

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

DETERMINAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NO MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA REGIÃO URBANA DE MANAUS

MARILIZE MORAES DAMASCENO

MANAUS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

MARILIZE MORAES DAMASCENO

DETERMINAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NO MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA REGIÃO URBANA DE MANAUS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cristine de Mello Dias Machado

MANAUS

2014

D155d Damasceno, Marilize
DETERMINAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NO MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA REGIÃO URBANA DE
MANAUS / Marilize Damasceno. 2014
93 f.: il. color; A4 cm.

Orientadora: Dr.^a Cristine de Mello Dias Machado
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Poluição atmosférica. 2. material particulado. 3. metais. 4.
distribuição espacial e temporal . 5. Manaus. I. Machado, Dr.^a
Cristine de Mello Dias II. Universidade Federal do Amazonas III.
Título

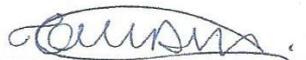
Determinação dos metais presentes no material particulado
atmosférico da região urbana de Manaus

Marilize Moraes Damasceno

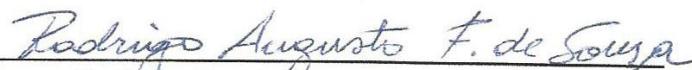
Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do
Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em
Química.

Aprovada em 26 de Agosto de 2014

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Cristine de Mello Dias Machado
Universidade Federal do Amazonas
Orientadora



Prof. Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza
Universidade Estadual do Amazonas



Prof.^a Dr.^a Tereza Cristina Souza de Oliveira
Universidade Federal do Amazonas

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 26 de Agosto de 2014

Dedico este trabalho ao meu esposo Alfredo Wesly e a minha filha Isabelle Cristina por toda a compreensão e paciência nos momentos em que estive ausente.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, por estar comigo em todos os momentos e iluminando-me, sendo meu refúgio e fortaleza nos momentos mais difíceis. A Ele, minha eterna gratidão.

As empresas e instituições nas pessoas de Márcia Regina de Souza, José Geraldo Vieira, Hélio Vicente Jr., Capitão Luciano, Tenente Handa, Gestor Freitas, Gestora Marga, Dr^a Cláudia Candido, Prof. Cleto Leal pela a disponibilidade e ajuda cedida para a realização das coletas de material particulado.

Agradeço, especialmente, à minha família, pelo apoio para que eu concretizasse essa pesquisa: minha mãe, Maria Moraes, e meu pai, João Batista que mesmo sem entenderem direito o que eu tanto estudava, sempre me deram força. As minhas lindas irmãs e irmãos, em ordem cronológica, Marta, Mara, Maristela, Isi, Francisco e Arlon, por todo o apoio e amor.

A minha prima Leidiana Costa pelas nossas conversas e apoio. A todos os tios, tias, primos e primas que seria necessária uma dissertação a parte para agradecer a todos.

Em especial ao meu esposo, Alfredo Wesly, que esteve sempre ao meu lado, entendendo-me nos momentos de ausência, dando-me apoio e carinho. A minha filha Isabelle Cristina que não aceitava muito bem o fato de não ir à praça, mas o seu “eu te amo mamãe” me fortalecia depois das várias noites em claro.

À Professora Dr.^a Cristine Mello Dias Machado orientadora, que possibilitou-me aprendizagens únicas, por meio do grande incentivo e orientação que me foram concedidos durante essa jornada.

Ao Professor Dr. Ézio Sargentini Júnior, com quem partilhei todos os meus medos e angústias desde o início desse trabalho. Nossas conversas durante e para além dos grupos de estudos foram fundamentais e me fizeram ver que sempre temos duas escolhas na vida e viver de forma alegre e feliz é o que realmente importa.

Ao meu pequeno grande amigo Msc. Marcos A. Bolson por toda ajuda desde as determinações analíticas até o tratamento estatístico, sua colaboração foi imprescindível para a conclusão desse trabalho.

A todos os amigos do laboratório de Química Analítica Ambiental do INPA, “Família INPA”, Henrique, Kelry, Mauro e Nívia pelas conversas e distrações, que me ajudavam a percorrer esse árduo caminho.

Aos amigos do grupo de pesquisa GEQUAM, em especial ao Erickson, companheiro de coleta sem o qual meu trabalho seria bem mais árduo, e a Karenn que sempre está disposta a nos ajudar com sua habilidade nos meios tecnológicos.

Aos colegas e professores do mestrado, por tudo o que com eles aprendi e por partilharem a construção do meu estudo. Em especial, a Milena Campelo, Klenicy, Joely, Joelma.

Em especial a minha sempre amiga Lidiam Maia que nunca mediu esforços para me ajudar, muito obrigada mesmo.

À minha amiga e comadre Mônica Muniz por todo o apoio e conselhos.

À minha amiga Sami, pessoa única na face da Terra, pela amizade que se enraizou no decorrer desses anos de luta.

As minhas amigas desde à graduação Rosineide Oliveira, Márcia Passos e Danielle Cardoso, que mesmo acompanhando de longe, sempre me apoiavam e me davam força para continuar a caminhar.

Aos amigos do grupo Amigos em Cristo por me fazerem ver o quão importante são os amigos em nossas vidas e que a verdadeira amizade é perpétua. Em especial a minha amiga Milena Derze, pelos conselhos e dicas na hora do desespero, e Joyce Pantoja, por toda a força e carinho.

Aos amigos do grupo de oração HOSANA, que mesmo tendo que me ausentar sei que continuaram intercedendo por mim.

Aos amigos da escola Marcantonio Vilaça que no início e agora no final desse trabalho sempre estiveram dispostos à permuta de horários para me ajudar a concluir mais essa etapa da minha vida. De forma especial a Luziani Doce, Amarildo Rolim, Halana Jória e Tatiana Marão.

Meus sinceros agradecimentos a todos os que compartilharam o trilhar de mais esse caminho percorrido, contribuindo, direta e indiretamente, para que eu realizasse esta pesquisa, auxiliando-me e dando-me forças nos momentos em que mais precisei.

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos”

Paulo Beleki

RESUMO

A exposição às partículas suspensas no ar e às substâncias a elas associadas podem causar efeitos deletérios à saúde humana, à flora, à fauna e a monumentos e edificações de forma geral. Por isso monitorá-las no ar atmosférico é importante para garantir a saúde e o bem estar da população de uma região. No Brasil, existem valores estipulados para padrões de qualidade do ar para partículas totais em suspensão (PTS) e partículas PM_{10} . Porém não há valores estabelecidos para os constituintes químicos dessas partículas. Este trabalho teve como objetivo determinar a presença de metais presentes no material particulado atmosférico (MP) em suspensão em algumas regiões da área urbana de Manaus. Promoveu-se a coleta de MP em três regiões de Manaus, definidas como região veicular, região industrial e região residencial entre fevereiro e abril (período chuvoso) e entre agosto e outubro (período seco) de 2013, mais o *background* em uma reserva florestal distante 26 km da cidade, sendo um ponto de referência a ser utilizado como comparação à atmosfera urbana da cidade de Manaus. Os metais determinados no MP foram: Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. A coleta de MP foi realizada pelo método ativo com amostradores do tipo *holder* em membranas de teflon. A detecção dos metais foi feita com aplicação da espectrometria de absorção atômica por dois tipos de atomização, chama e eletrotérmica (FAAS e GFAAS). Os resultados demonstraram a presença majoritária de Fe, Zn e Pb em todas as regiões estudadas. Ao Fe foram atribuídas duas fontes principais: ressuspensão do solo nas regiões residencial e de *background* e atividades industriais e tráfego veicular nas demais regiões. Para o Zn não foi possível observar uma distribuição espacial definida. Em relação ao Cu, Mn e Pb, as regiões residencial e de *background* apresentaram similaridade, mas foram diferentes das regiões industrial e veicular, principalmente na estação seca. A avaliação sazonal dos dados obtidos não mostrou diferença entre o período chuvoso e o período seco, indicando que as condições meteorológicas não apresentaram influência significativa sobre a presença dos metais no MP de Manaus, durante o período estudado. Possivelmente, as fontes de emissões exercem maior efeito sobre a concentração desses metais na atmosfera. As concentrações medianas dos metais encontradas nas amostras do material particulado foram inferiores aos padrões propostos por entidades e instituições internacionais (EPA, ASTDR e OMS), bem como quando comparadas a estudos realizados em outras cidades do país.

Palavras – Chaves: Poluição atmosférica, material particulado atmosférico, metais, distribuição espacial, distribuição temporal, Manaus.

ABSTRACT

Exposure to airborne particles and substances associated with them can cause deleterious effects to human health, flora, fauna and the monuments and buildings in general. So monitor the airborne particles in atmospheric air is important to ensure the health and welfare of the population. In Brazil, there are values established for air quality standards for total suspended particulates (TSP) and PM₁₀. But there is no values established for the chemical constituents of these particles. This study aimed to determine the presence of metals in the airborne particulate matter (PM) suspended in some regions of the urban area of Manaus. Was promoted to collecting MP in three regions of Manaus, defined as vehicular area, industrial area and residential area between February and April (rainy season) and between August and October (dry season) 2013, plus the “background” a forest reserve distant 26 km from the city, being, therefore, a reference point to be used as compared for the urban atmosphere of the city of Manaus. The metals determined in PM, were: Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. The collection of PM was performed by the method of active sampling in the holder type samplers with Teflon membranes. Detection of metals was made with application of atomic absorption spectrometry by two types of atomization, flame and electrothermal atomization (FAAS and GFAAS). The results demonstrated the predominant presence of Fe, Zn and Pb in all regions studied. Three main sources were assigned to Fe: soil resuspension in residential areas and background, and in the other regions: industrial activities and vehicular traffic. For Zn did not possible to determine a defined spatial distribution. Regarding Cu, Mn and Pb, the regions residential and background showed similarity, but were different from industrial and vehicular areas, especially in the dry season. Seasonal evaluation of the data have not shown any difference between the rainy and dry seasons, indicating that the weather conditions had no significant influence on the presence of metals in airborne particulate matter from Manaus during this period. Probably emission sources have the greatest effect on the metal concentrations at the atmosphere. The median concentrations of metals found in the samples of particulate matter were lower than the standards proposed by international entities and institutions (EPA, ASTDR and WHO), as well as when compared to studies on other cities in the country.

Keywords: Air pollution, atmospheric particulate matter, metals, spatial distribution, temporal distribution, Manaus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Perfil vertical da atmosfera. (fonte: http://fakeclimate.wordpress.com/2013/01/10/a-historia-do-co2-nos-processos-de-mudancas-climaticas-globais).	20
Figura 2: Fontes naturais e antrópicas de poluentes atmosféricos. Fonte: (http://www.coladaweb.com/biologia/ecologia/poluicao-do-ar).....	23
Figura 3: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as principais faixas, as fontes e os mecanismos de formação e remoção das partículas .Fonte: PITTS & PITTS (2000).	27
Figura 4: Efeito das concentrações de metais no organismo: (a) essencial e (b) não essencial. Fonte: LIMA & MERÇON (2011).	32
Figura 5: Crescimento da frota veicular em Manaus ao longo de 10 anos (Fonte: CONATRAM).....	38
Figura 6: Normais climatológicas da temperatura média do ano 1961 a 1990 (Fonte: INMET).....	40
Figura 7: Normais climatológicas para a umidade do ano 1961 a 1990 (Fonte: INMET).....	42
Figura 8: Normais climatológicas de 1961 a 1990 da precipitação na cidade de Manaus (Fonte: INMET).....	43
Figura 9: Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico na área urbana da cidade de Manaus: RI = Região Industrial; RR = Região Residencial; RV = Região Veicular; Bkg = Background (Fonte: Software Google Earth)	45
Figura 10: Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico na Região Industrial da cidade de Manaus(Fonte: Software Google Earth).....	46
Figura 11: Localização do ponto de coleta RI-1; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	47
Figura 12: Localização do ponto de coleta RI-2; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	48
Figura 13: Localização do ponto de coleta RI-3; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	49
Figura 14: Localização dos pontos de coletas de material particulado atmosférico da Região Veicular na cidade de Manaus(Fonte: Software Google Earth).	50
Figura 15: Localização do ponto de coleta RV-1; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	51

Figura 16: Localização do ponto de coleta RV-2; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	52
Figura 17: Localização do ponto de coleta RV-3; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	53
Figura 18: Localização dos pontos de coletas de material particulado atmosférico da Região Residencial da cidade de Manaus (Fonte: Software Google Earth)	54
Figura 19: Localização do ponto de coleta RR-1; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	55
Figura 20: Localização do ponto de coleta RR-2; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	56
Figura 21: Localização do ponto de coleta RR-3; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	57
Figura 22: Localização do ponto de coleta da reserva; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.....	59
Figura 23: Amostradores tipo <i>holder</i> , “filter pack”, com filtros de teflon	60
Figura 24: Instrumentação de coleta: (a) bomba de vácuo; (b) totalizador de volume e (c) amostrador.....	60
Figura 25: Aspectos dos filtros de teflon após cada ciclo de 10 minutos de aquecimento variando a temperatura	68
Figura 26: Variação da concentração dos metais Cu e Mn com diferentes proporções ácidas.....	69
Figura 27: Variação da concentração do metal ferro com diferentes proporções ácidas.....	69
Figura 28: Variação da concentração dos metais Cu e Mn com diferentes tempos de digestão	70
Figura 29: Variação da concentração do metal Fe com diferentes tempos de digestão	70
Figura 30: Concentrações dos metais no MP nas regiões de coleta, durante os períodos seco e chuvoso.....	73
Figura 31: Gráfico de normalidade Shapiro - Wilk para as concentrações do Pb no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco.....	74
Figura 32: Distribuição das concentrações de Cu no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e da reserva no período chuvoso e período seco. Para letras	

iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco..... 77

Figura 33: Distribuição das concentrações de Mn no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco; Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco..... 78

Figura 34: Distribuição das concentrações de Fe no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco. Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco..... 79

Figura 35: Distribuição das concentrações de Pb no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco. Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco..... 80

Figura 36: Distribuição das concentrações de Zn no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco. Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco..... 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do ar seco e não poluído da troposfera. Fonte: (LENZI & FAVERO, 2009).....	21
Tabela 2: Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/1990).....	25
Tabela 3: Parâmetros analíticos de determinação dos metais por GFAAS.	64
Tabela 4: Concentrações dos metais na curva analítica	64
Tabela 5: Programa de aquecimento para determinação dos dois grupos de metais .	65
Tabela 6: Ciclo e resultados do estudo de resistividade térmica do filtro de teflon...	67
Tabela 7: Valores de mediana (med.), máximo (máx.) e mínimo (mín.) das concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ dos metais analisados nas amostras de MP coletadas nos períodos seco e chuvoso das regiões da reserva (Bkg), industrial (RI), veicular (RV) e residencial (RR).	75
Tabela 8: Correlação de Spearman entre os valores de concentração de metais no MP de todas as regiões estudadas no período chuvoso.	83
Tabela 9: Correlação de Spearman Correlação de Spearman entre os valores de concentração de metais no MP de todas as regiões estudadas no período seco.	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 A ATMOSFERA.....	18
1.2 COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA.....	20
1.3 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	21
1.4 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	24
1.5 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.....	26
1.6 MANAUS	36
1.7 ASPECTOS METEOROLÓGICOS DE MANAUS.....	39
2. OBJETIVOS	44
2.1 OBJETIVOS GERAL	44
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
3. METODOLOGIA	45
3.1 LOCAIS DE COLETA.....	45
3.2 COLETA DO MATERIAL PARTICULADO	59
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS	60
3.4 DETERMINAÇÃO DOS METAIS	62
3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	65
3.6 OBTENÇÃO DOS DADOS METEOROLÓGICOS.....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1 TESTES PRELIMINARES A EXTRAÇÃO	67
4.2 DADOS METEOROLÓGICOS	71
4.3 METAIS NO MATERIAL PARTICULADO	71
5. CONCLUSÃO	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a evolução tecnológica, o crescimento industrial, o aumento do tráfego veicular e o crescimento da construção civil vem acarretando degradações ambientais que afetam não só o meio ambiente como interferem diretamente na qualidade de vida das pessoas. Essas ações, conhecidas como antrópicas, causam emissões de poluentes que interferem em diversos ciclos da natureza e acabam causando a poluição do ar, da água e do solo (MAGALHÃES, 2010). Dentre essas formas de poluição do ambiente, a que apresentou um grande avanço nos estudos científicos, nas últimas décadas, foi a poluição atmosférica. Os poluentes atmosféricos são classificados como quaisquer substâncias presentes no ar que, devido a sua concentração, o torne impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, comprometa o bem estar público, cause danos aos materiais, à flora e à fauna (CETESB, 2013).

Um dos poluentes presentes na atmosfera é o material particulado, que não constitui uma espécie química definida, mas um conjunto de partículas no estado sólido ou líquido, de composição química diversa, capaz de permanecer em suspensão (PITTS & PITTS, 2000).

O material particulado atmosférico (MP), dependendo do diâmetro aerodinâmico médio, causa preocupação porque permanece por longos períodos na atmosfera antes de ser removido por mecanismos de deposição, e por apresentar espécies químicas tóxicas em sua composição, como metais potencialmente tóxicos e diversos outros compostos inorgânicos e orgânicos (MAGALHÃES, 2010). O MP pode ser de origem natural ou antrópicas. As fontes naturais incluem a ressuspensão do solo, cinzas vulcânicas, queimadas, sais marinhos e pólenes. As fontes antrópicas incluem usinas termoelétricas, instalações comerciais e residenciais, indústrias e veículos automotores que utilizam combustíveis fósseis (LENZI & FAVERO, 2009).

Vários estudos associam o material particulado em suspensão na atmosfera com o aumento da incidência de doenças respiratórias e cardiovasculares (KELLY & FUSSELL, 2012). A exposição da população urbana aos metais associados às partículas em suspensão podem causar danos à saúde humana, principalmente devido a sua absorção pelos tecidos pulmonares durante a respiração. A maioria dos organismos vivos precisa de alguns metais, porém em doses extremamente pequenas, com exceção de macronutrientes como Na, K e Mg. Os micronutrientes, como é o caso do V, Cr, Mn, Zn, Co, Fe, Ni e Cu, tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações. Há ainda metais como Pb, Hg, Cd e As, que não ocorrem naturalmente no organismo humano, e não exercem funções nutricionais ou bioquímicas. Assim, a presença destes metais é prejudicial em qualquer concentração (QUITÉRIO et al., 2005).

No Brasil a legislação ambiental em vigor (CONAMA N° 003/1990) determina os parâmetros de qualidade do ar que devem ser monitorados. Esta resolução apresenta padrões de qualidade do ar para material particulado total em suspensão (PTS), material particulado inalável (MP₁₀), fumaça, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂) (CONAMA,1990). Embora seja estabelecido pela resolução apenas a concentração total de material particulado (PTS e PM₁₀) como um dos limites para os padrões de qualidade do ar, um aspecto importante na avaliação da relevância ambiental das partículas em suspensão é a caracterização de espécies químicas tóxicas a elas associadas, mesmo que a legislação não determine o seu monitoramento.

Alguns estados brasileiros possuem normas para o controle e o monitoramento da qualidade do ar, geralmente seguindo os padrões estabelecidos pelo CONAMA. A cidade de Manaus ainda não apresenta uma legislação estadual para tais poluentes, seguindo assim os padrões nacionais.

O aumento da preocupação com a poluição atmosférica alavancou os estudos sobre a composição do material particulado principalmente em relação à presença de metais. Vários estudos com essa temática já foram desenvolvidos em outras regiões urbanas do Brasil como no Rio de Janeiro (QUITÉRIO et al., 2004; LOYOLA et al., 2012); em Minas Gerais (MAGALHÃES, 2010); em São Paulo (MIRANDA et al., 2008); no Rio Grande do Sul (DALLAROSA et al., 2008), bem como nas regiões urbanas de outros países como Espanha (SORIANO et al., 2012; BERNABÉ et al., 2005); China (ZHAO et al., 2012; LI et al., 2012; WANG et al., 2013); Irã (KHUZSTANI et al., 2013); Palestina (ELBAYOUMI et al., 2013) e Beirute (DAHER et al., 2013). Entretanto, na região amazônica há poucas informações sobre a composição da atmosfera, principalmente, no que diz respeito a metais potencialmente tóxicos no material particulado em suspensão. Portanto, este estudo objetiva caracterizar esses metais no material particulado atmosférico da região urbana de Manaus, contribuindo para o conhecimento da composição química atmosférica e para a avaliação do impacto urbano sobre a atmosfera da Amazônia.

1.1 A ATMOSFERA

A atmosfera é definida como uma camada delgada de ar que envolve a Terra, cuja composição pode ser influenciada por fenômenos que ocorrem na superfície do planeta (litosfera e hidrosfera), tais como atividades vulcânicas, ventos, precipitações pluviais, evaporação de águas superficiais, emissões biogênicas e atividades antrópicas que juntos formam um sistema ambiental integrado (KEMP, 1994). Por outro lado, o ambiente terrestre é influenciado diretamente pela atmosfera, mantendo as condições ideais na superfície para a existência e manutenção da vida, bem como para a proteção contra agressões externas (MARTINS et al., 2003; ROCHA et al., 2004).

Quase toda a massa da atmosfera, cerca de 90%, localiza-se nos primeiros 30 km de altitude, sendo que 50% estão concentrados nos primeiros 5 km. A camada mais próxima à superfície da terra é chamada troposfera, sendo uma camada de ar estreita e densa que contém praticamente toda a massa gasosa da atmosfera (75%), além de quase todo vapor d'água e aerossóis. É a zona na qual ocorre a maioria dos fenômenos atmosféricos e onde a manifestação dos problemas ambientais globais como a turbidez atmosférica, a chuva ácida e o aquecimento global têm sua origem e alcança sua maior extensão, devido ao nível de intervenção humana a que está submetida (RIBEIRO et al., 2000).

A camada seguinte, a estratosfera, é mais seca e contém grandes quantidades de ozônio, tendo uma grande importância para o planeta em função dos processos de absorção e dispersão dos raios solares, com comprimento de onda entre 220 a 330 nm (PIRES, 2005).

Acima da estratosfera estão as regiões quimiosfera (mesosfera) e ionosfera (termosfera), que influenciam diretamente na quantidade e na distribuição espectral da energia solar e nos raios solares cósmicos que alcançam as camadas inferiores. A camada mais externa da atmosfera é a exosfera, cujos limites são o final da termosfera até o espaço sideral. Esta estrutura vertical da atmosfera, com delimitações em várias camadas sobrepostas, está baseada no perfil de temperatura, pressão e composição química, traçado na medida em que se varia a altitude (LENZI & FAVERO, 2009), conforme mostra a Figura 1.

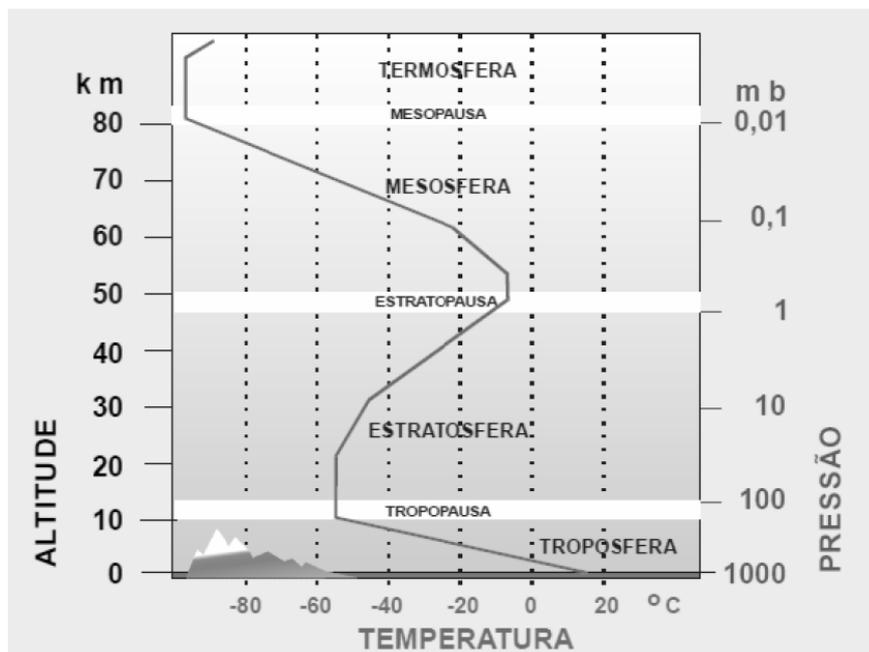


Figura 1: Perfil vertical da atmosfera. (fonte: <http://fakeclimate.wordpress.com/2013/01/10/a-historia-do-co2-nos-processos-de-mudancas-climaticas-globais>).

1.2 COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA

A composição química da atmosfera pode ser descrita basicamente pela troposfera. Nela encontra-se aproximadamente 85 a 90% de toda a massa atmosférica, que é constituída quase que totalmente por componentes principais e secundários conforme apresentados na Tabela 1 (LENZI & FAVERO, 2009).

Tabela 1: Composição do ar seco e não poluído da troposfera. Fonte: (LENZI & FAVERO, 2009)

	Espécies químicas	Concentração (%v/v)
Componentes principais	Nitrogênio (N ₂)	78,084
	Oxigênio (O ₂)	20,946
Componentes secundários	Argônio (Ar)	0,934
	Gás Carbônico (CO ₂)	0,035
Gases nobres	Neônio (Ne)	18,181
	Hélio (He)	5,243
	Xenônio (Xe)	0,087

Embora os componentes principais e secundários compreendam quase 100% da composição, existem ainda na atmosfera substâncias-traço, na ordem de ppm ou ppb, tais como CH₄ ($1,6 \times 10^{-4}\%$), NO_x (soma do NO e do NO₂, 10^{-10} a $10^{-6}\%$), CO (aproximadamente $1,2 \times 10^{-5}\%$) (LENZI & FAVERO, 2009). Essas substâncias-traço, embora em menor concentração, são fundamentais na troposfera para a química atmosférica e para a dinâmica do ambiente como um todo.

1.3 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Durante muitos anos os seres humanos vêm realizando atividades que modificaram a composição química da atmosfera, principalmente após a Revolução Industrial. O conceito de poluição atmosférica inclui atividades humanas e/ou atividades naturais que levam à deterioração da qualidade original da atmosfera (CETESB, 2013).

Fenômenos naturais também participaram ativamente deste processo, durante milhares de anos, com o lançamento de gases e materiais particulados originários de atividades vulcânicas e tempestades (BRETSCHNEIDER & KURFÜRST, 1987).

Contudo, o crescente desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo um aumento da emissão de poluentes para a atmosfera. A grande quantidade dessas substâncias na atmosfera e a sua deposição no solo, nos vegetais e nos materiais são fatores responsáveis por

danos à saúde humana, redução da produção agrícola, danos às florestas, degradação das construções e de obras de arte, causando, de uma forma geral, desequilíbrio nos ecossistemas e danos aos materiais (QUEIROZ et al., 2007).

A poluição é, portanto, parte integrante da sociedade industrial, principalmente pela geração de energia útil por meio de combustão. Seus efeitos ao meio ambiente estão relacionados não somente aos impactos dos poluentes, como também a problemas de ordem política, social e econômica (CARVALHO JÚNIOR et al., 2003).

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar. A variedade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é muito grande, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação. Para facilitar esta classificação, os poluentes são divididos em duas categorias: os poluentes primários, aqueles emitidos diretamente das fontes de emissão e os poluentes secundários, aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera. A medição sistemática da qualidade do ar é restrita a um conjunto de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos disponíveis para seu acompanhamento (CETESB, 2013).

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados também em função de seu estado físico, como gases ou vapores e também nos estados líquido e sólido, finamente divididos, de tal modo que permanecem suspensos na atmosfera por um tempo considerável. Neste caso, forma-se um aerossol em que o ar é a fase contínua e as partículas líquidas ou sólidas constituem a fase dispersa. Segundo a classe química, os poluentes podem ser classificados em orgânicos, a exemplo dos hidrocarbonetos e álcoois; e inorgânicos como os óxidos de nitrogênio (BRAGA et al., 2005).

As fontes de poluição do ar são normalmente processos e atividades naturais e antrópicos que produzem a liberação de poluentes na forma de gases ou partículas para a

atmosfera. São exemplos de fontes naturais de poluentes atmosféricos as emissões de gases provocadas por erupções vulcânicas, a decomposição de vegetais e animais, a ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, a formação de gás metano em pântanos, os aerossóis marinhos, os incêndios naturais em florestas, os polens de plantas e a formação de poluentes por reações na atmosfera (BRAGA et al., 2005).

As fontes antrópicas de poluição do ar podem ser classificadas em fontes estacionárias ou fixas e fontes móveis. As fontes estacionárias resultam principalmente de atividades industriais em que estão presentes a combustão de materiais diversos (líquidos, sólidos e gasosos) e outros processos químicos e biológicos geradores de gases, além de processos mecânicos de geração de partículas. As fontes móveis são quaisquer fontes não estacionárias representadas por veículos automotores em conjunto com trens, aviões e embarcações marítimas e fluviais, principalmente por fazerem uso de combustíveis, seja diesel, gasolina ou álcool (BRAGA et al., 2005), como mostra a Figura 2.

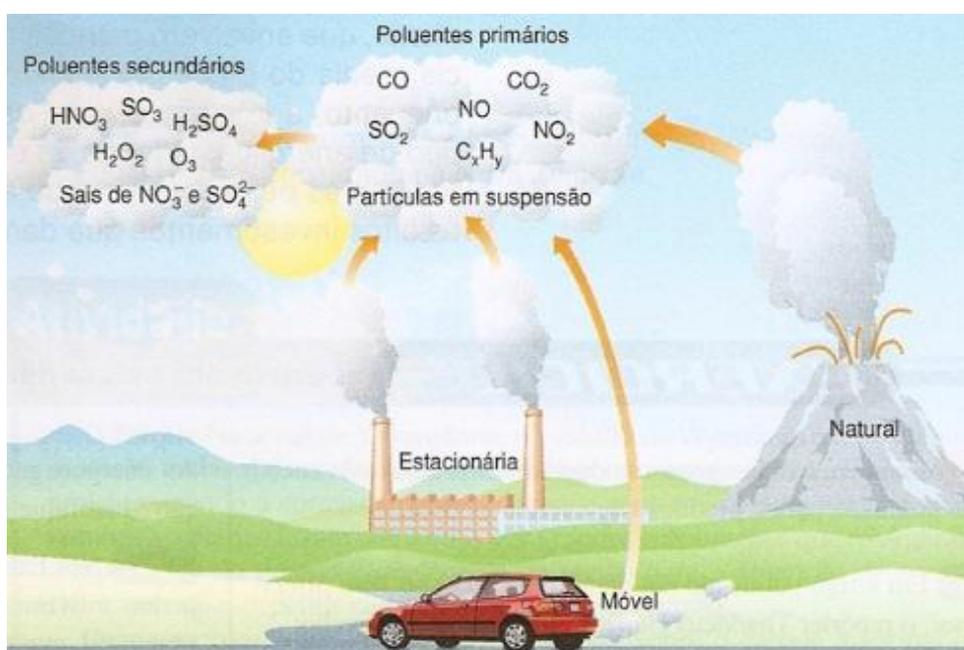


Figura 2: Fontes naturais e antrópicas de poluentes atmosféricos. Fonte: (<http://www.coladaweb.com/biologia/ecologia/poluicao-do-ar>)

1.4 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

De acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, (CONAMA), Resolução nº 03/90, os padrões da qualidade do ar (PQA), referem-se às concentrações de poluentes atmosféricos que, quando acima do limite permitido, podem afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral e ainda ser prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Dessa forma, a definição legal do limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera é estabelecida pelos PQA, que garantem a proteção da saúde e do meio ambiente. Os PQA são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2013).

Os padrões da qualidade do ar são classificados em: a) padrões primários de qualidade do ar, definidos como sendo as concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população e b) padrões secundários de qualidade do ar, definidos como sendo as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Os padrões de qualidade do ar estabelecidos no Brasil pela Resolução do CONAMA nº 03/90 são demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2: Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/1990).

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão Secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de Medição
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas ¹	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA ²	80	60	
Partículas Inaláveis (PM 10)	24 horas ¹	150	150	separação inercial/filtração
	MAA ³	50	50	
Fumaça	24 horas ¹	150	100	refletância
	MAA ³	60	40	
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24 horas ¹	365	100	pararosanilina
	MAA ³	80	40	
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1 hora ¹	320	190	quimiluminescência
	MAA ³	100	100	
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora ¹	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
	8 horas ¹	35 ppm	35 ppm	
		10.000	10.000	
Ozônio (O ₃)	1 hora ¹	9 ppm	9 ppm	quimiluminescência
		160	160	

1= não pode ser excedido mais que uma vez no ano; 2 = MGA = média geométrica anual; 3 = MAA = média aritmética anual

Os valores de concentração estabelecidos como padrões de qualidade do ar não são definitivos e em relação ao MP não se referem a sua composição química. A atmosfera é bastante dinâmica em termos de composição química, a qual é modificada por processos naturais e antrópicos de emissão e variação climática. Assim vários estudos foram e são desenvolvidos, nos últimos anos, com o objetivo de caracterizar a poluição atmosférica e elucidar os efeitos causados na saúde humana bem como os impactos ambientais à fauna e flora. Muitos estados e países vêm sendo mais restritivos em relação aos níveis de poluentes para o estabelecimento da qualidade do ar. Um exemplo são os Estados Unidos que através de sua Agência de Proteção Ambiental (EPA) reduziu o padrão primário anual de material particulado fino (MP_{2,5}) de 15 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ para 12 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ depois das evidências de que esta fração de MP causa morte prematura e problemas respiratórios ao atingir os alvéolos pulmonares (EPA, 2014).

1.5 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O material particulado atmosférico (MP) é constituído por partículas sólidas e/ou líquidas capazes de permanecer em suspensão no ar. Está entre os principais poluentes do ar e apresentam uma variedade de tamanho, forma e composição química. A variação da composição do material particulado atribui-lhe a propriedade de absorver e transferir inúmeros poluentes para o ambiente, cujos componentes principais são metais, compostos orgânicos, material de origem biológica, íons e carbono negro (BAIRD & CANN, 2011).

Da mesma forma que os demais poluentes atmosféricos, as partículas em suspensão no ar podem ser divididas em dois grupos: primárias e secundárias. As partículas primárias são produzidas através de processos químicos e físicos diretamente de fontes de poluição, enquanto que as partículas secundárias são formadas na atmosfera como resultado de reações químicas envolvendo gases preexistentes. Partículas primárias de MP podem ser geradas tanto por emissões naturais provenientes, por exemplo, de erupções vulcânicas e da ressuspensão do solo em áreas de deserto, quanto de emissões antrópicas provenientes, por exemplo, de atividades industriais e da combustão de combustíveis fósseis. As partículas secundárias podem ser formadas tanto por ação de gases emitidos por atividades antrópicas, quanto por emissões naturais provenientes, por exemplo, da água do mar, de vulcões e de processos de decomposição biológica (LENZI & FAVERO, 2009).

O tamanho das partículas suspensas na atmosfera pode variar de nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm) de diâmetro dependendo da origem e das transformações atmosféricas sofridas durante sua permanência no ar. A descrição mais utilizada para caracterizar o material particulado é o tamanho, em função do diâmetro aerodinâmico, definido como sendo o diâmetro de uma esfera densa que tem a mesma velocidade de

sedimentação da partícula em estudo (PITTS & PITTS, 2000). Assim, as partículas definidas como grossas têm diâmetro acima de $2,5 \mu\text{m}$, são normalmente constituídas de partículas primárias. Enquanto que as partículas finas têm diâmetro menor que $2,5 \mu\text{m}$ e são resultantes de fontes antrópicas como processos de combustão por indústrias, veículos e também partículas secundárias formadas na atmosfera a partir de reação de gases, nucleação e condensação (SEINFELD & PANDIS, 1998), conforme mostrado na Figura 3.

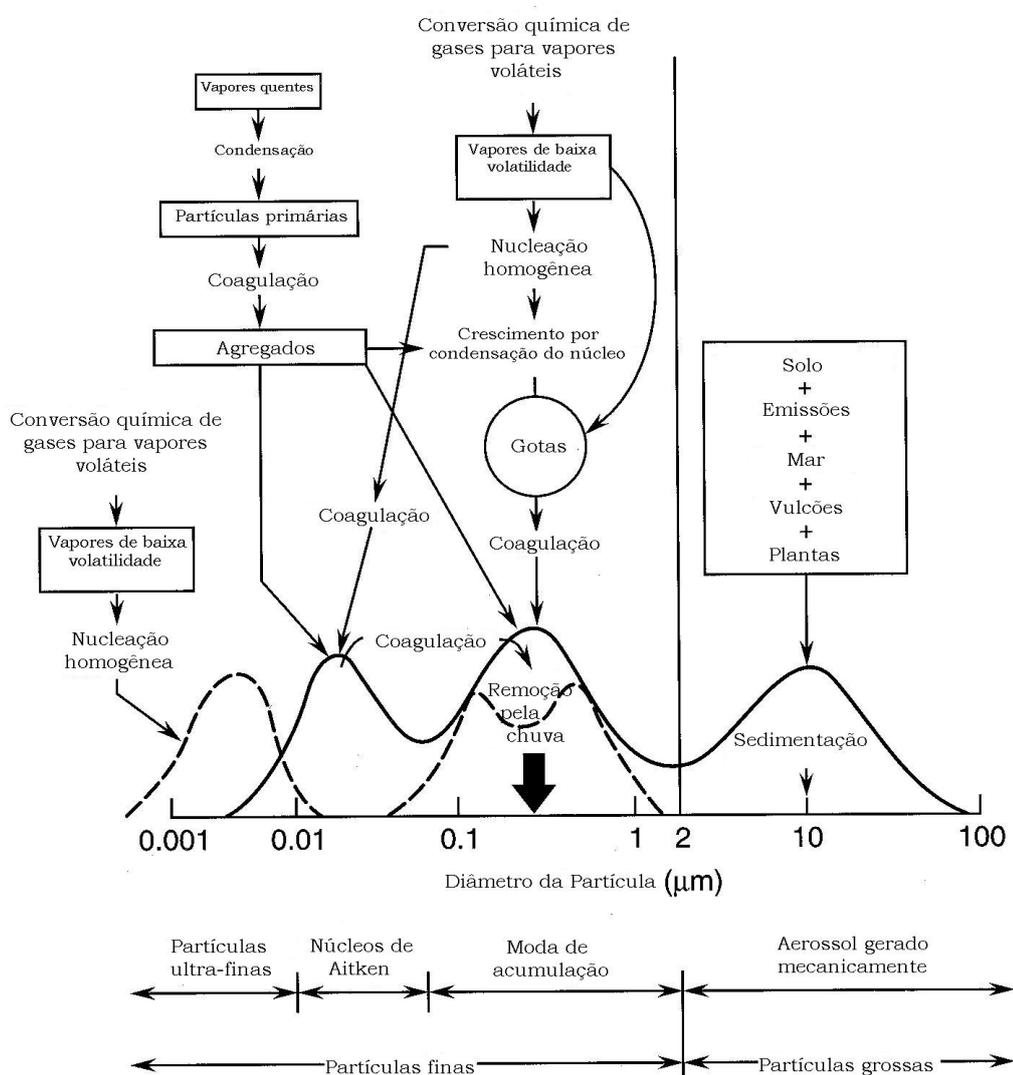


Figura 3: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as principais faixas, as fontes e os mecanismos de formação e remoção das partículas. Fonte: PITTS & PITTS (2000).

O modo de nucleação compreende partículas com diâmetro de 0,01 μm até 0,001 μm , compreendendo as partículas ultra-finas. O modo dos núcleos de Aitken compreende a faixa de diâmetros que varia de 0,1 μm a 0,01 μm . Esses dois modos representam poucos percentuais do total em massa das partículas em suspensão, devido ao pequeno tamanho dessas partículas. Partículas de modo nucleação são formadas a partir da condensação de vapor quente durante processos de combustão e a partir da nucleação de espécies químicas para formar partículas. Elas são removidas da atmosfera principalmente após a coagulação com partículas maiores. As partículas pertencentes ao modo dos núcleos de Aitken têm curto tempo de residência devido à sua alta reatividade química e física, sendo os componentes desta moda incorporados em partículas do modo acumulação. O modo de acumulação, compreendendo as partículas com diâmetro entre 0,1 μm e 2,5 μm , usualmente compõe uma substancial parte do aerossol em massa. A fonte de partículas no modo acumulação é a coagulação de partículas da moda nucleação e dos núcleos de Aitken, bem como da condensação dos vapores em partículas pré-existentes, causando o crescimento desta faixa de tamanho. Partículas do modo dos núcleos de Aitken e acumulação juntas compreendem as frações finas e também incorporam as partículas do modo ultra-fina. A fração grossa, com partículas de diâmetros maiores que 2,5 μm e menores que 10 μm , é formada por processos mecânicos e frequentemente tem grandes velocidades de sedimentação ficando retidas por um período curto na atmosfera (PITTS & PITTS, 2000).

A composição química do MP apresenta uma considerável variabilidade de elementos, chegando a ser constituído por centenas de compostos ou substâncias químicas diferentes. Tal fato ocorre devido à existência de grande quantidade de partículas finas, com grande capacidade de absorção, em associação com poluentes gasosos secundários. Portanto, para se determinar a composição química de qualquer partícula em suspensão, deve-se obter

informações quanto a sua origem e seu subsequente histórico atmosférico (GODOY et al., 2009).

Contudo, as frações do MP possuem composição química característica. Em geral, a fração grossa é básica e a fração fina é ácida. A composição química da fração grossa do MP varia muito devido à diversidade de suas fontes, predominando as substâncias de origem mineral (sílica, alumínio, potássio, ferro e cálcio). Carbonatos e compostos orgânicos podem, entretanto, ser encontrados em quantidades substanciais (BAIRD & CANN, 2011).

A fração fina apresenta em sua composição, além do carbono na sua forma elementar e orgânica, íons (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , entre outros), compostos orgânicos e metais. Partículas ultrafinas, que representam o material particulado de diâmetro aerodinâmico menor que 10nm estão atraindo atenção de cientistas visto as evidências dos efeitos toxicológicos destas partículas na saúde humana (WHO, 2006).

1.5.1 Efeito Sobre a saúde humana

No cenário atual, a poluição atmosférica tem influência significativa sobre a incidência de doenças do trato respiratório e de mortes prematuras. O material particulado é o poluente atmosférico mais consistentemente associado a efeitos adversos à saúde humana (EPA, 2014). Estudos recentes mostram que os efeitos adversos da poluição do ar, principalmente em relação ao material particulado, acontecem mesmo para baixas concentrações desse poluente.

A toxicidade do material particulado está fortemente relacionada ao tamanho e composição química das partículas. Em geral, os mecanismos de defesa do trato respiratório são adequados para remover as partículas inaladas maiores que $10\mu\text{m}$. As partículas menores que $10\mu\text{m}$ e maiores que $2,5\mu\text{m}$ e as partículas menores que $2,5\mu\text{m}$ de diâmetro ($\text{MP}_{2,5}$) causam sérios danos à saúde de humanos e animais, uma vez que podem se alojar nos

bronquíolos. Essas partículas são denominadas de respiráveis, pois elas entram no sistema respiratório e se depositam no tecido pulmonar (EPA, 2014).

A composição química das partículas revela a presença de espécies químicas com potencial para a promoção de agravos à saúde humana. Este ponto merece uma reflexão, visto que a legislação ambiental brasileira e internacional estabelecem padrões de qualidade do ar somente em termos da concentração em massa do material particulado. No entanto, deve-se considerar que partículas de emissões de veículos a diesel, por exemplo, apresentam potencial tóxico significativamente maior do que a mesma massa de MP proveniente de aerossol marinho (MENDONÇA, 2013).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) através de diversos estudos tem demonstrado que a relação entre poluentes atmosféricos, incluindo MP, e saúde depende de muitos fatores: das características químicas do poluente; de sua concentração na atmosfera; do tempo de exposição e da idade das vítimas; do tempo de residência dos poluentes no ar e das condições meteorológicas que atuam de formas diversas, podendo inclusive promover o transporte dos poluentes de uma região para outra e favorecer ou não a dispersão destes.

A relação entre o efeito da exposição ao MP e a saúde é difícil de ser estabelecida, principalmente devido à diversidade de sua composição, uma vez que o MP é uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas e, portanto, não constitui uma espécie química própria.

Estudos mostram que, dentre as diferentes faixas de tamanho do material particulado, as frações grossas são menos prejudiciais a saúde humana. Quando inaladas, essas partículas são retidas no trato respiratório superior. As vias respiratórias superiores possuem mecanismos naturais de expulsão do particulado, cuja eficiência difere entre pessoas saudáveis e pessoas com problemas respiratórios. As partículas finas respiráveis, de diâmetro

menor que 2,5 μm , chegam aos brônquios e aos alvéolos pulmonares. Nas vias áreas inferiores não há mecanismo eficiente de expulsão dessas partículas. Tais partículas possuem superfície específica maior que as partículas grossas, o que aumenta a capacidade de adsorver e transportar poluentes com efeitos tóxicos e carcinogênicos até o trato respiratório inferior (BAKONYI, et al., 2004).

1.5.2 Metais Associados ao Material Particulado

Os metais são substâncias não degradáveis que podem acumular-se nos compartimentos do ambiente onde manifestam sua toxicidade. Os corpos d'água e a atmosfera são os compartimentos que proporcionam maior mobilidade dos metais no ambiente. Na sua maioria, podem ser transportados de um lugar para outro por via aérea adsorvidos ou absorvidos em material particulado em suspensão no ar (BAIRD & CANN, 2011).

Existem quatorze metais considerados essenciais aos seres humanos: cálcio, potássio, sódio, magnésio, ferro, zinco, cobre, estanho, vanádio, cromo, manganês, molibdênio, cobalto e níquel. Dessa relação, pode-se constatar que alguns metais considerados tóxicos em concentrações elevadas, como zinco, cobre, cromo e níquel, são fundamentais ao metabolismo em baixas concentrações. A Figura 4 representa como a concentração de um metal pode influenciar sobre o desenvolvimento de um ser vivo. Na Figura 4a, tem-se um metal essencial ao organismo e na Figura 4b, um metal não essencial (LIMA & MERÇON, 2011).

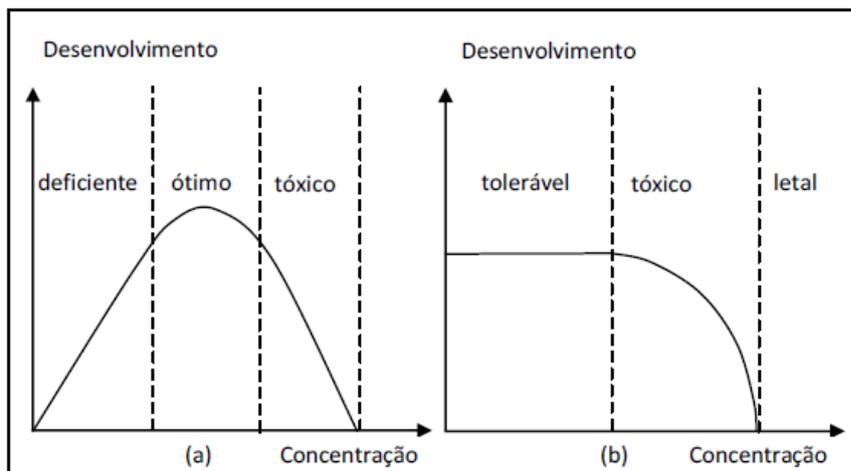


Figura 4: Efeito das concentrações de metais no organismo: (a) essencial e (b) não essencial. Fonte: LIMA & MERÇON (2011).

Quando um metal é considerado essencial (Figura 4a), o aumento de sua concentração é desejável até certo ponto, a partir do qual a concentração passa ser tóxica, podendo atingir estado de letalidade. No caso de o metal não ser considerado essencial ao desenvolvimento de um ser vivo, a sua concentração apresenta-se tolerável, até uma dada concentração a partir da qual é considerada tóxica e, da mesma forma que a situação anterior, poderá tornar-se letal (Figura 4b).

Partículas em suspensão, especialmente as inaláveis, com diâmetro inferior a 10 μm , podem conter altas concentrações de metais de interesse toxicológico, como Cu, Ni, Mn, Zn, Pb e Cd, dentre outros. Ainda que muitos desses metais sejam constituintes dos tecidos, seus efeitos tóxicos são conhecidos mesmo em baixos níveis (MAGALHÃES, 2010).

A exposição humana a metais classificados como tóxicos, em níveis acima do considerado tolerável, representa sérias ameaças à saúde da população. De acordo com Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 2014), destacam-se os seguintes sistemas e órgãos associados: cardiovascular (coração e vasos sanguíneos); gastrointestinal (estômago e intestinos, parte do sistema digestivo); hepático (fígado); imunológico; musculoesquelético (músculos e ossos); neurológico (sistema nervoso); renal

(sistema urinário) e respiratório (do nariz aos pulmões). Assim, uma exposição de longo prazo pode resultar em problemas físicos, musculares e neurológicos degenerativos, com processos relacionados às doenças de Alzheimer, Parkinson, distrofia muscular, esclerose múltipla e câncer (EPA, 2014).

1.5.3 Toxicidade dos metais

Os efeitos deletérios à saúde humana em face da exposição a metais associados a material particulado e outras formas são todos muito importantes. A presença desses metais na fração fina do MP sob a forma de traços metálicos, tais como chumbo, mercúrio, cádmio, vanádio e cromo, é de fundamental importância para o campo da saúde pública, pois se trata de elementos que, uma vez depositados no trato respiratório humano, podem ocasionar severos danos à saúde. Todavia, alguns metais merecem maior destaque por suas propriedades carcinogênicas como por exemplo o cromo hexavalente (BAIRD & CANN, 2011).

Estudos toxicológicos mostram que cada metal pode afetar de forma específica determinado ser vivo. Um fator que contribui significativamente para a toxicidade de um metal é a forma química na qual esse elemento se encontra. As formas mais danosas dos metais são as catiônicas e também quando estão ligados a cadeias orgânicas curtas, pois estão mais biodisponíveis. Os íons metálicos, por exemplo, formam complexos com uma grande quantidade de ligantes e podem exercer influência sobre as funções biológicas (LIMA & MERÇON, 2011). A toxicidade dos metais segundo a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças é descrita abaixo (ATSDR, 2014).

Chumbo

O principal alvo para a toxicidade do chumbo é o sistema nervoso, tanto em adultos quanto em crianças. A exposição ao chumbo também pode causar fraqueza nos dedos, pulsos

ou tornozelos, pequenos aumentos na pressão arterial, especialmente em pessoas de meia-idade e idosos e também pode causar anemia. Em níveis elevados de exposição, o chumbo pode danificar gravemente o cérebro e os rins em adultos ou crianças e, finalmente, causar a morte. Em mulheres grávidas, os níveis elevados de exposição ao chumbo podem causar aborto e em homens pode danificar os órgãos responsáveis pela produção de espermatozoides. O chumbo é considerado por algumas instituições como provável cancerígeno humano.

Cobre

O cobre é um metal essencial e deve ser absorvido em pequenas quantidades diariamente. Contudo, altos níveis de cobre podem ser prejudiciais. Respirar altos níveis de cobre pode causar irritação do nariz e garganta e a sua ingestão pode causar dores de cabeça, tonturas, náuseas, vômitos e diarreia. Doses de cobre elevadas podem causar danos ao fígado e rins, e pode até mesmo causar a morte.

Cromo

O cromo está presente no ambiente em várias formas diferentes. As formas mais comuns são o cromo (0), cromo (III) e o cromo (VI). O cromo (III) ocorre naturalmente no meio ambiente e é um nutriente essencial, enquanto o cromo (VI) é considerado um possível carcinogênico. Respirar altos níveis de cromo (VI) pode causar irritação na mucosa do nariz, úlceras nasais, corrimento nasal e problemas respiratórios, como a asma, tosse, falta de ar, respiração ofegante ou até mesmo câncer de pulmão. Foram observados também problemas no sistema reprodutor masculino em animais de laboratório.

Zinco

A inalação de grandes quantidades de zinco (como pó de zinco ou fumos de fundição ou soldagem) pode causar uma doença em curto prazo chamada febre do metal, cujos sintomas são geralmente reversíveis após a exposição ao zinco cessar. No entanto, muito pouco se sabe sobre os efeitos em longo prazo de aspirar pó de zinco ou vapores.

Manganês

Os problemas de saúde mais comuns em trabalhadores expostos a níveis elevados de manganês envolvem o sistema nervoso. Esses efeitos sobre a saúde incluem mudanças de comportamento, movimentos lentos e desajeitados. Essa combinação de sintomas quando suficientemente severa é conhecida como "manganismo". A inalação de uma grande quantidade de pó ou gases contendo manganês pode causar irritação dos pulmões que poderia levar a pneumonia. Perda do desejo sexual e danos ao esperma também têm sido observados em homens expostos a níveis elevados de manganês no ambiente de trabalho.

Níquel

O efeito prejudicial à saúde mais comum de níquel em seres humanos é uma reação alérgica, quando ocorre contato direto com o corpo. Aproximadamente 10 a 20% da população é sensível ao níquel. As pessoas podem tornar-se sensíveis ao níquel quando joias ou outros materiais e objetos que o contenham estão em contato direto com a pele por muito tempo. Os mais graves efeitos nocivos para a saúde da exposição ao níquel, como a bronquite crônica, redução da função pulmonar e câncer do pulmão e do septo nasal, ocorrem em pessoas que respiram a poeira contendo certos compostos de níquel, enquanto trabalham em refinarias de níquel ou plantas de processamento de níquel. Os níveis de níquel nesses locais são muito mais elevados que os níveis encontrados normalmente no meio ambiente.

Ferro

A sobrecarga crônica de ferro no organismo não produz sintomas óbvios até ocorrer um significativo dano em um tecido de um órgão vital. Assim, os primeiros sinais indicativos de intoxicação crônica por ferro envolvem desconforto abdominal, letargia e fadiga. A falta de sintomas específicos e a gravidade associada aos danos que podem causar sugerem um acompanhamento em pacientes de alto risco. Os principais órgãos alvo da toxicidade do ferro são o coração, o fígado, o sistema endócrino apesar de outros sistemas também poderem ser afetados.

1.6 MANAUS

A cidade de Manaus, capital de Estado do Amazonas, localiza-se no centro geográfico da Amazônia, na sub-região Rio Negro/Solimões, norte do Brasil. Localiza-se aos 3° de latitude sul e 60° de longitude oeste. A superfície total do Município é de 11.458,5 km² (Lei Municipal nº 279, de 05 de abril de 1995), equivalendo a 0,73% do território do Estado do Amazonas, que abrange 1.577.820,2 km². A área urbana de Manaus se estende por 377 km² e está localizada na confluência dos rios Negro e Solimões, a cerca de 350 quilômetros da linha do equador. A área de Manaus é limitada pelos municípios de Presidente Figueiredo, Careiro da Várzea, Iranduba, Novo Airão, Rio Preto da Eva e Itacoatiara. O clima é tropical, quente e úmido, com temperatura média anual entre 23,3 e 31,4°C. A umidade relativa do ar é cerca de 80% e a média anual de precipitação é de 2.286 mm (SILVA, 2009). Em escala sazonal o máximo de chuva ocorre no verão e o inverno é caracterizado como estação seca (MARENGO & NOBRE, 2009), devido ao tempo ser bastante influenciado pelo amplo espectro de fenômenos meteorológicos desde as células convectivas até as linhas de instabilidades (FISCH et al., 1998). Assim, as estações do ano podem ser divididas em

período chuvoso, entre dezembro a maio, e período seco, de junho a novembro (ANDRÉ, et al., 1988).

Manaus tornou-se uma das maiores metrópoles do mundo na região equatorial. É hoje o principal centro financeiro da região norte do Brasil e também bastante conhecida pelo ecoturismo. A população da cidade de Manaus é de 1.982.177 habitantes (IBGE, 2014) distribuída em 6 zonas, as quais são subdivididas em 63 bairros (Lei nº 1.401, de 14 de janeiro de 2010), sendo a zona norte a que possui o maior número de habitantes.

Com o processo de finalização da interligação do fornecimento de energia da hidrelétrica de Tucuruí, Manaus se encontra, hoje, em processo de superação do isolamento de suas matrizes energéticas. O parque gerador próprio do Sistema Manaus é composto pelas Usinas Térmicas de Aparecida (172,0 MW), Mauá (436,5 MW), UTE-Cidade Nova 15,4 MW, UTE-São José (36,4 MW), UTE-Flores (69,0 MW) e Hidrelétrica de Balbina (250,0 MW), localizada no Rio Uatumã; para completar a geração há a usina flutuante Electron com 120 MW. Isto resulta em uma potência efetiva de 1.099,3 MW. Para completar a demanda do mercado é necessária a compra de energia dos Produtores Independentes: Breitener Tambaqui (60 MW); Breitener Jaraqui (60 MW); Manauara (60 MW), Rio Amazonas (65 MW) e GERA (60 MW), totalizando 305 MW. (ELETROBRAS, 2014). Com exceção das termelétricas de Flores, Cidade Nova e São José, que utilizam exclusivamente óleo diesel/biodiesel, as outras utilizam, hoje, o gás natural como combustível. Sendo que esta cidade representa o maior sistema elétrico isolado da América Latina (GTON, 2012)

A frota veicular da cidade de Manaus possui atualmente 574.897 veículos, 246% a mais do que no ano de 2004 (DENATRAN, 2014), Figura 5.

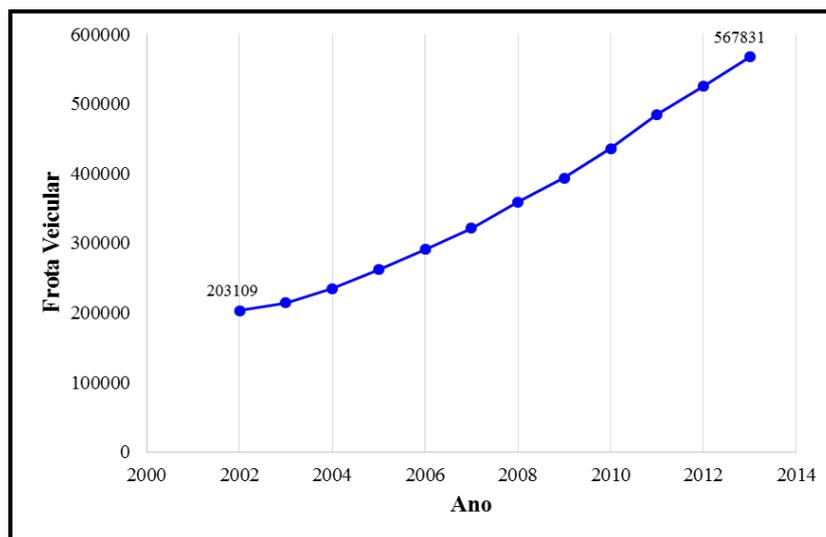


Figura 5: Crescimento da frota veicular em Manaus ao longo de 10 anos (Fonte: CONATRAM)

O crescimento da frota veicular resulta em um aumento do consumo de combustíveis como gasolina, diesel e álcool. O processo de combustão dos veículos causa emissão de diversas substâncias para a atmosfera como: NO, NO₂, SO₂, e material particulado, os quais em concentrações elevadas trazem danos à flora, fauna e seres humanos (BRAGA et al., 2005). Além do processo de combustão outros fatores como o aumento da população e a consequente geração de resíduos, expansão desordenada da área urbana, edificações, falta de saneamento entre outros podem gerar material particulado, contribuindo dessa forma para aumentar a concentração de MP na atmosfera da cidade. Outro fator que pode resultar em aumento das concentrações de MP atmosférico é a atividade industrial.

O Distrito Industrial de Manaus foi criado no dia 30 de setembro de 1968. Atualmente a principal atividade econômica de Manaus é a indústria de transformação (produção e venda de produtos eletroeletrônicos). Do total de 453 empresas implantadas e produzindo, 234 se encontram no Distrito Industrial I e II e 219 espalhadas pela cidade, sendo beneficiadas com os incentivos disponibilizados pela Zona Franca. O Pólo Industrial de Manaus é um dos mais modernos da América Latina, reunindo indústrias de ponta em 15 tipos de pólos industriais. Sendo o pólo de materiais elétricos, eletrônico e de comunicação com maior número de

empresas, totalizando 123, empregando 50.784 pessoas detendo de um investimento de R\$ 6.693.688.788,00 (até dezembro de 2012). Devido a sua diversidade de indústrias, o Distrito Industrial pode vir a ser um potencial gerador de partículas para a atmosfera (SUFRAMA, 2014).

1.7 ASPECTOS METEOROLÓGICOS DE MANAUS

O clima é um conjunto de fenômenos meteorológicos que definem a atmosfera de um determinado lugar. Os elementos que o caracterizam podem afetar o homem tanto diretamente quanto em relação às atividades que desempenha. Por exemplo, quando os gases lançados pelas chaminés entram na atmosfera, as condições externas tais como pressão, temperatura, umidade, direção e velocidade dos ventos começam a afetá-los. Todos estes elementos meteorológicos, variáveis no tempo e no espaço, aliados aos fatores topográficos, afetam diretamente a dispersão e o transporte dos poluentes (MARENGO & NOBRE, 2009).

Para auxiliar nos estudos atmosféricos de uma determinada região, como o que propõe este trabalho, os principais elementos meteorológicos monitorados são temperatura, umidade relativa do ar, velocidade e direção dos ventos e precipitação pluviométrica.

1.7.1 Temperatura

O perfil de temperatura vertical que se forma na atmosfera influencia diretamente a dispersão dos poluentes. A temperatura na troposfera em geral diminui com o aumento da altitude de 15 °C até -56 °C , diminuindo a cada quilômetro em média de 4°C a 8°C (LENZI & FAVERO, 2009). Entretanto, nas camadas inferiores da atmosfera, entre o primeiro e o segundo quilômetro, a temperatura pode aumentar com a variação da altitude por um determinado período de tempo. Este efeito térmico é conhecido como inversão térmica. Estes gradientes de temperatura dão origem aos movimentos verticais ascendentes e descendentes

das massas de ar que afetam o clima e os processos de mistura dos poluentes na baixa atmosfera.

A cidade de Manaus possui clima quente e úmido durante quase todo o ano, com apenas duas estações ao longo do ano. A estação chuvosa, que ocorre entre novembro a junho, período onde a temperatura está mais amena, e a estação seca de julho a outubro, período de sol intenso e temperaturas elevadas em torno de 38 °C, atingindo cerca de 40 °C no mês de setembro, considerado o mais quente do ano. A temperatura média anual observada é de 26,7 °C, com variações entre 23,3 e 31,4 °C (FISCH et al. 1998; SILVA et al. 2009). Como mostra os dados apresentados nas normais climatológicas de 1961 – 1990, (Figura 6).

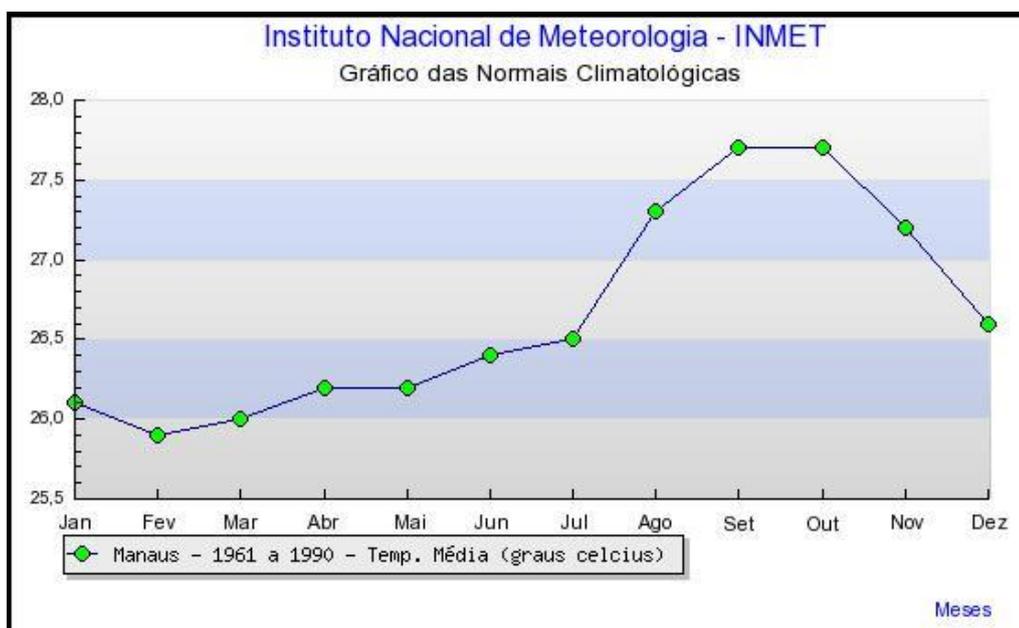


Figura 6: Normais climatológicas da temperatura média do ano 1961 a 1990 (Fonte: INMET).

1.7.2 Velocidade dos Ventos

O movimento do ar originando os ventos surge em função da existência de regiões com diferentes pressões. Zonas com pressões altas ou baixas possuem sistemas de ventilação diferenciados (GRAEDEL & CRUTZEL, 1997). Geralmente o movimento do ar nas camadas inferiores da atmosfera ocorre das regiões de alta pressão para as regiões de baixa pressão.

Esta convergência causa a movimentação das camadas de ar resultando em um aumento da taxa de ventilação.

Quando a atmosfera resiste aos movimentos verticais têm-se um estado de estabilidade. Caso contrário, um estado de instabilidade (PIRES, 2005). Para avaliar o transporte e a dispersão dos poluentes, além dos movimentos verticais das massas de ar, devem-se considerar os movimentos horizontais causados pela direção e velocidade dos ventos. Esses fatores influenciam mais diretamente e determinam a concentração dos poluentes em torno das fontes, seu alcance e sua trajetória (GRAEDEL; CRUTZEL, 1997).

A ventilação é um dos elementos climáticos mais importantes no estudo da composição química da atmosfera, pois pode promover o processo de dispersão dos poluentes emitidos pelas diversas atividades poluidoras. A frequência de ocorrência de ventos na cidade de Manaus não apresenta grandes variações ao longo do ano, predominando o sentido Nordeste/Sudoeste (INMET, 2013).

Próximo à cidade de Manaus, os ventos diurnos apresentam velocidades em torno de 3,0 a 7,0 m s⁻¹ entre 300 e 1000 m, aumentando para 10 a 15 m s⁻¹ logo após o pôr do sol. O ar desta camada tende a suprimir a turbulência, porém nota-se a geração de turbulência através do cisalhamento do vento. A ocorrência destes jatos pode ser uma particularidade da região de Manaus, devido à presença do encontro das águas dos rios Negro e Solimões, onde acontece um aumento na largura do rio, provocando assim, um maior contraste em relação ao continente favorecendo o sistema de brisa fluvial (OLIVEIRA, 2000). O mapa eólico brasileiro produzido pela ELETROBRÁS (1988), a partir de dados obtidos pelo Ministério da Aeronáutica em aeroportos, e pela Secretaria da Agricultura em postos meteorológicos, indica para a região de Manaus uma velocidade média dos ventos de aproximadamente 1,5 m s⁻¹ (SILVA, 1997).

1.7.3 Umidade relativa do ar

A umidade relativa do ar é a relação entre a quantidade de água existente no ar (umidade absoluta) e a quantidade máxima que poderia haver na mesma temperatura (ponto de saturação). A quantidade de água que o ar absorve antes da saturação aumenta progressivamente de forma proporcional ao aumento da temperatura. A umidade relativa do ar pode proporcionar a solubilização de poluentes em partículas e na chuva, facilitando o seu processo de remoção da atmosfera. Contudo, um dos problemas referentes à elevada umidade relativa em atmosferas poluídas é a formação de ácidos, que podem resultar em chuvas ácidas sobre o solo, corpos hídricos ou sobre diversos materiais (SEINFELD & PANDIS, 1998).

São altos os índices de umidade relativa do ar em Manaus. Os dados apontam para uma média anual de 80%, muito embora sejam frequentes os dias, principalmente no período chuvoso, em que a umidade alcança os 100%. As médias mensais alcançam até 87% nos meses mais chuvosos (março e abril), chegando a um mínimo de 77% nos meses mais secos (agosto e setembro) (GOMES, 2009). Tal comportamento pode ser verificado pelas normais climatológicas de 1961 a 1990 produzidas pelo INMET (Figura 7).

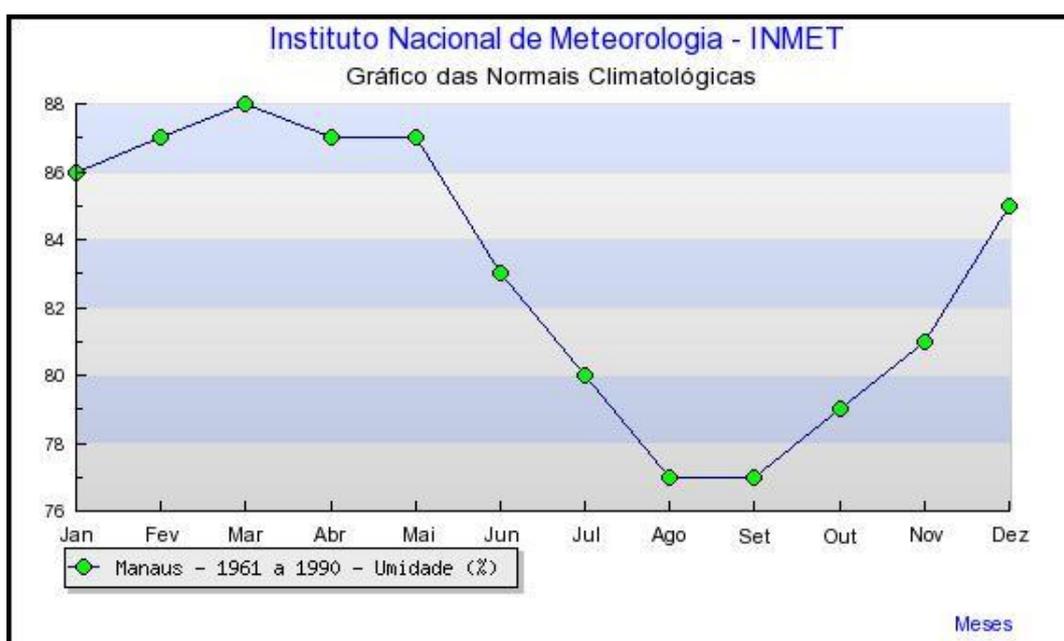


Figura 7: Normais climatológicas para a umidade do ano 1961 a 1990 (Fonte: INMET).

1.7.4 – Índice pluviométrico

O índice pluviométrico é uma medida, em milímetros, resultado do somatório da quantidade da precipitação de água (chuva, neve, granizo) num determinado local durante um dado período de tempo.

A ocorrência de chuvas é importante para a remoção de poluentes atmosféricos, com maior ou menor grau, dependendo da sua intensidade. Em locais onde o deslocamento de ar é obstruído por prédios, serras e montanhas a precipitação pluviométrica é a principal forma de remover os poluentes da atmosfera (LOUREIRO, 2005). Em regiões com elevado índice pluviométrico a tendência de concentração de poluentes na atmosfera diminui (SEINDFELD & PANDIS, 1998).

Em Manaus a precipitação ocorre durante o ano inteiro, sendo mais intensa no período chuvoso e menos intensa no período seco. A precipitação média anual é de 2.286 mm, sendo agosto o mês mais seco, quando ocorrem apenas 47 mm. Em março, o mês mais chuvoso, a média fica em 335 mm (FISCH et al. 1998). Como pode ser comprovado pelas normas climatológicas para as precipitações no período de 1961 a 1990 (Figura 8).

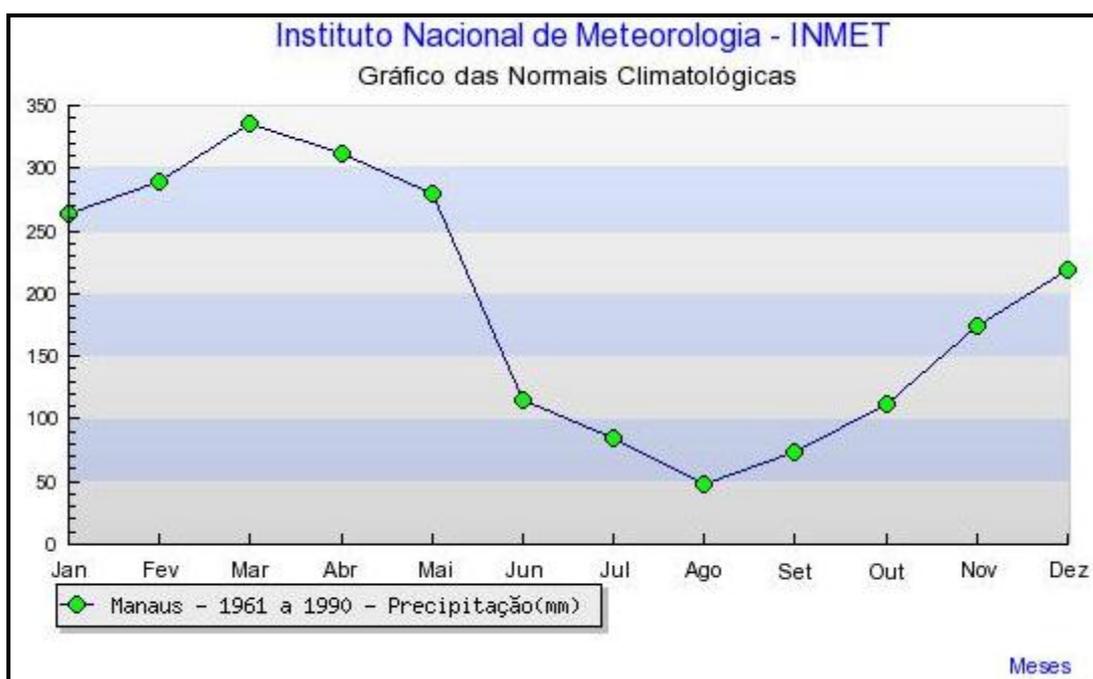


Figura 8: Normais climatológicas de 1961 a 1990 da precipitação na cidade de Manaus (Fonte: INMET).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAL

Avaliar a composição química do material particulado (MP) em suspensão na atmosfera de Manaus.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material particulado atmosférico (MP) na atmosfera de Manaus quanto à presença dos metais Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Pb e Ni;
- Quantificar esses metais no MP da atmosfera de diferentes regiões da área urbana de Manaus;
- Investigar a similaridade química do MP entre as regiões com características tipicamente industrial, veicular e residencial;
- Comparar o MP de uma região não impactada com a área urbana da cidade de Manaus;
- Verificar a variação das concentrações dos metais no MP em diferentes épocas do ano na cidade;

3. METODOLOGIA

3.1 LOCAIS DE COLETA

As coletas de material particulado foram feitas em três regiões da cidade de Manaus que apresentam atividades antrópicas diferentes resultando em emissão de partículas com composição química diversa. Uma das regiões possuía característica predominantemente industrial e foi denominada região industrial (RI), outra região com característica predominantemente veicular foi denominada região veicular (RV) e a outra com característica predominantemente residencial foi denominada região residencial (RR). Um ponto de coleta chamado *background* (Bkg) foi utilizado como referência de região não contaminada, devido ser distante da área urbana e por ser uma área verde preservada (Figura 9).

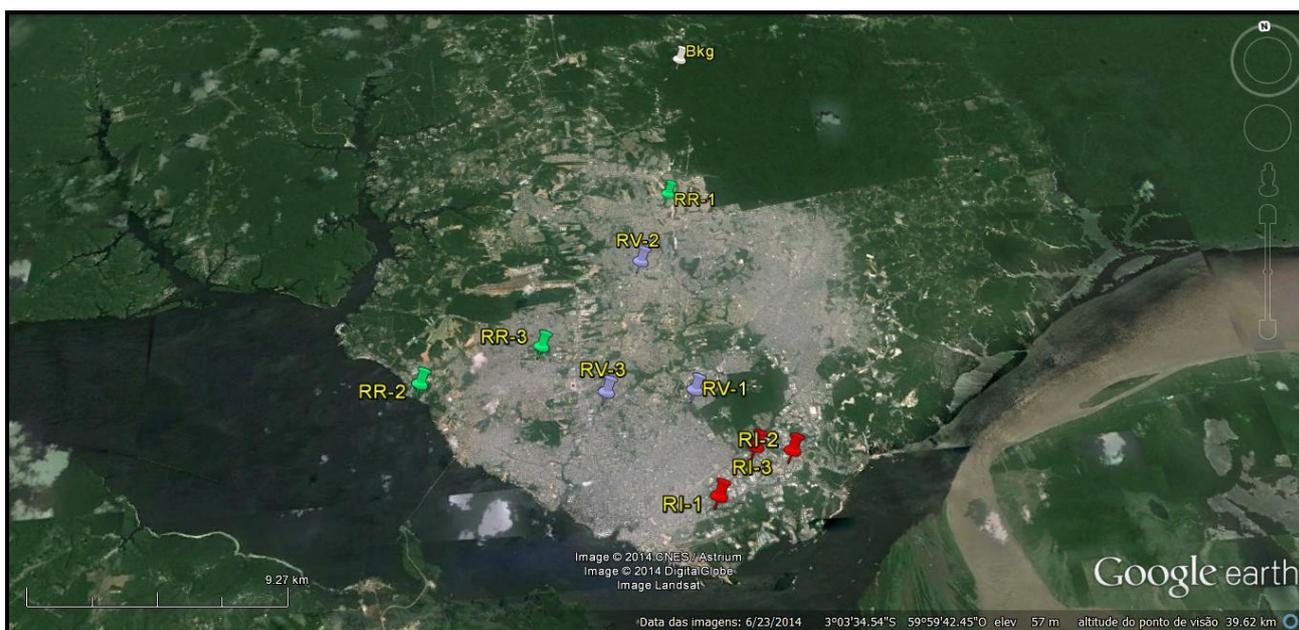


Figura 9: Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico na área urbana da cidade de Manaus: RI = Região Industrial; RR = Região Residencial; RV = Região Veicular; Bkg = Background (Fonte: Software Google Earth)

A localização dos pontos de coleta na cidade de Manaus foi distribuída com o objetivo de avaliar a atmosfera de cada região, evitando a amostragem diretamente da fonte emissora. Em cada região foram selecionados três pontos de coleta. Em cada local os amostradores

foram colocados a mais ou menos dois metros de altura, em área aberta com boa ventilação, mas com cobertura para evitar que fossem molhados em caso de chuva. As coletas foram planejadas/executadas por região, sendo todos os pontos de uma determinada região e o *background*, coletados ao mesmo tempo. A coleta em cada região específica foi feita em dias alternados a fim de se avaliar melhor a composição química das partículas em relação ao tipo de atividade realizada na região e à concentração de metais potencialmente tóxicos presente no MP coletado. A seguir são descritas as características e apresentada imagens de cada local de coleta.

3.1.1 Região Industrial (RI)

Os pontos da região industrial ficaram concentrados no bairro Distrito Industrial 1, na zona sul da cidade, em três pontos, RI-1, RI-2 e RI-3 conforme mostra a Figura 10.

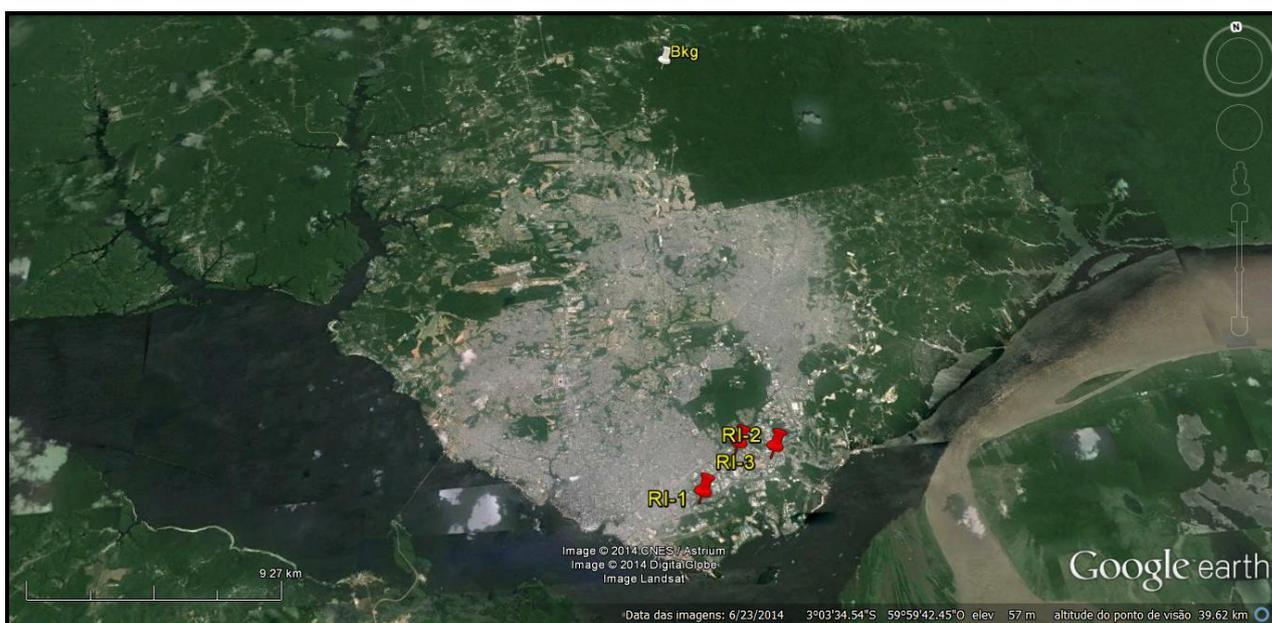


Figura 10: Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico na Região Industrial da cidade de Manaus(Fonte: Software Google Earth)

O ponto de coleta RI – 1 está situado na Av. Governador Danilo Areosa, no bairro Distrito Industrial 1, zona sul de Manaus. Neste local não há atividade industrial, pois trata-se de uma instituição de ensino. Em sua vizinhança há um hospital, um centro de pesquisa em biotecnologia, algumas residências e prédios escolares. Na região há constante movimentação

veicular de pequeno e grande porte, principalmente ônibus e caminhões. Neste ponto de coleta, os equipamentos ficaram localizados cerca de 200 metros da avenida principal e próximo a uma quadra poliesportiva utilizada com frequência. Os equipamentos de coleta foram instalados em um local aberto com boa ventilação e o amostrador ficou a uma altura de 3 metros do chão, Figura 11.

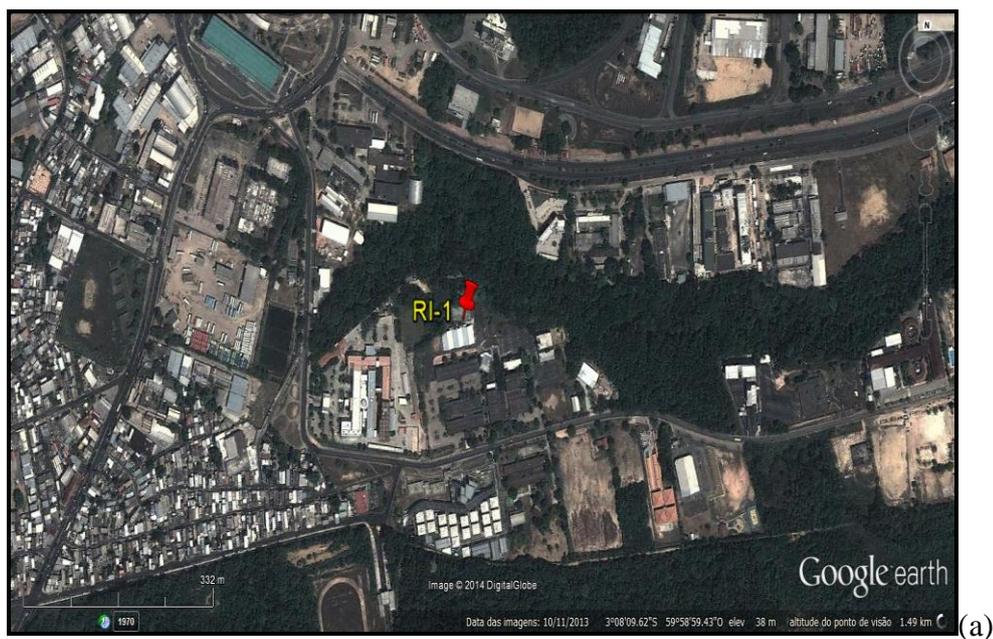


Figura 11: Localização do ponto de coleta RI-1; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

O ponto de coleta RI – 2 está situado na Av. Abiurana no bairro Distrito Industrial 1, zona sul de Manaus, nas dependências de uma empresa de fabricação de resina plástica. Em sua vizinhança há um grande depósito de containers, uma empresa de lentes e também há uma rotatória de veículos. Nesta rotatória o tráfego de caminhões e carretas é constante, pois essa rotatória é um dos principais acessos ao porto de escoamento da produção industrial (porto da CEASA). Os equipamentos de coleta ficaram localizados na portaria principal da empresa, próximo ao estacionamento de visitantes e com constante movimentação de carretas, um local aberto, ventilado. O amostrador foi fixado a 3 metros de altura (Figura 12).

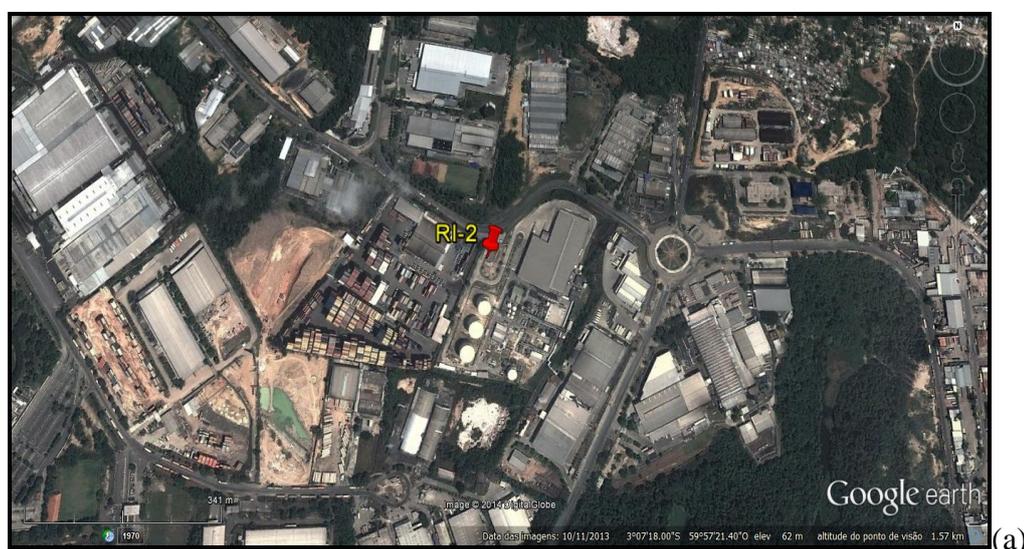


Figura 12: Localização do ponto de coleta RI-2; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

O ponto de coleta RI - 3 está situado na R. Jutuí, no bairro Distrito Industrial 1, zona sul de Manaus. Este local é uma empresa de fabricação de condicionadores de ar circundada por indústrias de processos galvânicos e por tráfego intenso de veículos pesados, como carretas e caminhões. Os equipamentos de coleta foram instalados distante da entrada principal da empresa e também das instalações industriais, cerca de 300 m e 100 m, respectivamente. O amostrador foi colocado na estação de tratamento de efluentes (ETE), um local aberto e ventilado, a uma altura de 2 metros do chão. A ETE está situada próximo a um galpão de separação de resíduos sólidos e de tambores de estocagem de lodo da ETE. Neste local havia constante ressuspensão de poeira asfáltica devido à movimentação de empilhadeiras da empresa, Figura 13.

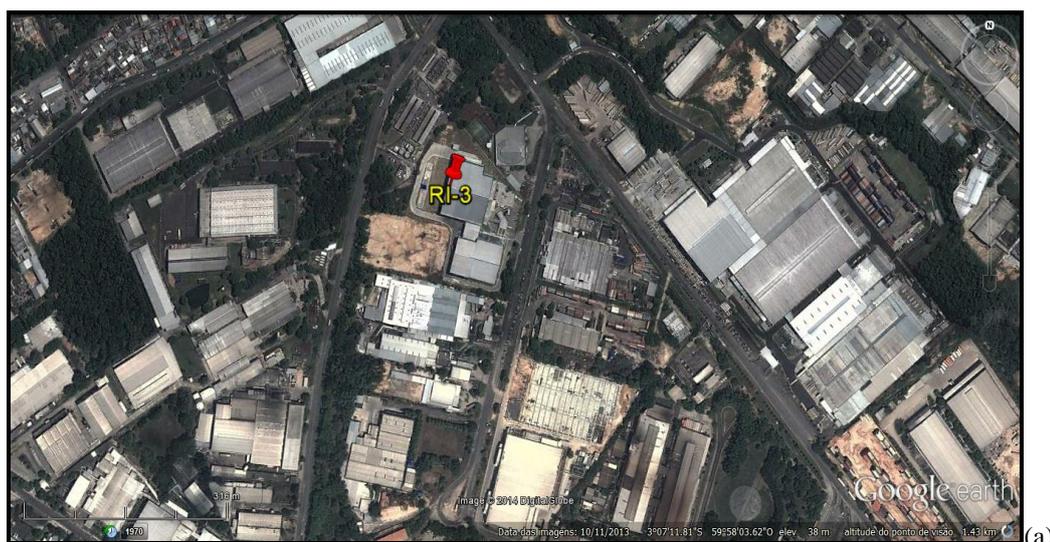


Figura 13: Localização do ponto de coleta RI-3; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

3.1.2 Região Veicular (RV)

Os pontos dessa região, RV – 1, RV – 2 e RV – 3 foram selecionados por serem locais com intensa movimentação veicular durante todo o período da coleta de MP e por apresentarem congestionamento intenso em horários de pico do trânsito (Figura 14).

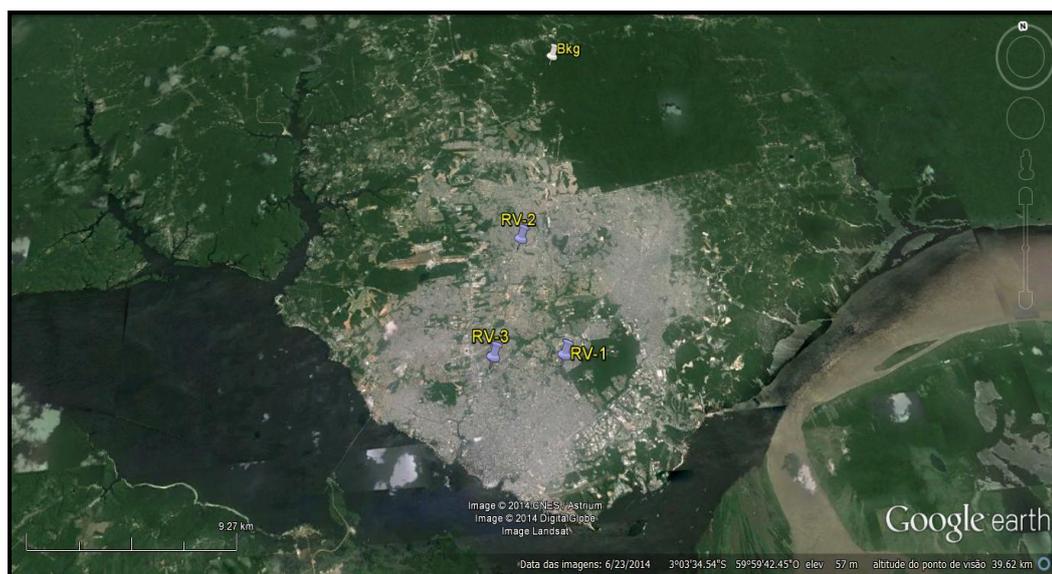


Figura 14: Localização dos pontos de coletas de material particulado atmosférico da Região Veicular na cidade de Manaus (Fonte: Software Google Earth).

O ponto de coleta RV - 1 está situado na Av. General Rodrigo Otávio no bairro Coroado, zona leste de Manaus, próximo à rotatória do complexo viário Gilberto Mestrinho. Esta é uma região predominantemente veicular, com tráfego constante de veículos de pequeno e grande porte, principalmente ônibus e caminhões por ser um dos acessos principais ao Distrito industrial. Em sua vizinhança há residências, postos de gasolina e pequenos comércios, como bares e restaurantes, empresas de reciclagem, metalúrgicas e fundição. Os equipamentos de coleta ficaram localizados a cerca de 25 m da Av. General Rodrigo Otávio, em local aberto, com boa ventilação e o amostrador ficou a 3 metros de altura do chão (Figura 15).



Figura 15: Localização do ponto de coleta RV-1; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

O outro local de coleta, RV-2, está situado na Av. Noel Nutels, bairro Cidade Nova I, zona norte de Manaus, em uma região com intenso tráfego veicular, principalmente ônibus. Em sua vizinhança há um posto de gasolina, borracharias e oficinas auto mecânicas. Os equipamentos de coleta ficaram localizados a 10 metros da avenida principal, a mais ou menos 3 metros de altura num local aberto e bem ventilado, como mostra a Figura 16.

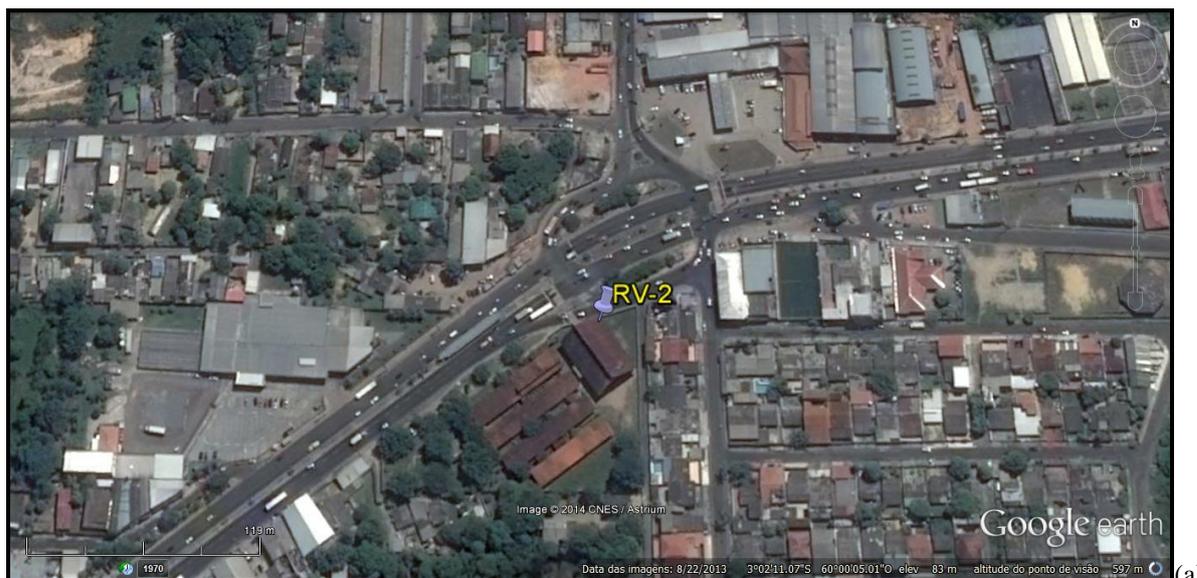
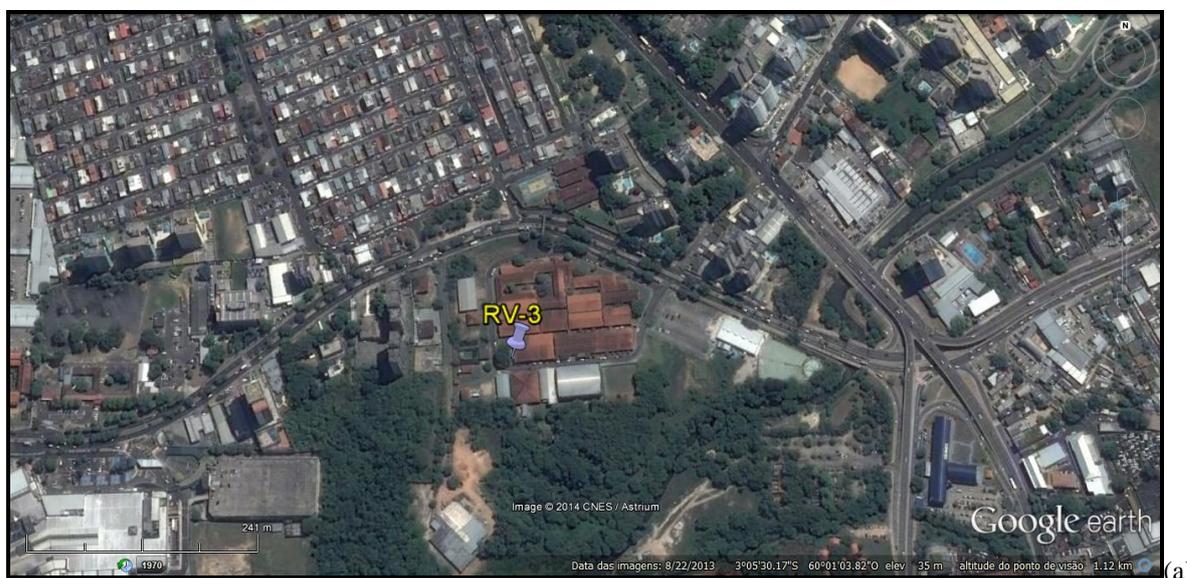


Figura 16: Localização do ponto de coleta RV-2; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

Situado na Av. Darcy Vargas, o ponto RV-3, no bairro Parque Dez, zona centro sul, este ponto está localizado nas dependências de uma instituição de ensino. A área apresenta grande movimentação veicular de pequeno e grande porte, principalmente ônibus. Em sua vizinhança há um shopping, condomínios residenciais e alguns pequenos centros comerciais. Os equipamentos de coleta ficaram a 200 metros da avenida principal, próximo ao estacionamento da instituição de ensino e também há duas oficinas de pequeno porte, uma de

manutenção em geral e a outra de concertos de condicionadores de ar, ambas utilizadas diariamente (Figura17).



(a)



(b)

Figura 17: Localização do ponto de coleta RV-3; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

3.1.3 REGIÃO RESIDENCIAL (RR)

Nessa região também se priorizou selecionar pontos onde predominasse apenas residências, sem fontes veiculares e industriais potenciais de emissão de MP. Os pontos RR –

1, RR – 2 e RR – 3 ficaram localizados na área periférica urbana e distante das regiões central e industrial da cidade de Manaus (Figura 18).

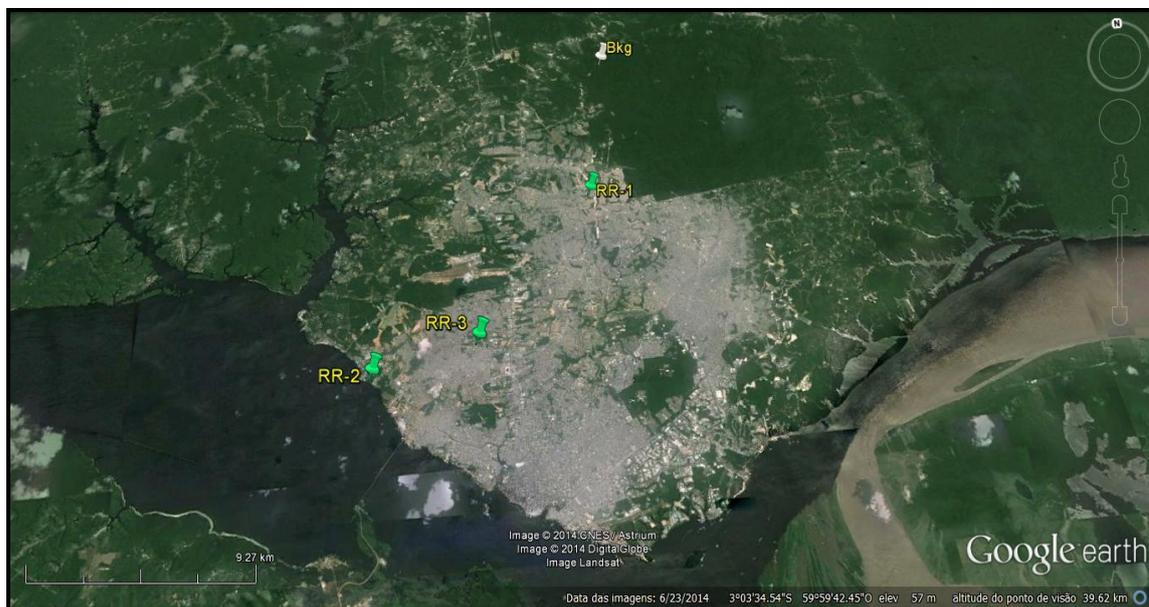


Figura 18: Localização dos pontos de coletas de material particulado atmosférico da Região Residencial da cidade de Manaus (Fonte: Software Google Earth)

A localização do ponto de coleta RR – 1, situado na Rua Secundária Sete, bairro Nova Cidade, zona norte de Manaus, é uma região residencial com pouco tráfego veicular. Em sua vizinhança, além das residências, há pequenos pontos comerciais, e há também uma área verde de mais ou menos 0,45 km² com um igarapé. Os equipamentos de coleta ficaram a cerca de 50 metros da entrada principal, em local aberto e com boa ventilação a uma altura de 2 metros do chão, bem de frente para área verde e sem nenhuma fonte relevante de emissão de MP (Figura 19).

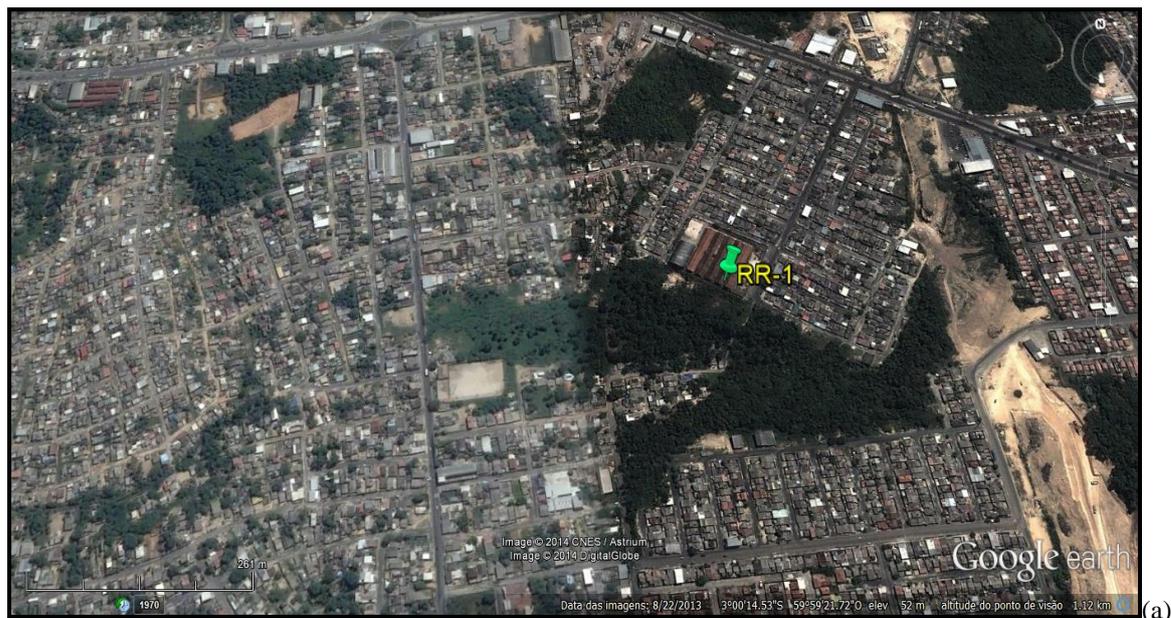


Figura 19: Localização do ponto de coleta RR-1; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

Situado na avenida Cel. Teixeira, o RR – 2, bairro Ponta Negra, zona oeste de Manaus, este ponto de coleta representa uma região residencial com tráfego veicular constante, mas predominantemente de veículos leves e sem problemas de congestionamento. Sua vizinhança é composta por condomínios residenciais, uma extensa área pertencente ao exército e pela orla do Rio Negro. Os equipamentos de coleta ficaram localizados a 1 km da avenida

principal, isto é, longe da movimentação veicular, em local aberto e muito ventilado. O amostrador foi fixado a 2 metros de altura bem de frente para uma área verde próxima a orla do Rio Negro (Figura 20).



Figura 20: Localização do ponto de coleta RR-2; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

O ponto de coleta RR – 3, está situado na avenida Constantinopla, bairro Planalto, zona centro-oeste de Manaus, em uma região residencial com fluxo constante de veículos, principalmente veículos pequenos e ônibus, circundado por residências e com pouca atividade comercial. Os equipamentos de coleta ficaram situados em um clube, a cerca de 1 km da portaria principal, e portanto distante da movimentação veicular. Da portaria até o local exato

onde se instalou o equipamento existe um declive com área verde durante todo o percurso de cerca de 500 m. A instalação dos equipamentos foi feita em local aberto, bem ventilado e a 3 metros de altura do chão. Próximo a esse local funciona um complexo recreativo com atividades de natação e hidroginástica, além de quadra poliesportiva, funcionando diariamente (Figura 21).



Figura 21: Localização do ponto de coleta RR-3; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

3.1 4 Background - Bkg

O ponto de coleta de referência a ser utilizado como comparação à atmosfera urbana da cidade de Manaus é a Reserva Florestal Adolpho Ducke, que está localizada no quilômetro 26 da estrada AM-010, na região norte da cidade de Manaus. Esta região é predominantemente florestal, tem 100 km² e é coberta por uma típica floresta tropical úmida de terra firme da Amazônia. Está situada no divisor de águas de duas principais bacias de drenagem: um para o Rio Amazonas e o outro para o Rio Negro. A altura média da cobertura vegetal é de 32 m (PELD, 2014).

A sede da reserva conta com alojamento para 40 pessoas. Há uma sala de aula para 50 pessoas, e dois laboratórios para uso geral, sem a presença de atividades e fontes potencialmente contaminantes de MP. Os equipamentos de coleta ficaram instalados a 3 km da estrada AM-010, onde estão o alojamento e os laboratórios de pesquisa (Figura 22).

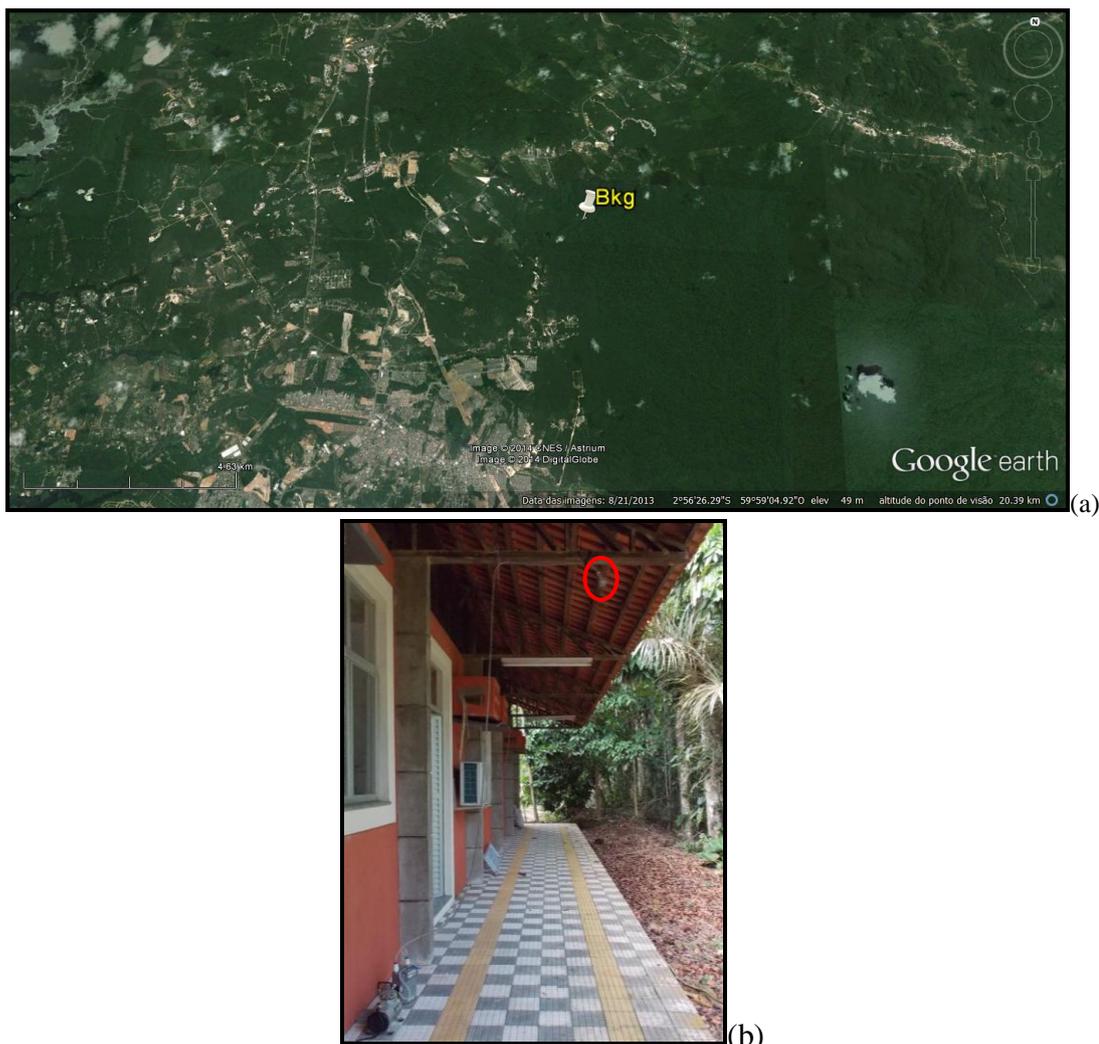


Figura 22: Localização do ponto de coleta da reserva; (a) vista aérea (Fonte: Software Google Earth); (b) ponto onde foi fixado o amostrador.

3.2 COLETA DO MATERIAL PARTICULADO

As coletas de MP foram realizadas em duas campanhas, a primeira aconteceu de fevereiro a abril de 2013 representando o período chuvoso e a outra de agosto a outubro do mesmo ano representando o período seco. No período chuvoso obteve-se 41 amostras sendo 10 da região residencial, 9 da região veicular, 12 da região industrial e 10 no *background*. No período seco foram coletadas 45 amostras sendo 12 amostras nas regiões residencial, veicular e industrial e 9 no *background*.

O material particulado foi coletado durante o dia por um período de 08 horas, por amostragem ativa utilizando amostradores do tipo *holder*, chamados de “filter packs” e filtros

de teflon higroscópico (PTFE - tamanho de poro equivalente a $1,0 \mu\text{m}$ e diâmetro de 37 mm). (ALLEN, 1995) como mostra a Figura 23. O amostrador foi conectado a uma bomba de vácuo com a vazão instantânea média de 32 L min^{-1} e a um totalizador de volume (Figura 24).

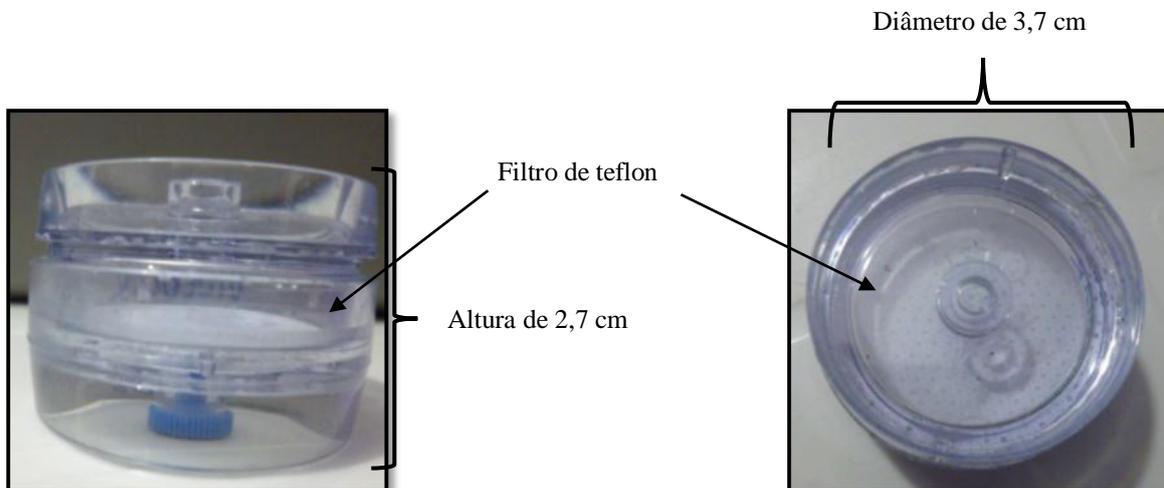


Figura 23: Amostradores tipo *holder*, “filter pack”, com filtros de teflon

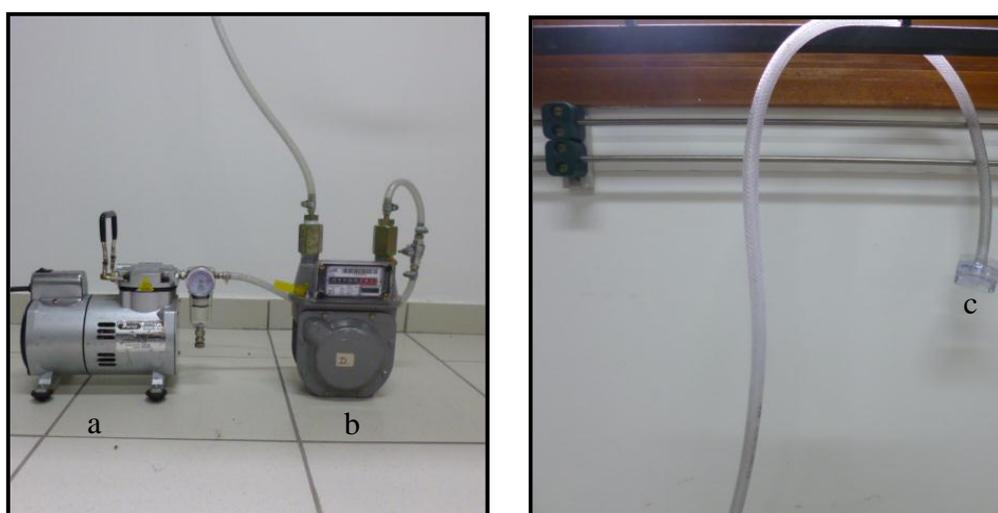


Figura 24: Instrumentação de coleta: (a) bomba de vácuo; (b) totalizador de volume e (c) amostrador

Ao final de cada coleta, os filtros contendo o material particulado foram armazenados a temperatura de $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ em recipientes plásticos de polipropileno identificados até o momento do tratamento da amostra e análise química.

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS

Os metais foram determinados por espectrometria de absorção atômica no Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). A

metodologia de digestão das amostras foi adaptada e otimizada para o tipo de filtro utilizado e a matriz de estudo.

3.3.1 Otimização da digestão da amostra

Antes de se realizar a digestão das amostras coletadas nos filtros de teflon, foram realizados testes de resistividade térmica dos filtros, da proporção ácida da solução digestora e do tempo de digestão da amostra, para verificar qual a melhor metodologia de digestão a fim de evitar que os filtros com o MP fossem danificados, prejudicando o processo de extração.

Para o teste de resistividade térmica utilizou-se um filtro isento de material particulado. O filtro foi posto em um vidro de relógio e submetido ao aquecimento em mufla, com gradiente de temperatura, cuja temperatura inicial era de 95°C. A cada 10 minutos observava-se o comportamento do filtro e elevava-se em 10 graus a temperatura até a temperatura final de 150°C.

Para o teste da proporção ácida da solução digestora e do tempo de digestão, as literaturas consultadas indicaram ser possível utilizar uma solução ácida de digestão composta pela mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, com diferentes proporções entre os ácidos. Portanto, foram pré-selecionadas duas metodologias para se verificar qual seria a solução digestora mais adequada. A metodologia descrita pela Agência de Proteção Ambiental Americana, denominada de método 1, propõe uma mistura de 3:1 HCl/HNO₃ (EPA, 1999). A outra metodologia, denominada de método 2, segundo QUITÉRIO utiliza a proporção 2,5:1 HNO₃/HCl (QUITÉRIO et al, 2004). Ambos os métodos adotam aquecimento em chapa aquecedora por duas horas a 95 °C. Porém, a digestão deste trabalho foi realizada com solução digestora ácida em forno micro-ondas (MARS-CEM). Assim, para encontrar a melhor proporção ácida para digestão das amostras coletadas, comparou-se duas amostras de MP iguais alterando apenas as duas soluções digestoras, propostas pelo método 1 e pelo método 2.

Após determinar a melhor proporção ácida para a solução digestora ainda foi realizado um novo teste variando o tempo da digestão até 120 minutos a fim de se garantir o melhor tempo de digestão para a amostra de MP.

Realizados os testes de adequação da metodologia de digestão, as aberturas das amostras foram feitas com 10,0 mL de solução ácida na proporção 2,5:1 HNO₃/HCl durante 60 minutos no forno de micro-ondas a temperatura constante de 100 °C. Antes de atingir a temperatura constante o micro-ondas executa uma rampa de aquecimento durante quinze minutos para estabilizar a temperatura determinada. Ao final da digestão as amostras eram avolumadas para 25,0 mL com água deionizada e armazenadas, a temperatura ambiente, em frascos de vidro para posterior determinação dos metais.

Todo o material utilizado foi deixado de molho em banho ácido a 10% por 24 horas e depois enxaguado abundantemente com água deionizada.

3.4 DETERMINAÇÃO DOS METAIS

Os metais determinados nas amostras de MP foram Cr, Cu, Ni, Fe, Pb, Mn e Zn. A escolha desses metais foi feita tendo como base a sua toxicidade e outros trabalhos similares que também os determinaram em locais com as mesmas atividades de emissão de MP. Para a determinação dos metais no MP foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica por dois tipos de atomização. O ferro (Fe) foi determinado por atomização por chama, pois apresentou-se em concentração bem mais elevada que os demais metais. Para a determinação dos outros metais utilizou-se atomizador eletrotérmico.

A determinação do ferro foi feita através da espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) utilizando-se um espectrômetro da Perkin-Elmer, modelo 2380 com acetileno como combustível e ar como oxidante. A fonte de radiação utilizada foi lâmpada de cátodo oco (HCL) Perkin Elmer Lumina™ com intensidade de 30 mA. A curva

analítica foi obtida a partir das triplicatas das soluções analíticas, nas concentrações de 0, 200, 500, 1000 e 2000 ppb, preparadas por diluições da solução estoque de 1000 ppm, obtida a partir do padrão para absorção atômica Perkin Elmer, em meio de solução ácida na proporção 2,5:1 HNO₃/HCl. O limite de detecção obtido para Fe foi de 63,78 µg.L⁻¹, sendo calculado a partir da equação $LD = 3S_B/b$, onde S_B representa o desvio padrão do branco e b representa a inclinação da reta.

A determinação dos metais Cu, Mn, Cr, Zn, Pb e Ni foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS) e detecção simultânea fabricado pela Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000. Este equipamento possui sistema de correção de fundo por efeito Zeeman longitudinal, sistema óptico com policromador do tipo Echelle, detector de estado sólido com arranjo de 60 fotodiodos e sistema de introdução de amostras constituído de um amostrador automático (modelo AS-72) com capacidade para 80 amostras.

Os atomizadores utilizados foram tubos de grafite com aquecimento transversal (THGA) contendo plataforma de L'vov integrada, devidamente condicionados por programa de aquecimento específico antes da primeira utilização.

As fontes de radiação utilizadas foram lâmpadas de cátodo oco (HCL) multielementares, cuja as lâmpadas e suas intensidades são apresentado na Tabela 03. A curva analítica foi obtida a partir das triplicatas das soluções analíticas de referência multielementares, cuja as concentrações da curva para cada metal estão descritas na Tabela 04.

As soluções foram preparadas por sucessivas diluições das respectivas soluções estoque de 1000 ppm em meio solução ácida na proporção 2,5:1 HNO₃/HCl obtida a partir do padrão para absorção atômica Perkin Elmer. Os limites de detecção obtido para os metais

analisados foram calculados a partir da fórmula $LD = 3S_B/b$, onde S_B representa o desvio padrão do branco e b representa a inclinação da reta (Tabela 03).

Tabela 3: Parâmetros analíticos de determinação dos metais por GFAAS.

Metais	Modelo	Intensidades das Lâmpadas (mA)	Limite de detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Comprimento de onda λ (nm)
Pb	Perkin Elmer LuminaTM	10	0,71	283,3
Zn	Perkin Elmer LuminaTM	30	0,04	213,9
Cr	Perkin Elmer LuminaTM	25	0,33	357,9
Ni	IntensitronTM	35	1,48	232
Cu	IntensitronTM	35	1,05	324,8
Mn	IntensitronTM	35	0,19	279,5

Tabela 4: Concentrações dos metais na curva analítica

Metal	Concentrações da curva (ppb)
Cobre	4,5; 15,0; 22,5 e 30,0
Níquel	4,0; 16,0; 40,0 e 80,0
Manganês	1,5; 5,0; 7,5 e 10
Cromo	1,5; 5,0; 7,5 e 10
Chumbo	3,0; 12,0; 30,0 e 60,0
Zinco	0,4; 1,8; 4,5 e 9,0

As determinações dos metais feitas no GFAAS foram divididas em dois grupos de acordo com suas temperaturas de pirólise e atomização. No primeiro grupo foram determinados o Cu, Mn e Cr e no segundo grupo Zn, Ni e Pb. Os programas de aquecimento para a determinação dos mesmos estão descritos na Tabela 05.

Tabela 5: Programa de aquecimento para determinação dos dois grupos de metais

Programa de Aquecimento para a determinação dos metais Ni, Zn e Pb					
Etapa	Temperatura (°C)	Tempo de rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Fluxo interno de gás (mL.min ⁻¹)	Leitura do sinal
1	110	1	30	250	não
2	130	15	30	250	não
3	750	10	20	250	não
4	2350	0	5	-	sim
5	2600	1	3	250	não
Programa de Aquecimento para a determinação dos metais Cu, Cr e Mn					
Etapa	Temperatura (°C)	Tempo de rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Fluxo interno de gás (mL.min ⁻¹)	Leitura do sinal
1	110	1	30	250	não
2	130	15	30	250	não
3	1200	10	20	250	não
4	2350	0	5	-	sim
5	2500	1	3	250	não

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os dados de concentração dos metais obtidos foram analisados pelo pacote de softwares Statistica versão 6.1. Aos valores de concentração de metais aplicou-se o teste de normalidade Shapiro-Wilk a fim de verificar a normalidade ou não dos mesmos. Segundo RAZALI (2011) entre os testes de normalidade existentes, este é o mais eficiente para todos os tipos de tamanho e distribuição de valores. O teste mostrou que os dados não seguem uma distribuição normal, ou seja não são robustos o suficiente para um tratamento paramétrico, sendo portanto dados não paramétricos com alta variabilidade e distribuições assimétricas.

Os resultados obtidos foram apresentados em gráficos *box plot*, onde são mostradas as distribuições das concentrações dos metais nas regiões de coleta durante cada período amostral. Neste gráfico estão representados os valores das medianas, das concentrações compreendidas entre o primeiro quartil (25%) e o terceiro quartil (75%), ou seja 50% das medidas intermediárias encontradas, os valores máximos e mínimos não discrepantes, os valores discrepantes e os valores extremos. Foram classificados como valores discrepantes e

extremos, valores que ultrapassaram a distância entre o primeiro e terceiro quartil em 1,5 e 3,0 vezes respectivamente. Os metais que mais se destacaram na apresentação de valores extremos foram Pb e Mn com aproximadamente 7% dos seus dados durante todo o período estudado.

Para os estudos de comparação espacial e sazonal foi aplicado o teste estatístico de Kruskal – Wallis onde se considerou as diferenças significativas para valores ao nível de $p < 0,05$ (CAMPOS, 2000). Este estudo de comparação mostra se há ou não diferença entre as regiões estudadas, porém não indica entre quais regiões há esta diferença. Para a investigação de quais regiões ou grupos diferem entre si, o teste de Kruskal-Wallis foi auxiliado pelo teste de comparações múltiplas para os níveis de valores de p .

Para medir o grau de dependência entre os metais foi realizada a correlação de Spearman (CAMPOS, 2000).

3.6 OBTENÇÃO DOS DADOS METEOROLÓGICOS

Os elementos meteorológicos acompanhados durante os dias das coletas foram temperatura, umidade relativa, velocidade dos ventos e precipitação. Esses dados foram obtidos pela estação meteorológica da UEA, de onde foram selecionados somente os valores obtidos durante as horas de coleta nos respectivos dias de amostragem em cada período. Após realizada essa seleção de dados calculou-se a média de cada variável para cada período de amostragem afim de verificar se houve mudanças significativas de um período para o outro. Para assim justificar possíveis diferenças sazonais, caso existam, entre as regiões estudadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A quantificação dos teores de metais está associada a uma etapa de digestão que resulta na solubilização da espécie de interesse, seja pela completa destruição dos ligantes naturais, ou ainda pela degradação parcial de compostos interferentes. A presença de matéria orgânica dissolvida, por exemplo, pode resultar em interferências na quantificação dos metais quando se emprega espectrometria de absorção atômica (SODRÉ, 2004).

Para garantir a extração dos metais no MP coletado no filtro, sem que houvesse perda de material durante o processo de digestão, se fez necessário realizar alguns testes preliminares para otimizar tal procedimento. Abaixo estão descritos os resultados obtidos a partir dos testes de otimização que corroboraram para a definição da melhor metodologia de digestão.

4.1 TESTES PRELIMINARES A EXTRAÇÃO

4.1.1 Resistividade Térmica dos Filtros

O filtro de teflon, o mesmo utilizado nas amostragens, isento de MP foi submetido à variação de temperatura, com aumento gradativo de aproximadamente 10 °C a cada dez minutos. Após o segundo ciclo de aquecimento (106 °C), o filtro apresentou deformação nas bordas. No último ciclo (150 °C) observou-se deformação total da estrutura do filtro. Na Tabela 6 estão contidas as informações detalhadas do teste de resistividade térmica do filtro de acordo com cada ciclo.

Tabela 6: Ciclo e resultados do estudo de resistividade térmica do filtro de teflon.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Comportamento
95	10	Nenhuma alteração observada
106	10	Pequena deformação superficial
120	10	Leve mudança estrutural superficial acarretando em enrolamento
130	10	Atenuação do comportamento anterior
140	10	Maiores deformações estruturais superficiais como enrugamentos e maior grau de enrolamento do filtro
150	10	Drástica deformação estrutural com total encolhimento

Na Figura 25 abaixo as imagens de como ficou o filtro no decorrer do experimento.

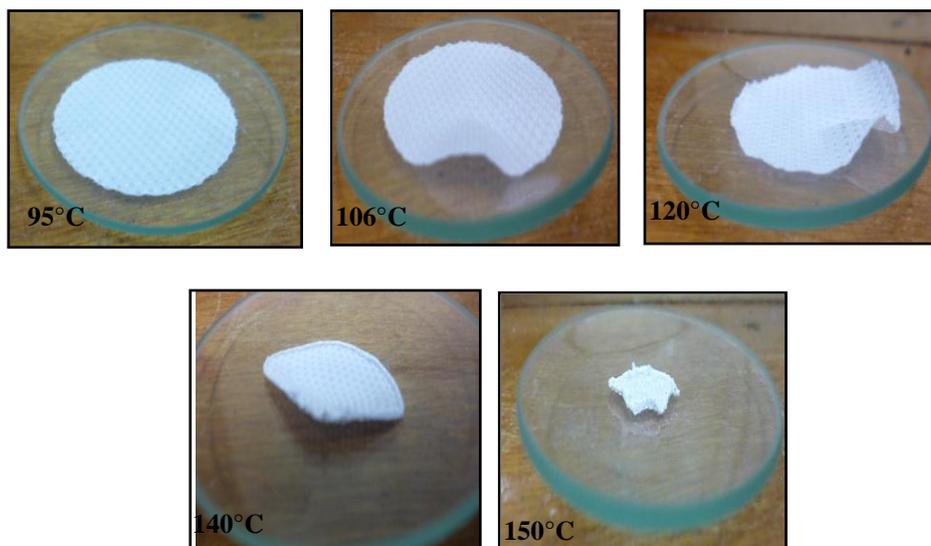


Figura 25: Aspectos dos filtros de teflon após cada ciclo de 10 minutos de aquecimento variando a temperatura

De acordo com as verificações feitas com este procedimento foi possível determinar que a temperatura ideal para a digestão das amostras de material particulado coletado nos filtros de teflon é de 100 °C, pois foi a média da temperatura utilizada entre os dois primeiros ciclos em que o filtro não sofreu deformação significativa.

4.1.2 Solução digestora e tempo de digestão

Depois de estipulada a temperatura foram testadas duas proporções ácidas diferentes a fim de determinar a solução com maior poder de extração de metais para duas amostras iguais. De acordo com o método 1, a proporção foi de 2,5:1 HNO₃/HCl (QUITÉRIO, 2004) e no método 2, a proporção foi de 1:3 HNO₃/HCl (EPA, 1999). As digestões foram feitas durante 15, 25, 35 e 45 minutos, cujos resultados qualitativos para os metais Fe, Cu e Mn são apresentados nas Figuras 26 e 27.

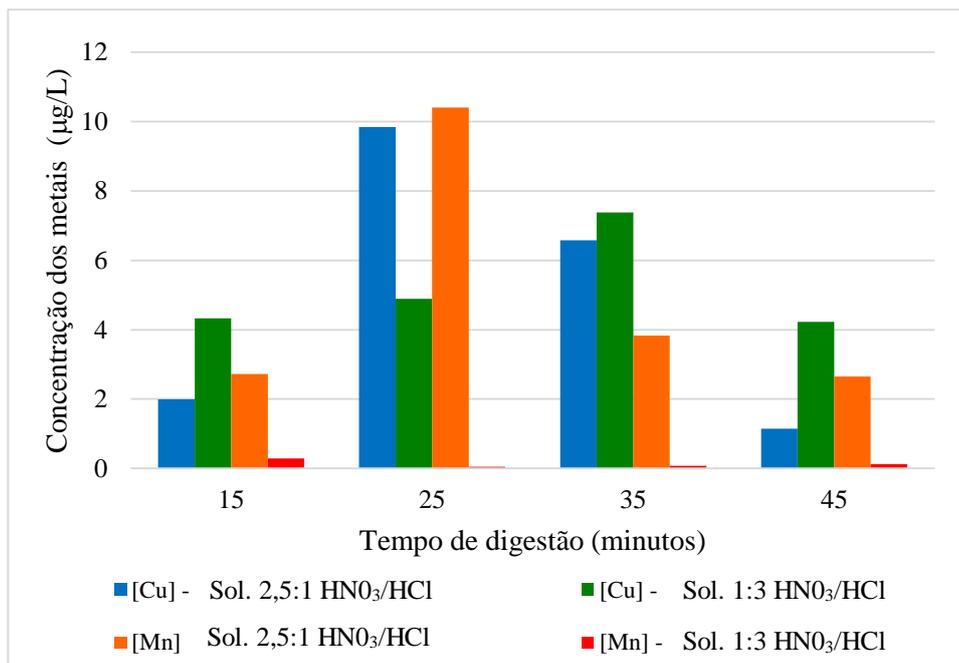


Figura 26: Variação da concentração dos metais Cu e Mn com diferentes proporções ácidas

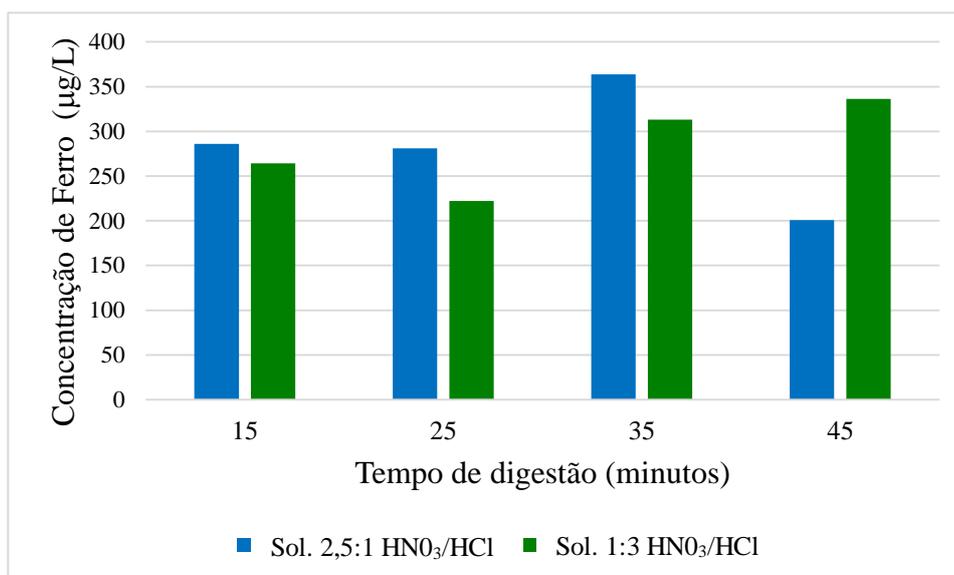


Figura 27: Variação da concentração do metal ferro com diferentes proporções ácidas

Observou-se que as melhores extrações para o Fe e para o Mn foram obtidas pela solução ácida do método 1 (2,5:1 HNO₃/HCl), embora alguns dados tenham mostrado que a solução do método 2 foi mais eficiente para a extração do Cu. Portanto, foi estabelecida como solução ácida para digestão a solução do método 1.

Após a escolha da solução ácida foram feitos os testes para a definição do tempo ideal para digestão. Realizou-se uma nova digestão com a solução ácida selecionada variando apenas o tempo de 15 a 120 minutos (Figuras 28 e 29).

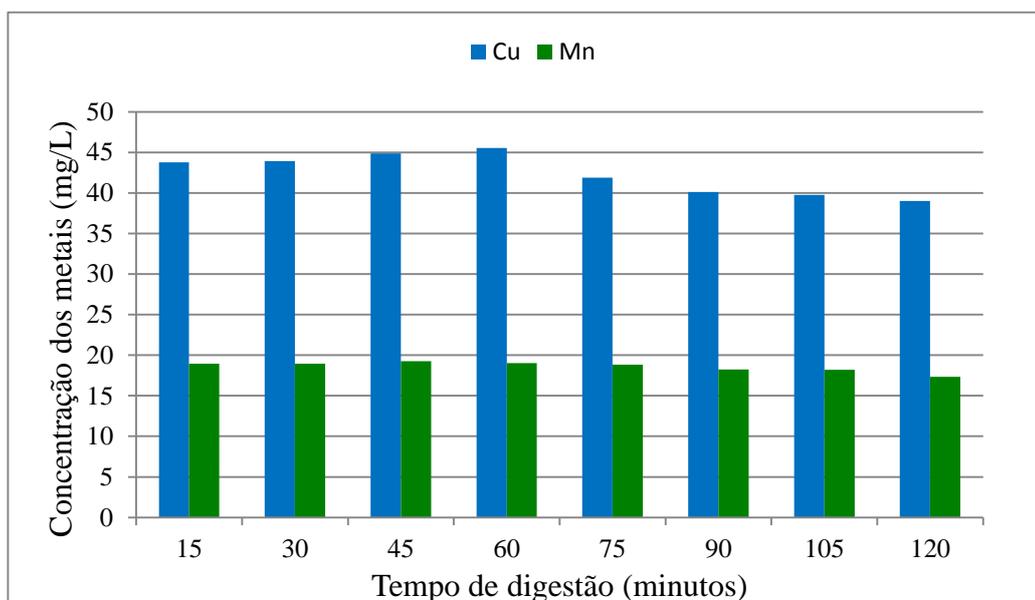


Figura 28: Variação da concentração dos metais Cu e Mn com diferentes tempos de digestão

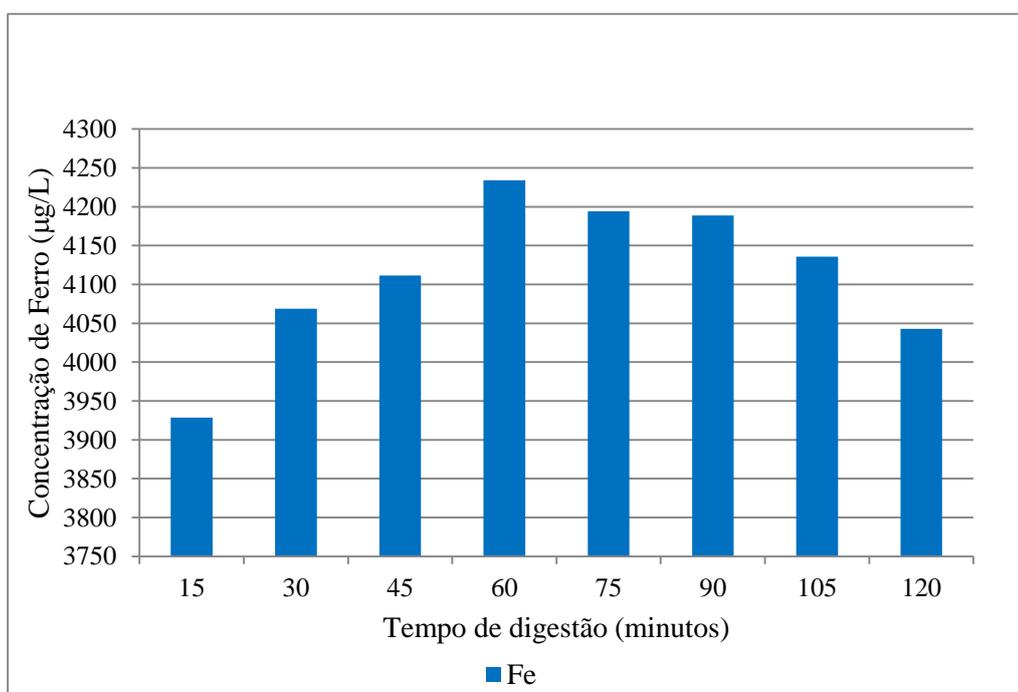


Figura 29: Variação da concentração do metal Fe com diferentes tempos de digestão

Fazendo uma análise dos dados obtidos foi possível inferir que o tempo ideal da digestão é de 60 minutos, quando obteve-se o valor máximo de concentração dos metais, indicando que a extração foi mais efetiva.

4.2 DADOS METEOROLÓGICOS

Os elementos meteorológicos monitorados durante os períodos da coleta de MP foram velocidade dos ventos, temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa do ar. Embora as coletas tenham ocorrido em períodos diferentes do ano, sendo o período chuvoso de fevereiro a abril e o período seco de agosto a outubro, não foram observadas alterações significativa dos parâmetros.

A temperatura média no período chuvoso foi de 28,5 °C e no período seco de 29,0 °C. Os índices de precipitação pluviométrica permaneceram baixos, em torno de 0,08 mm e 0,03 mm no período chuvoso e no período seco, respectivamente. No período amostrado a velocidade do vento predominante foi semelhante nos dois períodos, ficando em 1,11 m.s⁻¹ no período chuvoso e 1,04 m.s⁻¹ no período seco. A umidade relativa do ar foi o parâmetro que apresentou maior diferença, com média de 59% para o período seco e 72% para o período chuvoso.

Tais condições permitem inferir que não houveram alterações significativas dos parâmetros estudados, embora seja atribuído à cidade de Manaus duas estações no ano, seca e chuvosa.

4.3 METAIS NO MATERIAL PARTICULADO

A determinação dos metais Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb e Fe e suas concentrações foi realizada nas amostras de material particulado atmosférico de diferentes regiões na área

urbana de Manaus. Contudo, as concentrações de Cr e Ni se apresentaram em níveis abaixo do limite de detecção (LD) do método ou com pouca abundância nas regiões. O Ni foi encontrado em apenas 22,2% dos dados, mostrando possivelmente a ausência de fontes para esse metal nessas regiões. O Cr ficou abaixo do LD para a região da reserva (*background*), caracterizando a ausência de uma fonte em potencial de Cr, e foi o metal menos abundante nas outras regiões. Segundo a literatura, Cr e Ni têm como possíveis fontes as indústrias de metalização e funilaria, as quais são inexistentes nas regiões da reserva e residencial e pouco comuns nas demais regiões (YADAV, 2006). Portanto, Cr e Ni foram desconsiderados neste estudo e não serão discutidos estatisticamente devido à pequena quantidade de dados.

Os dados de concentração dos demais metais encontrados no material particulado durante os períodos de coleta indicaram os metais Pb, Zn e Fe como sendo os majoritários, independentemente da região e do período de coleta, conforme mostra a Figura 30. O máximo de concentração foi encontrado para o Fe ($865,67 \text{ ng m}^{-3}$) durante o período seco na região veicular, o que pode ser justificado pelo alto teor de Fe no solo da região. A maior parte do solo de Manaus é formada por latosolo amarelo, formados a partir da acumulação de hidratos de ferro e alumínio (FALESI, 1969).

O Fe também pode ter sido emitido para a atmosfera na região veicular pelo desgaste e abrasão dos freios e ressuspensão da poeira de ruas e avenidas (PANT, 2013).

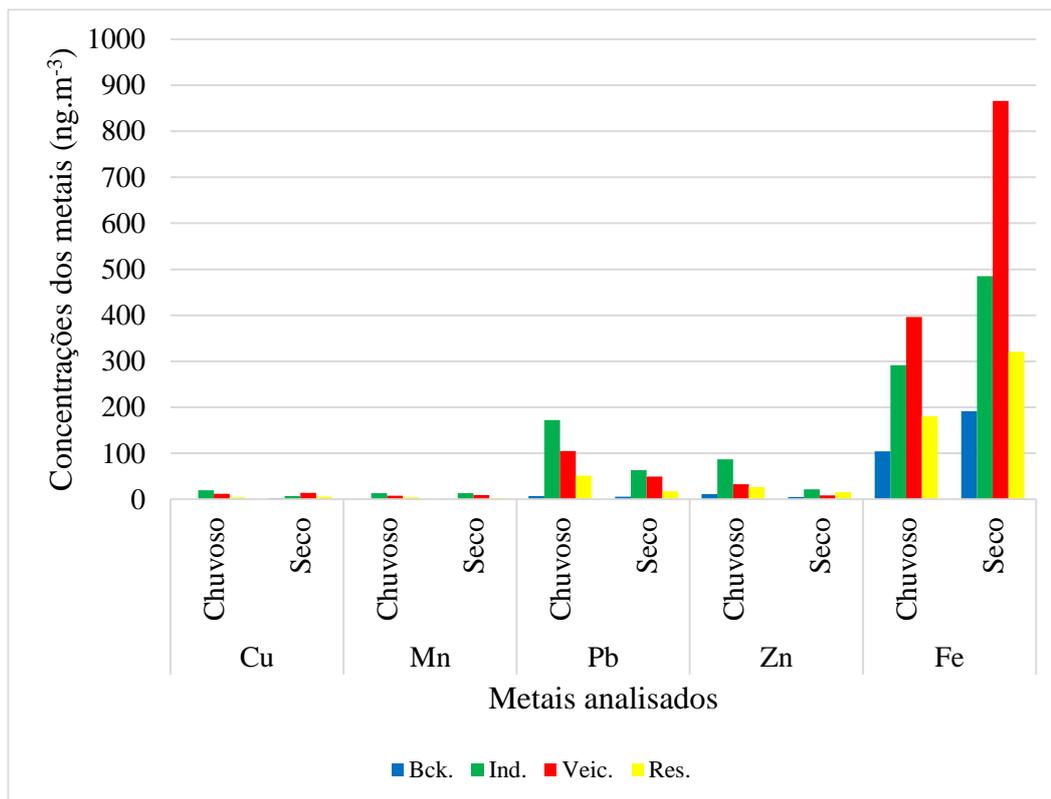


Figura 30: Concentrações dos metais no MP nas regiões de coleta, durante os períodos seco e chuvoso.

Para fazer uma melhor avaliação da ocorrência e distribuição dos metais no MP, os dados de concentração foram submetidos a análise estatística.

O teste estatístico de normalidade Shapiro – Wilk realizado com os dados de concentração de todos os metais mostrou que os dados não seguem uma distribuição normal. Como exemplo, pode-se citar o caso do chumbo, cuja distribuição gráfica dos dados não permitem traçar uma curva gaussiana (Figura 31).

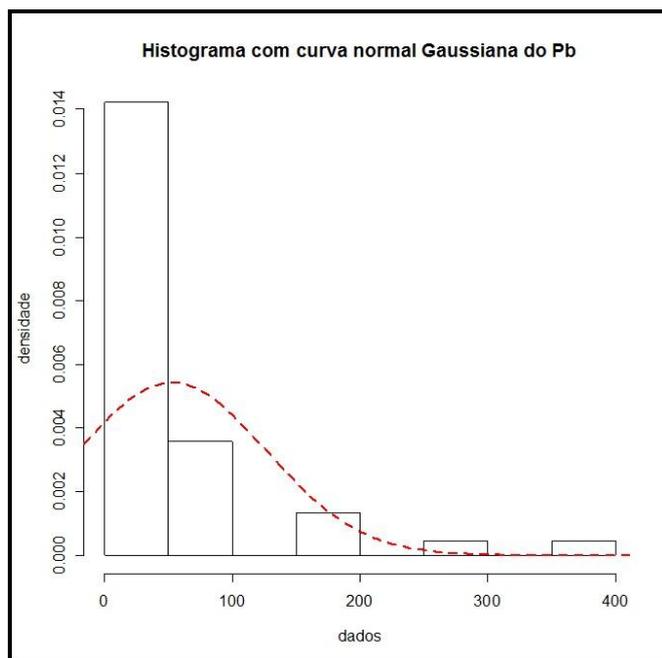


Figura 31: Gráfico de normalidade Shapiro - Wilk para as concentrações do Pb no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco

Portanto, são apresentados na Tabela 7 dados da estatística descritiva para dados não paramétricos dos metais encontrados no MP coletado neste estudo. Observa-se uma grande variabilidade dos níveis de concentração para um mesmo metal. Este fato indica que a composição química do material particulado atmosférico é bastante diversa e possivelmente depende das fontes emissoras características de cada local de coleta.

		Cu		Mn		Pb		Zn		Fe	
		Período Chuvoso	Período Seco								
Bkg.	med.	n.d	2,59	1,16	1,13	7,51	5,54	11,43	4,90	104,55	191,53
	máx.	n.d	9,11	2,27	6,88	17,69	42,11	29,97	35,29	149,46	614,95
	Mín.	n.d	1,64	0,59	0,86	2,94	2,84	5,79	3,05	66,85	105,62
RI	med.	19,99	7,03	13,49	13,75	172,58	63,68	87,25	21,49	291,88	485,00
	máx.	35,32	30,92	118,44	63,15	1777,69	389,54	169,44	97,05	6909,18	1520,08
	mín.	4,34	1,62	5,57	2,43	74,90	10,98	16,37	2,98	155,83	259,82
RV	med.	12,39	14,05	7,97	9,63	105,35	49,69	33,06	8,54	396,42	865,87
	máx.	105,49	43,89	35,66	47,77	262,22	285,91	77,27	86,49	888,53	1169,59
	mín.	7,06	4,26	3,35	5,41	46,89	29,09	4,28	3,88	261,22	571,54
RR	med.	4,47	6,03	4,12	3,07	51,95	17,63	26,87	15,24	180,32	320,58
	máx.	10,77	16,00	8,99	5,47	98,60	28,86	118,98	80,37	327,88	469,92
	mín.	2,29	1,99	1,15	1,86	15,39	12,68	1,84	1,67	87,54	156,74

Tabela 7: Valores de mediana (med.), máximo (máx.) e mínimo (mín.) das concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ dos metais analisados nas amostras de MP coletadas nos períodos seco e chuvoso das regiões da reserva (Bkg), industrial (RI), veicular (RV) e residencial (RR).

Para avaliar a distribuição espacial dos metais Cu, Mn, Pb, Zn e Fe no material particulado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva (*background*), nos períodos distintos, foi aplicado o teste estatístico de Kruskal – Wallis, por meio do qual obteve-se os gráficos tipo *box-plot* para cada metal. Observando as Figuras 32 a 36 é possível identificar os dois períodos de coleta separadamente, período chuvoso e seco. As legendas alfa numéricas auxiliam na visualização e interpretação das diferenças espaciais e sazonais encontradas. As letras correspondem à comparação espacial (entre as regiões no período distinto) e os números correspondem à comparação sazonal (entre as mesmas regiões). Dessa forma, para letras iguais não há diferença estatística significativa entre as regiões durante o período específico e para números iguais não há diferença estatística significativa entre as regiões durante os períodos chuvoso e seco.

Para o metal Cu pode-se inferir que na comparação espacial para o período chuvoso, a região residencial difere das regiões industrial e veicular. A região de reserva (*background*) é similar a todas as outras regiões, em relação aos valores de concentrações encontrados. A presença de fábricas de asfalto e pneus no entorno da reserva (1,0 km e 3,5 km de distância respectivamente), o tráfego de veículos pesados como tratores e a ocorrência de bairros e ocupações indevidas pela população podem ter contribuído para essa similaridade entre essas regiões. Já a diferença entre a região residencial e as regiões industrial e veicular é devido à ausência de fontes características de Cu nessa região durante esse período. Fazendo esta comparação para o período seco, a região da reserva difere das demais regiões em relação às concentrações de Cu (Figura 32). Essa diferença encontrada nesse período pode ser atribuída ao desgaste dos freios dos veículos, a incineração de lixo e aos processos industriais (LOYOLA et al. 2012). Outros trabalhos realizados em regiões com intenso tráfego veicular atribuíram a presença de cobre no material particulado atmosférico devido a essa atividade (LOYOLA, 2012; MOHANRAJ, 2004; MAGALHÃES, 2010).

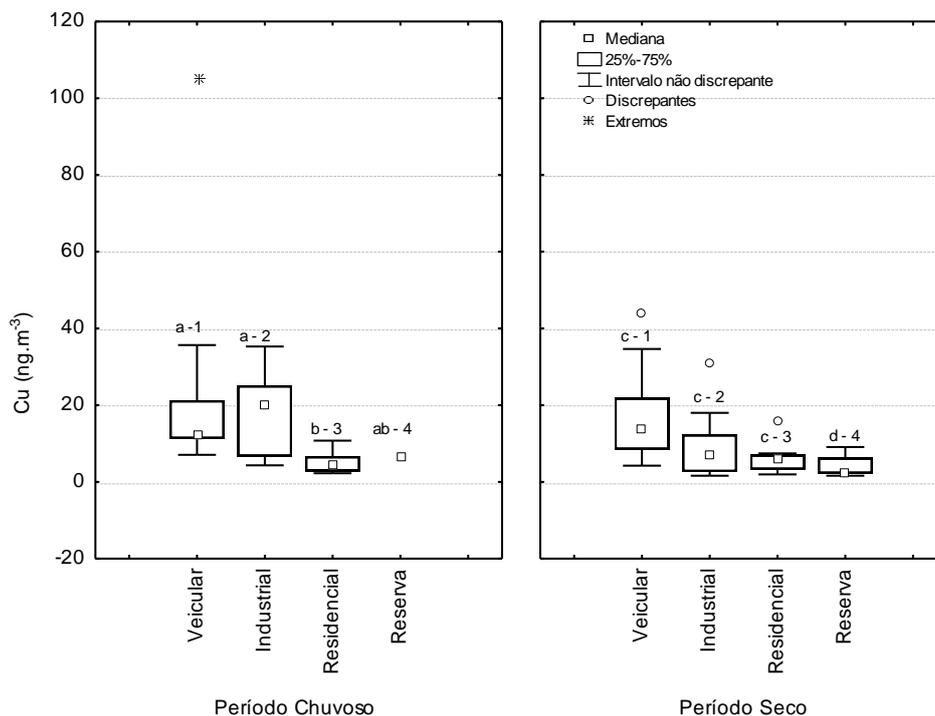


Figura 32: Distribuição das concentrações de Cu no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e da reserva no período chuvoso e período seco. Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco.

Realizando a comparação sazonal entre os grupos distintos não foi possível detectar diferença estatística significativa em relação ao Cu. O mesmo ocorre para os outros metais, como poderá ser observado nas Figuras seguintes (33 a 35) indicando que a influência nas concentrações dos metais no material particulado atmosférico esteve mais relacionada com as fontes de emissão do que com as condições meteorológicas, as quais foram consideradas similares no período seco e chuvoso.

A avaliação da distribuição espacial para o Mn no período chuvoso mostra que a região industrial apresenta diferença significativa quando comparada as regiões residencial e da reserva (Figura 33). Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que o Mn é característico de materiais particulados oriundos de atividades industriais, como siderúrgicas, tais fontes não são comuns nas regiões residencial e da reserva. Outra diferença significativa é entre a

região veicular e da reserva. Embora em menor escala, o Mn também pode ser liberado para o ar pela suspensão de partículas do asfalto das ruas e estradas através da presença de veículos, que é bem menor na região da reserva (CARVALHO, 2013). Essas diferenças espaciais foram mais evidentes no período seco. As regiões veicular e industrial foram similares, devido às fontes características de Mn, e as regiões residencial e da reserva também apresentaram semelhança, devido à ausência de fontes desse metal.

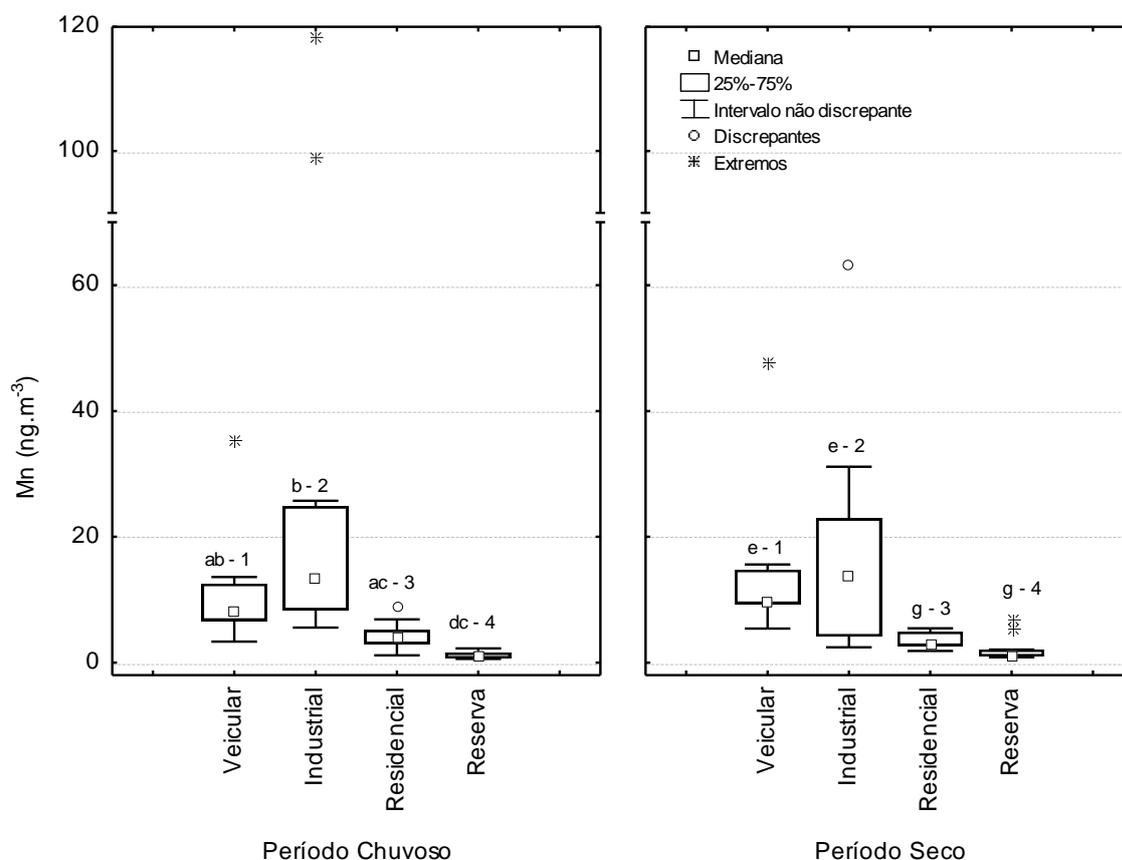


Figura 33: Distribuição das concentrações de Mn no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco; Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco.

O Fe presente no material particulado atmosférico pode ser oriundo de diversas fontes, mas principalmente da ressuspensão do solo e de fontes industriais como siderúrgicas, metalúrgicas, entre outras. Alguns estudos recentes também consideram que a presença de ferro se deve ao desgaste dos freios dos automóveis (LOYOLA, 2012).

No presente estudo a distribuição de Fe na atmosfera da cidade de Manaus apresentou indícios das duas fontes citadas acima. A região veicular difere da reserva e se assemelha à industrial em ambos os períodos estudados, como mostra a Figura 34. Esses dados indicam que a similaridade observada se deve ao tráfego intenso de veículos de pequeno e grande porte nas regiões veicular e industrial. Na região da reserva a ressuspensão do solo foi a fonte determinante de Fe que diferenciou esse local da região veicular. No período seco observa-se também diferença entre a região veicular e a região residencial. Provavelmente o aumento das concentrações de Fe nesse período possibilitou melhor distinção entre essas regiões após o tratamento estatístico dos dados, evidenciando as diferentes fontes de Fe no MP.

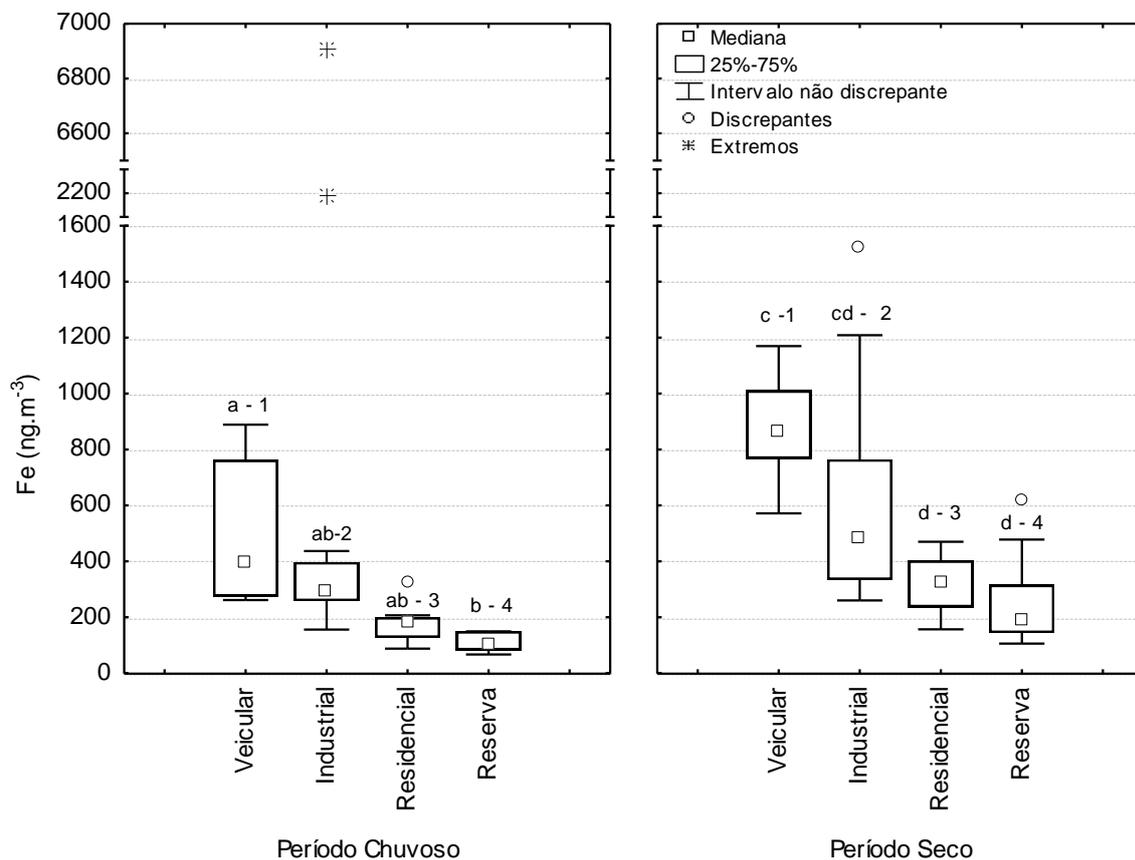


Figura 34: Distribuição das concentrações de Fe no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco. Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco.

O chumbo possui característica toxicológica relevante e por isso constitui um dos grandes problemas ambientais, inclusive como componente da poluição atmosférica. A Figura 35 mostra que as concentrações desse metal encontradas na atmosfera de Manaus, são comparáveis às encontradas na região do centro histórico de Ouro Preto (MAGALHÃES, 2010) e na região metropolitana do Rio de Janeiro, RMRJ, (QUITÉRIO,2005) por possuírem fonte de emissão de MP similares as fontes nas regiões estudadas de Manaus, tais como atividade industriais e intenso tráfego veicular. As concentrações de Pb no MP neste trabalho ($172,58 \text{ ng.m}^{-3}$) apresentaram-se acima das concentrações obtidas nos trabalhos em Ouro preto ($41,7 \text{ ng.m}^{-3}$) e RMRJ ($12,2 \text{ ng.m}^{-3}$).

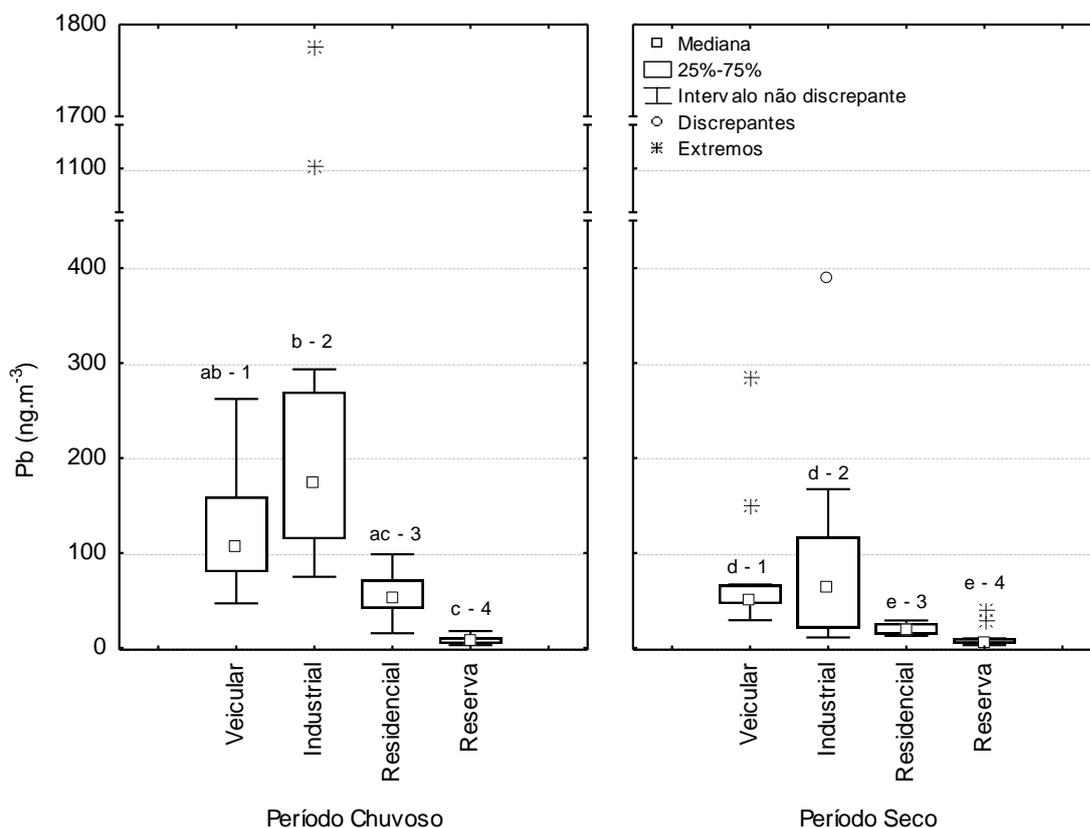


Figura 35: Distribuição das concentrações de Pb no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco. Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco.

Os resultados obtidos após o teste estatístico mostram que a região industrial apresentou as maiores concentrações de Pb no MP e também que essa região é similar à

região veicular. Este fato pode ser explicado pela similaridade das atividades antrópicas existentes nessas regiões que emitem Pb para a atmosfera. Podem-se citar como exemplo, o consumo de combustíveis fósseis em termelétricas e pelo tráfego veicular, uma vez que o Pb pode estar presente na combustão de combustíveis fósseis, especialmente óleo diesel, óleos lubrificantes e catalisadores (YADAV, 2006; MURÁNSZKY et al., 2011; PANT, 2013). Dessa forma, fica evidente a razão para a formação do outro grupo observado na Figura 35, que apresenta similaridade entre as regiões residencial e da reserva em ambos os períodos estudados.

Da mesma forma que o cobre, o zinco também advém de fontes antrópicas, principalmente fontes industriais e veiculares. Contudo, os resultados obtidos não permitiram uma separação expressiva dos dados de concentração de Zn como no caso do Cu. Observando o comportamento espacial do Zn no MP, é possível observar similaridade entre as regiões estudadas nos dois períodos, seco e chuvoso (Figura 36).

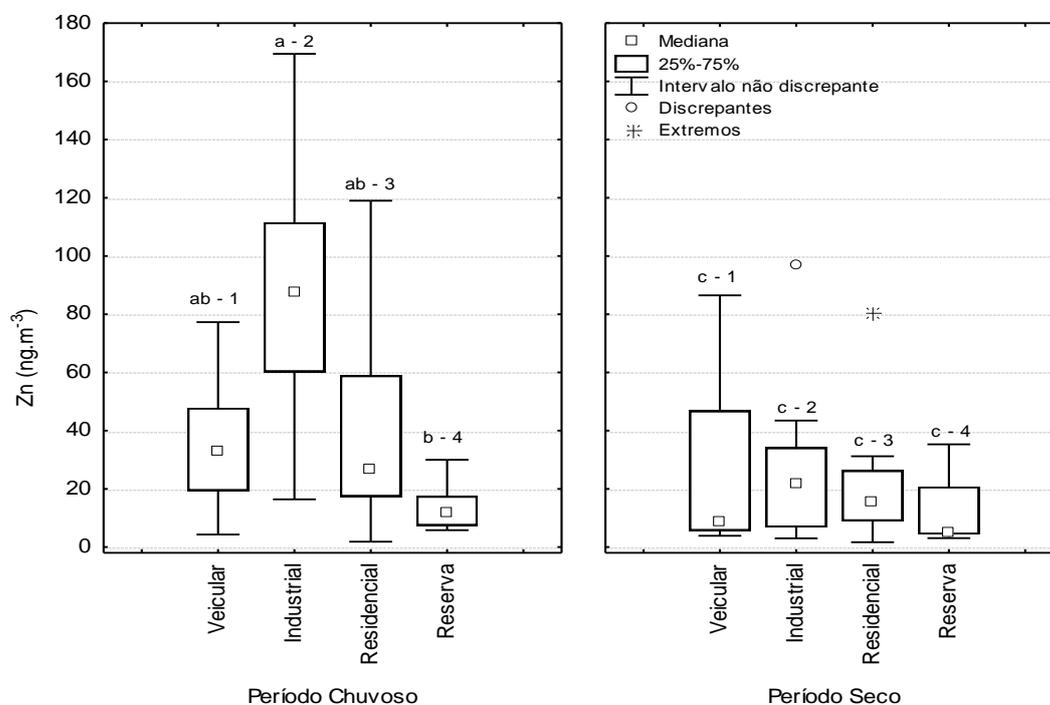


Figura 36: Distribuição das concentrações de Zn no MP coletado nas regiões veicular, industrial, residencial e reserva no período chuvoso e período seco. Para letras iguais não há diferença significativa para o período distinto; para os números iguais não há diferença significativa para regiões iguais nos períodos chuvoso e seco.

Apenas uma distinção entre a região da reserva e a região industrial foi constatada, possivelmente devido a contribuição da ressuspensão do solo contendo o metal na área da reserva. As concentrações do Zn encontradas na região industrial do Rio de Janeiro (QUITERIO, 2005) foram quase dez vezes superiores quando comparadas com a região industrial de Manaus. Enquanto que na RMRJ a concentração ficou em torno de 810 ng.m^{-3} neste trabalho obteve-se a concentração de $87,25 \text{ ng.m}^{-3}$, isso pode ser atribuído ao tipo de atividade industrial no Rio de Janeiro, como fabricação de aço metalúrgico e estrutural, solvente e produção de tintas.

O estudo da presença de metais no MP da atmosfera de Manaus também objetivou a identificação de fontes similares para os metais de uma determinada região. Para isso, os dados foram submetidos à correlação de Spearman, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Os metais que apresentaram maior fator de correlação foram o Mn e o Pb, tanto no período chuvoso ($r = 0,97$) quanto no período seco ($r = 0,98$), demonstrando seu potencial como indicador da qualidade do ar desses locais em termos de metais. O Fe apresentou correlação relativamente forte com Mn e Pb, indicando fontes comuns para esses metais, principalmente no período seco, visto que a correlação mede a dependência entre as variáveis (Tabelas 8 e 9). A dependência entre esses metais e o Fe pode ser explicada ao se observar as fontes em comum desses elementos: desgaste de freios, poeira de rodovias, indústrias de aço e metalurgia, combustão de combustíveis fósseis, lubrificantes e catalisadores (CASTANHO, 2001; FONTENELE et al., 2009; GARCÍA et al., 2009; YADAV, 2006; MURÁNSZKY et al., 2011; PANT, 2013). Estes resultados para Pb, Mn e Fe no MP da cidade de Manaus mostram que possivelmente nas regiões industrial e veicular a emissão de Fe para a atmosfera é proveniente predominantemente de fontes antrópicas, enquanto nas regiões da reserva e residencial há uma maior contribuição do solo para a emissão de Fe para a atmosfera.

Tabela 8: Correlação de Spearman entre os valores de concentração de metais no MP de todas as regiões estudadas no período chuvoso.

	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
Cr	1,000000						
Cu	0,466667	1,000000					
Mn	0,649915	0,756048	1,000000				
Ni	0,214286	0,750000	0,761905	1,000000			
Pb	0,544615	0,671774	0,970991	0,785714	1,000000		
Zn	0,238974	0,063404	0,618199	0,595238	0,669606	1,000000	
Fe	0,444103	0,718354	0,790659	0,523810	0,774538	0,477311	1,000000

Tabela 9: Correlação de Spearman Correlação de Spearman entre os valores de concentração de metais no MP de todas as regiões estudadas no período seco.

	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
Cr	1,000000						
Cu	0,740011	1,000000					
Mn	0,614669	0,667774	1,000000				
Ni	0,636364	0,175758	0,636364	1,000000			
Pb	0,614669	0,649502	0,983663	0,696970	1,000000		
Zn	0,488779	0,612957	0,371640	0,612121	0,372244	1,000000	
Fe	0,713065	0,686087	0,910782	0,600000	0,896265	0,419496	1,000000

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pela determinação de metais presentes no material particulado atmosférico da região urbana da cidade de Manaus apresentaram as maiores concentrações para o Fe, o Zn e o Pb. Dentre esses metais, o Fe foi mais abundante em todas as regiões (industrial, veicular, residencial e *background*).

Os metais Cr e Ni não foram encontrados na região da reserva (*background*) mostrando a ausência de fontes emissoras desses metais nessa região. Nas demais regiões, as concentrações de Cr e Ni foram as menores encontradas e muitas vezes estiveram abaixo do limite de detecção do método. O Zn foi determinado em todas as regiões. Contudo, a ampla faixa de concentração e os picos de concentração observados contribuíram para estabelecer uma similaridade entre as regiões estudadas. Nas regiões residencial e reserva a presença de Fe pode ser atribuída a ressuspensão do solo, justificando a similaridade existentes nessas regiões, e para as regiões industrial e veicular, que também se mostraram semelhantes quanto a concentração desse metal, possivelmente foi devido as atividades industriais e ao tráfego veicular.

Ao analisar a presença de Mn e Pb no material particulado observou-se a formação de dois grupos diferentes formados pelas regiões da reserva - residencial e industrial – veicular, indicando que esses metais podem caracterizar tais grupos e suas fontes na cidade de Manaus. Este fato foi corroborado pelo valor expressivo de correlação de Spearman ($r = 0,98$). Relacionando esses metais com o Fe, também se obteve valores elevados de correlação entre Pb-Fe ($r = 0,89$) e Mn-Fe ($r = 0,90$), demonstrando que o Fe nas regiões industrial – veicular é majoritariamente proveniente das atividades antrópicas comuns para esses metais, sobrepondo-se às possíveis emissões do solo nestes locais. Tal resultado também demonstra

que possivelmente o Fe nas regiões da reserva e residencial, pela ausência dessas fontes nessas regiões, é proveniente majoritariamente do solo.

Em relação à sazonalidade, os dados de concentrações dos metais estudados não mostraram diferença entre o período chuvoso e o período seco, indicando que as condições meteorológicas não apresentaram influência significativa sobre a presença dos metais no material particulado atmosférico de Manaus, durante o período estudado.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com outros estudos relacionados aos metais em material particulado, em áreas semelhantes, mostrou que os valores encontrados na atmosfera de Manaus foram inferiores, principalmente para o Zn.

Considerando que não há regulamentação para os níveis de metais no material particulado atmosférico, exceto para o Pb em órgãos internacionais, este trabalho apresenta dados relevantes para o conhecimento da atmosfera de uma área urbana na Amazônia e poderá contribuir para o estabelecimento de padrões e normas para a melhoria da qualidade do ar da região.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, A. G.; MIGUEL, A. H. **Aerosol chemistry in the urban atmosphere of São Paulo, Brasil.** *Journal of Aerosol Science*, v. 26, nº 1, p. S375-S376, 1995a.
- ALLEN, A. G.; MIGUEL, A. H. **Biomass burning in the Amazon: characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smouldering rainforest and savannah.** *Environmental Science and Technology*, v. 29, p. 486-493, 1995b.
- ANDRÉ, R. G. B.; FILHO, V. P. S.; MOLION, L. C. B.; NOBRE, C. A. **Balço de radiação sobre a floresta amazônica.** *Revista brasileira de meteorologia*, v. 3, p. 269 – 274, 1988.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxic Substance Portal.** Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/index.asp>. Acessado em maio de 2014.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental.** 4ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BAKONYI, S. M. C. DANNI-OLIVEIRA, I. M. MARTINS, L. C. BRAGA, A. L. F. **Poluição atmosférica e doenças respiratórias em crianças na cidade de Curitiba, PR.** *Revista Saúde Pública*, v. 38, nº 5, p. 695-700, 2004
- BERNABÉ, J. M. **Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SW Spain).** *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 6777– 6789, 2005.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução a engenharia ambiental.** 2ª edição, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005
- CAMPOS, G. M. **A escolha do teste mais adequado.** In: *Estatística Prática para Docentes e Pós-Graduandos.* Cap. 14. São Paulo: USP, 2000.

CARVALHO, C. F. **Efeitos neuropsicológicos da exposição ao manganês em crianças.**

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba, 2013.

CARVALHO JÚNIOR, J. A.; LACAVA, P. T. **Emissões em processos de combustão.** São

Paulo: UNESP, 2003.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. **Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study.** Atmospheric Environment, v. 35, nº 29, p. 4889–4902, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de meio ambiente Paulista. **Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo, 2013.** Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acessado em 05 de junho de 2014.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990.** Diário oficial da república federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acessado em 16 de janeiro de 2014.

DAHER, N.; SALIBA, N. A.; SHIHADDEH, S, L.; JAAFAR, M, RIMA BAALBAKI, C. SIOUTAS. Chemical composition of size-resolved particulate matter at nearfreeway and urban background sites in the greater Beirut area. Atmospheric Environment. v. 80, p. 96 e 106, 2013.

DALLAROSA, J.; TEIXEIRA, E. C.; MEIRA, L.; WIEGAND, F. **Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM₁₀ and PM_{2.5} in the urban and rural areas of South Brazil.** Atmospheric Research. v. 89, P. 76–92, 2008.

DENATRAM - Departamento nacional de trânsito. **Relatório de frota nacional em abril de 2014.** Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>. Acessado em 10 de Junho de 2014.

ELBAYOUMI, M., RAMLI, N. A.; YUSOF, N. F. F. M.; MADHOUN, W. A. **Spatial and seasonal variation of particulate matter (PM10 and PM2.5) in Middle Eastern classrooms.** Atmospheric Environment. v. 80 p. 389 – 397, 2013.

ELETRORBRAS AMAZONAS ENERGIA, 2014. Disponível em: <http://www.eletrorbrasamazonas.com/cms/empresa/mercado-de-energia>. Acessado em 10 de outubro de 2014.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **National Ambiente Air Quality Standards**, 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov/air/criteria.html>. Acessado em 10 de Junho de 2014.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Air Monitoring Methods – Inorganic (IO) compendium method. Method IO – 3.2 - **Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy**, 1999. Disponível em <http://www.epa.gov/ttn/amtic/inorg.html>. Acessado em 14 de janeiro de 2013.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Air and radiation**, 2014. Disponível em: <http://www.epa.gov/air/basic.html>. Acessado em 10 de Junho de 2014.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Saúde/Material Particulado**, 2014. Disponível em: <http://www.epa.gov/airquality/particlepollution/health.html>. Acessado em 15 de julho 2014.

FALESI, I. C.; CRUZ, E. S.; PEREIRA, F. B.; LOPES, E.C. **Os solos da área Manaus – Itacoatiara.** Instituto de pesquisa e experimentação agropecuárias do Norte – IPEAN, 1969.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. **Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo.** Química Nova, v. 32, nº 4, p. 839–844, 2009.

FISCH, G.; MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. **Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia.** Acta Amazônica. v. 28, p. 101 – 126, 1998.

GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A.; SOLURI, D. S.; DONAGEMMA, R. A. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brasil. *Atmospheric Environment*. v. 43, p. 2366–2374, 2009.

GOMES, E. P. **Levantamento das principais fontes de emissões atmosféricas na cidade de Manaus**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, 2009. 105 f.

GRAEDEL, T. E., CRUTZEN, P. J. **Atmosphere Climate and Change**. Scientific American Library, New York, 1997.

GTON – Grupo técnico operacional da região norte. Programa mensal de operação dos sistemas isolados. Julho, 2012. Disponível em: www.eletronbras.com/ELB/.../FileDownload. Acessado em 15 outubro de 2014.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Cidades. Disponível em <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/home.php>. Acessado em 22 de Abril de 2014.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Dados da estação automática de Manaus. Disponível http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo.php?QTEwMQ. Acessado em 25 janeiro de 2014.

KEMP, D. D. **Global Environment Issues - A Climatological Approach**. 2ª edição, USA, Routledge, 1994.

KHUZESTANI, R. B.; SOURI, B. **Evaluation of heavy metal contamination hazards in nuisance dust particles, in Kurdistan Province, western Iran**. *Journal of Environmental Sciences*. v. 25, nº 7, p. 1346 – 1354, 2013.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência**. 1ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2009

LIMA, V. F.; MERÇON, F. **Metais pesados no ensino de química.** Química nova na escola. v. 33, nº 4, p. 199 – 205, 2011.

LOYOLA, J. , ARBILLA, G. QITÉRIO, S. L. ESCALEIRA, V. MINHO, A. **Trace metals in the urb aerosol of Rio de Janeiro city.** Journal Brazilian Chemistry Sociate. v. 23, nº 4, 628 – 638, 2012.

MAGALHÃES, L. C.; NALINI, H. A. Jr.; LIMA, A. C; COUTRIM, M. X.; XAVIER, M. **Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em ouro preto, minas gerais.** Química Nova, v. 33, nº 3, 519-523, 2010.

MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. In: **Tempo e clima no Brasil.** Oficina de texto, São Paulo, cap. 13, 2009.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. de P.; LOPES, W. A.; de ANDRADE, J. B. **Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na química da atmosfera.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, nº 5, 2003.

MENDONÇA, R. B. e S. **Estudos de espécies metálicas associadas ao MP₁₀ e MP_{2,5} oriundos de emissões veiculares.** Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013. 148 f.

MIRANDA, R.; TOMAZ, E. **Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil.** Atmospheric Research. v. 87, p. 147–157, 2008.

MOHANRAJ, R. **Heavy metals in airborne particulate matter in Coimbatore.** Environmental Contamination and Toxicology. V.47, 162 – 167, 2004.

MURÁNSZKY, G. et al. **Chemical characterization of PM₁₀ fractions of urban aerosol.** Microchemical Journal, v. 98, nº 1, p. 1–10, 2011.

OLIVEIRA, J. P.; FISCH, G. **Efeito da turbulência na camada limite atmosférica em áreas de floresta e pastagem na Amazônia**. Revista brasileira de meteorologia. v. 15, nº 2, p. 39 – 44, 2000.

OMS - Organización Mundial de la Salud. **Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre**. Ginebra, 2006.

PANT, P.; HARRISON, R. M. **Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review**. Atmospheric Environment, v. 77, p. 78–97, out. 2013.

PELD – **Pesquisas ecológicas de Longa Duração**, 2014. Disponível em: <http://peld.inpa.gov.br/sitios/ducke>. Acessado em 16 de junho de 2014.

PITTS, B. J. F.; PITTS JR., J. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. SanDiego: Academic Press, 2000.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. **Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagos, Minas Gerais**. Química Nova. v. 30, nº 5, p. 1233 – 1239, 2007.

RAZALI, N. M.; WAH, Y. B. **Power comparisons of Shapiro-Wilk , Kolmogorov-Smirnov , Lilliefors and Anderson-Darling tests**. Journal of Statistical Modeling and Analytics, v. 2, nº 1, p. 21–33, 2011.

RIBEIRO, S. K.; COSTA, C. V.; DAVID, E. G.; REAL, M. V.; DÁGOSTO, M. A. **Transporte e Mudanças Climáticas**. 1ª edição, Rio de Janeiro: Mauad Editora Ltda, 2000.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

SEINFELD J. H.; PANDIS, S. **Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change**. New York: John Wiley and Sons, 1998.

SILVA, E. P.; JAMUZZI, G. M.; GADGIL, A.; LEONARD, M. L. **Possibilidade do uso de fontes renováveis de energia em Manaus**. Revista Brasileira de Energia, v. 6, nº 2, 1997.

SILVA, D. X.; BARCELLOS, C.; BACURI, R. **Diagnóstico preliminar da vulnerabilidade e as previsões dos efeitos das mudanças climáticas na saúde pública no município de Manaus**. Relatório preliminar da Fiocruz, 2009.

SODRÉ, F. F. ZAMORA, P. G. P. GRASSI, M. T. **Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre**. Química Nova, v. 27, nº 5, p. 695 -700, 2004.

SORIANO, A.; PALLARÉS, S.; PARDO, F.; VICENTE, A. B.; SANFELIU, T.; BECH, J. **Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area**. Journal of Geochemical Exploration. v. 113, p. 36–44, 2012.

SUFRAMA – Superintendência da Zona Franca de Manaus. **Perfil das empresas com projetos aprovados pela Suframa**. Disponível em: http://www.suframa.gov.br/zfm_ind_perfil.cfm. Acessado em 22 de junho de 2014.

WANG, X. S. **Assessment of heavy metal pollution in Xuzhou urban topsoils by magnetic susceptibility measurements**. Journal of Applied Geophysics. v. 92, p. 76–83, 2013.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Air Quality Guidelines for Europe**. 2ª edição, Copenhagen: WHO regional publications, 2006, p. 1 – 13, cap 6.8.

YADAV, S.; RAJAMANI, V. **Air quality and trace metal chemistry of different size fractions of aerosols in N–NW India—implications for source diversity**. Atmospheric Environment, v. 40, nº 4, p. 698–712, 2006a.

YADAV, S.; RAJAMANI, V. **Air quality and trace metal chemistry of different size fractions of aerosols in N-NW India—implications for source diversity.** Atmospheric Environment, v. 40, n° 4, p. 698–712, 2006.

ZHAO, Y.; ZHAO, C. **Concentration and Distribution Analysis of Heavy Metals in Total Suspended Particulates along Shanghai-Nanjing Expressway.** Procedia Environmental Sciences. v. 13, p. 1405 – 1411