupo de pesquisa.

Ao Yuzhi e todos os alunos do laboratório do professor Jason pela ajuda.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte deste estudo como: Karenn Silveira, Luana Monteiro, José Lozanno, Luana Anton, Emanuelle, Julie, Marcos, Igor e etc,

## **Epígrafe**

Porque Deus tanto amou o mundo que deu o seu Filho Unigênito, para que todo o que nele crer não pereça, mas tenha a vida eterna. Pois Deus enviou o seu filho ao mundo não para condenar o mundo, mas para que este fosse salvo por meio dele.

Bíblia Sagrada, João 3:16-17.

## RESUMO

Os processos de combustão de biomassa e de combustíveis fósseis são uma das principais causas para o aumento da concentração de partículas suspensas na atmosfera, bem como de alguns compostos químicos tóxicos. A exposição às concentrações elevadas de partículas finas (MP<sub>2,5</sub>) pode causar ou agravar problemas respiratórios devido à sua capacidade de chegar até os alvéolos pulmonares, resultando em doenças como asma, pneumonia, arritmias cardíacas etc. Dependendo da concentração de alguns compostos químicos no MP<sub>2,5</sub>, por exemplo, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), a partícula pode ser mutagênica e carcinogênica ao ser humano. A cidade de Manaus e a área ao seu entorno possuem fontes potenciais desses compostos para atmosfera, porém, pouco se sabe sobre os níveis de MP<sub>2,5</sub> e sua composição química na região metropolitana dessa cidade. Dessa forma, este trabalho avaliou o MP<sub>2,5</sub> e as concentrações de HPAs, levoglucosano (Lev), carbono orgânico (CO), carbono orgânico solúvel em água (COSA), carbono elementar (CE), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), em uma área rural (Manacapuru/AM) e em uma área urbana (Manaus/AM) nos anos de 2015 e 2016, respectivamente. As maiores concentrações de MP<sub>2,5</sub> foram observadas no período seco do ano de 2015, atribuídas principalmente à queima de biomassa. Dentre os HPAs, o naftaleno (NAP) foi detectado principalmente no período chuvoso, e os HPAs de 5 e 6 anéis estiveram em maior concentração no MP<sub>2,5</sub>. O benzo[*a*]pireno (BaP), considerado cancerígeno e mutagênico ao homem, foi detectado exclusivamente em período de intensa queima de biomassa que ocorreu em 2015, porém seus valores estiveram abaixo do limite estipulado por agências reguladoras internacionais. Nesse período, foram observadas também na área rural as maiores concentrações de Lev, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO, COSA e CE. Esses dados indicam forte influência antrópica na área rural com a contribuição adicional do deslocamento da pluma de poluição da área urbana de Manaus e das queimadas na região metropolitana de Manaus. A concentração de MP<sub>2,5</sub> e de seus compostos, na área urbana da cidade em 2016, foram menores que as determinadas na área rural, com exceção de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, visto que estes são oriundos principalmente da emissão veicular. Os resultados deste trabalho indicam que a queima de biomassa e emissão veicular são as principais fontes de MP<sub>2,5</sub> para a atmosfera da região metropolitana de Manaus, podendo atingir níveis superiores aos recomendados pelas agências reguladoras internacionais e causar danos ao ambiente e à saúde da população.

**Palavras-chave:** MP<sub>2,5</sub>, HPA, queima de biomassa, emissão veicular, BaP, transporte MP<sub>2,5</sub>

## ABSTRACT

Biomass burning and fossil fuels combustion are the main causes of increasing particulate matter concentration in the atmosphere, as well as some toxic chemical compounds. The exposure to high concentrations of fine particles ( $PM_{2.5}$ ) can cause respiratory problems due to their ability to reach the pulmonary alveoli, resulting in diseases such as asthma, pneumonia, cardiac arrhythmias, etc. Depending on the concentration of some chemical compounds in  $PM_{2.5}$ , for example, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), the particle can be mutagenic and carcinogenic to humans. The city of Manaus and its surroundings have potential sources of these compounds to the atmosphere, but few are known about  $PM_{2.5}$  levels and their chemical composition in the metropolitan region of Manaus. Thus, this work evaluated  $PM_{2.5}$  and concentrations of PAHs, levoglucosan (Lev), organic carbon (OC), water-soluble organic carbon (WSOC), elemental carbon (EC), nitrate ( $NO_3^-$ ) and sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) in a rural area (Manacapuru-AM) and an urban area (Manaus – AM) in 2015 and 2016. The maximum concentrations of  $PM_{2.5}$  were observed in the dry period of 2015, which was attributed mainly to biomass burning. Benzo[*a*]pyrene (BaP), which is considered as carcinogenic and mutagenic to humans, was detected exclusively during the period of intense biomass burning in 2015, but its concentrations values were below the limit stipulated by the regulatory agencies. In this period, the highest concentrations of Lev,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , OC, WSOC, and EC were obtained. These data shown the anthropic influence in the rural region and an additional displacement of the plume of pollution from Manaus urban area and the fires in the metropolitan region of Manaus. The concentration of  $PM_{2.5}$  and its compounds in the urban area of the city in 2016 were lower than those determined in the rural area, except for  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , since these are originated mainly from the vehicular emission. This work indicates that biomass burning and vehicular emission are the main sources of  $PM_{2.5}$  to the atmosphere of the metropolitan region of Manaus, reaching levels higher than those recommended by the international regulatory agencies and can cause damages to the environment and the health of the population.

Keywords:  $PM_{2.5}$ , PAH, biomass burning, vehicular emission, BaP, transport of  $PM_{2.5}$ , urban plume



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de formação de partícula por meio da oxidação de gases orgânicos e/ou inorgânicos.....	21
Figura 2- Fórmulas estruturais dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados prioritários para análise em amostras ambientais .....	24
Figura 3- Mecanismo de excreção do BaP, através de epoxidação e reações de conjugação, com produto final, um tetrol (IV), e aduto (V) ligado ao DNA que pode iniciar um processo de tumoração.....	27
Figura 4- Região metropolitana de Manaus conforme a lei complementar nº 59 de 27 de dezembro de 2007.....	36
Figura 5- Porcentagem da frota veicular da cidade de Manacapuru em 2015 (14.112 veículos) e Manaus 2016 (668.715 veículos) .....	37
Figura 6- Mapa mundial da classificação climática conforme Köppen .....	39
Figura 7- Média mensal de pluviosidade e média mensal da temperatura em Manaus	40
Figura 8- Média mensal de pluviosidade e média anual da temperatura em Manacapuru .....	40
Figura 9- Localização dos pontos de coletas na área rural (losango amarelo) e urbana (triângulo amarelo) da RMM. A) Visão com o ponto de coleta na área urbana e rural, e suas principais fontes estacionaria, em círculos laranjas algumas das olarias presentes entre a cidade de Manaus e o ponto T3, e em círculos vermelhos as termoelétricas presente na área RMM, em grande parte localizada na área urbana de Manaus. B) Ponto localizado na área urbana da RMM nas proximidades de avenidas com alto fluxo de veículos, no aglomerado de residências, comercio e indústrias. C) Ponto localizado na área rural da RMM em uma fazenda com área de pastagem, e poucas arvores ao redor. ....	45
Figura 10- Cromatograma com os íons primários dos 16 HPAs que foram analisados nas amostras de MP <sub>2,5</sub> coletados na região metropolitana de Manaus. Em destaque os íons de maior peso molecular (5 e 6 anéis), por apresentarem baixo sinal de intensidade, comparados os de menor peso molecular (2 a 4 anéis).....	52
Figura 11- Cromatograma da amostra de 14/09/2015 em Manacapuru. A) MIS- <i>m/z</i> 204 , B) CIT. O tempo de retenção do levoglucosano é 40,239 minutos.....	53
Figura 12- Gráfico do analisador termo ótico de carbono de material particulado atmosférico. Termograma, em linha vermelha são dados da rampa de aquecimento em 3 etapas,	

a 1º fase é análise carbono orgânico (CO), a 2º é análise de carbono elementar (CE) em atmosfera mais oxidativa, e a 3º análise é a calibração do equipamento. Área em verde são os dados de intensidade do sinal do CH <sub>4</sub> proveniente da degradação de todo CO <sub>2</sub> fornecido pelo aquecimento do carbono na amostra .....	55
Figura 13- Concentração de MP <sub>2,5</sub> na zona rural da RMM nos períodos seco e chuvoso de 2015, limite diário OMS e CONAMA 491. ....	59
Figura 14- Concentração dos HPAs detectados no MP <sub>2,5</sub> na área rural da RMM durante o período chuvoso e seco de 2015. Em destaque no gráfico de pizza do dia 22/09/2014, dia com a maior concentração dos HPAs, sendo que 97% da concentração foi dos HPAs de maior peso molecular, dia este também com a maior concentração do BaP. ....	61
Figura 15- Distribuição dos HPAs detectados presente no MP <sub>2,5</sub> na área rural da RMM de acordo os números de anéis. Os HPAs de 2 e 3 anéis estiveram em maior proporção no período chuvoso, e os 6 e 5 anéis no período seco, principalmente nos meses de setembro a outubro.....	62
Figura 16- Gráfico de caixa dos HPAs presente no MP <sub>2,5</sub> coletado na área rural da RMM em 2015, no período chuvoso e seco.....	63
Figura 17- Concentração de levoglucosano em MP <sub>2,5</sub> coletados na área rural da RMM no período seco e chuvoso de 2015.....	64
Figura 18- Concentração dos carbonos orgânicos presente no MP <sub>2,5</sub> coletados na área rural de Manacapuru em 2015 .....	66
Figura 19- Concentrações de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> nas amostras de MP <sub>2,5</sub> da área rural de Manacapuru no período seco de 2015 .....	68
Figura 20- Dados de correlação entre HPAT e o Lev e o SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> presente nas amostras de MP <sub>2,5</sub> coletadas no período seco de 2015 na área rural de Manacapuru .....	70
Figura 21-Focos de queimada na Região Metropolitana de Manaus no ano de 2015. Região metropolitana de Manaus área cinza, focos de queimadas em amarelo, trajetória reversa em linhas tracejadas. Período de intensa queima de biomassa (14/09 a 08/10) A e B. Período com menor quantidade de queima de biomassa (19/10 a 16/12). Cidades da região metropolitana de Manaus: 1- Novo Airão, 2-Manacapuru, 3-Manaquiri, 4-Iranduba, 5-Presidente Figueiredo, 6-Manaus, 7-Careiro, 8-Autazes, 9-Careiro da Várzea, 10-Rio Preto da Eva, 11-Itacoatiara, 12-Itapiranga, 13-Silves.....	73
Figura 22- Concentração de MP <sub>2,5</sub> no período chuvoso e seco de 2016 na cidade de Manaus .....	75

Figura 23- Concentrações dos HPAs presente no MP <sub>2,5</sub> , em áreas veiculares, na cidade de Manaus no período chuvoso e seco. ....	76
Figura 24- Perfil dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no MP <sub>2,5</sub> coletados na área urbana da RMM em 2016 no período chuvoso e seco.....	81
Figura 25- Concentração de levoglucosano no MP <sub>2,5</sub> coletado na área urbana da RMM coletados em 2016, no período chuvoso e seco.....	86
Figura 26- Focos de queimadas nos municípios da região metropolitana de Manaus no ano de 2015 e de 2016.....	86
Figura 27- Concentração de CO, CE e COSA no período seco de 2016 em amostras MP <sub>2,5</sub> coletadas na área urbana da RMM.....	89
Figura 28-Concentração dos íons solúveis em água, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> presente no MP <sub>2,5</sub> coletados em 2016 na zona urbana de Manaus.....	92
Figura 29- Perfil químico do MP <sub>2,5</sub> , média das porcentagem das substancias presente no MP <sub>2,5</sub> nos períodos seco de 2016 em Manaus (A, MP <sub>2,5</sub> = 15,49±6,26 µg m <sup>-3</sup> ), e 2015 no T3 em Manacapuru (B, MP <sub>2,5</sub> = 38,35±16,89 µg m <sup>-3</sup> ). Focos de queimadas na RMM nas proximidades do ponto na zona rural e na zona urbana nos dias de coleta do período seco de 2016 (C) e 2015 (D).....	95
Figura 30- Análise hierarquia dos compostos químicos analisados no MP <sub>2,5</sub> da região metropolitana de Manaus em 2015 e 2016. Zona de corte realizada em 12 região em que a distância teve um a crescente abrupta, portanto, todos agrupamentos acima desta linha foram desconsiderados.....	98
Figura 31- Valores de TEQ para as amostras coletadas na área rural da RMM durante o período seco de 2015.....	100
Figura 32- Fluxograma da determinação da concentração de MP <sub>2,5</sub> .....	121
Figura 33- Fluxograma do tratamento da amostra para determinação da concentração de HPA presente no MP <sub>2,5</sub> .....	121
Figura 34- Fluxograma do processo para determinação da concentração de levoglucosano presente no MP <sub>2,5</sub> .....	122
Figura 35- Fluxograma do processo de determinação dos íons sulfato e nitrato, e do carbono orgânico solúvel em água presente no MP <sub>2,5</sub> .....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Padrões internacionais de qualidade do ar referente ao MP <sub>2,5</sub> .....	23
Tabela 2- Nomenclatura, siglas, quantidade de anéis, pressão de vapor, e classificação de toxicidade conforme a IARC dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA para análise em amostras ambientais.....	25
Tabela 3- Informações sobre os dados de quantificação dos HPAs por CG/EM .....	51
Tabela 4- Estatística descritiva dos HPAs coletados na área rural da região metropolitana de Manaus nos períodos chuvoso e seco de 2015 .....	60
Tabela 5- Concentração do carbono orgânico presente em MP <sub>2,5</sub> coletado na área rural da RMM em 2015.....	65
Tabela 6- Concentrações de íons sulfato e nitrato em MP <sub>2,5</sub> coletados na área rural da RMM em 2015 .....	68
Tabela 7- Concentrações dos compostos analisados em MP <sub>2,5</sub> coletados na área rural de Manacapuru no período seco, e a concentrações dos compostos nos dias com intensa queima de biomassa no Amazonas em 2015 (continua) .....	71
Tabela 8- Estatística descritiva das concentrações de MP <sub>2,5</sub> e de HPAs nas amostras coletadas na área urbana da RMM em 2016.....	77
Tabela 9- Correlação de <i>Pearson</i> no período chuvoso dos HPAs nas amostras de MP <sub>2,5</sub> coletadas na área urbana de Manaus em 2016 (continua) .....	78
Tabela 10- Correlação de <i>Pearson</i> referente as amostras coletadas na área urbana da RMM durante o período seco de 2016 (continua).....	82
Tabela 11- Dados estatísticos de concentração de COSA, CO e CE no MP <sub>2,5</sub> coletados na área urbana de Manaus em 2016.....	88
Tabela 12- Estatística descritiva das concentrações de sulfato e nitrato presentes no MP <sub>2,5</sub> coletados no período seco de 2016 na área urbana da RMM.....	92
Tabela 13- Concentração dos compostos químicos coletados em 2015 e 2016 na RMM, em comparação dos níveis encontrados na Amazônia, e grandes metrópoles como São Paulo, Brasil e Beijing, china .....	97
Tabela 14- Limite de quantificação, detecção, coeficiente variação, coeficiente de correlação linear .....	120
Tabela 15- Estatística descritiva dos compostos químicos analisados no MP <sub>2,5</sub> na área rural da RMM em 2015 (continua).....	123

Tabela 16- Estatística descritiva das amostras de $MP_{2,5}$ coletadas na área urbana da RMM, em 2016 (continua) .....	125
--	-----

## LISTA DE ABREVIACES

MP	Material particulado atmosférico
MP <sub>2,5</sub>	Material particulado atmosférico fino
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ACE	Acenafteno
ACY	Acenaftileno
ANT	Antraceno
BaA	Benzo[ <i>a</i> ]antraceno
BaP	Benzo[ <i>a</i> ]pireno
BbF	Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno
BkF	Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno
BghiP	Benzo[ <i>ghi</i> ]perileno
CRY	Criseno
DbA	Diabenzo[ <i>ah</i> ]antraceno
PHE	Fenantreno
FLA	Fluoranteno
FLU	Fluoreno
IND	Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]pireno
NAP	Naftaleno
PYR	Pireno
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
Lev	Levogluocosano
CO	Carbono Orgânico
COSA	Carbono Orgânico solúvel em gua
CE	Carbono Elementar
COP	Carbono Orgânico Primário
COS	Carbono Orgânico Secundário
COIA	Carbono Orgânico Insolúvel em gua
RMM	Região Metropolitana de Manaus

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) .....	24
<b>2.1.1</b>	<b>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e sua toxicidade</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera</b> .....	<b>27</b>
2.2	SULFATO E NITRATO: INDICADORES DE EMISSÃO VEICULAR.....	31
2.3	LEVOGLUCOSANO: INDICADOR DE QUEIMA DE BIOMASSA.....	32
2.4	CARBONO ORGÂNICO NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.....	33
2.5	REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS .....	35
2.6	CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA DO AMAZONAS .....	38
<b>2.6.1</b>	<b>El niño e seus efeitos no Amazonas</b> .....	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>42</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	42
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	42
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
4.1	COLETA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO .....	43
4.2	DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE MP <sub>2,5</sub> .....	46
4.3	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE MP <sub>2,5</sub> .....	46
<b>4.3.1</b>	<b>Extração e purificação para quantificação de HPA</b> .....	<b>46</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Extração para quantificação de levoglucosano</b> .....	<b>47</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Extração para quantificação de sulfato, nitrato e COSA</b> .....	<b>48</b>
4.4	DADOS METEOROLÓGICOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	48
4.5	QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS .....	49
<b>4.5.1</b>	<b>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</b> .....	<b>49</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Levoglucosano</b> .....	<b>52</b>
<b>4.5.3</b>	<b>Sulfato, nitrato e compostos orgânicos solúveis em água</b> .....	<b>53</b>
<b>4.5.4</b>	<b>Carbono Orgânico e Carbono Elementar</b> .....	<b>54</b>
4.6	NÍVEL DE TOXIDADE DO MP <sub>2,5</sub> CONSIDERANDO AS CONCENTRAÇÕES DE HPA .....	56
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>57</b>
5.1	ÁREA RURAL DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS .....	57
<b>5.1.1</b>	<b>Condições climáticas atípicas em 2015</b> .....	<b>57</b>

5.1.2	Concentrações de MP <sub>2,5</sub> na área rural da RMM .....	57
5.1.3	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no MP <sub>2,5</sub> na zona rural da RMM.....	59
5.1.4	Concentração de levoglucosano no MP <sub>2,5</sub> na área rural da RMM.....	63
5.1.5	Concentrações de carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE) e carbono orgânico solúvel em água no MP <sub>2,5</sub> na área rural da RMM .....	65
5.1.6	Concentração de íons sulfato e nitrato no MP <sub>2,5</sub> em Manacapuru .....	67
5.1.7	Correlação do HPAT com Lev, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> presente no MP <sub>2,5</sub> da área rural da RMM no período seco de 2015 .....	69
5.1.8	Estudo de caso .....	70
5.2	ÁREA URBANA DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS.....	74
5.2.1	Concentração de MP <sub>2,5</sub> na área urbana da RMM .....	74
5.2.2	Concentração de HPA no MP <sub>2,5</sub> na área urbana da RMM .....	75
5.2.3	Concentração de Levoglucosano presente no MP <sub>2,5</sub> na área urbana da RMM ....	85
5.2.4	Carbono orgânico, carbono orgânico solúvel em água e carbono elementar na área urbana da RMM .....	87
5.2.5	Concentração dos íons SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> presente no MP <sub>2,5</sub> coletados na área urbana da RMM .....	90
5.3	PERFIL QUÍMICO DO MP <sub>2,5</sub> NA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS....	93
5.4	ANÁLISE MULTIVARIADA DOS COMPOSTOS QUÍMICOS NO MP <sub>2,5</sub> .....	98
5.5	AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE TOXIDADE DO MP <sub>2,5</sub> A PARTIR DO HPA.....	99
6	CONCLUSÕES.....	101
7	REFERÊNCIAS .....	103
	APÊNDICE A .....	120



## 1 INTRODUÇÃO

O estado do Amazonas está situado na floresta amazônica, na região norte do Brasil. É o maior estado em extensão territorial com aproximadamente 1,5 milhões km<sup>2</sup>, porém com uma das menores taxas demográficas do Brasil (2,23 hab/km<sup>2</sup>). A população do Estado do Amazonas é de aproximadamente 3,4 milhões de habitantes, das quais a metade encontra-se em uma área territorial de 0,7%, na cidade de Manaus, a capital do Amazonas (IBGE, 2019).

O acesso ao estado do Amazonas ocorre principalmente por via área ou fluvial, sendo o transporte fluvial o mais utilizado para locomoção entre as maiorias dos municípios. Devido a vasta área territorial do Amazonas e sua localização, o sistema energético do Amazonas é composto por uma hidrelétrica e termoelétricas localizadas em pontos estratégicos. As termoelétricas estão concentradas principalmente na cidade de Manaus, com capacidade produtiva de 1466,9 MW distribuída entre as 11 termoelétricas (10 na cidade de Manaus e uma no município de Iranduba), que utilizam óleo diesel e gás natural como combustível. Em 2014 a geração de energia fornecida pelas usinas termoelétricas foi de 7020 GWh (MEDEIROS et al., 2017). O estado do Amazonas possui 62 municípios e poucos estão interligados a cidade de Manaus, maior centro urbano do estado. A união dos 13 municípios mais próximos de Manaus formam a Região Metropolitana de Manaus (RMM) (FNEM, 2019).

A região metropolitana de Manaus está em desenvolvimento constante, com crescimento da população, da quantidade de veículos e de indústrias. A emissão de poluentes para a atmosfera é consequência deste crescimento, podendo trazer problemas à saúde e ao meio ambiente, não somente onde foram emitidos, mas também nas suas proximidades devido ao seu deslocamento para outros municípios, estados ou países. Dentre esses poluentes destaca-se o material particulado atmosférico (MP) pela sua influência nos processos físicos e químicos que acontecem na atmosfera e por seus efeitos à saúde.

As partículas presentes na atmosfera que possuem diâmetro menor ou igual a 2,5 µm, são nomeadas material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>). Essas partículas podem ser primárias, quando emitidas diretamente para a atmosfera, ou secundárias quando são resultados de reações químicas e ou processos físicos de nucleação ou condensação gás-gás ou gás-partícula (FREITAS; SOLCI, 2009).

A emissão antrópica do MP<sub>2,5</sub> ocorre principalmente através de processos de combustão e de processos industriais (FREITAS; SOLCI, 2009). A combustão, quer seja através da queima de combustíveis fósseis e/ou queima de biomassa, fornece uma diversidade de compostos químicos para o MP<sub>2,5</sub>. Esta é a principal fonte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

(HPAs) para o  $MP_{2,5}$  (RUSHDI et al., 2014, SOUZA et al., 2014, LI et al., 2014, CALLÉN et al., 2011).

O  $MP_{2,5}$  em regiões metropolitanas tem composição diversa devido às diferentes fontes emissoras. Além de HPA, o  $MP_{2,5}$  possui íons solúveis em água, como sulfato e nitrato provenientes principalmente da emissão veicular, levoglucosano proveniente da queima de biomassa, entre outros compostos. O carbono orgânico faz parte de uma grande fração do  $MP_{2,5}$  nas regiões metropolitanas, do qual destaca-se o carbono orgânico solúvel em água, com diversas fontes de emissão, e o carbono elementar que é proveniente principalmente de combustão incompleta (KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013)

Tanto na área urbana quanto na área rural das cidades do estado do Amazonas a queima de biomassa e de lixo é uma atividade rotineira da população, principalmente durante a estação seca, sendo uma fonte local típica de MP para a atmosfera. Contudo, na área urbana da capital Manaus predominam as emissões veiculares, as atividades industriais e as termoeletricas que são atualmente a principal fonte de energia para a cidade. (ELETROBRAS, 2016; MEDEIROS et al., 2017). Além das fontes características nas cidades, alguns municípios do Amazonas possuem fontes específicas, como no caso dos municípios de Iranduba e Manacapuru, que possuem inúmeras fabricas de tijolo (olarias) que utilizam materiais diversos como fonte de energia nos fornos de aquecimento.

As características peculiares da cidade de Manaus e dos municípios que fazem parte da RMM, com uma crescente área urbana na maior floresta tropical do mundo e com desenvolvimento urbano acelerado, tornam esse ambiente com interesses relevantes para o estudo químico da sua atmosfera. As emissões naturais biogênicas somam-se ao aporte de compostos químicos oriundos de atividades antrópicas e do transporte atmosférico. Entretanto, pouco se sabe sobre a qualidade do ar e sobre os níveis dos poluentes na RMM, os efeitos das fontes antrópicas ao ambiente natural da floresta Amazônica. Para isso é necessário conhecer os níveis dos poluentes nessa atmosfera. Assim, este trabalho avaliou as concentrações de  $MP_{2,5}$ , hidrocarbonetos policíclicos aromáticos HPA, levoglucosano (Lev), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE) e carbono orgânico solúvel em água (COSA) presente no  $MP_{2,5}$  na área rural e na área urbana da Região Metropolitana de Manaus.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A atmosfera é uma camada gasosa de aproximadamente 120 km que envolve a terra. A atmosfera realiza uma importante função no bloqueio da maioria da radiação ultravioleta proveniente do Sol, moderando o clima e redistribuindo a água do ciclo hidrológico. Excluindo o vapor de água, quatro gases compreendem a maior parte da atmosfera próximo à superfície: nitrogênio ( $N_2$ , 78,08%), oxigênio ( $O_2$ , 20,95%), argônio (Ar, 0,93%) e dióxido de carbono ( $CO_2$ , 0,04%). Outros gases e partículas ocorrem em menores concentrações, mas são importantes para a manutenção dos ecossistemas e da vida na terra. Os dois principais gases atmosféricos importantes para o ser humano e outros organismos são o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e o oxigênio ( $O_2$ ). Durante a fotossíntese, plantas, algas e algumas bactérias usam o  $CO_2$  para produzir açúcares e outras moléculas orgânicas produzindo  $O_2$ . Durante a respiração celular, muitos organismos utilizam o  $O_2$  para quebrar moléculas para obter energia, liberando por sua vez  $CO_2$  (RAVEN; BERG; HASSENZAHN, 2008).

Poluição do ar consiste na presença de gases, líquidos e partículas em níveis altos suficientes para prejudicar o ser humano, outros organismos ou materiais. Entretanto, a poluição do ar pode vir de fontes naturais como os incêndios florestais, erupção vulcânica, ou de atividade humana que liberam vários tipos de substâncias para atmosfera contribuindo significativamente para poluição do ar (RAVEN; BERG; HASSENZAHN, 2008).

O material particulado atmosférico (MP) é definido como uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar. O tamanho das partículas atmosféricas compreende de 0,002  $\mu m$  até aproximadamente 100  $\mu m$ , abrangendo desde núcleos constituídos por moléculas agrupadas até gotículas de nuvens e partículas provenientes da litosfera, hidrosfera e biosfera. O MP pode ser dividido em material particulado atmosférico grosso, com diâmetro maior que 10  $\mu m$  ( $MP_{10}$ ), e material particulado atmosférico fino, com diâmetro menor que 2,5  $\mu m$  ( $MP_{2,5}$ ), podendo ser subdividido em partículas finas ( $0,1 < \varnothing < 2,5 \mu m$ ) e ultrafinas ( $\varnothing < 0,1 \mu m$ ) (SOUZA et al., 2010). O MP possui composição química diversa, dependendo da fonte ou do processo que a originou, logo, o material particulado possui compostos inorgânicos e/ou orgânicos em diferentes proporções. As partículas podem ser emitidas diretamente de suas fontes ou podem ser formadas por reações químicas na atmosfera sendo chamadas de partículas primárias e secundárias, respectivamente. (LENZI; FAVERO, 2009).

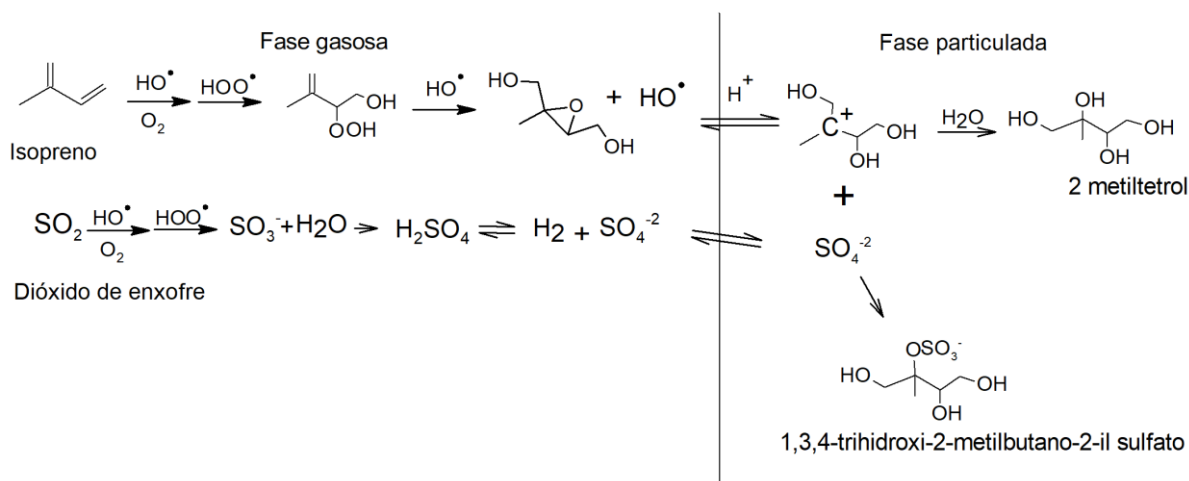
As partículas primárias se encontram na atmosfera da mesma forma como elas foram emitidas por processos físicos naturais como a ação do vento sobre o solo, erupções vulcânicas,

emissões biogênicas, ou por processos antrópicos como construção civil, queima de biomassa, emissão veicular e industrial, entre outros.

As partículas são chamadas secundárias a partir do momento em que ocorrem reação entre gases inorgânicos e ou orgânicos. Um exemplo de reações de gases inorgânicos que contribuem para formação de material particulado atmosférico são os gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  que são emitidos naturalmente e/ou por atividades antrópicas, principalmente o processo de combustão. Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  são os principais compostos derivados desses gases, e serão encontrados na partícula, principalmente oriunda de área urbana onde sua principal fonte será a emissão veicular (ALVES, 2005; YE; ABBATT; CHAN, 2017). A presença desses compostos na partícula podem contribuir para a alteração do pH da chuva, bem como na formação de compostos organosulfatos ou organonitratos ao reagirem com compostos orgânicos presentes na partícula (Figura 1) (KHEZRI et al., 2013; SLEZAKOVA et al., 2011; YE; ABBATT; CHAN, 2017).

Os gases orgânicos também atuam na formação de partículas na atmosfera. Por exemplo, a oxidação do gás isopreno (2-metilbut-1,3-dieno) é um dos principais mecanismos que ocorre em áreas tropicais. O isopreno é o composto orgânico volátil (COV) não metano mais abundante emitido naturalmente pelas plantas em florestas tropicais (500 a 750 Tg ano<sup>-1</sup>). Este é um exemplo de reação química de um gás orgânico que resultará na formação de partícula na atmosfera. O 2-metiltetrol é um dos derivados do isopreno encontrado na partícula, sendo proveniente de várias etapas de adição de íons hidroxila na molécula por meio de reações de oxidação e epoxidação através de reação com os radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HO}_2^\bullet$ , como mostrado na Figura 1 (CLAEYS et al., 2004b, 2004a; DE SÁ et al., 2017; PALM; JIMENEZ, 2018; SURRATT et al., 2006; ZHANG et al., 2018).

Figura 1- Esquema de formação de partícula por meio da oxidação de gases orgânicos e/ou inorgânicos



Fonte: adaptado de SURRETT et al., 2010.

Os compostos provenientes da oxidação de gases orgânicos fazem parte da fração de compostos orgânicos que são solúveis em água (COSA), que possuem radicais hidroxilas e cadeias curtas. A maior fração desses compostos está nas partículas com diâmetro menor que  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ). Os compostos orgânicos (CO) presentes no material particulado atmosférico representam uma fração expressiva de 30 a 35% da massa total (RAM; SARIN, 2011).

Considerando tanto a emissão primária quanto a secundária, os processos de combustão são as principais fontes de partículas para a atmosfera, na forma de fumaça, fuligem, e compostos orgânicos voláteis. Nesses processos podem-se enquadrar: as termoelétricas, os incineradores, fornos industriais, fogões residenciais e qualquer outro processo de combustão como por exemplo os motores à explosão e queimadas.

A definição de poluente atmosférico conforme o Conselho Nacional do Meio Ambiente foi estabelecida primeiramente em 1989 com a resolução N° 03, sendo esta revogada no ano seguinte com a resolução 05. Em 2018 a resolução n° 491 revogou as duas resoluções anteriores. A resolução n° 491 revisou e adicionou alguns parâmetros a serem monitorados no Brasil no intuito de verificar a qualidade do ar. Vale ressaltar a inclusão do parâmetro  $\text{MP}_{2,5}$  e seus limites aceitáveis, considerando como referência os valores guia de qualidade do ar recomendado pela Organização Mundial da Saúde - OMS em 2005 (CONAMA, 2018), Segue abaixo o art. 2° da resolução 491 que descreve a definição de poluentes atmosféricos e MP.

- 1- Art. 2° Para efeito desta resolução são adotadas as seguintes definições: I - poluente atmosférico: qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à

fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade; II - padrão de qualidade do ar: um dos instrumentos de gestão da qualidade do ar, determinado como valor de concentração de um poluente específico na atmosfera, associado a um intervalo de tempo de exposição, para que o meio ambiente e a saúde da população sejam preservados em relação aos riscos de danos causados pela poluição atmosférica; III - padrões de qualidade do ar intermediários - PI: padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas; IV - padrão de qualidade do ar final - PF: valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde – OMS em 2005; V - episódio crítico de poluição do ar: situação caracterizada pela presença de altas concentrações de poluentes na atmosfera em curto período de tempo, resultante da ocorrência de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos mesmos; VI - Plano de Controle de Emissões Atmosféricas: documento contendo abrangência, identificação de fontes de emissões atmosféricas, diretrizes e ações, com respectivos objetivos, metas e prazos de implementação, visando ao controle da poluição do ar no território estadual ou distrital, observando as estratégias estabelecidas no Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR; VII - Material Particulado MP10: partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fuligem, entre outros, com diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de 10 micrômetros; VIII - Material Particulado MP<sub>2,5</sub>: partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fuligem, entre outros, com diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de 2,5 micrômetros;

IX - Partículas Totais em Suspensão - PTS: partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fuligem, entre outros, com diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de 50 micrômetros; X - Índice de Qualidade do Ar - IQAR: valor utilizado para fins de comunicação e informação à população que relaciona as concentrações dos poluentes monitorados aos possíveis efeitos adversos à saúde.

Uma vez que a alta concentração de MP<sub>2,5</sub> na atmosfera pode ser prejudicial ao ser humano, a outros seres vivos e ao meio ambiente, agências internacionais como a Organização Mundial de Saúde (OMS -do inglês World Health Organization- WHO), Agência Europeia do

Ambiente (AEE- do inglês European Environment Agency- EEA), Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (APAEU- do inglês United States Environmental Protection Agency - USEPA) e o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estipularam valores de limites diários e anuais. A APAEU dividiu o valor de média anual em padrões primários e secundários. O padrão primário fornece proteção à saúde pública, incluindo a proteção da saúde de populações vulneráveis, como asmáticos, crianças e idosos. O padrão secundário fornece proteção ao bem-estar público, incluindo proteção contra a diminuição da visibilidade e danos a animais, plantações, vegetação e construções (US EPA, 1990),

Tabela 1).

Tabela 1- Padrões internacionais de qualidade do ar referente ao MP<sub>2,5</sub>

Órgão	Padrões	Concentração	Tempo de Exposição
OMS <sup>1</sup>	-	10 µg m <sup>-3</sup>	Média anual
	-	25 µg m <sup>-3</sup>	24 Horas
EEA <sup>2</sup>	-	25 µg m <sup>-3</sup>	Média Anual
US EPA <sup>3</sup>	Primário	12 µg m <sup>-3</sup>	Média Anual
	Secundário	15 µg m <sup>-3</sup>	Média Anual
	Primário e secundário	35 µg m <sup>-3</sup>	24 Horas
CONAMA 491 <sup>4</sup>	-	60 µg m <sup>-3</sup>	24 Horas
	-	20 µg m <sup>-3</sup>	Média Anual

Fonte: 1- (WHO, 2005); 2-(WHO-EEA, 2000); 3-(US EPA, 1990); 4-(CONAMA, 2018)

A fração fina do MP pode alcançar e se depositar na região traqueobrônquica, e a fração ultrafina no pulmão e nos alvéolos pulmonares dificultando a troca gasosa, e conseqüentemente causar algumas doenças, como asma, pneumonia e arritmias cardíacas bem como podem entrar no sistema circulatório (CALLÉN et al., 2011; SARIGIANNIS et al., 2015).

Evidências epidemiológicas mostram que existe forte ligação entre a exposição à MP<sub>2,5</sub> e a incidência e mortalidade por doenças respiratórias, incluindo câncer de pulmão. Embora a toxicidade de MP<sub>2,5</sub> possa ser resultado da ação direta do tamanho das partículas, os efeitos toxicológicos também estão relacionados aos compostos químicos presentes nas partículas, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), HPAs nitrogenados, metais e íons solúveis em água (LI et al., 2014).

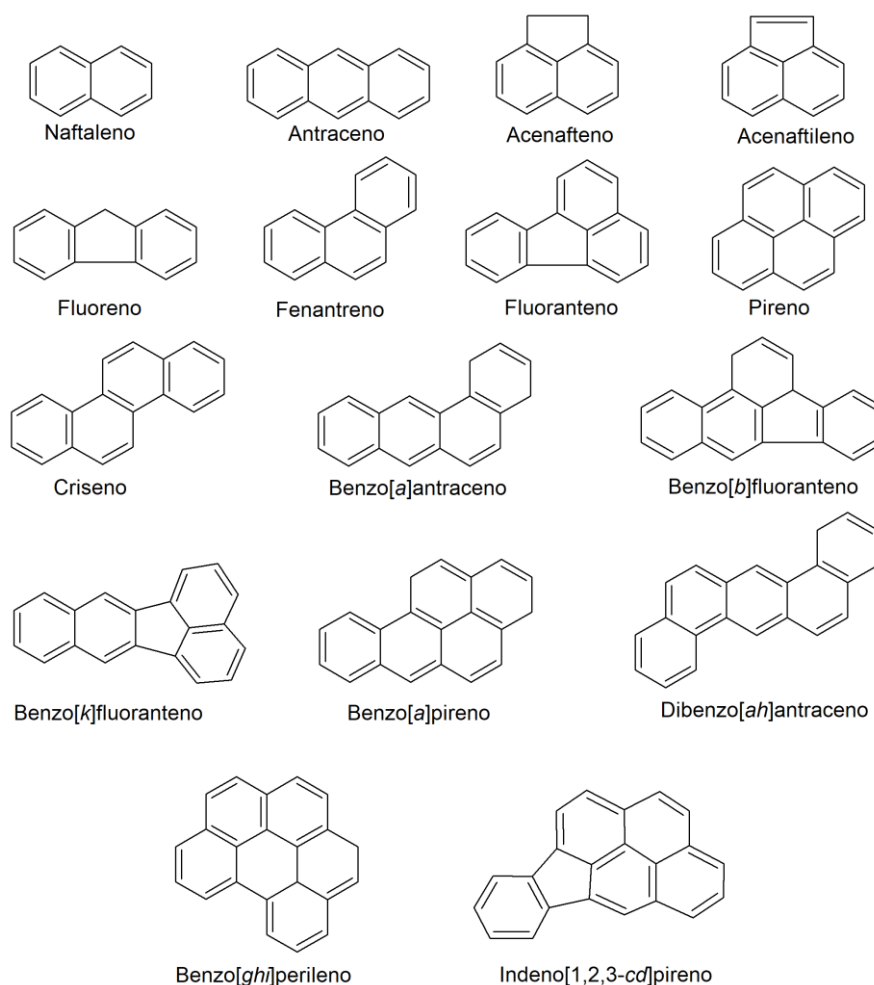
Uma pesquisa realizada na China demonstrou que 1,6% dos casos de câncer de pulmão são atribuídos a inalação de HPAs oriundos da poluição atmosférica (ZHANG et al., 2009). Estima-se que 300 mil mortes prematuras na China por ano são devido à poluição atmosférica. Em 2003 o governo chinês gastou 4% do PIB no tratamento de doenças ocasionadas pela poluição do ar. A emissão primária proveniente da queima de carvão foi a principal fonte de

HPA presente no MP<sub>2,5</sub> na China, contribuindo para o aumento na toxicidade do MP<sub>2,5</sub> (BANDOWE et al., 2014).

## 2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Em 1834, o químico alemão Eilhardt Mitscherlich sintetizou o benzeno através de aquecimento do ácido benzóico com óxido de cálcio. Utilizando medidas de densidade e de vapor, Mitscherlich mostrou ainda que o benzeno tinha fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Quando dois ou mais anéis de benzeno estão fundidos chama-se de benzenóides policíclicos ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), nesta estrutura dois ou mais anéis fenil compartilham dois ou mais átomos de carbono (SOLOMONS; FRYHLE, 2005; VOLLHARTDT; SCHORE, 2003) (Figura 2).

Figura 2- Fórmulas estruturais dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados prioritários para análise em amostras ambientais



Os HPAs são encontrados em todos os ambientes: ar, solo e água. A predominância de alguns compostos em determinado meio deve as suas características físicas e químicas, destacando-se a pressão de vapor como uma das principais. Os HPAs de 2 e 3 anéis por exemplo



estarão na atmosfera em maior concentração na fase de gasosa, por terem elevada pressão de vapor, enquanto que os HPAs com mais de 4 anéis serão encontrados majoritariamente na fase particulada, devido sua baixa pressão de vapor (Tabela 2) (KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013).

Os HPAs são substâncias estáveis, sendo dificilmente degradáveis, química ou biologicamente. Devido a isto, eles permanecem mais tempo no meio ambiente sendo, portanto, nomeados de poluentes orgânicos persistentes (POPs). Os HPAs além de serem POPs eles podem ser mutagênicos e carcinogênicos, sendo classificados pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (AIPC- do inglês International Agency for Research on Cancer- IARC) em: 1- Cancerígeno para humanos, 2A- provavelmente cancerígeno para humanos, 2B- possivelmente cancerígeno para humanos, 3 – não classificado como cancerígeno para humanos. Outra classificação é da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) que selecionou 16 HPAs no qual a quantificação química desses compostos são prioridades (Tabela 2).

Tabela 2- Nomenclatura, siglas, quantidade de anéis, pressão de vapor, e classificação de toxicidade conforme a IARC dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA para análise em amostras ambientais

HPA	Sigla	Anéis	Pressão de Vapor (25°C)	IARC	(USEPA)
Acenafteno	ACE	3	1,7	-	(P)
Acenaftileno	ACY	3	2,6	-	(P)
Antraceno	ANT	3	$5,9 \times 10^{-2}$	3	(P)
Benzo[ <i>a</i> ]antraceno	BaA	4	$3,8 \times 10^{-4}$	2A	(P)
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	BaP	5	$7,9 \times 10^{-6}$	1	(P)
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	BbF	5	$1,0 \times 10^{-54}$	2B	(P)
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranteno	BkF	5	$7,8 \times 10^{-6}$	2B	(P)
Benzo[ <i>ghi</i> ]perileno	BghiP	6	$4,6 \times 10^{-7}$	3	(P)
Criseno	CRY	4	$1,3 \times 10^{-5}$	3	(P)
Diabenzo[ <i>ah</i> ]antraceno	DbA	5	$9,5 \times 10^{-8}$	2 <sup>a</sup>	(P)
Fenantreno	PHE	3	0,1	3	(P)
Fluoranteno	FLA	4	$6,8 \times 10^{-3}$	3	(P)
Fluoreno	FLU	3	0,54	3	(P)
Indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]pireno	IND	6	$6,6 \times 10^{-7}$	2B	(P)
Naftaleno	NAP	2	38	2B	(P)
Pireno	PYR	4	$4,2 \times 10^{-3}$	3	(P)

Legenda: P – prioritário

Fonte: (LERDA, 2010)

### 2.1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e sua toxicidade

O efeito tóxico do material particulado atmosférico contendo HPAs é principalmente atribuído à absorção desses compostos, que podem ficar retidos por muito tempo no organismo humano devido à sua alta lipofilicidade. Após o ser humano ser exposto aos HPAs por meio da

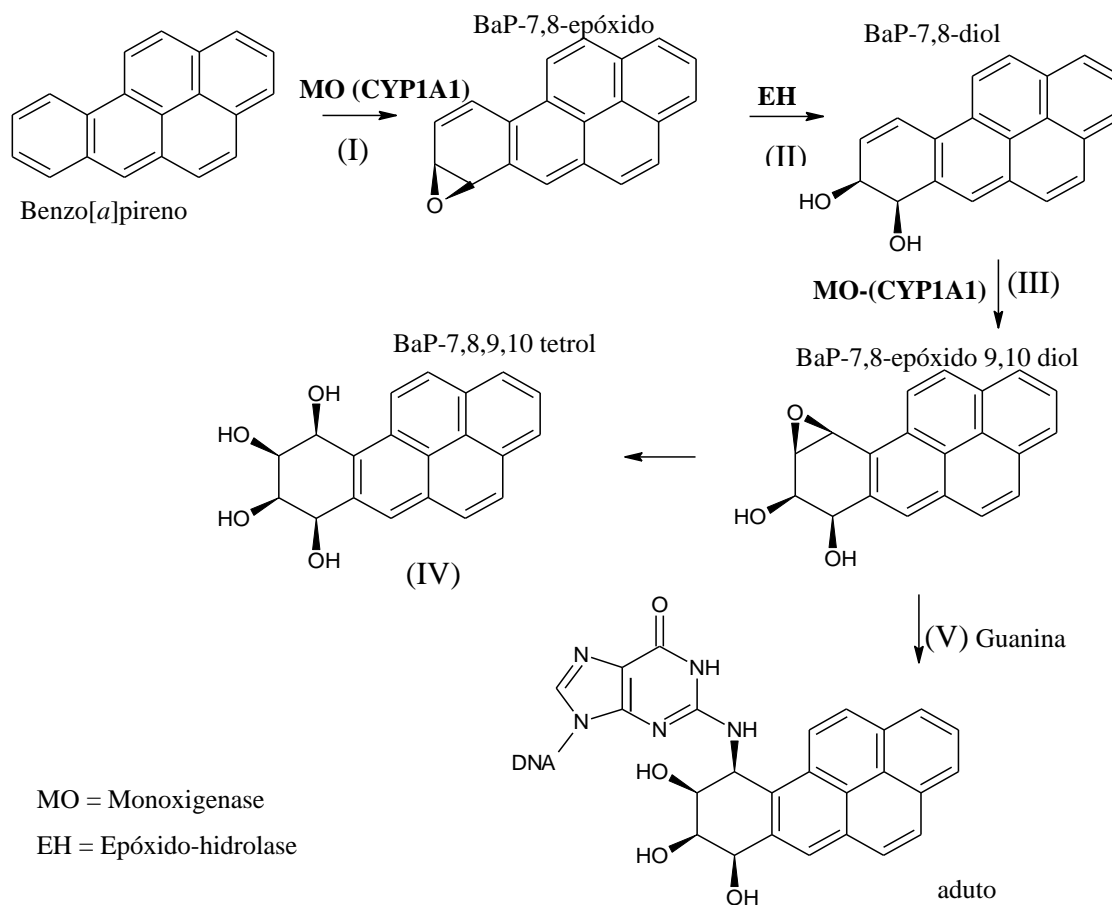
inalação do MP<sub>2,5</sub>, 80% destes ficam retidos na área traqueobrônquica e 20% na área dos alvéolos pulmonares (SARIGIANNIS et al., 2015).

Além de serem altamente lipofílicos, os HPAs possuem baixa reatividade química e são metabolicamente ativados para intermediários eletrofílicos. Em geral, a biotransformação de uma molécula de HPA envolve enzimas presentes no retículo endoplasmático, na membrana nuclear, na mitocôndria e no citosol. O metabolismo é usualmente dividido em 3 fases principais. A primeira é a formação de compostos eletrofílicos intermediários (epóxidos), a segunda é a desativação do epóxido formando metabólitos polares excretáveis (fenóis, dióis) e a terceira e última é o transporte do metabólito polar da célula para o meio ao redor, que em contato com a molécula de DNA pode iniciar o processo de tumoração (BOSTRÖM et al., 2002).

Como exemplo do processo simplificado da biotransformação do HPA, a Figura 3 mostra a rota de eliminação do benzo[*a*]pireno (BaP) através do sistema de excreção do corpo humano. A primeira etapa consiste na catálise do BaP em BaP-7,8-epóxido pela isoenzima CYP1A1 do citocromo P450 (I), a segunda é catálise por epóxido-hidrolase em BaP-7,8-diol (II), e uma segunda epoxidação na posição 9,10 (III) resultando na formação de um diol epóxido (BaP-7,8-epóxido 9,10 diol), a quarta etapa é a segunda epóxido-hidrolase do epóxido na posição 9,10 transformando em um poliol BaP-7,8,9,10-tetrol (IV), o processo final é a reação com a molécula de guanina do DNA que irá formar um aduto e/ou iniciar o processo de tumoração ou ser eliminada pela urina (BOSTRÖM et al., 2002; HECHT; HOCHALTER, 2014; LOPES; ANDRADE, 1996).

Devido a toxicidade do BaP a União Europeia e o Reino Unido estipularam valores limites desse HPA no material particulado atmosférico de 1 ng m<sup>-3</sup> e 0,25 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente (KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013).

Figura 3- Mecanismo de excreção do BaP, através de epoxidação e reações de conjugação, com produto final, um tetrol (IV), e aduto (V) ligado ao DNA que pode iniciar um processo de tumoração



Fonte: adaptado de BOSTRÖM et al., 2002; HECHT; HOCHALTER, 2014; LOPES; ANDRADE, 1996.

### 2.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera

Os HPAs podem ser emitidos para a atmosfera na forma gasosa ou particulada, por processos naturais e antrópicos. Como exemplos de fonte natural de HPA estão: a queima de floresta ocasionada naturalmente, a emissão vulcânica, a síntese de bactéria e algas, a erosão sedimentar de solo contendo petróleo e a decomposição da vegetação (HUSSEIN I. ABDEL SHAFEY; MONA S.M. MANSOUR, 2016).

Os HPAs provenientes da atividade humana são produtos da combustão incompleta de carvão, madeira, combustíveis fósseis, biocombustíveis, plantas de geração de energia e o transporte em rodovias. As atividades de combustão dos setores de transporte, geração de energia e agricultura totalizam 90% dessas emissões (CALLÉN et al., 2011; LI et al., 2009). Globalmente a combustão de biocombustíveis e queimadas são as maiores fontes, enquanto as emissões proveniente do tráfego veicular e indústrias dominam nas emissões urbanas (KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013).

A composição dos HPAs emitidos para a atmosfera é diversa e sua proporção depende do tipo de material que sofreu combustão (CALLÉN et al., 2011; LI et al., 2009). A queima de biomassa por exemplo, contribui geralmente para a emissão dos HPAs de maior massa molecular como os de 5 e 6 anéis. Os HPAs de menor massa molecular são oriundos em sua grande maioria de emissão veicular, de incineradores e de termoelétricas.

A distribuição dos HPAs no material particulado emitido por combustão depende também da temperatura da queima. DAT; CHANG, 2017 e PENG et al., 2016 observaram na China que a incineração de lixo municipal contribuiu de 42,75%-68,17% para o aumento das concentrações dos HPAs de 3 anéis quando a temperatura atingiu de 500 a 800°C, enquanto os de 4 anéis foram atribuídos à temperatura de 900°C.

No Brasil, a principal fonte dos 16 HPAs considerados prioritários pelo USEPA, foi a queima de biomassa, representando 66,0% e 60,1% em 2004 e 2007 respectivamente (SHEN et al., 2013b; ZHANG; TAO, 2009). A presença de HPAs como benzo[*a*]pireno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, e indeno[1,2,3-*cd*]pireno em locais distantes de indústrias e fontes veiculares, indicam o longo transporte dessas substâncias, sendo isto uma preocupação visto que esses compostos são bioacumulativos. Portanto, altas concentrações desses compostos para atmosfera alcançarão tanto os seres vivos na proximidade do local de emissão quanto regiões distantes que podem possuir uma atmosfera mais limpa (KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013).

Artigos publicados com dados de concentrações de HPA presente no MP coletados no Brasil demonstraram que em geral, a queima de biomassa tem efeito significativo no aumento da concentração dos HPAs principalmente em regiões rurais, e em épocas com menor índice de chuvas (ALVES et al., 2015b; ANDRADE et al., 2010; PEREIRA et al., 2017a; URBAN et al., 2016; VASCONCELLOS et al., 2010). Na região urbana os HPAs foram majoritariamente atribuídos à queima de combustível fóssil (MARQUES et al., 2009; PEREIRA et al., 2017a; VASCONCELLOS et al., 2003, 2010).

A região sudeste possui o maior índice populacional e econômico do Brasil, sendo o estado de São Paulo o principal nesta região. Entre vários estudos sobre a atmosfera deste estado, alguns artigos têm reportado concentrações de compostos químicos na atmosfera. Entre esses, o HPA tem sido um dos focos de pesquisa. A seguir será exposto um breve resumo de alguns artigos neste estado e em outras regiões do Brasil.

Pesquisa realizada em 1999 e 2000 na cidade de São Paulo, coletou MPT (material particulado total) em diferentes pontos da cidade e analisou as concentrações dos HPAs

presente no MPT. O MPT coletado nos diferentes pontos tiveram fontes similares, sendo a queima de combustível fóssil proveniente da emissão veicular, a principal fonte dos HPAs. Os principais HPAs encontrados no MPT foram pireno, criseno, fluoranteno e benzo[*a*]antraceno oriundos da emissão veicular de carros *flex* (gasolina/álcool) e veículos à diesel (VASCONCELLOS et al., 2003).

Outros estudos na cidade de São Paulo em 2008 e 2014 apresentaram os principais HPAs encontrados no MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>: benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*e*]pireno, benzo[*b*]fluoranteno e o indeno[1,2,3-*cd*]pireno, provenientes da emissão veicular, queima de biomassa oriundos da zona rural do estado e da queima de biomassa na cidade, como a queima de lixo e a utilização de lenha como combustível em restaurantes (PEREIRA et al., 2017a; VASCONCELLOS et al., 2010).

Na zona rural de São Paulo, estudos indicam que a queima de cana de açúcar influencia significativamente na qualidade do ar do estado. O processo de queima como uma das etapas na colheita da cana-de-açúcar pode emitir o fenantreno e o fluoranteno como os principais HPAs no MP além de reteno, naftaleno, benzo[*a*]pireno, fluoreno e criseno (ANDRADE et al., 2010; URBAN et al., 2016).

Outro estudo realizado na região sudeste do Brasil foi no Rio de Janeiro em 2006. Amostras de MP<sub>10</sub> e MPT foram coletadas em uma avenida com alto fluxo de caminhões devido à proximidade com as indústrias de metalurgia e petroquímica. Os principais HPAs encontrados no MP<sub>10</sub> e MPT foram: benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*ghi*]pireno e o pireno. A emissão veicular foi a principal fonte dos HPAs para o MP, sendo o diesel o principal combustível que contribuiu para o aumento na concentração dos HPAs (MARQUES et al., 2009).

Além das pesquisas realizadas na região sudestes do Brasil, outros estudos visando a determinação da concentração de HPA no MP também foram realizados em outras regiões, como na região nordeste e na região norte, porém em menor proporção.

PEREIRA; DE ANDRADE; MIGUEL, 2002 analisou o MPT coletado próximo a uma estação de ônibus e em um túnel na cidade de Salvador em 1991. Dos 16 HPAs considerados prioritários, o criseno foi o composto mais abundante nas amostras coletadas na estação de ônibus, seguido do benzo[*a*]antraceno e do naftaleno. Para as amostras coletadas no túnel, os principais HPAs foram pireno, fluoranteno e criseno. A principal fonte dos HPAs foi a emissão veicular, com exceção do naftaleno que apresentou maiores concentrações em períodos de menor fluxo dos ônibus. Ao naftaleno foi atribuída a emissão proveniente da refinaria de petróleo e queima de cigarro.

A região norte é formada em sua totalidade pela Amazônia Legal. Esta região possui duas estações bem definidas em função da quantidade de chuvas: uma seca (julho a setembro) e uma chuvosa (novembro a maio). Dessa forma, existe um aumento das queimadas no período mais seco, intensificando as emissões de material particulado atmosférico e conseqüentemente dos compostos químicos tipicamente emitidos por queimadas.

ALVES et al., 2015, coletou MP<sub>10</sub> em uma reserva florestal, nas proximidades de Porto Velho, Rondônia, no período seco e chuvoso. Os HPAs mais abundantes no MP<sub>10</sub> no período seco e chuvoso foram: reteno, antraceno, fenantreno. A presença desses compostos foi atribuída à queima de biomassa e à emissão por queima de combustíveis fósseis. O composto reteno, considerado um HPA marcador proveniente da queima de biomassa, teve valores duas vezes maior no período seco, devido possivelmente ao aumento das queimadas na região norte do Brasil.

Uma avaliação sobre a composição química do material particulado atmosférico total (MPT) na região norte foi realizado no município de Alenquer, Pará. O estudo fez uma investigação das concentrações de íons, metais, n-alcanos, ácidos carboxílicos e HPA no período chuvoso e seco. As concentrações dos compostos químicos no período chuvoso tiveram influência da massa ar proveniente do Oceano Atlântico. Porém, no período seco a direção da massa de ar foi diferente, passando por outros estados da região norte, portanto, as fontes do MP foram oriundas da região continental. No período chuvoso a principal fonte foi marítima, e no período seco foram a queima de biomassa e a emissão veicular. Nos dois períodos coletados os principais HPAs presentes no MPT foram benzo[ghi]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno, e criseno (GONÇALVES et al., 2016).

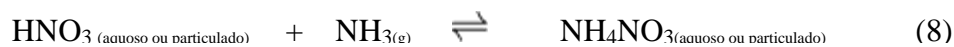
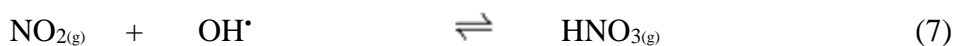
Um experimento realizado em 1994 em um sítio experimental a 70 km de Manaus, foi o primeiro estudo a informar a concentração de HPA em material particulado atmosférico no Estado do Amazonas. O estudo focou na determinação de compostos orgânicos presentes no MPT oriundos da queima de biomassa. Selecionaram-se algumas espécies de plantas e gramíneas, para realização da queima controlada dos galhos, folhas e caules. O fenantreno, fluoranteno, pireno e criseno foram os principais HPAs presentes no MPT provenientes da queima das plantas e gramíneas (BINABAS et al., 1995).

## 2.2 SULFATO E NITRATO: INDICADORES DE EMISSÃO VEICULAR

O sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) são os principais íons solúveis em água presentes em material particulado atmosférico originados em ambientes com fluxo constante de veículos e indústrias que utilizam a energia gerada pela combustão do combustível fóssil, perfil esse encontrados principalmente em áreas urbanas.

O  $\text{SO}_4^{2-}$  e o  $\text{NO}_3^-$  podem ser encontrados na partícula como um composto inorgânico, e/ou orgânico. Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  da fase inorgânica geralmente encontram-se em maior quantidade em relação aos orgânicos, visto que os sulfatos e nitratos orgânicos são proveniente da interação entre íons de sulfato e nitrato inorgânicos com outros compostos orgânicos na atmosfera (HUANG et al., 2018; MARIANI; DE MELLO, 2007; ZHANG et al., 2011).

Os sais  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  são os principais produtos da reação da oxidação dos gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ . O enxofre, no estado de oxidação IV, é oxidado a  $\text{SO}_3$ , o qual reage com água formando o ácido sulfúrico aquoso ou particulado. O óxido de nitrogênio,  $\text{NO}$ , é oxidado a dióxido de nitrogênio,  $\text{NO}_2$ , na presença do radical  $\text{HO}^\bullet$  forma o ácido nítrico gasoso, na presença de água forma o particulado. Ambos os ácidos em presença de gás amônia formam o sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e o nitrato de amônio  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . As equações 1 a 9 demonstram essas reações (KHEZRI et al., 2013; SLEZAKOVA et al., 2011; YE; ABBATT; CHAN, 2017).



Emissões do solo e de plantas na floresta Amazônica são algumas das fontes naturais de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ . O dimetil sulfureto (DMS) fonte de  $\text{SO}_2$  é emitido principalmente no oceano, além de ser liberado também por plantas na Amazônia, porém no estado do Amazonas a principal fonte de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  é a pluma atmosférica de Manaus. Portanto a contribuição da emissão antrópica gerada na área urbana de Manaus é a principal fonte dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  no Amazonas (SHRIVASTAVA et al., 2019).

A concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  presente no  $\text{MP}_{2,5}$  nas proximidades de Manaus que foi coletado em 2008 na reserva biológica de Cuieiras a 60 km a noroeste de Manaus no período chuvoso foi de  $470 \pm 380$  e  $90 \pm 60$   $\text{ng m}^{-3}$  e no período seco de  $880 \pm 420$  e  $80 \pm 40$   $\text{ng m}^{-3}$  para  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , respectivamente (GILARDONI et al., 2011). Outros valores da concentração do  $\text{SO}_4^{2-}$  nas proximidades de Manaus foram obtidos de amostras coletadas a sudoeste de Manaus na área rural do município de Manacapuru, no sítio experimental *GOAMAZON* em 2014. A concentração no período chuvoso foi de  $268 \pm 136$   $\text{ng m}^{-3}$  e no período seco de  $1600 \pm 917$   $\text{ng m}^{-3}$ , sendo a pluma proveniente de Manaus principal fonte do  $\text{SO}_4^{2-}$  no material particulado atmosférico (GLASIUS et al., 2018).

### 2.3 LEVOGLUCOSANO: INDICADOR DE QUEIMA DE BIOMASSA

A queima de biomassa pode ocorrer naturalmente em época seca. Altas temperaturas e ambiente seco fazem com a que matéria orgânica possa sofrer combustão. Exemplo disso, são os incêndios florestais ocasionado pela combustão de folhas secas na floresta. Entretanto a intervenção do homem tem influenciado o aumento de incêndios florestais e queima de biomassa em geral, principalmente na Amazônia.

O efeito do material particulado, incluindo partículas de fumaça, no clima global são algumas das principais preocupações. Portanto, é necessário a quantificação dos compostos químicos presentes no material particulado atmosférico proveniente da queima de biomassa, de fontes naturais, e de inúmeras fontes antropogênicas provenientes principalmente de áreas urbanas (SIMONEIT, 2002).

A queima de biomassa natural e antropogênica são importantes fontes de gases e partículas para a atmosfera, com efeito na absorção de radiação, nos núcleos de condensação de partículas, bem como na influência na precipitação em escala regional e global (ACHAD et al., 2018). Composto carbônicos gasosos, e particulados (exemplo:  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) são emitidos em larga escala pela queima de biomassa, bem como por outras fontes de combustão (SIMONEIT, 2002).



Os principais compostos orgânicos presentes no material particulado atmosférico da queima de biomassa são os derivados dos monossacarídeos da pirólise da molécula de celulose, geralmente acompanhados de pequenas frações de compostos alifáticos, compostos oxigenados e terpenoides de ceras vegetais e resinas (PUXBAUM et al., 2007).

A celulose é a principal responsável pela estrutura da árvore. A molécula de celulose é uma longa cadeia linear de polímero, formada pela união de 7000 a 12000 monômeros de D-glucose. Em contraste a celulose, a hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos derivados da glucose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-O-metilglucurônico (4-O-MGA) e ácido galacturônico. Originalmente, as hemiceluloses são intermediários na biossíntese da celulose (SIMONEIT et al., 1999).

O levoglucosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosose -  $C_6H_{10}O_5$ ) é um monossacarídeo produzido durante a pirólise da molécula de celulose em temperatura acima de 300°C. É um composto estável à degradação quando colocado em condições ambiente e à fotodegradação proveniente da luz solar. Essas características tornam esta substância um bom marcador de queima de vegetação que, devido a sua estabilidade, pode ser transportado por longas distâncias (SIMONEIT et al., 1999; URBAN et al., 2012).

Devido o levoglucosano (Lev) ser derivado da quebra da molécula de celulose durante o processo de combustão, as maiores concentrações de Lev estão atreladas aos períodos de intensa queimada (ACHAD et al., 2018; ALVES et al., 2015b; CHEN et al., 2018). Os níveis de concentrações de Lev variam muito em torno do mundo, sendo que as maiores concentrações são reportadas na Amazônia (4320 ng m<sup>-3</sup>) (ALVES et al., 2015a). Valores acima de 1000 ng m<sup>-3</sup> na Amazônia geralmente são encontrados nos meses mais seco do ano. Esses altos valores são consequência das queimadas na Amazônia que começam a aumentar no início de julho e vão até início de novembro. Os valores de Lev em áreas urbanas tendem a ter valores menores visto que a maior emissão é proveniente da queima de combustíveis fósseis, geralmente valores abaixo de 1000 ng m<sup>-3</sup> (PEREIRA et al., 2017a; TANG et al., 2018).

## 2.4 CARBONO ORGÂNICO NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O carbono orgânico (CO) presente no material particulado atmosférico pode ser de origem natural, emitido diretamente por atividades biogênicas, ou ser originado de reações químicas, como exemplo os compostos originados da oxidação do gás isopreno. Outra fonte é a emissão antropogênica veicular, queima de biomassa e processos de combustão em geral

(GILARDONI et al., 2011; KIM OANH et al., 2011; LI et al., 2010, 2017; PEREIRA et al., 2017a; RAJPUT; SARIN; KUNDU, 2013; ZHANG et al., 2013).

O carbono orgânico (CO) presente no material particulado se subdivide em carbono orgânico solúvel em água (COSA), que consiste em compostos que contêm grupos como: -COOH, -COH, -COC, -CONO<sub>2</sub>, -CNO<sub>2</sub>, e -CNH<sub>2</sub>. As fontes de COSA são variadas, sendo emitidas diretamente dos processos de combustão, indústrias, fontes naturais e reações químicas. Outra divisão é o carbono elementar (CE), que é proveniente de processo de combustão incompleta, como por exemplo as fontes veiculares (GOLLY et al., 2019; RAJPUT; SARIN; KUNDU, 2013; TANG et al., 2016).

Na Amazônia as fontes de carbono orgânico para o MP são as reações químicas, queima de biomassa e emissão veicular, sendo que a queima de biomassa é quase que exclusiva no período seco (ARTAXO et al., 2013; CECCHINI et al., 2016; GILARDONI et al., 2011; KOURTCHEV et al., 2016; PALM et al., 2018).

Estudo realizado em 2014 na zona rural de Manacapuru (GOAMAZON) a sudoeste de Manaus, no mês de março reportou concentração próxima de 2,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  de CO (DE SÁ et al., 2017). Esses valores são próximos aos encontrados em Balbina em 2001 a nordeste de Manaus de 2,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  e 0,122  $\mu\text{g m}^{-3}$  para CO e CE, respectivamente (CLAEYS et al., 2004b). Nota-se que apesar de 13 anos de diferença, durante o período chuvoso, a concentração de carbono orgânico presente na atmosfera da região metropolitana de Manaus continua com concentrações similares independentemente se o ponto está antes ou após da área urbana de Manaus.

No período seco da Amazônia, a concentração de carbono orgânico na atmosfera tende a aumentar devido ao aporte proveniente da queima de biomassa. GRAHAM et al., 2002; e MAYOL-BRACERO et al., 2002 obtiveram valores de CO de 1,6 a 82,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  e COSA de 11 a 46  $\mu\text{g m}^{-3}$  em Rondônia (1999) em locais com forte influência dos poluentes provenientes dos incêndios florestais. Glasius et al. 2018, coletou em 2014 no T3 e quantificou a massa orgânica (MO) por HR-ToF-AMS (do inglês: *High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer*) e determinou no período seco uma faixa de 4,5-16  $\mu\text{g m}^{-3}$  com média de 8,7 $\pm$ 2,6 (HR-ToF-AMS), o fator de conversão de CO para MO é igual 1.6 (MO= COx1.6) (RAM; SARIN, 2011; TANG et al., 2018)

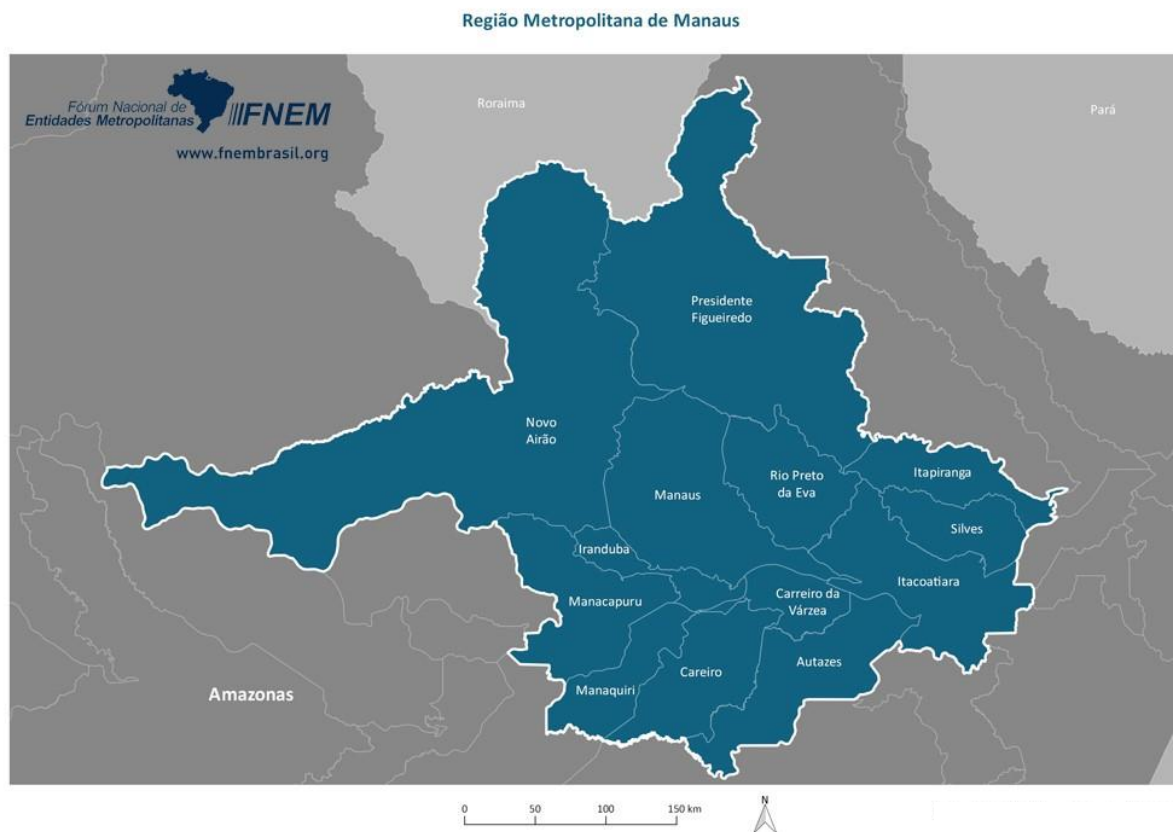
Com as concentrações de CO, CE e COSA pode-se determinar a quantidade de carbono orgânico primário (COP) que é o composto orgânico emitido diretamente para a atmosfera, e o carbono orgânico secundário (COS) que é oriundo de compostos orgânicos que foram formados a partir de reações químicas na atmosfera.

A concentração de COP pode ser calculada pela multiplicação do valor mínimo da razão de  $(CO/CE)_{\min}$  por CE ( $COP = (CO/CE)_{\min} \times CE$ ). Outro indicativo de COP pode ser obtido pela variável COIA (Carbono Orgânico insolúvel em água), onde:  $COIA = OC - COSA$  (RAM; SARIN, 2011). A concentração de COS é determinada a partir da subtração de CO por COP ( $COS = CO - COP$ ) (RAM; SARIN, 2011).

## 2.5 REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS

A região metropolitana de Manaus (RMM) foi instituída com a lei complementar nº52 de 30 Maio de 2007 e retificada com a lei complementar nº 59 de 27 de Dezembro de 2007, a qual sanciona a formação da RMM formada pelos municípios: Autazes, Carreiro, Carreiro da Várzea, Iranduba, Itacoatiara, Itapiranga, Manacapuru, Manaquiri, Manaus, Novo Airão, Presidente Figueiredo, Rio Preto da Eva e Silves, com uma população estimada em 2010 de 2.106.322 habitantes representando 60,46% da população do Estado do Amazonas (Figura 4) (FNEM, 2018).

Figura 4- Região metropolitana de Manaus conforme a lei complementar n° 59 de 27 de dezembro de 2007



Fonte: FNEM, 2018.

A maior parte da população e da economia da RMM encontra-se na cidade de Manaus, sétima maior economia do país. Isso se deve principalmente ao setor secundário, o Polo Industrial da Zona Franca de Manaus. Os demais municípios dependem do setor primário e terciário, onde a agricultura e pecuária desses municípios é principalmente utilizada para o abastecimento dos supermercados de Manaus. O município de Manacapuru tem características distintas aos municípios rurais, sendo este o que possui o maior PIB do estado quando se refere somente ao setor agrícola. Além da agricultura, entre Manacapuru e Manaus existem diversas indústrias de tijolos que agregam valor econômico para a região (IBGE, 2015).

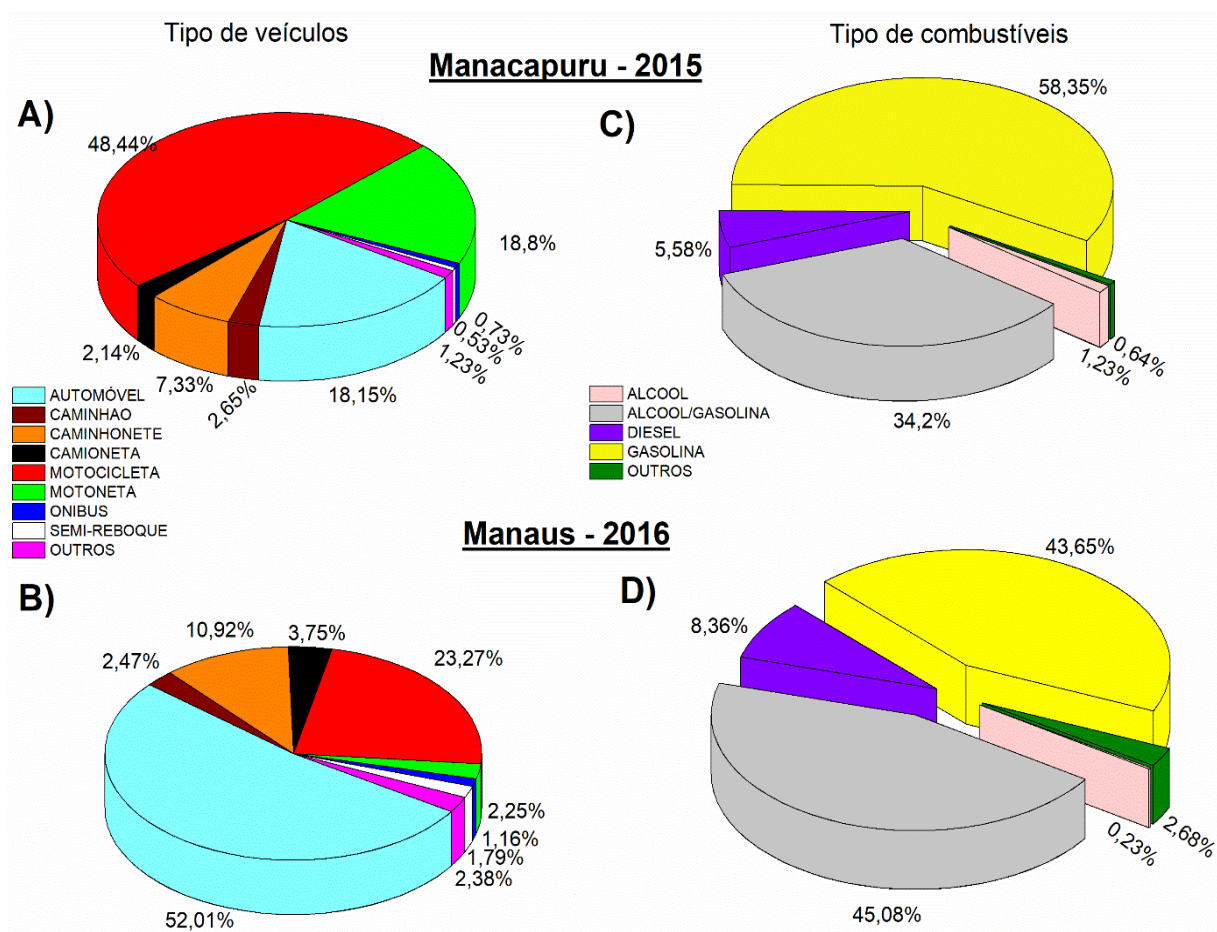
O setor secundário é a principal economia de Manaus, centrada no Polo Industrial, com as principais empresas localizadas no distrito industrial I e II, e outras distribuídas na cidade, sendo beneficiadas com os incentivos disponibilizados pela zona franca. O Polo Industrial de Manaus é um dos mais modernos da América Latina, reunindo indústrias de ponta em 15 tipos. O polo de materiais elétricos, eletrônico e de comunicação possui o maior número de empresas, seguindo do polo de indústrias de materiais plásticos e o polo metalúrgico (SUFRAMA, 2014). Essas empresas além de gerarem várias toneladas de resíduos por mês, que passam por processos de reciclagem ou são enviados aos aterros ou são incinerados, também possuem uma

demanda de energia que é suprida pelas usinas termoeletricas espalhadas pela cidade que utilizam como combustível óleo diesel e gás natural.

A emissão de poluentes oriundos da queima de combustível fóssil, proveniente da emissão veicular, é a principal fonte de poluentes nos centros urbanos. A cidade de Manaus tem predominância em automóveis de porte leve, representando 52% da frota da cidade (668.715 veículos), seguido de motocicletas com 23%. Manacapuru, entretanto, tem predominância em veículos de duas rodas (motocicleta e motoneta) representando 67% da frota veicular (28.224 veículos), seguindo de automóveis de porte leve com 18%, característica típica dos municípios no Amazonas (

Figura 5 A, B). Devido a maioria dos veículos em Manaus e Manacapuru serem de porte leve, o combustível mais consumido na região é a gasolina (Figura 5 C, D). (DENATRAN, 2016).

Figura 5- Porcentagem da frota veicular da cidade de Manacapuru em 2015 (14.112 veículos) e Manaus 2016 (668.715 veículos)



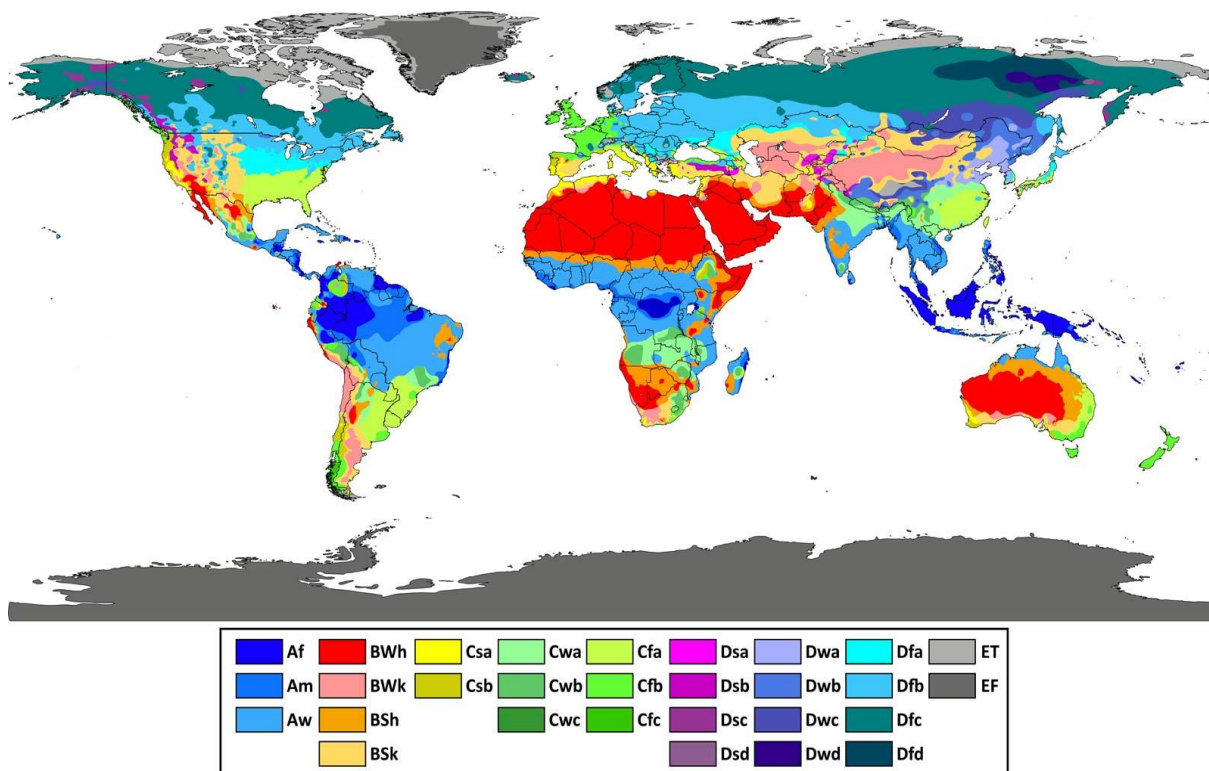
Fonte: (DENATRAN, 2016).

## 2.6 CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA DO AMAZONAS

A classificação climática de Köppen, um sistema de classificação de clima empírico amplamente utilizado, baseado em vegetação, desenvolvido pelo climatologista-botânico alemão Wladimir Köppen, é baseada em uma subdivisão de climas terrestres em cinco tipos principais, que são representados pelas letras maiúsculas A, B, C, D e E.

Cada um desses tipos de clima, exceto para B, é definido por critérios de temperatura. O tipo B designa os climas em que o fator de controle da vegetação é o ressecamento (ao invés do frio). A aridez não é apenas uma questão de precipitação, mas é definida pela relação entre a entrada de precipitação para o solo em que as plantas crescem e as perdas por evaporação. Como a evaporação é difícil de avaliar e não é uma medição convencional nas estações meteorológicas, Köppen substituiu uma fórmula que identifica aridez em termos de um índice de temperatura-precipitação (isto é, presume-se que a evaporação seja controlada pela temperatura). Os climas secos são divididos em subtipos árido (BW) e semiárido (BS), e cada um pode ser diferenciado ainda mais pela adição de um terceiro código, h para quente e k para frio. Como observado acima, a temperatura define os outros quatro principais tipos de clima. Estes são subdivididos, com letras adicionais usadas novamente para designar os vários subtipos. (ARNFIELD, 2009) (Figura 6).

Figura 6- Mapa mundial da classificação climática conforme Köppen



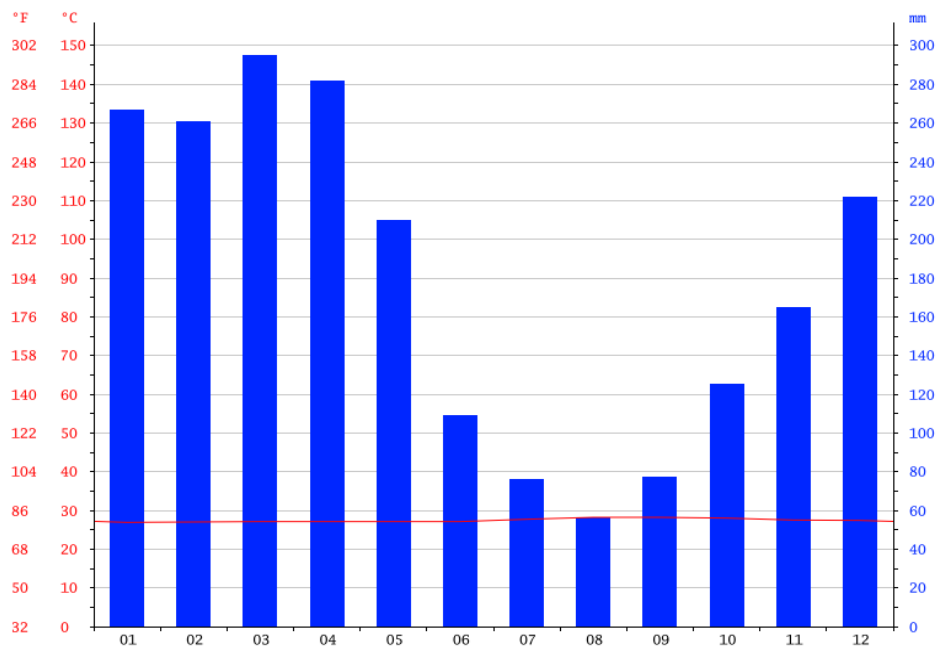
Fonte: (ARNFIELD, 2009)

Os climas de Köppen com classificação A são encontrados em um cinturão quase ininterrupto ao redor da Terra em baixas latitudes, principalmente dentro de 15 ° N e S. Sua localização dentro de uma região em que a radiação solar líquida disponível é grande e relativamente constante de mês para mês garante altas temperaturas (geralmente acima de 18 ° C) e uma virtual ausência de estações térmicas. Normalmente, a diferença de temperatura entre o dia e a noite é maior do que entre o mês mais quente e o mais frio, o oposto da situação em latitudes médias. Os termos inverno e verão têm pouco significado, mas em muitos locais o ritmo anual é proporcionado pela ocorrência das estações chuvosa e seca. Os climas tipo A são controlados principalmente pelas flutuações sazonais dos ventos alísios, a zona de convergência intertropical (ITCZ) e a monção asiática. Köppen especifica três climas A: que são diferenciados com base na sazonalidade da precipitação: Af (sem estação seca), Am (estação seca curta) ou Aw (estação seca de inverno) (ARNFIELD, 2009).

Manaus, na maioria dos meses do ano, possui uma pluviosidade significativa, com média anual de 2145 mm e temperatura média de 27,4° C. Em Manacapuru a pluviosidade média anual é de 2309 mm e temperatura de 27,3° C. De acordo com Köppen e Geiger a classificação do clima de Manaus e Manacapuru, é Am (Figura 7, Figura 8) (CLIMATE-DATA, 2018a, 2018b).

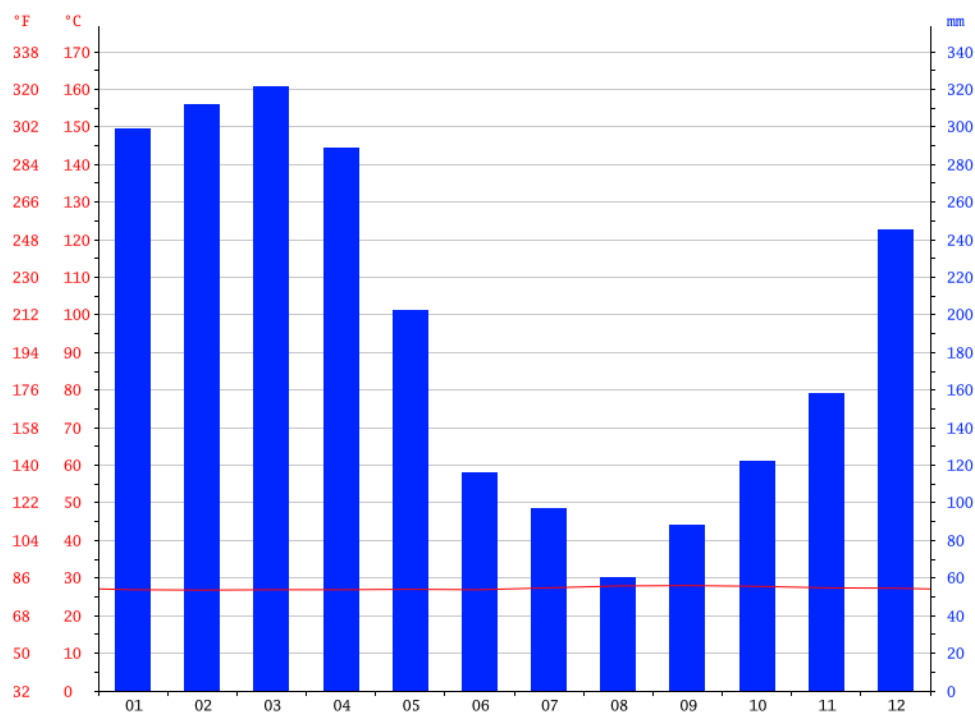


Figura 7- Média mensal de pluviosidade e média mensal da temperatura em Manaus



Fonte: (CLIMATE-DATA, 2018a)

Figura 8- Média mensal de pluviosidade e média anual da temperatura em Manacapuru



Fonte: (CLIMATE-DATA, 2018b)



### 2.6.1 El niño e seus efeitos no Amazonas

Uma componente do sistema climático da Terra é representada pela interação entre a superfície dos oceanos e a baixa atmosfera adjacente a ele. Os processos de troca de energia e umidade entre eles determinam o comportamento do clima, e alterações destes processos podem afetar o clima regional e global (ANDREOLI et al., 2017; GRIMM; BARROS; DOYLE, 2006; INPE, 2019; TRENBERTH, 1997).

As anomalias do sistema climático que são mundialmente conhecidas como El niño e La niña representam uma alteração do sistema oceano-atmosfera no oceano pacífico tropical, e que tem consequências no tempo e no clima em todo o planeta. Nesta definição, considera-se não somente a presença das águas quentes da corrente El niño mas também as mudanças na atmosfera próxima à superfície do oceano, com o enfraquecimento dos ventos alísios (que sopram de leste para oeste) na região equatorial. Com esse aquecimento do oceano e com o enfraquecimento dos ventos, começam a ser observadas mudanças da circulação da atmosfera nos níveis baixos e altos, determinando mudanças nos padrões de transporte de umidade, e variações na distribuição das chuvas em regiões tropicais e de latitudes médias e altas. Em algumas regiões do globo também são observados aumento ou queda de temperatura (GRIMM; BARROS; DOYLE, 2006; GRIMM; FERRAZ; GOMES, 1998; INPE, 2019; TRENBERTH, 1997).

O registro mais recente do fenômeno de El niño no Amazonas ocorreu da metade do ano de 2015 a 2016. MOURA et al., 2019, reportou que médias mensais de precipitação foram reduzidas e o aumento da temperatura por causa do El niño. Geralmente no Amazonas os níveis de chuva em períodos com El niño são menores quando comparados em períodos normais e em períodos com o fenômeno La niña (ARAGÃO et al., 2018).

RIBEIRO et al., 2018a, analisou os três últimos anos em que ocorreu o fenômeno de seca no Amazonas, anos de 2005, 2010 e 2015. Os dois últimos anos foram ocasionados pelo fenômeno El niño, com efeito nos regimes de chuvas principalmente na transição do período seco para o chuvoso, entre os meses outubro a novembro. Uma das consequências do prolongamento da época seca de 2015 foi o aumento dos focos de queimadas nos meses de outubro, novembro e dezembro desse ano.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar e reportar a qualidade do ar de uma região urbana e uma região rural do estado Amazonas, em relação aos níveis de  $MP_{2,5}$ , e de HPAs, sulfato, nitrato, levoglucosano, carbono orgânico e seus derivados.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração do material particulado atmosférico  $MP_{2,5}$  em uma área urbana (Manaus) e rural (Manacapuru) da região metropolitana de Manaus/AM;
- Identificar e quantificar os 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados prioritários pela a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), e os compostos levoglucosano, sulfato, nitrato, carbono orgânico, carbono elementar e carbono orgânico solúvel em água presente no  $MP_{2,5}$ ;
- Avaliar a sazonalidade dos HPAs e do levoglucosano no  $MP_{2,5}$ ;
- Investigar as principais fontes do  $MP_{2,5}$  e dos compostos químicos analisados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 COLETA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O MP<sub>2,5</sub> foi coletado em dois locais da região metropolitana de Manaus (RMM), sendo um tipicamente urbano, em Manaus e o outro com característica rural, situado na zona rural de Manacapuru.

As coletas na zona rural foram no sítio experimental denominado T3 (3°12'47,9" S 60°35'55,3" W, 2 metros de altura) do experimento *Green Ocean Amazon (GoAmazon)*. O acesso ao sítio foi realizado pela rodovia Manoel Urbano (AM-070), rodovia que interliga a cidade de Manaus a cidade de Manacapuru. Esta rodovia dá acesso também aos municípios de Iranduba e Careiro da Várzea, nas proximidades da ponte jornalista Phelippe Daou, a qual é utilizada para realizar a travessia do Rio Negro que está entre a cidade de Manaus e a AM-070.

O ponto T3 está situado a sudoeste da área urbana de Manaus e a nordeste da área urbana de Manacapuru. As instalações para os experimentos neste local ficaram distantes 2 quilômetros da AM-070 em uma fazenda agropecuária (Fazenda Exata) que possui área de 5 hectares, utilizados para criação de gados e plantações de frutas (Figura 9).

A região do sítio experimental T3 possui forte influência da cidade de Manaus, visto que a pluma de poluição proveniente de Manaus segue no sentido do ponto amostral, passando também pelas olarias que estão situadas na rodovia AM-070 entre Manaus e o ponto T3. O tempo de deslocamento da pluma de Manaus até o ponto T3 varia de 4 a 6 horas dependendo da velocidade dos ventos. Além disso a atmosfera do local sofre influência da região do arco do desmatamento (leste da Amazônia) e principalmente das queimadas no período seco. Porém, no período chuvoso a atmosfera tem características similares a uma atmosfera natural (DE SÁ et al., 2017; MARTIN et al., 2016).

As coletas de MP<sub>2,5</sub> no T3 foram realizadas em 2015, entre março e maio (n=6) na época do período chuvoso e entre setembro e dezembro (n=27) no período seco. O amostrador utilizado foi de grande volume (AGV) com vazão de 1,1 m<sup>3</sup>/min durante 24 horas a 2 metros altura do solo e 20 metros de qualquer barreira física (recomendações mínimas recomendadas pelo fabricante) (DIAS, 2017).

O amostrador de MP<sub>2,5</sub> é configurado para realizar coleta de material particulado atmosférico com diâmetro igual ou inferior a 2,5 µm. O processo de seleção das partículas menores ou igual a 2,5 µm consiste na sucção do ar a uma vazão constante, o ar sugado irá entrar em vários tubos aumentando a velocidade para que o MP<sub>2,5</sub> continue o fluxo até o filtro de coleta. As partículas >2,5 µm ficam retidas em um anteparo situado a uma distância

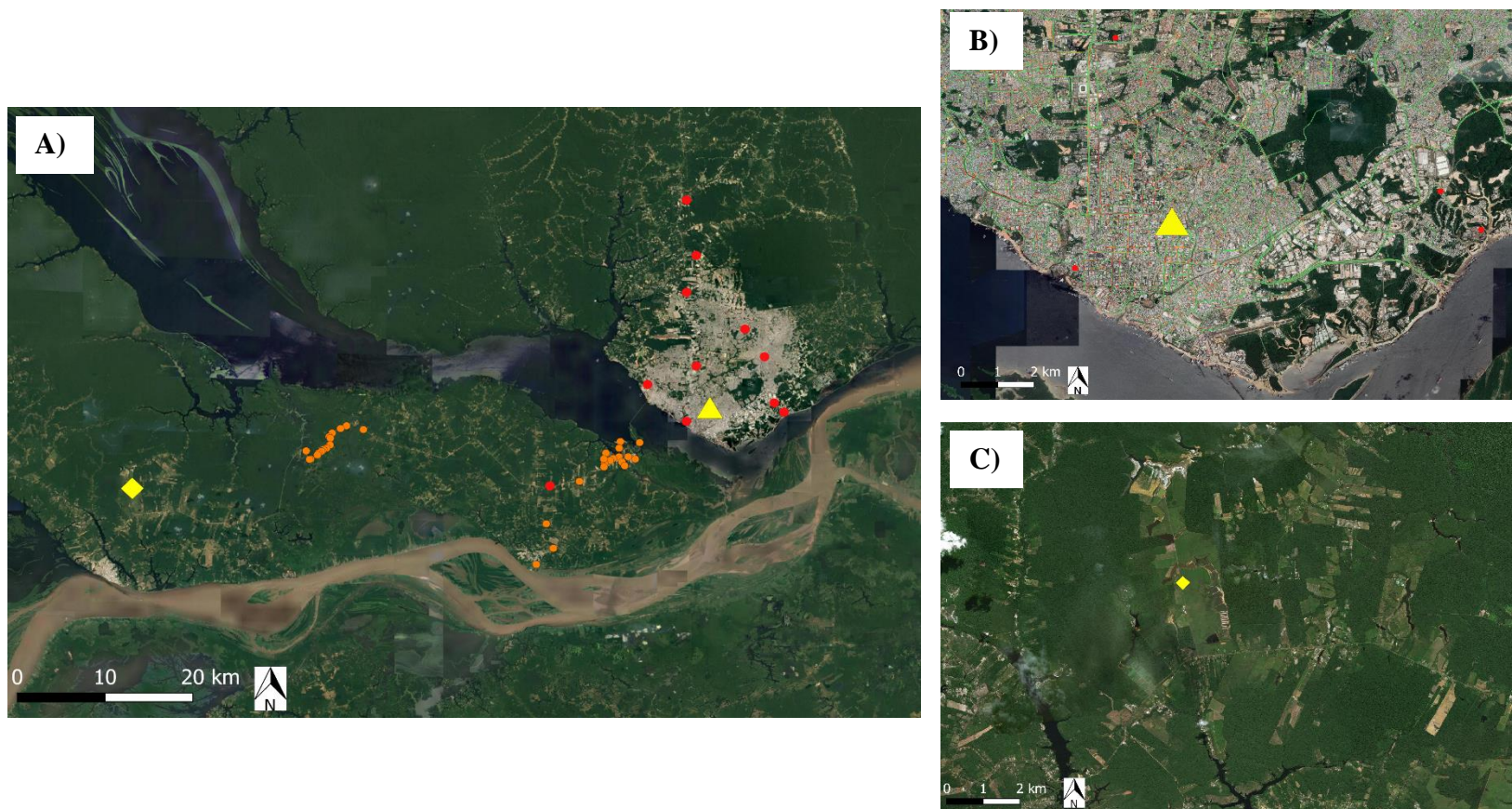
previamente calculado da saída dos tubos de aceleração. O conjunto das variáveis: vazão constante, tubos de aceleração com dimensões apropriadas, e a distância do tubo de aceleração em relação ao anteparo é o que seleciona as partículas desejadas a serem coletadas no filtro.

Os filtros no qual as partículas irão ficar retidas até a análise precisam ser selecionados e passar por tratamento de purificação conforme os parâmetros que serão analisados. Os filtros disponíveis para coleta em AGV são na forma circular ou retangular, em material de celulose, vidro ou quartzo. Para as amostras desta pesquisa foram utilizados os filtros de quartzo (20,3x25,4 cm) devido à alta pureza que este tipo de filtro possui. Os filtros foram submetidos ao pré-aquecimento de 400 °C por 5 horas para eliminação de qualquer matéria orgânica presente no filtro (USEPA, 1999). Os filtros amostrados foram embalados individualmente e mantidos a -18°C até as análises químicas.

Dois tipos de brancos foram utilizados neste estudo, o branco de laboratório e o branco de campo. O branco de laboratório consiste na seleção de um filtro após o processo de pré-aquecimento que é embalado e armazenado no freezer até o momento da determinação química. O branco campo consiste no filtro pré-aquecido que fica por 10 minutos no amostrador desligado e em seguida armazenado. Este branco tem a finalidade de avaliar os possíveis contaminantes do processo de amostragem.

As coletas realizadas na área urbana da RMM, na cidade de Manaus, foram nos meses de março a maio (n=22) no período chuvoso e agosto e setembro (n=22) no período seco de 2016. O amostrador esteve localizado em avenida com alto fluxo veicular, próximo de residências e comércios. A avenida tem alto fluxo de veículos leves e de caminhões durante o dia devido ao escoamento de produtos do polo industrial de Manaus. Algo característico da área urbana de Manaus é a pequena quantidade de árvores na cidade, sendo considerada uma das cidades menos arborizadas do Brasil, com 23,9% das vias arborizadas (IBGE, 2015) (Figura 9). As árvores encontram-se em grande maioria nas redondezas da região urbana devido a floresta amazônica, outra característica de Manaus é a presença de termelétricas espelhadas pela cidade. A energia térmica é a principal fonte de energia em Manaus e outros municípios do Amazonas, utilizando óleo diesel e gás natural como combustível (MEDEIROS et al., 2017). O processo de amostragem, tratamento dos filtros, e armazenamento das amostras seguiram os mesmos procedimentos realizados para amostras coletadas no T3 em Manacapuru.

Figura 9- Localização dos pontos de coletas na área rural (losango amarelo) e urbana (triângulo amarelo) da RMM. A) Visão com o ponto de coleta na área urbana e rural, e suas principais fontes estacionaria, em círculos laranjas algumas das olarias presentes entre a cidade de Manaus e o ponto T3, e em círculos vermelhos as termoeletricas presente na área RMM, em grande parte localizada na área urbana de Manaus. B) Ponto localizado na área urbana da RMM nas proximidades de avenidas com alto fluxo de veículos, no aglomerado de residências, comercio e indústrias. C) Ponto localizado na área rural da RMM em uma fazenda com área de pastagem, e poucas arvores ao redor.



## 4.2 DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE MP<sub>2,5</sub>

A concentração de MP<sub>2,5</sub> nas amostras coletadas foi obtida por determinação gravimétrica conforme a norma NBR 9547 (ABNT, 1997). Os filtros de quartzo foram aclimatados em dessecador antes e após as coletas por 24 horas em condições controladas de umidade (<50%) e temperatura (21 ± 2 °C), em seguida eram pesados em balança analítica até a obtenção de peso constante. A diferença de massa dos filtros e a vazão de amostragem foram utilizados para calcular a concentração de MP<sub>2,5</sub> que foi corrigida para as condições padrões de temperatura e pressão respectivamente, 298 K (25 °C) e 760 mmHg (1 atm) (DIAS, 2017), conforme a Equação 1.

$$C_{MP2,5} = M_1/V_p \quad \text{Eq (1)}$$

Onde:

M<sub>1</sub> = peso líquido do filtro (diferença da subtração do peso inicial com o final) (µg)

V<sub>p</sub> = volume total amostrado em unidade padrão de volume (278 K, 760 mmHg) (m<sup>3</sup>)

$$V_p = Q_p t$$

Onde:

Q<sub>p</sub> = vazão média do amostrador corrigido para as condições padrões (m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

t = tempo decorrido de amostragem (min)

$$Q_p = Q_r (P_3/P_p) (T_p/T_3)$$

Onde:

Q<sub>r</sub> = vazão volumétrica real média para o período de amostragem (m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

P<sub>3</sub> = pressão barométrica média durante o período de amostragem (mmHg)

P<sub>p</sub> = pressão barométrica padrão (760 mmHg)

T<sub>3</sub> = temperatura média durante o período de amostragem (K)

T<sub>p</sub> = temperatura padrão (298 K)

## 4.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE MP<sub>2,5</sub>

### 4.3.1 Extração e purificação para quantificação de HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos investigados nesse trabalho são os 16 compostos considerados prioritários pela EPA: acenaftileno, acenafteno, antraceno, benzo[*a*]antraceno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, benzo[*ghi*]perileno, criseno, dibenzo[*ah*]antraceno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, naftaleno e pireno.

O processo de extração por soxhlet era a proposta inicial deste trabalho. Porém, visando otimizar o processo em custo e tempo, realizou-se um estudo na literatura em busca de um processo extração que fosse mais rápido, com menor custo e que permanecesse a mesma

eficiência na extração (ALVES, 2008; EMÍDIO; DÓREA, 2010; GUERIN, 1999; LIAUD; MILLET; LE CALVÉ, 2015; MENEZES; DE LOURDES CARDEAL, 2011; PANDEY; KIM; BROWN, 2011; SANTOS et al., 2016; SZULEJKO et al., 2014). A extração utilizando banho ultrassônico foi a metodologia que se enquadrou nas condições previamente estipuladas.

Para a determinação dos HPAs utilizou-se uma fração de amostra de MP<sub>2,5</sub> com diâmetro de 47 mm. A esta fração foram adicionados 100,00 µL do padrão de recuperação, *p*-terfenil (1,4-difenilbenzeno) à 2500 µg L<sup>-1</sup>. Em seguida foi realizada a extração com 20 mL de Diclorometano (DCM) grau HPLC em *vial* de vidro por ultrassom durante 20 minutos. Após o processo de extração os filtros foram retirados do *vial*, e o extrato foi seco à temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas.

Os extratos secos foram reconstituídos com 1,00 mL de uma solução DCM:HEX (Hexano) 4:1 grau HPLC. A purificação do extrato foi feita por cromatografia líquida em microcoluna de vidro com diâmetro de 1,4 cm e comprimento de 16 cm, contendo 1,00 g de alumina pré-aquecida a 400 °C por 5 horas, utilizando 10 mL de DCM:HEX 4:1 grau HPLC. Em seguida, secou-se o extrato purificado em temperatura ambiente por 12 horas, ao extrato seco adicionou-se 25,00 µL de uma mistura (10.000 µg L<sup>-1</sup>) dos padrões internos deutérios de naftaleno-D<sub>8</sub>, acenafteno-D<sub>10</sub>, fenantreno-D<sub>10</sub>, criseno-D<sub>12</sub>, e perileno-D<sub>12</sub>. Por fim, os extratos foram reconstituídos com 1,00 mL DCM para injeção em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM).

#### 4.3.2 Extração para quantificação de levoglucosano

Para a determinação do levoglucosano (Lev) no MP<sub>2,5</sub> foi utilizado o padrão de recuperação (1S) - (+) - ácido cetopínico 30 µg mL<sup>-1</sup>. Assim adicionou-se 150,00 µL deste padrão a uma fração de 47 mm de cada amostra deixando em repouso a -18°C durante 24 horas. Após esse período, as amostras foram extraídas em *vial* por ultrassom durante 45 minutos com 20 mL de metanol grau HPLC. Esse extrato foi filtrado com filtro de seringa de teflon com poro de 0,2 µm, e totalmente seco com gás nitrogênio. Em seguida, foram acrescentados 100,00 µL do agente derivatizante composto pela mistura de 99% N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamina e 1% trimetilclorosilano (BSTFA:TMCS 99:1), e 50,00 µL de piridina como agente de catálise da reação. Esta solução (150,00 µL) foi aquecida a 70 °C por 1 hora em bloco digestor e transferida para um microvial para ser analisado por CG/EM (SURRETT et al., 2006).

### 4.3.3 Extração para quantificação de sulfato, nitrato e COSA

Para determinação dos compostos solúveis em água e dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  foi retirada uma fração de 47 mm do filtro contendo a amostra o qual foi extraído por ultrassom em *vial* durante 45 minutos com 16 mL de água deionizada (18M $\Omega$ ). O extrato aquoso foi filtrado com filtro de seringa de teflon com poro de 0,2  $\mu\text{m}$  e analisado por cromatografia de íons e analisador total de carbono.

## 4.4 DADOS METEOROLÓGICOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para compreensão e interpretação dos dados de concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  e dos compostos químicos se faz necessário o uso de outros parâmetros como os elementos meteorológicos. Os dados meteorológicos informam qual as condições da atmosfera no momento da amostragem. Além desses, se faz necessário o uso de ferramentas estatísticas para tratamento do conjunto de dados adquiridos.

Portanto, os elementos meteorológicos como precipitação, temperatura, pressão, umidade relativa do ar foram monitorados simultaneamente com a amostragem do  $\text{MP}_{2,5}$  com estações meteorológicas nos locais de amostragem.

Para analisar a grande quantidade de dados obtidos, eles foram organizados e tratados estatisticamente. A estatística descritiva (média, desvio padrão, máximo e mínimo) dos dados, correlação de *Pearson* e análise de componente hierárquico foram realizadas com o *software* Origin 8.1<sup>®</sup>.

Quando se deseja verificar a correlação entre todas as variáveis estudadas no intuito de organizar em grupos, em que cada grupo possa ter características ou comportamentos similares, faz se necessário o uso de ferramenta de análise de multivariáveis. Neste estudo utilizou-se a análise de componente hierárquico (ACH). O tratamento dos dados para realização do teste ACH foi com auto escalonamento centrada na média, que é o valor da amostra menos a média dividido pelo desvio padrão, com método de Ward e distância euclidiana.

Os dados de trajetórias de retorno de massa de ar e focos de queimadas foram adquiridos da NOAA (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>) e do INPE (<http://www.inpe.br/queimadas/bdqueimadas>), respectivamente.

Para obtenção das trajetórias de massa de ar utilizou-se o modelo HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) com os seguintes parâmetros: trajetórias de 72 horas com intervalos de 6 em 6 horas, altura de 500 m.



Os parâmetros para obtenção dos dados de focos de queimadas para cada dia de coleta foram: América do Sul; Brasil; Amazonas; de 10:00 até 10:00 do outro dia; focos dos satélites: todos; focos nos biomas: todos.

Foram usados dados meteorológicos de reanálise global NCAR/NCEP 2,5°, e todas as trajetórias individuais foram agrupadas para cada período de campanha. As análises meteorológicas e de modelagem foram executadas em parceria com o Grupo de Estudos Meteorológicos e Modelagem na Amazônia (GEMMA), da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST-UEA).

#### 4.5 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS

Para quantificação dos compostos químicos os valores brutos obtidos nos equipamentos foram subtraídos do filtro branco. Este filtro foi submetido a todo processo de preparo da amostra: do pré-aquecimento até a análise nos equipamentos.

##### 4.5.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs foram quantificados por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa na Central Analítica da UFAM. Uma alíquota de 1,00 µl do extrato purificado da amostra foi injetada com amostrador automático, sem diluição (modo *splitless*) em uma câmara de injeção a 250 °C. A separação cromatográfica ocorreu em uma coluna capilar DB5-MS (30m×0,25mm×0,25µm) com fluxo de gás hélio (2,0 mL min<sup>-1</sup>) e linha de transferência a 250°C. A rampa de aquecimento iniciou com temperatura de 50 °C, com razão de 6 °C min<sup>-1</sup>, até a 80 °C com permanência de 1 min, em seguida um aquecimento com razão de 6 °C min<sup>-1</sup> até 280°C, com permanência de 10 min para remoção de todas impurezas da coluna. A varredura do espectrômetro de massa foi de 50 a 500 unidades de massa, para detecção dos íons por ionização por elétrons com 70 eV na temperatura de 200°C.

A quantificação dos dados de HPA foi realizada por fator resposta conforme a Equação 2 (USEPA, 1999). A curva de calibração foi elaborada com 8 concentrações (5, 15, 30, 50, 75, 100, 250 e 500 µg L<sup>-1</sup>) de uma solução padrão mista contendo os 16 HPAs e seus deuterados. Utilizou-se o ponto central para determinar o tempo de retenção (*t<sub>r</sub>*) de cada composto e confrontar com os valores de massa carga (*m/z*) específicos para cada HPA (Tabela 3) (Figura 10). Dados analíticos de quantificação estão no Apêndice A, Tabela 14. O valor médio da recuperação do padrão de *p*-terfenil nas amostras foi de 80% (61-144%),

$$[\text{HPA}] (\text{ng m}^{-3}) = (A_x I_s V_t D_f) / (A_{is} V_i \overline{\text{RRF}}) \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

$A_x$  = área do HPA a ser analisado

$A_{is}$  = área do padrão interno correspondente ao HPA

$I_s$  = concentração do padrão interno ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ )

$V_i$  = volume de ar amostrado ( $\text{m}^{-3}$ )

$V_t$  = volume final do extrato ( $\mu\text{L}$ )

$D_f$  = fator de diluição (como as amostras foram injetadas sem fator de diluição utilizouse 1)

$\overline{\text{RRF}}$  = média do RRF da curva de calibração (Equação 3)

$$\text{RRF} = (A_y C_{is}) / (A_{is} C_y) \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

RRF = fatores de resposta relativa

$A_y$  = área do padrão de HPA a ser analisado

$A_{is}$  = área do padrão interno correspondente ao HPA

$C_{is}$  = concentração do padrão interno ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ )

$C_y$  = concentração do padrão de HPA ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ )

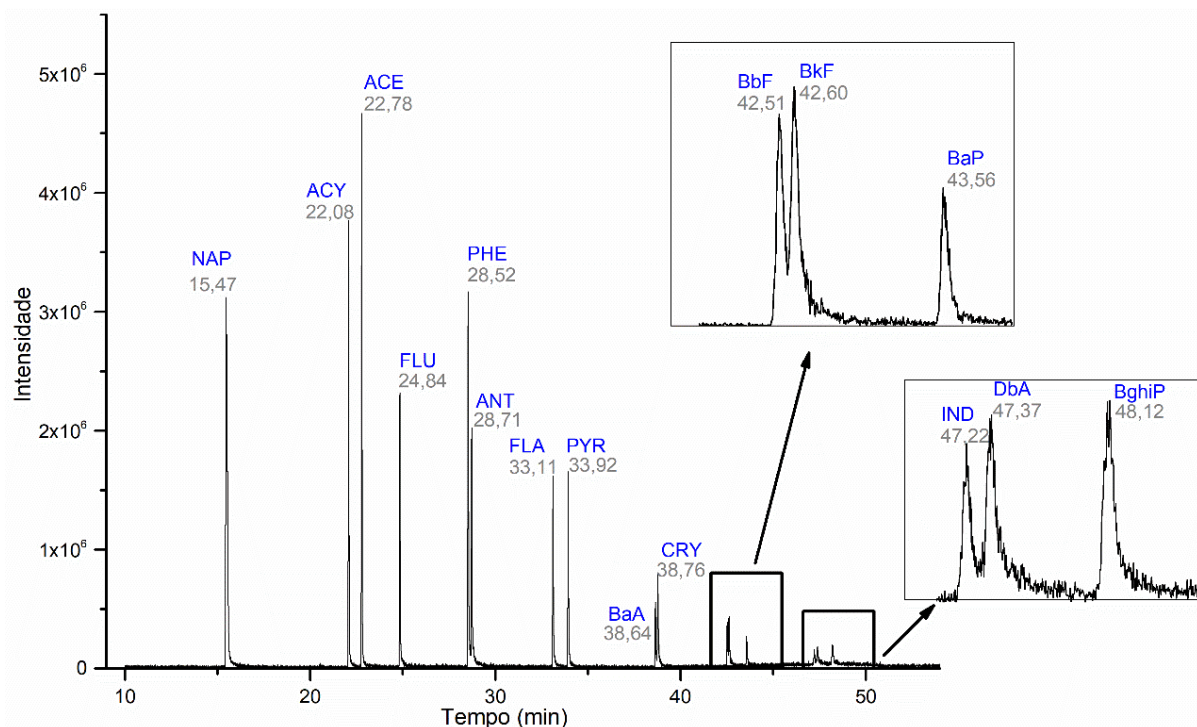
Tabela 3- Informações sobre os dados de quantificação dos HPAs por CG/EM

Composto	Sigla	anéis	Íon prioritário ( $m/z$ )	Íons secundários ( $m/z$ )	Tempo de retenção (min)	Padrão interno*
Naftaleno	NAP	2	128	129; 127	15,47	D8-NAP
Acenaftileno	ACY	3	152	151; 153	22,08	D10-ACE
Acenafteno	ACE	3	154	153; 152	22,78	D10-ACE
Fluoreno	FLU	3	166	165; 167	24,83	D10-ACE
Fenantreno	PHE	3	178	179; 176	28,52	D10 - PHE
Antraceno	ANT	3	178	176; 179	28,71	D10 - PHE
Fluoranteno	FLA	4	202	101; 203	33,1	D10 - PHE
Pireno	PYR	4	202	200,203	33,92	D12 - CRY
Benzo[a]antraceno	BaA	4	228	229; 226	38,63	D12 - CRY
Criseno	CRY	4	228	226; 229	38,76	D12 - CRY
Benzo[b]fluoranteno	BbF	5	252	253; 125	42,51	D10-ACE
Benzo[k]fluoranteno	BkF	5	252	253; 125	42,6	D12- PYL
Benzo[a]pireno	BaP	5	252	253; 125	43,56	D12- PYL
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IND	6	276	138; 227	47,22	D10-ACE
Dibenzo[ah]antraceno	DbA	5	278	139; 279	47,37	D10-ACE
Benzo[ghi]perileno	BghiP	6	276	138; 277	48,18	D10-ACE

\*D8-NAP: D8-Naftaleno,  $m/z$  136, tr 15,38 min; D10-ACE: D10 Acenafteno,  $m/z$  164, tr 22,66 min; D10-PHE: D10-Fenantreno,  $m/z$  188, tr 28,43 min; D12-CRY, D12-Criseno,  $m/z$  240, tr 38,67 min; D12-PYL, D12-Perileno,  $m/z$  264, tr 43,77 min

Fonte: USEPA 1999

Figura 10- Cromatograma com os íons primários dos 16 HPAs que foram analisados nas amostras de MP<sub>2,5</sub> coletados na região metropolitana de Manaus. Em destaque os íons de maior peso molecular (5 e 6 anéis), por apresentarem baixo sinal de intensidade, comparados os de menor peso molecular (2 a 4 anéis).



#### 4.5.2 Levoglucosano

A quantificação de levoglucosano nas amostras de MP<sub>2,5</sub> foi feita por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa na Universidade Estadual da Carolina do Norte (UNC-USA). Uma alíquota de 1,00 µL dos extratos das amostras foram injetados por injetor automático na câmara de injeção a 250°C, sem diluição (modo *splitless*). A separação cromatográfica dos compostos ocorreu em uma coluna DB-5MS (30 m×0,25 mm×0,25 µm) com temperatura inicial de 50°C por 5 minutos, seguida de uma rampa até 200°C a 3°C min<sup>-1</sup>, permanecendo 200°C durante 2 minutos, e outra rampa de aquecimento até 310°C a 30°C min<sup>-1</sup>, mantendo a temperatura de 310°C por 2 minutos com fluxo de gás hélio a 1,2 mL min<sup>-1</sup>. A linha de transferência esteve em 280°C e a fonte de íons em 200°C com 70eV (SURRETT et al., 2006). A elaboração da curva de calibração foi feita com solução padrão de levoglucosano em 7 concentrações (0,1, 0,5, 1, 5, 25, 50, 100 µg mL<sup>-1</sup>). O íon 204 (*m/z*) foi utilizado para identificar o composto levoglucosano nos cromatogramas (Figura 11). A quantificação de levoglucosano nas amostras foi calculada pelo método de mínimos quadrados com modelo de regressão linear ( $y = ax + b$ ), com coeficiente linear centrado no zero ( $b=0$ ). A recuperação das amostras foi calculada a partir da concentração de (1S)-(+)-ácido cetopínico cuja a média foi

96% (61-145%). Os dados analíticos de quantificação do Lev estão no Apêndice A Tabela 14 . A concentração final do Lev foi calculada conforme a Equação 4.

$$[\text{Lev}] \text{ (ng m}^{-3}\text{)} = (A_x V_t) / V_i \quad (\text{Eq.4})$$

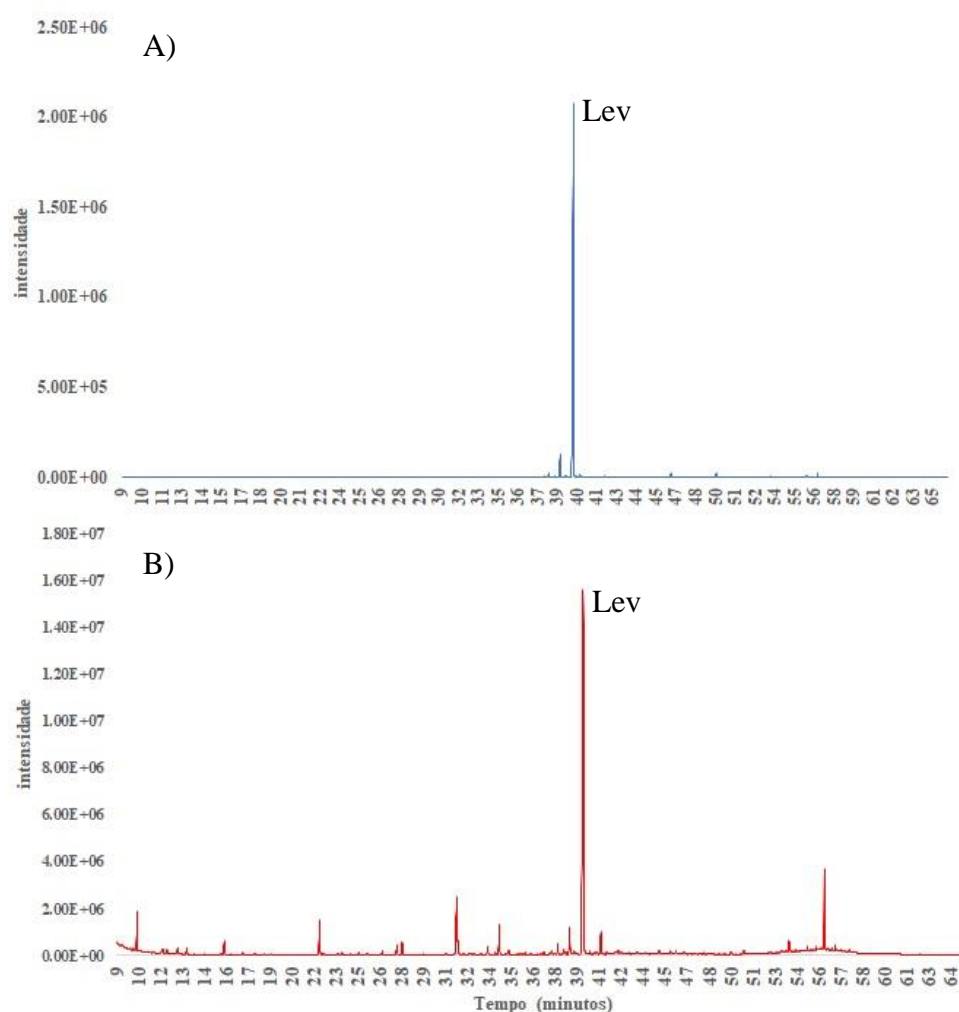
Onde:

$A_x$  = concentração do levoglucosano em (ng  $\mu\text{L}^{-1}$ )

$V_t$  = o volume do extrato final em ( $\mu\text{L}$ )

$V_i$  = o volume amostrado em ( $\text{m}^3$ )

Figura 11- Cromatograma da amostra de 14/09/2015 em Manacapuru. A) MIS-  $m/z$  204 , B) CIT. O tempo de retenção do levoglucosano é 40,239 minutos

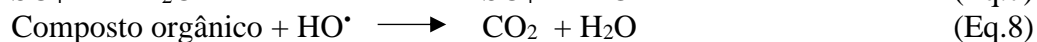
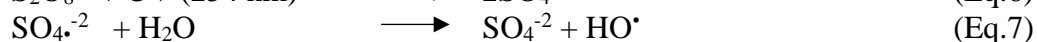


#### 4.5.3 Sulfato, nitrato e compostos orgânicos solúveis em água

Os íons solúveis em água  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  foram determinados nas amostras de  $\text{MP}_{2.5}$  por cromatografia de íons na Universidade Estadual da Carolina do Norte (UNC-USA). Uma alíquota de  $20,00 \mu\text{L}$  do extrato aquoso das amostras e dos brancos foi injetada por injetor automático. Após passar pela coluna de guarda a separação cromatográfica ocorreu por eluição

em gradiente, com cartucho gerador de eluente (KOH a 0,4 mL min<sup>-1</sup>). A detecção dos íons foi feita por condutividade. A curva de calibração dos íons foi elaborada com uma solução mista com 8 concentrações dos sais nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> - 0,04; 0,08; 0,40; 0,80; 2,02; 4,04; 8,08 e 20,20 µg mL<sup>-1</sup>) e sulfato de amônia ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,06; 0,13; 0,66; 1,32; 3,30; 6,60; 13,20 e 33,00 µg mL<sup>-1</sup>) por meio do método de mínimos quadrados com modelo de regressão linear. Os dados analíticos de quantificação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> estão no Apêndice A, Tabela 14.

Um analisador de carbono total foi utilizado para determinação dos compostos orgânicos solúveis em água (COSA) no extrato aquoso das amostras de MP<sub>2,5</sub>. A injeção das amostras foi realizada com amostrador automático com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>. A determinação do carbono total na amostra é quantificada a partir da quantidade de CO<sub>2</sub> gerado proveniente da oxidação dos compostos orgânicos. O processo consiste na acidificação da amostra até pH 2 com 5µL min<sup>-1</sup> da solução de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6M). Adiciona-se à amostra acidificada o persulfato de amônia [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 15%] como agente oxidante com fluxo de 0,5µL min<sup>-1</sup>. Após o processo de adição dos agentes acidificante e oxidante a amostra é direcionada para um reator de oxidação por luz UV que converte toda matéria orgânica em CO<sub>2</sub>, Equações 5 a 8.

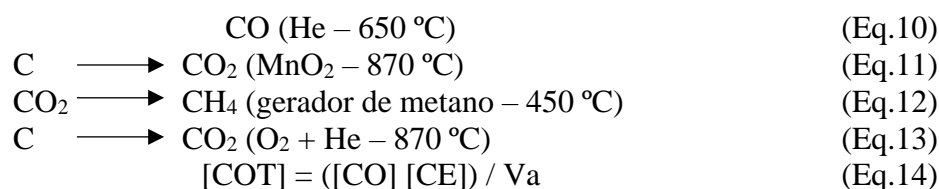


A verificação da acuracidade que o equipamento tem em transformar toda matéria orgânica da amostra em CO<sub>2</sub> é realizada com a injeção de uma solução conhecida de carbono. Foram analisadas 5 concentrações do ácido ftálico monopotássio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>- 0,25, 0,5 1,0, 10,0 e 50,0 ppm). A acuracidade do equipamento foi de 94%. O cálculo da concentração final de COSA e dos íons foi realizada conforme Equação 4.

#### 4.5.4 Carbono Orgânico e Carbono Elementar

A quantificação do carbono orgânico total (CO) e do carbono elementar (CE) no MP<sub>2,5</sub> foi realizada por um analisador termo-ótico de carbono total em material particulado atmosférico na Universidade Estadual da Carolina do Norte (UNC-USA). Uma fração de 1,5 cm<sup>2</sup> de cada filtro contendo as amostras foi inserida no equipamento sem qualquer tratamento. A análise ocorre em duas etapas de queima conforme o protocolo NIOSH 870 (Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional). Na primeira etapa determinou-se o carbono

orgânico (CO) com um fluxo constante de gás inerte hélio e um aumento de temperatura de 40 a 870 °C. Na segunda parte a queima ocorre em um ambiente oxidativo com o gás de araste He:Ox (hélio com 2% de oxigênio) para determinação com rampa de aquecimento de 550 a 870°C para determinação do carbono elementar (CE). Após a queima, ocorre uma etapa de calibração do equipamento com a mistura gasosa He:CH<sub>4</sub> (hélio com 5% de metano) com resfriamento de 870 para 250°C (PANTELIADIS et al., 2015) (Figura 12). A quantificação do carbono orgânico total é obtida a partir da concentração de metano que é originado da conversão de todo carbono da amostras em CO<sub>2</sub> e em CH<sub>4</sub> e é mensurável no detector de ionização por chama (DIC) (Equações 10 a 13). Visto que o equipamento fornece a concentração de CO e CE presente na área do filtro analisado (1,5 cm<sup>2</sup>), o cálculo da concentração do carbono orgânico total (COT) final foi realizado conforme a Equação 14.



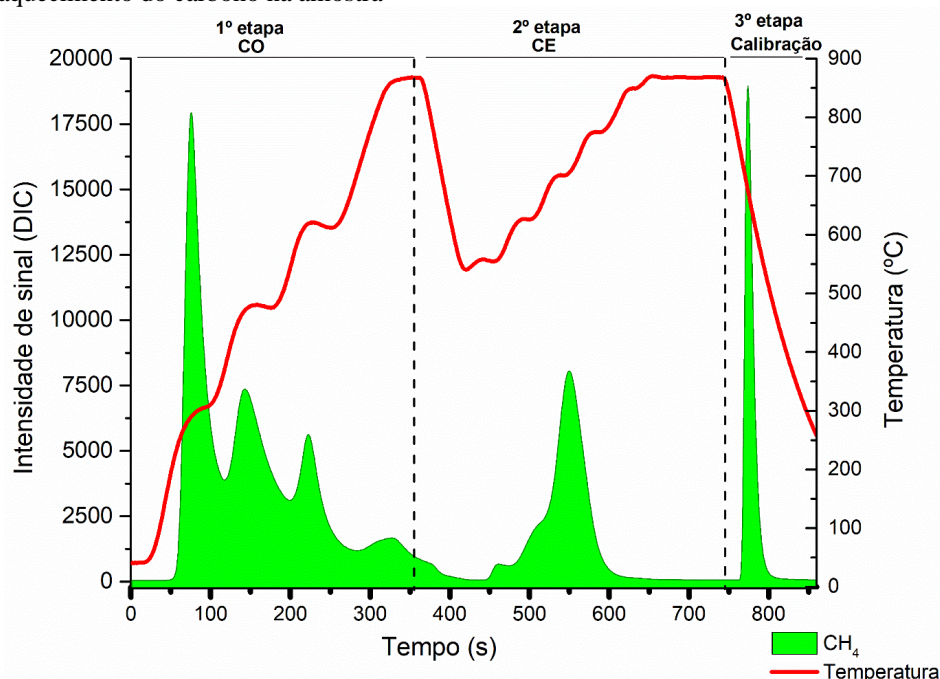
Onde:

[CO] = concentração de carbono orgânico ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )

[CE] = concentração de carbono elementar ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )

Va = volume amostrado em 1,5 cm<sup>2</sup> ( $\text{m}^3 \text{cm}^{-2}$ )

Figura 12- Gráfico do analisador termo óptico de carbono de material particulado atmosférico. Termograma, em linha vermelha são dados da rampa de aquecimento em 3 etapas, a 1º fase é análise carbono orgânico (CO), a 2º é análise de carbono elementar (CE) em atmosfera mais oxidativa, e a 3º análise é a calibração do equipamento. Área em verde são os dados de intensidade do sinal do CH<sub>4</sub> proveniente da degradação de todo CO<sub>2</sub> fornecido pelo aquecimento do carbono na amostra



#### 4.6 NÍVEL DE TOXIDADE DO MP<sub>2,5</sub> CONSIDERANDO AS CONCENTRAÇÕES DE HPA

O cálculo da concentração equivalente de toxidade (TEQ), concentração equivalente mutagênico (MEQ) e risco de câncer por inalação (ICR) segue conforme BOOTDEE; CHANTARA; PRAPAMONTOL, 2016, Equação (15) a (16) respectivamente.

$$\text{TEQ} = 0,001 (\text{NAP} + \text{ACY} + \text{ACE} + \text{FLU} + \text{PHE} + \text{FLA} + \text{PYR}) + 0,01(\text{ANT} + \text{BghiP} + \text{CRY}) + 0,1(\text{BaA} + \text{BbF} + \text{IND}) + \text{BaP} + \text{DbA} \quad (\text{Eq.15})$$

$$\text{MEQ} = 0,082(\text{BaA}) + 0,017(\text{CRY}) + 0,25(\text{BbF}) + 0,11(\text{BkF}) + 0,31(\text{IND}) + 0,29(\text{DbA}) + 0,19(\text{BghiP}) + \text{BaP} \quad (\text{Eq.16})$$

A toxidade do MP contendo HPA à população pode ser estimado a partir da multiplicação entre o valor de TEQ e a constante de toxidade IUR<sub>BaP</sub>. O IUR é o valor que representa o risco que uma pessoa pode adquirir câncer como consequência da inalação dos HPA durante 70 anos (BOOTDEE; CHANTARA; PRAPAMONTOL, 2016). Nesse trabalho, essa estimativa foi calculada conforme a Equação 17.

$$\text{ICR} = \text{TEQ} \text{ IUR}_{\text{BaP}} \quad (\text{Eq.17})$$

Onde: IUR<sub>BaP</sub> é  $8,7 \times 10^{-5} \text{ ng m}^{-3}$  (WHO-EEA, 2000)



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram coletadas 77 amostras de MP<sub>2,5</sub> nos pontos de coleta da área urbana e da área rural da região metropolitana de Manaus, sendo 28 amostras em períodos chuvosos e 49 em dois períodos secos nos anos de 2015 e 2016. Esses dados são de suma importância para a criação de um banco de dados sobre MP<sub>2,5</sub> no Amazonas, visto que até o presente momento não foram encontrados dados de concentração de MP<sub>2,5</sub> em conformidade com as normas vigentes de amostragem, bem como sobre o estudo da composição química do MP<sub>2,5</sub>.

Para melhor interpretação e discussão dos dados coletados, os mesmos foram separados por ano de coleta, sendo as amostras coletadas na zona rural da região metropolitana de Manaus em 2015 e as amostras coletadas na zona urbana Manaus em 2016.

### 5.1 ÁREA RURAL DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS

#### 5.1.1 Condições climáticas atípicas em 2015

A temperatura média nos dias de amostragem no município de Manacapuru em 2015 foi 27,6°C, com mínima de 25,2 °C e máxima de 29,9 °C, resultados esses condizentes com a classificação de Köppen, sendo um local com pouca variação de temperatura durante o ano.

O ano de 2015 foi o ano que esteve entre as três maiores secas do século 21, os outros dois anos foram 2005, 2010. No ano de 2015 o El niño teve maior anormalidade quando comparado com os anos de 2005 e 2010, pois em 2015 foi o ano que registrou maior número de anomalias no Amazonas em relação aos índices hídricos, tornando o ambiente atmosférico mais seco (ARAGÃO et al., 2018).

O mês de agosto na região norte do Brasil é o mês com menor índice de chuva no ano, resultando no aumento do número focos de queimadas. Nas cidades ocorrem queimas de biomassa, resíduos domésticos, e na área rural predomina a queima de árvores na floresta. Os picos de queimadas ocorrem nos meses de setembro e outubro, com diminuição gradual a partir de novembro (RIBEIRO et al., 2018a). Em 2015 a quantidade de focos de queimada no Amazonas foram superiores aos registrados em 2005 e 2010 (ARAGÃO et al., 2018).

#### 5.1.2 Concentrações de MP<sub>2,5</sub> na área rural da RMM

As concentrações de MP<sub>2,5</sub> nas amostras coletadas de fevereiro a dezembro em 2015, na zona rural da RMM (ponto T3) variaram entre 4,90 e 71,18 µg m<sup>-3</sup>, com concentrações médias de 6,59±1,89 µg m<sup>-3</sup> e 38,35±16,89 µg m<sup>-3</sup> para o período chuvoso e seco, respectivamente (Tabela 15, Apêndice A).

Nenhuma amostra do período chuvoso esteve acima do limite diário de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  estipulado pela OMS (WHO, 2005) e de  $60 \mu\text{g m}^{-3}$  pela resolução 491 do CONAMA (CONAMA, 2018).

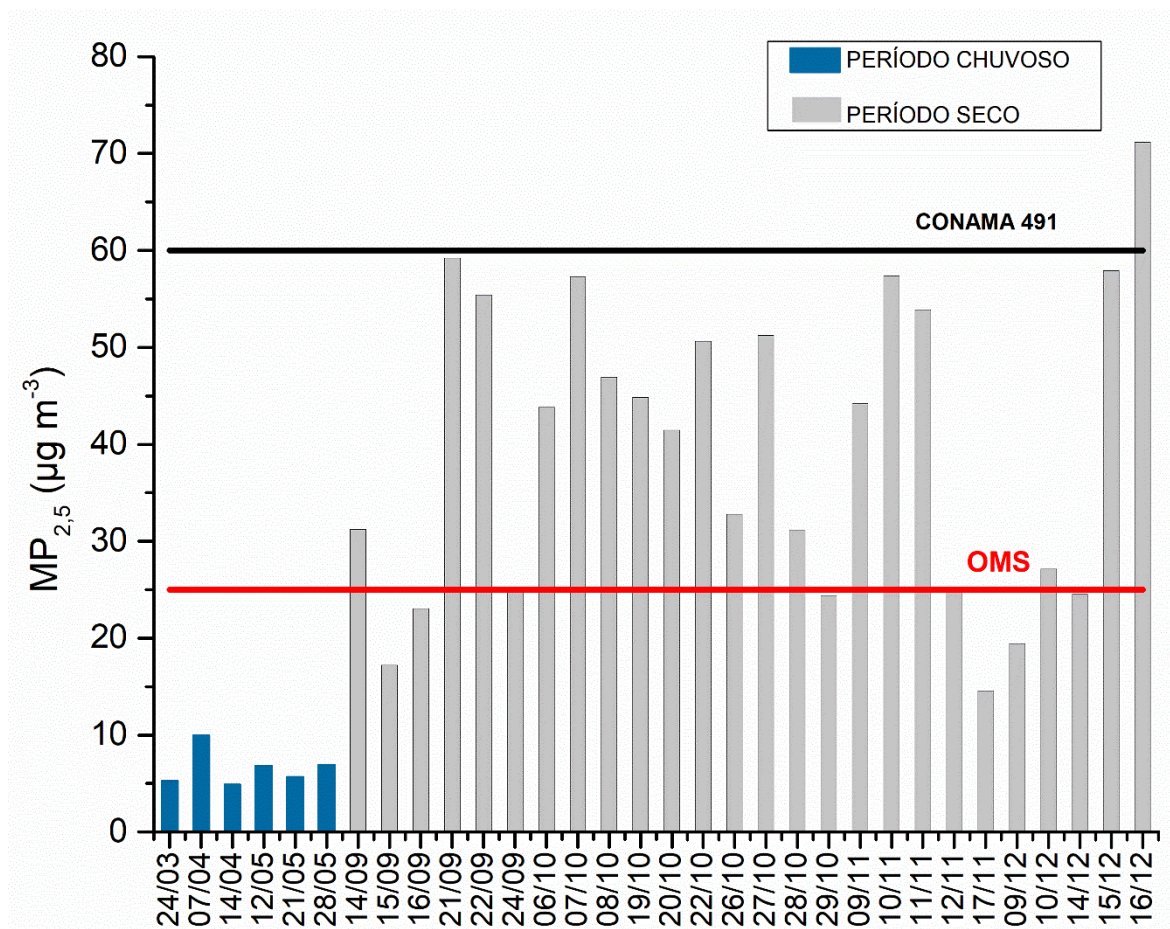
Entretanto, no período seco este valor foi excedido 18 vezes, o equivalente a 67% das amostras (Figura 13). O valor médio de concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  do período seco no T3 foi similar ao encontrado na cidade de São Paulo,  $30 \mu\text{g m}^{-3}$  com uma faixa de 8 a  $78 \mu\text{g m}^{-3}$  (PEREIRA et al., 2017b). São Paulo e Manacapuru são cidades distintas em termos demográficos, atividades econômicas e no uso da terra. São Paulo tem 672 vezes mais habitantes por  $\text{km}^2$ , 542 vezes mais veículos, e é uma cidade com intensa emissão veicular e industrial. A cidade de Manacapuru tem como fontes de partículas para a atmosfera: a ressuspensão do solo, a pluma de poluição da cidade de Manaus, a queima de biomassa e a atividade oleica. Logo, os resultados indicam a potencialidade dessas fontes no acréscimo de  $\text{MP}_{2,5}$  para a atmosfera.

Observou-se uma diferença significativa na concentração do  $\text{MP}_{2,5}$  entre as amostras do período seco (setembro a dezembro) e as amostras do período chuvoso (março a maio). As causas desse comportamento foram atribuídas à sazonalidade da região e às fontes emissoras diferentes. Os meses de novembro e dezembro tiveram concentrações altas, comparável aos meses de setembro e outubro. Porém esses meses são os primeiros meses do regime de chuva, portanto esperava-se valores similares aos dos meses de março a maio.

As altas concentrações de  $\text{MP}_{2,5}$  nos meses de novembro e dezembro foram atribuídas a extensão do período seco, ocasionado pelo El niño intenso do ano de 2015 (ARAGÃO et al., 2018). Outro fator que pode ter contribuído para altas concentrações no mês de outubro foi uma estagnação dos poluentes na baixa atmosfera, que causou inclusive a permanência de fumaça observada diariamente na RMM até o dia 20 daquele mês.

A maior concentração de  $\text{MP}_{2,5}$  foi observada nas duas últimas coletas no mês de dezembro (Figura 13) e foi atribuída às fontes locais. Houve bastante ressuspensão do solo e emissão veicular de grande pelo fluxo de caminhões no sítio de amostragem T3 devido à finalização do experimento GoAmazon e retirada dos equipamentos do local.

Figura 13- Concentração de  $MP_{2,5}$  na zona rural da RMM nos períodos seco e chuvoso de 2015, limite diário OMS e CONAMA 491.



### 5.1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no $MP_{2,5}$ na zona rural da RMM

Dos 16 HPAs que foram analisados no  $MP_{2,5}$  no período chuvoso na área rural de Manacapuru, foram quantificáveis 3 HPAs: o NAP, o FLU e BghiP. Dentre eles, o composto majoritário foi o NAP com média de  $0,59 \pm 0,02 \text{ ng m}^{-3}$  e o segundo mais abundante foi o BghiP  $0,13 \pm 0,06 \text{ ng m}^{-3}$  (Tabela 4). Provavelmente as fontes desses compostos foram locais. Aparentemente, o T3 não sofreu influência direta da pluma de poluição de Manaus nos dias amostrados no período chuvoso, visto que não foram detectados HPAs rotineiramente encontrados em partículas provenientes de áreas veiculares como PYR, CRY, BbF, FLA, ANT e BaA (ALAM et al., 2015; CALLÉN et al., 2013; JAEGGER FRANCO et al., 2015; KARAVALAKIS et al., 2010; MARQUES et al., 2009; PEREIRA; DE ANDRADE; MIGUEL, 2002; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012; VASCONCELLOS et al., 2003).

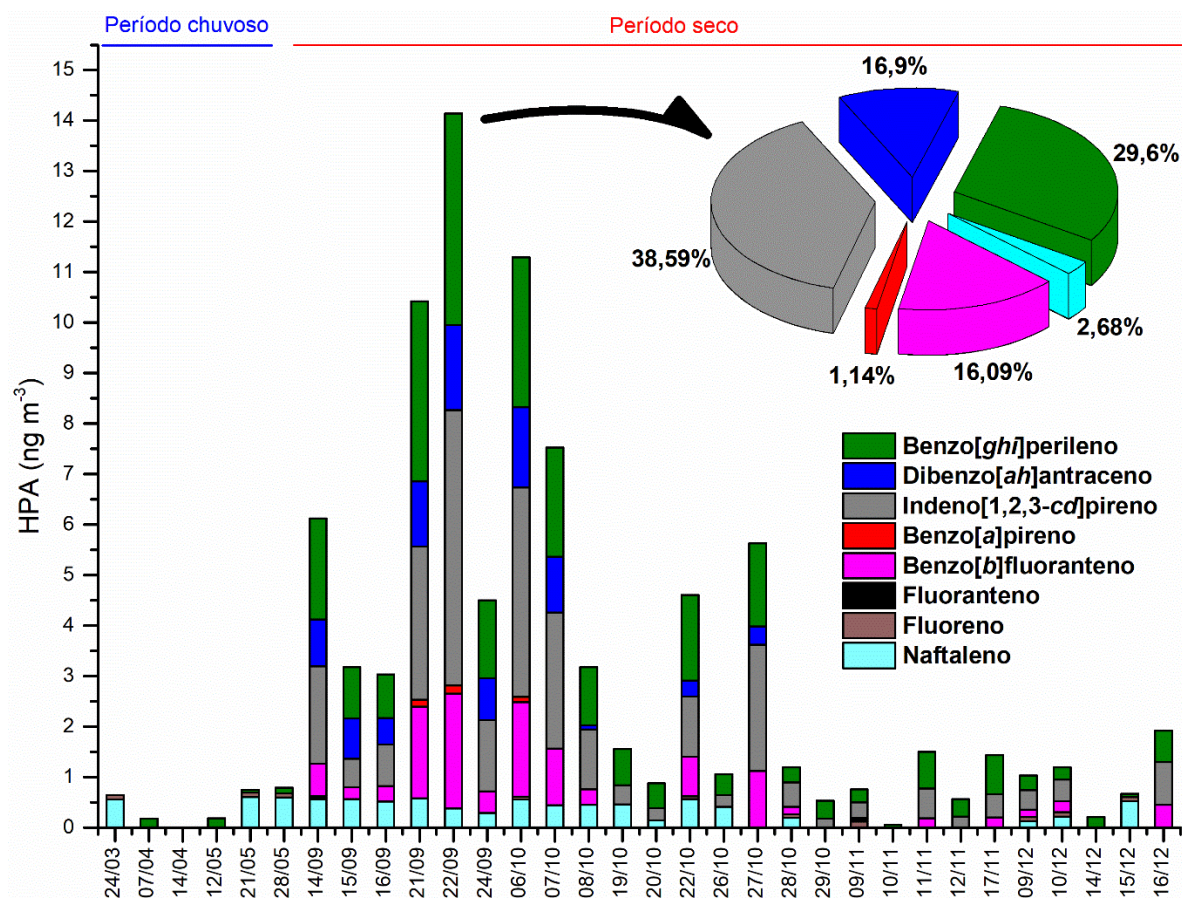
Tabela 4- Estatística descritiva dos HPAs coletados na área rural da região metropolitana de Manaus nos períodos chuvoso e seco de 2015

(ng m <sup>-3</sup> )	Período chuvoso			Período seco		
	N	$\bar{x} \pm \sigma$	Intervalo	N	$\bar{x} \pm \sigma$	Intervalo
<b>NAP</b>	3	0,59±0,02	0,56-0,60	17	0,41±0,16	0,12-0,58
<b>FLU</b>	3	0,09±0,00	0,80-0,09	7	0,08±0,02	0,05-0,12
<b>FLA</b>	0	n.d	n.d	2	0,07±0,00	0,07-0,07
<b>BbF</b>	0	n.d	n.d	17	0,72±0,68	0,15-2,27
<b>BaP</b>	0	n.d	n.d	3	0,14±0,03	0,11-0,16
<b>IND</b>	0	n.d	n.d	23	1,29±1,40	0,18-5,45
<b>DbA</b>	0	n.d	n.d	11	0,86±0,52	0,08-1,68
<b>BghiP</b>	4	0,13±0,06	0,06-0,14	26	1,06±1,10	0,06-4,18
<b>HPAT</b>	5	0,51±0,30	0,17-0,79	26	3,38±3,75	0,06-14,14
<b>%HPAT/ MP<sub>2,5</sub></b>	5	0,008±0,05	0,009-0,02	26	0,008±0,005	0,001-0,013

No período seco, 8 HPAs (NAP, FLU, FLA, BbF, BaP, IND, DbA e BghiP) estiveram presentes nas amostras de MP<sub>2,5</sub>. Os majoritários foram IND, BghiP e DbA com valores médios de 1,29±1,40; 1,06±1,10; 0,86±0,52 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente. Esses valores foram superiores ao encontrado no estado de Rondônia em 2012 no MP<sub>10</sub>, em uma área rural com influência de queima de biomassa (ALVES et al., 2015b). Entretanto, os valores encontrados no T3 foram menores que os encontrados no MP<sub>2,5</sub> na metrópole de São Paulo em 2014 (PEREIRA et al., 2017a). A amostra coletada no dia 22/09/2015 apresentou a maior concentração de HPA presente no MP<sub>2,5</sub> com 14,14 ng m<sup>-3</sup>, dos quais 96,18% representa os HPAs de 5 e 6 anéis (Figura 14).

Dos típicos traçadores de emissão veicular, o BbF foi o que esteve presente em 65% das amostras, com picos de concentração nos dias 21/09, 22/09, e 06/10 de 2015, nesses dias o T3 possivelmente teve influência da pluma de Manaus. Os HPAs de menor massa molecular, também típicos da emissão veicular como o PYR, CRY, ANT e BaA, por possuírem alta pressão de vapor tende a estarem em maior concentração na fase gasosa, e em menor concentração na partícula, sendo que esses compostos na partícula sofrerem o processo de volatilização no decorrer do transporte, portanto, as partículas proveniente da pluma de Manaus não apresentaram HPAs de menor peso molecular provenientes da emissão veicular (Figura 14, Tabela 4).

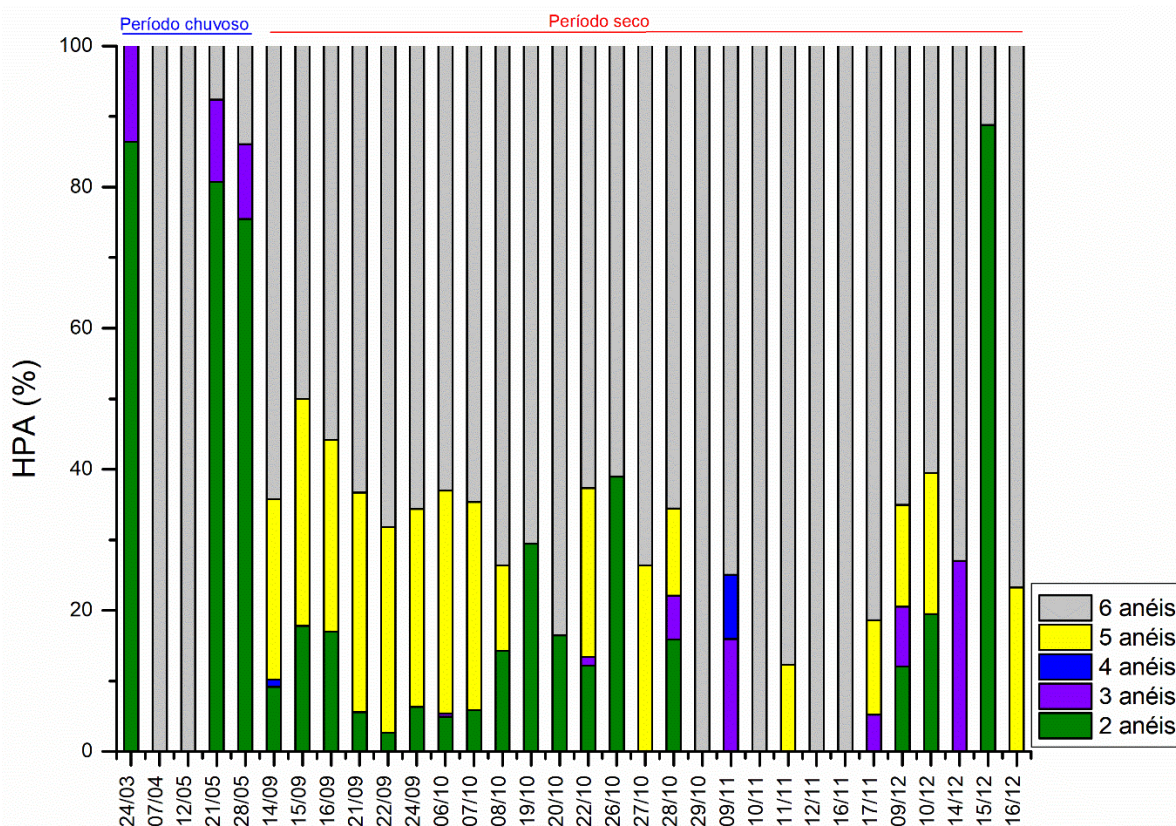
Figura 14- Concentração dos HPAs detectados no MP<sub>2,5</sub> na área rural da RMM durante o período chuvoso e seco de 2015. Em destaque no gráfico de pizza do dia 22/09/2014, dia com a maior concentração dos HPAs, sendo que 97% da concentração foi dos HPAs de maior peso molecular, dia este também com a maior concentração do BaP.



A distribuição dos HPAs no MP<sub>2,5</sub> dessa área rural da RMM pode ser melhor observada na Figura 15. Os HPAs de 2, 3, e 4 anéis estiveram em maior proporção no MP<sub>2,5</sub> no período chuvoso e os de 5 anéis não foram detectados neste período. Entretanto, no período seco a predominância foi dos HPAs de 5 e 6 anéis, com média de 80% da concentração total de HPA presente no MP<sub>2,5</sub>. Além disso, os compostos BbF, BaP, IND, e DbA foram exclusivamente encontrados nas amostras de MP<sub>2,5</sub> coletadas no período seco (Tabela 4). Esses dados indicam uma sazonalidade dos HPAs em função, principalmente, da predominância das fontes emissoras.



Figura 15- Distribuição dos HPAs detectados presente no MP<sub>2,5</sub> na área rural da RMM de acordo os números de anéis. Os HPAs de 2 e 3 anéis estiveram em maior proporção no período chuvoso, e os 6 e 5 anéis no período seco, principalmente nos meses de setembro a outubro.

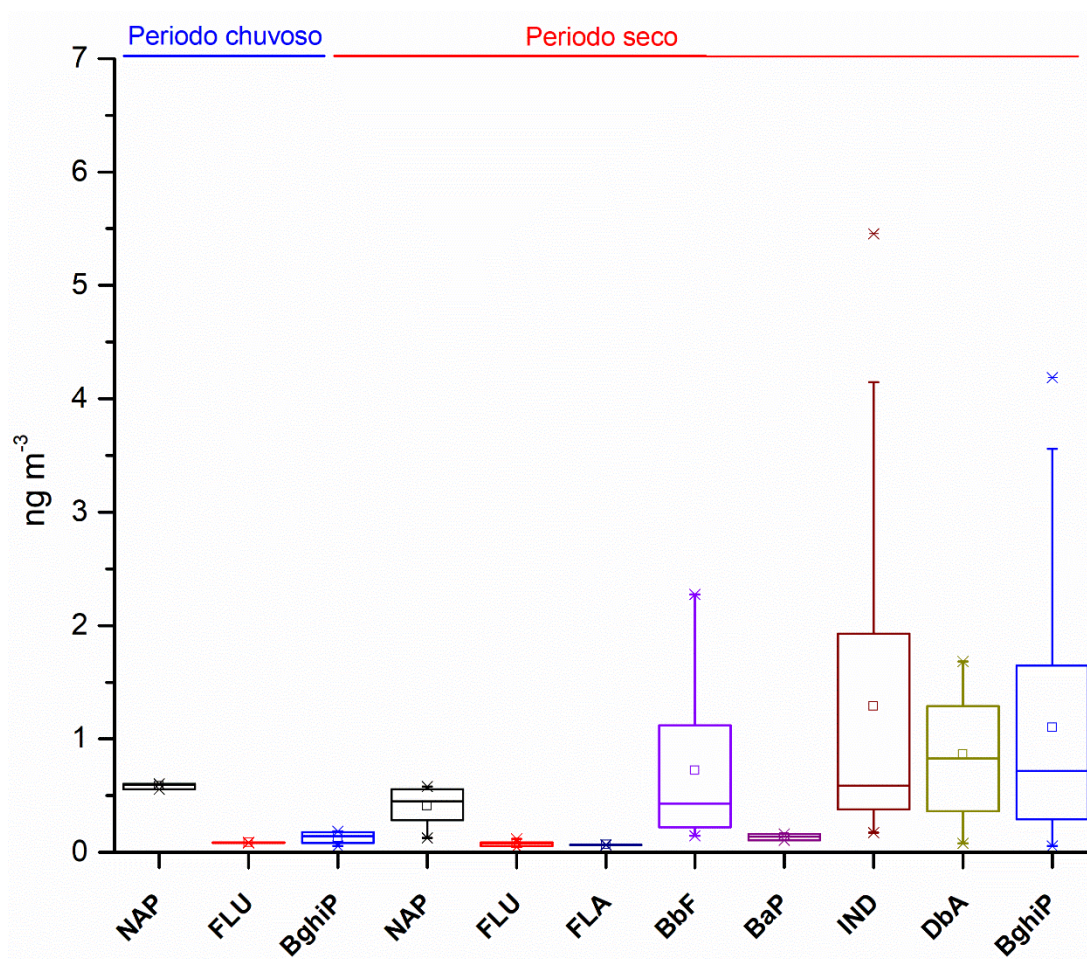


A concentração média de HPAT ( $\Sigma$ HPAs) no período seco foi  $3,38 \pm 3,76 \text{ ng m}^{-3}$ , 7 vezes maior que a média do período chuvoso ( $0,51 \pm 0,30 \text{ ng m}^{-3}$ ), sendo os compostos BbF, IND, DbA e BghiP os principais responsáveis por esta diferença (Figura 16, Tabela 4).

Historicamente há uma relação direta entre a estação seca e o aumento dos focos de queimadas na região amazônica. Então, considerando que o período seco de 2015 foi o mais extremo dos últimos 15 anos, resultando em um número expressivo de focos de queimadas no estado do Amazonas, este trabalho traz informações únicas e que serão importantes para estudos futuros.

Nesse sentido, fez-se o levantamento do número de focos de queimadas no período seco e chuvoso no estado do Amazonas. O número de focos de queimada nos meses de setembro e outubro foi aproximadamente 4,6 vezes maior que nos meses de março a maio. Portanto, possivelmente a queima de biomassa foi a principal fonte de HPA para o MP<sub>2,5</sub> na zona rural do Amazonas. Porém, para confirmar essa afirmação, se faz necessário um estudo mais aprofundado sobre a composição química do MP<sub>2,5</sub>, principalmente de compostos marcadores de combustão. (CPTEC/INPE, 2018).

Figura 16- Gráfico de caixa dos HPAs presente no MP<sub>2,5</sub> coletado na área rural da RMM em 2015, no período chuvoso e seco.



#### 5.1.4 Concentração de levoglucosano no MP<sub>2,5</sub> na área rural da RMM

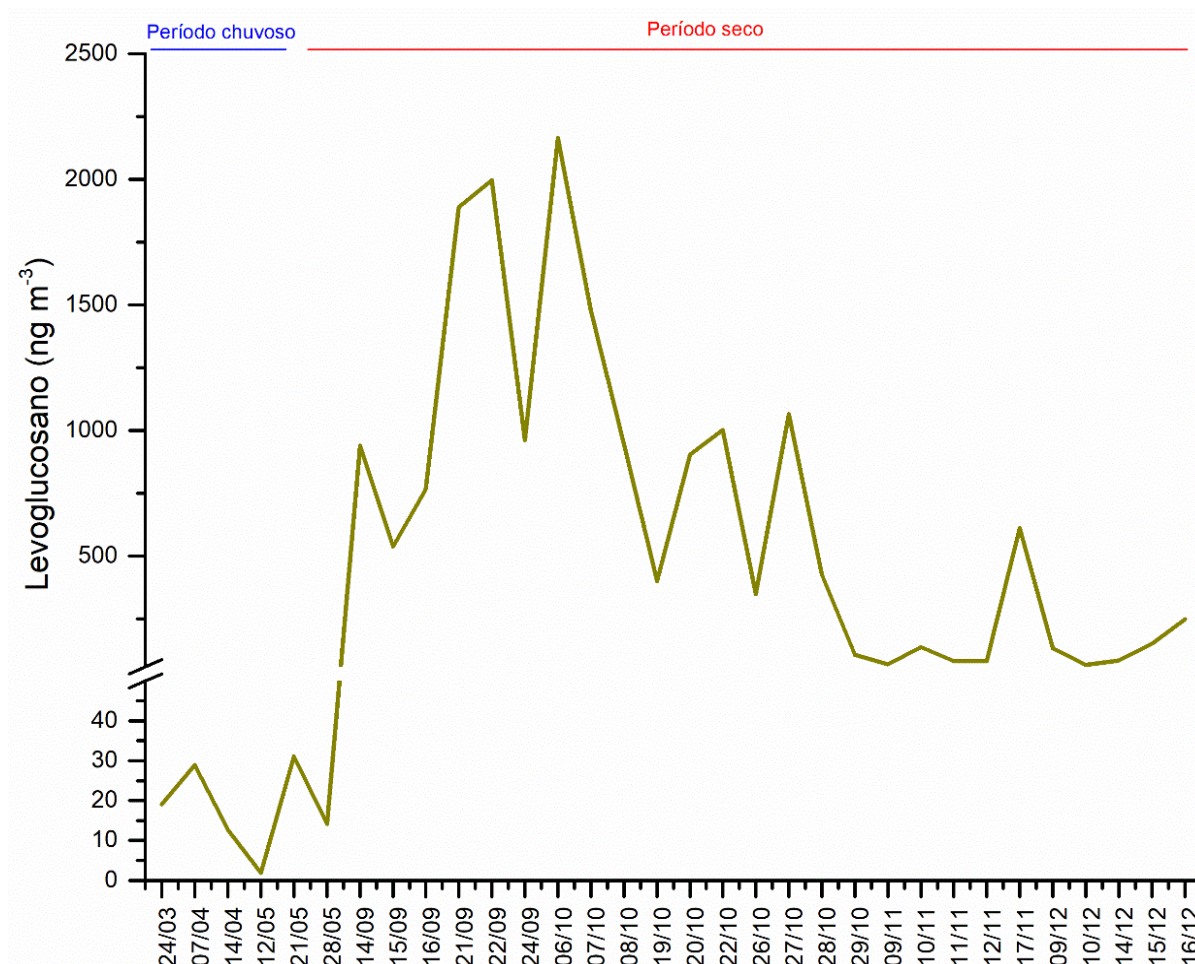
O levoglucosano (Lev) é um marcador químico da queima de árvores e plantas em geral, visto que é um derivado da combustão da molécula de celulose em temperaturas acima de 300 °C. Portanto, o Lev é um marcador químico da queima de biomassa com melhor precisão que o potássio (K), visto que o K pode ser provenientes de outras fontes como: sais marinhos, poeira de rodovia, fogos de artifícios, indústria de fertilizantes, etc (ACHAD et al., 2018; PUXBAUM et al., 2007; SIMONEIT et al., 1999; URBAN et al., 2012).

A concentração de Lev presente no MP<sub>2,5</sub> durante o período chuvoso de 2015 na área rural da RMM foi de  $17,95 \pm 9,93$  ng m<sup>-3</sup> (Figura 17, Tabela 15 Apêndice A). Valores de 50 µg m<sup>-3</sup> em MP<sub>2,5</sub> foram encontrados em Balbina (município do Amazonas a 180km de Manaus), no mês de julho de 2001 (CLAEYS et al., 2004b), um mês de transição entre o período chuvoso



e seco. Portanto, os valores encontrados em Balbina e no T3 foram amostrados em períodos com pouca queima de biomassa na atmosfera do Amazonas.

Figura 17- Concentração de levoglucosano em MP<sub>2,5</sub> coletados na área rural da RMM no período seco e chuvoso de 2015.



Porém, no período seco a concentração média de Lev presente no MP<sub>2,5</sub> em Manacapuru foi de  $676,95 \pm 633,98 \text{ ng m}^{-3}$ . Este valor médio foi 37 vezes superior à média do período chuvoso e chegou a ser 70 vezes maior ( $2163,75 \mu\text{g m}^{-3}$ ) que a concentração máxima de Lev do período chuvoso ( $31,07 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Figura 17, Tabela 15 Apêndice A). Portanto, é notório um aporte significativo na concentração de Lev no T3 atribuído à queima de biomassa.

Dados similares aos encontrados por esta pesquisa foram informados por ALVES et al., 2015 em amostras de MP<sub>10</sub> (Lev -  $840 \pm 1050 \text{ ng m}^{-3}$ ) coletados em Rondônia, Brasil, e por CHEN et al., 2018 em amostras de MP<sub>2,5</sub> (Lev -  $691,0 \text{ ng m}^{-3}$ ) coletados em Zhengzhou, China. Essas duas pesquisas foram realizadas em zona rural com influência constante de queima de biomassa. Dessa forma, fica mais evidente a influência das queimadas na Amazônia sobre a qualidade do ar em áreas rurais.



### 5.1.5 Concentrações de carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE) e carbono orgânico solúvel em água no MP<sub>2,5</sub> na área rural da RMM

O carbono orgânico é uma das maiores frações na partícula atmosférica, visto que as principais fontes para o MP<sub>2,5</sub> são provenientes da queima de biomassa, da reação de composto orgânico secundário, e da queima de combustível fóssil ((RAJPUT; SARIN; KUNDU, 2013; RAM; SARIN, 2011; TANG et al., 2016).

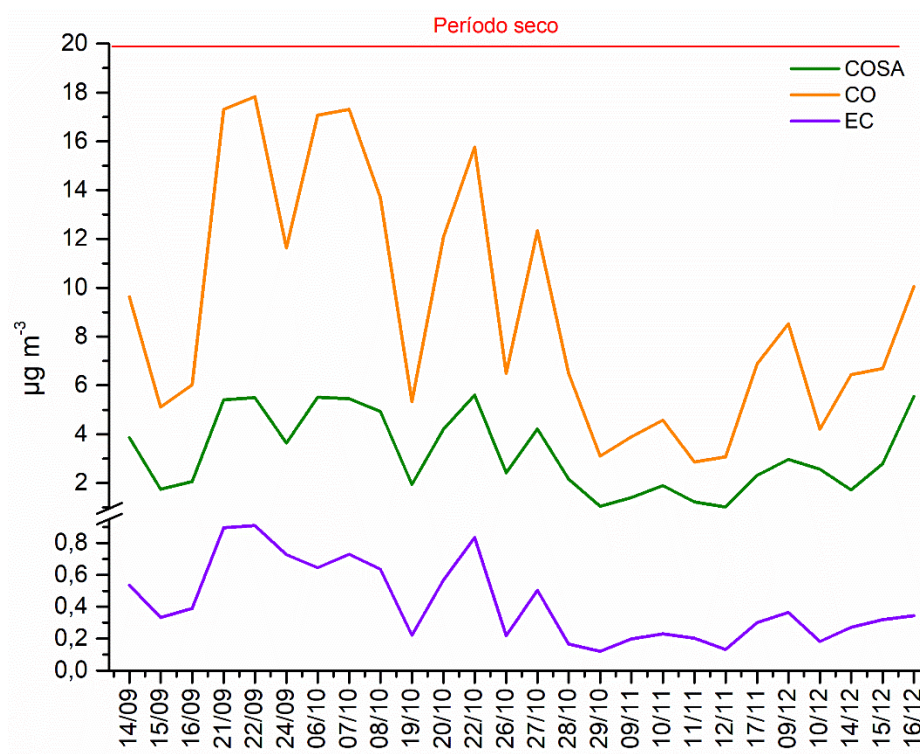
Concentrações conhecidas de CO e CE de 2,5 µg m<sup>-3</sup> e 0,122 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente, foram reportadas referente ao MP<sub>2,5</sub> coletado em Balbina (AM) em 2001 (CLAEYS et al., 2004b). Um estudo realizado em 2014 no T3 no mês de março apresentou valores similares ao encontrados em Balbina em 2001 com concentração entre 1 e 2 µg m<sup>-3</sup> de CO (DE SÁ et al., 2017). Apesar do longo período de diferença entre esses estudos, nota-se que o T3 ainda apresenta uma atmosfera com pouca influência antrópica, como no caso de Balbina, no período chuvoso.

No presente estudo, os níveis de CO nas amostras de MP<sub>2,5</sub> no período seco alteração dessa característica natural. A média da concentração de CO obtida nessa estação foi de 9,01±5,0 µg m<sup>-3</sup> (Figura 18, Tabela 5). Esse valor foi 7 vezes maior que o informado por DE SÁ et al., 2017 no período chuvoso de 2014, e 4 vezes maior do que as amostras coletadas no período seco de 2008 a 60 km a noroeste de Manaus (GILARDONI et al., 2011). Os valores encontrados no período seco em 2015 no T3 apresentaram diferença significativa em relação aos estudos nos anos anteriores. A porcentagem média de CO presente no MP<sub>2,5</sub> no período seco foi de aproximadamente 24,42%.

Tabela 5- Concentração do carbono orgânico presente em MP<sub>2,5</sub> coletado na área rural da RMM em 2015

<b>Período Seco</b>			
<b>µg m<sup>-3</sup></b>	<b>N</b>	<b><math>\bar{X} \pm \sigma</math></b>	<b>Intervalo</b>
<b>COSA</b>	26	3,19±1,62	1,02-5,60
<b>CO</b>	26	9,01±5,00	2,87-17,82
<b>CE</b>	26	0,42±0,25	0,12-0,91
<b>%CO/MP<sub>2,5</sub></b>	26	24,42±11,95	5,32-47,29
<b>%COSA/MP<sub>2,5</sub></b>	26	8,57±3,78	2,26-15,89
<b>%CE/MP<sub>2,5</sub></b>	26	1,16±0,64	0,37-2,88
<b>CO/CE</b>	26	22,26±5,17	14,09-39-13

Figura 18- Concentração dos carbonos orgânicos presente no MP<sub>2,5</sub> coletados na área rural de Manacapuru em 2015



A queima de biomassa pode ter sido a principal influência na concentração de CO presente MP<sub>2,5</sub>, visto que o conteúdo médio de Lev em CO foi aproximadamente 3%, e os dias com maiores concentrações de carbono orgânico nos meses de setembro e outubro foram os mesmos para o Lev. Além disso, uma forte correlação (0,90 p-valor=  $3,72 \times 10^{-10}$ ) foi encontrada entre os dados de CO e de Lev nesse trabalho.

Os compostos orgânicos oxigenados são uma das principais frações do carbono orgânico presente no material particulado atmosférico, variando de 20 a 70% do CO. Essa porção do CO também é denominada Carbono Orgânico Solúvel em Água (COSA) (TANG et al., 2016).

No período seco a concentração média de COSA foi de  $3,19 \pm 1,62 \mu\text{g m}^{-3}$  (Figura 18 Tabela 5), sendo a porcentagem média de COSA de 37% em CO e de 8,57% no MP<sub>2,5</sub>. Forte correlação (0,78 p-valor =  $1,94 \times 10^{-6}$ ) foi encontrada entre COSA e o Lev, configurando a queima de biomassa uma das principais fontes de COSA para o MP<sub>2,5</sub>. A contribuição média de Lev na concentração de COSA foi de 8% para todo período seco, com valor de 11% para os meses de setembro e outubro, e com decréscimo para 3% nos meses de novembro e dezembro.

O carbono elementar (CE) é o carbono gerado em altas temperaturas provenientes da combustão incompleta, portanto carbono de origem primária. A principal fonte de carbono elementar para a atmosfera é a queima combustíveis fósseis (SOUZA et al., 2014a).

A concentração média de CE nas amostras de  $MP_{2,5}$  no período seco de Manacapuru foi  $0,41 \pm 0,25 \mu\text{g m}^{-3}$  (Figura 18, Tabela 5), com média de 1,2% de CE na concentração de  $MP_{2,5}$ . A concentração encontrada na zona rural de Manacapuru foi superior aos dados de CE quantificados na reserva biológica de Cuieiras a 60 km de Manaus, porém a porcentagem de CE em  $MP_{2,5}$  em Cuieiras foi ligeiramente maior (4%) (GILARDONI et al., 2011).

As amostras obtidas neste trabalho entre 21/09/15 e 08/10/15 foram as que apresentaram as maiores concentrações de CE. Este resultado foi relacionado a uma maior influência da emissão veicular, sendo possivelmente os dias 21/09 e 22/09 os dias em que o  $MP_{2,5}$  teve a maior influência da emissão primária, visto que foram os dias com as maiores concentrações de CE.

A razão CO/CE pode indicar as possíveis fontes prioritárias de carbono para o  $MP_{2,5}$ . Baixos valores dessa razão são atribuídos à queima de combustíveis fósseis (MIERSCH et al., 2019) visto que as fontes são similares. Porém quando tem aporte de outras fontes, como por exemplo a queima de biomassa, os valores de CO/CE tendem a serem maiores (THEPNUAN et al., 2019). A média da razão CO/CE no período seco foi de 22,26. Valores altos como este são encontrados em  $MP_{2,5}$  coletados em locais com grande influência de queima de biomassa (ALVES et al., 2011; THEPNUAN et al., 2019).

### 5.1.6 Concentração de íons sulfato e nitrato no $MP_{2,5}$ em Manacapuru

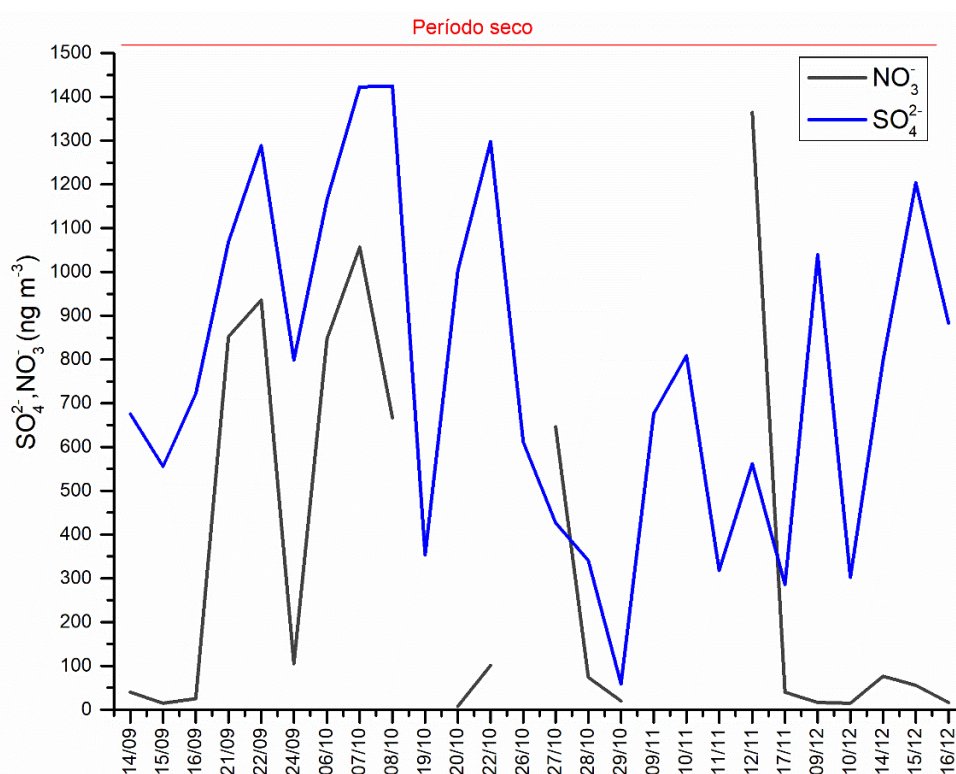
Os íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) presentes na partícula atmosférica proveniente de centros urbanos são de origem principalmente da queima de combustíveis fósseis visto que são compostos secundários formados a partir dos gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) provenientes da emissão veicular exaustiva (KHEZRI et al., 2013; SLEZAKOVA et al., 2011; YE; ABBATT; CHAN, 2017).

As concentrações dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  nas amostras de  $MP_{2,5}$  coletadas no período seco no T3 foram  $772,85 \pm 387,38 \text{ ng m}^{-3}$  e  $317,83 \pm 435,27 \text{ ng m}^{-3}$  (

Figura 19, Tabela 6), respectivamente. A porcentagem média de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  no  $MP_{2,5}$  foi 2,09% e 0,78%. Os maiores valores de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  foram entre os dias 21/09 a 08/10, possivelmente ocasionado pela pluma urbana oriunda de Manaus visto que foram os dias com as maiores concentrações de CE.

Tabela 6- Concentrações de íons sulfato e nitrato em  $MP_{2,5}$  coletados na área rural da RMM em 2015

Período seco			
$ng\ m^{-3}$	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo
$NO_3^-$	22	$317,83 \pm 435,27$	7,98-1364,29
$SO_4^{2-}$	26	$772,85 \pm 387,38$	58,65-1424,86
$\%SO_4^{2-}/MP_{2,5}$	26	$2,09 \pm 1,09$	0,24-5,35
$\%NO_3^-/MP_{2,5}$	22	$0,78 \pm 1,24$	0,01-5,46
$SO_4^{2-}/NO_3^-$	22	$21,35 \pm 29,12$	0,41-125,79

Figura 19- Concentrações de  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$  nas amostras de  $MP_{2,5}$  da área rural de Manacapuru no período seco de 2015

A razão  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  no MP tende a ter valores baixos, com média de 1 a 5, pelo fato dos íons sulfato e nitrato serem oriundo principalmente da emissão veicular em áreas urbanas (PEREIRA et al., 2017a; TANG et al., 2018). Nas amostras de Manacapuru no período seco a razão  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  foi cerca de 21,35 variando de 0,41 até 125,79. Atribui-se à essa variação e também ao elevado valor da razão  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  encontradas no T3 uma fonte adicional a da emissão por combustível fóssil, a queima de biomassa. Somente no período entre 21/09/15 a 08/10/15 a razão  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  teve valores característicos de emissão veicular, com média de 2,52.

### 5.1.7 Correlação do HPAT com Lev, $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NO}_3^-$ presente no $\text{MP}_{2,5}$ da área rural da RMM no período seco de 2015

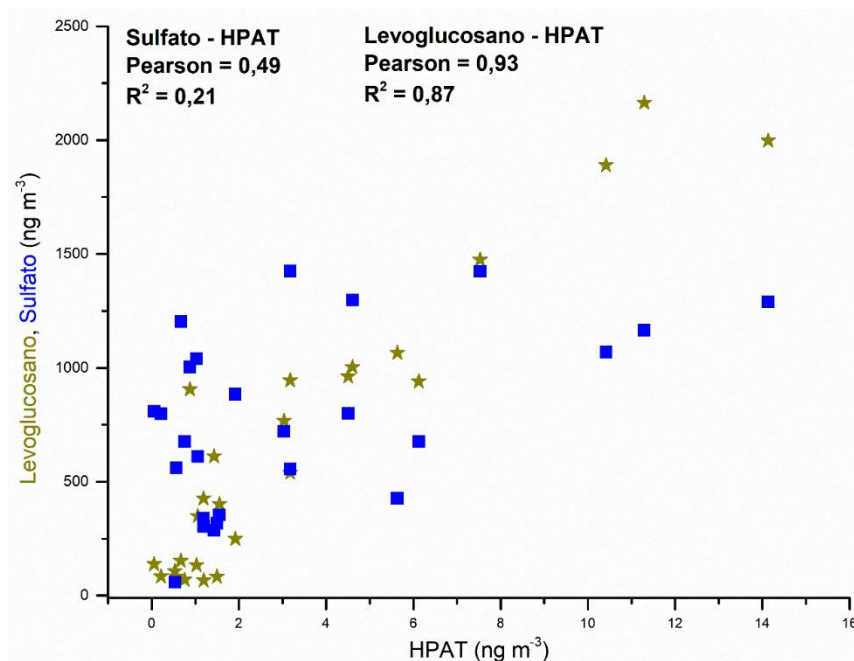
Visto que os HPAs são produtos da combustão de compostos orgânicos, fez-se a correlação dos valores de HPAT com os íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  para verificar a contribuição da queima dos combustíveis fósseis sobre a concentração do HPAT presente no  $\text{MP}_{2,5}$ . Foi realizada também a correlação do HPAT com o Lev, buscando verificar aporte da queima de biomassa na concentração de HPAT no  $\text{MP}_{2,5}$ .

A correlação dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{NO}_3^-$  com o HPAT foi considerada moderada com valores de *Pearson* de 0,45 (p-valor = 0,01) para o  $\text{SO}_4^{2-}$  e 0,58 (p-valor = 0,003) para o  $\text{NO}_3^-$ . Este resultado pode ser justificado por não existir uma fonte constante e intensa de  $\text{SO}_4^{2-}$  e de  $\text{NO}_3^-$  no local de coleta, sendo a pluma da área urbana de Manaus a maior contribuição desses íons para o  $\text{MP}_{2,5}$  presente em Manacapuru. Porém a periodicidade desta pluma se deslocar na direção de Manacapuru não foi constante em todos os dias da amostragem do  $\text{MP}_{2,5}$ .

O HPAT apresentou uma forte correlação de *Pearson* de 0,93 (p-valor =  $5,35 \times 10^{-13}$ ) com o marcador de queimada (Lev). Esta alta correlação ocorreu devido aos constantes focos de queimadas que ocorreram na região metropolitana de Manaus, da qual Manacapuru faz parte. Os meses de setembro e outubro foram os que apresentaram o maior número de focos de queimadas quando comparados a novembro e dezembro, e conseqüentemente foram as amostras com maior concentração de HPAT (Figura 20).

Outras correlações fortes com HPAT foram encontradas com COSA (0,73; p-valor =  $1,4 \times 10^{-5}$ ), CO (0,82 p-valor =  $1,16 \times 10^{-7}$ ) e CE (0,82 p-valor =  $5,35 \times 10^{-7}$ ), possivelmente sendo provenientes da queima de biomassa, visto que estas mesmas substâncias tiveram correlações fortes com o levoglucosano: CO (0,90; p-valor =  $1,38 \times 10^{-10}$ ), CE (0,87; p-valor =  $2,01 \times 10^{-9}$ ), e COSA (0,78; p-valor =  $9,67 \times 10^{-7}$ ).

Figura 20- Dados de correlação entre HPAT e o Lev e o  $\text{SO}_4^{2-}$  presente nas amostras de  $\text{MP}_{2,5}$  coletadas no período seco de 2015 na área rural de Manacapuru



### 5.1.8 Estudo de caso

As amostras de  $\text{MP}_{2,5}$  coletadas no período seco de 2015 abrangeram os meses de setembro a dezembro devido a extensão da estação mais seca por causa do El niño. Nesse intervalo houve um período com as maiores concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Lev e HPAT, compreendendo 14/09/2015 até 08/10/2015. As amostras desse período, denominado “período de intensa queima de biomassa”, foram estudadas mais detalhadamente e os resultados são apresentados nesta seção.

RIBEIRO et al., 2018b, informou que no Amazonas aos meses de agosto a outubro de 2003 a 2012 foram os que apresentaram maiores valores de monóxido de carbono na atmosfera e que a principal fonte desse composto foi a queima de biomassa que ocorre anualmente no período seco.

Os HPAs de maiores pesos moleculares foram o que se diferenciaram significativamente nesse período em comparação com todo período seco analisado. Alguns como: BbF, IND e BghiP dobraram seus valores de concentração. Notou-se este mesmo comportamento para o levoglucosano, como pode-se observar na Tabela 7.

Tabela 7- Concentrações dos compostos analisados em MP<sub>2,5</sub> coletados na área rural de Manacapuru no período seco, e a concentrações dos compostos nos dias com intensa queima de biomassa no Amazonas em 2015 (continua)

	Período seco			Estudo de caso		
				intensa queima de biomassa		
(ng m <sup>-3</sup> )	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo
<b>NAP</b>	17	0,41±0,16	0,12-0,58	9	0,48±16,09	0,28-0,57
<b>FLU</b>	7	0,08±0,02	0,05-0,12	1	0,49	-
<b>FLA</b>	2	0,07±0,00	0,07-0,07	1	0,065	-
<b>BbF</b>	17	0,72±0,68	0,15-2,27	9	0,99±0,79	0,22-2,27
<b>BaP</b>	3	0,14±0,03	0,11-0,16	3	0,14±0,03	0,11-0,16
<b>IND</b>	23	1,29±1,40	0,18-5,45	9	2,36±1,63	0,57-5,45
<b>DbA</b>	11	0,86±0,52	0,08-1,68	9	0,97±0,50	0,08-1,68
<b>BghiP</b>	26	1,06±1,10	0,06-4,18	9	2,16±1,17	0,86-4,18
<b>HPAT</b>	26	3,38±3,75	0,06-14,14	9	7,04±4,08	3,02-14,13
<b>Lev</b>	26	676,95±633,68	66,53-2163,75	9	1297,39±596,30	538,86-2163,75
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	22	317,83±435,27	7,98-1364,29	9	504,75±447,47	14,49-1056,21
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	26	772,85±387,38	58,65-1424,86	9	1013,66±334,12	555,59-1424,86
<b>(µg m<sup>-3</sup>)</b>						
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	26	39,65±15,76	14,56-71,18	9	39,93±16,09	17,19-59,23
<b>COSA</b>	26	3,19±1,62	1,02-5,60	9	4,23±1,5	1,75-5,51
<b>COIA<sup>a</sup></b>	26	5,81±3,48	1,63-12,32	9	8,60±3,56	3,35-12,32
<b>CO</b>	26	9,01±5,00	2,87-17,82	9	12,84±5,02	5,10-17,85
<b>CE</b>	26	0,42±0,25	0,12-0,91	9	0,64±0,20	0,33-0,91
<b>MO<sup>a</sup></b>	26	14,42±7,97	4,58-28,51	9	20,54±8,03	8,16-28,51
<b>COP<sup>a</sup></b>	26	5,95±3,49	1,68-12,83	9	9,08±2,82	4,70-12,83
<b>COS<sup>a</sup></b>	26	3,06±2,05	0,00-7,98	9	3,75±2,78	0,40-7,98

Tabela 7- Concentrações dos compostos analisados em MP<sub>2,5</sub> coletados na área rural de Manacapuru no período seco, e a concentrações dos compostos nos dias com intensa queima de biomassa no Amazonas em 2015

	Período seco				Estudo de caso	
					intensa queima de biomassa	
%CO/MP <sub>2,5</sub>	26	24,42±11,95	5,32-47,29	9	32,49±6,19	26,08-46,15
%COSA/MP <sub>2,5</sub>	26	8,57±3,78	2,26-15-89	9	10,84±1,87	8,90-14,44
%CE/MP <sub>2,5</sub>	26	1,16±0,64	0,37-2,88	9	1,72±0,48	1,27-2,88
%SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /MP <sub>2,5</sub>	26	2,09±1,09	0,24-5,35	9	2,66±0,50	1,80-3,23
%NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /MP <sub>2,5</sub>	22	0,78±1,24	0,01-5,46	9	1,00±0,80	0,08-1,93
%Lev/MP <sub>2,5</sub>	26	1,79±1,48	0,15-4,93	9	3,28±0,81	2,01-4,93
%HPAT/MP <sub>2,5</sub>	26	0,008±0,005	0,001-0,013	9	0,017±0,006	0,006-0,025

Legenda: <sup>a</sup>MO= (CO\*1.6); COP= [(CO/CE)min]\*CE, (CO/CE)min = 14.09; COS = CO-COP (RAM; SARIN, 2011) , n.a = não analisado, n.d = não detectado, N = números de amostras.

O número dos focos de queimadas que ocorreram no período de 14/09 a 08/10 de 2015 representaram 30% (240.666) dos focos detectados na Amazônia Legal, entre 01 de setembro até 30 de novembro. Ressalta-se que, além dos focos de queimada, na região de Manacapuru existem inúmeras olarias (indústrias de produção de tijolo) que utilizam fornos convencionais, cujas fontes de combustível são madeiras e resíduos em geral.

Para o respectivo período os HPAs de 5 e 6 anéis tiveram correlação forte com o levoglucosano (valores de Pearson: BbF-0,96; BaP-0,87; DbA-0,82; IND-0,92; BghiP-0,91). Um perfil similar foi observado por LI et al., 2009, que relacionou o aumento na concentração de DbA, IND e BghiP à queima da palha proveniente da plantação de arroz.

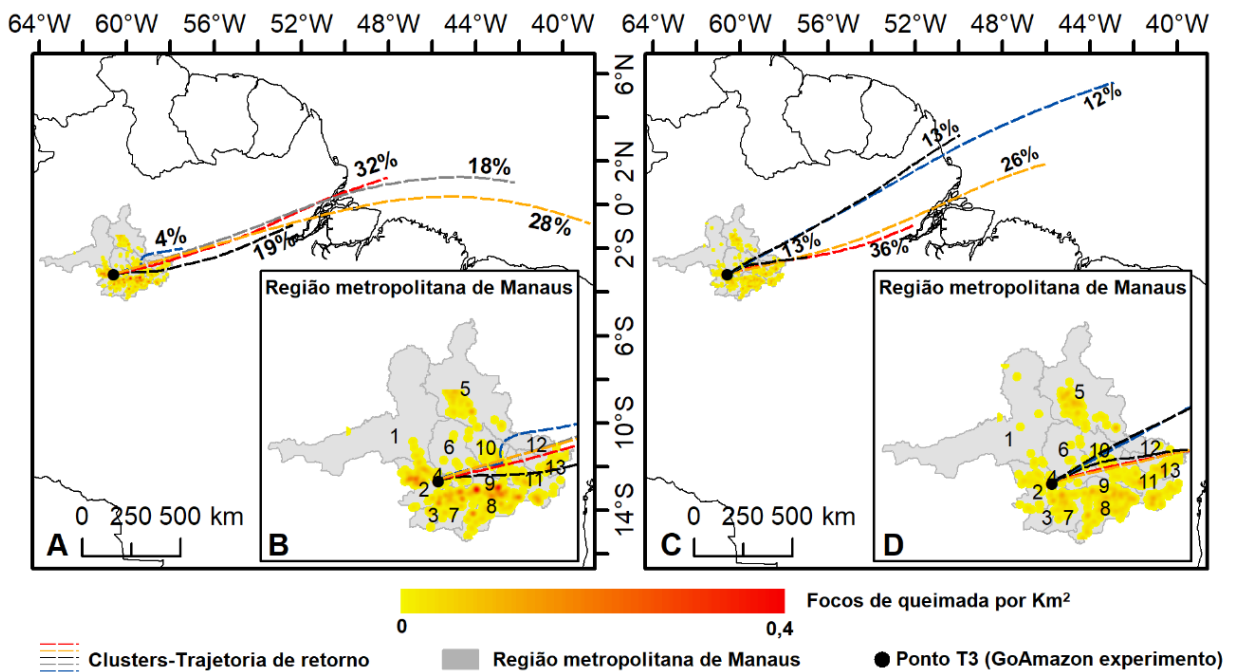
A razão entre isômeros de HPA pode indicar quais são as possíveis fontes desses compostos como, por exemplo, a razão entre os isômeros IND e BghiP, (IND/IND+BghiP). Quando a razão entre eles é menor que 0,2 possivelmente a fonte é de origem petrogênica, quando está entre 0,2 a 0,5 é originado da combustão de petróleo e quando é maior que 0,5 é proveniente da queima de biomassa (BIACHE; MANSUY-HUAULT; FAURE, 2014; BOOTDEE; CHANTARA; PRAPAMONTOL, 2016; SHEN et al., 2013a). Os valores de IND/IND+BghiP nesse período de intensa queima de biomassa estiveram entre 0,5-0,6 com exceção para o dia 15/09 que foi de 0,4. Assim, a origem destes compostos foi atribuída a queima de biomassa.

Buscando investigar a influência do transporte atmosférico nesse período, analisou-se as trajetórias dos ventos reverso com 72 horas de antecedência. Separou-se todo o período seco de 2015 em dois grupos, um com os dias do estudo de caso (intensa queima de biomassa: 14/09



a 08/10- Figura 21 A, B), e outro grupo com menor número de focos de queimada (09/10 a 12/16- Figura 21-C, D).

Figura 21-Focos de queimada na Região Metropolitana de Manaus no ano de 2015. Região metropolitana de Manaus área cinza, focos de queimadas em amarelo, trajetória reversa em linhas tracejadas. Período de intensa queima de biomassa (14/09 a 08/10) A e B. Período com menor quantidade de queima de biomassa (19/10 a 16/12). Cidades da região metropolitana de Manaus: 1- Novo Airão, 2-Manacapuru, 3-Manaquiri, 4-Iranduba, 5-Presidente Figueiredo, 6-Manaus, 7-Careiro, 8-Autazes, 9-Careiro da Várzea, 10-Rio Preto da Eva, 11-Itacoatiara, 12-Itapiranga, 13-Silves



Durante o período de intensa queima de biomassa, verificou-se que os ventos passaram pela área urbana de Manaus e seguiram em direção ao ponto de coleta T3. Isto está de acordo com os resultados de razão de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ , que foram abaixo de 3, característico de áreas veiculares (PEREIRA et al., 2017b; TANG et al., 2018; ZHU et al., 2015). Porém nos dias com menos focos de queimada os ventos passaram pela região ao redor da área urbana.

Portanto, as elevadas concentrações dos compostos químicos encontrados na área rural de Manacapuru em 2015 tiveram influência significativa dos focos de queimada e das partículas geradas na cidade de Manaus.

## 5.2 ÁREA URBANA DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS

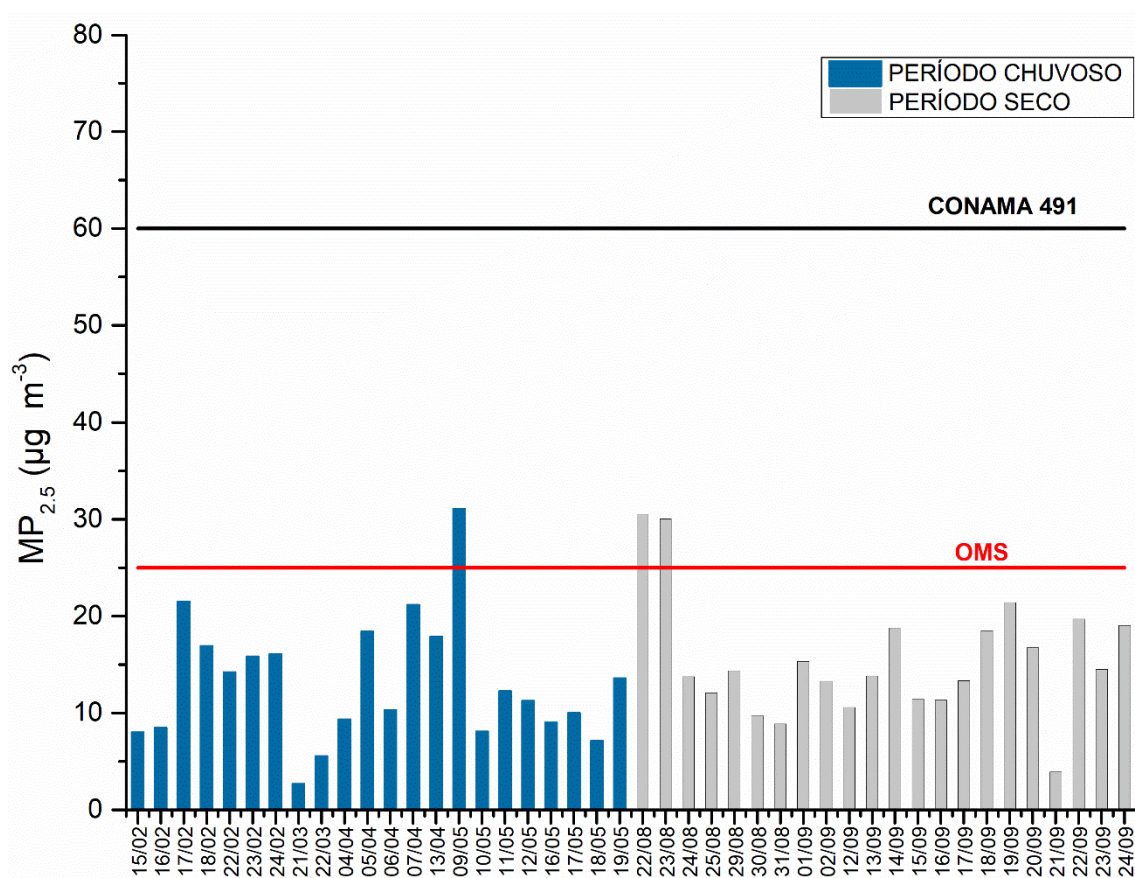
As coletas de  $MP_{2,5}$  foram realizadas no ano de 2015 em uma zona rural da região metropolitana de Manaus localizada vento abaixo de Manaus. No ano de 2016, nos períodos chuvoso e seco, as coletas estiveram centradas na área urbana de Manaus.

As coletas de  $MP_{2,5}$  foram realizadas em dois locais de coleta próximos um do outro e com característica similar, perto de avenidas com grande fluxo de veículos leves, mas também com circulação de veículos pesados. O primeiro ponto de coleta foi na unidade da Universidade do Estado do Amazonas localizada no bairro da Cachoeirinha para as amostras coletadas no período chuvoso. O segundo ponto de coleta foi na unidade da Universidade do Estado do Amazonas localizada no bairro Parque Dez de Novembro para as amostras coletadas no período seco. Assumiu-se a igualdade dos dois pontos de coletas, sendo ambos denominados área urbana da RMM. Assim, a interpretação dos dados foi em relação a sazonalidade da região (período chuvoso e seco).

### 5.2.1 Concentração de $MP_{2,5}$ na área urbana da RMM

As concentrações de  $MP_{2,5}$  em 2016 tiveram valores similares nos dois períodos analisados, sendo  $13,10 \pm 6,43 \mu\text{g m}^{-3}$  no período chuvoso e  $15,49 \pm 6,26 \mu\text{g m}^{-3}$  no período seco (Tabela 8). Essa observação foi confirmada com o resultado de similaridade de média, calculado a partir do teste T. Do total das amostras coletadas em 2016, 6,8% estiveram acima de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ , valor limite diário estipulado pela OMS (Figura 22).

Embora os valores médios das concentrações do  $MP_{2,5}$  nos dois períodos amostrados tenham sido similares, não se pode afirmar o mesmo em relação à composição química. Logo, um estudo mais detalhado foi realizado para verificar se as concentrações de HPA e levoglucosano apresentaram variações em função da sazonalidade da região Amazônica. Além disso, para o período seco foram determinados os teores de outras variáveis como: CO, CE, COSA,  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$  para verificar as principais fontes do  $MP_{2,5}$ . Os resultados dessas análises químicas serão descritos nas próximas sessões.

Figura 22- Concentração de  $MP_{2,5}$  no período chuvoso e seco de 2016 na cidade de Manaus

### 5.2.2 Concentração de HPA no $MP_{2,5}$ na área urbana da RMM

Dos 16 HPAs analisados o ACE, ACY, PHE, ANT, BkF e DbA estiveram abaixo do limite de detecção do método ou não foram detectados. O BaP, composto considerado carcinogênico e mutagênico ao ser humano, esteve presente em apenas uma amostra que foi coletada no mês de setembro. Entretanto, sua concentração ( $0,14 \text{ ng m}^{-3}$ ) esteve abaixo do valor limite de  $0,25 \text{ ng m}^{-3}$  e  $1,00 \text{ ng m}^{-3}$  estipulado pela União Europeia e Reino Unido, respectivamente.

As médias das concentrações do HPAT foram similares nos dois períodos estudados conforme o teste T. No período chuvoso a concentração de HPAT foi de  $2,34 \pm 1,00 \text{ ng m}^{-3}$  e no período seco foi de  $2,41 \pm 1,67 \text{ ng m}^{-3}$  (Tabela 8). Encontrou-se também similaridade para os HPAs: BbF, IND e BghiP. Os HPAs mais abundantes no período chuvoso foram o BghiP ( $0,68 \pm 0,34 \text{ ng m}^{-3}$ ) e BbF ( $0,67 \pm 0,39 \text{ ng m}^{-3}$ ) (concentrações similares conforme o teste T), seguidos do IND ( $0,33 \pm 0,31$ ). No período seco, o HPA majoritário foi o BghiP ( $1,01 \pm 0,63 \text{ ng m}^{-3}$ ), seguido do BbF ( $0,71 \pm 0,50 \text{ ng m}^{-3}$ ) e do IND ( $0,62 \pm 0,52 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Figura 23, Tabela 8).

O composto BbF é um dos típicos traçadores da emissão veicular, proveniente dos veículos movidos à gasolina e diesel (ROCHA et al., 2009). O BghiP e IND são provenientes principalmente de veículos movidos à diesel e da queima de biomassa (CHEN et al., 2018). Portanto, a análise dos dados obtidos indicou que a principal fonte responsável pelo aporte de HPA para o MP<sub>2,5</sub> em Manaus no ano de 2016 foi a emissão veicular.

Encontrou-se uma correlação forte dos HPAs de 2 a 4 anéis como o NAP, PYR, BaA, CRY, FLU, no período chuvoso, possivelmente devido às emissões dos veículos de pequeno porte que utilizam gasolina/álcool como combustível. A principal fonte de BghiP e IND foi atribuída aos veículos que utilizam diesel visto, que estes compostos tiveram correlações fortes com BbF nos dois períodos coletados (Tabela 9). O composto IND também foi atribuído a queima de biomassa visto que este teve correlação moderada com o Lev (Tabela 9).

Figura 23- Concentrações dos HPAs presente no MP<sub>2,5</sub>, em áreas veiculares, na cidade de Manaus no período chuvoso e seco.

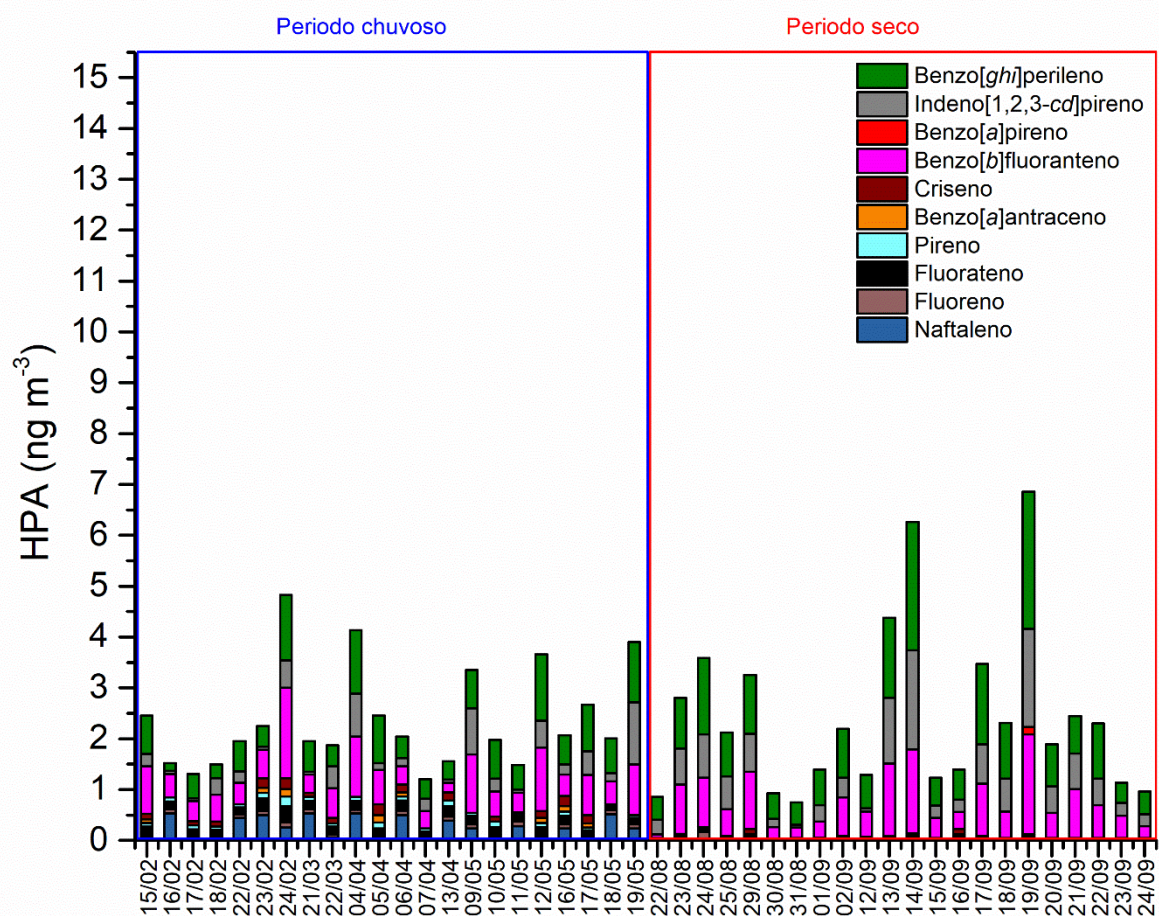


Tabela 8- Estatística descritiva das concentrações de MP<sub>2,5</sub> e de HPAs nas amostras coletadas na área urbana da RMM em 2016.

Manaus 2016						
	Período chuvoso			Período seco		
	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo
<b>(ng m<sup>-3</sup>)</b>						
<b>NAP</b>	22	0,25±0,20	0,01-0,53	0	n.d	n.d
<b>FLU</b>	22	0,06±0,04	0,08-0,10	22	0,02±0,03	0,00-0,16
<b>FLA</b>	22	0,17±0,05	0,17-0,33	22	0,06±0,03	0,03-0,11
<b>PYR</b>	21	0,08±0,03	0,05-0,18	0	n.d	n.d
<b>BaA</b>	8	0,1±0,03	0,07-0,15	0	n.d	n.d
<b>CRY</b>	14	0,14±0,05	0,14-0,22	2	0,10±0,02	0,09-0,11
<b>BbF</b>	22	0,67±0,39	0,51-1,78	22	0,71±0,50	0,07-1,97
<b>BaP</b>	0	n.d	n.d	1	0,14	--
<b>IND</b>	22	0,33±0,31	0,24-1,22	22	0,62±0,52	0,06-1,95
<b>BghiP</b>	22	0,68±0,34	0,60-1,30	22	1,01±0,63	0,39-2,70
<b>HPAT</b>	22	2,35±1,01	2,02-4,83	22	2,41±1,68	0,64-6,84
<b>(µg m<sup>-3</sup>)</b>						
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	22	13,11±6,43	11,72-31,07	22	15,49±6,26	3,89-30,52
<b>%HPAT/MP<sub>2,5</sub></b>	22	0,02±0,01	0,01-0,07	22	0,02±0,01	0,00-0,06

Tabela 9- Correlação de *Pearson* no período chuvoso dos HPAs nas amostras de MP<sub>2,5</sub> coletadas na área urbana de Manaus em 2016 (continua)

		<b>NAP</b>	<b>FLU</b>	<b>FLA</b>	<b>PYR</b>	<b>BaA</b>	<b>CRY</b>	<b>BbF</b>	<b>IND</b>	<b>BghiP</b>	<b>HPAT</b>	<b>Lev</b>	<b>MP<sub>2,5</sub></b>
<b>NAP</b>	Pearson	<b>NAP</b>	<b>0,82*</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	p-Valor	--	2,68E-06	8,42E-01	6,10E-01	8,72E-01	5,57E-01	4,66E-01	5,51E-01	4,52E-01	9,05E-01	4,15E-01	2,39E-01
<b>FLU</b>	Pearson	<b>0,82*</b>	<b>FLU</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	p-Valor	2,68E-06	--	4,88E-01	5,32E-01	5,23E-01	2,25E-01	9,75E-01	8,20E-01	6,40E-01	4,72E-01	7,21E-01	6,13E-01
<b>FLA</b>	Pearson	0,00	0,00	<b>FLA</b>	<b>0,90*</b>	0,00	<b>0,62*</b>	0,50*	0,00	0,00	0,47*	0,00	0,00
	p-Valor	8,42E-01	4,88E-01	--	2,14E-08	1,29E-01	1,62E-02	1,70E-02	8,42E-01	1,49E-01	2,51E-02	4,82E-01	7,07E-01
<b>PYR</b>	Pearson	0,00	0,00	<b>0,90*</b>	<b>PYR</b>	<b>0,77*</b>	0,54*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	p-Valor	6,10E-01	5,32E-01	2,14E-08	--	2,49E-02	4,55E-02	7,79E-02	4,42E-01	1,85E-01	9,16E-02	1,69E-01	9,35E-01
<b>BaA</b>	Pearson	0,00	0,00	0,00	<b>0,77*</b>	<b>BaA</b>	<b>0,89*</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,75*</b>
	p-Valor	8,72E-01	5,23E-01	1,29E-01	2,49E-02	--	2,54E-03	3,49E-01	8,11E-01	3,17E-01	2,22E-01	8,19E-01	3,06E-02
<b>CRY</b>	Pearson	0,00	0,00	<b>0,62*</b>	0,54*	<b>0,89*</b>	<b>CRY</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	p-Valor	5,57E-01	2,25E-01	1,62E-02	4,55E-02	2,54E-03	--	1,92E-01	7,08E-01	1,97E-01	5,23E-02	4,56E-01	2,21E-01
<b>BbF</b>	Pearson	0,00	0,00	0,50*	0,00	0,00	0,00	<b>BbF</b>	<b>0,69*</b>	<b>0,82*</b>	<b>0,93*</b>	0,00	0,00
	p-Valor	4,66E-01	9,75E-01	1,70E-02	7,79E-02	3,49E-01	1,92E-01	--	2,94E-04	2,58E-06	1,56E-10	2,17E-01	4,96E-01
<b>IND</b>	Pearson	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,69*</b>	<b>IND</b>	<b>0,67*</b>	<b>0,76*</b>	<b>0,62*</b>	0,00
	p-Valor	5,51E-01	8,20E-01	8,42E-01	4,42E-01	8,11E-01	7,08E-01	2,94E-04	--	6,46E-04	2,83E-05	1,94E-03	3,43E-01

\*Resultados com p-valor menor que o nível de significância de 0,05. Resultados em negritos valor com correlação forte e moderada.

Tabela 9- Correlação de *Pearson* no período chuvoso dos HPAs nas amostras de MP<sub>2,5</sub> coletadas na área urbana de Manaus em 2016

		<b>NAP</b>	<b>FLU</b>	<b>FLA</b>	<b>PYR</b>	<b>BaA</b>	<b>CRY</b>	<b>BbF</b>	<b>IND</b>	<b>BghiP</b>	<b>HPAT</b>	<b>Lev</b>	<b>MP<sub>2,5</sub></b>
<b>IND</b>	Pearson	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,69*</b>	<b>IND</b>	<b>0,67*</b>	<b>0,76*</b>	<b>0,62*</b>	0,00
	p-Valor	5,51E-01	8,20E-01	8,42E-01	4,42E-01	8,11E-01	7,08E-01	2,94E-04	--	6,46E-04	2,83E-05	1,94E-03	3,43E-01
<b>BghiP</b>	Pearson	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,82*</b>	<b>0,67*</b>	<b>BghiP</b>	<b>0,89*</b>	0,00	0,00
	p-Valor	4,52E-01	6,40E-01	1,49E-01	1,85E-01	3,17E-01	1,97E-01	2,58E-06	6,46E-04	--	1,44E-08	3,94E-01	8,82E-01
<b>HPAT</b>	Pearson	0,00	0,00	0,47*	0,00	0,00	0,00	<b>0,93*</b>	<b>0,76*</b>	<b>0,89*</b>	<b>HPAT</b>	0,00	0,00
	p-Valor	9,05E-01	4,72E-01	2,51E-02	9,16E-02	2,22E-01	5,23E-02	1,56E-10	2,83E-05	1,44E-08	--	1,59E-01	7,80E-01
<b>LEV</b>	Pearson	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,62*</b>	0,00	0,00	<b>Lev</b>	0,44*
	p-Valor	4,15E-01	7,21E-01	4,82E-01	1,69E-01	8,19E-01	4,56E-01	2,17E-01	1,94E-03	3,94E-01	1,59E-01	--	3,58E-02
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	Pearson	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,75*</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44*	<b>MP<sub>2,5</sub></b>
	p-Valor	2,39E-01	6,13E-01	7,07E-01	9,35E-01	3,06E-02	2,21E-01	4,96E-01	3,43E-01	8,82E-01	7,80E-01	3,58E-02	--

\*Resultados com p-valor menor que o nível de significância de 0,05. Resultados em negritos valor com correlação forte e moderada.

No período seco os HPAs provenientes da emissão de veículos de pequeno porte como o NAP, PYR, BaA estiveram abaixo do limite de detecção do método. Contudo, isso não exclui a emissão pelos veículos de pequeno porte, visto que o local manteve o fluxo de carros no mesmo padrão durante todo ano. Porém, a ausência desses compostos é justificável visto que os HPAs de 2 a 4 anéis são encontrados majoritariamente na fase gasosa. Portanto, qualquer mudança na temperatura ou pressão pode contribuir para que esses compostos não estejam presentes na fase particulada da atmosfera.

O BbF também apresentou forte correlação com BghiP e IND no período seco. O BbF também teve correlação forte com o carbono elementar (CE), o carbono proveniente da combustão incompleta, provenientes de veículos ou termoelétrica (Tabela 10).

Conforme o teste T, as médias do HPAT obtidas no período chuvoso e no período seco foram estatisticamente similares. Entretanto, verificando o perfil de HPA no  $MP_{2,5}$  através da Figura 24, pode-se notar algumas peculiaridades. Nota-se que no período chuvoso os HPAs de 2, 3 e 4 anéis estiveram em maior concentração, totalizando 31% do HPAT. Porém, no período seco esse valor diminuiu para 4,2%, e há ausência do HPA de 2 anéis (NAP). A diminuição dos HPAs de menor massa molecular foi atribuída à alta pressão de vapor desses compostos, sendo encontrados em maior concentração na fase gasosa.

Os HPAs de maior massa molecular como os 5 e 6 anéis foram predominantes durante todo o ano de 2016, com uma porcentagem média de 69% do HPAT no período chuvoso e de 95,8% no período seco. A combustão por combustível fóssil foi a principal fonte dos HPAs de 5 e 6 anéis, ressaltando que os HPAs com mais de 4 anéis possuem baixa pressão de vapor, favorecendo que eles estejam majoritariamente na fase particulada (Figura 24).



Figura 24- Perfil dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no MP<sub>2,5</sub> coletados na área urbana da RMM em 2016 no período chuvoso e seco.

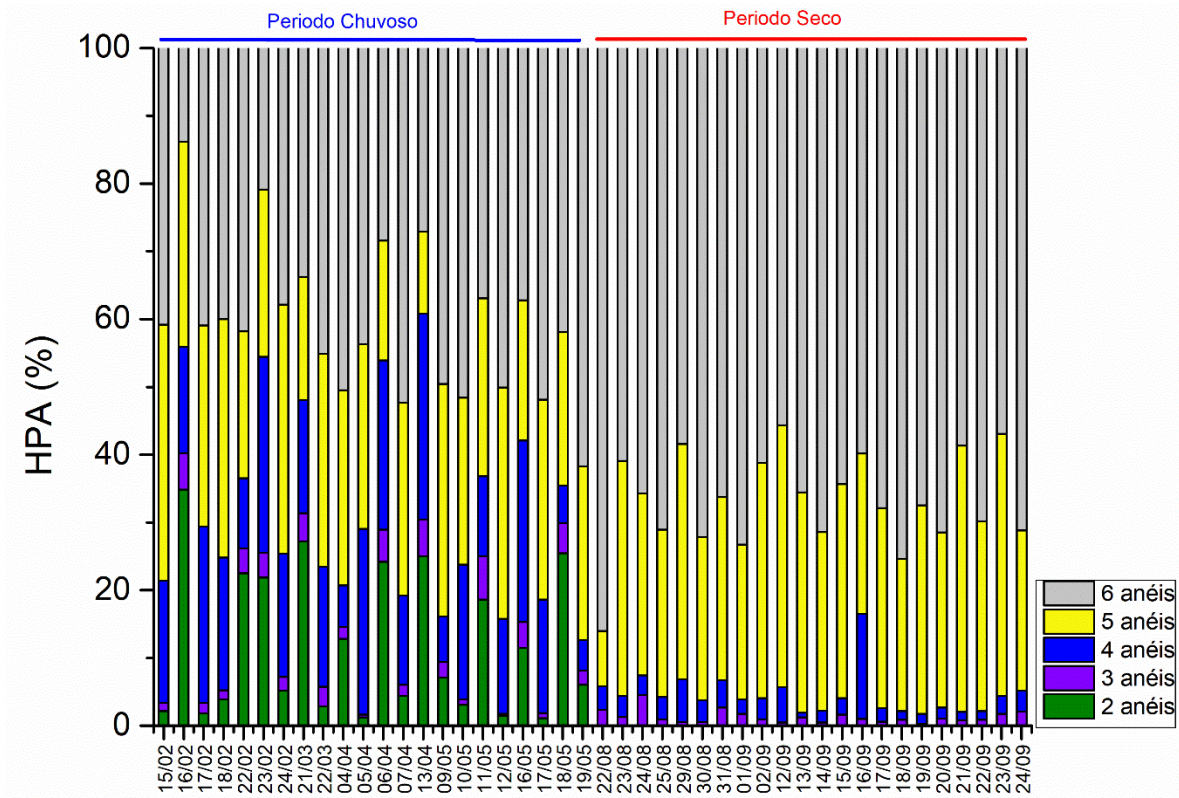


Tabela 10- Correlação de *Pearson* referente as amostras coletadas na área urbana da RMM durante o período seco de 2016 (continua)

		FLU	FLA	CRY	BbF	IND	BghiP	HPAT	Lev	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	COSA	CO	CE	MP <sub>2,5</sub>
<b>FLU</b>	Pearson	<b>FLU</b>	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	p-valor	--	1,55E-01	--	3,22E-01	3,54E-01	3,15E-01	2,78E-01	8,73E-01	3,87E-01	6,71E-01	5,62E-01	6,00E-01	7,91E-01	8,53E-01
<b>FLA</b>	Pearson	0,00	<b>FLA</b>	-1,00	<b>0,59*</b>	0,51*	<b>0,59*</b>	<b>0,61*</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,71*</b>	0,00
	p-valor	1,55E-01	--	--	3,85E-03	1,42E-02	3,54E-03	2,50E-03	6,50E-01	3,70E-01	8,04E-01	9,53E-01	5,38E-01	1,63E-04	6,09E-01
<b>CRY</b>	Pearson	-1,00	-1,00	<b>CRY</b>	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
	p-valor	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>BbF</b>	Pearson	0,00	<b>0,59*</b>	-1,00	<b>BbF</b>	<b>0,93*</b>	<b>0,92*</b>	<b>0,97*</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,64*</b>	0,00
	p-valor	3,22E-01	3,85E-03	--	--	3,59E-10	7,79E-10	8,08E-14	7,50E-01	3,00E-01	8,07E-01	8,01E-01	5,19E-01	1,22E-03	6,32E-01
<b>IND</b>	Pearson	0,00	0,51*	-1,00	<b>0,93*</b>	<b>IND</b>	<b>0,95*</b>	<b>0,97*</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46*	0,00
	p-valor	3,54E-01	1,42E-02	--	3,59E-10	--	3,55E-12	2,89E-15	8,63E-01	3,78E-01	9,53E-01	9,76E-01	4,22E-01	3,05E-02	2,73E-01
<b>BghiP</b>	Pearson	0,00	<b>0,59*</b>	-1,00	<b>0,92*</b>	<b>0,95*</b>	<b>BghiP</b>	<b>0,98*</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52*	0,00
	p-valor	3,15E-01	3,54E-03	--	7,79E-10	3,55E-12	--	2,22E-16	8,91E-01	7,38E-01	5,98E-01	7,20E-01	6,35E-01	1,27E-02	3,33E-01
<b>HPAT</b>	Pearson	0,00	<b>0,61*</b>	-1,00	<b>0,97*</b>	<b>0,97*</b>	<b>0,98*</b>	<b>HPAT</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56*	0,00
	p-valor	2,78E-01	2,50E-03	--	8,08E-14	2,89E-15	2,22E-16	--	8,90E-01	4,41E-01	7,48E-01	8,11E-01	5,33E-01	6,02E-03	3,91E-01

\* Resultados com p-valor menor que o nível de significância de 0,05. Resultados em negritos valor com correlação forte e moderada.

Tabela 10- Correlação de *Pearson* referente as amostras coletadas na área urbana da RMM durante o período seco de 2016

		FLU	FLA	CRY	BbF	IND	BghiP	HPAT	Lev	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	COSA	CO	CE	MP <sub>2,5</sub>
<b>LEV</b>	Pearson	0,00	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>Lev</b>	0,47*	0,55*	<b>0,80*</b>	<b>0,83*</b>	0,00	<b>0,60*</b>
	p-valor	8,73E-01	6,50E-01	--	7,50E-01	8,63E-01	8,91E-01	8,90E-01	--	2,67E-02	7,83E-03	6,41E-06	1,61E-06	2,97E-01	2,84E-03
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Pearson	0,00	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47*	<b>Nitrato</b>	0,00	0,00	0,43*	0,00	0,00
	p-valor	3,87E-01	3,70E-01	--	3,00E-01	3,78E-01	7,38E-01	4,41E-01	2,67E-02	--	1,03E-01	6,81E-02	4,19E-02	6,32E-01	5,32E-01
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Pearson	0,00	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55*	0,00	<b>Sulfato</b>	<b>0,83*</b>	<b>0,75*</b>	0,00	<b>0,73*</b>
	p-valor	6,71E-01	8,04E-01	--	8,07E-01	9,53E-01	5,98E-01	7,48E-01	7,83E-03	1,03E-01	--	1,51E-06	4,44E-05	7,46E-01	1,03E-04
<b>COSA</b>	Pearson	0,00	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,80*</b>	0,00	<b>0,83*</b>	<b>COSA</b>	<b>0,95*</b>	0,00	<b>0,75*</b>
	p-valor	5,62E-01	9,53E-01	--	8,01E-01	9,76E-01	7,20E-01	8,11E-01	6,41E-06	6,81E-02	1,51E-06	--	8,77E-12	6,06E-01	4,47E-05
<b>CO</b>	Pearson	0,00	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,83*</b>	0,43*	<b>0,75*</b>	<b>0,95*</b>	<b>CO</b>	0,00	<b>0,73*</b>
	p-valor	6,00E-01	5,38E-01	--	5,19E-01	4,22E-01	6,35E-01	5,33E-01	1,61E-06	4,19E-02	4,44E-05	8,77E-12	--	7,43E-01	9,42E-05
<b>CE</b>	Pearson	0,00	<b>0,71*</b>	-1,00	<b>0,64*</b>	0,46*	0,52*	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>CE</b>	4,00
	p-valor	7,91E-01	1,63E-04	--	1,22E-03	3,05E-02	1,27E-02	6,02E-03	2,97E-01	6,32E-01	7,46E-01	6,06E-01	7,43E-01	--	9,98E-01
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	Pearson	0,00	0,00	-1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,60*</b>	0,00	<b>0,73*</b>	<b>0,75*</b>	<b>0,73*</b>	4,00	<b>MP<sub>2,5</sub></b>
	p-valor	8,53E-01	6,09E-01	--	6,32E-01	2,73E-01	3,33E-01	3,91E-01	2,84E-03	5,32E-01	1,03E-04	4,47E-05	9,42E-05	9,98E-01	--

\* Resultados com p-valor menor que o nível de significância de 0,05. Resultados em negritos valor com correlação forte e moderada.

### 5.2.2.1 Razões de HPA no MP<sub>2,5</sub>

As razões entre alguns HPAs podem auxiliar na determinação da sua fonte para as partículas. A razão entre os isômeros IND e BghiP (IND/IND+BghiP) quando menor que 0,2 tem como principal fonte atividades petrogênicas, quando está entre 0,2 e 0,5, as fontes de combustão de combustível fóssil são predominantes e quando é superior a 0,5 atribui-se a queima de biomassa (BIACHE; MANSUY-HUAULT; FAURE, 2014; BOOTDEE; CHANTARA; PRAPAMONTOL, 2016; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012). Para as amostras de MP<sub>2,5</sub> coletadas em 2016 na área urbana de Manaus, 66% das amostras estiveram na faixa que indica queima de combustível fóssil, 20% a emissão petrogênica e 14% da queima de biomassa.

Outra razão geralmente avaliada é entre o FLA e PYR (FLA/FLA+PYR) que é dividida em 3 faixas: a primeira representa fontes petrogênicas (>0,4), a segunda representa emissão veicular (0,4-0,5) e a terceira emissão por queima de biomassa (>0,5) (BIACHE; MANSUY-HUAULT; FAURE, 2014; BOOTDEE; CHANTARA; PRAPAMONTOL, 2016; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012). A razão entre o FLA e o PYR foi mensurável no período chuvoso, visto que no período seco o PYR não foi detectado nas amostras. Os valores obtidos para FLA/FLA+PYR indicaram queima de biomassa como sua fonte majoritária para 100% das amostras no período chuvoso.

A razão entre o FLU e PYR (FLU/FLU+PYR) especifica se este HPA foi emitido pela queima de gasolina (<0,5) ou diesel (>0,5) (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012). Da mesma forma que a razão entre o FLA e PYR, esta razão foi mensurável no período chuvoso, com 50% para cada tipo de combustível queimado. Esses resultados demonstram que os HPAs, presente no MP<sub>2,5</sub> na região urbana da RMM é proveniente tanto das emissões de veículos leves (queima de gasolina) quanto de veículos pesados (queima de diesel).

As razões entre HPAs aparentam ser contraditórias, alertando que são necessários alguns cuidados quanto a afirmação das fontes de HPAs para o MP<sub>2,5</sub> a partir unicamente da razão entre alguns isômeros. Essa afirmativa é fundamentada principalmente no fato de que os isômeros de menor massa molecular (2 a 4 anéis) podem apresentar instabilidade no material particulado atmosférico, devido as características da região Amazônica (clima equatorial, altas temperaturas). Percebe-se isso ao verificar que as razões entre o FLA e o PYR indicaram que a fonte majoritária foi a queima de biomassa, um falso resultado, visto que a razão entre IND e BghiP comprovou que a principal fonte foi veicular. Esta última razão é mais confiável, visto

que a estabilidade do IND e BghiP na partícula é maior por possuírem baixos valores de pressão de vapor.

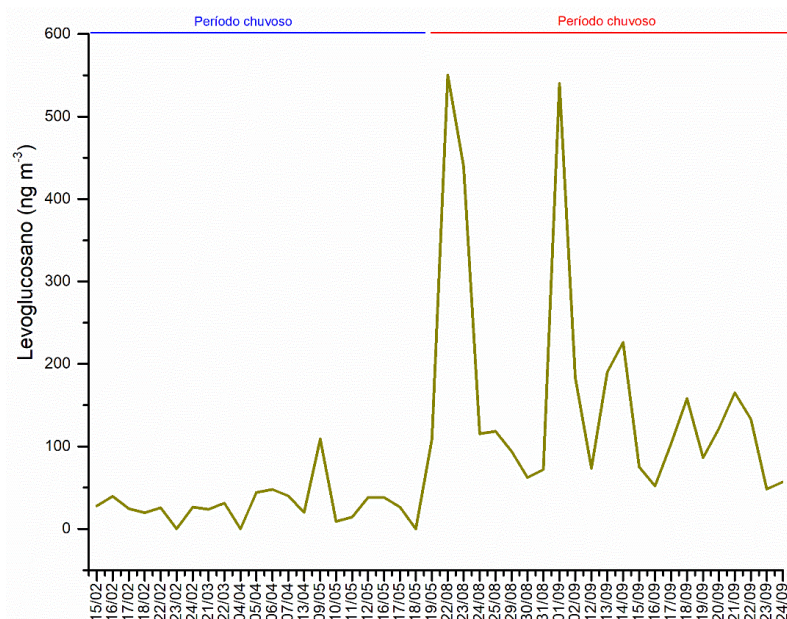
Diante do exposto, realizou-se análises de outros compostos para auxiliar na caracterização das fontes de HPA para o MP<sub>2,5</sub> da atmosfera da região metropolitana de Manaus. Analisou-se para os dois períodos amostrados de 2016 a concentração do levoglucosano (marcador de queima de biomassa) e para o período seco, a concentração para os compostos sulfato e nitrato, carbono orgânico, carbono elementar e carbono orgânico solúvel em água.

### **5.2.3 Concentração de Levoglucosano presente no MP<sub>2,5</sub> na área urbana da RMM**

O levoglucosano (Lev) é o marcador principal proveniente da queima de biomassa. Na região amazônica a concentração deste composto na atmosfera aumenta principalmente no período seco (junho a outubro). Os dados encontrados por este trabalho na zona rural de Manacapuru em 2015 apresentaram altos valores de Lev no período seco, sendo a queima de biomassa na região metropolitana de Manaus (formada por 13 municípios) a principal responsável pelos altos valores de Lev no MP<sub>2,5</sub>.

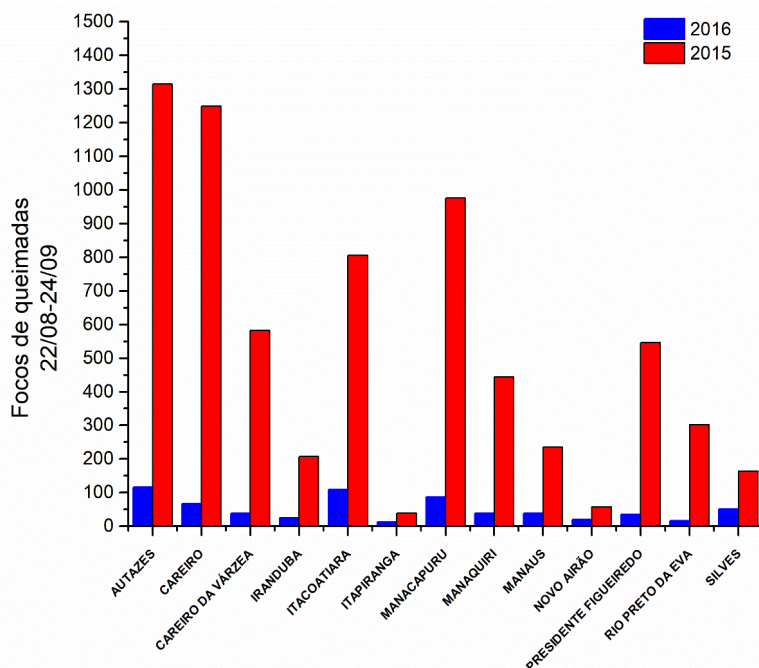
A concentração do Lev nas amostras coletadas no período chuvoso na área urbana de Manaus foi de  $32,49 \pm 28,32 \text{ ng m}^{-3}$ , e no período seco a concentração foi de  $166,42 \pm 148,89 \text{ ng m}^{-3}$ . Nota-se que o período seco foi 5 vezes maior que período chuvoso devido possivelmente ao aumento do número de focos de queimadas nos meses de agosto a setembro de 2016, como mostra a Figura 25. Porém, esses dados foram 4 vezes menores do que os encontrados no período seco de 2015 na área rural da RMM. Esta diferença foi relacionada ao evento El Niño de 2015 que deixou o ambiente mais seco, tornando-o mais propício aos incêndios florestais e urbanos.

Figura 25- Concentração de levoglucosano no MP<sub>2,5</sub> coletado na área urbana da RMM coletados em 2016, no período chuvoso e seco.



Torna-se mais claro o efeito do El niño no aumento da queima de biomassa, ao comparar os números de focos de queimadas na região metropolitana de Manaus (RMM) de 22/08 a 24/09 dos anos de 2015 e 2016. A quantidade de queimadas no ano 2015 (6.923) foi aproximadamente 10,5 vezes maior do que ano 2016 (660) (Figura 26). Os municípios mais afetados com queimadas em 2015 foram: Autazes, Careiro e Manacapuru (local de coleta deste trabalho).

Figura 26- Focos de queimadas nos municípios da região metropolitana de Manaus no ano de 2015 e de 2016



#### **5.2.4 Carbono orgânico, carbono orgânico solúvel em água e carbono elementar na área urbana da RMM**

As fontes de carbono para o  $MP_{2,5}$  são diversificadas. Dentre as frações de carbono presente no  $MP_{2,5}$ , o carbono elementar (CE) é relacionado a emissão veicular, pois é gerado principalmente na combustão incompleta dos combustíveis fósseis. O carbono orgânico solúvel em água (COSA) pode ser proveniente tanto da emissão veicular e queima de biomassa, quanto de reações químicas secundárias. A concentração média do carbono orgânico (CO), COSA e do CE no período seco na cidade de Manaus foi, respectivamente  $3,10 \pm 1,25 \mu\text{g m}^{-3}$ ;  $2,58 \pm 1,56 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $0,86 \pm 0,26 \mu\text{g m}^{-3}$  (Tabela 11,

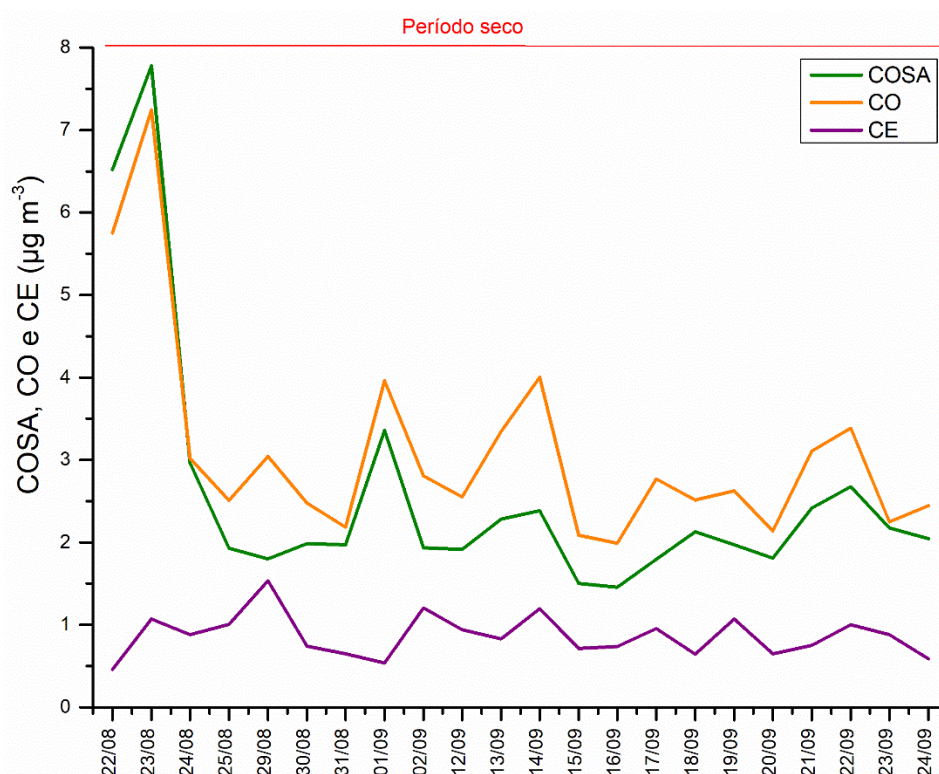
Figura 27).

Tabela 11- Dados estatísticos de concentração de COSA, CO e CE no MP<sub>2,5</sub> coletados na área urbana de Manaus em 2016

<b>Período seco</b>			
<b>µg m<sup>-3</sup></b>	<b>N</b>	<b><math>\bar{x} \pm \sigma</math></b>	<b>Intervalo</b>
<b>COSA</b>	26	3,19±1,62	1,02-5,60
<b>CO</b>	26	9,01±5,00	2,87-17,82
<b>CE</b>	26	0,42±0,25	0,12-0,91
<b>%CO/MP<sub>2,5</sub></b>	26	24,42±11,95	5,32-47,29
<b>%COSA/MP<sub>2,5</sub></b>	26	8,57±3,78	2,26-15,89
<b>%CE/MP<sub>2,5</sub></b>	26	1,16±0,64	0,37-2,88



Figura 27- Concentração de CO, CE e COSA no período seco de 2016 em amostras MP<sub>2,5</sub> coletadas na área urbana da RMM



Comparando-se as duas regiões estudadas, as concentrações de CO e COSA foram inferiores às encontradas na zona rural de Manacapuru. Porém, os níveis de CE foram duas vezes maiores, como o esperado, visto que em Manaus o ponto de coleta foi em uma área veicular. Outra diferença na composição química do MP<sub>2,5</sub> foi encontrada a partir da razão CO/CE. Para amostras coletadas em áreas veiculares os valores da razão CO/CE tende a serem mais próximos de 1. Para as amostras de MP<sub>2,5</sub> coletadas no período seco de Manaus foi encontrado a média de  $3,92 \pm 2,34$ ; sendo 7 vezes menores que as encontradas na área rural da RMM ( $22,26 \pm 5,17$ ).

O CO pode ser originado de fonte primária (emissões veiculares, queima de biomassa, emissões naturais) ou de fonte secundária. A oxidação de compostos orgânicos provenientes das emissões citadas anteriormente gera compostos muitas vezes solúveis em água, devido aos íons hidroxilas que são adicionados nas cadeias. Como exemplo pode-se citar os organosulfatos, que são compostos derivados do gás isopreno, gás emitido em abundância pela floresta (EDNEY et al., 2005; GOLLY et al., 2019; RAJPUT; SARIN; KUNDU, 2013; RUSHDI et al., 2017).

A concentração de carbono orgânico primário (COP) e de carbono orgânico secundário (COS) pode ser calculado a partir dos valores de CO e CE. Para calcular o valor de COP usa-

se o menor valor da razão CO/CE no período amostrado multiplicado pelo CE [COP = (CO/CE)<sub>min</sub> x CE]. O menor valor encontrado da razão CO/CE foi 1,98 referente ao dia 29/08/2016. A partir da subtração de CO com o COP se obtém a concentração do COS (COS = OC-COP) (RAM; SARIN, 2011). A concentração média de COP e COS em Manaus no período seco de 2016 foi  $1,71 \pm 0,40$  e  $1,39 \pm 0,87 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. A porcentagem média de COS e de COP presente no COT (Carbono Orgânico Total = CO + CE) foi de  $32 \pm 13\%$  e de  $45 \pm 9\%$  respectivamente. Portanto, conforme o modelo, a maior parte do carbono orgânico presente no MP<sub>2,5</sub> na área urbana de Manaus foi proveniente principalmente de emissão direta, que nas amostras em questão, pode ser associado as emissões veiculares.

Apesar de o COS não ter sido majoritário no MP<sub>2,5</sub>, ele faz parte de uma grande fração do carbono presente no MP<sub>2,5</sub>. Essa grande quantidade é possivelmente devido a atmosfera na Amazônia ser altamente oxidante devido à grande quantidade de radicais OH<sup>•</sup>. Portanto, postula-se que a maior parte dos COS presente no MP<sub>2,5</sub> são compostos solúveis em água. Considerando que a porcentagem média de COS em COSA foi de  $48 \pm 16\%$ , e visto que a porcentagem de COP e COS foram próximas, verifica-se que tanto as fontes primárias quanto as secundárias na área urbana de Manaus são equiparáveis.

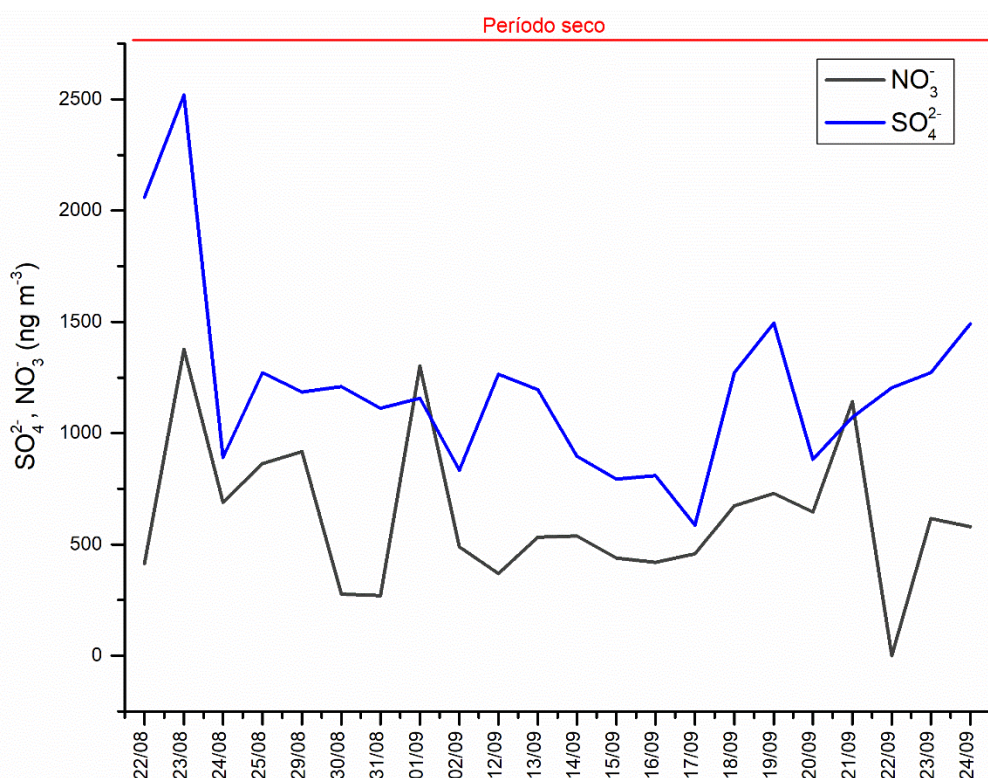
### **5.2.5 Concentração dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente no MP<sub>2,5</sub> coletados na área urbana da RMM**

A presença do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no MP<sub>2,5</sub> na área urbana é principalmente proveniente da oxidação dos gases NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> emitidos pela queima de combustíveis fósseis, seja por veículos e/ou termoelétricas (principal fonte de energia no Amazonas). As concentrações dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no período seco de 2016 na área urbana de Manaus foram  $1203,22 \pm 426,47 \text{ ng m}^{-3}$  e  $624,33 \pm 333,60 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente (

Tabela 12, Figura 28).

Tabela 12- Estatística descritiva das concentrações de sulfato e nitrato presentes no MP<sub>2,5</sub> coletados no período seco de 2016 na área urbana da RMM

Período seco			
ng m <sup>-3</sup>	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	22	624,32±333,60	0,40-1376,39
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	1203,22±426,47	585,87-2519,59
%SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /MP <sub>2,5</sub>	22	8,75±2,85	4,40-27,57
%NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /MP <sub>2,5</sub>	22	5,06±2,83	0,00-29,33
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	22	2,15±0,84	0,89-4,98

Figura 28-Concentração dos íons solúveis em água, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente no MP<sub>2,5</sub> coletados em 2016 na zona urbana de Manaus

As concentrações do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no MP<sub>2,5</sub> encontradas na área urbana da RMM, em 2016, foram maiores que as concentrações encontradas na área rural em 2015 para todo o período seco estudado. Entretanto, os valores das amostras coletadas na área urbana foram próximos das amostras coletadas na área rural de Manacapuru, nos dias 24/09 a 08/10/2015 (Tabela 7), sendo que o transporte da pluma urbana de Manaus foi a principal causa dos picos de concentração de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no MP<sub>2,5</sub> nesses dias.

Ao se comparar as concentrações dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  no  $\text{MP}_{2,5}$  encontradas na área urbana de Manaus com outras metrópoles, nota-se que os valores são bem menores. Como por exemplo: concentrações dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  em  $\text{MP}_{2,5}$  da cidade de São Paulo, são 2 vezes maiores para  $\text{SO}_4^{2-}$  e 4 vezes maiores para  $\text{NO}_3^-$  (PEREIRA et al., 2017a).

Pelo fato de a principal fonte de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  para o MP em áreas urbanas ser veicular, a razão  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  tende a ter valor médio entre 1 e 3. Quanto mais próximo de 1 maior é a influência da emissão veicular, visto que a fonte e a proporção de emissão  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  são próximas (PEREIRA et al., 2017b; TANG et al., 2018; ZHU et al., 2015).

No período seco de 2016 na cidade de Manaus a média da razão  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  foi de  $2,15 \pm 0,84$  com um intervalo de 0,89 até 4,98. Na área rural, em 2015, este intervalo foi de 0,41 até 125,79 com média de  $21,35 \pm 29,80$ . Essa grande diferença foi possivelmente porque na área rural de Manacapuru a fonte desses íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  não é constante como na área urbana. Outra observação é a contribuição das emissões geradas na área urbana para o aumento das concentrações dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  no  $\text{MP}_{2,5}$  da área rural.

### 5.3 PERFIL QUÍMICO DO $\text{MP}_{2,5}$ NA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS.

A composição química no  $\text{MP}_{2,5}$  é complexa, sendo influenciada pelo ambiente em que o  $\text{MP}_{2,5}$  foi coletado e arredores, visto que o  $\text{MP}_{2,5}$  pode ser transportado por longas distâncias. Porém as fontes mais próximas do ponto de coleta poderão ter maior influência na composição química. O perfil químico do  $\text{MP}_{2,5}$  coletado na área urbana de Manaus, no período seco, foi significativamente diferente do perfil químico do  $\text{MP}_{2,5}$  coletado no período seco, na área rural de Manacapuru.

Uma das principais diferenças foi em relação às substâncias químicas provenientes principalmente da emissão veicular, como o  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e CE, com diferença de 5 a 7 vezes maior, entre os resultados da área urbana em comparação com a área rural (Figura 29 A e B). Esse resultado era previsível, visto que a quantidade de veículos em Manaus é superior ao de Manacapuru, e principalmente, em relação ao ponto de coleta que foi em uma fazenda na zona rural.

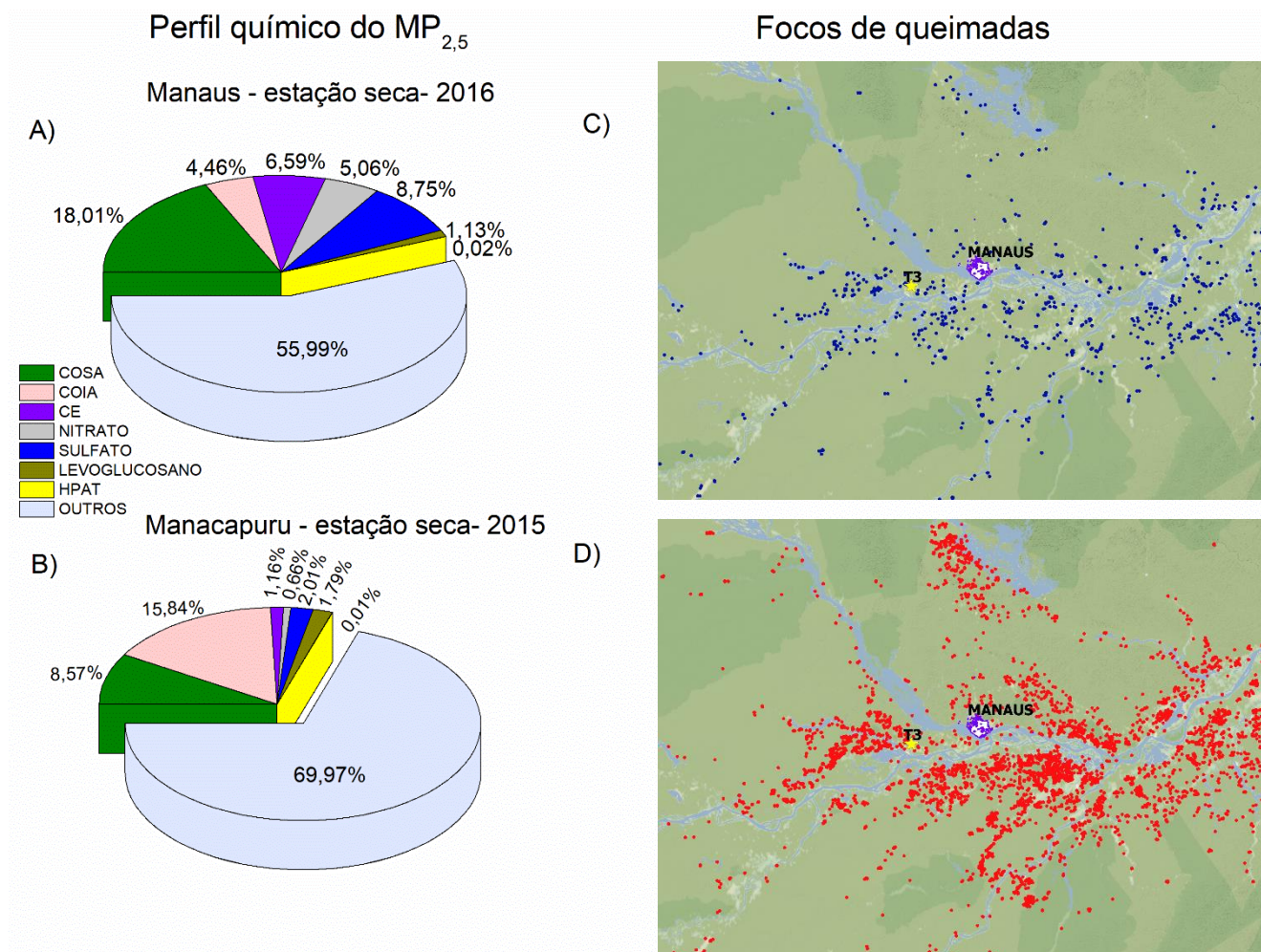
Outra diferença foi em relação à porcentagem dos compostos orgânicos solúveis em água (COSA) e dos compostos orgânicos insolúveis em água (COIA = CO - COSA) presentes no  $\text{MP}_{2,5}$ . Na área rural de Manacapuru, a predominância foi dos COIA (15,54%) em relação ao COSA (8,57%). Entretanto, na área urbana Manaus, esta ordem foi invertida, com os COSA com 18,01% e os COIA com 4,46%. Os COIA são principalmente originados de emissão

primária, o que foi notório no período seco de 2015, devido a maior quantidade de focos de queimadas (Figura 29 C e D). E os COSA foram possivelmente maiores em 2016 devido à presença de compostos reativos, como os compostos orgânicos voláteis (COVs) liberados em grande parte pela queima de combustíveis fósseis.

O Lev é um dos compostos orgânicos solúveis em água emitidos na queima de biomassa diretamente para o material particulado atmosférico. A porcentagem da concentração de Lev no COSA no MP<sub>2,5</sub> coletado na zona rural foi 8,22% e na zona urbana de 2,96%. Portanto a influência da queima de biomassa nos COSA composto no MP<sub>2,5</sub> foi aproximadamente 3% maior na zona rural do que na zona urbana.



Figura 29- Perfil químico do  $MP_{2,5}$ , média das porcentagem das substancias presente no  $MP_{2,5}$  nos períodos seco de 2016 em Manaus (A,  $MP_{2,5} = 15,49 \pm 6,26 \mu g m^{-3}$ ), e 2015 no T3 em Manacapuru (B,  $MP_{2,5} = 38,35 \pm 16,89 \mu g m^{-3}$ ). Focos de queimadas na RMM nas proximidades do ponto na zona rural e na zona urbana nos dias de coleta do período seco de 2016 (C) e 2015 (D)



Observou-se que os níveis de HPAs analisados no  $MP_{2,5}$  em uma na zona rural e uma zona urbana do Amazonas foram inferiores aos resultados encontrados em grandes metrópoles como São Paulo e Pequim (PEREIRA et al., 2017a; TANG et al., 2018) (Tabela 13). Entretanto, ao se comparar com amostras coletadas na região Amazônica, verifica-se que os resultados foram superiores aos encontrados em Rondônia, por exemplo (ALVES et al., 2015b) (Tabela 13).

Para os dados de levoglucosano, as amostras coletadas na zona rural apresentaram altos valores quando comparadas com as amostras coletadas em Rondônia. Destaca-se o período de intensa queima de biomassa (Tabela 7) no qual os valores foram superiores, e que representa a mesmas condições da amostras coletas em Rondônia.

A concentração média de Lev em  $MP_{2,5}$  na zona rural foi 4 maior que a concentração de Lev na zona urbana. Ressalta-se que esta diferença foi atribuída principalmente pela ocorrência do fenômeno do El niño, em 2015, o que favoreceu o aumento na emissão de levoglucosano devido ao prolongamento do período seco e maior número de focos de queimadas (Tabela 13).

A concentração dos íons  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$  presentes no  $MP_{2,5}$  na zona urbana de Manaus foi inferior aos dados encontrados nas metrópoles de São Paulo e Pequim. Apesar de os valores encontrados serem inferiores, as fontes desses íons no  $MP_{2,5}$  foi similar as outras duas metrópoles, a emissão veicular, visto que a razão  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  esteve próximo de 1 (Tabela 13).

A ordem crescente de concentração dos compostos HPA, sulfato, nitrato e levoglucosano no  $MP_{2,5}$  na região metropolitana de Manaus foi: na região rural:  $HPAT < NO_3^- < Lev < SO_4^{2-}$ . Esta ordem foi diferente no período de intensa queima de biomassa, no qual levoglucosano foi composto mais abundante ( $HPAT < NO_3^- < SO_4^{2-} < Lev$ ). Na região urbana obteve-se um cenário diferente:  $HPAT < Lev < NO_3^- < SO_4^{2-}$ . Portanto, é notório que apesar de a cidade de Manaus estar cercada pela floresta amazônica verifica-se uma similaridade no perfil químico encontrado em grandes metrópoles como São Paulo e Pequim (Tabela 13).



Tabela 13- Concentração dos compostos químicos coletados em 2015 e 2016 na RMM, em comparação dos níveis encontrados na Amazônia, e grandes metrópoles como São Paulo, Brasil e Beijing, china

	Amazonas, Brasil – Período seco Este trabalho		Beijing- China	São Paulo Brasil	Rondônia Brasil
	Manacapuru (T3- Rural)	Manaus (Urbana)	(Urbana) <sup>a</sup>	(Urbana) <sup>b</sup>	(Rural) <sup>c</sup>
	$\bar{X} \pm \sigma$	$\bar{X} \pm \sigma$	$\bar{X} \pm \sigma$	$\bar{X} \pm \sigma$	$\bar{X} \pm \sigma$
<b>NAP (ng m<sup>-3</sup>)</b>	0,41±0,16	n.d	-	0,36	-
<b>FLU</b>	0,08±0,02	0,02±0,03	-	0,31	-
<b>FLA</b>	0,07±0,00	0,06±0,03	-	0,53	0,20±0,18
<b>BbF</b>	0,72±0,68	0,71±0,50	0,81±0,82	2,3	0,12±0,11
<b>BaP</b>	0,14±0,03	n.d	-	1,6	0,18±0,16
<b>IND</b>	1,29±1,40	0,62±0,52	1,48±0,96	1,8	0,21±0,27
<b>DbA</b>	0,86±0,52	n.d	-	0,6	0,30±0,31
<b>BghiP</b>	1,06±1,10	1,01±0,63	1,54±0,73	1,6	0,15±0,14
<b>HPAT</b>	3,38±3,75	2,41±1,68	-	18,4	-
<b>Levogluosano</b>	676,95±633,68	166,62±148,89	59,87±38,93	262	840±1050
<b>Nitrato</b>	317,83±435,27	634,32±333,60	2400±2300	1430	-
<b>Sulfato</b>	772,85±387,38	1203±426,47	4700±3400	3197	-
<b>MP<sub>2,5</sub> (µg m<sup>-3</sup>)</b>	39,65±15,76	15,49±6,26	45,5±19,8	30	-
<b>COSA</b>	3,19±1,62	2,58±1,56	-	-	-
<b>COIA<sup>a</sup></b>	5,81±3,48	0,58±0,30	-	-	-
<b>CO</b>	9,01±5,00	3,10±1,25	11,0±3,7	6,7	10,66±4,91
<b>CE</b>	0,42±0,25	0,86±0,26	1,8±1,0	4,1	0,99±0,53
<b>MO<sup>a</sup></b>	14,42±7,97	4,96±1,32	-	10,7	-
<b>COP<sup>a</sup></b>	5,95±3,49	1,71±0,40	-	-	-
<b>COS<sup>a</sup></b>	3,06±2,05	1,39±0,87	-	-	-
<b>%CO/MP<sub>2,5</sub></b>	24,42±11,95	22,47±6,48	-	-	-
<b>%COSA/MP<sub>2,5</sub></b>	8,57±3,78	18,01±6,33	-	-	-
<b>%CE/MP<sub>2,5</sub></b>	1,16±0,64	6,59±2,32	-	-	-
<b>%SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/MP<sub>2,5</sub></b>	2,09±1,09	8,75±2,85	-	-	-
<b>%NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/MP<sub>2,5</sub></b>	0,78±1,24	5,06±2,83	-	-	-
<b>%Levogluosano/MP<sub>2,5</sub></b>	1,79±1,48	1,13±0,65	-	-	-
<b>%HPAT/MP<sub>2,5</sub></b>	0,008±0,005	0,02±0,01	-	-	-
<b>Levogluosano/COSA</b>	8,22±5,12	2,69±0,99	-	-	-
<b>CO/CE</b>	22,26±5,18	3,92±1,41	-	-	-
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	21,35±29,12	2,15±0,84	-	-	-

Legenda: <sup>a</sup>(TANG et al., 2018); <sup>b</sup>(PEREIRA et al., 2017a); <sup>c</sup>(ALVES et al., 2015b).

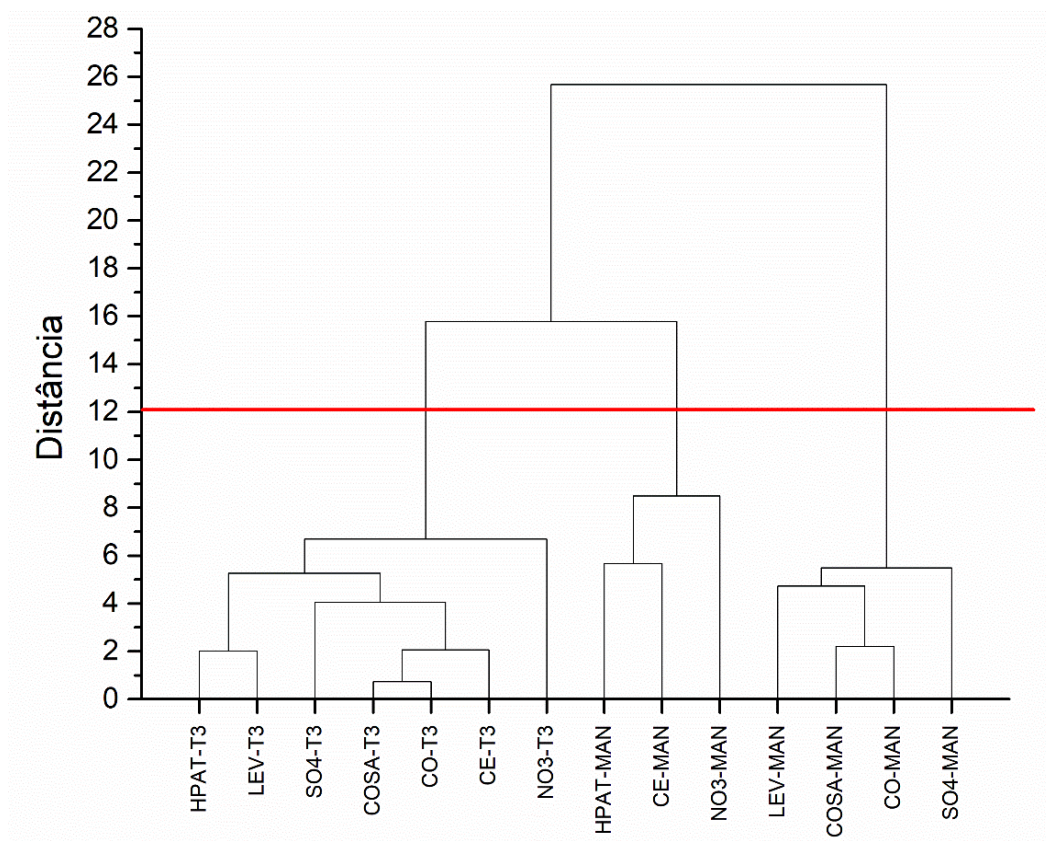
#### 5.4 ANÁLISE MULTIVARIADA DOS COMPOSTOS QUÍMICOS NO MP<sub>2,5</sub>

Conforme descrito no tópico anterior, o perfil químico do MP<sub>2,5</sub> nos dois anos apresentou diferentes comportamentos. Isso ocorreu principalmente devido à diferença da principal fonte dos compostos químicos para o MP<sub>2,5</sub>. A Figura 30 apresenta a análise hierárquica realizada em todas as amostras do período seco de 2015 e 2016, verificou-se três grandes grupos: o primeiro formado por todas as amostras de na área rural da RMM (T3), o segundo formado por HPAT, CE e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na área urbana da RMM (MAN) e o terceiro formado por levoglucosano, COSA, CO e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>

Em relação ao HPAT destaca-se, que em Manacapuru, houve um agrupamento mais próximo com o marcador de queima de biomassa (Lev), enquanto em Manaus este esteve agrupado com os indicadores de emissão veicular (CE e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Portanto, o HPAT no MP<sub>2,5</sub> na atmosfera da região metropolitana de Manaus possui como principal fonte: os derivados do processo de combustão proveniente da emissão veicular e/ou da queima de biomassa.

Figura 30- Análise hierarquia dos compostos químicos analisados no MP<sub>2,5</sub> da região metropolitana de Manaus em 2015 e 2016. Zona de corte realizada em 12 região em que a distância teve um a crescente abrupta, portanto, todos agrupamentos acima desta linha foram desconsiderados



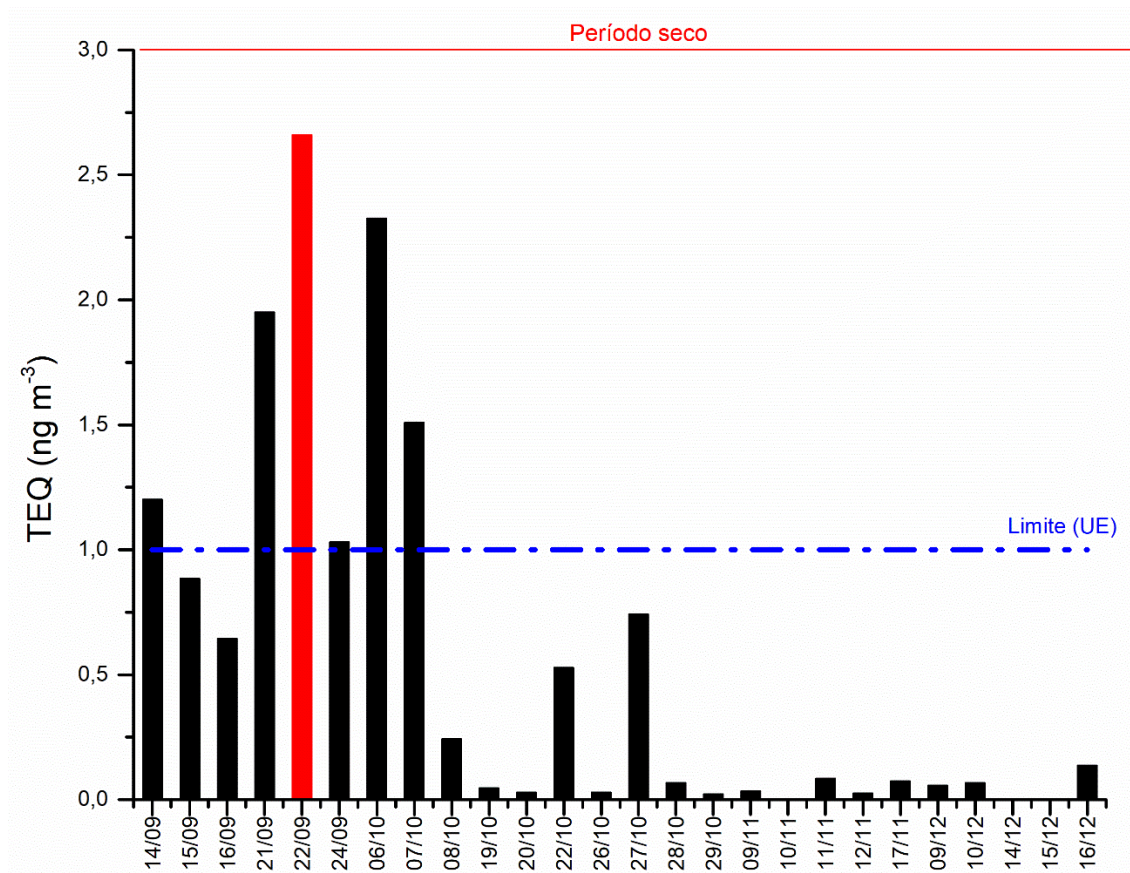
### 5.5 AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE TOXIDADE DO MP<sub>2,5</sub> A PARTIR DO HPA

Dentre os 16 HPAs o BaP é único com regulamentação internacional vigente, devido ao seu nível de toxicidade, sendo comprovadamente carcinogênico e mutagênico ao ser humano. O BaP é classificado como nível 1, pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) (IARC, 2012).

Das 49 amostras coletados no período seco de 2015 e 2016, na área rural (26 amostras) e área urbana da RMM (22 amostras), o BaP esteve presente em 4 amostras (~8%), onde 3 destas englobam o período de intensa queima de biomassa em 2015. Esses dados foram semelhantes ao estudo realizado em Mato Grosso com o MP<sub>10</sub>. (ALVES et al., 2014, 2017). A concentração média de BaP em 2015 foi  $0,14 \pm 0,03 \text{ ng m}^{-3}$ , cujo valor está dentro dos padrões estipulados pela União Europeia ( $1 \text{ ng m}^{-3}$ ) e do Reino Unido ( $0,25 \text{ ng m}^{-3}$ ) (BOOTDEE; CHANTARA; PRAPAMONTOL, 2016).

Investigou-se também a concentração equivalente de toxicidade (TEQ) e concentração equivalente mutagênica (MEQ) dos HPAs. Para o período entre setembro e outubro de 2015 a concentração média do TEQ foi  $1,38 \pm 0,76 \text{ ng m}^{-3}$ . Os dias 22/09 e 06/10 de 2015 tiveram o dobro da concentração estipulada pela União Europeia de  $1 \text{ ng m}^{-3}$ , com concentrações de  $2,6 \text{ ng m}^{-3}$  e  $2,3 \text{ ng m}^{-3}$  respectivamente (Figura 31). O MEQ foi de  $1,74 \pm 1,04 \text{ ng m}^{-3}$ , com os maiores valores também para os dias 22/09 e 06/10 de 2015 ( $3,70$  e  $2,89$   $2,3 \text{ ng m}^{-3}$ ). Para o período seco de 2016 (área urbana da RMM) os valores médios de TEQ e MEQ foram  $0,15 \pm 0,12 \text{ ng m}^{-3}$  e  $0,57 \pm 0,41 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente. Portanto, as amostras coletadas em 2015 (área rural da RMM) tiveram um maior potencial tóxico ao ser humano do que aquelas de 2016, sendo a queima de biomassa a principal responsável pelo aumento toxicidade no MP<sub>2,5</sub>.

Figura 31- Valores de TEQ para as amostras coletadas na área rural da RMM durante o período seco de 2015



Com os valores do TEQ das amostras coletadas em 2015 e 2016 calculou-se o risco de câncer por inalação (ICR). A média foi  $1,33 \times 10^{-4}$  ng m<sup>-3</sup> para os dias de intensa queima de biomassa em 2015. Para todo o período seco, em 2015 e 2016, os valores de ICR foram:  $4,81 \times 10^{-5}$  ng m<sup>-3</sup> e  $1,30 \times 10^{-5}$  ng m<sup>-3</sup>, respectivamente, sendo estes valores abaixo do limite aceitável de  $8,70 \times 10^{-5}$  ng m<sup>-3</sup>. Portanto, as partículas de MP<sub>2,5</sub> mais tóxicas ao ser humano foram das amostras coletas no período de intensa queima de biomassa no Amazonas em 2015. Com isso, a exposição do ser humano a uma atmosfera similar ao do período de intensa queima, durante um longo período, pode contribuir para desencadear câncer principalmente nas vias e sistema respiratório.

## 6 CONCLUSÕES

No presente estudo foram avaliadas as concentrações de  $MP_{2,5}$  e sua composição química de um ambiente rural e de um ambiente urbano da região metropolitana de Manaus (RMM). Os resultados encontrados indicam, de modo geral, níveis adequados para os parâmetros estudados quando há menor influência das fontes emissoras e quando a precipitação pluviométrica aumenta, removendo os poluentes da atmosfera.

As concentrações de  $MP_{2,5}$  foram menores durante a estação chuvosa, tanto na área rural (2015) quanto na área urbana (2016), e ficaram abaixo do limite diário recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Por outro lado, durante o período seco a concentração de  $MP_{2,5}$  alcançou valores maiores que o limite estabelecido pela OMS, principalmente em períodos de forte influência do fenômeno El-niño, o que pode ser observado na área rural da RMM em 2015.

Em consonância com a concentração do  $MP_{2,5}$  a concentração do HPAT na RMM foi maior no período seco em dias com aumento dos focos de queimada. Conseqüentemente detectou-se a presença de partículas mais tóxicas ao ser humano, principalmente devido a presença do BaP, composto encontrado exclusivamente dos dias com maior quantidade de focos de queimada na RMM.

As concentrações de outros compostos no  $MP_{2,5}$  foram determinadas para complementar a investigação da composição química do material particulado, corroborando com os valores de concentração de  $MP_{2,5}$  e de HPAs. Com isso, a partir da análise dos dados de  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$ , pode-se concluir que a emissão veicular foi considerada a principal fonte de partículas para a atmosfera da área urbana da RMM. Considerando a emissão veicular aproximadamente constante ao longo do ano, o efeito sazonal da precipitação foi evidenciado na redução dos níveis de  $MP_{2,5}$  e dos compostos químicos estudados.

As frações de carbono orgânico (CO, COSA e CE) no  $MP_{2,5}$  da área rural foram originadas principalmente da emissão primária da queima de biomassa, sobrepondo as fontes secundárias reacionais da atmosfera. Entretanto, na ausência da influência significativa das queimadas, as fontes primárias e secundárias apresentaram contribuição semelhante para as frações de carbono orgânico nas partículas da área urbana. Esses resultados indicam a limitação da cadeia oxidativa da atmosfera nas transformações dos compostos orgânicos primários presentes no  $MP_{2,5}$  da região em momentos de intensa queima de biomassa.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram o efeito das fontes antrópicas na concentração e na composição química do material particulado, seja de área urbana ou rural,

bem como no transporte de poluentes na região amazônica. Estudos complementares são necessários ampliando o tempo e os sítios de coleta de amostras, visando obter uma tendência histórico-espacial que possibilite caracterizar mais precisamente as alterações na química da atmosfera dessa região.

## 7 REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR-9547 -Material particulado em suspensão no ar ambiente-Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume**, 1997.

ACHAD, M.; CAUMO, S.; CASTRO, P. De; BAJANO, H.; GÓMEZ, D.; SMICHOWSKI, P. Chemical markers of biomass burning : Determination of levoglucosan , and potassium in size-classified atmospheric aerosols collected in Buenos Aires , Argentina by different analytical techniques. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 139, p. 181–187, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.016>>

ALAM, M. S.; KEYTE, I. J.; YIN, J.; STARK, C.; JONES, A. M.; HARRISON, R. M. Diurnal variability of polycyclic aromatic compound (PAC) concentrations: Relationship with meteorological conditions and inferred sources. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 122, p. 427–438, 2015.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 5, p. 859–870, 2005.

ALVES, C. A. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: An overview. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [s. l.], v. 80, n. 1, p. 21–82, 2008.

ALVES, C. A.; VICENTE, A.; MONTEIRO, C.; GONÇALVES, C.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 409, n. 8, p. 1466–1475, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.12.025>>

ALVES, N. D. O.; BRITO, J.; ARANA, A.; REGINA, S.; MEDEIROS, B. De. Biomass burning in the Amazon region : Aerosol source apportionment and associated health risk assessment. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 120, p. 277–285, 2015. a.

ALVES, N. D. O.; DE SOUZA HACON, S.; DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F.; SIMÕES PEIXOTOC, M.; ARTAXO, P.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P.; DE MEDEIROS, S. R. B. Genetic damage of organic matter in the Brazilian Amazon: A comparative study between intense and moderate biomass burning. **Environmental Research**, [s. l.], v. 130, p. 51–58, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2013.12.011>>

ALVES, N. de O.; BRITO, J.; CAUMO, S.; ARANA, A.; DE SOUZA HACON, S.; ARTAXO, P.; HILLAMO, R.; TEINILÄ, K.; BATISTUZZO DE MEDEIROS, S. R.; DE

CASTRO VASCONCELLOS, P. Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 120, p. 277–285, 2015. b.

ALVES, N. de O.; VESSONI, A. T.; QUINET, A.; FORTUNATO, R. S.; KAJITANI, G. S.; PEIXOTO, M. S.; DE SOUZA HACON, S.; ARTAXO, P.; SALDIVA, P.; MENCK, C. F. M.; DE MEDEIROS, S. R. B. Biomass burning in the Amazon region causes DNA damage and cell death in human lung cells. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017.

ANDRADE, S. J. De; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; JULIÃO ZOCOLO, G.; MARCHI, M. R. R. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 44, n. 24, p. 2913–2919, 2010.

ANDREOLI, R. V.; DE OLIVEIRA, S. S.; KAYANO, M. T.; VIEGAS, J.; DE SOUZA, R. A. F.; CANDIDO, L. A. The influence of different El Niño types on the South American rainfall. **International Journal of Climatology**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 1374–1390, 2017.

ARAGÃO, L. E. O. C.; ANDERSON, L. O.; FONSECA, M. G.; ROSAN, T. M.; VEDOVATO, L. B.; WAGNER, F. H.; SILVA, C. V. J.; SILVA JUNIOR, C. H. L.; ARAI, E.; AGUIAR, A. P.; BARLOW, J.; BERENQUER, E.; DEETER, M. N.; DOMINGUES, L. G.; GATTI, L.; GLOOR, M.; MALHI, Y.; MARENGO, J. A.; MILLER, J. B.; PHILLIPS, O. L.; SAATCHI, S. 21st Century drought-related fires counteract the decline of Amazon deforestation carbon emissions. **Nature Communications**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–12, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-02771-y>>

ARNFIELD, A. J. **Köppen climate classification**. 2009.

ARTAXO, P.; RIZZO, L. V.; BRITO, J. F.; BARBOSA, H. M. J.; ARANA, A.; SENA, E. T.; CIRINO, G. G.; BASTOS, W.; MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O. Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions. **Faraday Discussions**, [s. l.], v. 165, p. 203, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3fd00052d>>

BANDOWE, B. A. M.; MEUSEL, H.; HUANG, R.; HO, K.; CAO, J.; HOFFMANN, T.; WILCKE, W. Science of the Total Environment the atmosphere of a Chinese megacity : Seasonal variation , sources and cancer risk assessment. **Science of the Total Environment**, **The**, [s. l.], v. 473–474, p. 77–87, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.108>>



BIACHE, C.; MANSUY-HUAULT, L.; FAURE, P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 267, p. 31–39, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.036>>

BINABAS, M.; SIMONEIT, B. R. T.; ELIAS, V.; CABRAL, J.; CARDOSO, J. Composition of Higher Molecular-Weight Organic-Matter in Smoke Aerosol from Biomass Combustion in Amazonia. **Chemosphere**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 995–1015, 1995. Disponível em: <<http://links.isiglobalnet2.com/gateway/Gateway.cgi?GWVersion=2&SrcAuth=mekentosj&SrcApp=Papers&DestLinkType=FullRecord&DestApp=WOS&KeyUT=A1995QL69400014>>

BOOTDEE, S.; CHANTARA, S.; PRAPAMONTOL, T. Determination of PM<sub>2.5</sub> and polycyclic aromatic hydrocarbons from incense burning emission at shrine for health risk assessment. **Atmospheric Pollution Research**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 680–689, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2016.03.002>>

BOSTRÖM, C.-E.; GERDE, P.; HANBERG, A.; JERNSTRÖM, B.; JOHANSSON, C.; KYRKLUND, T.; RANNUG, A.; TÖRNQVIST, M.; VICTORIN, K.; WESTERHOLM, R. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 110, n. s3, p. 451–489, 2002. Disponível em: <<http://www.ehponline.org/ambra-doi-resolver/10.1289/ehp.02110s3451>>

CALLÉN, M. S.; DE LA CRUZ, M. T.; LÓPEZ, J. M.; MASTRAL, A. M. PAH in airborne particulate matter.: Carcinogenic character of PM<sub>10</sub> samples and assessment of the energy generation impact. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 92, n. 2, p. 176–182, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.019>>

CALLÉN, M. S.; LÓPEZ, J. M.; ITURMENDI, A.; MASTRAL, A. M. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 183, p. 166–174, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.009>>

CECCHINI, M. A.; MACHADO, L. A. T.; COMSTOCK, J. M.; MEI, F.; WANG, J.; FAN, J.; TOMLINSON, J. M.; SCHMID, B.; ALBRECHT, R.; MARTIN, S. T.; ARTAXO, P. Impacts of the Manaus pollution plume on the microphysical properties of Amazonian warm-phase clouds in the wet season. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 16, n. 11, p. 7029–7041, 2016.

CHEN, H.; YIN, S.; LI, X.; WANG, J.; ZHANG, R. Analyses of biomass burning

contribution to aerosol in Zhengzhou during wheat harvest season in 2015. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 207, p. 62–73, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.02.025>>

CLAEYS, M.; GRAHAM, B.; VAS, G.; WANG, W.; REINHILDE, V.; PASHYNSKA, V.; CAFMEYER, J.; GUYON, P.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W. Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. **Science**, [s. l.], v. 303, n. 5661, p. 1173–1176, 2004. a. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1092805>>

CLAEYS, M.; WANG, W.; ION, A. C.; KOURTCHEV, I.; GELENCŠÉR, A.; MAENHAUT, W. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 38, n. 25, p. 4093–4098, 2004. b.

CLIMATE-DATA. **Características meteorológica de Manaus**. 2018a.

CLIMATE-DATA. **Características meteorológica de Manacapuru- Koppen**. 2018b.

CONAMA. **RESOLUÇÃO N. 491 , DE 19 DE NOVEMBRO DE 2018**. [s.l: s.n.].

DAT, N. D.; CHANG, M. B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 609, p. 682–693, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.204>>

DE SÁ, S. S.; PALM, B. B.; CAMPUZANO-JOST, P.; DAY, D. A.; NEWBURN, M. K.; HU, W.; ISAACMAN-VANWERTZ, G.; YEE, L. D.; THALMAN, R.; BRITO, J.; CARBONE, S.; ARTAXO, P.; GOLDSTEIN, A. H.; MANZI, A. O.; SOUZA, R. A. F.; MEI, F.; SHILLING, J. E.; SPRINGSTON, S. R.; WANG, J.; SURRATT, J. D.; ALEXANDER, M. L.; JIMENEZ, J. L.; MARTIN, S. T. Influence of urban pollution on the production of organic particulate matter from isoprene epoxydiols in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 6611–6629, 2017.

DENATRAN. **Departamento Nacional de Trânsito**. 2016. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/estatistica/257-frota-2015%0A>>. Acesso em: 3 set. 2018.

DIAS, J. W. C. **Amostrador de grande volume (AGV) para partículas de até 2,5 µm**. 6. ed. Rio de Janeiro: Energética, 2017. v. 01

EDNEY, E. O.; KLEINDIENST, T. E.; JAOUI, M.; LEWANDOWSKI, M.; OFFENBERG, J. H.; WANG, W.; CLAEYS, M. Formation of 2-methyl tetrols and 2-

methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOX/SO<sub>2</sub>/air mixtures and their detection in ambient PM<sub>2.5</sub> samples collected in the eastern United States. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 39, n. 29, p. 5281–5289, 2005.

ELETROBRAS. **Plano Anual de Operação dos Sistemas Isolados para 2016**. Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/audiencia/arquivo/2015/083/documento/anual\\_de\\_operacao\\_2016.pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/audiencia/arquivo/2015/083/documento/anual_de_operacao_2016.pdf)>.

EMÍDIO, E. S.; DÓREA, H. S. Comparação entre as extrações ultra-som e Soxhlet para determinação de alcanos em sedimentos ambientais. **Science Plena**, [s. l.], v. 6, p. 1–7, 2010.

FNEM. **Região metropolitana de Manaus**. 2018.

FNEM. **FORUM NACIONAL DE ENTIDADES METROPOLITANAS**. 2019. Disponível em: <<http://fnembrasil.org/regiao-metropolitana-de-manaus-am/>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

FREITAS, A. de M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 7, p. 1750–1754, 2009.

GILARDONI, S.; VIGNATI, E.; MARMER, E.; CAVALLI, F.; BELIS, C.; GIANELLE, V.; LOUREIRO, A.; ARTAXO, P. Sources of carbonaceous aerosol in the Amazon basin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 2747–2764, 2011.

GLASIUS, M.; BERING, M. S.; YEE, L. D.; SÁ, S. S. De; ISAACMAN-VANWERTZ, G.; WERNIS, R. A.; BARBOSA, H. M. J.; ALEXANDER, M. L.; PALM, B. B.; HU, W.; CAMPUZANO-JOST, P.; DAY, D. A.; JIMENEZ, J. L.; SHRIVASTAVA, M.; MARTIN, T.; GOLDSTEIN, A. H. Organosulfates in aerosols downwind of an urban region in central Amazon. **Environmental Science Processes & Impacts**, [s. l.], 2018.

GOLLY, B.; WAKED, A.; WEBER, S.; SAMAKE, A.; JACOB, V.; CONIL, S.; RANGOGNIO, J.; CHRÉTIEN, E.; VAGNOT, M.-P.; ROBIC, P.-Y.; BESOMBES, J.-L.; JAFFREZO, J.-L. Organic markers and OC source apportionment for seasonal variations of PM<sub>2.5</sub> at 5 rural sites in France. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 198, p. 142–157, 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231018307179>>. Acesso em: 4 mar. 2019.

GONÇALVES, C.; FIGUEIREDO, B. R.; ALVES, C. A.; CARDOSO, A. A.; DA

SILVA, R.; KANZAWA, S. H.; VICENTE, A. M. Chemical characterisation of total suspended particulate matter from a remote area in Amazonia. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 182, p. 102–113, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.07.027>>

GRAHAM, B.; MAYOL-BRACERO, O. L.; GUYON, P.; ROBERTS, G. C.; DECESARI, S.; FACCHINI, M. C.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; KÖLL, P.; ANDREAE, M. O. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [s. l.], v. 107, n. 20, 2002.

GRIMM, A. M.; BARROS, V. R.; DOYLE, M. E. Climate Variability in Southern South America Associated with El Niño and La Niña Events. **Journal of Climate**, [s. l.], v. 13, p. 35–58, 2006.

GRIMM, A. M.; FERRAZ, S. E. T.; GOMES, J. Precipitation anomalies in southern Brazil associated with El Niño and La Niña events. **Journal of Climate**, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 2863–2880, 1998.

GUERIN, T. F. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. **Journal of environmental monitoring : JEM**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 63–67, 1999.

HECHT, S. S.; HOCHALTER, J. B. Quantitation of enantiomers of r-7,t-8,9,c-10-tetrahydroxy-7,8,9,10- tetrahydrobenzo[a]-pyrene in human urine: Evidence supporting metabolic activation of benzo[a]pyrene via the bay region diol epoxide. **Mutagenesis**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 351–356, 2014.

HUANG, R.; CAO, J.; CHEN, Y.; YANG, L.; SHEN, J.; YOU, Q.; WANG, K.; LIN, C.; XU, W.; GAO, B.; LI, Y.; CHEN, Q.; HOFFMANN, T.; O&APOS;DOWD, C. D.; BILDE, M.; GLASIUS, M. Organosulfates in atmospheric aerosol: synthesis and quantitative analysis of PM<sub>2.5</sub> from Xi'an, northwestern China. **Atmospheric Measurement Techniques**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 3447–3456, 2018. Disponível em: <<https://www.atmos-meas-tech.net/11/3447/2018/>>

HUSSEIN I. ABDEL SHAFEY; MONA S.M. MANSOUR. A review on PAHs: Source environmental impact effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 25, p. 107–123, 2016.

IARC. **IARC- Internacional Agency for Research on Cancer- List of classifications**,

**volumes 1-123**. 2012. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes/>>. Acesso em: 2 fev. 2019.

IBGE. **Produto Interno Brutos dos municípios**. 2015. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/manaus/panorama>>. Acesso em: 12 set. 2018.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. 2019. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/panorama>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

INPE. **Instituto Nacionais de Pesquisas Espaciais**. 2019. Disponível em: <[http://enos.cptec.inpe.br/el\\_nino/pt](http://enos.cptec.inpe.br/el_nino/pt)>. Acesso em: 19 mar. 2019.

JAEGGER FRANCO, C. F.; OCHS DEM, S.; GROTZ DEO, L.; FURTADO DEA, L.; NETTO, A. D. P. Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niteroi City, RJ, Brazil. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 106, p. 24–33, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.050>>

KARAVALAKIS, G.; DEVES, G.; FONTARAS, G.; STOURNAS, S.; SAMARAS, Z.; BAKEAS, E. The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles. **Fuel**, [s. l.], v. 89, n. 12, p. 3876–3883, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.002>>

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 42, n. 24, p. 9333, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60147a>>

KHEZRI, B.; MO, H.; YAN, Z.; CHONG, S. L.; HENG, A. K.; WEBSTER, R. D. Simultaneous online monitoring of inorganic compounds in aerosols and gases in an industrialized area. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 80, p. 352–360, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.008>>

KIM OANH, N. T.; LY, B. T.; TIPAYAROM, D.; MANANDHAR, B. R.; PRAPAT, P.; SIMPSON, C. D.; SALLY LIU, L. J. Characterization of particulate matter emission from open burning of rice straw. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 493–502, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.023>>

KOURTCHEV, I.; GODOI, R. H. M.; CONNORS, S.; LEVINE, J. G.; ARCHIBALD, A. T.; GODOI, A. F. L.; PARALOVO, S. L.; BARBOSA, C. G. G.; SOUZA, R. A. F.; MANZI, A. O.; SECO, R.; SJOSTEDT, S.; PARK, J.-H.; GUENTHER, A.; KIM, S.; SMITH, J.;

MARTIN, S. T.; KALBERER, M. Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia: an ultra-high-resolution mass spectrometry study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 16, n. 18, p. 11899–11913, 2016. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/16/11899/2016/>>

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à Química da atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência**. 1 ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LERDA, D. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ) Factsheet. **JRC Technical Notes**, [s. l.], v. 3, p. 1–25, 2010.

LI, L.; WANG, W.; FENG, J.; ZHANG, D.; LI, H.; GU, Z.; WANG, B.; SHENG, G.; FU, J. Composition, source, mass closure of PM<sub>2.5</sub> aerosols for four forests in eastern China. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 405–412, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074209601224>>

LI, M.; CHEN, H.; WANG, B.; YANG, X.; LIAN, J.; CHEN, J. International Journal of Mass Spectrometry Direct quantification of PAHs in biomass burning aerosols by desorption electrospray ionization mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 281, p. 31–36, 2009.

LI, R.; KOU, X.; GENG, H.; DONG, C.; CAI, Z. Pollution characteristics of ambient PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and NPAHs in a typical winter time period in Taiyuan. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 663–666, 2014.

LI, X.; LIU, Y.; LI, D.; WANG, G.; BAI, Y.; DIAO, H.; SHEN, R.; HU, B.; XIN, J.; LIU, Z.; WANG, Y.; GUO, X.; WANG, L. Molecular composition of organic aerosol over an agricultural site in North China Plain: Contribution of biogenic sources to PM<sub>2.5</sub>. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 164, p. 448–457, 2017.

LIAUD, C.; MILLET, M.; LE CALVÉ, S. An analytical method coupling accelerated solvent extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of particle-bound PAHs in indoor air sampled with a 3-stages cascade impactor. **Talanta**, [s. l.], v. 131, p. 386–394, 2015.

LOPES, W.; ANDRADE, J. **Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera**, 1996. Disponível em: <[http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Fontes,+forma??o,+reatividade+e+quantifica??o+de+hidrocarbonetos+policiclicos+aromaticos+\(HPA\)+na+atmosfera#0](http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Fontes,+forma??o,+reatividade+e+quantifica??o+de+hidrocarbonetos+policiclicos+aromaticos+(HPA)+na+atmosfera#0)>

MARIANI, R. L.; DE MELLO, W. Z. PM<sub>2.5-10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 41, n. 13, p. 2887–2892, 2007.

MARQUES, L. F. C. S.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; MACHADO, M. C. S. Particle-Associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a suburban region of rio de janeiro, Brazil, with industrial and traffic emissions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 518–529, 2009.

MARTIN, S. T.; ARTAXO, P.; MACHADO, L. A. T.; MANZI, A. O.; SOUZA, R. A. F.; SCHUMACHER, C.; WANG, J.; ANDREAE, M. O.; BARBOSA, H. M. J.; FAN, J.; FISCH, G.; GOLDSTEIN, A. H.; GUENTHER, A.; JIMENEZ, J. L.; PÖSCHL, U.; SILVA DIAS, M. A.; SMITH, J. N.; WENDISCH, M. Introduction: Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 4785–4797, 2016.

MAYOL-BRACERO, O. L.; GUYON, P.; GRAHAM, B.; ROBERTS, G.; ANDREAE, M. O.; DECESARI, S.; FACCHINI, M. C.; FUZZI, S.; ARTAXO, P. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [s. l.], v. 107, n. 20, p. 591–5915, 2002.

MEDEIROS, A. S. S.; CALDERARO, G.; GUIMARÃES, P. C.; MAGALHAES, M. R.; MORAIS, M. V. B.; RAFEE, S. A. A.; RIBEIRO, I. O.; ANDREOLI, R. V.; MARTINS, J. A.; MARTINS, L. D.; MARTIN, S. T.; SOUZA, R. A. F. Power plant fuel switching and air quality in a tropical, forested environment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 17, n. 14, p. 8987–8998, 2017.

MENEZES, H. C.; DE LOURDES CARDEAL, Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry method. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1218, n. 21, p. 3300–3305, 2011.

MIERSCH, T.; CZECH, H.; STENGEL, B.; ABBASZADE, G.; ORASCHE, J.; SKLORZ, M.; STREIBEL, T.; ZIMMERMANN, R. Composition of carbonaceous fine particulate emissions of a flexible fuel DISI engine under high velocity and municipal conditions. **Fuel**, [s. l.], v. 236, p. 1465–1473, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118316776>>. Acesso em: 22 out.

2019.

MOURA, M. M.; DOS SANTOS, A. R.; PEZZOPANE, J. E. M.; ALEXANDRE, R. S.; DA SILVA, S. F.; PIMENTEL, S. M.; DE ANDRADE, M. S. S.; SILVA, F. G. R.; BRANCO, E. R. F.; MOREIRA, T. R.; DA SILVA, R. G.; DE CARVALHO, J. R. Relation of El Niño and La Niña phenomena to precipitation, evapotranspiration and temperature in the Amazon basin. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 651, p. 1639–1651, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.242>>

PALM, B. B.; DE SÁ, S. S.; DAY, D. A.; CAMPUZANO-JOST, P.; HU, W.; SECO, R.; SJOSTEDT, S. J.; PARK, J.-H.; GUENTHER, A. B.; KIM, S.; BRITO, J.; WURM, F.; ARTAXO, P.; THALMAN, R.; WANG, J.; YEE, L. D.; WERNIS, R.; ISAACMAN-VANWERTZ, G.; GOLDSTEIN, A. H.; LIU, Y.; SPRINGSTON, S. R.; SOUZA, R.; NEWBURN, M. K.; ALEXANDER, M. L.; MARTIN, S. T.; JIMENEZ, J. L. Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia. **Atmos. Chem. Phys.**, [s. l.], v. 18, p. 467–493, 2018. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/18/467/2018/acp-18-467-2018.pdf>>

PALM, B. B.; JIMENEZ, J. L. Supplement: Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia. **Supplement of Atmos. Chem. Phys.**, [s. l.], v. 18, p. 467–493, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/acp-18-467-2018-supplement>>

PANDEY, S. K.; KIM, K.-H.; BROWN, R. J. C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 1716–1739, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993611002822>>

PANTELIADIS, P.; HAFKENSCHIED, T.; CARY, B.; DIAPOULI, E.; FISCHER, A.; FAVEZ, O.; QUINCEY, P.; VIANA, M. ECOC comparison exercise with identical thermal protocols after temperature offset correction – instrument diagnostics by in-depth evaluation of operational parameters. **Atmospheric Measurement Techniques**, [s. l.], v. 8, p. 779–792, 2015.

PENG, N.; LI, Y.; LIU, Z.; LIU, T.; GAI, C. Emission, distribution and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during municipal solid waste (MSW) and coal co-combustion. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 565, p. 1201–1207, 2016.

PEREIRA, G. M.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; GOMES SANTOS, A.; XIAN, H.;



HILLAMO, R.; ALVES, C. A.; BITTENCOURT DE ANDRADE, J.; OLÍMPIO DA ROCHA, G.; KUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 17, n. 19, p. 11943–11969, 2017. a.

PEREIRA, G. M.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; GOMES SANTOS, A.; XIAN, H.; HILLAMO, R.; ALVES, C. A.; BITTENCOURT DE ANDRADE, J.; OLÍMPIO DA ROCHA, G.; KUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 17, p. 11943–11969, 2017. b. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2017-317/>>

PEREIRA, P. A. de P.; DE ANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. **Journal of Environmental Monitoring**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 558–561, 2002. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b201990f>>

PUXBAUM, H.; CASEIRO, A.; SÁNCHEZ-OCHOA, A.; KASPER-GIEBL, A.; CLAEYS, M.; GELENCSE, A.; LEGRAND, M.; PREUNKERT, S.; PIO, C. A. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [s. l.], v. 112, n. 23, p. 1–11, 2007.

RAJPUT, P.; SARIN, M.; KUNDU, S. S. Atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>), EC, OC, WSOC and PAHs from NE–Himalaya: abundances and chemical characteristics. **Atmospheric Pollution Research**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 214–221, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1309104215303913>>

RAM, K.; SARIN, M. M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: Implications to secondary aerosol formation. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 460–468, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.055>>

RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; HASSENZAHN, D. M. **Environment**. 6th. ed. Jefferson city: John Wiley & Sons, Inc, 2008.

RIBEIRO, I. O.; ANDREOLI, R. V.; KAYANO, M. T.; DE SOUSA, T. R.;

MEDEIROS, A. S.; GUIMARÃES, P. C.; BARBOSA, C. G. G.; GODOI, R. H. M.; MARTIN, S. T.; DE SOUZA, R. A. F. Impact of the biomass burning on methane variability during dry years in the Amazon measured from an aircraft and the AIRS sensor. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 624, p. 509–516, 2018. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.147>>

RIBEIRO, I. O.; ANDREOLI, R. V.; SOUSA, T. R.; KAYANO, M. T.; MEDEIROS, A. S.; GODOI, R. H. M.; GODOI, A. F. L.; DUVOISIN, S.; MARTIN, S. T.; SOUZA, R. A. F. Biomass burning and carbon monoxide patterns in Brazil during the extreme drought years of 2005, 2010, and 2015. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 243, p. 1008–1014, 2018. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.022>>

ROCHA, G. O. Da; LOPES, W. A.; DE PAULA PEREIRA, P. A.; VASCONCELLOS, P. de C.; OLIVEIR, F. S.; CARVALHO, L. S.; CONCEIÇÃO, L. dos S.; DE ANDRADE, J. B. Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador Basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 680–692, 2009.

RUSHDI, A. I.; EL-MUBARAK, A. H.; LIJOTRA, L.; AL-OTAIBI, M. T.; QURBAN, M. A.; AL-MUTLAQ, K. F.; SIMONEIT, B. R. T. Characteristics of organic compounds in aerosol particulate matter from Dhahran city, Saudi Arabia. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], 2014.

RUSHDI, A. I.; EL-MUBARAK, A. H.; LIJOTRA, L.; AL-OTAIBI, M. T.; QURBAN, M. A.; AL-MUTLAQ, K. F.; SIMONEIT, B. R. T. Characteristics of organic compounds in aerosol particulate matter from Dhahran city, Saudi Arabia. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. S3532–S3547, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.001>>

SANTOS, A. G.; REGIS, A. C. D.; DA ROCHA, G. O.; BEZERRA, M. de A.; DE JESUS, R. M.; DE ANDRADE, J. B. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1435, p. 6–17, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.018>>

SARIGIANNIS, D. A.; KARAKITSIOS, S. P.; ZIKOPOULOS, D.; NIKOLAKI, S.; KERMENIDOU, M. Lung cancer risk from PAHs emitted from biomass combustion.

**Environmental Research**, [s. l.], v. 137, p. 147–156, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2014.12.009>>

SHEN, G.; TAO, S.; WEI, S.; CHEN, Y.; ZHANG, Y.; SHEN, H.; HUANG, Y.; ZHU, D.; YUAN, C.; WANG, H.; WANG, Y.; PEI, L.; LIAO, Y.; DUAN, Y.; WANG, B.; WANG, R.; LV, Y.; LI, W.; WANG, X.; ZHENG, X. Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, parent, nitro-, and oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons for residential briquette, coal cake, and wood in rural Shanxi, China. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 6, p. 2998–3005, 2013. a.

SHEN, H.; HUANG, Y.; WANG, R.; ZHU, D.; LI, W.; SHEN, G.; WANG, B.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; LU, Y.; CHEN, H.; LI, T.; SUN, K.; LI, B.; LIU, W.; LIU, J.; TAO, S. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 6415–6424, 2013. b.

SHRIVASTAVA, M.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; BARBOSA, H. M. J.; BERG, L. K.; BRITO, J.; CHING, J.; EASTER, R. C.; FAN, J.; FAST, J. D.; FENG, Z.; FUENTES, J. D.; GLASIUS, M.; GOLDSTEIN, A. H.; ALVES, E. G.; GOMES, H.; GU, D.; GUENTHER, A.; JATHAR, S. H.; KIM, S.; LIU, Y.; LOU, S.; MARTIN, S. T.; MCNEILL, V. F.; MEDEIROS, A.; DE SÁ, S. S.; SHILLING, J. E.; SPRINGSTON, S. R.; SOUZA, R. A. F.; THORNTON, J. A.; ISAACMAN-VANWERTZ, G.; YEE, L. D.; YNOUE, R.; ZAVERI, R. A.; ZELENYUK, A.; ZHAO, C. Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest. **Nature Communications**, [s. l.], v. 10, n. 1, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-08909-4>>

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 17, p. 129–162, 2002.

SIMONEIT, B. R. T.; SCHAUER, J. J.; NOLTE, C. G.; OROS, D. R.; ELIAS, V. O.; FRASER, M. P.; ROGGE, W. F.; CASS, G. R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 173–182, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231098001459>>

SLEZAKOVA, K.; CASTRO, D.; BEGONHA, A.; DELERUE-MATOS, C.; ALVIM-FERRAZ, M. da C.; MORAIS, S.; PEREIRA, M. do C. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 99, n. 1, p. 51–59, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.010>>

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8 ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P. C.; LEE, H.; AURELA, M.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> collected at Urban Sites in Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 168–176, 2014. a.

SOUZA, P. A. De; MELLO, W. Z.; SELLA, S. M.; MARIANI, R. L. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (AM). **Química nova**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 1247–1253, 2010.

SOUZA, K. F.; CARVALHO, L. R. F.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 83, n. January, p. 193–201, 2014. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.007>>

SUFRAMA. **Perfil das empresas com projetos aprovados pela Suframa**. 2014.

SURRATT, J. D.; MURPHY, S. M.; KROLL, J. H.; NG, N. L.; HILDEBRANDT, L.; SOROOSHIAN, A.; VERMEYLEN, R.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.; SZMIGIELSKI, R. Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. **Society**, [s. l.], v. 110, n. 31, p. 9665–9690, 2006.

SZULEJKO, J. E.; KIM, K. H.; BROWN, R. J. C.; BAE, M. S. Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 61, p. 40–48, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.001>>

TANG, R.; WU, Z.; LI, X.; WANG, Y.; SHANG, D.; XIAO, Y.; LI, M.; ZENG, L.; WU, Z.; HALLQUIST, M.; HU, M.; GUO, S. Primary and secondary organic aerosols in 2016 summer of Beijing. **Atmos. Chem. Phys.**, [s. l.], v. 18, p. 4055–4068, 2018. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2017-867/acp-2017-867.pdf>>

TANG, X.; ZHANG, X.; WANG, Z.; CI, Z. Water-soluble organic carbon (WSOC) and its temperature-resolved carbon fractions in atmospheric aerosols in Beijing. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 181, p. 200–210, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.06.019>>

THEPNUAN, D.; CHANTARA, S.; LEE, C. Te; LIN, N. H.; TSAI, Y. I. Molecular markers for biomass burning associated with the characterization of PM<sub>2.5</sub> and component sources during dry season haze episodes in Upper South East Asia. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 658, p. 708–722, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.201>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 162, p. 110–119, 2012.

TRENBERTH, K. E. The Definition of El Niño. **Bulletin of the American Meteorological Society**, [s. l.], v. 78, n. 12, p. 2771–2777, 1997.

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A. M. Organic aerosols in a Brazilian agro-industrial area: Speciation and impact of biomass burning. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 169, p. 271–279, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.10.008>>

URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; CAETANO-SILVA, L.; QUEIROZ, M. E. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; HELD, G.; CAMPOS, M. L. A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 61, p. 562–569, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.082>>

US EPA. **National Ambient Air Quality Standards- NAAQS table**. 1990.

USEPA. **Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( PAHs ) in Ambient Air Using Gas Chromatography / Mass Spectrometry** **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (EPA/625/R-96/010b)**. [s.l: s.n.].

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 408, n. 23, p. 5836–5844, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.012>>

VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.;

CARVALHO, L. R. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 37, n. 21, p. 3009–3018, 2003.

VOLLHARTDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica estrutura e função**. 4 ed ed. São Paulo: Bookman, 2003.

WHO-EEA. **Air quality guidelines for Europe**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02986808%5Cnhttp://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02986808>>.

WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide Global update 2005** World Health Organization. [s.l: s.n.].

YE, J.; ABBATT, J. P. D.; CHAN, A. W. H. Novel Pathway of SO<sub>2</sub> oxidation in the atmosphere: Reactions with monoterpene ozonolysis intermediates and secondary organic aerosol. **Atmos. Chem. Phys. Discuss**, [s. l.], v. 5194, n. November, p. 2017–1054, 2017. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys-discuss.net/acp-2017-1054/acp-2017-1054.pdf>>

ZHANG, T.; CAO, J. J.; TIE, X. X.; SHEN, Z. X.; LIU, S. X.; DING, H.; HAN, Y. M.; WANG, G. H.; HO, K. F.; QIANG, J.; LI, W. T. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 102, n. 1–2, p. 110–119, 2011.

ZHANG, Y.; CHEN, Y.; LAMBE, A. T.; OLSON, N. E.; LEI, Z.; CRAIG, R. L.; ZHANG, Z.; GOLD, A.; ONASCH, T. B.; JAYNE, J. T.; WORSNOP, D. R.; GASTON, C. J.; THORNTON, J. A.; VIZUETE, W.; AULT, A. P.; SURRATT, J. D. Effect of the Aerosol-Phase State on Secondary Organic Aerosol Formation from the Reactive Uptake of Isoprene-Derived Epoxydiols (IEPOX). **Environmental Science & Technology Letters**, [s. l.], p. acs.estlett.8b00044, 2018. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.estlett.8b00044>>

ZHANG, Y.; OBRIST, D.; ZIELINSKA, B.; GERTLER, A. Particulate emissions from different types of biomass burning. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 72, p. 27–35, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.026>>

ZHANG, Y.; TAO, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 812–819,

2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050>>

ZHANG, Y.; TAO, S.; SHEN, H.; MA, J. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 106, n. 50, p. 21063–21067, 2009.

ZHU, Y.; YANG, L.; MENG, C.; YUAN, Q.; YAN, C.; DONG, C.; SUI, X.; YAO, L.; YANG, F.; LU, Y.; WANG, W. Indoor/outdoor relationships and diurnal/nocturnal variations in water-soluble ion and PAH concentrations in the atmospheric PM<sub>2.5</sub> of a business office area in Jinan, a heavily polluted city in China. **Atmospheric Research**, [s. l.], v. 153, p. 276–285, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.08.014>>

## APÊNDICE A

Tabela 14- Limite de quantificação, detecção, coeficiente variação, coeficiente de correlação linear

	<b>LQ (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>LD (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>CV%</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>NAP</b>	0,05	0,01	8,9	0,998
<b>ACY</b>	0,02	0,01	3,4	0,994
<b>ACE</b>	0,03	0,01	5,3	0,995
<b>FLU</b>	0,03	0,01	5,2	0,992
<b>PHE</b>	0,06	0,02	4,1	0,995
<b>ANT</b>	0,01	0,00	3,4	0,991
<b>FLA</b>	0,02	0,01	3,3	0,993
<b>PYR</b>	0,07	0,02	10,2	0,992
<b>BaA</b>	0,05	0,01	7,9	0,991
<b>CRY</b>	0,05	0,02	9,3	0,992
<b>BbF</b>	0,04	0,01	6,9	0,995
<b>BkF</b>	0,07	0,02	14,0	0,989
<b>BaP</b>	0,10	0,03	17,6	0,994
<b>IND</b>	0,06	0,02	18,6	0,996
<b>DbA</b>	0,07	0,02	16,8	0,992
<b>BghiP</b>	0,10	0,03	7,5	0,999
<b>Levoglucozano</b>	0,14	0,04	9,5	0,993
<b>Sulfato</b>	2,5	0,8	6,9	0,994
<b>Nitrato</b>	0,8	0,2	20,6	0,999



Figura 32- Fluxograma da determinação da concentração de MP<sub>2,5</sub>

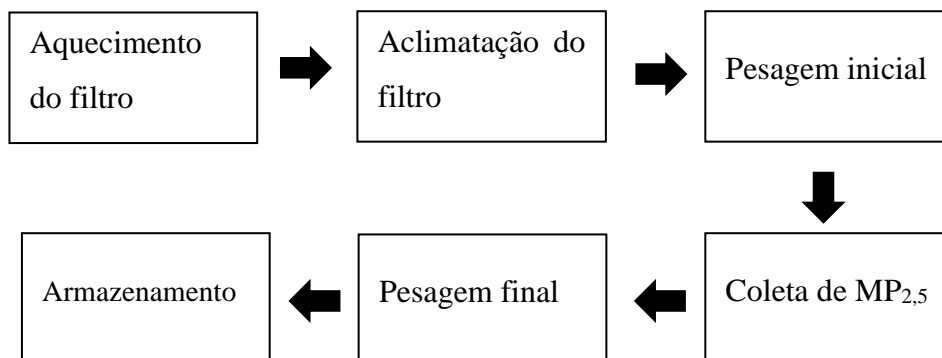


Figura 33- Fluxograma do tratamento da amostra para determinação da concentração de HPA presente no MP<sub>2,5</sub>

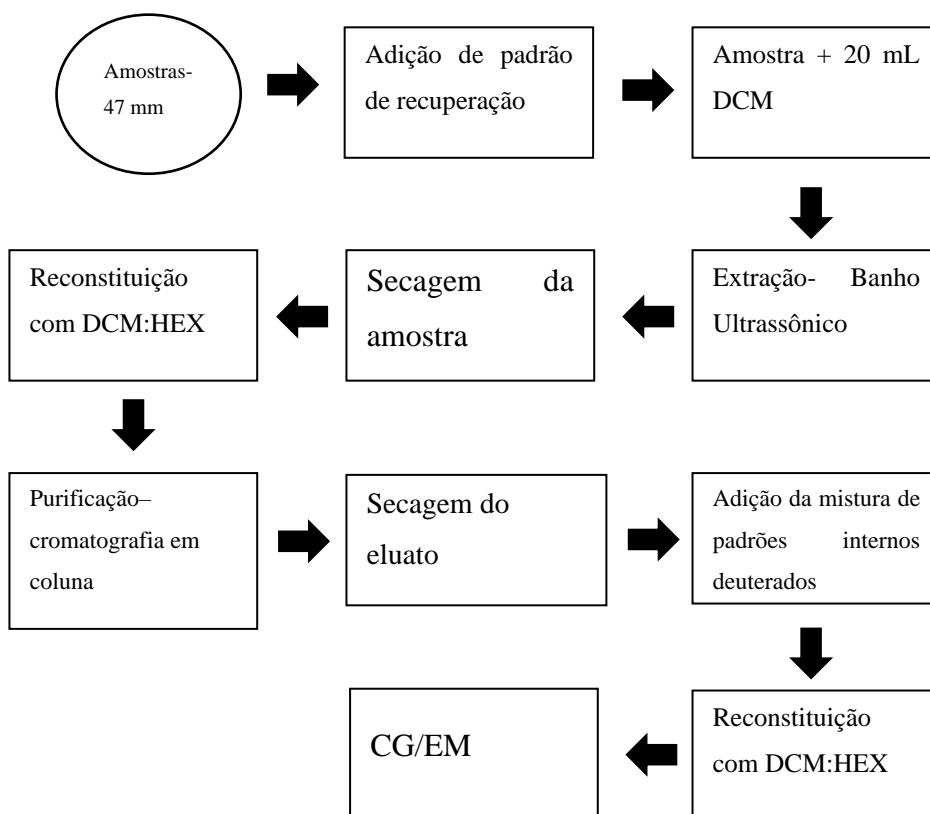


Figura 34- Fluxograma do processo para determinação da concentração de levoglucosano presente no MP<sub>2,5</sub>

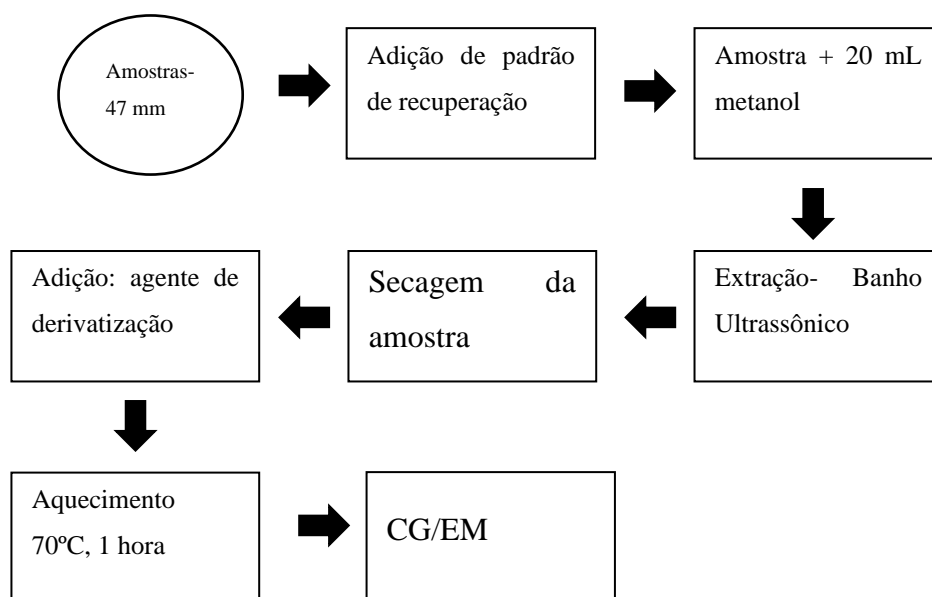


Figura 35- Fluxograma do processo de determinação dos íons sulfato e nitrato, e do carbono orgânico solúvel em água presente no MP<sub>2,5</sub>

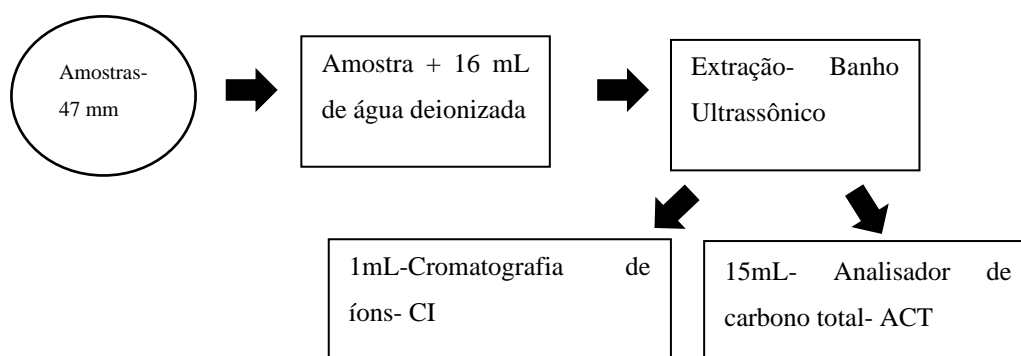


Tabela 15- Estatística descritiva dos compostos químicos analisados no MP<sub>2,5</sub> na área rural da RMM em 2015 (continua)

	Período chuvoso			Período seco		
	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo
<b>(ng m<sup>-3</sup>)</b>						
<b>NAP</b>	3	0,59±0,02	0,56-0,60	17	0,41±0,16	0,12-0,58
<b>FLU</b>	3	0,09±0,00	0,80-0,09	7	0,08±0,02	0,05-0,12
<b>FLA</b>	0	n.d	n.d	2	0,07±0,00	0,07-0,07
<b>BbF</b>	0	n.d	n.d	17	0,72±0,68	0,15-2,27
<b>BaP</b>	0	n.d	n.d	3	0,14±0,03	0,11-0,16
<b>IND</b>	0	n.d	n.d	23	1,29±1,40	0,18-5,45
<b>DbA</b>	0	n.d	n.d	11	0,86±0,52	0,08-1,68
<b>BghiP</b>	4	0,13±0,06	0,06-0,14	26	1,06±1,10	0,06-4,18
<b>HPAT</b>	5	0,51±0,30	0,17-0,79	26	3,38±3,75	0,06-14,14
<b>Lev</b>	6	17,95±9,93	1,92-31,07	26	676,95±633,68	66,53-2163,75
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	n.a	n.a	n.a	22	317,83±435,27	7,98-1364,29
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	n.a	n.a	n.a	26	772,85±387,38	58,65-1424,86
<b>(µg m<sup>-3</sup>)</b>						
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	6	6,59±1,84	4,90-9,95	26	39,65±15,76	14,56-71,18
<b>COSA</b>	n.a	n.a	n.a	26	3,19±1,62	1,02-5,60
<b>COIA<sup>a</sup></b>	n.a	n.a	n.a	26	5,81±3,48	1,63-12,32
<b>CO</b>	n.a	n.a	n.a	26	9,01±5,00	2,87-17,82
<b>CE</b>	n.a	n.a	n.a	26	0,42±0,25	0,12-0,91
<b>MO<sup>a</sup></b>	n.a	n.a	n.a	26	14,42±7,97	4,58-28,51
<b>COP<sup>a</sup></b>	n.a	n.a	n.a	26	5,95±3,49	1,68-12,83
<b>COS<sup>a</sup></b>	n.a	n.a	n.a	26	3,06±2,05	0,00-7,98

Tabela 15- Estatística descritiva dos compostos químicos analisados no MP<sub>2,5</sub> na área rural da RMM em 2015

	Período chuvoso			Período seco		
%CO/MP <sub>2,5</sub>	n.a	n.a	n.a	26	24,42±11,95	5,32-47,29
%COSA/MP <sub>2,5</sub>	--	--	--	26	8,57±3,78	2,26-15-89
%CE/MP <sub>2,5</sub>	--	--	--	26	1,16±0,64	0,37-2,88
%SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /MP <sub>2,5</sub>	--	--	--	26	2,09±1,09	0,24-5,35
%NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /MP <sub>2,5</sub>	--	--	--	22	0,78±1,24	0,01-5,46
%Lev/MP <sub>2,5</sub>	6	0,3±0,2	0,03-0,55	26	1,79±1,48	0,15-4,93
%HPAT/MP <sub>2,5</sub>	5	0,008±0,05	0,009-0,02	26	0,008±0,005	0,001-0,013
Lev/COSA				26	8,22±5,12	1-17
CO/CE				26	22,26±5,17	14,09-39-13
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				22	21,35±29,12	0,41-125,79

Legenda: <sup>a</sup>MO= (CO\*1.6); COP= [(CO/CE)min]\*CE, (CO/CE)min = 14.09; COS = CO-COP (RAM; SARIN, 2011), n.a não analisado, n.d = não detectado N = números de amostras.

Tabela 16- Estatística descritiva das amostras de MP<sub>2,5</sub> coletadas na área urbana da RMM, em 2016 (continua)

Manaus 2016						
	Período chuvoso			Período seco		
	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo	N	$\bar{X} \pm \sigma$	Intervalo
<b>(ng m<sup>-3</sup>)</b>						
<b>NAP</b>	22	0,25±0,20	0,01-0,53	0	n.d	n.d
<b>FLU</b>	22	0,06±0,04	0,08-0,10	22	0,02±0,03	0,00-0,16
<b>FLA</b>	22	0,17±0,05	0,17-0,33	22	0,06±0,03	0,03-0,11
<b>PYR</b>	21	0,08±0,03	0,05-0,18	0	n.d	n.d
<b>BaA</b>	8	0,1±0,03	0,07-0,15	0	n.d	n.d
<b>CRY</b>	14	0,14±0,05	0,14-0,22	2	0,10±0,02	0,09-0,11
<b>BbF</b>	22	0,67±0,39	0,51-1,78	22	0,71±0,50	0,07-1,97
<b>BaP</b>	0	n.d	n.d	1	0,14	--
<b>IND</b>	22	0,33±0,31	0,24-1,22	22	0,62±0,52	0,06-1,95
<b>BghiP</b>	22	0,68±0,34	0,60-1,30	22	1,01±0,63	0,39-2,70
<b>HPAT</b>	22	2,35±1,01	2,02-4,83	22	2,41±1,68	0,64-6,84
<b>Lev</b>	22	32,49±28,32	26,34-109,05	22	166,62±148,89	48,25-550,33
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0	n.a	n.a	22	624,32±333,60	0,40-1376,39
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0	n.a	n.a	22	1203,22±426,47	585,87-2519,59
<b>(µg m<sup>-3</sup>)</b>						
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	22	13,11±6,43	11,72-31,07	22	15,49±6,26	3,89-30,52
<b>COSA</b>	0	n.a	n.a	22	2,58±1,56	1,45-7,78
<b>COIA<sup>a</sup></b>	0	n.a	n.a	22	0,58±0,30	0,00-1,62
<b>CO</b>	0	n.a	n.a	22	3,10±1,25	1,99-7,24
<b>CE</b>	0	n.a	n.a	22	0,86±0,26	0,46-1,53
<b>MO<sup>a</sup></b>	0	n.a	n.a	22	4,96±1,32	3,18-11,59
<b>COP<sup>a</sup></b>	0	n.a	n.a	22	1,71±0,40	0,90-3,04
<b>COS<sup>a</sup></b>	0	n.a	n.a	22	1,39±0,87	0,01-5,13

Tabela 16- Estatística descritiva das amostras de MP<sub>2,5</sub> coletadas na área urbana da RMM, em 2016

	Período chuvoso				Período seco	
<b>%CO/MP<sub>2,5</sub></b>	0	--	--	22	22,47±6,48	12,3-79,9
<b>%COSA/MP<sub>2,5</sub></b>	0	--	--	22	18,01±6,33	9,6-62,2
<b>%CE/MP<sub>2,5</sub></b>	0	--	--	22	6,59±2,32	1,5-19,3
<b>%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MP<sub>2,5</sub></b>	0	--	--	22	8,75±2,85	4,40-27,57
<b>%NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/MP<sub>2,5</sub></b>	0	--	--	22	5,06±2,83	0,00-29,33
<b>%Lev/MP<sub>2,5</sub></b>	22	0,29±0,19	0,00-0,89	22	1,13±0,65	0,30±4,25
<b>%HPAT/MP<sub>2,5</sub></b>	22	0,02±0,01	0,01-0,07	22	0,02±0,01	0,00-0,06
<b>Lev/COSA</b>	0	--	--	22	2,69±0,99	0,99-7,15
<b>CO/CE</b>	0	--	--	22	3,92±1,41	1,98-12,61
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0	--	--	22	2,15±0,84	0,89-4,98

Legenda: <sup>a</sup>MO= (CO\*1.6); COP= [(CO/CE)min]\*CE, (CO/CE)min = 14.09; COS = CO-COP (RAM; SARIN, 2011), n.a não analisado, n.d = não detectado N = números de amostras.