



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS- UFAM**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ERICKSON OLIVEIRA DOS SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES INORGÂNICAS SOLÚVEIS NO  
MATERIAL PARTICULADO TOTAL (MPT) ATMOSFÉRICO DE MANAUS**

**MANAUS**

**2014**

**ERICKSON OLIVEIRA DOS SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES INORGÂNICAS SOLÚVEIS NO  
MATERIAL PARTICULADO TOTAL (MPT) ATMOSFÉRICO DE MANAUS**

Dissertação para atender requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Química do  
Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Amazonas

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

**MANAUS**

**2014**

Erickson Oliveira dos Santos.

Possui graduação em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal do Amazonas- IFAM.

Ficha Catalográfica.

Santos, Erickson Oliveira

Caracterização de espécies inorgânicas solúveis no material particulado total (MPT) atmosférico de Manaus/ Erickson Oliveira dos Santos; 2014.

91f.:il.color; 30 cm

Orientadora: Dra Cristine de Mello Dias Machado

Dissertação (Mestrado em Química- Analítica) - Universidade Federal do Amazonas.

1.Material particulado total atmosférico. 2. Íons solúveis 3. Distribuição espaço-temporal. 4. Manaus. I. Machado, Cristine de Mello Dias. II. Universidade Federal do Amazonas. III. Título.

## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha linda esposa

Ana Claudia Oliveira, meu grande amor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por ter ajudado até aqui, pois sem ele não sou nada, e nada sei, e nada posso sem sua autorização.

Agradeço a minha querida esposa Ana Claudia que, ao iniciar o mestrado, éramos apenas namorados, e hoje termino esta conquista casado com essa linda mulher, que teve a devida paciência nas horas que tive que me ausentar, principalmente por ter suportado minha ausência por aproximadamente dois meses em missão de estudo, e por me motivar a continuar nas horas em que pensei em desistir.

Agradeço a minha mãe Maria de Fátima por ter superado a vida árdua e difícil e ter me criado, me dando uma ótima educação, e me ajudando em mais essa conquista.

Agradeço ao meu querido irmão e amigo Fábio Henrique, a Elaine Cardoso (Esposa) e aos seus lindos filhos, Henrique e Laura.

Ao meu Pai José Raimundo que apesar da distância creio que ele sempre torce pela minha vitória.

A orientadora Cristine Machado por ter me ajudado a conseguir essa grande conquista, sem sua ajuda seria muito mais difícil.

Aos Pais de minha esposa Francisco Narcélio e Deusa Oliveira, irmãs Ana Paula e André (cunhado), Ana Célia e Bruno (cunhado), e seu ao lindo sobrinho Bruno Lucas.

Aos participantes do grupo de pesquisa GEQUAM, a Marilize por ter me ajudado nas muitas amostragens realizadas, a Karenn pela sua curiosidade em estatística que ajudou a iniciar o tratamento estatístico deste trabalho, e aos outros colegas por me ajudarem a sorrir, Emanuelle, Julie e José.

Ao Laboratório Lab-Air, onde me receberam com grande carinho, em especial ao Prof Dr. Ricardo Godoi, sua esposa Prof Dra Ana Flavia Godoi, e a Cybelli, que ajudou-me nas diversas análises cromatográficas, e não podendo esquecer do grande grupo de pesquisa deste laboratório composto por: Guilherme Borillo, Fernando Weronka, Gabriela Polezer, Anderson Grasel, Sérgio Gonçalves Jr., Flavia Crozeta, Priscila Kurzlop, Thiago Silva, Kelvin Blac, Isabela Carneiro.

Agradeço ao Prof Dr. Rodrigo Augusto de Souza, pois Deus o enviou na hora certa para que as análises do trabalho fossem realizadas. Minha gratidão.

Ao INPA, FUCAPI, e UFAM por cederem seu espaço para que esse mestrado fosse realizado.

A FAPEAM por fornecer recurso para a missão de estudo em Curitiba-PR.

Ao CNPq por financiar o projeto do qual este trabalho fez parte.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Material particulado atmosférico total.....	19
3.1.1 Granulometria do material particulado atmosférico.....	20
3.1.2 Propriedades físicas e composição química do material particulado atmosférico.....	22
3.1.3 Efeitos do material particulado atmosférico.....	27
3.2 Considerações sobre a cidade de Manaus.....	28
3.2.1 População.....	30
3.2.2 Frota Veicular.....	32
3.2.3 Pólo Industrial de Manaus.....	34
3.2.4 Clima de Manaus.....	35
3.3 Determinação de íons por cromatografia líquida.....	36
4. METODOLOGIA.....	40
4.1 Amostragem de material particulado atmosférico.....	40
4.1.1 Locais de coleta em Manaus.....	40
4.1.2 Período de amostragem.....	55
4.1.3 Coleta de material particulado atmosférico e armazenamento das amostras.....	55
4.2 Determinações dos íons inorgânicos.....	58

4.3 Parâmetros meteorológicos.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.2 Avaliação estatística dos dados .....	68
5.3 Caracterização e quantificação dos íons $K^+$ e $Ca^{2+}$ no material particulado atmosférico de Manaus.....	72
5.4 Caracterização e quantificação dos íons $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $Mg^{2+}$ e $NH_4^+$ no material particulado atmosférico de Manaus .....	76
6. CONCLUSÃO.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Classificação granulométrica do material particulado atmosférico suspenso. ....	21
<b>Figura 2</b> - Alcance das partículas atmosféricas de diferentes tamanhos no trato respiratório. .....	27
<b>Figura 3</b> - Território demográfico da cidade de Manaus e concentração da área urbana da cidade em destaque vermelho. ....	29
<b>Figura 4</b> - Distribuição demográfica do Estado do Amazonas. ....	30
<b>Figura 5</b> - Zonas administrativas e bairros da cidade de Manaus.....	31
<b>Figura 6</b> - Frota veicular da cidade de Manaus de dezembro de 2004 até abril de 2014. ....	33
<b>Figura 7</b> - Tipo de veículos na cidade de Manaus até abril 2014. ....	33
<b>Figura 8</b> - Tipo de combustível utilizado pelos veículos de Manaus cadastrados no DENATRAN. ....	34
<b>Figura 9</b> - Normais Climatológicas de umidade relativa do ar e precipitação úmida da cidade de Manaus.....	36
<b>Figura 10</b> - Mecanismo de funcionamento de um cromatógrafo líquido de íons.....	39
<b>Figura 11</b> - Localização dos pontos de coleta de MPT na área urbana da cidade de Manaus: 1 - Background (I-BG), 2 - Área Verde (I-AV), 3 - Industrial (I-IN), e 4 - Veicular (I-VE). ....	42
<b>Figura 12</b> - Ponto de coleta na Reserva Florestal Adolpho Ducke. a) Região de coleta próxima a rodovia AM-010, b) local de amostragem na reserva florestal Adolpho Ducke. ....	44
<b>Figura 13</b> – a) Localização do amostrador no corredor de acesso aos laboratórios e auditórios na Reserva Florestal Adolpho Ducke. b) detalhe do amostrador no local. ....	45
<b>Figura 14</b> - Ponto denominado área verde situado na zona urbana de Manaus. a) Ponto de amostragem e seu entorno. b) local de coleta no campus da UFAM. ....	47
<b>Figura 15</b> - Localização do amostrador na Universidade Federal do Amazonas. ....	48

<b>Figura 16</b> - Ponto de coleta na região Industrial. a) Ponto amostragem e seu entorno. b) Local de amostragem no ponto industrial.....	50
<b>Figura 17</b> – a) Localização do amostrador na área industrial. b) Detalhe da posição do amostrador. ....	51
<b>Figura 18</b> – a) Ponto com característica veicular próximo ao complexo viário Gilberto Mestrinho e seu entorno. b) Local de amostragem no INPA. ....	53
<b>Figura 19</b> – a) Localização do amostrador na área veicular. b) posicionamento do amostrador. ....	54
<b>Figura 20</b> - Sistema de amostragem ativa de MPT constituído de uma bomba a vácuo e um totalizador de vazão. ....	56
<b>Figura 21</b> - Monitor de partículas tipo holder de poliestireno com diâmetro de 37 mm.....	57
<b>Figura 22</b> - Armazenamento das amostras de material particulado atmosférico acondicionados em sacos plásticos herméticos. ....	57
<b>Figura 23</b> - a) Extração dos íons das amostras de MPT em ultrassom. b) Membrana filtrante de 0,22 µm.....	59
<b>Figura 24</b> - Cromatograma de ânions do padrão misto de 2 ppm com seus respectivos tempos de retenção.....	61
<b>Figura 25</b> - Cromatograma de cátions do padrão misto de 2 ppm, com seus respectivos tempos de retenção.....	61
<b>Figura 26</b> - Precipitação acumulada mensal (mm) na cidade de Manaus no ano de 2013 e normal climatológica no período entre 1961 e 1990. ....	64
<b>Figura 27</b> - Precipitação úmida nos dias de coletas de material particulado atmosférico em Manaus no período entre dezembro de 2012 até agosto de 2013.....	65
<b>Figura 28</b> - Precipitação úmida nos dias de coleta de material particulado atmosférico na região de background, no período entre janeiro e agosto de 2013. ....	67

<b>Figura 29</b> - Diagrama de caixa ou boxplot dos íons $K^+$ e $Ca^{2+}$ obtidos em todo o período coleta do material particulado atmosférico de Manaus demonstrando a não normalidade dos dados. .....	70
<b>Figura 30</b> - Diagrama de caixa ou boxplot dos íons $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $NH_4^+$ e $Mg^{2+}$ , obtidos em todo o período de coleta do material particulado atmosférico de Manaus, apresentando uma distribuição normal ou paramétrica. ....	70
<b>Figura 31</b> - Histograma e gráfico de resíduos do íon $K^+$ no período chuvoso apresentando uma distribuição não normal ou não-paramétrica. ....	71
<b>Figura 32</b> - Histograma e gráfico de resíduos do íon $NH_4^+$ no período seco, representando a normalidade dos dados. ....	71
<b>Figura 33</b> - Análise hierarquia de cluster (AHC) para as concentrações de $NH_4^+$ , realizada por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco. ....	82
<b>Figura 34</b> - Análise de cluster (AHC) para as concentrações de $Mg^{2+}$ , por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco. ....	83
<b>Figura 35</b> - Análise de cluster (AHC) para as concentrações de $NO_3^-$ , por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco. ....	84
<b>Figura 36</b> - Análise de cluster (AHC) para as concentrações de $SO_4^{2-}$ , por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco. ....	85

## LISTAS DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Fontes predominantes e composição química de partículas atmosféricas nas modas fina e grossa. ....	24
<b>Tabela 2</b> – Intervalos de concentração, limite de detecção e valores $R^2$ das curvas analíticas dos íons: lítio ( $Li^+$ ), amônio ( $NH_4^+$ ), potássio ( $K^+$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), fluoreto ( $F^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), brometo ( $Br^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ) e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ). ....	60
<b>Tabela 3</b> - Dados meteorológicos nos dias de coleta de material particulado atmosférico em Manaus, no período chuvoso e no período seco, entre dezembro de 2012 e agosto de 2013. .	64
<b>Tabela 4</b> – Dados meteorológicos nos dias de coleta de material particulado atmosférico no ponto background no período chuvoso e no período seco, entre janeiro e agosto de 2013. ....	66
<b>Tabela 5</b> - Valores de concentração mediana, máximo e mínimo ( $\mu g m^{-3}$ ) dos íons $K^+$ e $Ca^{2+}$ no material particulado atmosférico nas regiões I-BG (background), I-AV (área verde), I-VE (área veicular) e I-IN (área industrial) da cidade de Manaus nos períodos seco e chuvoso. ....	73
<b>Tabela 6</b> - Matriz de comparações múltiplas elaborada a partir dos dados do teste de Kruskal-Wallis das concentrações de $K^+$ e $Ca^{2+}$ no material particulado atmosférico em cada região de coleta, destacado as diferenças encontradas para o período chuvoso. ....	74
<b>Tabela 7</b> - Matriz de comparações múltiplas elaborada a partir dos dados do teste de Kruskal-Wallis das concentrações de $K^+$ e $Ca^{2+}$ no material particulado atmosférico em cada região de coleta, destacado as diferenças encontradas para o período seco. ....	74
<b>Tabela 8</b> - Matriz de comparações múltiplas elaborada a partir dos dados do teste de Kruskal-Wallis dos íons $K^+$ e $Ca^{2+}$ , destacado a diferenças entre os locais e entre o período chuvoso e o período seco. ....	75
<b>Tabela 9</b> - Valores de concentração média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo em $\mu g m^{-3}$ dos íons $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ , $NO_3^-$ e $SO_4^{2-}$ presentes no material particulado atmosférico no I-BG	

(background), I-AV (área verde), I-VE (área veicular) e I-IN (área industrial) localizados na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco..... 77

**Tabela 10** - Concentrações dos íons ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) presentes no material particulado atmosférico na cidade de Manaus e em outros centros urbanos do Brasil e do Mundo..... 79

**Tabela 11** - Correlação de Pearson entre os íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes no material particulado atmosférico de Manaus no período chuvoso. .... 81

**Tabela 12** - Correlação de Pearson entre os íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes no material particulado atmosférico de Manaus no período seco..... 81

## RESUMO

A cidade de Manaus teve crescimento acentuado nas últimas décadas devido principalmente ao setor secundário, em função das indústrias, ao turismo e, levando ao aumento da construção civil e da frota veicular. Como consequência, há o aumento da geração de poluentes, dentre os quais se destaca-se o material particulado total (MPT) para a atmosfera. A presença de MPT na atmosfera está relacionada principalmente à ressuspensão do solo, emissões industriais e veiculares ou à reações na atmosfera, a partir de gases como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , liberados pela queima de combustíveis fósseis. A proposta deste trabalho é quantificar as espécies solúveis inorgânicas, em especial os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , presentes no material particulado total atmosférico coletado em quatro pontos da cidade de Manaus, com características industrial, veicular, área verde urbana e o *background*, local com menor interferência humana. A amostragem ativa foi realizada com vazão média de  $19,5 \pm 2,5 \text{ L min}^{-1}$  semanalmente durante 8 horas diárias. A coleta foi feita no período chuvoso (entre dezembro de 2012 e março de 2013) e no período seco (entre junho e agosto de 2013). Os íons foram determinados por cromatografia iônica com detecção condutimétrica. Dentre todos os íons estudados, os que se destacaram foram  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ . Os íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram caracterizados como oriundos de queima de combustível fóssil e o  $\text{K}^+$  como indicador de queimadas, prática comum na região metropolitana. Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram provenientes de ressuspensão do solo e da construção civil. Ao se comparar os íons determinados nos períodos de coleta chuvoso e seco, verificou-se estatisticamente que houve diferença entre os dois períodos, sendo o período mais seco com maiores concentrações das espécies avaliadas.

Palavras Chaves: Material particulado atmosférico total, íons solúveis, distribuição espaço-temporal, Manaus.

## ABSTRACT

The city of Manaus has been growth in recent decades mainly due to the secondary sector because of industries, as well as the tourism, leading increasing construction and the vehicle fleet. Consequently, there were an increase of pollutant generation, especially the emission of the total particulate matter (TPM) to the atmosphere. The TPM in the atmosphere is mainly related to resuspension of soil, industrial and vehicular emissions, or to reactions in the atmosphere with gases released by burning fossil fuels, such as NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>. The purpose of this study is to quantify the soluble inorganic species, especially the ions Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, in the total particulate matter collected in four locations of Manaus city, with different characteristics: industrial, vehicular, green urban area and the *background*, a location with a minimum human interference. The active sampling was performed with average flow of  $19,5 \pm 2,5 \text{ L min}^{-1}$  weekly for 8 hours. Samples were collected in the rainy season (between December 2012 and March 2013) and in the dry season (June-August 2013), The ions were determined by ion chromatography with conductometric detection. Among all ions studied, those that stood out were NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were characterized as derived from fossil fuel burning and K<sup>+</sup> as an indicator of biomass burning, a common practice in the metropolitan area. Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> were considered as a result of resuspension of soil and construction. Comparing the ions determined in the wet and dry period, it was found that there was statistically difference between the two periods, with the higher concentrations of ions in the driest period.

Key words: total atmospheric particulate matter, soluble ions, spacial and temporal distribution, Manaus.

## 1. INTRODUÇÃO

A região amazônica é atualmente centro de pesquisas de diversas áreas voltadas para o estudo e descobertas de novas espécies de animais e plantas devido à biodiversidade e as peculiaridades do ambiente. Como exemplo, pode-se citar alguns rios com águas escuras que apresentam valores de pH natural abaixo de 6,0, valor estipulado pelo CONAMA na Resolução nº 357/2005 (ANTÔNIA et al., 2009). A atmosfera da região também tem suas particularidades. Cerca de 60 a 80% de partículas naturais de aerossóis na Amazônia atuam como núcleo de condensação de nuvem atuando na produção de chuva atuando na reciclagem do vapor de água da própria região e outras áreas do país. Outro exemplo é a emissão de compostos orgânicos voláteis (COV), como terpenos, para a atmosfera através de processos fisiológicos das plantas. Estima-se que as emissões de COV pela vegetação amazônica são comparáveis ou excedem as emissões de aerossóis de fontes antropogênicas, em escala regional e global (TAVARES, 2012).

Os aerossóis também são chamados de material particulado atmosférico e tem sido matriz de pesquisas em todo mundo devido aos efeitos que causam ao ambiente e à saúde. A correlação entre a poluição por partículas atmosféricas e os casos de internações é feita geralmente utilizando a quantidade de partículas dispersas na atmosfera. Considera-se principalmente as partículas com diâmetro inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ , conhecidas como  $\text{PM}_{2,5}$ , pelo fato de essas partículas alcançarem os alvéolos pulmonares dificultando a respiração.

O estudo das partículas presentes na atmosfera é baseado fundamentalmente na sua composição química, na vegetação, condições climáticas e nas variáveis ambientais como temperatura, umidade, radiação solar, precipitação, velocidade e direção do vento. As fontes de material particulado contribuem para modificar constantemente a quantidade e a composição química dessas partículas. Assim, a compreensão dos mecanismos atuantes na atmosfera



depende, portanto, da interpretação dos dados de todas essas variáveis para auxiliar na compreensão da química da atmosfera de uma determinada região.

Na Amazônia os estudos sobre a atmosfera são centrados nas áreas de floresta, buscando entender desde a ciclagem de nutrientes e de substâncias fundamentais para a manutenção daquele ambiente, quanto os efeitos das atividades humanas na região. Na cidade de Manaus os estudos sobre a poluição atmosférica são escassos, principalmente em relação ao material particulado atmosférico e sua composição química. Este trabalho propôs fazer uma análise espaço temporal, caracterizando quimicamente os íons solúveis em água presentes no material particulado atmosférico, com o intuito de verificar as principais fontes desses íons. Os resultados obtidos compõem uma base de dados para pesquisas futuras e podem auxiliar na elaboração de normas e leis para evitar ou minimizar a poluição atmosférica.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Determinar e quantificar as espécies inorgânicas solúveis ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) presentes no material particulado atmosférico de Manaus.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar e quantificar quimicamente por cromatografia de íons o material particulado dos locais de coleta;
- Correlacionar os íons inorgânicos solúveis do material particulado com dados meteorológicos;
- Inferir sobre as principais fontes dos íons inorgânicos no material particulado nas regiões de coleta.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Material particulado atmosférico total.

O material particulado (MP) atmosférico é conhecido como uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas (aerossóis) em suspensão no ar, com tamanho na faixa entre poucos nanômetros até aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Essa faixa de tamanho compreende as partículas desde núcleos constituídos por poucas moléculas agrupadas até gotículas de nuvens e partículas provenientes da litosfera, hidrosfera e biosfera. Essas partículas podem ser emitidas diretamente de suas fontes ou formadas por reações químicas na atmosfera constituindo, respectivamente, as partículas primárias e secundárias (LENZI; FAVERO, 2009 e SOUZA et al., 2010).

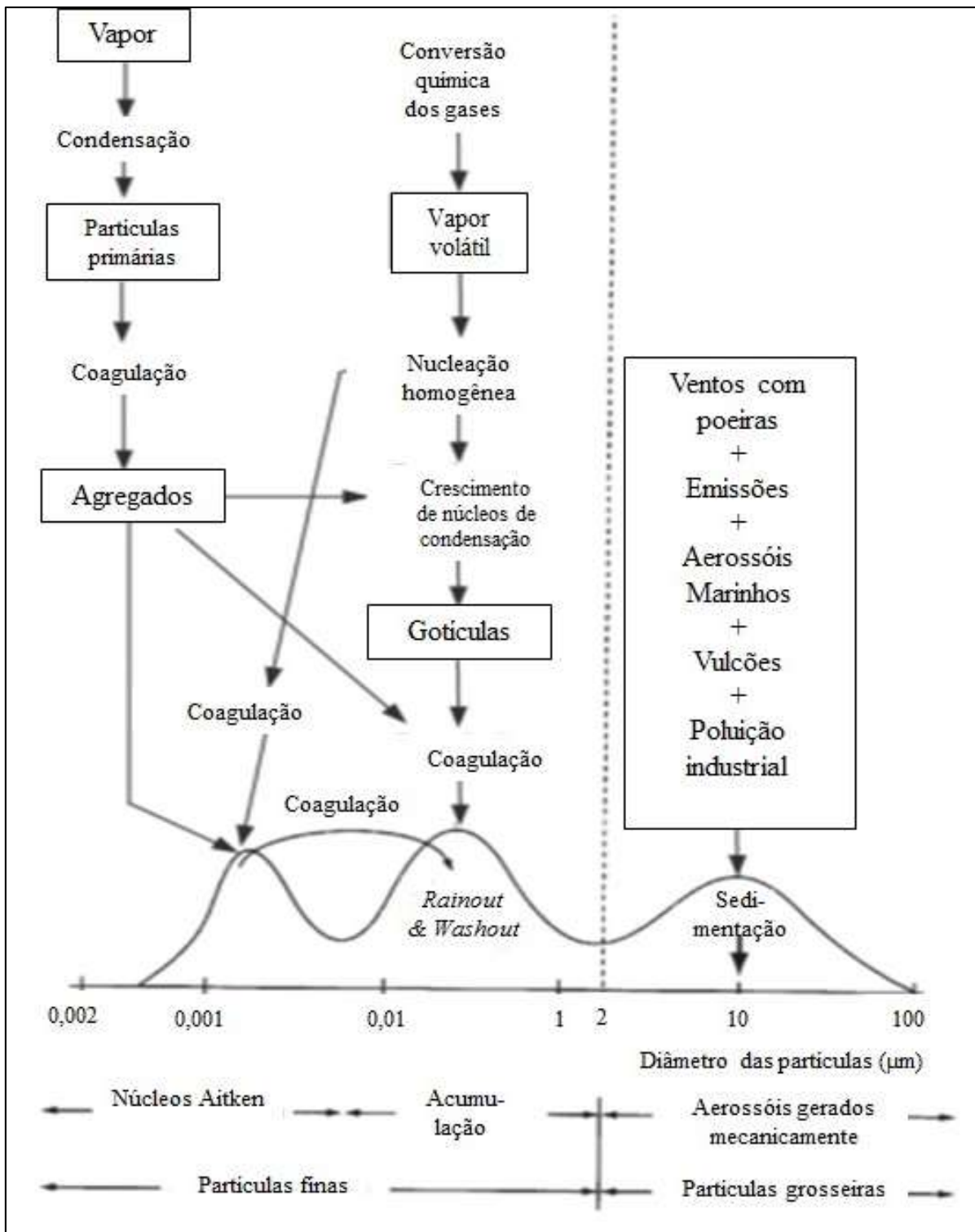
As partículas suspensas no ar podem ser provenientes de fontes naturais ou antrópicas. As principais fontes naturais de partículas são a suspensão do solo devido a ação do vento, *spray* marinhos, plantas e vulcões (RAES et al., 2000). Dentre as fontes antrópicas pode-se citar a queima de combustíveis fósseis, os processos industriais, a construção civil, as queimadas e incêndios florestais e os aterros. Em decorrência da fonte e do processo de formação, essas partículas se diferenciam tanto em relação à composição química quanto em distribuição de tamanho (QUEROL et al., 2001).

O crescente desenvolvimento das indústrias e o aumento da população e da frota veicular das cidades resultaram em aumento das emissões de partículas para a atmosfera, bem como de poluentes atmosféricos gasosos primários, tais como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , e  $\text{NO}_x$ . Esses poluentes podem ser convertidos em  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  por processos de conversão gás-partícula ou ser incorporados às partículas já existentes na atmosfera, modificando sua composição e propriedades químicas (TALEBI; ABEDI, 2005).

### 3.1.1 Granulometria do material particulado atmosférico

As partículas que estão suspensas em uma dada massa de ar não são todas do mesmo tamanho e formato e nem todas têm a mesma composição química. As menores partículas são de cerca de nanopartículas  $0,002 \mu\text{m}$  em tamanho. Em contraste, o tamanho de uma molécula gasosa típica é  $0,0001$  a  $0,001 \mu\text{m}$ . O limite superior de tamanho das partículas suspensas corresponde a cerca de  $100 \mu\text{m}$ . Partículas maiores tem deposição rápida na superfície e não são consideradas suspensas (BAIRD; CANN, 2011).

O material particulado atmosférico é dividido em duas modas quanto ao seu tamanho como pode ser observado na Figura 1. A moda fina, com partículas de diâmetro menor ou igual a  $2,5 \mu\text{m}$ , é subdividida em: (1) faixa de nucleação - partículas entre  $0,002 \mu\text{m}$  e  $0,2 \mu\text{m}$ , fase onde ocorre o processo de transformação de gás em partículas; (2) faixa de acumulação - partículas entre  $0,2$  e  $2,5 \mu\text{m}$ , faixa de baixa condensação e coagulação das partículas da faixa de nucleação. A moda grossa é caracterizada por partículas com diâmetro superior a  $2,5 \mu\text{m}$ , resultante dos mecanismos na superfície terrestre como ventos, *spray* marinho e emissões industriais (ALVES, 2005 e REBELATTO, 2005).



Fonte: adaptado de FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000.

**Figura 1-** Classificação granulométrica do material particulado atmosférico suspenso.

### 3.1.2 Propriedades físicas e composição química do material particulado atmosférico

As propriedades físicas e químicas do material particulado atmosférico dependem das fontes de emissão, dos elementos meteorológicos e da localização geográfica. Os elementos meteorológicos (umidade, radiação solar, temperatura, precipitação úmida e velocidade e direção dos ventos) influenciam tanto na concentração de partículas quanto na formação de novas partículas secundárias. Em condições climáticas em que há estagnação da atmosfera, como baixa velocidade do vento, pressão atmosférica e altura da camada limite baixas, estabilidade da estrutura da camada da atmosfera e difusão horizontal e vertical lenta, a dispersão de poluentes é minimizada favorecendo o acúmulo e possível formação de compostos secundários (NEIS et al., 2008).

Uma propriedade importante do material particulado é a influência na formação de nuvens e, conseqüentemente no regime de chuvas. Cerca de 60 % a 80 % das partículas atmosféricas naturais na Amazônia atuam como Núcleo de Condensação de Nuvem (NCN). Os NCN são partículas microscópicas que têm a propriedade de condensar água em sua superfície. Caso a atmosfera esteja com um número muito grande de NCN, como na época de queimadas, a disputa pelo vapor de água disponível aumenta, as gotas crescem pouco e devagar enquanto a nuvem vai crescendo. Muitas vezes essas nuvens nem chegam precipitar, as gotas evaporam e a água, junto com as partículas, não retornam ao chão, mas são levadas pelos ventos a outros locais (TAVARES, 2012 e ARTAXO et al., 2005).

As partículas têm tamanho na ordem do comprimento de onda da luz visível, permitindo que estas possam refletir ou absorver a luz solar incidente. Essas características as tornam eficientes espalhadores de radiação solar, influenciando na temperatura e no balanço da radiação (ARTAXO et al., 2005).

Os componentes químicos do material particulado não são distribuídos igualmente em todas as faixas de tamanho das partículas. Há uma tendência a serem encontrados em faixas de tamanho específicos característicos de sua fonte. Geralmente as substâncias químicas das partículas da moda fina são originadas por reações secundárias de espécies presentes na atmosfera como, por exemplo, sulfato e nitrato. Por conseguinte, a maioria das partículas na moda grossa são primárias, pois elas frequentemente se originam a partir da atividade mecânica exercida no solo ou mares, pela ação do vento. Os minerais, por exemplo, encontram-se principalmente nas partículas grossas do material particulado que se originam do solo e de rochas (Tabela 1). Essas partículas possuem composição elementar similar à da crosta terrestre e geralmente são constituídas de Al, Ca, Si, Mg e Fe (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000 e BAIRD; CANN, 2011).

**Tabela 1-** Fontes predominantes e composição química de partículas atmosféricas nas modas fina e grossa.

<b>Moda de Nucleação</b>	<b>Moda de acumulação</b>	<b>Moda grossa</b>
<b>Nucleação</b> H <sub>2</sub> O <sub>(aq)</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>Emissões por combustíveis fósseis</b> BC*, MO**, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe, Zn	<b>Emissões por spray marinho</b> H <sub>2</sub> O, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , MO.
<b>Emissões por combustíveis fósseis</b> BC, MO, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe, Zn	<b>Emissões por queima de biomassa</b> BC, MO, K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	<b>Emissões por poeira do solo</b> Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MO
<b>Emissões por queima de biomassa</b> BC, MO, K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	<b>Emissões industriais</b> BC, MO, Fe, Al, S, P, Mn, Zn, Pb, Ba, Sr, V, Cd, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, Cr, H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>Cinza da queima de biomassa, cinza das emissões industriais, partículas emitidas por pneus</b>
<b>Condensação / dissolução</b> H <sub>2</sub> O <sub>(aq)</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , MO	<b>Condensação / dissolução</b> H <sub>2</sub> O <sub>(aq)</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , MO <b>Coagulação de todos os componentes da moda de nucleação</b>	<b>Condensação / dissolução</b> H <sub>2</sub> O <sub>(aq)</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <b>Coagulação de todos os componentes das modas menores</b>

\* BC- Black Carbon

\*\* MO- Material Orgânico

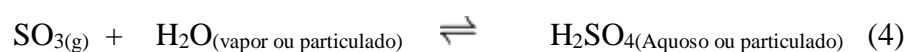
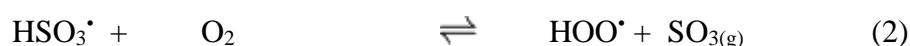
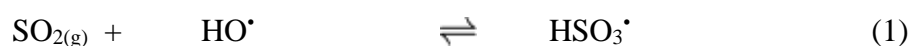
Fonte: adaptado de JACOBSON, 2002.

As substâncias químicas presentes na atmosfera transitam por via aquática e terrestre constituindo assim os chamados ciclos biogeoquímicos. Grande parte dos componentes químicos são distribuídos nos três compartimentos ambientais como, por exemplo, o nitrogênio, o enxofre, e o carbono. Em contrapartida alguns elementos químicos são encontrados principalmente em um ou dois compartimentos como, por exemplo, o fósforo com característica sedimentar por se apresentar principalmente em rochas. Desta forma, os elementos químicos encontrados no material particulado atmosférico são provenientes do solo e das águas, mas também são formados na atmosfera, influenciando diretamente os ciclos biogeoquímicos.

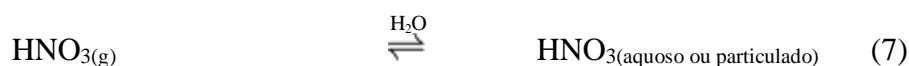
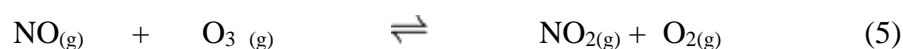


A composição química do MP emitido para a atmosfera está associada aos processos que a originaram e à matéria-prima que sofreu a ação/transformação. Um dos processos que pode gerar partículas com composição química bastante diversa é a combustão, pois dependendo do material queimado podem ser geradas partículas de diferentes tamanhos e composição em fumaças, fuligens, cinzas, etc. Nesses processos podem-se enquadrar partículas emitidas por termoelétricas, incineradores, fornos e fogões, motores a explosão, incêndios e queimadas. O material particulado gerado por processo de combustão pode apresentar compostos inorgânicos e/ou orgânicos. Nas reações a seguir é mostrada a formação de partículas a partir de transformações químicas dos óxidos de enxofre e de nitrogênio provenientes da combustão de combustíveis fósseis (LENZI; FAVERO, 2009).

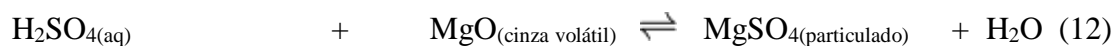
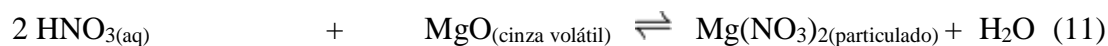
O enxofre, no estado de oxidação IV, é oxidado a  $\text{SO}_3$  (1), (2) e (3), o qual reage com água formando o ácido sulfúrico aquoso ou particulado (4).



O óxido de nitrogênio, NO, é oxidado a dióxido de nitrogênio,  $\text{NO}_{2(\text{g})}$  (5). Na presença do radical  $\text{HO}^{\bullet}$  forma o ácido nítrico gasoso (6), na presença de água forma o particulado (7).



Ambos os ácidos formados na atmosfera,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) e  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico), frequentemente encontram e reagem com outros particulados ou gases, por exemplo, o gás amônia e óxido de magnésio. Essas reações (8) a (12) produzem sais de sulfato de amônio ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{SO}_4$ , nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) e sulfato de magnésio  $\text{MgSO}_4$  (BAIRD; CANN, 2011).



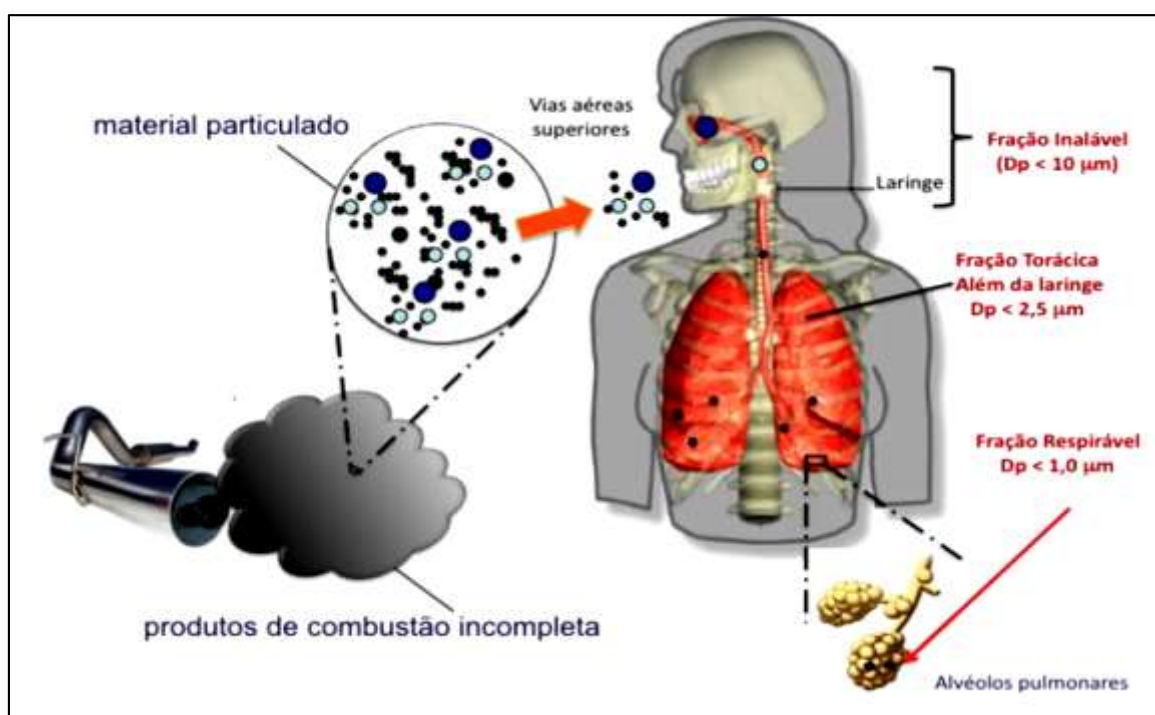
A presença de compostos com potencial ácido no material particulado tende a colaborar para a diminuição do pH da chuva. Em ambiente natural a chuva apresenta um caráter levemente ácido com pH próximo de 5,6, devido a dissolução do dióxido de carbono em água, formando o ácido carbônico (reação 13). Porém, o aumento das concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  resultantes principalmente de poluição antrópica em áreas urbanas tem alterado este pH tornando a chuva mais ácida (CHATE; DEVARA, 2009 e HUO et al., 2012).



### 3.1.3 Efeitos do material particulado atmosférico

O material particulado suspenso na atmosfera pode influenciar o meio ambiente, prejudicando na qualidade do ar e interferindo na entrada de raios ultravioleta, diminuindo a visibilidade (CAO et al., 2012). Outros efeitos causados pelo material particulado são: aumento de internações por problemas respiratórios (CHENG et al., 2013), deterioração de monumentos históricos (SLEZAKOVA et al., 2011) e danos à vegetação (GUARIEIRO et al., 2011).

Partículas com diâmetro aerodinâmico até 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ) podem ficar retidas na via aérea nasal. As partículas entre 10  $\mu\text{m}$  e 2,5  $\mu\text{m}$  são consideradas partículas inaláveis, as quais podem ficar na laringe ou atingir os pulmões. E as partículas inferiores a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2.5}$ ) são partículas respiráveis e podem penetrar nos alvéolos (Figura 2). A exposição a partículas pode conduzir a uma série de efeitos negativos para a saúde, tais como aumento dos sintomas respiratórios, redução da função pulmonar, asma, tosse, dor de garganta e arritmias cardíacas (PIPAL et al 2011).



Fonte: Guarieiro et al., 2011

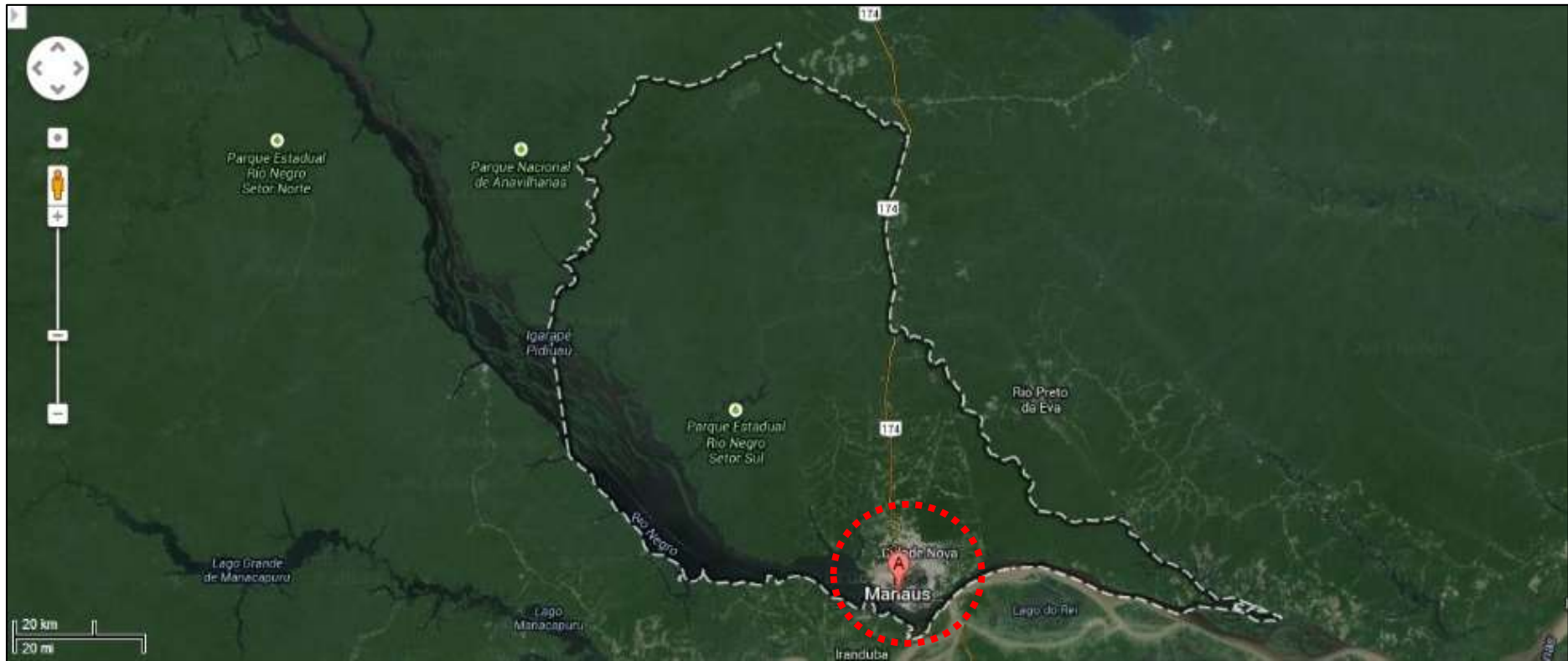
**Figura 2** - Alcance das partículas atmosféricas de diferentes tamanhos no trato respiratório.

Estudos realizados em Minas Gerais e na Amazônia brasileira correlacionaram o aumento de internações hospitalares por problemas respiratórios e cardiovasculares com o material particulado atmosférico (MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>) sendo as crianças e os idosos os mais prejudicados (BRAGA et al., 2007, NASCIMENTO et al., 2010 e SILVA et al., 2010).

Os efeitos do material particulado atmosférico sobre a vegetação incluem: a necrose do tecido das folhas, caule e frutos, a redução e/ou supressão da taxa de crescimento, o aumento da suscetibilidade a doenças, peste e clima adverso até a interrupção total do processo reprodutivo da planta. Os danos podem ocorrer de forma aguda ou crônica e são ocasionados pela redução da disponibilidade da luz, com conseqüente redução da capacidade fotossintetizadora, geralmente por deposição de partículas nas folhas. Pode haver também a influência do material particulado atmosférico pela absorção de poluentes através das raízes após deposição das partículas ou dissolução no solo e ainda pela absorção dos poluentes através dos estômatos, que são pequenos poros na superfície das plantas (ALMEIDA, 1999).

### 3.2 Considerações sobre a cidade de Manaus

O Município de Manaus está localizado na Região Norte do Brasil, no centro geográfico da Amazônia Brasileira. A cidade de Manaus, capital do Estado do Amazonas, localiza-se aos 3° de latitude sul e 60° de longitude oeste, está assentada sobre um baixo planalto que se desenvolve na barranca da margem esquerda do rio Negro, na confluência deste com o rio Solimões, onde se forma o rio Amazonas. A superfície total do Município é de 11.458,5 km<sup>2</sup> (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 km<sup>2</sup>. A área urbana de Manaus ocupa uma pequena extensão do município, abrangendo 377 km<sup>2</sup> (Figura 3) (GEO\_MANAUS, 2002).

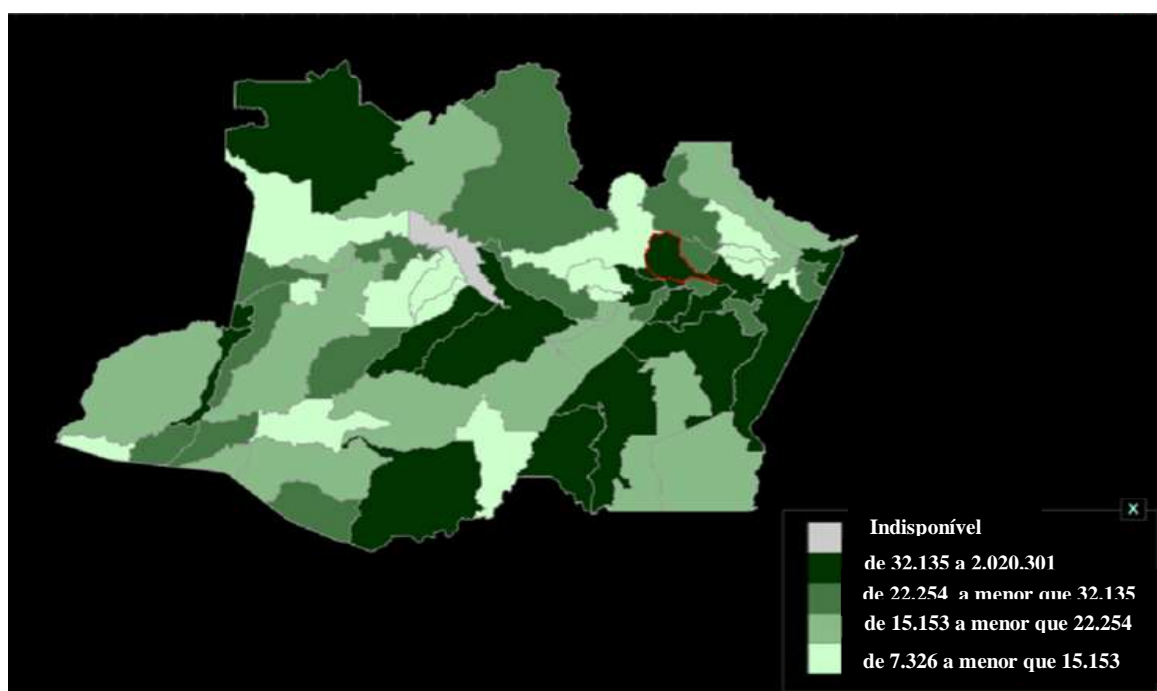


Fonte: IBGE, 2013.

**Figura 3** - Território demográfico da cidade de Manaus e concentração da área urbana da cidade em destaque vermelho.

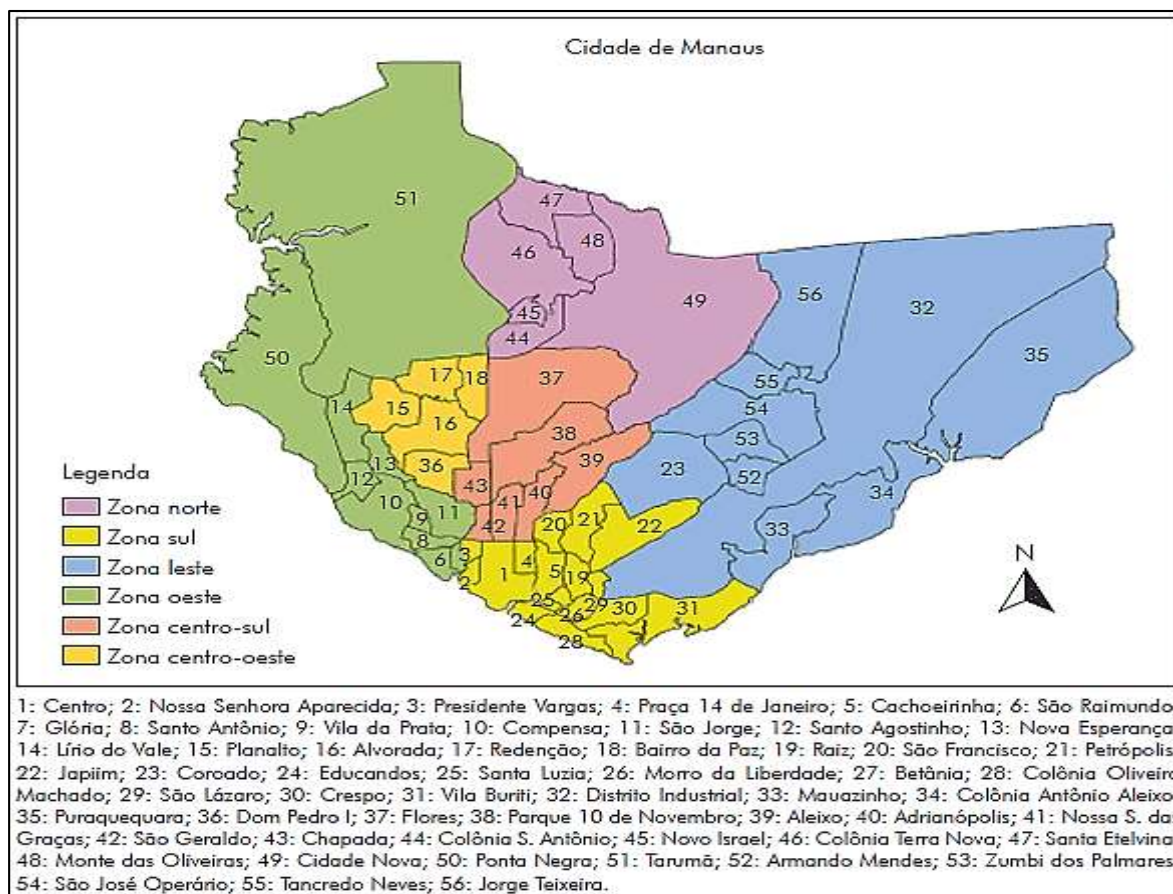
### 3.2.1 População

O município de Manaus é o mais populoso do Estado do Amazonas, com população estimada de 2.020.301 habitantes (IBGE, 2014) (Figura 4), distribuída em seis zonas administrativas, as quais são subdivididas em 63 bairros de acordo com a Lei nº 1.401, de 14 de janeiro de 2010 (Figura 4). A zona norte da cidade é a área com maior número de habitantes (Figura 5).



Fonte: IBGE, 2014

**Figura 4** - Distribuição demográfica do Estado do Amazonas.



Fonte: ARAÚJO, 2014.

**Figura 5** - Zonas administrativas e bairros da cidade de Manaus.

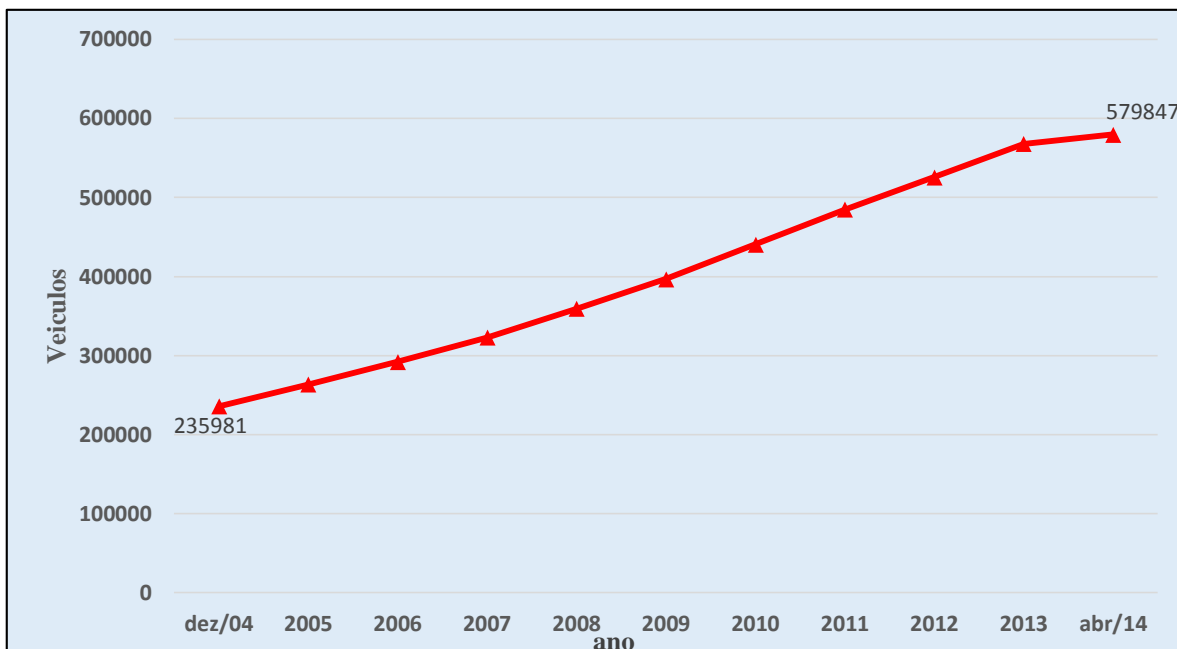
Um dos reflexos do crescimento da concentração demográfica em Manaus é o aumento da geração de lixo doméstico que é direcionado ao aterro sanitário na AM 010 km 19. Contudo, a prática da queima do lixo pela população ainda é comum na região, principalmente quando a coleta de lixo não atende à demanda. Além do lixo doméstico, a geração de resíduo por processos industriais contribui para a emissão de partículas para a atmosfera. Alguns exemplos na cidade de Manaus são a emissão direta de partículas por fábrica de cimento, ou a emissão indireta, como a produção de energia elétrica para suprir a demanda industrial através da queima de óleo diesel pelas usinas termoelétricas, e também a emissão de poluentes através da queima de combustível fóssil proveniente da frota veicular.

O crescimento econômico e demográfico da sociedade brasileira e manauara nos últimos anos resultou em aumento da demanda de produtos e de bens como imóveis e veículos. Um dos reflexos desse crescimento, associado ao potencial turístico do estado, levou a cidade de Manaus ser uma das sedes da Copa do Mundo 2014 no Brasil. Consequentemente, foram viabilizadas transformações na estrutura e logística urbana e predial da cidade, com o aumento do número de construções de grande porte (viadutos, aeroporto, estádio de futebol, condomínios e hotéis, entre outros). Este fato pode ser relevante para o trabalho em questão uma vez que abrangeu o período de estudo e pelo fato de a construção civil ser considerada uma potencial fonte de emissão de material particulado para a atmosfera. A manipulação de materiais como a areia, cimento, barro, madeira, ferro, alumínio, isopor, vidro entre outros, além da movimentação do solo com o trabalho de desmatamento e terraplanagem, podem acarretar na emissão de material particulado para a atmosfera com características químicas semelhantes à da matéria prima ou ao solo da região.

### 3.2.2 Frota Veicular

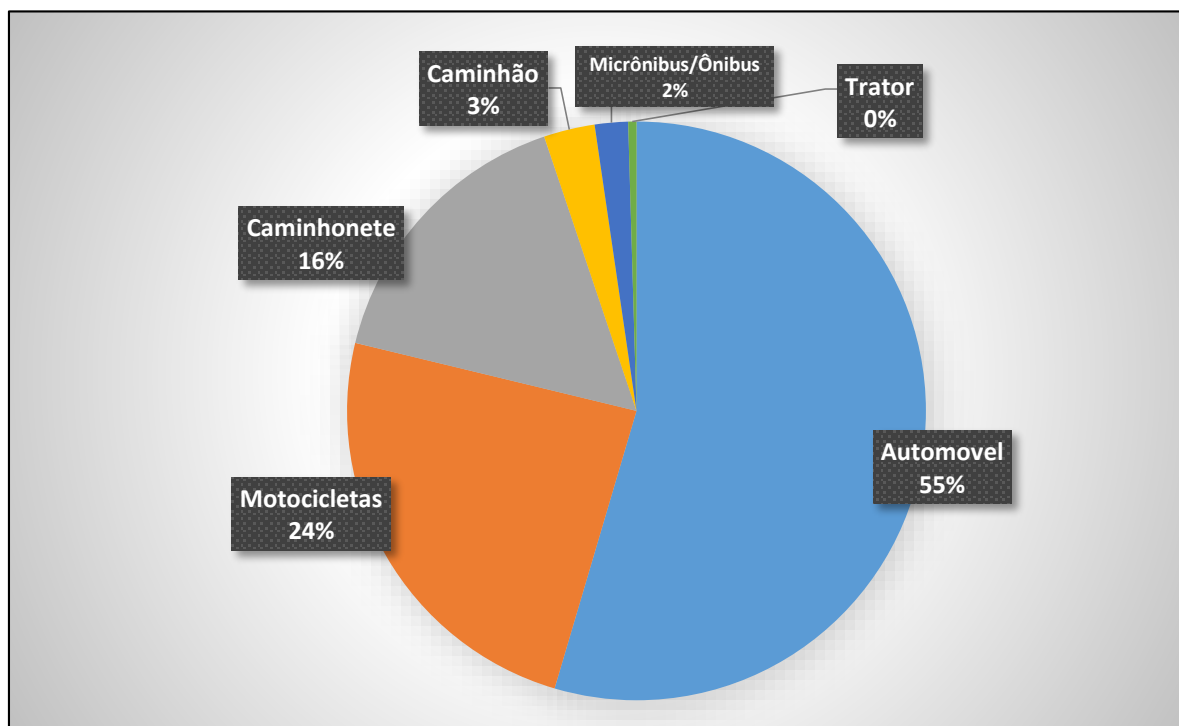
A frota veicular da cidade de Manaus possui atualmente 574.897 veículos, cerca de 146% a mais do que no ano de 2004 (Figura 6) (DENATRAN, 2014). O crescimento da frota veicular resulta em um aumento do consumo de combustíveis como gasolina, diesel e álcool sendo predominante a quantidade de automóveis movidos à gasolina (Figura 7 e 8) (DENATRAN, 2014).





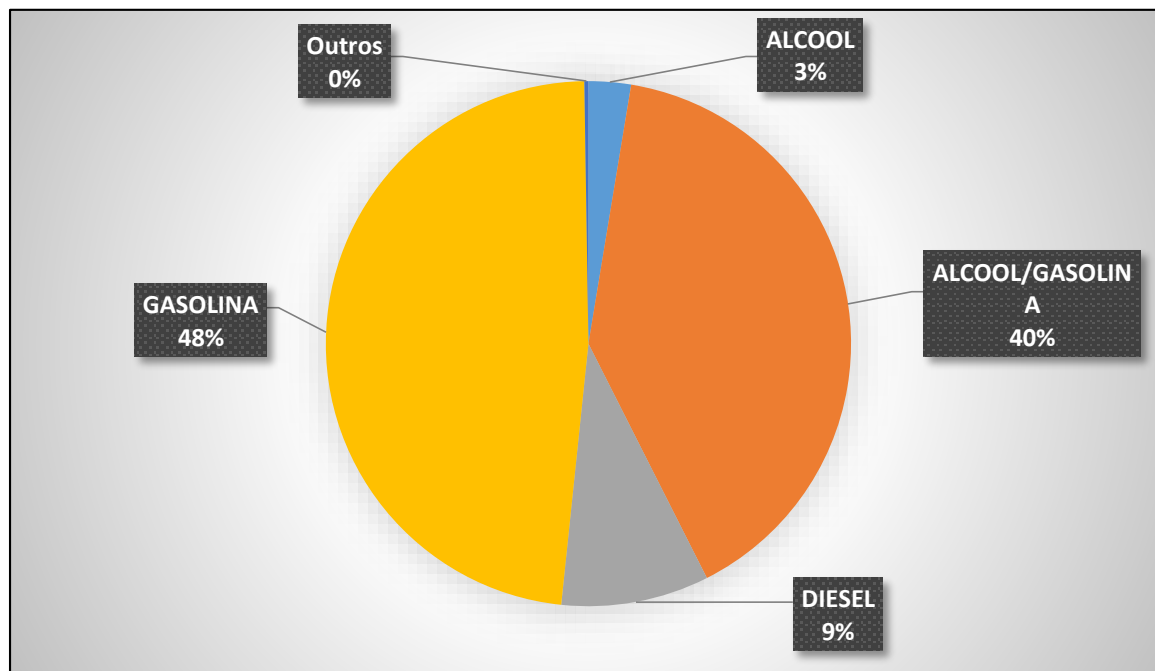
Fonte: DENATRAN, 2014.

**Figura 6** - Frota veicular da cidade de Manaus de dezembro de 2004 até abril de 2014.



Fonte: DENATRAN, 2014.

**Figura 7** - Tipo de veículos na cidade de Manaus até abril 2014.



Fonte: DENATRAN, 2014.

**Figura 8** - Tipo de combustível utilizado pelos veículos de Manaus cadastrados no DENATRAN.

### 3.2.3 Pólo Industrial de Manaus

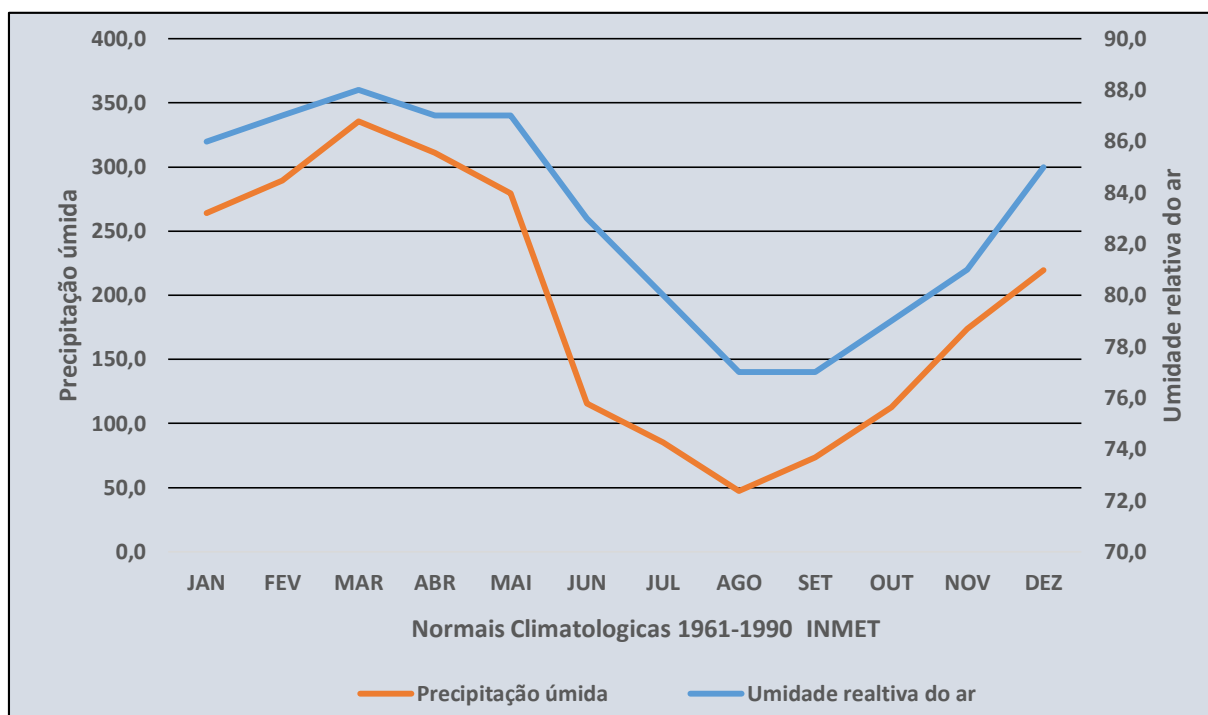
A criação da Zona Franca de Manaus (ZFM) contribuiu para emissão de MP para a atmosfera da cidade de Manaus uma vez que estimulou a criação de empresas e indústrias para impulsionar o desenvolvimento econômico da Amazônia Ocidental.

O Distrito Industrial de Manaus foi criado no dia 30 de setembro de 1968. O superintendente da ZFM, Floriano Pacheco, e o governador do Amazonas, Danilo Duarte de Mattos Areosa, aprovaram o primeiro projeto industrial para instalação na ZFM, a indústria Beta S/A fabricante de joias e relógios, que funcionou até meados da década de 90. Em 1972, o Distrito recebeu a primeira indústria, a CIA - Companhia Industrial Amazonense, ocupando uma área de 45.416 m<sup>2</sup>, para produção de estanho e, logo em seguida, a empresa Springer, para a produção de aparelhos de refrigeração. Atualmente Manaus já possui vários tipos de empresas desde o polo relojoeiro até o polo químico (SUFRAMA, 2014).

Manaus detém o 6º maior Produto Interno Bruto do Brasil (IBGE, 2010), devido principalmente ao setor secundário, com aproximadamente 453 empresas implantadas e produzindo as quais são beneficiadas com os incentivos disponibilizados pela Zona Franca. Deste total, 234 se encontram no Distrito Industrial I e II e 219 espalhadas pela cidade. O Pólo Industrial de Manaus é um dos mais modernos da América Latina, reunindo indústrias de ponta em 15 tipos de polos industriais: 1-Bebidas e seus concentrados, 2-Editora e gráfica, 3-Materiais elétricos, Eletrônico e de comunicação, 4-Madeira, 5-Mecânico, 6-Metalúrgicos, 7-Minerais não metálicos, 8-Mobiliário, 9-Papel, papelão e celulose, 10-Borracha, 11-Químico, 12-Produtos de matérias plásticas, 13-Têxtil, 14-Material de transporte, e 15-Diversos (SUFRAMA, 2014). Essas empresas geram várias toneladas de resíduos por mês, que passam por processo de reciclagem ou são enviados a aterros ou ainda são incinerados. Em todos esses processos pode haver a emissão de material particulado para atmosfera.

### 3.2.4 Clima de Manaus

A cidade de Manaus está situada próximo a linha do equador, possui clima equatorial quente e úmido, não possuindo as quatro estações bem definidas sendo caracterizada conforme índice pluviométrico. O período com maior índice pluviométrico é entre dezembro e maio (> 300 mm de chuvas) e o menor índice ocorre geralmente de junho a novembro (<100 mm de chuvas). A precipitação anual varia de 1800 a 2800 mm. A umidade relativa ar, que representa a quantidade de água presente no ar, tem uma média anual de 83% em Manaus (Figura 9) (INMET, 2014).



FONTE: INMET, 2014.

**Figura 9** - Normais Climatológicas de umidade relativa do ar e precipitação úmida da cidade de Manaus.

A direção do vento predominante na cidade de Manaus é nordeste, com exceção dos meses de junho e julho, quando muda o sentido para sudeste. A velocidade do vento durante o ano tem uma média de  $2,5 \text{ m s}^{-1}$ . A temperatura média de Manaus é de  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo o período chuvoso com as menores temperaturas, cerca de  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ , e o período mais quente com temperaturas próximas de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (INMET, 2014).

### 3.3 Determinação de íons por cromatografia líquida

A cromatografia agrupa um conjunto importante de diversos métodos, que permite os cientistas separar componentes fortemente relacionados em misturas complexas, em que muitas

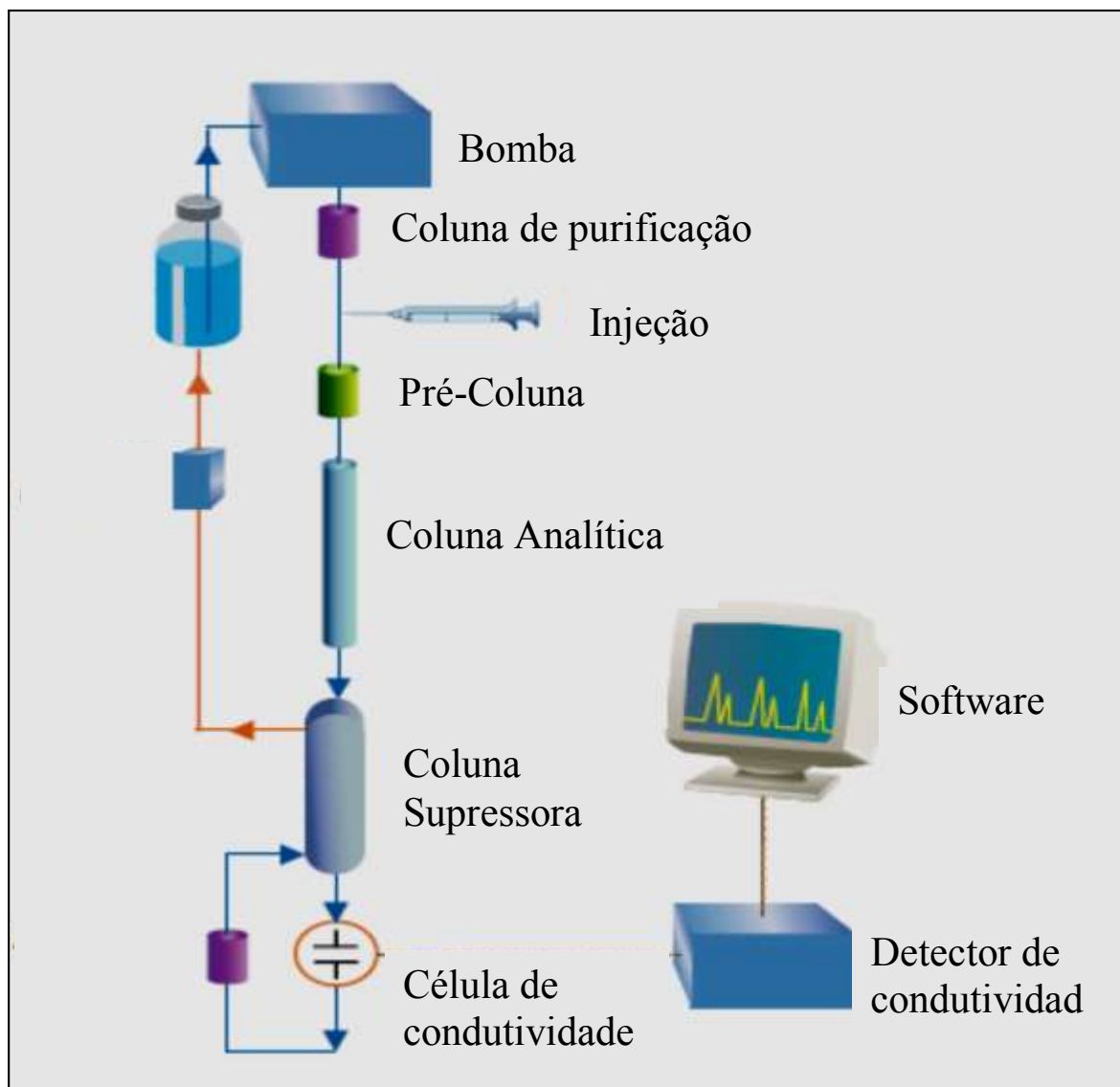
ocasiões seriam impossível separar por outros métodos. Em todas as separações cromatográficas, a amostra passa por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Esta fase móvel passa por uma fase estacionária na qual é imiscível. A fase estacionária é fixada a uma coluna ou a uma superfície sólida. As duas fases são escolhidas de modo que a amostra seja distribuída distintamente entre a fase móvel e fase estacionária. Os componentes da amostra são fortemente retidos pela fase estacionária se movem lentamente com o fluxo da fase móvel, em contra partida os componentes que se ligam fracamente na fase estacionária, se movem com rapidez. Como consequência das distintas mobilidades, os componentes da amostra se separam em bandas ou zonas discretas que podem ser analisados qualitativamente ou quantitativamente (SKOOG et al., 2001).

A cromatografia na qual tem sua fase móvel um líquido é denominada cromatografia líquida, que se subdivide em três tipos conforme a fase estacionária. Quando a fase estacionária é um líquido a técnica é chamada de cromatografia líquido-líquido ou de partição, se sua fase estacionária é um líquido ligado quimicamente a um suporte sólido é chamada de cromatografia líquida de fase ligada, e quando a sua fase estacionária é um sólido é denominada cromatografia líquido-sólido ou de adsorção (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007).

A cromatografia líquido-sólido ou de adsorção se subdivide em cromatografia líquida de íons e cromatografia líquida por exclusão de tamanho. Na cromatografia de íons a separação dos compostos é fundamentada no princípio de troca iônica para os dois exemplos clássicos: catiônica e aniônica. Se as espécies a serem separadas são cátions, a coluna catiônica será composta de uma fase estacionária capaz de trocar cátions e a fase estacionária será composta por um poliânion. Entretanto se a espécies a serem separadas forem ânions, a coluna aniônica será uma fase estacionária capaz de trocar ânions (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007). De uma forma geral, a resina trocadora de íons contendo grupos ativos é colocada em presença da

solução aquosa contendo os íons metálicos a serem trocados. O processo de troca iônica consiste basicamente de seis etapas (Figura 10) (NETO et al., 2003).

1. Condicionamento prévio: consiste em deixar a resina encharcada em água de forma a atingir o inchamento máximo, resultando na sua máxima capacidade de troca;
2. Carga: consiste em colocar a resina em contato com a solução aquosa contendo os íons a serem trocados, podendo ser realizada em coluna ou em bateladas;
3. Eluição: consiste na remoção dos íons previamente fixados na resina durante a operação de carga, e é um processo de troca de íons;
4. Lavagem: consiste na remoção do excesso de reagente da superfície da resina;
5. Regeneração: consiste na preparação da resina na forma iônica para o próximo ciclo;
6. Retrolavagem: consiste na eliminação de partículas finas de resina produzidas durante os ciclos (carga/ eluição).



Fonte: adaptado de Dionex, 2013.

**Figura 10** - Mecanismo de funcionamento de um cromatógrafo líquido de íons.

As colunas de troca iônica mais usadas são feitas de tubos de aço inoxidável com dimensões de 10 a 30 cm de comprimento e 4 a 5 mm de diâmetro interno. O empacotamento é fixado por filtros de aço inoxidável com poros de  $2\mu\text{m}$  ou menos, colocados em cada extremidade da coluna cromatográfica. O empacotamento interno da coluna cromatográfica iônica pode ser à base de polímeros (copolímeros de estireno ou divinilbenzeno), sílica interligada a cadeias que transportam grupos sulfonados ou amônia quaternária, ou de filmes

de resinas preparados a partir de monômeros que contem grupos carbônicos (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007 e VOGEL, 2002).

Em virtude de a condutância elétrica ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução a serem determinadas, um detector de condutividade tem o potencial de ser um quantificador dessas espécies. A condutividade elétrica é a forma de detecção mais utilizada para a detecção de íons. Contudo, existem outros tipos de detectores, sendo classificados em detectores eletroquímicos (detectores condutimétricos e amperométricos) e detectores baseados nas técnicas comprovadas de absorção e de emissão ópticas (detectores espectrofotométricos e de fluorescência) (VOGEL, 1992).

A cromatografia líquida de íons tem sido o método escolhido, dentre os disponíveis em análise aniônica, devido à grande variedade de colunas de separação, de sistemas de eluição e de detectores que hoje estão mais disponíveis. A razão para isto é que existem poucos processos de separação de ânions. A cromatografia de cátions tem também alcançado grande importância para análise de metais alcalinos e alcalinos terrosos, para a determinação de nitrogênio amoniacal, e para especificação de compostos iônicos, em combinação com detectores de elementos específicos (METROHM, 2006).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Amostragem de material particulado atmosférico

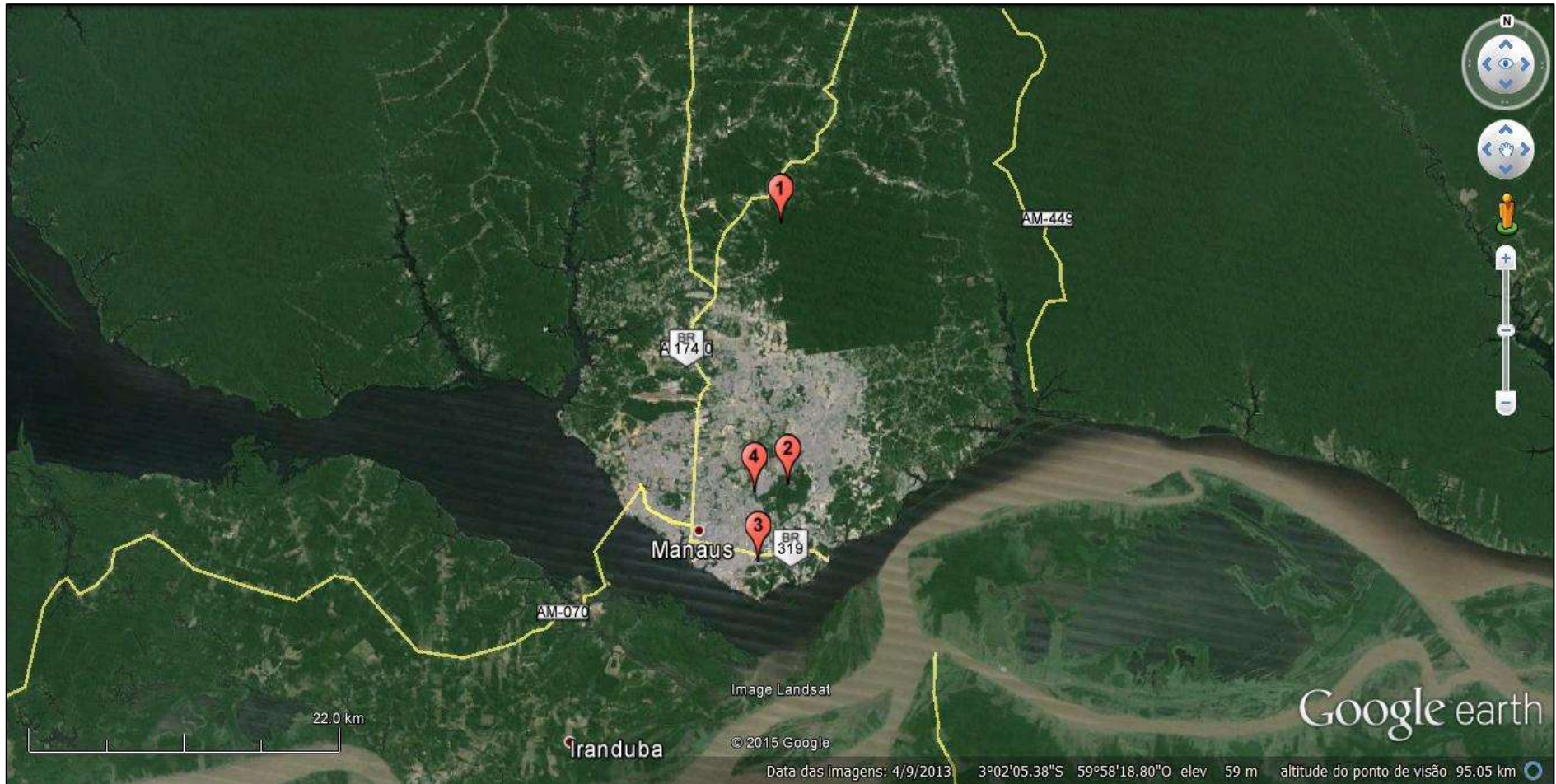
#### 4.1.1 Locais de coleta em Manaus

As coletas de material particulado foram feitas na área urbana da cidade de Manaus, em diferentes locais selecionados de acordo com o tipo de atividade humana predominante e a possibilidade de executar a logística necessária para as coletas simultâneas.



A cidade de Manaus possui 63 bairros, sendo alguns desses com fins específicos como os bairros Distrito Industrial I e Distrito Industrial II, onde está localizada a maioria das empresas da Zona Franca de Manaus. Há bairros com fins predominantemente comerciais como o centro da cidade situado na Zona Sul, bairros com fins turísticos como o bairro Ponta Negra na Zona Oeste e vários outros bairros residenciais.

Partindo desse pressuposto, os locais de coleta foram escolhidos de forma a representar sua principal atividade antrópica. Esses locais foram assim denominados: veicular (I-VE), industrial (I-IN) e área verde urbana (I-AV). Além destes locais, escolheu-se um ponto chamado de *background* (I-BG), em uma área verde distante da área urbana com o mínimo de emissão antrópica, como referência para efeito de comparação com os outros locais (Figura 11).



Fonte: Google Earth, 2013.

**Figura 11-** Localização dos pontos de coleta de MPT na área urbana da cidade de Manaus: 1 - *Background* (I-BG), 2 - *Área Verde* (I-AV), 3 - *Industrial* (I-IN), e 4 - *Veicular* (I-VE).

### **Região de *Background* – I-BG**

A Reserva Florestal Adolpho Ducke (RFAD) tem 10.000 hectares (100 km<sup>2</sup>), se encontra coberta por uma típica floresta tropical úmida com árvores com altura média de 32 metros, com temperaturas médias de 26 °C e precipitação anual variando de 1.900 a 2.300 mm (PELD, 2014).

A RFAD está situada na zona norte de Manaus no espaço rural no km 26 da rodovia AM-010, distante 3 km da rodovia (Figura 12). Por se encontrar na zona rural e com o mínimo de emissão antrópica escolheu-se esse ponto como *background*. O estudo nesse local possibilitará verificar qual a influência da floresta para a composição química do material particulado atmosférico.



Fonte: Google Earth, 2014.

**Figura 12** - Ponto de coleta na Reserva Florestal Adolpho Ducke. a) Região de coleta próxima a rodovia AM-010, b) local de amostragem na reserva florestal Adolpho Ducke.

O amostrador de material particulado foi instalado no bloco de laboratórios que serve de apoio logístico para as coletas da fauna e flora da Reserva Ducke. Neste laboratório não são realizados experimentos para preparo ou tratamento de amostras. O local possui também alojamentos, refeitório e um auditório pequeno para execução eventos (Figura 13).

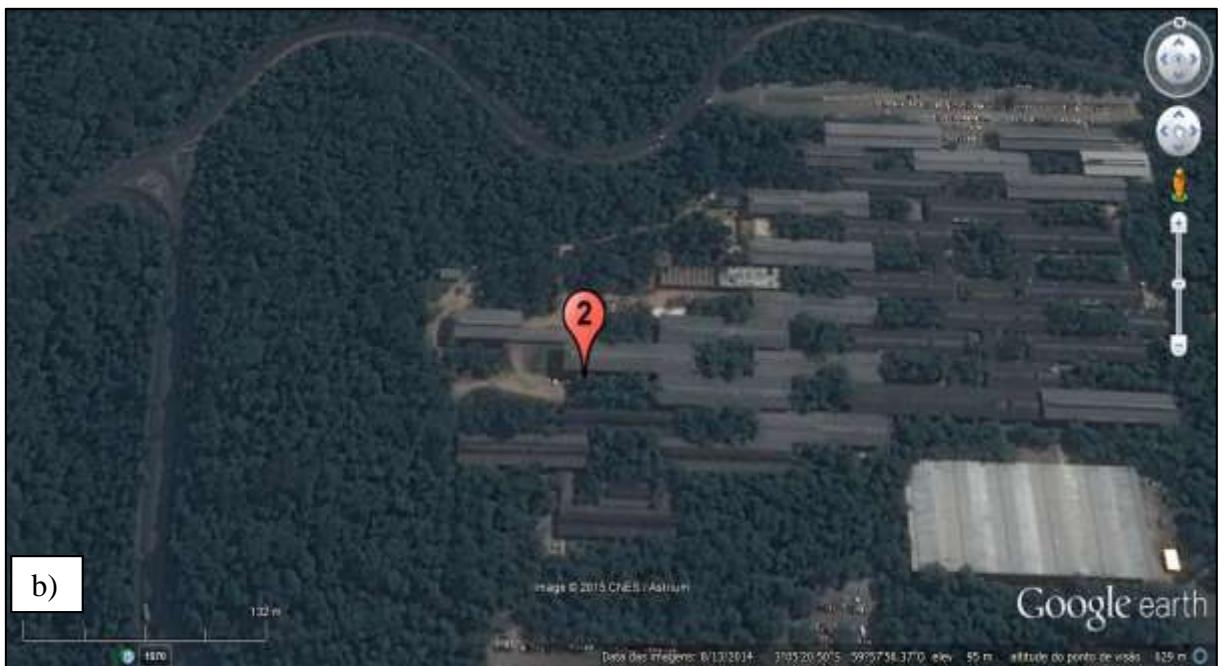




**Figura 13** – a) Localização do amostrador no corredor de acesso aos laboratórios e auditórios na Reserva Florestal Adolpho Ducke. b) detalhe do amostrador no local.

### **Área Verde – I-AV**

O local de coleta denominado “área verde” se encontra na zona leste de Manaus onde está situado o Campus da Universidade Federal do Amazonas, possui 6,7 milhões de metros quadrados, sendo o terceiro maior fragmento verde em área urbana do mundo e o primeiro do país (UFAM 2014). O seu acesso é pela avenida Rodrigo Otávio, que possui tráfego intenso de veículos de pequeno e grande porte visto que esta via serve de acesso ao Distrito Industrial I de Manaus e diversos outros bairros comerciais e residenciais (Figura 14).

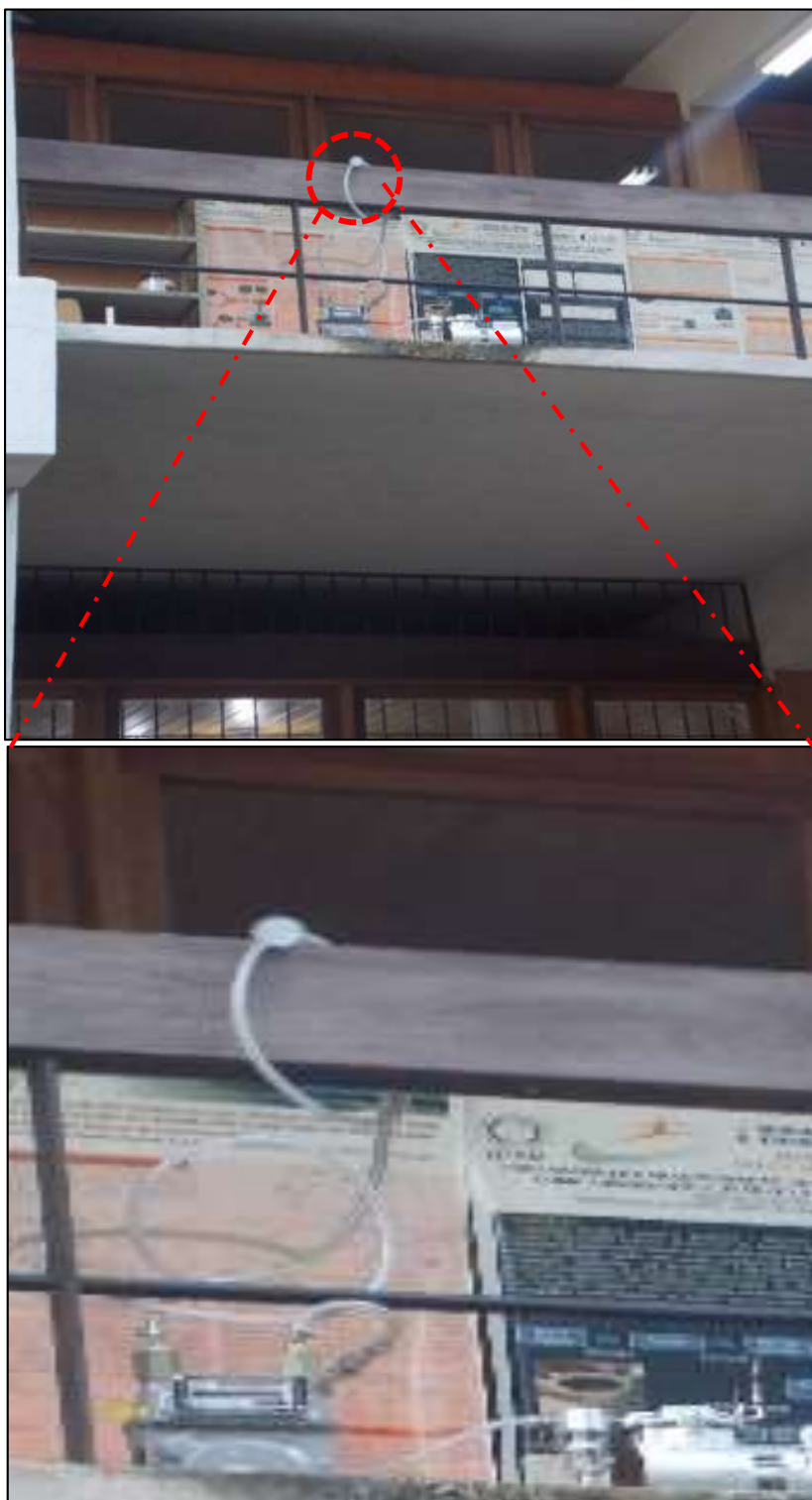


Fonte: Google earth, 2014.

**Figura 14** - Ponto denominado área verde situado na zona urbana de Manaus. a) Ponto de amostragem e seu entorno. b) local de coleta no campus da UFAM.



O coletor de partículas foi instalado no Setor Sul do Campus Universitário, no segundo piso do bloco do Departamento de Química (Figura 15).

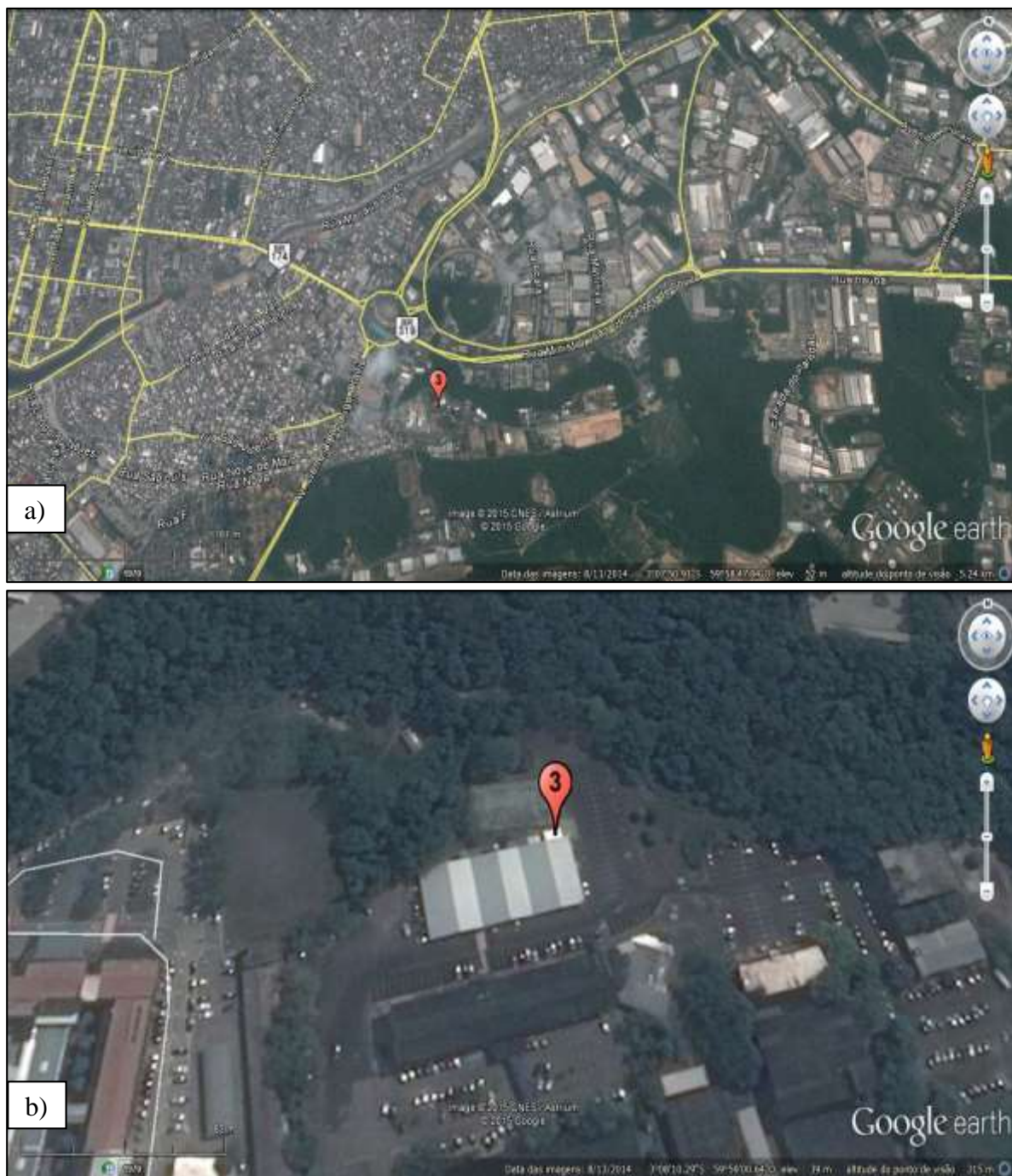


**Figura 15** - Localização do amostrador na Universidade Federal do Amazonas.



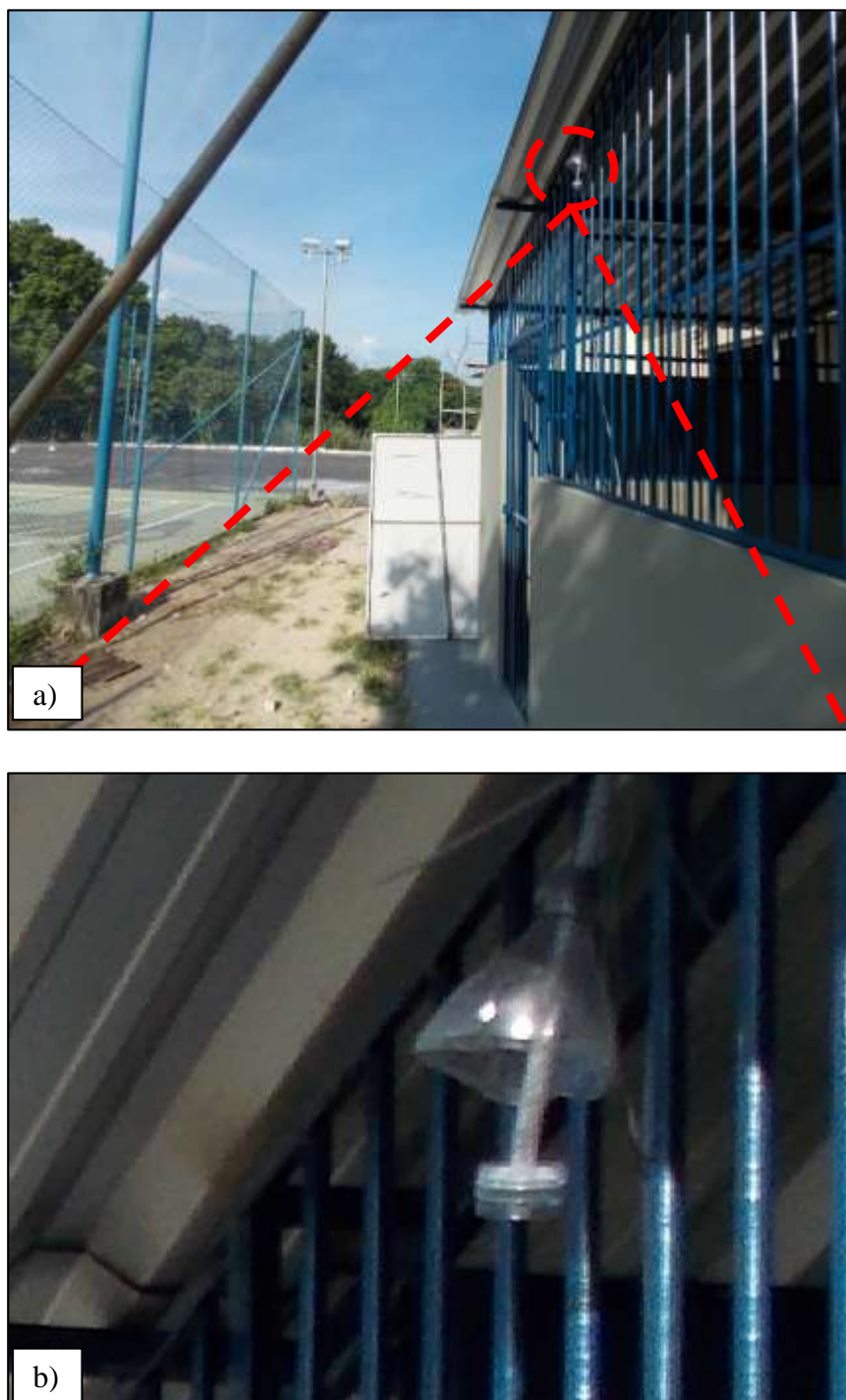
### **Região Industrial – I-IN**

O ponto de coleta selecionado no setor industrial foi na Av. Governador Danilo de Mattos Areosa, Distrito Industrial I, zona Sul de Manaus (Figura 16). Este local é uma instituição de ensino tecnológico, sem atividade tipicamente industrial. Os equipamentos foram instalados na parte posterior de um dos blocos de aulas, próximo à quadra de esportes e distante cerca de 100 metros da avenida (Figura 17). Este ponto de coleta está situado a 1 km da rotatória da Suframa, que compreende uma importante via de interligação do Distrito Industrial I com os outros bairros da cidade. Os estabelecimentos próximos à esse ponto são de cunho administrativo, educacional, hospitalar e de recreação.



Fonte: Google earth, 2014.

**Figura 16** - Ponto de coleta na região Industrial. a) Ponto amostragem e seu entorno. b) Local de amostragem no ponto industrial



**Figura 17** – a) Localização do amostrador na área industrial. b) Detalhe da posição do amostrador.

## Região Veicular – I-VE

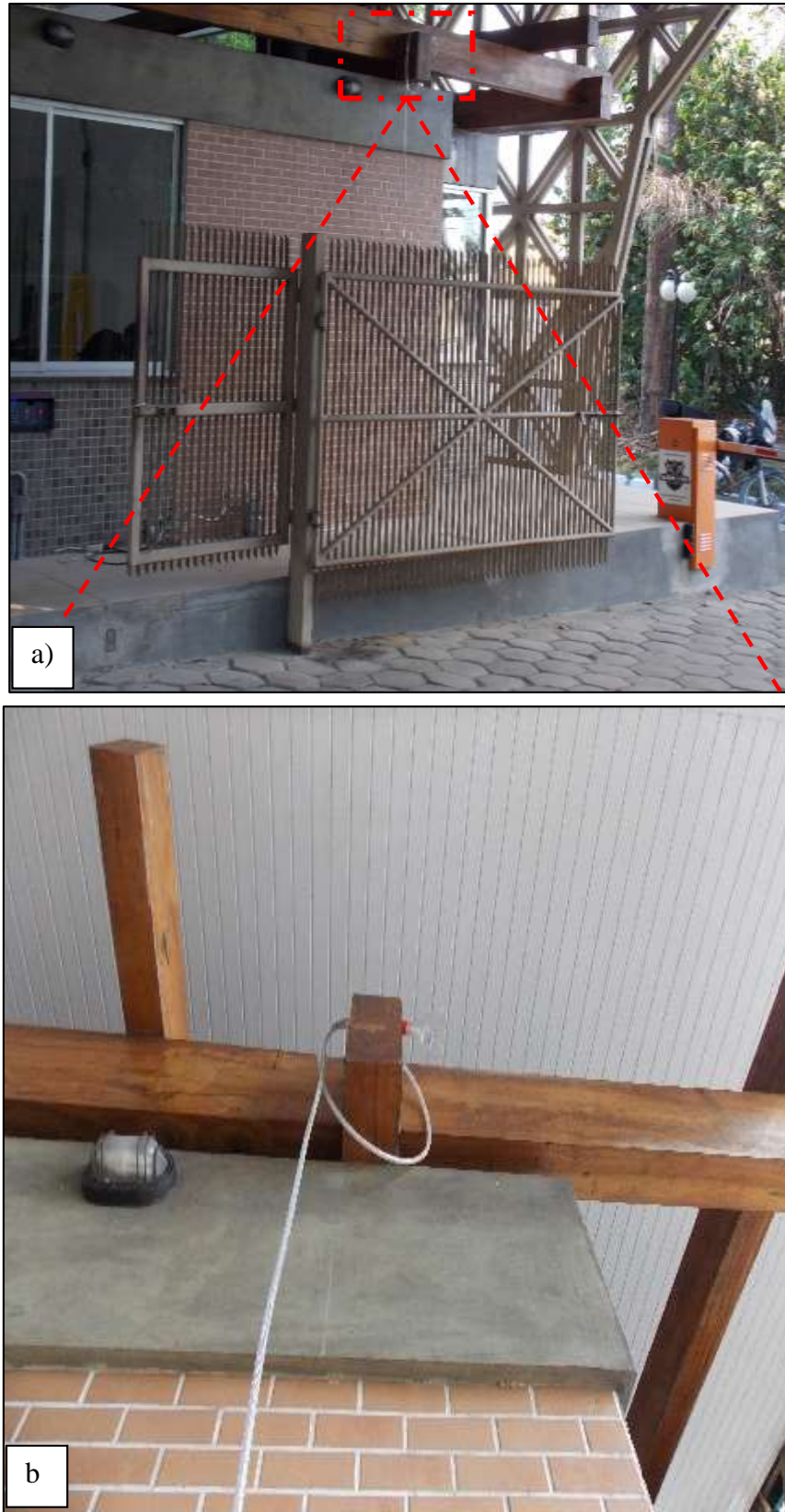
O ponto de coleta caracterizado como veicular está localizado na Avenida General Rodrigo Otávio, zona leste de Manaus próximo ao complexo viário Gilberto Mestrinho. Esta avenida é umas das vias de acesso ao Distrito Industrial I, com grande fluxo de carros, caminhões, ônibus e motocicletas, causando congestionamento em horários de pico que compreendem o período de coleta do material particulado (Figura 18 e 19).





Fonte: Google earth, 2014.

**Figura 18** – a) Ponto com característica veicular próximo ao complexo viário Gilberto Mestrinho e seu entorno. b) Local de amostragem no INPA.



**Figura 19** – a) Localização do amostrador na área veicular. b) posicionamento do amostrador.

#### 4.1.2 Período de amostragem

As coletas de material particulado atmosférico foram feitas em dois períodos em função dos índices pluviométricos, uma vez que o clima na região amazônica não apresenta as quatro estações bem definidas (OLIVEIRA et al., 2008 e ARAUJO, 2012). Este fato pode influenciar diretamente na emissão e permanência de material particulado total na atmosfera local. Portanto, as coletas de MPT foram realizadas considerando um período chuvoso (dezembro de 2012 a março de 2013) e um período seco (junho de 2013 a agosto de 2013), determinados a partir da norma climatológica de 1961 até 1990 (INMET, 2014).

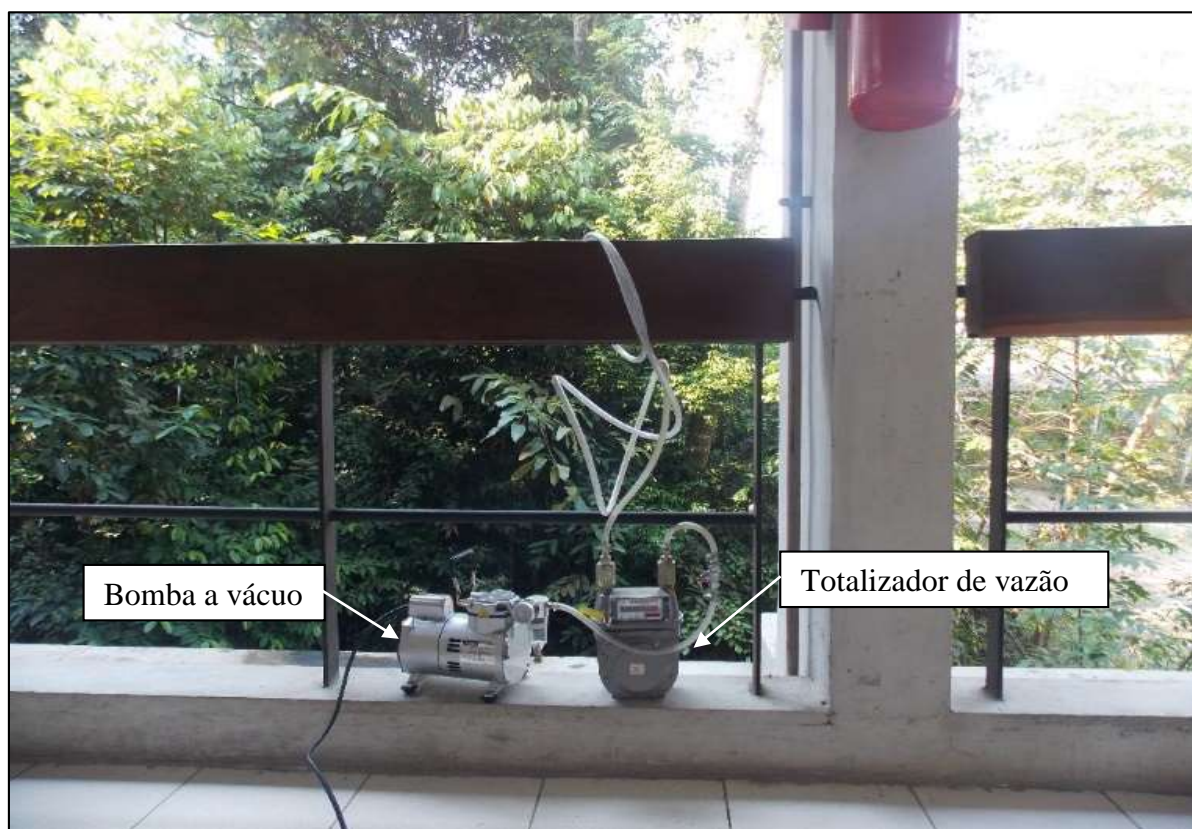
As amostragens de material particulado atmosférico total foram realizadas simultaneamente nos quatro pontos de coletas durante 8 horas diárias no período diurno, semanalmente. No período chuvoso foram realizadas 12 amostragens de MPT em cada local, totalizando 45 amostras. No período seco foram realizadas 26 amostragens, obtendo-se 107 amostras de MPT nesse período.

#### 4.1.3 Coleta de material particulado atmosférico e armazenamento das amostras.

O material particulado atmosférico foi coletado por amostragem ativa. O processo de amostragem ativa consiste na passagem do fluxo de ar por um filtro de material apropriado com o auxílio de uma bomba de vácuo conectado por mangueiras. Os amostradores foram instalados com altura média de 3 metros e com vazão média de amostragem de  $19,5 \pm 2,5 \text{ L min}^{-1}$  ajustada com um rotâmetro e a vazão total de ar que passou pelo filtro foi quantificada por um totalizador de vazão (Figura 20).



Neste estudo utilizou-se filtros de teflon (PTFE) com 1  $\mu\text{m}$  de poro, posicionados dentro do monitor de partículas do tipo *holder* com diâmetro de 37 mm, para reter as partículas atmosféricas suspensas totais (Figura 21). Após cada amostragem, os filtros foram retirados dos monitores, colocados em sacos herméticos, identificados e armazenados a  $-10^{\circ}\text{C}$  (Figura 22) (MARIANI; DE MELLO, 2007).



**Figura 20** - Sistema de amostragem ativa de MPT constituído de uma bomba a vácuo e um totalizador de vazão.





**Figura 21** - Monitor de partículas tipo *holder* de poliestireno com diâmetro de 37 mm.



**Figura 22** - Armazenamento das amostras de material particulado atmosférico acondicionados em sacos plásticos herméticos.

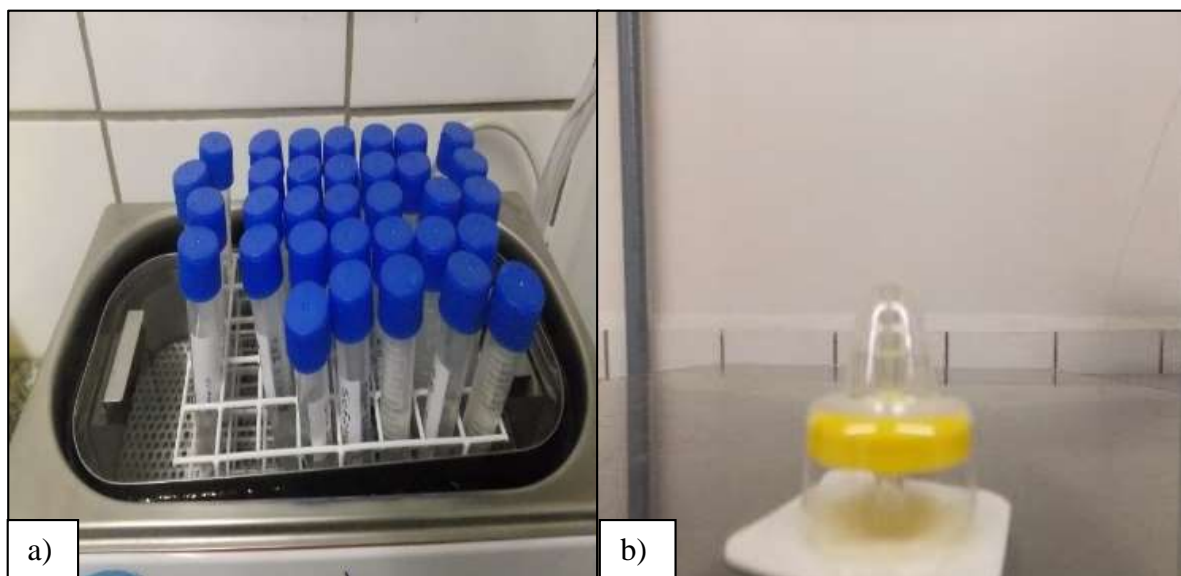
Do total de 152 amostras, foram excluídas aquelas amostras que apresentaram características ou indícios de problemas típicos de amostragem como, por exemplo, falta de energia elétrica, bomba a vácuo desligada, mangueiras em condições inapropriadas obstruindo a passagem de ar, entre outras características detectadas e anotadas em uma ficha de campo. Com isso, a quantidade de amostras utilizadas para as análises químicas foi de 120 amostras, sendo 42 do período chuvoso e 78 do período seco. Utilizou-se filtros novos como branco da amostragem, seguindo o mesmo procedimento que os filtros das amostras.

Todo o material utilizado para manipulação dos filtros e coletores foi devidamente limpo. Cada peça dos coletores foi lavada com água destilada, posteriormente com água deionizada e, em seguida, submetidos a banho com ultrassom por 10 minutos. Após este procedimento, os monitores foram lavados novamente com água deionizada e secos em temperatura ambiente.

## 4.2 Determinações dos íons inorgânicos

A extração e a análise química dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  presentes nas amostras de material particulado foi realizada no laboratório Lab-Air da Universidade Federal do Paraná. Inicialmente, colocou-se cada filtro das amostras e do branco em tubos de centrifugação de polipropileno de fundo cônico tipo Falcon em polipropileno com capacidade para 15 mL. Adicionou-se 10 mL de água deionizada (resistividade de 18 M $\Omega$ /cm) ao tubo, submetendo-o a banho com ultrassom a 40 kHz por 30 minutos. Em seguida filtrou-se as amostras com filtro 0,22  $\mu\text{m}$  de poro (Figura 23) (SUN et al., 2013). Transferiu-se uma alíquota de 2 mL do extrato filtrado para *vials* de vidro (Dionex®) para análise em cromatógrafo de íons. Para determinação do limite de detecção (L.D) utilizou-

se os filtros denominados brancos, seguindo procedimento conforme o INMETRO (INMETRO, 2011).



**Figura 23** - a) Extração dos íons das amostras de MPT em ultrassom. b) Membrana filtrante de 0,22  $\mu\text{m}$ .

Durante todos os procedimentos de limpeza do material, de armazenagem e de extração e análise das amostras utilizou-se luvas sem pó e pinça, reduzindo possíveis contaminações.

Os extratos aquosos das amostras de material particulado foram analisados utilizando cromatógrafo líquido de íons Dionex ICS 5000, com preparador de eluente próprio, injetor de amostra automático e detector de condutividade de mesma marca.

Para a determinação dos ânions utilizou-se coluna IonPac AS19 e pré-coluna AG19 (grupo funcional de amônio quaternário - polímero de polivenilbenzil de amônia reticulado com divenilbenzeno). O eluente utilizado foi hidróxido de potássio (KOH), por eluição de gradiente com concentração de 1 a 45 mM, com injeção de 40  $\mu\text{L}$  da amostra e tempo de corrida de 35 minutos. Para determinar os cátions utilizou-se coluna IonPac CS12A e pré-coluna CG12A (grupo funcional carboxílico - ácido fosfórico divinilbenzeno/ polímero etilvenilbenzeno). O

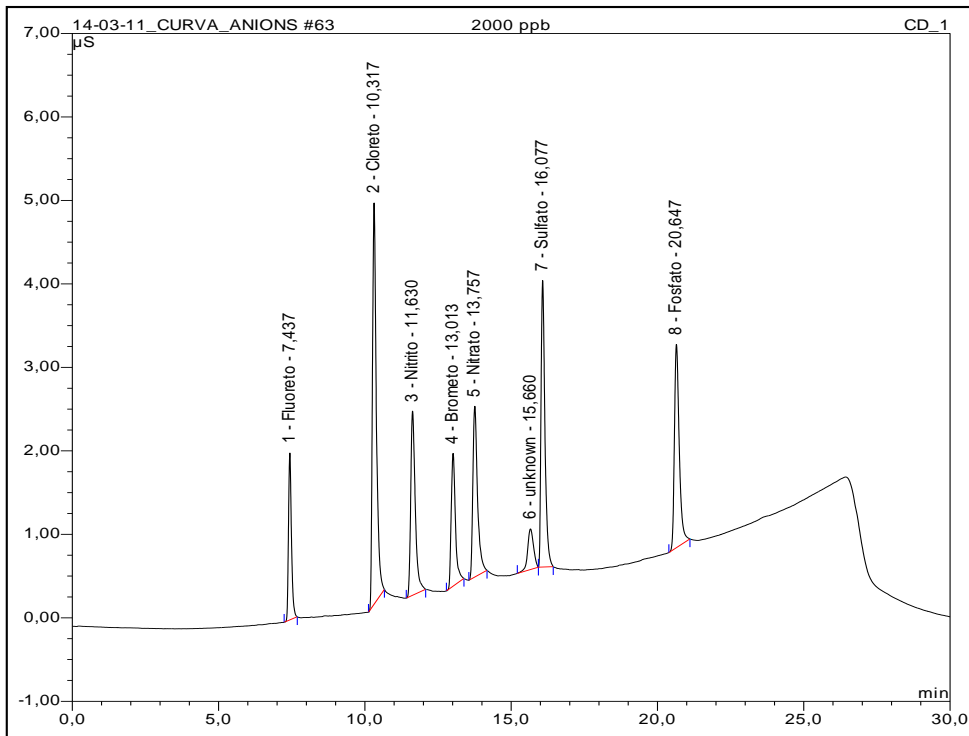
eluente utilizado foi ácido metanossulfônico ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) 15 mM, por eluição isocrática, com injeção de 40  $\mu\text{L}$  da amostra e tempo de corrida de 20 minutos.

As curvas analíticas dos íons de interesse foram elaboradas a partir dos dados obtidos com padrões mistos certificados Dionex<sup>®</sup>, tanto para os ânions quanto para os cátions. Os intervalos de concentração dos padrões para elaborar as curvas analíticas, seus respectivos valores de  $R^2$  e os limites de detecção para cada íon são apresentados na Tabela 2. Os cromatogramas obtidos com as soluções padrão para cátions e para ânions são mostrados nas Figuras 24 e 25.

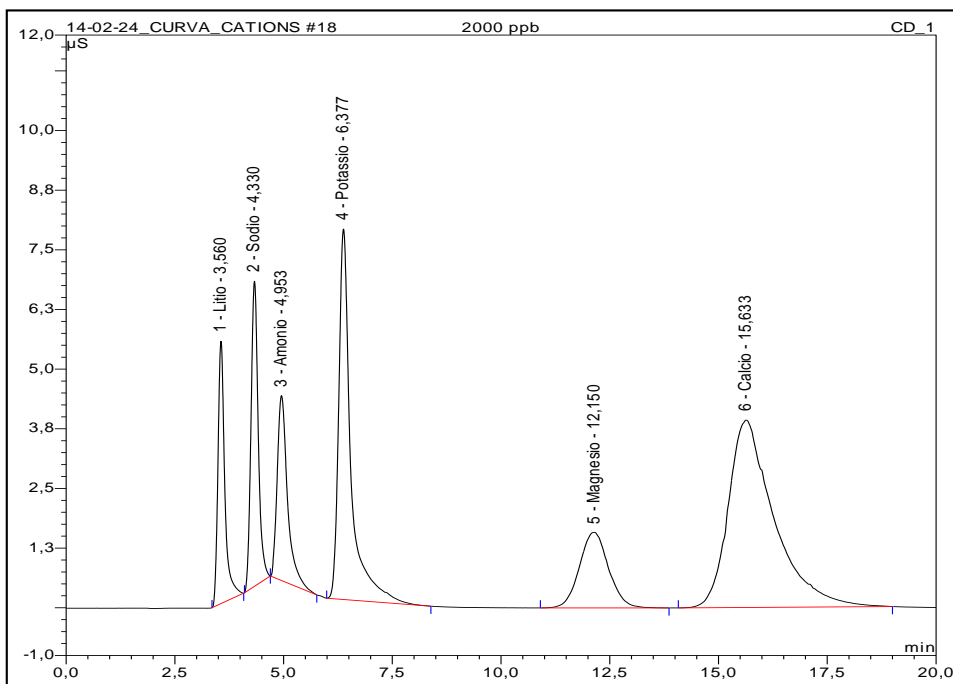
**Tabela 2** – Intervalos de concentração, limite de detecção e valores  $R^2$  das curvas analíticas dos íons: lítio ( $\text{Li}^+$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), brometo ( $\text{Br}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Elemento	Intervalo de concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	L.D $\mu\text{g L}^{-1}$	$R^2$
$\text{Li}^+$	0,2 - 400	$45,6160 \pm 0,1870$	99,0273
$\text{NH}_4^+$	1 - 2000	N.D	99,7544
$\text{K}^+$	2 - 4000	$146,1754 \pm 1,4228$	99,5738
$\text{Mg}^{2+}$	1 - 2000	N.D	99,2125
$\text{Ca}^{2+}$	2 - 4000	$10,1262 \pm 3,2208$	99,5322
$\text{F}^-$	10 - 2000	$14,2179 \pm 0,4920$	99,9376
$\text{Cl}^-$	10 - 2000	$1550,5766 \pm 1,4741$	99,8014
$\text{NO}_2^-$	10 - 2000	N.D	99,8163
$\text{Br}^-$	10 - 2000	N.D	99,8632
$\text{NO}_3^-$	10 - 2000	N.D	99,6874
$\text{SO}_4^{2-}$	10 - 2000	$79,4558 \pm 0,7803$	99,8968

N.D: não detectado



**Figura 24** - Cromatograma de ânions do padrão misto de 2 ppm com seus respectivos tempos de retenção.



**Figura 25** - Cromatograma de cátions do padrão misto de 2 ppm, com seus respectivos tempos de retenção.

### 4.3 Parâmetros meteorológicos

Os elementos meteorológicos de precipitação úmida, umidade relativa do ar e velocidade do vento na cidade de Manaus foram considerados com o objetivo de correlacioná-los com as concentrações dos íons encontrados no material particulado para efeito de interpretação e discussão dos dados, visto que a precipitação úmida contribui para a remoção de partículas suspensas na atmosfera.

A umidade relativa ar é a quantidade de água suspensa, que atua nas reações das partículas e na interação gás-partícula. A velocidade e a direção do vento são importantes para se determinar a possível direção e a distância em que as partículas são transportadas. Para o tratamento dos resultados obtidos neste trabalho relativos à área urbana, foram utilizados os dados fornecidos pela Universidade Estadual do Amazonas (UEA). Para os resultados do ponto do *background* os dados adquiridos foram da estação meteorológica do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) instalada próximo ao ponto de coleta na Reserva Florestal Adolpho Ducke.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

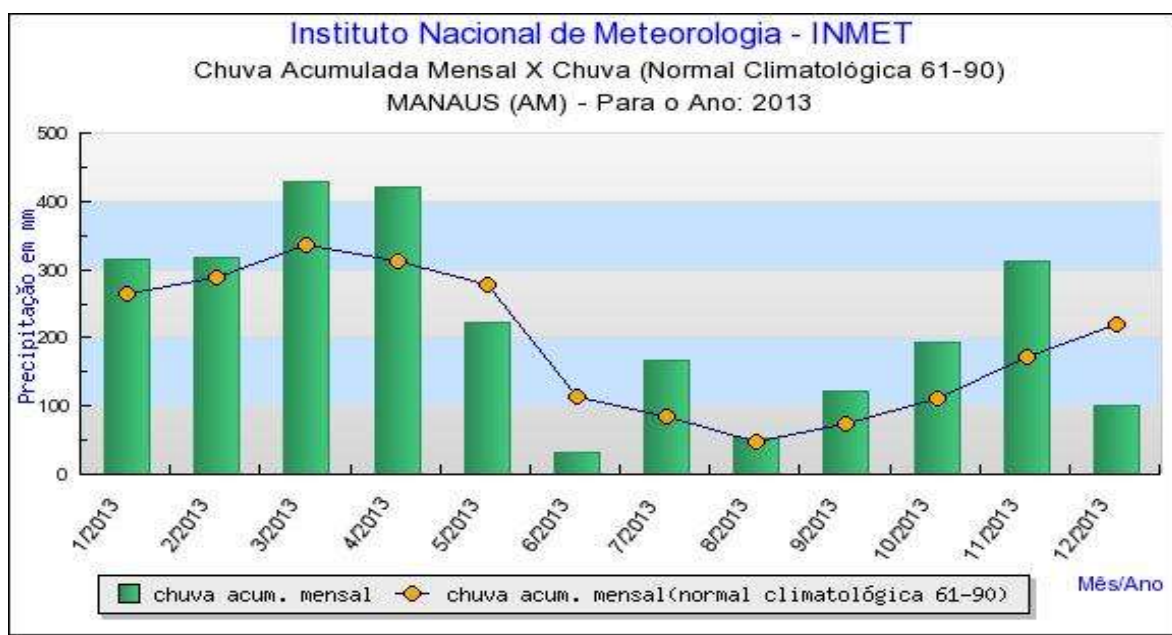
Os dados de concentração dos íons presentes no material particulado atmosférico e os dados meteorológicos adquiridos foram analisados e submetidos a testes estatísticos. Os resultados desse tratamento de dados permitiram verificar a composição iônica predominante do material particulado nas regiões de coleta, as possíveis correlações e interações entre os íons detectados em cada local, bem como a variação sazonal do teor desses íons.

### 5.1 Aspectos meteorológicos

O período de coleta de material particulado atmosférico em Manaus entre dezembro de 2012 e março de 2013 apresentou características de período chuvoso. A quantidade de chuva acumulada nesse período foi maior do que a observada no período entre junho e agosto 2013, considerado período seco (Figura 26). Comparando os dados de chuva relativos ao período deste estudo com a normal climatológica (1961-1990), observa-se que a quantidade de chuva acumulada foi maior, exceto no mês de junho de 2013. Destaca-se o quantitativo de chuva do mês de julho, acima do esperado, que pode ter influenciado na redução dos níveis dos íons inorgânicos solúveis determinados no MPT.

A partir dos dados dos elementos meteorológicos para os dias das coletas de material particulado atmosférico (Tabela 3) pode-se verificar o comportamento da precipitação úmida, da temperatura, da umidade relativa do ar e da velocidade do vento na cidade de Manaus. Em ambos os períodos a quantidade de chuva foi maior que a registrada pela normal climatológica, concentrando-se em 25% dos dias de coleta (Figuras 26 e 27). No período chuvoso a quantidade de chuva foi aproximadamente o dobro do período seco, entretanto os valores de umidade relativa do ar, de temperatura e de velocidade do vento não tiveram uma diferença significativa.

Portanto, a discussão dos resultados foi baseada principalmente na influência da precipitação sobre a concentração dos íons de interesse.



Fonte: INMET, 2014.

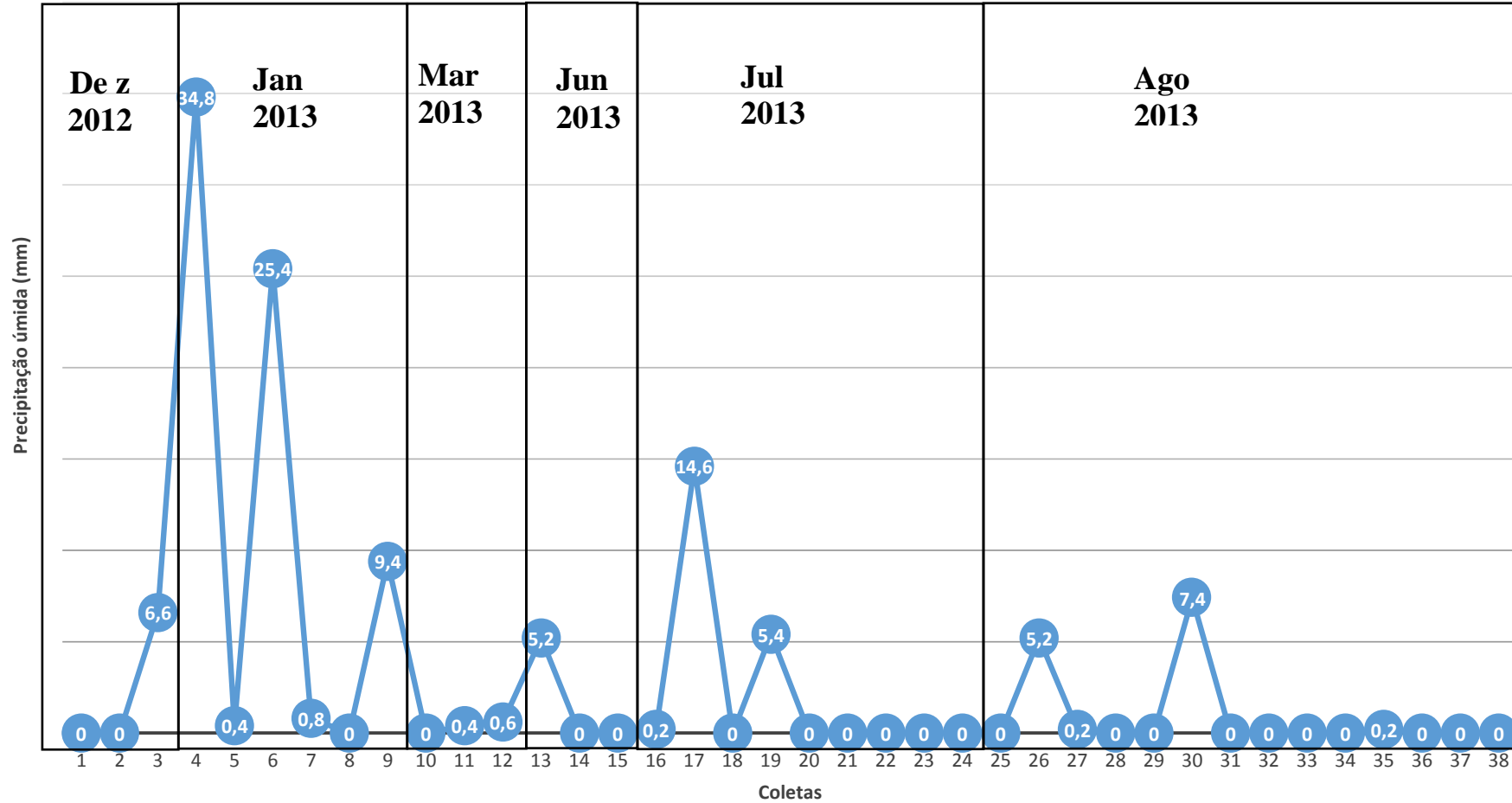
**Figura 26** - Precipitação acumulada mensal (mm) na cidade de Manaus no ano de 2013 e normal climatológica no período entre 1961 e 1990.

**Tabela 3** - Dados meteorológicos nos dias de coleta de material particulado atmosférico em Manaus, no período chuvoso e no período seco, entre dezembro de 2012 e agosto de 2013.

	Período chuvoso				Período seco			
	Acumulado	Média	Máx	Mín	Acumulado	Média	Máx	Mín
Precipitação (mm)	78,40	6,50	34,80	0	38,40	1,47	14,60	0
Temperatura (°C)	-	28,37	30,09	26,01	-	29,70	31,51	25,97
Umidade (%)	-	70,64	79,60	60,77	-	61,82	82,07	52,73
Vel. vento (m/s)	-	1,20	1,61	0,78	-	0,96	1,63	0,61

Fonte: UEA, 2014.





Fonte: UEA, 2014.

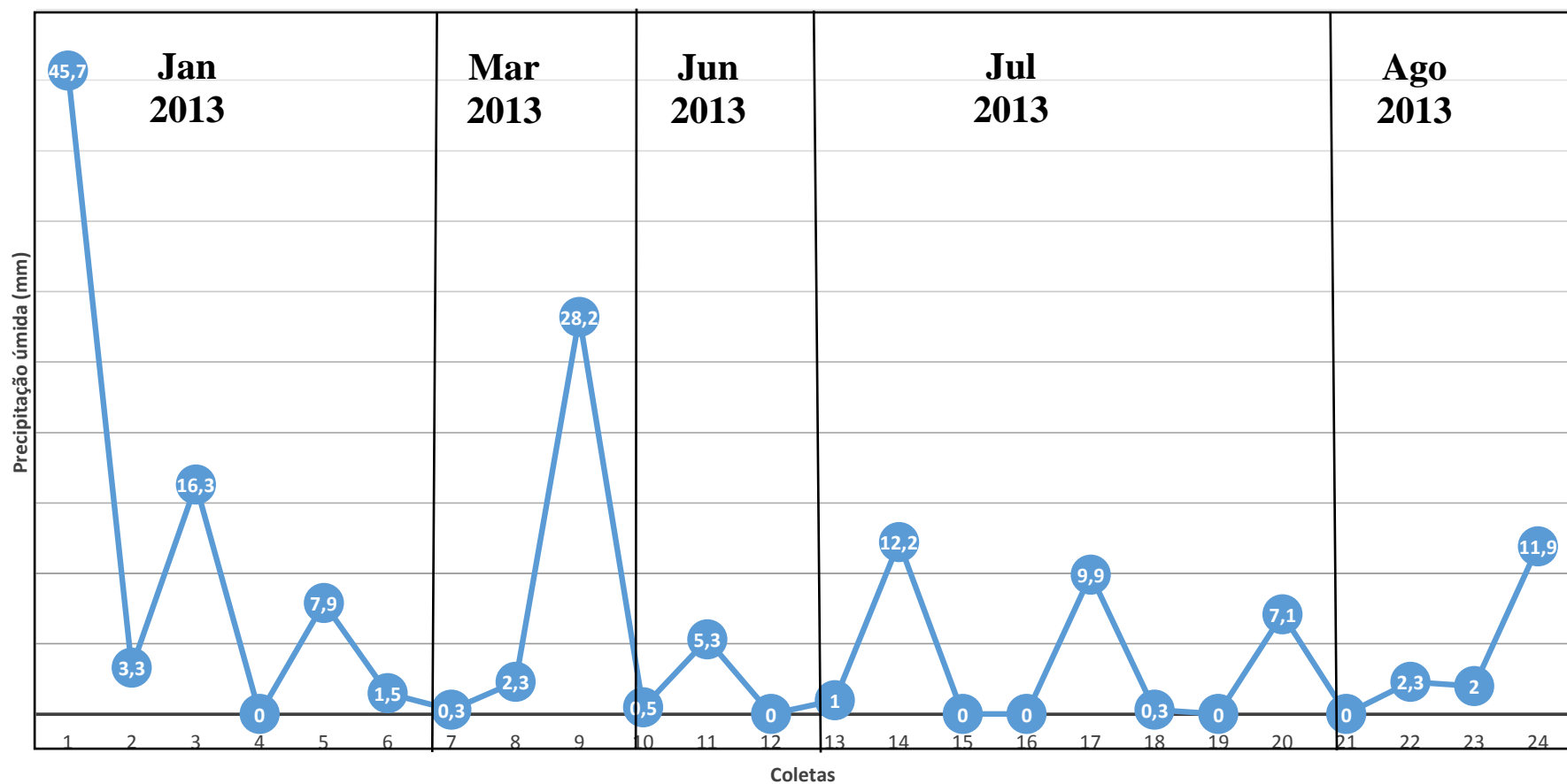
**Figura 27** - Precipitação úmida nos dias de coletas de material particulado atmosférico em Manaus no período entre dezembro de 2012 até agosto de 2013.

Os dados meteorológicos da região de *background*, na Reserva Ducke, foram obtidos da estação meteorológica instalada na própria Reserva. Neste local, o período chuvoso apresentou ocorrência de chuva em 90% dos dias de coleta (8 coletas) e o período seco o equivalente foi 66% (10 coletas). A precipitação acumulada no período chuvoso foi aproximadamente duas vezes maior que o período seco (Tabela 4, Figura 28). Esses dados mostram que na região de *background* também houve distinção entre os períodos de coleta de material particulado. A temperatura e umidade relativa do ar permaneceram muito próximos nos dois períodos, temperatura próximo de 25 °C e umidade relativa do ar 85% (Tabela 4).

**Tabela 4** – Dados meteorológicos nos dias de coleta de material particulado atmosférico no ponto *background* no período chuvoso e no período seco, entre janeiro e agosto de 2013.

	Período chuvoso				Período seco			
	Acumulado	Média	Máx	Mín	Acumulado	Média	Máx	Mín
Precipitação (mm)	105,20	11,72	45,70	0	52,50	3,50	12,20	10,00
Temperatura (°C)	-	25,30	26,50	24,10	-	24,10	24,70	22,20
Umidade (%)	-	85,50	92,00	83,00	-	85,60	93,00	82,00

Fonte: INPA, 2014.



Fonte: INPA,

**Figura 28** - Precipitação úmida nos dias de coleta de material particulado atmosférico na região de *background*, no período entre janeiro e agosto de 2013.

## 5.2 Avaliação estatística dos dados

As amostras de material particulado atmosférico coletadas neste trabalho totalizaram 120 amostras, sendo 42 amostras no período chuvoso e 78 amostras no período seco. Todas as amostras foram analisadas quanto à presença dos íons ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ). As concentrações dos íons  $Li^+$  e  $F^-$  apresentaram valores próximos do limite de detecção do método ( $Li^+$ :  $45,6160 \pm 0,1870 \mu g L^{-1}$ ,  $F^-$ :  $14,2179 \pm 0,4920 \mu g L^{-1}$ ). As concentrações do íon  $Br^-$  estiveram abaixo do limite de detecção. Por esse motivo, esses íons não foram incluídos na discussão dos resultados. Os níveis dos íons  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$  e  $PO_4^{3-}$  no MPT estiveram dentro da faixa de concentração das curvas analíticas, porém foram encontrados em menos de 30 % das amostras e, portanto, não foram incluídos na discussão dos resultados.

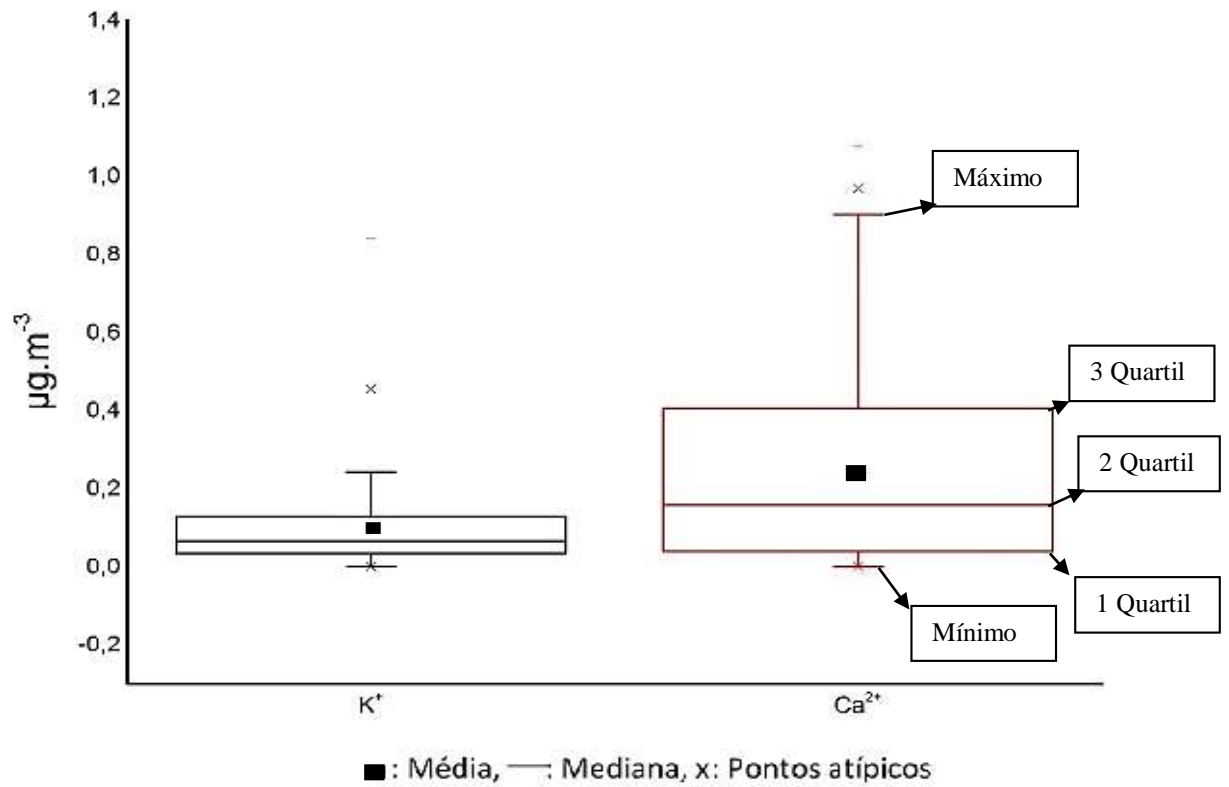
A avaliação estatística dos dados iniciou com a verificação sobre a distribuição dos mesmos para se determinar o teste estatístico mais apropriado a ser realizado. Os dados foram então submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Segundo RAZALI (2011), dentre os testes de normalidade, este é o mais eficiente para a quantidade de amostras presente neste trabalho.

Os resultados obtidos com o teste de Shapiro-Wilk indicaram que os íons  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  não seguiram uma distribuição normal, sendo caracterizados como dados não-paramétricos. Os íons  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  e  $Mg^{2+}$  seguiram uma distribuição normal e foram considerados dados paramétricos.

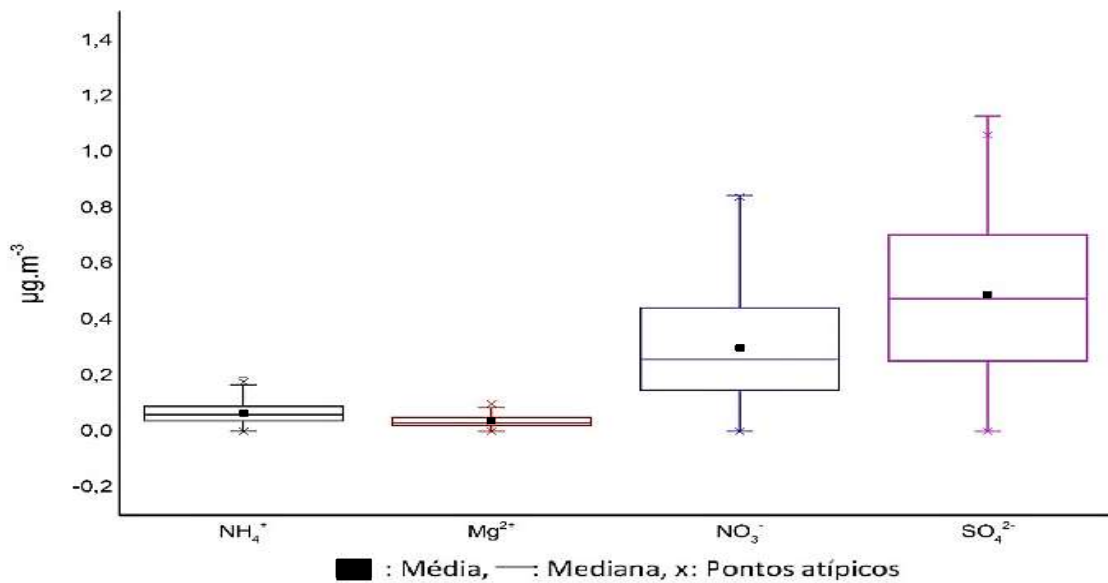
A visualização gráfica dos dados de concentração dos íons com gráficos tipo *boxplot*, histogramas e gráficos de resíduo confirmou o tipo de distribuição de cada íon (Figuras 29 a 32). O gráfico *boxplot* ou diagrama de caixa apresenta valores de máximo de concentração, valores relativos a 75% dos dados (terceiro quartil), de mediana (segundo quartil), de 25% dos dados (primeiro quartil) e os valores mínimos. Um dos parâmetros que determina se os dados

que resultaram em um diagrama de caixa são paramétricos é quando a distância entre os valores máximo e mínimo são equivalentes aos quartis. Outro ponto a ser analisado para atribuir distribuição normal dos dados é se a média está próxima da mediana. Tais observações sobre os dados obtidos podem ser feitas analisando as Figuras 29 e 30.

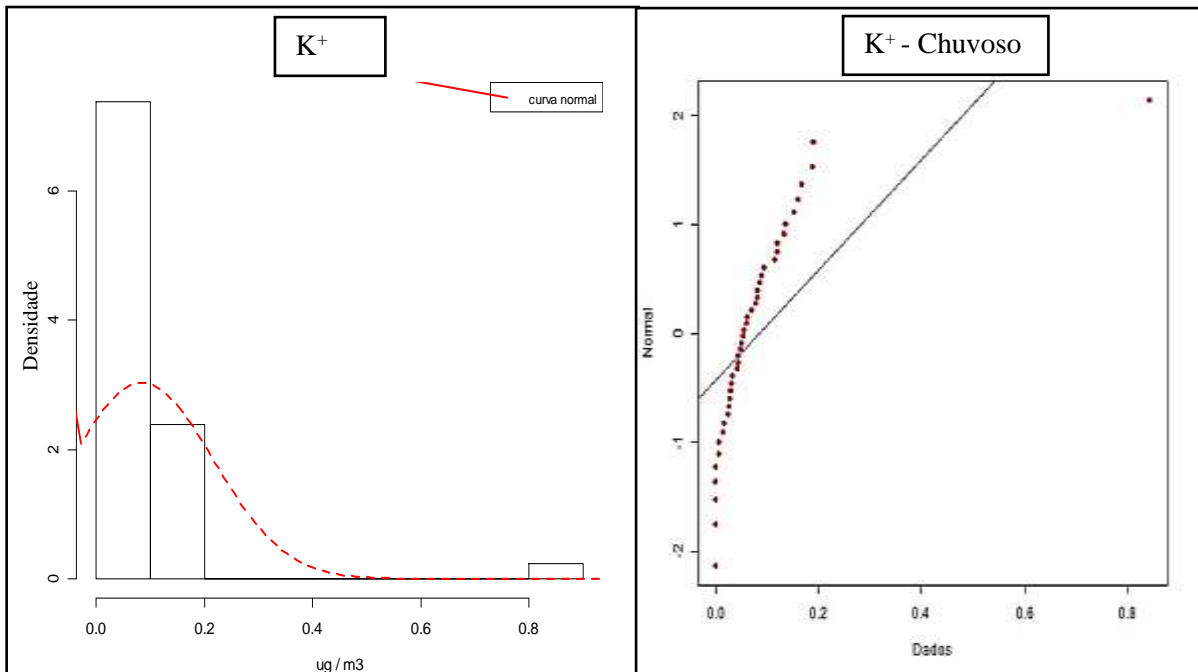
No histograma os dados são considerados normais quando estes delineiam acompanhando a curva normal em forma de sino. Neste caso, 95% dos dados devem estar na zona de aceite da curva normal. No gráfico de resíduos os dados são considerados normais quando a maioria deles se aproxima da reta central, a Figura 31 e Figura 32 demonstram a não normalidade e a normalidade respectivamente.



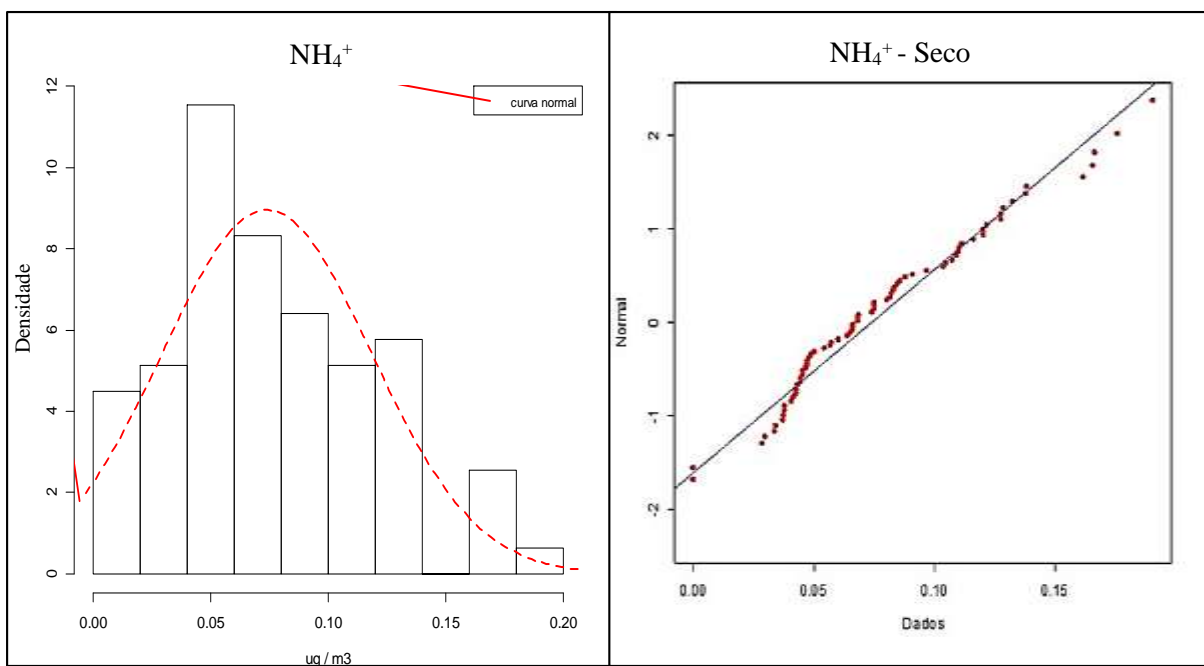
**Figura 29** - Diagrama de caixa ou *boxplot* dos íons  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  obtidos em todo o período coleta do material particulado atmosférico de Manaus demonstrando a não normalidade dos dados.



**Figura 30** - Diagrama de caixa ou *boxplot* dos íons  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  e  $Mg^{2+}$ , obtidos em todo o período de coleta do material particulado atmosférico de Manaus, apresentando uma distribuição normal ou paramétrica.



**Figura 31** - Histograma e gráfico de resíduos do íon  $K^+$  no período chuvoso apresentando uma distribuição não normal ou não-paramétrica.



**Figura 32** - Histograma e gráfico de resíduos do íon  $NH_4^+$  no período seco, representando a normalidade dos dados.

Considerando a diferença de normalidade entre os resultados obtidos para os diferentes íons,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  foram tratados separadamente utilizando testes apropriados para dados não paramétricos enquanto os íons  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  e  $Mg^{2+}$  foram analisados utilizando testes adequados para dados paramétricos.

### 5.3 Caracterização e quantificação dos íons $K^+$ e $Ca^{2+}$ no material particulado atmosférico de Manaus

Os dados de concentração dos íons  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  no material particulado atmosférico foram avaliados a partir dos valores de mediana devido à sua distribuição não paramétrica. O valor mediano da concentração do íon  $K^+$  considerando todas as regiões de coleta foi  $0,0546 \mu g m^{-3}$  no período chuvoso e no período seco foi  $0,0758 \mu g m^{-3}$ , sendo as maiores concentrações encontradas na atmosfera da I-VE. O íon  $Ca^{2+}$  teve concentração mediana de  $0,0765 \mu g m^{-3}$  no período chuvoso e no período seco de  $0,2501 \mu g m^{-3}$ . A concentração máxima de  $Ca^{2+}$  foi  $1,0752 \mu g m^{-3}$  e a mínima foi  $0,0002 \mu g m^{-3}$ , ambos no período chuvoso, nas áreas industrial (I-IN) e *background* (I-BG), respectivamente (Tabela 5). Este fato demonstra a grande variabilidade dos dados entre as regiões estudadas.

As concentrações de  $K^+$  no material particulado das regiões estudadas nos dois períodos apresentaram a seguinte ordem decrescente: I-VE > I-AV > I-IN > I-BG. Os pontos de coleta nas regiões I-VE e I-AV sofrem influência antrópica processos de combustão de biomassa, lixo e combustíveis fósseis e são próximos a áreas verdes, sendo, portanto, influenciados por diferentes fontes emissoras. O íon  $Ca^{2+}$  apresentou comportamento semelhante no período seco. Porém, no período chuvoso a ordem decrescente de concentração de  $Ca^{2+}$  foi I-VE > I-IN > I-AV > I-BG (Tabela 5). Supõe-se que as concentrações de  $Ca^{2+}$  foram maiores devido à



ressuspensão do solo e atividades de construção civil próximo ao local de coleta, visto que vários edifícios e residenciais estavam sendo construídos durante o período de estudo, além da circulação de carretas transportando terra utilizada na construção.

**Tabela 5** - Valores de concentração mediana, máximo e mínimo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  no material particulado atmosférico nas regiões I-BG (*background*), I-AV (área verde), I-VE (área veicular) e I-IN (área industrial) da cidade de Manaus nos períodos seco e chuvoso.

Íons ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		CHUVOSO				SECO			
		I-BG	I-AV	I-VE	I-IN	I-BG	I-AV	I-VE	I-IN
$\text{K}^+$	Mediana	0,0058	0,0737	0,0936	0,0411	0,0376	0,1039	0,1237	0,0523
	Máx	0,0601	0,1902	0,8440	0,0133	0,2431	0,4561	0,2738	0,4459
	Mín	0,0058	0,0243	0,0273	0,0068	0,0298	0,0185	0,0474	0,0250
$\text{Ca}^{2+}$	Mediana	0,00176	0,1007	0,1875	0,1158	0,0454	0,4432	0,5300	0,1607
	Máx	0,0508	0,2587	0,4233	1,0752	0,2128	0,9028	0,9700	0,8191
	Mín	0,0002	0,0112	0,0039	0,0259	0,0160	0,0112	0,0066	0,0333

A relação entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  no material particulado atmosférico foi avaliada com o teste de correlação de *Spearman* com o intuito de correlacionar suas principais fontes. O resultado do teste indicou uma correlação fraca entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  tanto para o período chuvoso ( $\rho = 0,25$ ), quanto para o período seco ( $\rho = 0,46$ ). Dessa forma, pode-se confirmar que as fontes desses íons são diferentes. Geralmente o potássio é proveniente da queima de biomassa, queima de lixo, combustão de carvão e tráfego veicular (ZHANG et al., 2011; XIE et al., 2009) e o cálcio é oriundo de insumos da construção civil, indústria de cimento e ressuspensão do solo (FAVEZ et al., 2008).

A comparação entre os locais de coleta quanto à concentração de  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  no material particulado atmosférico foi realizada aplicando o teste Kruskal-Wallis aos dados de

concentração desses íons. Este teste possibilitou também comparar as estações chuvosa e seca quanto ao nível de  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  na atmosfera de uma mesma região. O teste de Kruskal-Wallis indica diferença entre os locais estudados quando a diferença observada é maior que a diferença crítica. Como exemplo, pode-se citar os valores de diferença observada e de diferença crítica entre as regiões de *background* e veicular para o íon  $K^+$  nos períodos chuvoso (Dif. Obs.: 53,78 e Dif. Crí.: 48,84) e seco (Dif. Obs.: 38,71 e Dif. Crí.: 37,99). A partir dos resultados obtidos com este teste, foram elaboradas matrizes de comparações múltiplas, onde se destacou as diferenças encontradas (Tabelas 6 a 8).

**Tabela 6** - Matriz de comparações múltiplas elaborada a partir dos dados do teste de Kruskal-Wallis das concentrações de  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  no material particulado atmosférico em cada região de coleta, destacado as diferenças encontradas para o período chuvoso.

		CHUVOSO			
		I-BG	I-AV	I-VE	I-IN
CHUVOSO	I-BG			$K^+$	
	I-AV				
	I-VE				
	I-IN				

**Tabela 7** - Matriz de comparações múltiplas elaborada a partir dos dados do teste de Kruskal-Wallis das concentrações de  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  no material particulado atmosférico em cada região de coleta, destacado as diferenças encontradas para o período seco.

		SECO			
		I-BG	I-AV	I-VE	I-IN
SECO	I-BG		$Ca^{2+}$	$K^+, Ca^{2+}$	
	I-AV				
	I-VE				
	I-IN				

**Tabela 8** - Matriz de comparações múltiplas elaborada a partir dos dados do teste de Kruskal-Wallis dos íons  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ , destacado a diferenças entre os locais e entre o período chuvoso e o período seco.

		SECO			
		I-BG	I-AV	I-VE	I-IN
CHUVOSO	I-BG		$K^+, Ca^{2+}$	$K^+, Ca^{2+}$	$Ca^{2+}$
	I-AV		$Ca^{2+}$	$Ca^{2+}$	
	I-VE				
	I-IN				

A análise do resultado do teste de Kruskal-Wallis para o íon  $K^+$  mostrou diferença apenas entre a área veicular (I-VE) e o *background* (I-BG) tanto no período chuvoso quanto no período seco (Tabelas 6 e 7). Entretanto, fazendo uma avaliação sazonal, ao comparar as concentrações medianas em cada local de coleta nos dois períodos, observa-se também a diferença entre a área verde (I-AV) e o *background* (I-BG) (Tabela 8).

O material particulado atmosférico de Manaus apresentou similaridade em todas as regiões estudadas em relação ao íon  $Ca^{2+}$  no período chuvoso (Tabela 6). Contudo, no período seco, as áreas verde e veicular não tiveram uma similaridade significativa com o *background* (Tabela 7). Ao se comparar os dois períodos distintos verificou-se que os três pontos que se localizam na cidade se diferenciaram do *background* (Tabela 8). A similaridade encontrada entre as regiões I-IN e I-AV pode ser justificada pela proximidade entre esses pontos de coleta. Também pode ter ocorrido transporte da pluma da região industrial em direção a I-AV no período seco que tem como direção do vento predominante sudeste conforme a normal climatológica (INMET, 2014).

#### 5.4 Caracterização e quantificação dos íons $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Mg}^{2+}$ e $\text{NH}_4^+$ no material particulado atmosférico de Manaus

As concentrações dos íons nitrato, sulfato, magnésio e amônio, determinadas nas amostras de material particulado atmosférico, apresentaram distribuição normal conforme mostrou o teste estatístico de Shapiro-Wilk. A estatística descritiva básica para os valores de concentração desses íons em cada região da cidade de Manaus está na Tabela 9. Os valores médios de concentração dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  foram maiores no período seco em média 1,6 vezes em relação ao período chuvoso. Este fato indica que, de maneira geral, o maior índice de chuvas no período chuvoso contribuiu para a remoção desses íons solúveis em água da atmosfera na área urbana de Manaus.

O desvio padrão das concentrações médias dos íons apresentou valores elevados (acima de 40 %), indicando grande variabilidade dos dados. Portanto, para se determinar a ordem das concentrações dos íons presentes no material particulado, os dados foram submetidos a um teste de análise de variância com comparação múltipla: o teste de Tukey. Este teste indica similaridade entre duas amostras quando  $p\text{-valor} > 0,05$ . Dentre os íons analisados, apenas as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  mostraram-se similares ( $p\text{-valor} 0,99$ ) em todos os locais de coleta. A partir dos resultados do teste de Tukey pode-se verificar que o íon majoritário nas partículas, nos períodos chuvoso e seco, foi o  $\text{SO}_4^{2-}$ , seguido do  $\text{NO}_3^-$ . Os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram os minoritários, com concentrações semelhantes.

**Tabela 9** - Valores de concentração média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo em  $\mu\text{g m}^{-3}$  dos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes no material particulado atmosférico no I-BG (*background*), I-AV (área verde), I-VE (área veicular) e I-IN (área industrial) localizados na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco.

Íons ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		CHUVOSO				SECO			
		I-BG	I-AV	I-VE	I-IN	I-BG	I-AV	I-VE	I-IN
$\text{NH}_4^+$	Média	0,0247	0,0398	0,0781	0,0433	0,0327	0,0756	0,1125	0,0638
	Mediana	0,0323	0,0439	0,0792	0,0457	0,0424	0,0748	0,1111	0,0664
	Desvio	0,0192	0,0337	0,0377	0,0282	0,0244	0,0407	0,0491	0,0310
	Máx	0,0463	0,0924	0,1358	0,0912	0,0849	0,1659	0,1908	0,1278
	Mín	0,0303	0,0306	0,0498	0,0295	0,0339	0,0284	0,0375	0,0296
$\text{Mg}^{2+}$	Média	0,0089	0,0243	0,0326	0,0322	0,0166	0,0472	0,0567	0,0335
	Mediana	0,0000	0,0253	0,0308	0,0257	0,0210	0,0494	0,0526	0,0315
	Desvio	0,0106	0,0140	0,0150	0,0156	0,0136	0,0203	0,0281	0,0145
	Máx	0,0211	0,0436	0,0571	0,0605	0,0460	0,0847	0,1126	0,0632
	Mín	0,0188	0,0155	0,0243	0,0180	0,0198	0,0211	0,0291	0,0150
$\text{NO}_3^-$	Média	0,0634	0,1899	0,2914	0,2231	0,1458	0,4275	0,4974	0,2948
	Mediana	0,0712	0,1958	0,2930	0,2518	0,1322	0,4977	0,4817	0,2716
	Desvio	0,0357	0,1019	0,1268	0,0972	0,0808	0,2022	0,1761	0,1572
	Máx	0,1025	0,3243	0,5338	0,3256	0,2982	0,8385	0,8443	0,5709
	Mín	0,0205	0,0486	0,1488	0,1516	0,0318	0,1003	0,1655	0,0616
$\text{SO}_4^{2-}$	Média	0,1379	0,3714	0,5613	0,4756	0,2564	0,6228	0,7371	0,4889
	Mediana	0,1173	0,3631	0,5642	0,4824	0,2433	0,6364	0,8566	0,4809
	Desvio	0,0653	0,1664	0,2713	0,1854	0,1016	0,2298	0,3219	0,2050
	Máx	0,2398	0,6675	1,0040	0,7807	0,4408	0,9214	1,1290	0,8848
	Mín	0,0533	0,1444	0,3775	0,2468	0,0821	0,2797	0,4847	0,1770

A composição química do material particulado, em termos dos cátions com caráter alcalino, permitem sugerir o  $\text{Ca}^{2+}$  como principal agente neutralizador de partículas ácidas, e consequente formação de sais, em detrimento dos íons  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ . O mesmo foi observado em um estudo na China, onde o  $\text{Ca}^{2+}$  presente nas partículas tiveram a capacidade de minimizar a acidez da chuva (HUO et al., 2012).

Os íons analisados no material particulado atmosférico de Manaus apresentam concentrações significativamente menores, quando comparados a outras pesquisas em centros urbanos como, por exemplo, a cidade de Seul situado na Korea do Sul (Tabela 10). Porém, os íons majoritários,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , são os mesmos ao comparar com outros trabalhos, remetendo sempre a emissão proveniente da combustão de combustível fóssil.

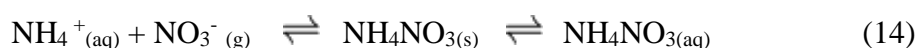
Um estudo realizado por Rocha e colaboradores (2012) avaliou a concentração dos íons presentes no material particulado atmosférico em uma área com características semelhantes à área verde urbana estudada neste trabalho, que é uma área verde distante 3 km de avenida com grande fluxo de veículos. Os valores encontrados pelos autores foram superiores, na ordem de 2,5 e 3,8, respectivamente para aos íons nitrato e sulfato. Esses valores também foram superiores aos encontrados na área veicular de Manaus, o local com as maiores concentrações desses íons. Essa diferença pode ser explicada pela quantidade de veículos nas duas cidades, pois a cidade de São Paulo possui uma frota veicular maior que a cidade de Manaus (Tabela 10).

**Tabela 10** - Concentrações dos íons ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) presentes no material particulado atmosférico na cidade de Manaus e em outros centros urbanos do Brasil e do Mundo.

Íons	Locais deste Trabalho				Outros locais do Brasil e do mundo					
	I-BG	I-IN	I-AV	I-VE	Montanha na parte central da China <sup>1</sup>	Distrito residencial em Seul <sup>2</sup>	Área central de Belgrade <sup>3</sup>	Universidade de Sheffied a 1,6 km do centro <sup>4</sup>	Área verde. a 2 km de trafego veicular <sup>5</sup>	Universidade de São Paulo <sup>6</sup> , São Paulo.
K <sup>+</sup>	0,0433	0,0877	0,1059	0,1425	0,2694	0,5090	0,1925	0,3530	0,8300	0,3216
Ca <sup>2+</sup>	0,0464	0,2248	0,3139	0,3492	3,9376	1,9700	0,0853	0,0410	0,6800	0,4212
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,0340	0,0574	0,0633	0,0995	0,3721	4,2000	1,3978	1,0090	1,1700	0,8334
Mg <sup>2+</sup>	0,0137	0,0331	0,0394	0,0476	0,0868	0,2290	0,0037	0,0910	0,0800	0,0464
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1149	0,2724	0,3460	0,4193	0,5771	7,6300	0,8468	2,4810	0,9100	0,9530
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,2119	0,4848	0,5366	0,6704	1,7751	9,6400	2,2365	2,0330	2,6100	2,0488

<sup>1</sup>ZHANG et al., 2012; <sup>2</sup>KIM et al., 2014; <sup>3</sup>DORDEVIC et al., 2012; <sup>4</sup>XIE et al., 2009; <sup>5</sup>SOUZA et al., 2010; <sup>6</sup>ROCHA et al., 2012.

O comportamento sazonal dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  no material particulado atmosférico foi avaliado a partir dos resultados do teste de Pearson. Este teste foi utilizado para verificar a correlação entre os íons nos períodos seco e chuvoso de coleta do material particulado atmosférico em Manaus. No período chuvoso, a maior correlação ocorreu entre o  $\text{NH}_4^+$  e o  $\text{NO}_3^-$  ( $r = 0,80$ ). A formação do sal  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  na partícula atmosférica é favorecida em ambientes com elevada umidade relativa do ar, reação 14, uma condição meteorológica característica dessa região (ARSENE et al., 2011).



A correlação observada entre o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  e os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  foi positiva moderada ( $r = 0,55$  e  $r = 0,51$ , respectivamente) (Tabela 11). A partícula contendo sulfato proveniente de oxidação fotoquímica de  $\text{SO}_{2(\text{g})}$  provavelmente possui probabilidade semelhante para reagir com  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  devido à similaridade das concentrações desses cátions, conforme determinou o teste de Tukey. Pode-se fazer uma consideração sobre esse resultado em relação a origem desses íons. A leve tendência observada para a formação de  $\text{MgSO}_4$  em relação a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  deve-se à predominância de fontes emissoras de  $\text{Mg}^{2+}$ , como ressuspensão do solo e insumos da construção civil, em detrimento à emissão biogênica de  $\text{NH}_3$ . Essa tendência foi mais acentuada no período seco, devido à maior efetividade na ressuspensão do solo mais seco, bem como ao tempo mais longo de permanência das partículas grossas no ar. Possivelmente pelo mesmo motivo, houve aumento da correlação entre  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$  no período seco, indicando maior tendência à formação de sais de magnésio nas partículas (Tabela 12).



**Tabela 11** - Correlação de Pearson entre os íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes no material particulado atmosférico de Manaus no período chuvoso.

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{NH}_4^+$	1			
$\text{Mg}^{2+}$	0,20	1		
$\text{NO}_3^-$	<b>0,80</b>	0,32	1	
$\text{SO}_4^{2-}$	0,51	<b>0,55</b>	0,53	1

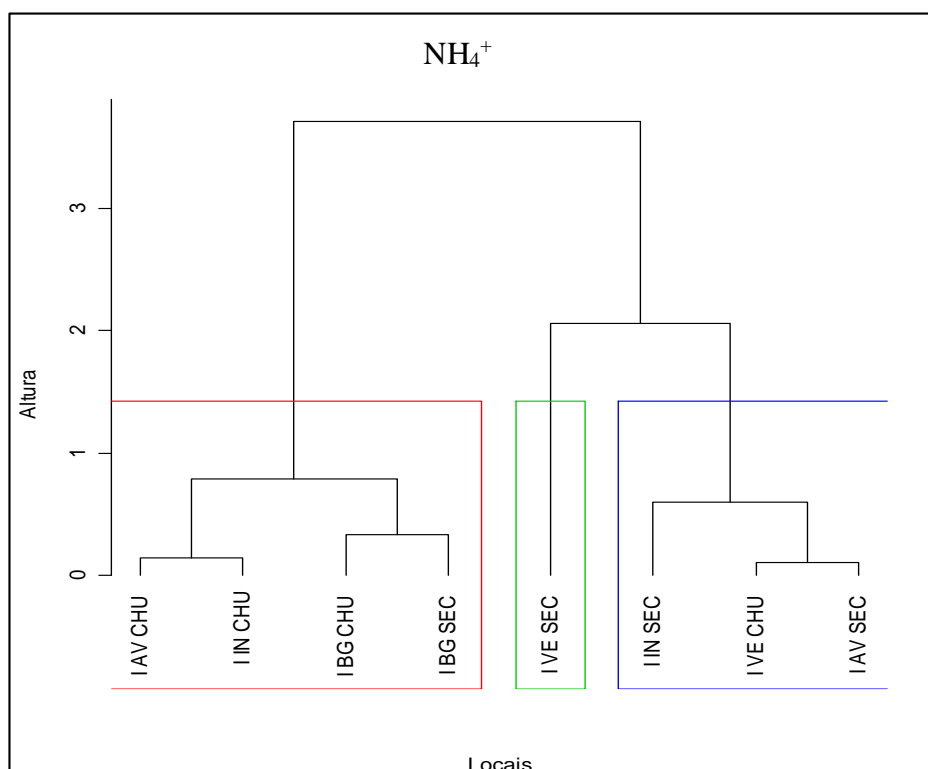
**Tabela 12** - Correlação de Pearson entre os íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes no material particulado atmosférico de Manaus no período seco.

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{NH}_4^+$	1			
$\text{Mg}^{2+}$	0,55	1		
$\text{NO}_3^-$	<b>0,60</b>	<b>0,72</b>	1	
$\text{SO}_4^{2-}$	0,37	<b>0,60</b>	0,57	1

A avaliação das regiões de estudo neste trabalho quanto aos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foi feita por agrupamento hierárquico de cluster (AHC) considerando os íons individualmente. Os dendogramas obtidos permitiram observar a formação de grupos caracterizados pelos íons presentes no material particulado (Figuras 33 a 36)

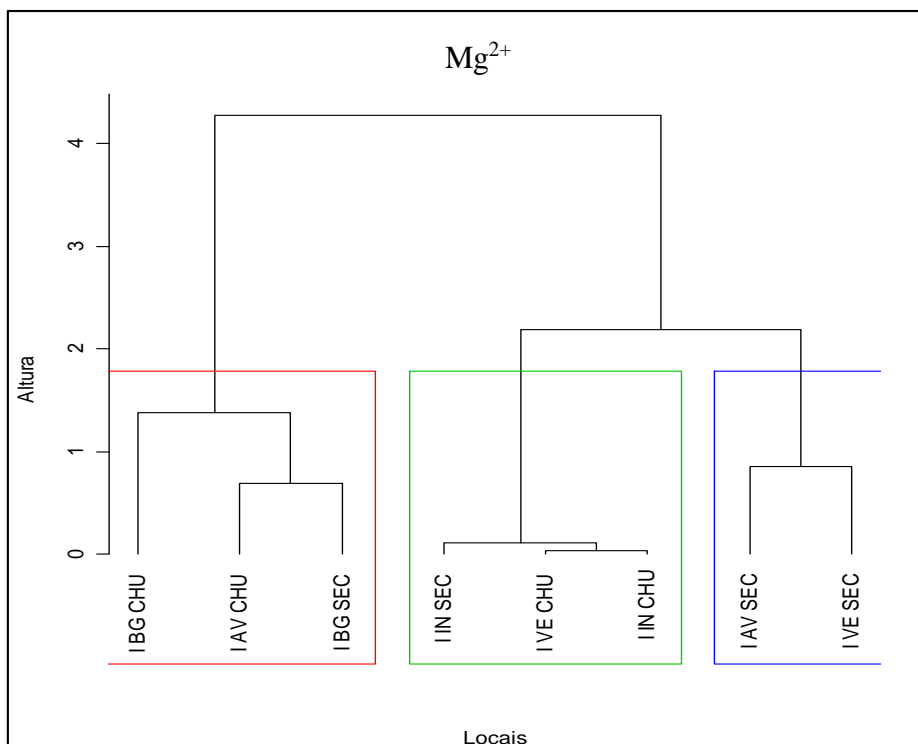
A Figura 33 mostra a formação de 3 grupos caracterizados pela diferença espacial e/ou sazonal na composição do MPT em relação ao íon  $\text{NH}_4^+$ . O primeiro grupo é formado por dois subgrupos com os dados de concentração nas regiões I-AV e I-IN no período chuvoso e pela região I-BG nos dois períodos. O subgrupo formado somente pelo *background* não foi caracterizado pelos outros íons, indicando que a área verde preservada distante da área urbana possui emissão biogênica de  $\text{NH}_3$  predominante, enquanto que as demais regiões sofrem também influência antrópica para a formação de  $\text{NH}_4^+$  no material particulado. O primeiro

grupo se diferencia dos outros dois grupos caracterizados principalmente pela emissão de  $\text{NH}_3$  a partir de processos de combustão (VASCONCELLOS et al., 2010).



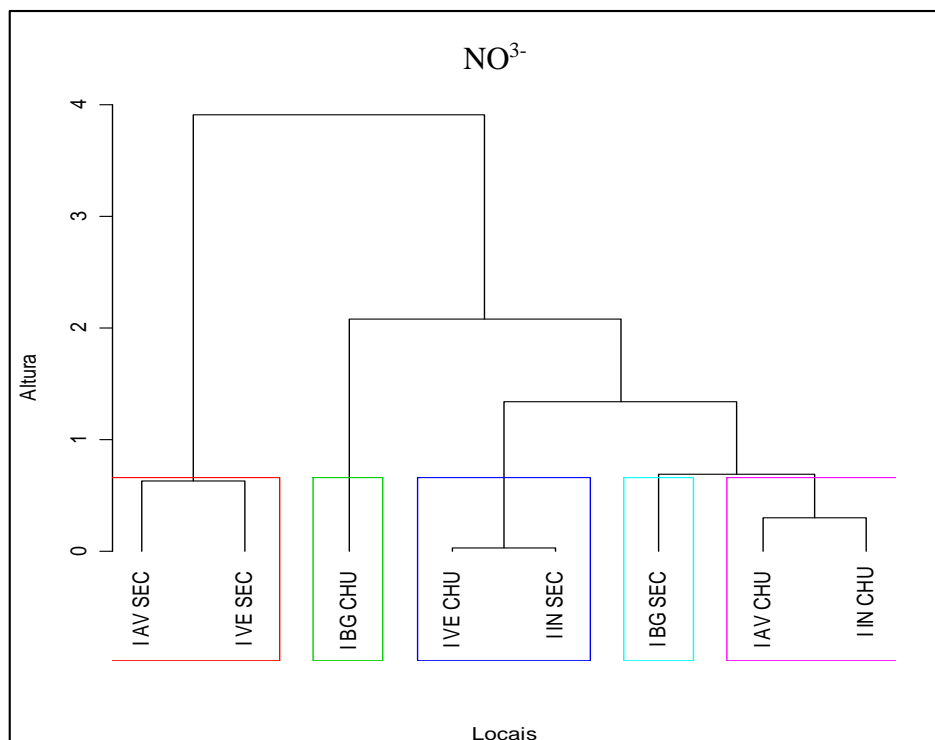
**Figura 33** - Análise hierárquica de cluster (AHC) para as concentrações de  $\text{NH}_4^+$ , realizada por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco.

O dendrograma apresentado na Figura 34, referente ao íon magnésio, possui 3 grupos diferentes devido a presença de atividades antrópicas principalmente por ressuspensão do solo, visto que a maior contribuição de  $\text{Mg}^{2+}$  para a atmosfera é proveniente de minerais da crosta terrestre (ZHANG et al., 2012). O primeiro grupo é composto pelas regiões I-BG e I-AV no período chuvoso. Nesses locais o íon  $\text{Mg}^{2+}$  apresentou as menores concentrações no material particulado possivelmente devido à pouca atividade humana nessas regiões e a permanência da partícula no ar ser diminuída pela precipitação. O oposto pode-se observar no terceiro grupo, I-AV e I-VE no período seco, que mostra maior influência da atividade antrópica e da redução de precipitação no período seco.



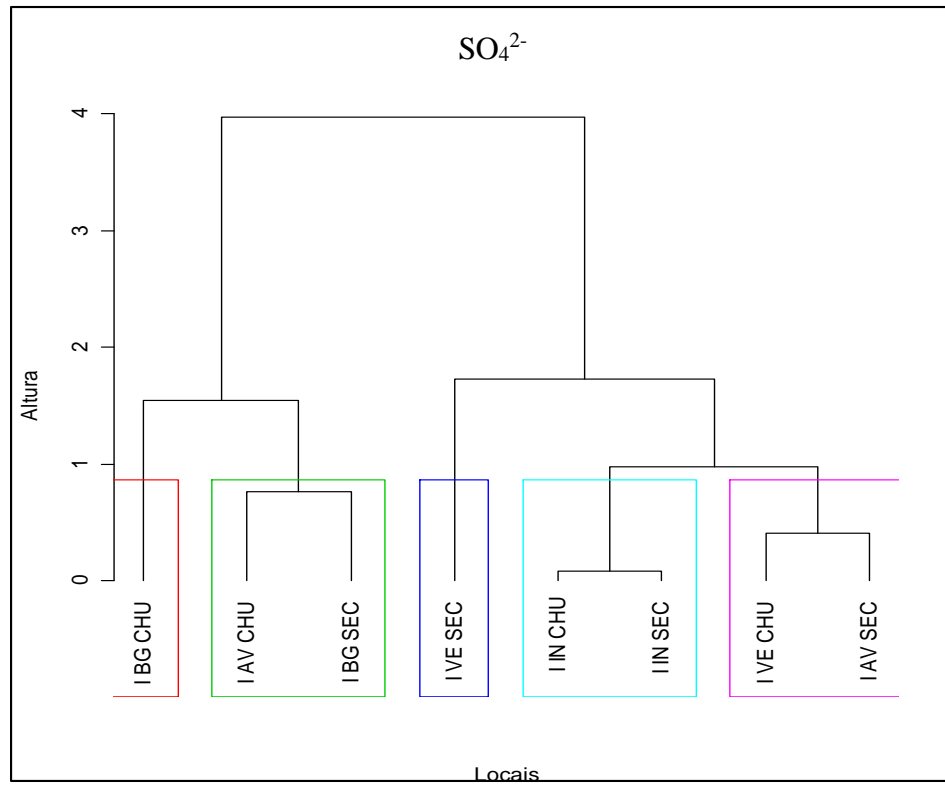
**Figura 34** - Análise de cluster (AHC) para as concentrações de  $Mg^{2+}$ , por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco.

A análise de cluster do íon  $NO_3^-$  exibiu 5 grupos, sendo destacável o primeiro e o segundo grupo (Figura 35). O primeiro grupo foi formado pelos locais I-AV e I-VE no período seco devido a proximidade entre eles. A principal fonte de nitrato para a atmosfera é a emissão veicular que emite o  $NO_x$  que em contato com a atmosfera sofre oxidação fotoquímica e forma o  $NO_3^-$  (Li et al., 2011). Em contrapartida, o segundo grupo é formado somente pelo I-BG do período chuvoso e direciona a discussão para a origem biogênica de  $NO_3^-$  nessa área.



**Figura 35** - Análise de cluster (AHC) para as concentrações de  $\text{NO}_3^-$ , por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco.

A análise de hierarquia de cluster do íons sulfato (Figura 36) apresentou 5 grupos, sendo destacáveis 3 grupos: o primeiro, o terceiro e o quarto. O primeiro grupo, formado pelo I-BG no período chuvoso, e o terceiro grupo, formado pelo I-VE no período seco, estiveram isolados demonstrando a diferença que existe entre o *background* e o ponto que apresentou as maiores concentrações de sulfato (I-VE). A presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  se deve principalmente a queima de combustível fóssil proveniente da emissão veicular que emite  $\text{SO}_2$ , que ao reagir na atmosfera tem como um dos produtos o  $\text{SO}_4^{2-}$  (ZHAO et al., 2011, LI et al., 2011 e ROCHA et al., 2012). O ponto que apresentou as menores concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  (I-BG) demonstra sofrer menor interferência de atividade antrópica no local. O quarto grupo em destaque indica que a área industrial apresentou concentrações similares de  $\text{SO}_4^{2-}$  nos dois períodos de coleta, sugerindo que a influência antrópica é predominante nessa região para a presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  no material particulado atmosférico.



**Figura 36** - Análise de cluster (AHC) para as concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , por método de Ward e distância Euclidiana, nas diferentes regiões de coleta de material particulado na cidade de Manaus nos períodos chuvoso e seco.

## 6. CONCLUSÃO

A proposta de caracterização do material particulado atmosférico da área urbana da cidade de Manaus foi realizada com a identificação e quantificação de seis íons solúveis em água por cromatografia líquida de íons. O íon majoritário encontrado no material particulado (MPT) foi o  $\text{SO}_4^{2-}$ , seguido do  $\text{NO}_3^-$ . O íon em menor quantidade foi o  $\text{Mg}^{2+}$ .

As regiões de coleta foram diferenciadas quanto às principais atividades emissoras de material particulado para a atmosfera. Nas regiões veicular (I-VE) e industrial (I-IN) observou-se predominância dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , resultantes da oxidação fotoquímica de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ , emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis utilizados para o tráfego veicular e aquecimento industrial.

O íon  $\text{NH}_4^+$  é proveniente de emissão veicular e de atividade biogênica e diferenciou a região de *background* (I-BG) das demais regiões de estudo. Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram atribuídos à emissão majoritária do solo, sendo o  $\text{Ca}^{2+}$  também proveniente de atividades de construção civil. Essas atividades antrópicas foram intensificadas na cidade de Manaus durante o período de coleta, resultando em maior fluxo de veículos pesados em solos não asfaltados e preparo de terreno para construção, além da manipulação de matéria-prima contendo cálcio. A correlação fraca observada entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  indicaram fontes diferentes para esses íons no MPT. O  $\text{K}^+$  é um dos indicadores de queima de biomassa, que pode ser proveniente de focos de incêndio na própria região de Manaus ou de municípios e estados vizinhos.

Duas regiões de área verde foram avaliadas neste trabalho: a região I-BG, distante da área urbana, e a região I-AV, localizada na zona leste da cidade de Manaus. Essas regiões mostraram-se diferentes quanto à concentração de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ . Embora a I-AV seja o maior fragmento de área verde urbano do Brasil, está circundada por avenidas de intenso fluxo veicular e está próximo ao Distrito Industrial de Manaus. A região I-BG apresentou,

conforme o esperado, as menores concentrações dos íons avaliados neste trabalho. A região I-IN mostrou-se diferente das demais regiões no período seco, principalmente em relação aos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$ .

A variação sazonal foi observada pela redução dos níveis dos íons no material particulado coletado no período chuvoso. Essa redução foi associada à diferença do índice pluviométrico, uma vez que os íons avaliados são solúveis e removidos da atmosfera por deposição úmida. A diferença na quantidade de chuva também influenciou a correlação dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , cuja tendência de formação de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  é maior em condições de temperatura e umidade elevadas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fonte, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859–870, 2005.

ANTÔNIA et al. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus / AM. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 3, p. 627–638, 2009.

ARAUJO, D. A função da precipitação no conforto do clima urbano da cidade de manaus. **Revista Geonorte**, v. 2, n. 5, p. 22–40, 2012.

ARAUJO, M. R; DESMOULIÈRE, S. J.M; LEVINO, A. Padrão espacial da distribuição da incidência de dengue e sua relação com a variável renda na Cidade de Manaus. **Rev. Pan-Amazônia Saúde**, v. 5, p. 11-20, 2014.

ARSENE, C. et al. Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 4, p. 906–916, 2011.

ARTAXO, P. et al. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 32, p. 185–196, 2005.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2011.

BRAGA, A. L. F. et al. Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira , Minas Gerais. **Cad. Saúde Pública**, p. 570–578, 2007.

CAO, J. et al. Impacts of aerosol compositions on visibility impairment in Xi'an, China. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 559–566, 2012.

CHATE, D. M.; DEVARA, P. C. S. Acidity of raindrop by uptake of gases and aerosol pollutants. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 8, p. 1571–1577, 2009.

CHENG, Z. et al. Characteristics and health impacts of particulate matter pollution in China (2001 e 2011 ). **Atmospheric Environment**, v. 65, p. 186–194, 2013.

DENATRAN. Disponível em [www.denatran.gov.br/frota.htm](http://www.denatran.gov.br/frota.htm)>. Acesso em: 06 de Janeiro de 2014.

DIONEX. Disponível em <<http://www.dionex.com.br/>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2013

DORĐEVIĆ, D. et al. Size-segregated mass concentration and water soluble inorganic ions in an urban aerosol of the Central Balkans (Belgrade). **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 309–317, 2012.

FAVEZ, O. et al. Seasonality of major aerosol species and their transformations in Cairo megacity. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 7, p. 1503–1516, 2008.



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

GEO\_MANAUS – Relatório Ambiental Urbano Integrado. Disponível em: <[http://www.pnuma.org.br/admin/publicacoes/texto/GEO\\_Manauas.pdf](http://www.pnuma.org.br/admin/publicacoes/texto/GEO_Manauas.pdf)>, Acesso em: 20 de novembro de 2012.

HUO, M. et al. Influence of airborne particles on the acidity of rainwater during wash-out process. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 192–201, 2012.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos, DQO-CGCRE-008, 4 revisão, 2011.

IBGE. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=130260#>>. Acesso em 06: de janeiro de 2014.

IBGE. Disponível em <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/pesquisas/pesquisa\\_resultados.php?id\\_pesquisa=46](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/pesquisas/pesquisa_resultados.php?id_pesquisa=46)>. Acesso em: 22 de abril de 2014.

INMET. Disponível em <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas>>. Acesso em 22 de abril de 2014.

JACOBSON, MARK ZACHARY, **Atmospheric pollution: history, science, and regulation**, Cambridge University Press, 2002, Cambridge.

KIM, Y.-H. et al. An investigation into the relationship between the major chemical components of particulate matter in urban air. **Chemosphere**, v. 95, p. 387–394, 2014.

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

LI, J. et al. Chemical composition and size distribution of wintertime aerosols in the atmosphere of Mt. Hua in central China. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 6, p. 1251–1258, 2011.

NASCIMENTO, C. et al. Associação entre material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira. **Rev Panam Salud Publica**, v. 27, n. 5, p. 10–16, 2010.

NEIS, E. C. et al. Material particulado atmosférico e correlações com as variáveis meteorológicas e quimadas em Cuiabá, MT. **Ciência e Natura**, v. 30, n. 2, p. 43–56, 2008.

OLIVEIRA, F. M. et al. Determinação da variação no microclima de Manaus- AM por atividades antropogênicas e modulações climáticas naturais. **Acta Amazonica**, v. 38, n. 4, p. 687–700, 2008.

OLIVEIRA, MARCIO GLEDSON LOPES. **Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo**. Dissertação de mestrado USP, São Paulo, 2007.

PELD. Disponível em <<http://peld.inpa.gov.br/sitios/ducke>>. Acesso em: 16 de junho de 2014.

QUEROL, X. et al. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 6407–6419, 2001.

RAES, F. et al. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 25, p. 4215–4240, 2000.

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, n. 1, p. 21–33, 2011.

ROCHA, G. O. et al. Seasonal Distribution of Airborne Trace Elements and Water-Soluble Ions in São Paulo Megacity, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 10, p. 1915–1924, 2012.

REBELATTO, A. L. **Determinação de índices quantitativos de material particulado inalável nos períodos seco e úmido na cidade de Cuiabá.** Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Mato Grosso, Departamento de Física. Cuiabá, 2005.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical analysis modern instrumentation methods and techniques.** 2ed., Chichester, John Wiley & Sons Ltda, 2007.

SKOOG, D. A.; H., F. J.; N., T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5 Ed, Mc Graw-Hill Madrid, 2001.

SILVA, A. M. C. DA et al. Material particulado (PM2,5) de queima de biomassa e doenças respiratórias no sul da Amazônia brasileira Amazon. **Rev Bras Epidemiol**, v. 13, n. 2, p. 337–351, 2010.

SLEZAKOVA, K. et al. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. **Microchemical Journal**, v. 99, n. 1, p. 51–59, set. 2011.

SOUZA, P. A. et al. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1247–1253, 2010.

SUFRAMA. Perfil das empresas com projetos aprovados pela Suframa. Disponível em <[http://www.suframa.gov.br/zfm\\_ind\\_perfil.cfm](http://www.suframa.gov.br/zfm_ind_perfil.cfm)>, Acesso em: 22 de Abril de 2014.

SUN, Z. et al. A comparison study on airborne particles during haze days and non-haze days in Beijing. **Science of The Total Environment**, v. 456, p. 1–8, 2013.

TALEBI, S. M.; ABEDI, M. Determination of atmospheric concentrations of inorganic anions by ion chromatography following ultrasonic extraction. **Journal of Chromatography. A**, v. 1094, n. 1-2, p. 118–21, 2005.

TAVARES, J. P. N. Interação entre a vegetação e a atmosfera para formação de nuvens e chuva na Amazônia: uma revisão. **Estudos Avançados**, v. 26, n. 74, p. 219–228, 2012.

UFAM. Disponível em <<http://www.ufam.edu.br/index.php/historia-da-ugm>> Acesso em 14 de abril de 2014.

VASCONCELLOS, P. C. et al. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5836–5844, 2010.

XIE, R. et al. Characteristics of water-soluble inorganic chemical components in size-resolved airborne particulate matters--Sheffield, UK. **Journal of environmental monitoring : JEM**, v. 11, n. 2, p. 336–43, 2009.

ZHANG, N. et al. Chemical characterization of aerosol collected at Mt. Yulong in wintertime on the southeastern Tibetan Plateau. **Atmospheric Research**, v. 107, p. 76–85, 2012.

ZHANG, T. et al. Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources. **Atmospheric Research**, v. 102, n. 1, p. 110–119, 2011.

ZHAO, J. et al. Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen. **Atmospheric Research**, v. 99, n. 3, p. 546–562, 2011.