



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

ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS NO MP<sub>2,5</sub> EM MANAUS: FONTES E  
QUANTIFICAÇÃO

KARENN SILVEIRA FERNANDES  
DOUTORADO

MANAUS/AM  
OUTUBRO/2021

KARENN SILVEIRA FERNANDES

ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS NO MP2,5 EM MANAUS: FONTES E  
QUANTIFICAÇÃO

Tese de Doutorado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas exigida para o título de doutor em Química, com ênfase na Linha de Pesquisa Métodos Analíticos e Estudos Ambientais

PROF.<sup>a</sup> DR.<sup>a</sup> CRISTINE DE MELLO DIAS MACHADO  
ORIENTADORA

MANAUS/AM  
OUTUBRO/2021

## Ficha Catalográfica

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


F363á	Fernandes, Karenn Silveira Ácidos dicarboxílicos no MP2,5 em Manaus: fontes e quantificação / Karenn Silveira Fernandes . 2021 120 f.: il. color; 31 cm.  Orientadora: Cristine de Mello Dias Machado Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.  1. Material particulado fino. 2. Ácidos dicarboxílicos. 3. Manaus. 4. Formação secundária . 5. Complexos metal-oxalato. I. Machado, Cristine de Mello Dias. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título
-------	---

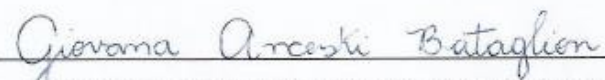
# ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS NO MP2,5 EM MANAUS: FONTES E QUANTIFICAÇÃO


**KARENN SILVEIRA FERNANDES**

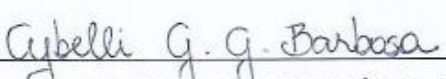
Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química,  
do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como  
requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

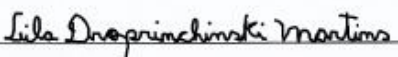
Aprovada em, 27 de outubro de 2021.

  
\_\_\_\_\_  
CRISTINE DE MELLO DIAS MACHADO (PPGQ/UFAM)  
Presidente/Orientador

  
\_\_\_\_\_  
GIOVANA ANCESKI BATAGLION (PPGQ/UFAM)  
Membro Interno

  
\_\_\_\_\_  
LARISSA SILVEIRA MOREIRA WIEDEMANN (PPGQ/UFAM)  
Membro Interno

  
\_\_\_\_\_  
CYBELLI GONÇALVES GREGÓRIO BARBOSA  
(MAX PLANCK INSTITUTE FOR CHEMISTRY)  
Membro Externo

  
\_\_\_\_\_  
LEILA DROPRINCHINSKI MARTINS (UTFPR)  
Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 27 de outubro de 2021.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus, autor e sabedor de toda a ciência! Entre dúvidas e quase desistências foi a Sua mão divina que me fez continuar. A Ele toda honra a Ele!

Agradeço a minha família e amigos mais próximos por entenderem os vários “hoje eu não posso sair”. Obrigada pelo suporte físico e emocional.

Obrigada a minha orientadora Cristine Machado que foi essencial para o cumprimento desse trabalho, obrigada pelos muitos anos de cooperação, ciência, amizade e aprendizado.

Agradeço a todos os professores/pesquisadores que indiretamente ou diretamente contribuíram para a realização desse trabalho de Tese.

Agradeço a Universidade do Estado do Amazonas, Universidade Havard, Universidade do Estado de Londrina, Universidade do Estado de São Paulo e Universidade Federal do Amazonas por contribuírem com espaço físico, equipamentos e demais auxílios essenciais para a obtenção dos resultados da Tese.

Agradeço também ao CNPQ e CAPES pelo fomento da pesquisa e apoio de bolsa.

Obrigada a Carla, Igor, Erickson, Silvana, Luana, Karol, Bruna, Dalva por todo suporte, ajuda, apoio, amizade, risadas e paciência.

Obrigada a todos!

*“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho inserto da vida, que o mais importante é o decidir.”*

(Cora Coralina)

## RESUMO

O material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ) é formado por diversos compostos químicos, cuja maior fração mássica são compostos de carbono orgânico. Dentre estes, os ácidos dicarboxílicos (DCA) se destacam pois possuem a capacidade de alterar a densidade dos núcleos de condensação de nuvens e os índices de radiação e pluviométrico. Contudo, pouco se conhece sobre eles no  $MP_{2,5}$  em Manaus. Nesse sentido, analisou-se os DCA (C2-C9) presentes no  $MP_{2,5}$  coletado em filtros de quartzo durante a estação seca de 2017 e 2018, nos períodos diurno e noturno em Manaus, utilizando cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS). Analisou-se também os metais (ICP), íons solúveis (IC), *black carbon* (BC)(Reflectância) e levoglucosano (LEV)(GC-MS) presentes no filtro, para estudo de fontes e formação. Os DCA estiveram em maior concentração no período noturno, sendo a noite/2017 o período com maior concentração. Em ordem decrescente, os compostos majoritários nos dois anos foram C2>C3>C4. O C2 esteve em maior concentração no período noturno. A ocorrência de regressão linear entre o C2 e demais ácidos (C3-C9) a noite, indicou a ocorrência de formação secundária noturna em fase aquosa, mostrando que a atmosfera está ativa mesmo no escuro. Diferença de valores da razão  $NH_4^+/SO_4^{2-}$  entre os anos indicou uma provável diferença de acidez nas partículas. O  $MP_{2,5}$  noturno/2018 foi o que teve o maior valor da razão apontando para partículas levemente mais básicas. Esta variação pode ter ocasionado menores concentrações de DCA na noite/2018. A formação secundária dos DCA foi uma das principais fontes de DCA para a partícula. Dentre as fontes primárias, observou-se a influência da queima de combustíveis fósseis e demais fontes associadas (BC como marcador) em ambos os anos, com destaque para o  $MP_{2,5}$  coletado em 2017. Outra fonte primária foi a queima de biomassa (indicada pelo LEV), com destaque para o  $MP_{2,5}$  de 2018, devido a obtenção de regressão linear positiva entre a concentração de C9 e o número de focos de queimada na região metropolitana de Manaus ( $R^2$ : 0,720), assim como valores de regressão linear entre a concentração total de DCA e LEV ( $R^2$ : 0,353) apenas para esse ano. Evidências estatísticas e químicas da influência da formação de complexos Fe-oxalato e Cu-oxalato foram obtidas em ambos os anos, entretanto com maior força para o  $MP_{2,5}$  coletado em 2018. A maior presença desses complexos em 2018, pode ter influenciado na concentração de sulfato na partículas e consequentemente na diferença de acidez do aerossol observada entre os períodos estudados. Portanto, foi possível conhecer a composição orgânica em termos de DCA das partículas coletadas em Manaus, observar a interação desse aerossol orgânico com os metais dissolvidos na partícula e com íons solúveis, assim como a relação dos DCA e as fontes primárias de partículas em ambiente urbano relacionados à queima (combustível fóssil e biomassa). Os DCA coletados na cidade de Manaus foram amplamente influenciados pela queima de combustíveis fósseis, com alterações na composição, formação e grau de acidez quando este aerossol orgânico esteve sob uma maior influência da queima de biomassa observada em 2018.

Palavras-chaves: Material particulado fino, ácidos dicarboxílicos, Manaus, formação secundária, complexos metal-oxalato.

## ABSTRACT

The fine particulate material ( $PM_{2.5}$ ) is formed by several chemical compounds, whose largest mass fraction is composed of organic carbon. Among these, dicarboxylic acids (DCA) stand out because they can change the density of cloud condensation nuclei and the radiation and rainfall indices. However, little is known about them in  $PM_{2.5}$  in Manaus. In this sense, we analyzed the DCA (C2-C9) present in  $PM_{2.5}$  collected on quartz filters during the dry season of 2017 and 2018, in the day and night periods in Manaus, using gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS). It was also analyzed the metals (ICP-OES), soluble ions (CI), black carbon (BC) (Reflectance), and levoglucosan (LEV) (GC-MS) present in the filter, to study sources and formation. The DCA was in greater concentration at night, with the night/2017 being the period with the greatest concentration. In descending order, the majority of compounds in the two years were  $C2 > C3 > C4$ . C2 was more concentrated at night. The occurrence of the linear regression between C2 and other acids (C3-C9) at night indicated the occurrence of nocturnal secondary formation in the aqueous phase, showing that the atmosphere is active even in the dark. Differences in the  $NH_4^+/SO_4^{2-}$  ratio between the years indicated a probable difference in acidity in the particles. The  $PM_{2.5}$  night/2018 was the one with the highest ratio value pointing to slightly more basic particles. This variation may have caused lower concentrations of DCA at night/2018. The secondary formation of DCA was one of the main sources of DCA for the particle. Among the primary sources, there was the influence of burning fossil fuels and other associated sources (BC as a marker) in both years, with emphasis on  $PM_{2.5}$  collected in 2017. Another primary source was biomass burning (indicated by LEV), with emphasis on  $PM_{2.5}$  of 2018, due to the achievement of a positive linear regression between the concentration of C9 and the number of fire outbreaks in the metropolitan region of Manaus ( $R^2$ : 0.720), as well as linear regression values between the total concentration of DCA and LEV ( $R^2$ : 0.353) only for that year. Statistical and chemical evidence of the influence of the formation of Fe-oxalate and Cu-oxalate complexes were obtained in both years, however with greater strength for  $PM_{2.5}$  collected in 2018. The more significant presence of these complexes in 2018 may have influenced the sulfate concentration in the particles and, consequently, the difference in the acidity of the aerosol observed between the periods studied. Therefore, it was possible to know the organic composition in terms of DCA of particles collected in Manaus and observe the interaction of this organic aerosol with dissolved metals in the particle and with soluble ions, as well as the relationship of DCA and primary sources of particles in an urban environment related to burning (fossil fuel and biomass). The DCA collected in Manaus were influenced mainly by fossil burning, with changes in composition, formation, and degree of acidity when this organic aerosol was under a greater influence of biomass burning observed in 2018.

**Keywords:** Fine particulate matter, dicarboxylic acids, Manaus, secondary formation, metal-oxalate complex



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processos físicos que o aerossol pode ser submetido (MANAHAN, 2013). .....	20
Figura 2. Processos químicos que ocorrem no aerossol (MANAHAN, 2013)).	21
Figura 3. Estrutura química do LEV.	22
Figura 4. Esquema resumido da fotoxidação do complexo Fe(III)-oxalato no filme líquido do aerossol (SINGH; GUPTA, 2017).	26
Figura 5. Mecanismo de oxidação do isopreno presente na nuvem formando ácidos orgânicos hidrosscôpicos (LIM; CARLTON; TURPIN, 2005).	28
Figura 6. Fontes primárias e secundárias dos DCA na atmosfera urbana. Adaptado de Kawamura; Bikkina, (2016).	30
Figura 7. Proposta de via reacional oxidativa de formação e degradação dos DCA na fase condensada do aerossol com os respectivos precursores gasosos. Adaptado de Kawamura; Bikkina, (2016); Rozaini, (2012).	32
Figura 8. Localização geográfica da cidade de Manaus. Adaptado de Google INC (2019); Manausonline.com (2019).	35
Figura 9. Normal climatológica da cidade de Manaus (1981-2010) (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2019).	36
Figura 10. Mapa de localização do ponto de coleta - EST/UEA. Em detalhe a proximidade com vias de tráfego contínuo (em amarelo).	39
Figura 11. Imagens do ponto de coleta. Em detalhe o equipamento no alto do prédio e as respectivas vistas laterais.	39
Figura 12. Precipitação acumulada da normal climatológica (1980-2010) e do ano de 2018 para a cidade de Manaus ((INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2019).	40
Figura 13. Amostrador de grande volume ( <i>high-vol</i> ) no local de coleta. A seta amarela mostra o disco poroso com partículas > 2,5 µm retidas no óleo mineral. As setas azuis indicam, em zoom próximo, a posição do filtro no equipamento, mostrando um filtro pré e pós amostragem.	41
Figura 14. Principais etapas de extração dos ácidos dicarboxílicos (DCA) presentes nos filtros de MP <sub>2,5</sub> e preparo das amostras para injeção.	43

Figura 15. Exemplo de cromatograma de íons totais dos padrões de calibração: a) padrões dos DCA na concentração de 20 mg L <sup>-1</sup> , b) padrão LEV na concentração de 50 mg L <sup>-1</sup> .	46
Figura 16. Variação da altura da camada limite ao longo do dia. Adaptado de Stull (1988).	59
Figura 17. Cluster das trajetórias de massa de ar reversas (72 horas) para o período estudado em a) 2017 e b) 2018.	60
Figura 18. Distribuição dos DCA no MP <sub>2,5</sub> nos períodos diurno e noturno em a) 2017 e b) 2018. As barras mostram o desvio padrão de cada valor médio.	63
Figura 19. Concentração relativa dos DCA em 2017 (a- diurno, b-noturno) e 2018 (c- diurno, d-noturno).	64
Figura 20. Valores da razão C3/C4 períodos a) diurno e b) noturno.	68
Figura 21. Regressão linear entre C3/C4 (diurno + noturno) e a temperatura nos anos de foi citado Fontes secundárias locais 2017 e 2018.	69
Figura 22. Focos de queimada (pontos vermelhos) na região metropolitana de Manaus em a) 2017 e b) 2018. O losango azul aponta para o local de coleta.	73
Figura 23. Valores da razão Ph/C9 períodos a) diurno e b) noturno	75
Figura 24. Gráfico de contorno da regressão linear múltipla entre TDCA, LEV e BC em 2017 e 2018.	78
Figura 25. Valores médios dos metais analisados e fator de enriquecimento (EF).	81
Figura 26. Regressão linear entre C2, Cu e Fe nos dois anos estudados (2017 e 2018).	84
Figura 27. Concentração de BC, LEV e dos íons solúveis (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) medidos no MP <sub>2,5</sub> .	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais fontes de emissão de alguns metais presentes no MP <sub>2,5</sub> .....	23
Tabela 2. Parâmetros de injeção e análise do GC-MS .....	44
Tabela 3. Lista dos DCA estudados e LEV com os respectivos tempos de retenção (tr, min) e razão massa-carga ( <i>m/z</i> ) dos íons de confirmação e de quantificação no GC-MS.....	45
Tabela 4. Parâmetros da regressão linear e de validação das curvas de calibração dos DCA e LEV. ....	48
Tabela 5. Parâmetros analisados na determinação da recuperação dos analitos. ...	50
Tabela 6. Comprimento de onda e dados das curvas analíticas para os metais analisados. ....	53
Tabela 7. Faixa de trabalho, R <sup>2</sup> , LD e LQ dos ânions analisados. ....	54
Tabela 8. Média, desvio padrão (DP), máximo (Máx) e mínimo (Mín) dos elementos meteorológicos nos dias de coleta de MP <sub>2,5</sub> nos anos de 2017 e 2018 .....	57
Tabela 9. Estatística descritiva da concentração (ng m <sup>-3</sup> ) dos DCA presentes no MP <sub>2,5</sub> coletados em 2017 e 2018. ....	61
Tabela 10. Valores de correlação de Pearson entre o C2 e os demais DCA, tanto em concentração absoluta quanto relativa.....	65
Tabela 11. Valores do coeficiente de regressão linear (R <sup>2</sup> ) e coeficiente angular ( <i>a</i> ) para os elementos meteorológicos e DCA .....	66
Tabela 12. Média, desvio padrão (DP), máximos (Máx), mínimos (Min) e fator de enriquecimento (EF) para os metais analisados. Em vermelho estão os valores de EF > 5, indicando origem antropogênica. ....	81
Tabela 13. Constante de estabilidade (log K) dos complexos oxalato-metal a 25 °C. ....	83

**LISTA DE SIGLAS**

“a”	Coeficiente angular
ANOVA	Análise de variância
AO	Aerossol orgânico
BC	Black carbon
BSTFA	Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
C2	Ácido oxálico
C2/TDCA	Quantidade relativa de C2 proveniente da oxidação dos DCA
C3	Ácido malônico
C4	Ácido succínico
C5	Ácido glutárico
C6	Ácido adípico
C7	Ácido pimélico
C9	Ácido azeláico
CCN	Núcleo de condensação de nuvens
DCA	Ácidos dicarboxílicos
DI	Água deionizada
EF	Fator de enriquecimento
F	Ácido fumárico
Gli	Glioxal
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas
HC	Hidrocarbonetos
HO <sub>2</sub> '	Radical hidroperoxil
IC	Cromatografia iônica
ICP	Espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ITCZ	Zona de Convergência Intertropical
KPA	Ácido cetopínico
LD	Limite de detecção
LEV	Levoglucosano
LQ	Limite de quantificação
LWC	Teor de água líquida

M	Ácido maleico
MeGli	Metilglioxal
MeOH	Metanol
MP	Material particulado atmosférico
MP <sub>10</sub>	Partículas grossas
MP <sub>2,5</sub>	Partículas finas
NOAA	Agência Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos
OH <sup>·</sup>	Radical hidroxil
Oxid	Oxidação fotoquímica
Ph	Ácido fitálico
Pir	Ácido pirúvico
PP	Precipitação pluviométrica
R	Coeficiente de correlação de Pearson
R <sup>2</sup>	Coeficiente de correlação linear
READY	Real-time Environmental Applications and Display sYstem
RH	Umidade relativa
SOA	Compostos orgânicos secundários
T	Temperatura
TDCA	Concentração total de ácidos dicarboxílicos
TMCS	Trimetilclorossilano
V V	Velocidade dos ventos
VOC	Compostos orgânicos voláteis
WSOC	Compostos orgânicos solúveis em água
ωC2	Ácido glioxílico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1	MATERIAL PARTICULADO.....	19
3.2	BLACK CARBON E LEVOGLUCOSANO NO MP .....	21
3.3	METAIS E ÍONS SOLÚVEIS.....	23
<b>3.3.1</b>	<b>Complexos Fe-ligantes orgânicos e seu papel no oxidação do S(IV) ..</b>	<b>24</b>
3.4	AEROSSOL ORGÂNICO.....	27
<b>3.4.1</b>	<b>Ácidos dicarboxílicos</b> .....	<b>29</b>
3.4.1.1	Formação secundária dos DCA .....	30
3.4.1.2	DCA na Amazônia.....	33
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1	LOCAL DE ESTUDO: CIDADE DE MANAUS.....	35
4.2	PONTO DE COLETA E AMOSTRAGEM.....	38
4.3	ANÁLISES QUÍMICAS.....	42
<b>4.3.1</b>	<b>DCA e Levoglucosano</b> .....	<b>42</b>
4.3.1.1	Extração.....	42
4.3.1.2	Quantificação e parâmetros de validação .....	44
<b>4.3.2</b>	<b>Black carbon (BC)</b> .....	<b>51</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Metais</b> .....	<b>51</b>
4.3.3.1	Extração.....	51
4.3.3.2	Quantificação .....	52
<b>4.3.4</b>	<b>Íons solúveis</b> .....	<b>54</b>
4.3.4.1	Extração.....	54
4.3.4.2	Quantificação .....	54
4.4	PARÂMETROS METEOROLÓGICOS E TRATAMENTO DE DADOS.....	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>
5.1	CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS .....	56
5.2	CONCENTRAÇÃO ABSOLUTA E RELATIVA DOS DCA.....	60
5.3	FORMAÇÃO SECUNDÁRIA DOS DCA.....	65

Observação: Todos os tópicos (Figuras, Tabelas, Títulos e Apêndices) são hiperlinks, facilitando a leitura do texto.

<b>5.3.1</b>	<b>Efeito da temperatura .....</b>	<b>66</b>
<b>5.3.2</b>	<b>O efeito da umidade.....</b>	<b>70</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Considerações parciais.....</b>	<b>71</b>
<b>5.4</b>	<b>EMISSÃO PRIMÁRIA DO AEROSSOL .....</b>	<b>72</b>
<b>5.4.1</b>	<b>Considerações parciais.....</b>	<b>79</b>
<b>5.5</b>	<b>METAIS NO MP<sub>2,5</sub>.....</b>	<b>80</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Fator de enriquecimento e estudo de fontes primárias.....</b>	<b>80</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Formação de complexos metal-oxalato .....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>89</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>106</b>
	<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>107</b>
	<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>108</b>
	<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>110</b>
	<b>APÊNDICE E .....</b>	<b>112</b>
	<b>APÊNDICE F.....</b>	<b>113</b>
	<b>APÊNDICE G.....</b>	<b>115</b>
	<b>APÊNDICE H .....</b>	<b>117</b>
	<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>119</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas grandes cidades há cada vez mais demanda de energia, bens e serviços, gerando aumento de indústrias, frota veicular, comércios e afins para o fomento da economia e, conseqüente qualidade de vida da população. A cidade de Manaus não está distante dessa realidade com uma população de mais de 2 milhões de habitantes e uma frota automotiva superior a 700 mil veículos (DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO, 2020; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2021). Conta também com a Zona Franca de Manaus, um polo industrial cerca de 600 indústrias, gerando mais de meio milhão de empregos (diretos/indiretos) (BUENO, 2021). Embora a cidade esteja localizada no centro da maior floresta tropical do mundo, é uma região com desenvolvimento crescente e desordenado, muitas vezes sem planejamento voltado para a preservação do ambiente. Torna-se evidente, portanto, a presença de fontes de emissão naturais e antropogênicas dos mais diversos contaminantes atmosféricos que podem causar impactos ambientais.

Dentre os poluentes atmosféricos, destaca-se o material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ), uma preocupação mundial pelos danos que pode causar à saúde, principalmente relacionados às doenças respiratórias e cardiovasculares (PEREIRA et al., 2017). Níveis elevados de  $MP_{2,5}$  na atmosfera podem contribuir para a diminuição da visibilidade e modificação do clima local, além de influenciar os processos reacionais atmosféricos (BAIRD; CANN, 2011; HUO et al., 2012; PEREIRA et al., 2017; ZHU et al., 2018). O  $MP_{2,5}$  é uma suspensão de partículas sólidas ou líquidas com diâmetro menor que  $2,5 \mu m$  de composição química diversa, contendo compostos orgânicos, inorgânicos, metais, microrganismos, etc (SOUZA et al., 2010). Estudos apontam que uma grande fração da massa do  $MP_{2,5}$  urbano é composto por carbono orgânico, e dentre estes, os compostos formados por carbono orgânico solúvel em água são a maioria (CAO et al., 2017; PAVULURI; KAWAMURA; SWAMINATHAN, 2010). Sua identificação, razão e fontes são utilizados como traçadores na avaliação da qualidade do ar (GIRI et al., 2013; TANG et al., 2016). Estes são constituídos principalmente por compostos alifáticos e/ou alifáticos oxigenados (álcoois, ácidos carboxílicos etc.).

Dentre os compostos orgânicos solúveis em água destacam-se os ácidos dicarboxílicos como os mais abundantes, sendo reportados nos mais diversos ambientes (urbano, montanhoso e de atmosfera remota – oceanos/glacial) (KUNWAR;



KAWAMURA, 2014; MOCHIZUKI et al., 2017; PAVULURI; KAWAMURA; SWAMINATHAN, 2010). Tais ácidos, por possuírem dois grupos carboxila em sua cadeia, são menos voláteis e altamente solúveis afetando, conseqüentemente, a higroscopicidade e a tensão de superfície do MP<sub>2,5</sub>, impactando o clima, a formação de nuvens e a ocorrência de chuvas por atuarem como núcleos de condensação (TANG et al., 2016; ZHAO et al., 2018).

De maneira geral, os ácidos dicarboxílicos são emitidos primariamente por combustão de combustíveis fósseis ou por processos complexos de oxidação de formação secundária (XIANG et al., 2017). Diversos estudos estão buscando determinar os ácidos dicarboxílicos no material particulado, pois sua composição é altamente variável em função da região estudada, e os mecanismos de formação secundária na atmosfera e suas fontes ainda não foram completamente elucidadas (ALIER et al., 2014; CAO et al., 2017; DESHMUKH et al., 2018; KAWAMURA; KASUKABE; BARRIE, 1996; KAWAMURA; WATANABE, 2004; KUBÁTOVÁ et al., 2000b). Em Manaus e região, os estudos relacionados à compostos orgânicos no MP<sub>2,5</sub> ainda são escassos e pontuais. Sendo desconhecidos os ácidos dicarboxílicos que constituem o MP<sub>2,5</sub> presente na atmosfera da cidade, quais são suas relações com a qualidade do ar e como podem influenciar no clima local.

Dessa forma, este trabalho foi desenvolvido considerando a necessidade de ser conhecer a atmosfera de Manaus em termos destes compostos e suas principais origens. Sendo possível, dessa forma, desenvolver estratégias para a melhor avaliação da qualidade do ar em Manaus e municípios circunvizinhos. E ainda, tal conhecimento poderá contribuir para o conhecimento da química atmosférica na região Amazônica (reações fotoquímicas de oxidação, produtos de oxidação etc.), ajudará a inferir sobre a formação de nuvens, regimes de chuvas, a influência de fontes antrópicas de poluição sobre a composição do aerossol e, conseqüentemente a sua atuação nos processos atmosféricos, e também, colaborar com dados reais para o aumento da robustez dos modelos atmosféricos relacionados ao clima da Amazônia.

## 2 OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar os ácidos dicarboxílicos (DCA) e indicadores de fontes/origem presentes no material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) da cidade de Manaus no período diurno e noturno e inferir sobre suas origens na atmosfera urbana da cidade.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar a concentração dos ácidos: oxálico (C2), malônico (C3), maleico (M), succínico (C4), fumárico (F), glutárico (C5), adípico (C6), pimélico (C7), fitálico (Ph) e azeláico (C9) presentes no MP<sub>2,5</sub> coletado durante a estação seca de 2017 e 2018;
- Inferir sobre as possíveis origens e rotas de formação do aerossol orgânico emitido em Manaus a partir dos principais marcadores de fontes/origem do MP, sendo eles: metais, íons solúveis, BC e levoglucosano;
- Avaliar a influência de variáveis meteorológicas e do transporte de longas distâncias na composição orgânica do MP<sub>2,5</sub>.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado atmosférico (MP) ou aerossol atmosférico (aerossol) é conhecido como uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar, com diâmetro de até cem micrômetros, podendo ser classificado quanto: ao seu tamanho (partículas finas e grossas), fonte (natural e antropogênica) e sua formação (partículas primárias e secundárias) (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; SOUZA et al., 2010; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015). Apesar do significado do termo “aerossol” englobar tanto as partículas quanto o gás onde elas estão suspensas, este termo é amplamente utilizado pela literatura para denotar apenas as partículas ou MP (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000), logo, esse será o uso desse termo neste trabalho.

As partículas grossas (MP<sub>10</sub>) ou partículas inaláveis, possuem diâmetro menor que 10 µm, e rapidamente se depositam devido ao seu peso e tamanho. São provenientes em sua maioria de processos mecânicos como por exemplo: a ressuspensão do solo pela ação dos ventos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2008). As partículas finas (MP<sub>2,5</sub>) possuem diâmetro menor que 2,5 µm e permanecem no ar por dias ou semanas podendo alcançar grandes distancias chegando a outros países e continentes. Essas partículas possuem uma grande superfície por unidade de massa, tornando-as excelentes portadoras de adsorventes inorgânicos e compostos orgânicos (BAIRD; CANN, 2011; MASSEY et al., 2012; SHALTOU et al., 2014).

O MP de fonte natural são aqueles oriundos de fontes biogênicas como a ressuspensão de partículas do solo pela ação dos ventos, sais marinhos, respiração da vegetação, esporos de fungos etc. O MP de fontes antropogênicas são provenientes diretamente da ação humana: queima de combustíveis fósseis pelos veículos, termoelétricas e indústrias, queima de lixo doméstico e biomassa, etc (BAIRD; CANN, 2011; MASSEY et al., 2012).

As partículas primárias são aquelas emitidas diretamente para a atmosfera, como fuligem e fragmentos de pneus, pólen, cinzas vulcânicas etc. (BAIRD; CANN, 2011). As partículas secundárias são as partículas provenientes de reações químicas entre os gases e também da coagulação e aglomeração do aerossol no estado de vapor (processos de reação gás-partícula) (STERN, 2015).

O aerossol é submetido a inúmeros processos físicos na atmosfera (FIGURA 1). As pequenas partículas coloidais podem sofrer processos de difusão, deslocando-se de regiões de alta população de aerossol para regiões menos populosas. Além disso, estas podem se coagular aumentando de tamanho até o ponto de não ficarem suspensas, sofrendo sedimentação ou deposição seca. E por fim, outro processo importante de “limpeza” para o aerossol é através da incorporação e arraste do aerossol pelas gotas da água da chuva (MANAHAN, 2013).

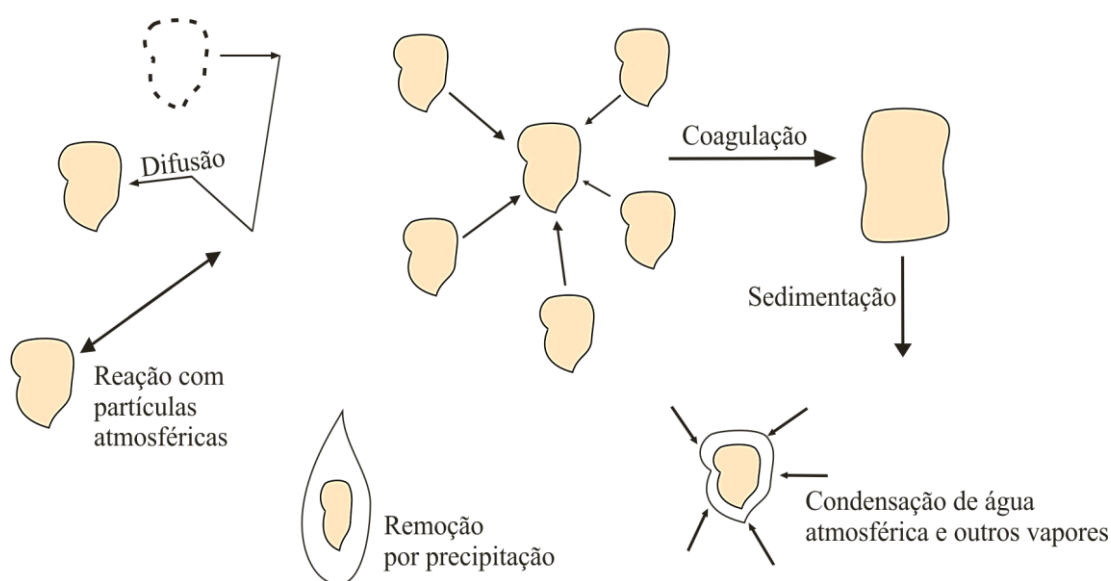


Figura 1. Processos físicos que o aerossol pode ser submetido (MANAHAN, 2013).

Os efeitos das partículas na atmosfera são os mais diversos, assim como os processos químicos aos quais o aerossol é participante. Como por exemplo, reações entre gases e partículas atuantes principalmente em partículas líquidas, ou em uma fina camada líquida (filme líquido) na superfície de partículas sólidas formando novas partículas. Tais efeitos e processos estão descritos na Figura 2:

- (i) As partículas sólidas podem adsorver reagentes/produtos atuando como superfície para reações heterogêneas e/ou atuar como uma superfície catalítica;
- (ii) as gotas de água podem atuar como um meio reacional entre sais ou até mesmo para reações fotoquímicas;
- (iii) (dependendo de sua composição podem atuar como núcleo de condensação de nuvens (CCN do inglês: *cloud condensation nuclei*) ou aquecer a “baixa” atmosfera por absorverem fortemente a luz visível

(aerossol contendo carbono elementar, carbono negro) ou a faixa do espectro da radiação infravermelha (partículas minerais); e ainda (iv) espalhar a luz afetando diretamente o clima (diminuição da quantidade da radiação solar que chega à superfície) (BAIRD; CANN, 2011; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; MANAHAN, 2013).

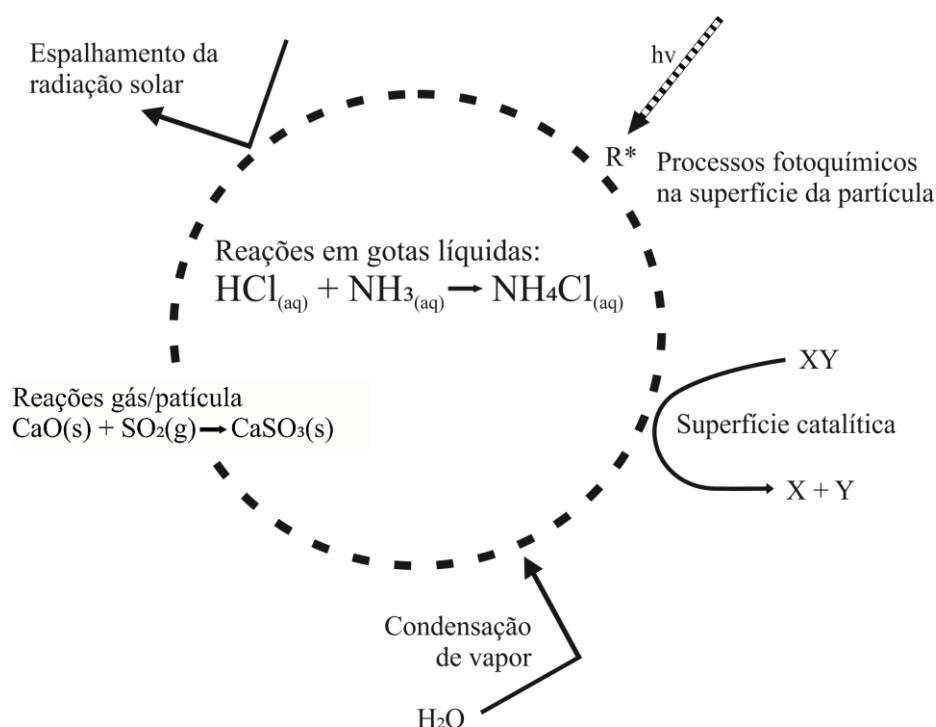


Figura 2. Processos químicos que ocorrem no aerossol (MANAHAN, 2013)).

### 3.2 BLACK CARBON E LEVOGLUCOSANO NO MP

A composição química do material particulado é primariamente definida em função das suas fontes emissoras. O conhecimento sobre a composição química da partícula pode esclarecer quais são as possíveis fontes de emissão deste material particulado e assim contribuir para um controle de emissão mais efetivo do MP.

Os compostos carbonáceos particulados compõem uma relevante fração da massa total da partícula em ambientes urbano. Entre as suas várias formas, o *black carbon* (BC) ou carbono negro tem tomado lugar importante na caracterização do aerossol urbano.

O aerossol de BC desempenha um papel singular e importante no sistema climático da Terra, alterando as propriedades das nuvens em escalas regionais e

globais, afetando a saúde da população e a visibilidade nas grandes cidades. Dessa forma, o BC é utilizado como marcador para a poluição atmosférica oriunda de atividades antrópicas e para o transporte de longo alcance de massas de ar poluídas (BOND et al., 2013; BUSECK et al., 2012; ZHANG et al., 2014).

O BC é um tipo único de material carbonoso que é formado primariamente em chamas e é emitido diretamente para a atmosfera (BOND et al., 2013; BUSECK et al., 2012; ZHANG et al., 2014). Como o BC é oriundo unicamente de processos relacionados à combustão, suas principais fontes são: a queima de diesel pelos motores veiculares e/ou industriais, a queima de combustíveis sólidos (carvão e biomassa) e queima de biomassa (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013).

É importante notar que o BC e o MP possuem fontes urbanas em comum, logo, uma grande fração da massa do MP urbano é devido à presença de BC na partícula, acarretando na diminuição da visibilidade e no aquecimento da atmosfera nas grandes cidades, devido à grande interação do BC com a luz visível (BOND et al., 2013; ZHUANG et al., 2014).

Outro importante e reconhecido indicador de queima é o levoglucosano (1,6-anidro-b-D-glucopiranosose) (LEV) (FIGURA 3). Este monossacarídeo é emitido primariamente pela pirólise ( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) da celulose, sendo o LEV a composição principal desse material, logo o LEV pode ser originado da combustão dos mais diversos tipos de madeira (FRASER; LAKSHMANAN, 2000; SIMONEIT et al., 1999; URBAN et al., 2012).

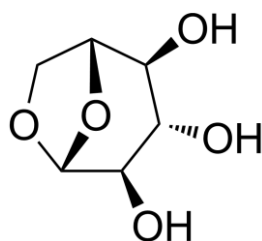


Figura 3. Estrutura química do LEV.

Emitido em relativa alta concentração ( $40\text{ mg kg}^{-1}$  a  $1200\text{ mg kg}^{-1}$  de madeira queimada), LEV não mostra nenhuma diminuição na sua concentração ao longo de uma exposição de 8 horas na atmosfera (LARSEN; SCHANTZ; WISE, 2006). Um dos mecanismos de degradação do LEV é hidrólise acídica na fase aquosa do aerossol, entretanto, dados de modelo de chuva indicam nenhuma degradação do LEV por pelo

menos 10 dias, podendo ser transportado nas nuvens pelas massas de ar alcançando longas distâncias do seu lugar de emissão (FRASER; LAKSHMANAN, 2000).

### 3.3 METAIS E ÍONS SOLÚVEIS

Na Tabela 1 são apresentados os metais mais comumente encontrados no MP<sub>2,5</sub> urbano e as suas principais fontes de emissão. Nota-se que para muitos metais, não há apenas uma fonte pontual que explique a majoritariedade da concentração do elemento na partícula, sendo muitas vezes, um somatório de fontes naturais e antropogênicas.

Contudo, a concentração de metais traço na atmosfera pode ser um bom indicador de poluição ambiental (VUAI; TOKUYAMA, 2011b). Em termos de porcentagem de massa, em ambiente urbano, os metais são oriundos em sua maioria de fontes antropogênicas, e ao se depositarem nos mais diversos compartimentos ambientais, serão potencialmente mais lábeis ou mais disponíveis do que as suas espécies originalmente presentes naquela superfície ou ambiente, impactando o ecossistema como um todo.

Tabela 1. Principais fontes de emissão de alguns metais presentes no MP<sub>2,5</sub>.

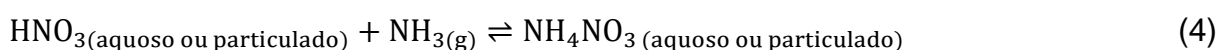
<b>FONTES</b>	<b>METAIS</b>
<b>SOLO / SEDIMENTOS</b>	Zn, Ca, Mg, Al, Fe, K, Na, Ti, Si
<b>EMIÇÃO VEICULAR</b> (Queima de combustíveis fósseis, escapamento dos veículos, queima de óleo pelos motores, abrasão de pneus, freios, chassi e poeira provenientes de rodovias)	Fe, Ba, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb, Sb, Cr
<b>COMBUSTÃO INCOMPLETA</b> (Processos industriais, resíduos)	Pb, Cd, Cu, Zn, Sb, V, Mn, Cr, Ni, Co

Fonte: (AMATO et al., 2014; AVIGO JR et al., 2008; BIRMILI et al., 2006; CANHA et al., 2014; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009; HASSANVAND et al., 2015; LOYOLA et al., 2012; SHALTOUT et al., 2014; TRAN et al., 2012; VUAI; TOKUYAMA, 2011a).

Dentre os compostos inorgânicos que podem compor a massa do MP, o sulfato, nitrato e amônio são os predominantes. O aerossol composto por esses íons são formados na atmosfera através da oxidação dos seus precursores gasosos, a saber: dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>) (WANG et al., 2015b). De forma primária, sulfato e nitrato podem ser produzido por

fontes naturais (respiração folhear, emissão do solo etc.) ou por combustão de combustíveis fósseis (MARQUES; CRISTINA, 2009; VERMA et al., 2010).

Nitrato de amônio é um dos principais produtos da reação da oxidação do gás  $\text{NO}_x$ . O óxido de nitrogênio,  $\text{NO}$ , é oxidado a dióxido de nitrogênio,  $\text{NO}_2$ , na presença do radical  $\text{HO}^\bullet$  formando o ácido nítrico gasoso, que irá adentrar o filme líquido do aerossol. Este, na presença de gás amônia forma o nitrato de amônio  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (KHEZRI et al., 2013; SLEZAKOVA et al., 2011).



Três mecanismos podem ser responsáveis pela oxidação química do  $\text{SO}_2$  na atmosfera: (i) oxidação pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pelo (ii)  $\text{O}_3$ , e ainda (iii) oxidação pelo  $\text{O}_2$  na presença do Fe. Entretanto ainda não está bem estabelecido a contribuição relativa de cada um desses caminhos oxidativos.

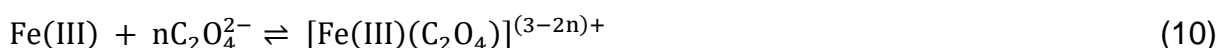
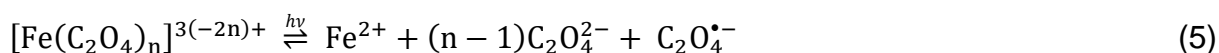
### 3.3.1 Complexos Fe-ligantes orgânicos e seu papel no oxidação do S(IV)

Em termos da oxidação catalisada pela presença de Fe, sabe-se, que este caminho oxidativo pode ter menor força com a presença de ligantes orgânicos na partícula (por exemplo: oxalato). Tais ligantes irão formar complexos Fe-ligantes orgânicos (ex: Fe-oxalato) com o Fe dissolvido no filme líquido de aerossol. Importante pontuar que a formação de tais complexos irá ser mais ativo, ou ser mais favorecido, em um filme líquido de aerossol mais acidificado. Na ausência de luz, esses estáveis complexos Fe-ligantes orgânicos, irão diminuir a oferta de Fe dissolvido capaz de oxidar o  $\text{SO}_2$ , causando portanto um efeito inibitório na oxidação aquosa dos mais diversos compostos de enxofre (IV) (OKOCHI; BRIMBLECOMBE, 2002; ZUO; HOLGN, 1992).

Abaixo estão as principais reações de oxidação entre o Fe(III), S(IV) e ligantes orgânicos (a partir desse momento será utilizado o oxalato (principal ligante orgânico devido a sua alta concentração relativa na atmosfera) para exemplificar os demais ligantes orgânicos) (ZUO; ZHAN, 2005):



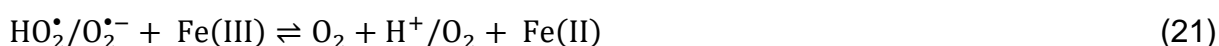
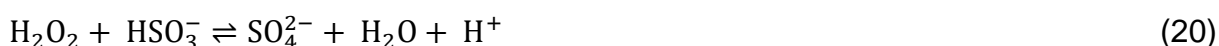
Ciclo Fe(III)/Fe(II)-oxalato:



Início da oxidação do S(IV)



Término da oxidação



A fotoxidação do S(IV) na presença do complexo Fe-oxalato é acompanhado pelo ciclo fotoquímico/oxidação redox do complexo Fe(III)/Fe(II)-oxalato. Este ciclo provê continuamente fotooxidantes que iniciam a oxidação do S(IV) (reações 5-12).

Importante notar a necessidade da presença de luz para início da quebra do complexo Fe-oxalato, logo, no escuro, não há nenhuma formação de Fe(II) e consequentemente dos radicais que oxidarão o S(IV). Na presença de luz, o complexo Fe(III)-oxalato absorve um fóton havendo transferência de elétron do oxalato para o íon férrico, que resulta na formação do Fe(II) e a formação do radical oxalato (reação 5). Na atmosfera a concentração de  $\text{O}_2$  é muito superior que o íon Fe(III), logo, o

radical oxalato formado reduz o  $O_2$  formando o íon superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) ao invés de reduzir o Fe(III) (Reação 6).

O  $O_2^{\bullet-}$  e seu ácido conjugado, o radical hidroperoxil ( $HO_2^{\bullet}$ ) rapidamente formam o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e  $O_2$  (reações 7-8). Tais radicais, assim como  $H_2O_2$  e  $O_2$  irão oxidar o S(IV) presente no aerossol (reações 13-15; 20). Após o completo consumo do oxalato, o valor da razão Fe(II)/Fe(III) diminui rapidamente devido às reações do Fe(II) com os radicais e com os compostos do enxofre (IV) formados (reações 8; 9; 18). Após a completa oxidação do S(IV), a concentração do Fe(II) irá crescer novamente devido ao equilíbrio formado na fotólise do  $Fe(OH)^{2+}$  (reação 12) regenerando, posteriormente o complexo Fe(III)-oxalato na presença do ácido oxálico presente no aerossol. A Figura 4 demonstra de forma resumida a fotoxidação do complexo Fe(III)-oxalato.

Cooper (1971) afirma que a presença do complexo Fe-oxalato retarda a diminuição das espécies produzidas na fotoxidação do complexo. Essas espécies irão interagir com o  $O_2$  gerando o  $O_2^{\bullet-}$  e posteriormente o  $H_2O_2$ . O peróxido de hidrogênio oxidará o  $SO_2$  dissolvido no filme líquido do aerossol. Logo, espera-se que a taxa de fotoxidação dos compostos de S(IV) irá aumentar com o aumento da concentração de oxalato.

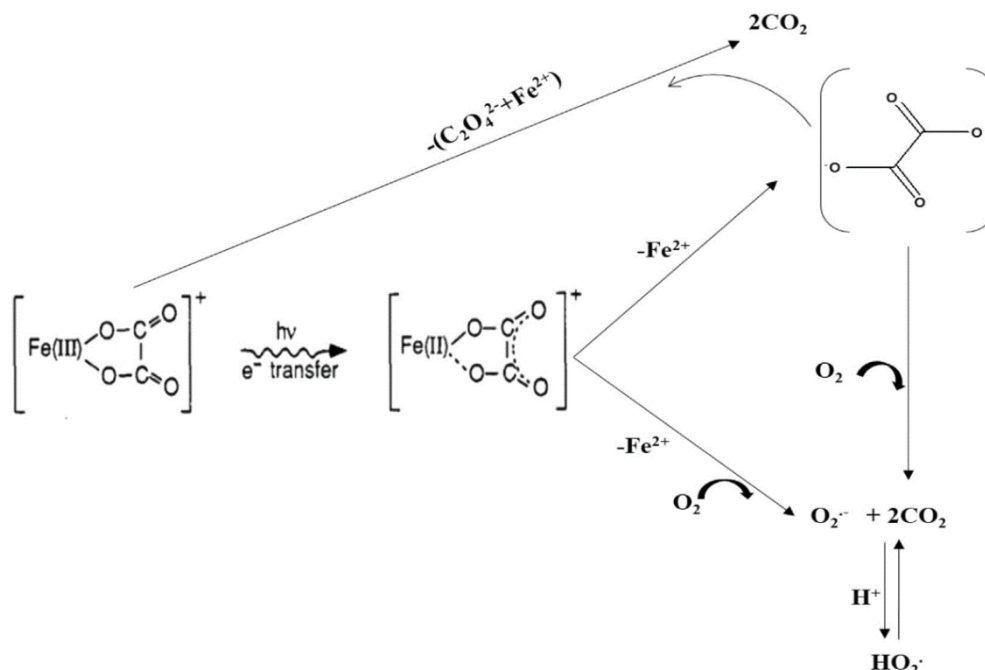
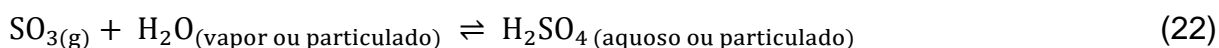


Figura 4. Esquema resumido da fotoxidação do complexo Fe(III)-oxalato no filme líquido do aerossol (SINGH; GUPTA, 2017).

O enxofre oxidado a  $\text{SO}_3$ , irá reagir com água formando o ácido sulfúrico aquoso ou particulado, que na presença de gás amônia formará o sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  diminuindo a acidez da partícula (KHEZRI et al., 2013; SLEZAKOVA et al., 2011) (Reações 22 e 23).



### 3.4 AEROSSOL ORGÂNICO

O aerossol orgânico (OA, do inglês: *organic aerosol*) pode ser responsável entre 10-80% da massa total do  $\text{MP}_{2,5}$  troposférico (DESHMUKH et al., 2018; WANG et al., 2015a), destes, cerca de mais de 90% (principalmente em áreas urbanas) são compostos orgânicos secundários (SOA, do inglês: *secondary organic aerosol*) ou seja, compostos originados de reações homogêneas de oxidação na fase gasosa ou heterogêneas entre precursores gasosos e partículas pré-existentes na atmosfera (CHENG et al., 2015).

O SOA é atuante em uma infinidade de processos atmosféricos, como, por exemplo na nucleação e no crescimento da partícula, na atuação da partícula como CCN e, conseqüentemente na regulação do clima de uma dada região (KOURTCHEV et al., 2016a). Entretanto, ainda há pouco conhecimento sobre a totalidade da composição do aerossol orgânico (natural ou urbano) e por conseguinte, dos reais efeitos do SOA sobre a química atmosférica e climatologia terrestre (TANG et al., 2016).

A principal fonte de SOA em ambiente natural são os processos de oxidação dos compostos orgânicos voláteis (VOC, do inglês: *volatile organic compounds*) emitidos pela exsudação das plantas (principalmente o isopreno,  $\alpha$ -pineno e olefinas). Quando presentes na atmosfera, os VOC irão formar através de diversas e ainda não completamente elucidadas reações oxidativas (oxidantes: ozônio ( $\text{O}_3$ ), radical hidroxil ( $\text{OH}^\cdot$ ) e  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )), moléculas de baixa massa molecular que irão ser solubilizadas na fase condensada (filme aquoso) da partícula, onde continuarão sendo oxidadas até a formação do ácido oxálico e, posteriormente  $\text{CO}_2$  (FIGURA 5) (KROLL; SEINFELD, 2008; KUNWAR; KAWAMURA, 2014; LIM; CARLTON; TURPIN, 2005).

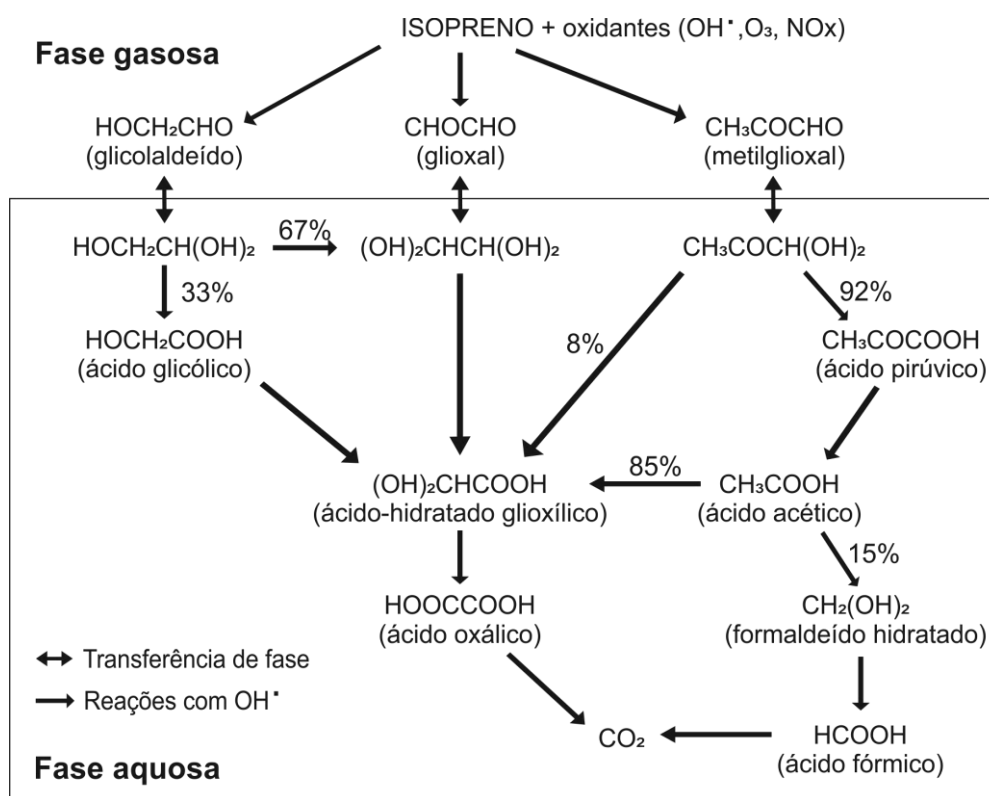


Figura 5. Mecanismo de oxidação do isopreno presente na nuvem formando ácidos orgânicos hidrossolúveis (LIM; CARLTON; TURPIN, 2005).

Stern (2015) analisou os compostos orgânicos presentes no  $\text{MP}_{10}$  na Reserva Biológica de Cuieiras (AM), cerca de 60 km a noroeste de Manaus, entre julho e dezembro de 2013. O autor determinou que os aerossóis orgânicos representavam 81% da massa total das partículas com origem na queima de biomassa, oxigenação de compostos orgânicos e SOA proveniente do isopreno.

Por outro lado, em ambiente urbano, os VOC emitidos pelo escape dos automóveis ou chaminés das indústrias são quimicamente semelhante àqueles de fonte natural, ocorrendo portanto os mesmos caminhos reacionais, levando ao aporte de SOA na atmosfera urbana (ALVES, 2005). Em Manacapuru (AM), em um local com influência da pluma de poluentes provenientes de Manaus, pesquisas demonstraram uma origem conjunta de fontes antropogênicas e biogênicas para o aerossol orgânico, evidenciando a influência das emissões não naturais, provavelmente oriundas da pluma de Manaus, sobre a composição do SOA urbano (KOURTCHEV et al., 2016b).

Dentre os SOA, encontram-se os compostos orgânicos solúveis em água (WSOC, do inglês: *water soluble organic compound*), responsáveis por 40-80% da fração mássica do carbono orgânico presente no aerossol (CAO et al., 2017). Os

WSOC são compostos de carbono altamente oxidados e são as espécies mais solúveis formadas por reações fotoquímicas (ALIER et al., 2014; BOUGIATIOTI et al., 2013). Além de contribuírem para a formação dos compostos orgânicos secundários, os WSOC são uma classe importante devido a sua habilidade de influenciar na densidade (quantidade) dos CCN, e conseqüentemente na formação das nuvens e no balanço radioativo da atmosfera (ALIER et al., 2013; MATSUMOTO et al., 2014; RAJPUT; SARIN; KUNDU, 2013).

Os WSOC são formados por uma mistura complexa de centenas de compostos e muitas vezes são particulares ao local de origem. Pesquisas sobre a elucidação química dos WSOC indicam que eles são geralmente constituídos por compostos alifáticos e/ou alifáticos oxigenados, como: alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos etc (GIRI et al., 2013; TANG et al., 2016; XIANG et al., 2017). A compreensão da composição química desse aerossol orgânico auxilia, portanto, em traçar quais são as fontes biogênicas e/ou antropogênicas atuantes na região e os processos fotoquímicos predominantes na atmosfera.

### 3.4.1 Ácidos dicarboxílicos

Os ácidos dicarboxílicos (DCA, do inglês: *dicarboxylic acid*) são uma das mais abundantes classes dos WSOC e são encontrados desde ambientes urbanos, *backgrounds* continentais (emissões naturais sem influência antropogênica), regiões montanhosas e atmosferas remotas (calotas polares) (ALIER et al., 2014; KAWAMURA; BIKKINA, 2016; LIMBECK; PUXBAUM, 1999).

Sua importância é devida sua capacidade de afetar o clima global por possuírem baixa pressão de vapor e elevados valores da constante da Lei de Henry, sendo, portanto, altamente solúveis e atuantes como CCN. Com isso, influenciam na formação das nuvens e no grau de higroscopicidade do aerossol e também contribuem para o aumento da acidez da atmosfera e da água da chuva (MENG et al., 2014; OKOCHI; BRIMBLECOMBE, 2002; SOUZA; CARVALHO, 2001). Estima-se que no aerossol urbano os ácidos oxálico (C2), malônico (C3) e succínico (C4) são responsáveis por aproximadamente 70% da massa total dos DCA (TANG et al., 2016; XIANG et al., 2017).

As principais fontes dos DCA na atmosfera urbana, tanto as de origem primária (biogênicas e antropogênicas) quanto as de origem secundária, com a distribuição média em concentração dos principais DCA nesse ambiente, estão apresentadas na Figura 6.

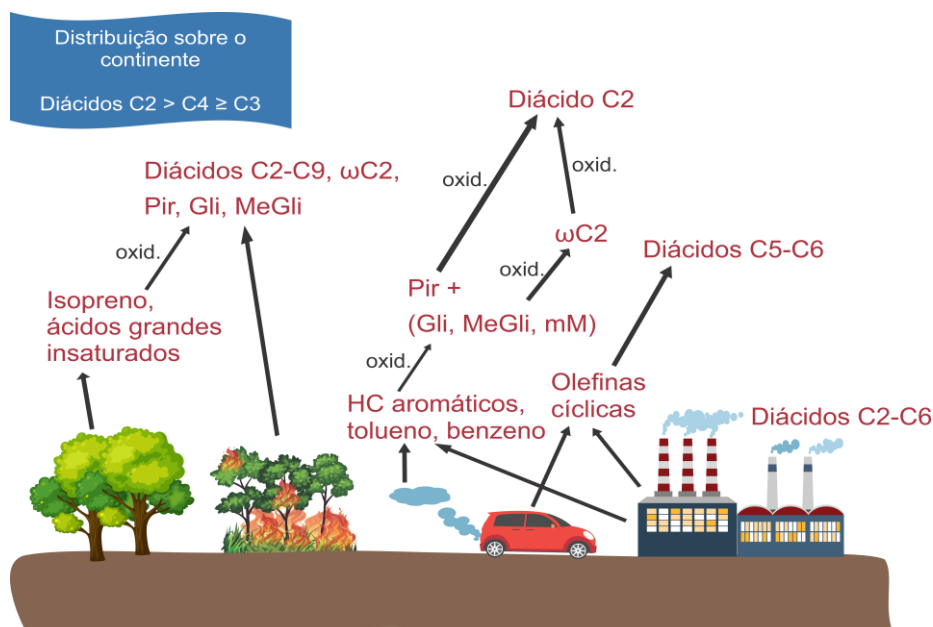


Figura 6. Fontes primárias e secundárias dos DCA na atmosfera urbana. Adaptado de Kawamura; Bikkina, (2016).

Nota: oxid: oxidação fotoquímica; C2: ácido oxálico; C3: ácido malônico; C4: ácido succínico; C5: ácido glutárico, C6: ácido adípico; C7: ácido pimélico; C9: ácido azeláico;  $\omega\text{C2}$ : ácido glioxílico; Pir: ácido pirúvico; Gli: glioxal; MeGli: metilglioxal; HC hidrocarbonetos.

Sua fonte primária antropogênica principal são os processos de queima de combustíveis fósseis (como diesel e gasolina, sendo os motores veiculares sua fonte majoritária nas cidades) e não fósseis (por exemplo a queima de biomassa) (KUNWAR et al., 2019; MOCHIZUKI et al., 2017). Entretanto, a origem secundária dos DCA é a origem com o maior aporte em massa para o aerossol, enquanto suas emissões primárias são responsáveis apenas por uma pequena contribuição (DESHMUKH et al., 2018).

#### 3.4.1.1 Formação secundária dos DCA

O caminho de formação secundária dos DCA dá-se através de variadas e heterogêneas rotas oxidativas dirigidas principalmente pelo ozônio e radical hidroxil (KAWAMURA; BIKKINA, 2016). Os precursores gasosos (VOC, hidrocarbonetos (HC) aromáticos, entre outros) são solubilizados na fase aquosa do aerossol, levando à

formação dos DCA que serão continuamente oxidados, diminuindo ainda mais sua cadeia carbônica.

Deste modo, uma vez que a maior fração da concentração do C2 (DCA de menor cadeia) presente no aerossol será fruto da oxidação do C3, e este do C4, os DCA podem auxiliar na análise do poder oxidativo da atmosfera local, através da determinação da “idade” do aerossol ou do grau de oxidação dos DCA presente no aerossol, além de servir como traçadores de SOA por contabilizarem aproximadamente 20% dos WSOC (CAO et al., 2017; DESHMUKH et al., 2018; KUNWAR; KAWAMURA, 2014).

Na Figura 7 estão demonstradas propostas de vias reacionais oxidativas de formação secundária dos DCA. Muitas dessas rotas reacionais são oriundas de ensaios laboratoriais em câmaras fechadas com atmosferas simuladas, em termos de: (i) umidade, (ii) temperatura e (iii) concentrações altas e baixas de oxidantes próximas ao real e estudos cinéticos de formação. Devido a rapidez de degradação de muitos precursores, dificuldades em estabilização de amostras reais de campo e da falta de instrumentação para medidas *online* (em tempo real) e *in loco* (no local), muitas dessas rotas ainda não estão completamente elucidadas quanto à sua efetividade em amostras reais (CHENG et al., 2012; PARSHINTSEV; HYÖTYLÄINEN, 2015).

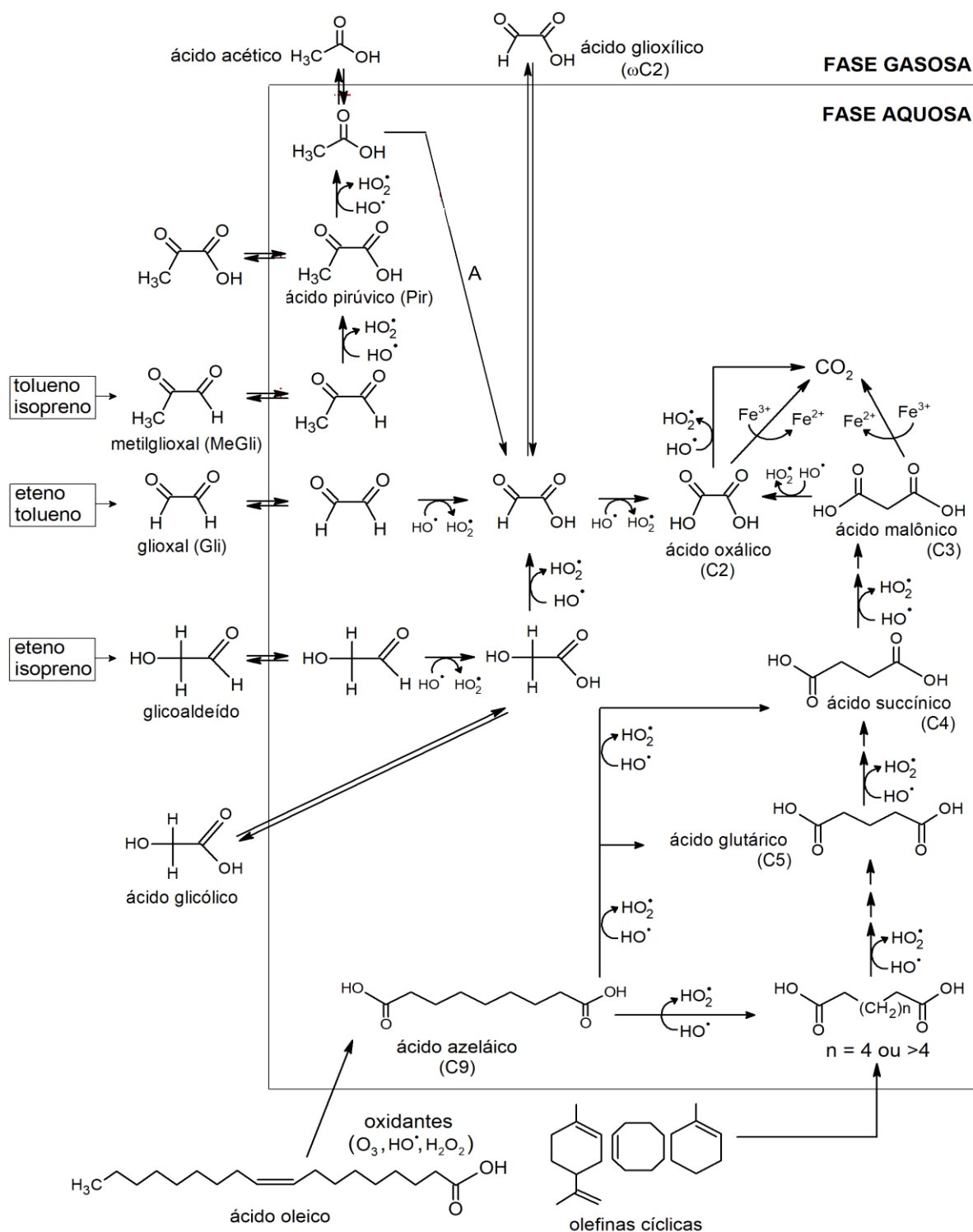


Figura 7. Proposta de via reacional oxidativa de formação e degradação dos DCA na fase condensada do aerossol com os respectivos precursores gasosos. Adaptado de Kawamura; Bikkina, (2016); Rozaini, (2012).

Inicialmente, a formação dos DCA se dá por meio da oxidação (i) de gases biogênicos, como o isopreno e o ácido oleico, ou (ii) de alquenos similares àqueles emitidos naturalmente (olefinas cíclicas). O produto da oxidação destes entrará no



filme do líquido do aerossol onde, por meio de reações radicalares iniciadas pelo  $\text{OH}^\cdot$ , serão formados os DCA de cadeias maiores. Estes por sua vez, sofrerão novos ataques oxidativos, acarretando na diminuição consecutiva da cadeia carbônica e aumentando o grau de higroscopicidade do aerossol (AGARWAL et al., 2010; PAVULURI; KAWAMURA; SWAMINATHAN, 2010). Importante notar, um relevante sumidouro do C2 através da formação de complexos entre o oxalato e o  $\text{Fe}^{3+}$ , levando à redução do íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) para o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e à oxidação do C2 e liberação de  $\text{CO}_2$  (FIGURA 5) (KAWAMURA; BIKKINA, 2016; ROZAINI, 2012).

#### 3.4.1.2 DCA na Amazônia

Pouco se conhece sobre a origem e composição química dos DCA presentes na região Amazônica, e como as grandes cidades influenciam na composição de *background* dos DCA e na atuação desses compostos nos processos químicos atmosféricos atuantes na região.

Graham et al. (2002, 2003) estudou o aerossol orgânico da região metropolitana de Manaus, coletando  $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$  na região de Balbina, distante aproximadamente 120 km ao norte da cidade de Manaus, nos anos de 1999 e 2001 durante a estação seca, em uma área com baixa atividade humana e próxima a floresta. Graham determinou que entre os DCA o C2 foi o de maior abundância ( $56,99 - 619 \text{ ng m}^{-3}$ ) nos dois anos pesquisados, seguido do C3 ( $55,7 - 115 \text{ ng m}^{-3}$ ) e C4 ( $4,94 - 95,4 \text{ ng m}^{-3}$ ). A maior presença dos DCA esteve na fração fina ( $\text{MP}_{2,5}$ ), indicando que a presença desses ácidos no aerossol, pode ser associada com SOA de origem biogênica oriundo da fotooxidação de VOC emitidos pela floresta/vegetação. Tais resultados demonstram a influência e provável abundância, que essa classe de compostos tem sobre a atmosfera da região amazônica. Kubátová et al. (2000) ao analisar o aerossol da mesma região (Balbina), quantificou e caracterizou DCA formados por conversão gás-partículas, sendo marcadores de processos fotoquímicos de oxidação atmosférica. Dessa forma, o autor conclui que muitos desses DCA estudados seriam incorporados nas gotículas das nuvens e levados a longas distâncias.

Apesar desses trabalhos citados, não há pesquisas realizadas com o MP emitido na cidade de Manaus em termos de DCA. Logo, a concentração desses compostos é desconhecida em atmosfera urbana na região, e apesar das contínuas

pesquisas em busca de se caracterizar e entender a química atmosférica da Amazônia, o conhecimento a respeito do aerossol orgânico na região ainda é escasso e pouco elucidativo.

Portanto, a caracterização química dos DCA emitidos/formados na cidade de Manaus é de salutar importância para a compreensão tanto da composição do aerossol orgânico e dos processos fotoquímicos atuantes na região, quanto da influência desses para a climatologia local.

Tal conhecimento também poderá contribuir para o desenvolvimento de políticas públicas relacionadas à mitigação e/ou elucidação da origem de eventos de poluição atmosférica na cidade.

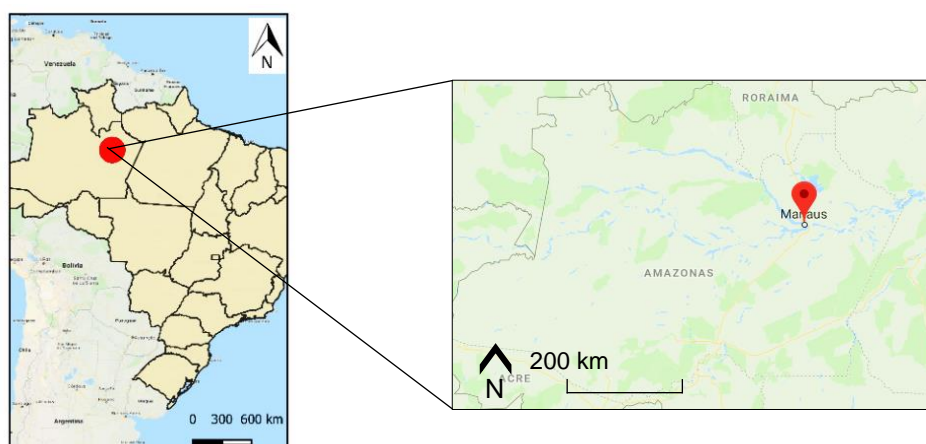
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 LOCAL DE ESTUDO: CIDADE DE MANAUS

A cidade de Manaus (FIGURA 8) é a capital e o principal centro econômico-financeiro do Estado do Amazonas, que possui 64 municípios. Situada no extremo norte do país (Brasil), Manaus está a 3.490 quilômetros de Brasília, a capital nacional. Possui altitude média de 25 m acima do nível do mar e está limitada ao sul pela confluência dos Rios Negro e Solimões e ao norte pela Floresta Amazônica (DNER/AP, 2015). Embora a cidade esteja localizada na maior floresta tropical do mundo, sua área urbana cresce sem planejamento adequado e não é a mais arborizada do país.

Possuindo uma população estimada de 2.145.444 habitantes em 2021, Manaus ocupou em 2010 a posição de 7ª cidade mais populosa do país. Cerca de 7,2% da população do estado do Amazonas está concentrada em Manaus. Contudo a cidade possui baixa densidade demográfica (158,06 hab km<sup>2</sup>) em relação à média das capitais brasileiras (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2021).

Figura 8. Localização geográfica da cidade de Manaus. Adaptado de Google INC (2019); Manausonline.com (2019).



Quanto ao clima, a classificação climática de Köppen atribuí ao Estado do Amazonas um clima do tipo tropical chuvoso com um subclima tropical de monção, caracterizado por possuir grande precipitação acumulada anual (2301,2 mm – dados da normal climatológica 1981-2010), com a existência de um período curto de seca entre o sétimo e nono mês. Entre esses meses mais secos, pelo menos um possui precipitação acumulada menor que 60mm (ARNFIELD, 2011). O gráfico da normal

climatológica atual para a cidade de Manaus (dados de trinta anos da variação de chuva), evidencia essa grande precipitação acumulada citada e os meses caracterizados como a estação seca para a região (julho a setembro) (FIGURA 9) (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2019).

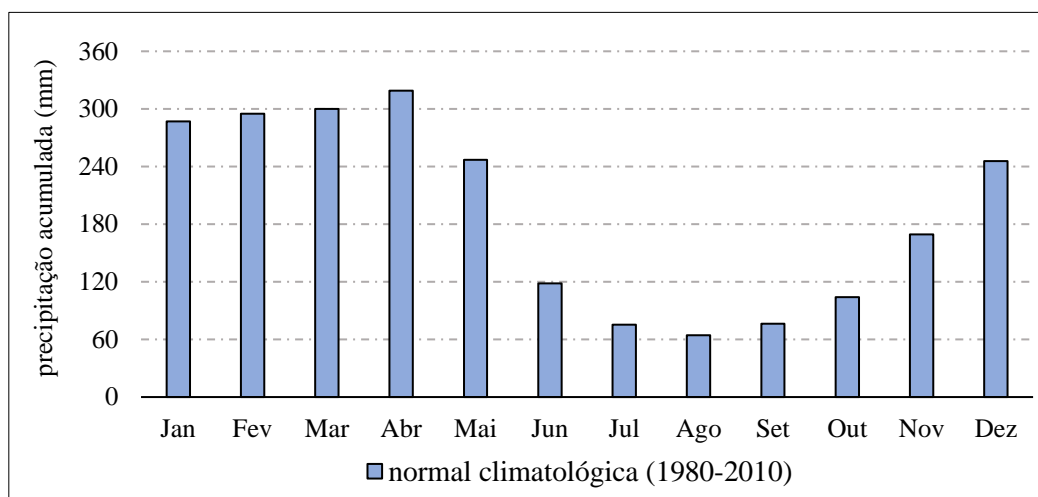


Figura 9. Normal climatológica da cidade de Manaus (1981-2010) (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2019).

Manaus está distante apenas 355 km (em linha reta) da linha do Equador o que atribui a cidade uma baixa variação anual de temperatura (26,3-28,8 °C), e de umidade relativa do ar (77,2-86,9 %) (dados da normal climatológica 1991-2010) (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2019).

Conhecer a climatologia do local de estudo é primordial para o estudo da química da atmosfera, pois tais elementos (por exemplo: temperatura, umidade relativa (RH) etc) podem favorecer ou diminuir a cinética reacional de diversas reações químicas atmosféricas, bem como a população de gases/partículas atmosféricas poderá ser enriquecida ou atenuada em função do transporte de poluentes de longa distâncias.

A capital do Estado do Amazonas apresentou o 6º maior produto interno bruto brasileiro em 2018. O valor adicional bruto (VAB) do setor secundário (industrial) da cidade de Manaus, que consiste no valor que cada setor da economia (agropecuária, indústria e serviços) acresce ao valor final de tudo que foi produzido em uma região (PESSOA, 2017), ocupou o 3º lugar do ranking nacional, ficando atrás apenas das cidades de São Paulo e Rio de Janeiro, totalizando, aproximadamente, 42% do produto interno bruto (PIB) da capital. Grande parte desse crescimento econômico é

resultado da Zona Franca de Manaus que iniciou na década de 60 e ainda conta com incentivos fiscais. Contudo, a economia da cidade está em transformação. Manaus vem se tornando uma capital de comércio, serviços e negócios desde 2013, quando o VAB desse setor ultrapassou o do setor secundário, ocupando em 2018 o 15º lugar do país e sendo responsável por 44% do PIB da cidade naquele ano (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2021; SEVERIANO, 2017).

Em termos de frota automotiva, Manaus possuía, em 2020, 785.047 veículos, dos quais: 38,1% eram movidos à gasolina; 1,9% à álcool; 49,9% eram de veículos *flex* (álcool/gasolina/gás natural) e 7,9% movidos à diesel. Havia ainda 18 veículos movidos unicamente a gás natural e 53 veículos elétricos (DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO, 2020). Tipicamente o sistema viário apresenta longos trechos de engarrafamento em diversas vias principais (norte-sul e leste-oeste) e secundárias nos horários de pico. Não há alças viárias contornando a cidade e interligando os portos e as estradas, de forma que o tráfego de veículos pesados se mistura aos veículos leves pelas vias da cidade.

Dados de 2019 indicam que Manaus possui um sistema de geração de energia elétrica, onde: 20,11% são provenientes de hidroelétricas, 77,96% de usinas movidas pela queima de gás natural por meio de ciclo combinado (tipo de termelétrica que usa turbinas a gás e a vapor associadas em uma única planta, ambas gerando energia elétrica a partir da queima do gás natural) e 1,92% proveniente da queima de combustíveis fósseis. A cidade de Manaus possui uma das maiores e mais eficientes usinas à gás natural do país (UTE Mauá 3), com potência instalada de cerca de 580 MW (ELETROBRÁS AMAZONAS GERAÇÃO E TRANSMISSÃO, 2019).

Mais da metade da energia elétrica consumida na cidade é proveniente da queima do gás natural resultando em uma atmosfera peculiar. O uso do gás natural para geração de energia é considerado mais limpo do que o uso de carvão ou óleo, visto que a queima do gás não libera cinzas e compostos de enxofre e conseqüentemente há pouca contribuição para a diminuição do pH da atmosfera por meio de compostos sulfurosos. Entretanto, há uma significativa emissão de NOx (NO + NO<sub>2</sub>) com o uso dessa matriz, pois para haver a geração de energia por meio da queima do gás natural, é necessário a queima do ar atmosférico (naturalmente rico em nitrogênio), acarretando na conseqüente liberação do NOx gasoso formado no interior das câmaras de combustão (GASNET, 2013; MANAHAN, 2013).

Deste modo, essa forte relação das termelétricas movidas a gás natural com o ar atmosférico favorece a maior formação e emissão de NO<sub>x</sub>. Dados oficiais de 2019 relatam a emissão atmosférica, pelas usinas pertencentes a empresa estatal Eletrobrás (74% da energia elétrica gerada/produzida no estado do Amazonas) de 6286,5 t<sub>NO<sub>x</sub></sub>, sendo este valor 47% maior em relação à emissão de NO<sub>x</sub> em 2018. (ELETROBRÁS AMAZONAS GERAÇÃO E TRANSMISSÃO, 2019)

Apesar da Eletrobrás Amazonas GT ser a 5ª em produção de energia no país, a emissão de NO<sub>x</sub> por usinas geradores de energia (2019), em Manaus, comparando com as outras empresas pertencentes a estatal no restante do país foi a maior (segunda maior emissão foi de 2430 t<sub>NO<sub>x</sub></sub> pela Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica - Eletrobras CGTEE – Rio Grande do Sul) (ELETROBRÁS, 2020).

Esta importante emissão de compostos de nitrogênio na atmosfera da cidade irá contribuir com a formação secundária de importantes oxidantes atmosféricos (ex.: O<sub>3</sub> e radical OH<sup>•</sup>). Estes irão iniciar uma série de reações atmosféricas heterogêneas, formando uma gama de compostos gasosos e particulados influenciando a atmosfera da região (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

#### 4.2 PONTO DE COLETA E AMOSTRAGEM

O ponto de coleta de MP<sub>2,5</sub> foi no prédio do laboratório de engenharia química, a 6 metros acima do nível do solo, situado próximo ao estacionamento da Escola Superior de Tecnologia (EST) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA) (3°5'32,02"S, 60°00'59"W) (FIGURA 10 e FIGURA 11), em um local sem impedimentos físicos para a circulação do ar como: copas das árvores, prédios e colinas. Esse ponto de coleta foi escolhido por estar em uma região central da cidade com fácil acesso durante toda a semana, próximo a avenidas e viadutos com tráfego veicular regular durante todo o dia.

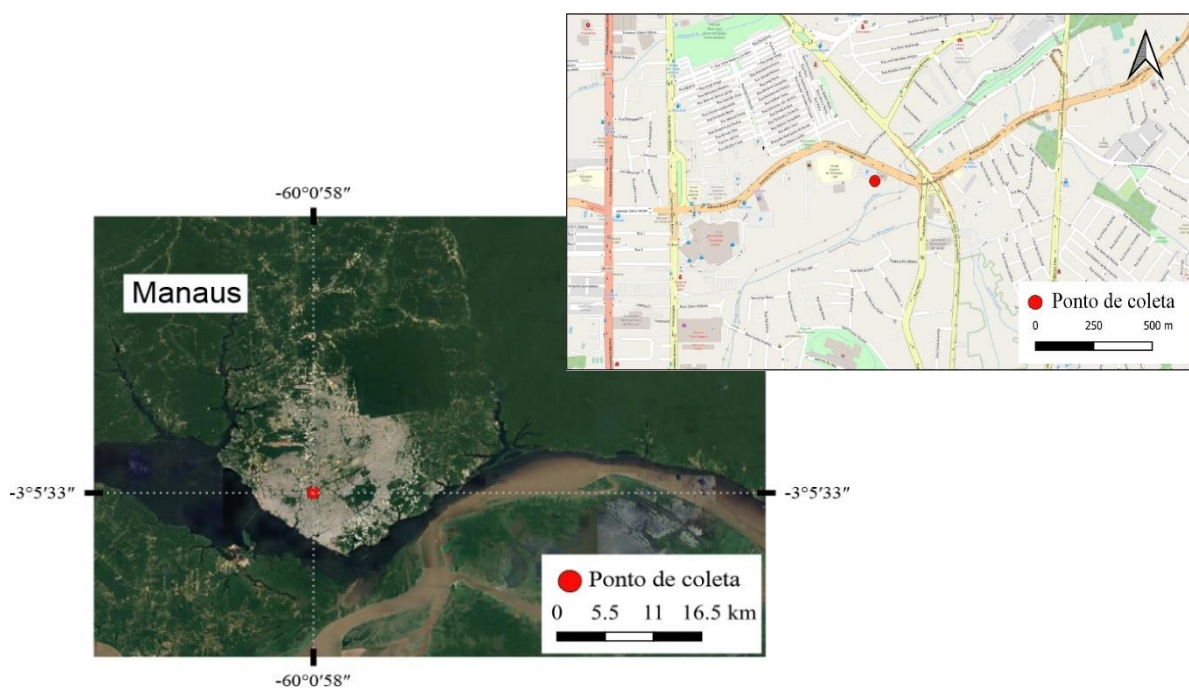


Figura 10. Mapa de localização do ponto de coleta - EST/UEA. Em detalhe a proximidade com vias de tráfego contínuo (em amarelo).



Figura 11. Imagens do ponto de coleta. Em detalhe o equipamento no alto do prédio e as respectivas vistas laterais

A amostragem do  $MP_{2,5}$  foi realizada de segunda a sexta, a cada 12 horas ( $\pm 2$  horas), durante a estação seca de 2017 (agosto e setembro) e 2018 (setembro e outubro), totalizando 18 dias de coleta (36 amostras) em 2017, e 19 dias de coleta (38 amostras) em 2018. Faz-se importante pontuar que 6 amostras de 2018 (1,14%) foram coletadas com a presença de fumaça na cidade, provavelmente oriunda de queimadas. Tabela com os dados amostrais está apresentada no APÊNDICE AAPÊNDICE .

Embora a estação seca ocorra entre o sétimo e o nono mês, segundo a classificação de Köppen, é possível notar na Figura 12 que o mês de outubro/2018 teve pouco volume de chuva (58 mm) em comparação com a normal climatológica (dados oficiais de 30 anos) (104 mm), sendo, portanto, caracterizado como um prolongamento da estação seca do ano em questão.

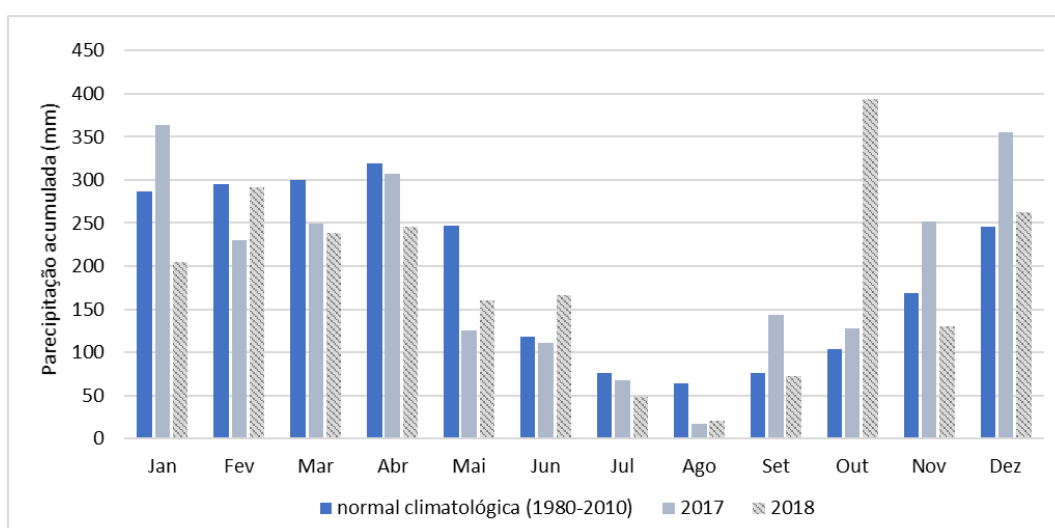


Figura 12. Precipitação acumulada da normal climatológica (1980-2010) e do ano de 2018 para a cidade de Manaus ((INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2019).

A coleta de  $MP_{2,5}$  foi realizada por amostragem ativa, utilizando um amostrador de grande volume (Energética®/AGV  $MP_{2,5}$ ) (*high-vol*, do inglês: *High-Volume Air Particulate Sampler*), com vazão média de  $1,1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . Nesse procedimento o ar atmosférico é seccionado para o interior de um impactador inercial, cuja função é separar as partículas por tamanho. As partículas maiores do que o ponto de corte do equipamento ( $2,5 \mu\text{m}$ ) ficam retidas em um disco poroso embebido em um óleo mineral livre de contaminantes, enquanto as partículas  $\leq 2,5 \mu\text{m}$ , seguem a inércia e o fluxo do ar de forma destas ficarem retidas em um filtro (FIGURA 13).



O volume de ar amostrado ( $m^3$ ), corrigido para condições padrão ( $25^\circ C$ ,  $760$  mmHg), é determinado a partir da vazão medida (calculada a partir de dados do aparelho coletados em campo adicionados em uma planilha do fabricante) e do tempo de amostragem. Com este valor é possível calcular a concentração dos compostos analisados em função do volume do ar amostrado no tempo total de coleta (ENERGÉTICA - QUALIDADE DO AR, 2017).



Figura 13. Amostrador de grande volume (*high-vol*) no local de coleta. A seta amarela mostra o disco poroso com partículas  $> 2,5 \mu m$  retidas no óleo mineral. As setas azuis indicam, em zoom próximo, a posição do filtro no equipamento, mostrando um filtro pré e pós amostragem.

Utilizou-se filtros de fibra de quartzo (PALL Corporation®,  $22 \times 25,3$  cm) (FIGURA 13) calcinados por  $500^\circ C$  durante 12 horas para a retirada de possíveis contaminantes. Logo após a calcinação e após coleta, os filtros foram acondicionados em envelopes de alumínio, também pré-calcinados ( $500^\circ C/12h$ ), guardados em sacos antiestáticos com sachês de sílica gel para o controle e diminuição da umidade e armazenados a  $-18^\circ C$  até o momento do seu uso. A cada caixa de filtro (25 filtros) foram retirados dois filtros limpos para a obtenção do branco de laboratório e branco de campo, a fim de se corrigir possíveis contaminações. Ambos os brancos passaram por todo o processo de preparação dos filtros para amostragem, sendo o branco de

laboratório guardado na geladeira até o momento de extração e análise. O branco de campo foi colocado no equipamento desligado por 10 minutos e, posteriormente acondicionado no refrigerador (-18°C) até o momento da extração (ALIER et al., 2014).

### 4.3 ANÁLISES QUÍMICAS

Todos os dados relativos as análises químicas descritas a seguir, a saber: pontos da curva e valores de limites de detecção e quantificação estão descritos em termos de solução, ou seja, massa (mg ou µg) por litro (L).

Após a obtenção e validação dos resultados obtidos, os mesmos serão colocados em função do volume de ar amostrado (m<sup>3</sup>) durante a coleta, a fim de ser feita a extrapolação da concentração dos analitos encontrados no extrato proveniente do filtro ([mg ou µg] L<sup>-1</sup>) para a concentração dos mesmos na atmosfera estudada. Logo, para discussão dos resultados, todos os valores de concentração estarão descritos em termos do valor na atmosfera, ou seja, (mg ou µg) m<sup>-3</sup>.

#### 4.3.1 DCA e Levoglucosano

##### 4.3.1.1 Extração

A extração dos DCA e LEV seguiu o mesmo procedimento descrito a seguir. Para a extração dos DCA (ácidos: oxálico (C2), malônico (C3), maleico (M), succínico (C4), fumárico (F), glutárico (C5), adípico (C6), pimélico (C7), fitálico (Ph) e azeláico (C9)) e LEV, um disco com 47 mm de diâmetro foi retirado do filtro com um cortador exclusivo para tal fim.

Este cortador foi limpo com metanol (alta pureza, grau HPLC) (MeOH) a cada novo filtro, assim como os demais instrumentos utilizados. Cada disco (47 mm) foi colocado em vials de vidro pré-calcinados (500°C/12h) onde se adicionou (*spyke*) uma concentração conhecida do padrão (4,5 µL de uma solução mãe de 1000 mg L<sup>-1</sup>, concentração final na solução a ser injetada: 30 mg L<sup>-1</sup>), aqui chamado de: “padrão de eficiência de método” ((1S)-(+)-ácido cetopínico, Sigma Aldrich®) (KPA, do inglês: *ketopinic acid*).

O *spyke* desse padrão em cada amostra teve o objetivo de permitir a avaliação da eficiência de extração do método escolhido, ou seja, a recuperação/perda do método de análise (extração-derivatização-injeção). O valor de concentração do KPA obtido após todo o método de extração/análise/quantificação foi comparado com o

valor de KPA conhecido adicionado pré-análise. Assim foi possível medir a eficiência do método em extrair os analitos do filtro, por meio da análise indireta do valor de KPA recuperado após aplicação de toda metodologia.

Estipulou-se uma faixa aceitável de recuperação do KPA entre 60-120% de acordo com o documento DOC-CGRE-008/rev09 do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO, 2020). As análises com recuperação de KPA menor ou além dessa faixa foram repetidas. Os vials com os filtros + *spyke* de KPA foram selados com fita de teflon e acondicionados em geladeira (-18C) por pelo menos 24 horas. Após esse período foi adicionado 10 mL de MeOH seguido de extração por ultrassom (45 minutos) (FIGURA 14) (ALIER et al., 2014).

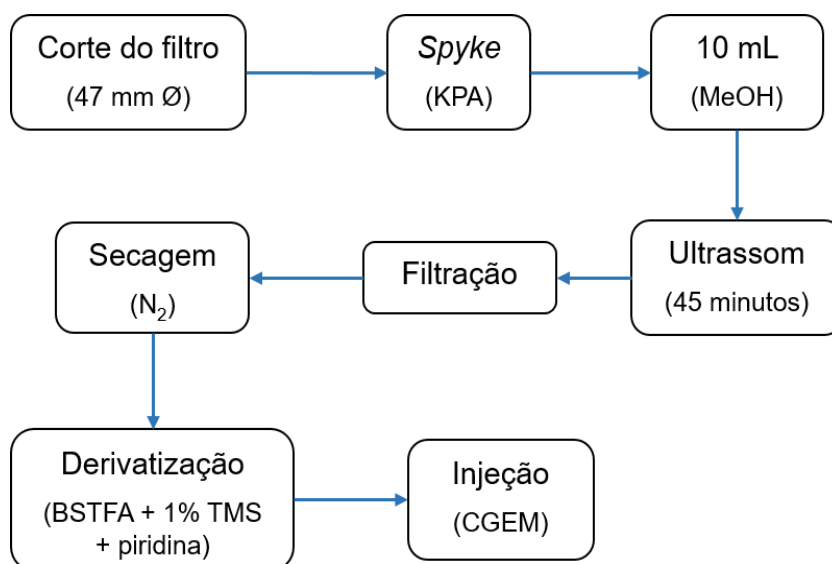


Figura 14. Principais etapas de extração dos ácidos dicarboxílicos (DCA) presentes nos filtros de MP<sub>2,5</sub> e preparo das amostras para injeção.

Em seguida, o extrato foi filtrado com a ajuda de seringa e filtros de seringa de Teflon (0,20 µm de poro) (ambos foram limpos por meio de sucção e filtração (3x) com MeOH) e transferido para novos vials de vidro pré-calcinados (500°C/12h). Em seguida os extratos filtrados foram secos em baixo fluxo de nitrogênio de alta pureza.

Após a remoção completa do solvente iniciou-se o processo de derivatização, onde foi adicionado ao extrato seco: 100 µL de uma solução de bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA, Sigma Aldrich®) e trimetilclorossilano (TMCS, Sigma Aldrich®) (99:1) e 50 µL de piridina, ficando sob aquecimento (70°C) por 1 hora. Escolheu-se o método de silição pois é um método eficiente para

substituição de hidrogênios ativos em uma vasta gama de compostos (ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis, amidas e aminas) (CAMPOS, 2018), visto a necessidade de analisar tanto ácidos dicarboxílicos (DCA) quanto açúcares (LEV). Aliado a isso, os derivatizantes e reagente apresentam elevada volatilidade, não interferindo, portanto, na separação cromatográfica.

Ao término do tempo previsto, retirou-se a solução derivatizada dos vials de derivatização, com auxílio de pipeta Pasteur pré-calcinada (500°C/12h), e a transferiu para microinserts (limpos e novos) de vidro de fundo cônico com mola (200 µL) que foram colocados no interior de vials âmbar (2 mL) específicos para injeção no equipamento de análise (FIGURA 14) (ALIER et al., 2014).

#### 4.3.1.2 Quantificação e parâmetros de validação

##### 4.3.1.2.1 Parâmetros cromatográficos

A determinação dos DCA (oxálico (C2), malônico (C3), maleico (M), succínico (C4), fumárico (F), glutárico (C5), adípico (C6), pimélico (C7), fitálico (Ph) e azeláico (C9)) e LEV foi realizada por meio de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (*Agilent 7890B/5977A Series Gas Chromatograph/Mass Selective Detector*®) (GC-MS) com os parâmetros de injeção descritos na Tabela 2. Tanto o método de extração quanto o de análise cromatográfica foi validado por Surratt et al., 2006.

Tabela 2. Parâmetros de injeção e análise do GC-MS

Parâmetros de injeção	
Volume de injeção	1 µL
Temperatura na câmara de injeção	250 °C
Modo de injeção	<i>splitless</i>
Parâmetros do GC-MS	
Coluna	FS CAP. SLB-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) Fused Silica Capillary Column (Supelco®)
Temperatura inicial do forno	60 °C (1 min)
Fluxo de gás (He)	0,8 L/min
Rampa de aquecimento	3 °C/min → 200 °C (mantendo: 2 min) 20 °C/min → 310 °C (mantendo: 10 min)
Parâmetros do MS	
Corrente da fonte de íons	70 eV
Faixa de varredura	40 – 550 <i>m/z</i>

Fonte: SURRATT et al., 2006.

Os picos referentes a cada DCA alvo deste trabalho e LEV, tanto nas amostras quanto nos padrões, foram confirmados pelos íons e tempos de retenção de padrões autênticos no valor da razão massa-carga ( $m/z$ ) do íon característico para a fragmentação de cada composto após derivatização e adição do grupo TMCS (TABELA 3). A quantificação foi feita pela integração manual da área do pico confirmado conforme descrito acima.

Tabela 3. Lista dos DCA estudados e LEV com os respectivos tempos de retenção (tr, min) e razão massa-carga ( $m/z$ ) dos íons de confirmação e de quantificação no GC-MS

Compostos			Ester trimetilsilil dos DCA e LEV		
Nome	Sigla	tr (min)	Íon de confirmação		Íon de quantificação
Ácido oxálico	C2	17,874	73	147	219
Ácido malônico	C3	21,208	73	147	233
Ácido maleico	M	25,888	73	147	245
Ácido succínico	C4	26,407	73	147	247
Ácido fumárico	F	28,150	73	147	245
Ácido glutárico	C5	30,639	73	147	261
Ácido adípico	C6	35,109	73	147	275
Ácido pimélico	C7	39,248	73	147	289
Ácido fitálico	Ph	42,727	73	147	295
Ácido azeláico	C9	46,807	73	147	317
Levoglucosano	LEV	44,594	73	147	204

Fonte: Adaptado de Chalmers; Lawson (1982); ŠťávoVá et al. (2011).

#### 4.3.1.2.2 Linearidade

A quantificação dos DCA e LEV foi feita pelo método de calibração externa, utilizando padrões individuais certificados (idênticos aos analitos) (Sigma Aldrich®), e posterior obtenção da equação da reta através de regressão linear simples, utilizando os valores da área do pico de cada composto obtidos a partir da integração manual da área de cada padrão. Construiu-se uma curva de calibração externa para cada DCA alvo deste trabalho e também para o LEV. A Figura 15 exemplifica cromatogramas de um ponto da curva dos DCA e LEV.

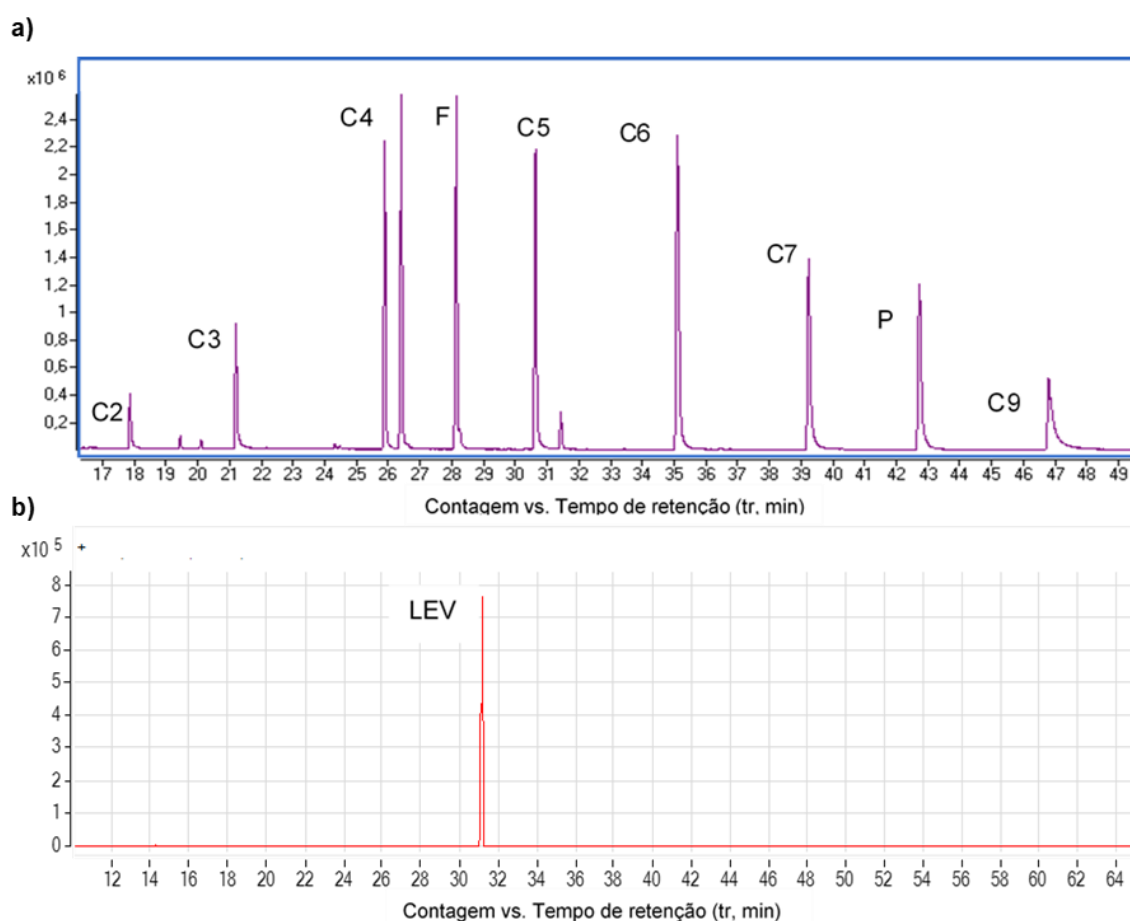


Figura 15. Exemplo de cromatograma de íons totais dos padrões de calibração: a) padrões dos DCA na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>, b) padrão LEV na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>.

Os padrões foram pesados em balança analítica devidamente calibrada a fim de ser feita uma solução mãe (maior concentração). Para os DCA foi feita uma solução mix, ou seja, uma solução mãe com todos os DCA. Para o LEV foi feita uma solução mãe única. Essas soluções foram acondicionadas em vials pré-calcinados (500°C/12h), selados com teflon e acondicionados em refrigeração (-18°C) até o seu uso.

A partir da solução mãe, os volumes calculados para se atingir as concentrações necessárias para cada ponto das curvas de calibração, foram colocados em vias pré-calcinados (500°C/12h), com o uso de microseringas de vidro de alta precisão (Hamilton®), e em seguida adicionados 20mL de MeOH. Todas as soluções de padrão utilizadas nesse trabalho eram usadas após as mesmas alcançarem a temperatura ambiente. A partir desse ponto, os padrões seguiam o mesmo procedimento experimental dos filtros amostrados, isto é: secagem total em atmosfera inerte, derivatização e injeção/análise em GC-MS.

Com as curvas obtidas, realizou-se a análise de regressão linear e de variância (ANOVA), a fim de se aferir se os coeficientes (a: angular, que representa a inclinação e b: linear ou intercepto) obtidos na equação da reta possuíam significância para o modelo ( $a \neq 0$ ,  $b \neq 0$ ). Analisou-se, para cada coeficiente, o seu respectivo valor de probabilidade (p-valor), erro padrão e valores dos limites inferior e superior (valores apresentados no APÊNDICE B). Todos os testes foram realizados a um nível de confiança de 95%. O coeficiente angular (a) mostrou-se ser significativo e dependente para o modelo de regressão linear, em todas as equações das curvas de calibração (APÊNDICE B).

Por outro lado, para todas as curvas e todos os testes acima citados, o intercepto (b) evidenciou não ter significância para o modelo, podendo ser igualado a zero, uma vez que: (i) para a análise do p-valor, o valor da probabilidade do intercepto foi maior do que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ), onde, a um nível de confiança de 95% o p-valor deverá ser menor do que 5% para coeficientes significantes ao modelo (LAPPONI, 2005; OLIVEIRA, 2006); (ii) o valor do erro para o coeficiente b é superior ao valor do coeficiente, o que também indica a baixa influência de b para o modelo de regressão linear construído (DOLAN, 2009; SELTMAN, 2018); e por fim, (iii) para todas as curvas, o número zero está englobado dentro dos limites inferior e superior para esse intercepto, corroborando a possibilidade de igualar o valor de b a zero (SELTMAN, 2018) (APÊNDICE B).

Logo, utilizou-se a equação da curva de calibração na forma  $y = ax$ , onde: y é o valor da área do pico correspondente ao composto, a é o coeficiente angular e x é o valor da concentração do DCA. Uma nova regressão foi realizada igualando o valor de b a zero. O valor do coeficiente angular dessa nova regressão é o valor utilizado na construção da equação das curvas de calibração para obtenção das concentrações citadas a seguir. As faixas de trabalho, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o coeficiente angular (com  $b=0$ ) de todas as curvas de calibração estão expostas na Tabela 4. O gráfico das curvas estão expostos no APÊNDICE C.

#### 4.3.1.2.3 Limites de detecção e quantificação e recuperação dos analitos

Avaliou-se também os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) e a recuperação de cada analito (TABELA 4). Para todos os testes, se seguiu o protocolo

estipulado pelo DOQ-CGCRE-008/rev09, elaborado pelo INMETRO (COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO, 2020).

Tabela 4. Parâmetros da regressão linear e de validação das curvas de calibração dos DCA e LEV.

	Faixa de trabalho (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Coefficiente angular	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
C2	1,5 – 300	0,996	1818,4	0,47	1,55
C3	0,5 – 20	0,981	5248,53	0,13	0,42
M	0,5 – 20	0,991	33465,83	0,15	0,49
C4	0,5 – 20	0,993	27322,34	0,13	0,43
F	0,5 – 20	0,994	166213,59	0,12	0,41
C5	0,5 – 20	0,991	31932,36	0,07	0,22
C6	0,5 – 20	0,993	16855,53	0,12	0,40
C7	0,5 – 20	0,990	13373,86	0,12	0,41
Ph	0,5 – 20	0,986	28934,36	0,13	0,41
C9	0,5 – 20	0,986	20067,26	0,10	0,34
LEV	1 – 100	0,995	153178	0,28	0,94

O limite de quantificação foi calculado a partir do *spyke* do menor ponto da curva da solução padrão de cada DCA e LEV em 7 filtros brancos. Adicionou-se a concentração de DCA e LEV desejada no filtro, selou-o em um vial pré-calcinado (450°C, 12h) com fita de teflon e o acondicionou em geladeira por 24 horas. Após o esse tempo, os filtros passaram pela mesma metodologia de extração e quantificação das amostras. O LQ foi determinado pela equação:

$$LQ = 0 + 10.s \quad (1)$$

onde *s* é o desvio padrão dos brancos da amostra, com adição do menor ponto da curva.

O LD foi determinado a partir do valor do LQ pela equação:

$$LD = LQ / 3,3 \quad (2)$$

Para análise de recuperação, mediu-se a recuperação individual dos analitos alvo desse trabalho (determinados por GC-MS: DCA e LEV). A recuperação foi estimada no menor, mediano e maior valor de concentração da curva de cada DCA e LEV, por meio da análise de amostras fortificadas com tais concentrações conhecidas.

Para tal, realizou-se a seguinte metodologia:



- Realizou-se três amostragens (de acordo com a metodologia descrita anteriormente) para a obtenção de amostras contendo a matriz real presente em cada filtro.
- Em seguida, foram retirados 4 discos de cada filtro.
- Em 3 destes seguiu-se a metodologia de *spyke* descrita anteriormente.
- O quarto disco foi analisado sem nenhuma fortificação, para obtenção do valor de cada DCA e LEV presente originalmente na matriz.

Portanto, para análise de recuperação dos analitos, foram utilizados um total de 9 replicatas para cada um dos três pontos de cada curva de DCA e LEV e 4 discos com amostra pura (matriz). Na Tabela 5 estão os parâmetros analisados nos teste de recuperação e os valores de recuperação média (%) dos 3 pontos analisados.

A recuperação foi calculada segundo a equação:

$$\text{Recuperação média (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_0}{C_a} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

onde,

- $C_1$  é concentração do analito na amostra fortificada,
- $C_0$  é a concentração do analito na matriz,
- $C_a$  é a concentração adicionada à matriz.

Tabela 5. Parâmetros analisados na determinação da recuperação dos analitos.

	Pontos da curva (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração calculada (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	Média (%)	SD
C2	1,5	2,5	169	111	43
	20	14,3	72		
	100	87,7	88		
	300	344,3	115		
C3	0,5	0,3	54	94	37
	5	6,4	128		
	20	19,7	98		
M	0,5	0,3	53	79	24
	5	5,1	102		
	20	16,3	82		
C4	0,5	0,5	100	105	23
	5	6,5	130		
	20	16,7	84		
F	0,5	0,2	35	72	34
	5	5,1	102		
	20	15,9	80		
C5	0,5	0,4	82	103	28
	5	6,7	135		
	20	18,2	91		
C6	0,5	0,4	84	98	25
	5	6,3	126		
	20	16,5	82		
C7	0,5	0,3	60	94	34
	5	6,4	129		
	20	18,6	93		
Ph	0,5	0,5	110	119	24
	5	7,3	146		
	20	20,2	101		
C9	0,5	0,6	116	117	3
	5	5,7	115		
	20	24,2	121		
LEV	1	0,98	98	78	19
	10	5,88	59		
	100	77,55	78		

### 4.3.2 *Black carbon (BC)*

Para determinação de BC, retirou-se, com um cortador específico devidamente limpo com MeOH a cada uso, um disco de 47mm de cada filtro coletado e dos brancos. Esses discos foram acondicionados em placas de Petri plásticas e devidamente seladas, identificadas e enviados para análise. A determinação de BC foi feita em parceria com o Laboratório de Análises Cromatográficas e Ambientais (LACA) da Universidade Estadual de Londrina.

Utilizou-se o Reflectômetro EEL 43D Smoke Stain Reflectometer (Diffusion Systems Ltd., London, UK) para determinação da concentração de BC presente no filtro. Inicialmente foi conferida a linearidade da medida de reflectância pelo ajuste do “zero” (sem reflectância) com o sensor desconectado da central, seguido do ajuste do “100” (reflectância total) pela medida de um filtro branco fornecido com o equipamento.

A linearidade é então confirmada com a medida de um filtro padrão fornecido com o equipamento, o qual deve apresentar reflectância de 35 +/- 1. A partir dos valores de reflectância foi obtida a quantidade de BC na amostra, de acordo com a equação dada pelo fabricante, onde R é o valor de reflectância medida em %, A é a área do filtro e V é o volume de ar amostrado em m<sup>3</sup>. A concentração de BC é dada em µg m<sup>-3</sup> (LOADER; MOONEY; DOLLARD, 2012).

$$BC = \frac{(0,3724) \left( e^{5,52 - \frac{0,51}{\ln(R)} e^{0,84 \ln(R)}} \right) (A)}{V} \quad (4)$$

### 4.3.3 *Metais*

#### 4.3.3.1 *Extração*

Retirou-se dos filtros amostrados e branco outro disco de 47mm com cortador específico e limpo a cada uso. A extração dos metais do disco de 47 mm foi feita por digestão ácida por micro-ondas (MARS 6) seguindo o Método do Compêndio IO-3.1 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

Todos os utensílios e vidrarias utilizados para a extração/determinação dos metais passaram por processo de desmineralização (limpeza mecânica com solução de Extran® 5% para retirada de contaminantes superficiais (poeiras, gorduras, etc), seguido de mergulho por 24h em banho ácido (10% HNO<sub>3</sub>), e por fim lavagem com água DI).

O disco foi colocado em um tubo de Teflon seguido da adição de 10 mL da solução aquosa ácida de extração (5,55% HNO<sub>3</sub> (ácido bidestilado no equipamento Distilacid presente no Laboratório de Métodos Espectroscópicos – LAMESP/Central Analítica/UFAM) / 16,75% HCl (Suprapur®, Sigma-Aldrich) previamente preparada. Utilizou-se os seguintes dados da extração no micro-ondas: potência de 1200 W, temperatura de 190 °C, com rampa de temperatura de 20 min e *hold time* (tempo de permanência na temperatura máxima) de 30 min, após isso esperava-se 10 min para resfriamento do tubo de extração.

Após a digestão, o tubo de Teflon foi enxaguado com água deionizada (DI) (<0,05 µS cm<sup>-1</sup>) para remover completamente o extrato das paredes do tubo. O extrato foi então filtrado (filtro de seringa de Teflon, 0,2 µm) e transferidos para balões volumétricos de 50mL previamente desmineralizados (banho HNO<sub>3</sub> 10%/24h) e avolumados com DI.

Em seguida os extratos avolumados foram condicionados em frascos do tipo Falcon de 50 mL limpos e acondicionados em geladeira até a análise (não ultrapassando 1 semana em geladeira). Realizou-se o mesmo procedimento de extração para os filtros brancos estabelecidos no procedimento de coleta, e seus valores de concentração de metais foram subtraídos das amostras para remoção de qualquer contaminação.

#### 4.3.3.2 Quantificação

Análise de metais (Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Zn) foi realizada em espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP) (Shimadzu®). Analisou-se os brancos juntamente com os filtros amostrados, inclusive o branco de extração (solução extratora sem analito que sofreu o mesmo procedimento de extração citado anteriormente) e branco do banho ácido usado para desmineralização. Observou-se valores dos analitos nesses brancos abaixo do limite de quantificação do equipamento.

A concentração foi obtida por calibração externa com padrões certificados (LGC Standards Ltd.). Para construção dos pontos da curva, utilizou-se pipetas automáticas calibradas e ponteiros limpas. Adicionou-se o volume calculado de padrão para cada ponto em balões volumétricos pré-desmineralizados (banho HNO<sub>3</sub> 10%/24h) e avolumou-se com DI. Em seguida, os padrões foram injetados no equipamento.

Na Tabela 6 estão apresentadas as faixas de trabalho das curvas de calibração,  $R^2$ , comprimento de onda observado para cada metal, assim como os valores de LQ e LD. Para o LQ foi utilizado o menor ponto da curva de calibração, visto se tratar de análises em termos ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Tal procedimento é sustentado no DOQ-CGCRE-008/rev09, elaborado pelo INMETRO (COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO, 2020). O LD foi determinado a partir do valor do LQ pela equação:  $\text{LD} = \text{LQ} / 3,3$ . No APÊNDICE D estão apresentadas as curvas analíticas para cada metal analisado.

Importante pontuar que o primeiro ponto da curva foi  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , entretanto, o equipamento, por padrão de fábrica, inicia a curva do zero (leitura do branco de equipamento = água deionizada). Logo, o primeiro ponto da curva utilizado como LQ foi o valor de  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (TABELA 6). Escolheu-se os metais descritos abaixo após realização de varredura em amostra real realizada no ICP, sendo estes os metais possíveis de serem determinados (valores acima do LQ de fábrica do equipamento).

Tabela 6. Comprimento de onda e dados das curvas analíticas para os metais analisados.

	Comprimento de onda utilizado (nm)	Faixa de trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Al	394,403	0 – 400	0,998	4,8	1,45
Ca	422,673	0 – 400	0,967	4,8	1,45
Cd	226,502	0 – 400	0,999	4,8	1,45
Co	228,616	0 – 400	0,999	4,8	1,45
Cr	206,149	0 – 400	0,999	4,8	1,45
Cu	213,598	0 – 400	0,999	4,8	1,45
Fe	238,204	0 – 400	0,968	4,8	1,45
K	769,896	0 – 400	0,988	4,8	1,45
Mg	279,553	0 – 400	0,992	4,8	1,45
Mn	257,610	0 – 400	0,999	4,8	1,45
Na	589,592	0 – 400	0,983	4,8	1,45
Ni	231,604	0 – 400	0,999	4,8	1,45
P	178,287	0 – 400	0,997	4,8	1,45
Pb	220,353	0 – 400	0,999	4,8	1,45
Zn	202,548	0 – 400	0,998	4,8	1,45

### 4.3.4 Íons solúveis

#### 4.3.4.1 Extração

Para determinação de íons solúveis ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ ) dos filtros coletados e dos brancos, cortou-se outro disco de 47mm com um cortador específico e limpo a cada uso. Tais discos foram acondicionados em placas de Petri devidamente limpas, selados e enviado para análise no Laboratório de Estudos em Química Atmosférica – GEQAt/Universidade de São Paulo. A extração dos íons seguiu o protocolo estabelecido pelo laboratório citado.

Para a determinação dos íons solúveis em água 2 cm<sup>2</sup> do disco de 47mm do filtro foram cortados. A fração cortada foi extraída com 10 mL de água DI sob agitação constante durante 90 minutos (agitador magnético Q225M, Quimis) seguido de filtração (Millipore Millex, 0,22 µm) (PEREIRA et al., 2021)

#### 4.3.4.2 Quantificação

As análises foram feitas por cromatografia iônica (IC) (Metrohm). O IC foi equipado com duas colunas distintas: uma catiônica (Metrosep C4- 150/4) e outra aniônica (Metrosep A Supp 5- 250/4). O volume injetado foi de 20 µL, entretanto, para amostras muito diluídas o volume injetado foi 100 µL.

Branco de água DI e padrões de concentração conhecidas foram analisados todos os dias antes de começar as análises para avaliar a qualidade das colunas e a reprodutibilidade do método, respectivamente. Branco de filtros não amostrados também foram analisados, e os valores foram subtraídos das amostras, quando encontrados. Os dados da curva estão descritos na Tabela 7, e o gráfico das curvas está colocado no APÊNDICE E.

Tabela 7. Faixa de trabalho, R<sup>2</sup>, LD e LQ dos ânions analisados.

	Faixa de trabalho (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	LQ (mg L <sup>-1</sup> )	LD (mg L <sup>-1</sup> )
$\text{NO}_3^-$	0,1 – 3,6	0,997	0,1	0,03
$\text{SO}_4^{2-}$	0,6 – 3,6	0,988	0,1	0,03
$\text{NH}_4^+$	0,1 – 3,6	0,995	0,1	0,03

#### 4.4 PARÂMETROS METEOROLÓGICOS E TRATAMENTO DE DADOS

Os parâmetros meteorológicos como precipitação, temperatura e velocidade e direção do vento foram monitorados simultaneamente com a amostragem do MP<sub>2,5</sub>, com estação meteorológica automática no local de amostragem (LABORATÓRIO DE INSTRUMENTAÇÃO METEOROLÓGICA, 2020).

Afim de se conhecer a origem geográfica das massas de ar que alcançaram o local de coleta, e conseqüentemente as possíveis influências de fontes de emissão distantes para o aerossol analisado, obteve-se as trajetórias de massas de ar reversas através do modelo HYSPLIT-READY (Real-time Environmental Applications and Display sYstem) e Programa HYSPLIT (versão 5.1.0) distribuído e elaborado pela Agência Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA, do inglês National Oceanic and Atmospheric Administration) (NACIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2017; STEIN et al., 2015). Com o Programa HYSPLIT (modelo Desktop) é possível sobrepor as trajetórias reversas para todo o período de coleta, e separá-los, em termos de similaridade de direção, em diferentes grupos (*clusters*).

Todos os dados obtidos neste trabalho (concentrações e elementos meteorológicos) foram submetidos a teste de normalidade e em seguida aplicados ao tratamento estatístico adequado à adequação ou não dos dados na curva gaussiana. Os dados apresentaram comportamento normal e a estatística inferencial utilizada foi por meio dos teste de (i) correlação de Pearson, (ii) regressão linear e análise gráfica (ANJOS et al., 2009). Todos os testes foram realizados a um nível de confiança de 95%. Para isso, utilizou-se os softwares OriginPro2017® e Excel®2018.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados deste trabalho serão apresentados em tópicos, seguindo um caminho lógico complementar entre eles. Ao término de cada tópico será apresentada as considerações parciais a respeito do assunto abordado. Tal abordagem ajudará na consolidação das afirmações e hipóteses levantadas ao longo do texto, e contribuirá na construção de conexão entre os tópicos e na fluidez da leitura.

- (i) Inicialmente será caracterizado o local de coleta em termos das condições meteorológicas e como estes parâmetros pode ter influenciado os dados obtidos.
- (ii) Adiante, se discutirá as concentrações absolutas e relativas dos DCA alvo deste trabalho. Serão feitas discussões em termos de abundância entre os DCA e também em termos temporais, ou seja, diferenças entre os dados diurnos e noturnos, e entre os dois anos coletados.
- (iii) Em seguida, será debatida a formação secundária dos DCA baseada em razões diagnósticos e no relacionamento estatístico entre os DCA, temperatura e umidade, e ainda discussões sobre possíveis diferenças de grau de acidez do aerossol coletado entre os anos.
- (iv) Progredindo, o próximo tópico insere nos resultados a discussão da emissão primária (principalmente relacionadas a queima (combustível/biomassa) do aerossol coletado, observando o relacionamento estatístico e químico entre os DCA analisados e os marcadores de queima (LEV e BC) analisados.
- (v) Por fim, com os dados de concentração de metais será feito análise de fontes primárias do aerossol com auxílio do cálculo de fator de enriquecimento. Também será feita uma análise da influência de formação de complexos metal-C2 e a diferença de concentração de sulfato entre os anos estudados.

### 5.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

Na Tabela 8 estão descritos os valores do parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade relativa, precipitação e velocidade dos ventos) medidos em 2017 e 2018, durante o período de coleta de MP<sub>2,5</sub>. Estão descrito tanto os valores em cada período temporal de coleta (diurno e noturno) quanto em 24 horas. No



aPÊNDICE F estão demonstrados a distribuição de cada parâmetro meteorológico nos dias de coleta.

Tabela 8. Média, desvio padrão (DP), máximo (Máx) e mínimo (Mín) dos elementos meteorológicos nos dias de coleta de MP<sub>2,5</sub> nos anos de 2017 e 2018

	T (°C)	RH (%)	PP (mm)*	V V (m s <sup>-1</sup> )
2017				
<b>Diurno</b>				
Média ± DP	30,91 ± 2,48	60,53 ± 11,87	44,60	0,77 ± 0,26
Máx	34,62	84,83	17,80	1,36
Mín	25,99	41,11	0,00	0,31
<b>Noturno</b>				
Média ± DP	27,01 ± 1,22	76,96 ± 7,41	40,40	0,29 ± 0,24
Máx	29,47	89,38	35,00	0,92
Mín	25,24	63,43	0,00	0,04
<b>24h</b>				
Média ± DP	28,96 ± 1,80	68,75 ± 9,52	85,00	0,53 ± 0,21
Máx	31,69	87,10	36,00	0,97
Mín	25,82	53,78	0,00	0,21
2018				
<b>Diurno</b>				
Média ± DP	33,34 ± 1,91	62,49 ± 7,82	8,00	0,42 ± 0,17
Máx	35,46	77,70	8,00	0,75
Mín	29,48	52,87	0,00	0,19
<b>Noturno</b>				
Média ± DP	28,70 ± 1,46	76,57 ± 6,04	58,80	0,05 ± 0,05
Máx	30,60	88,37	25,40	0,23
Mín	25,07	67,45	0,00	0,00
<b>24h</b>				
Média ± DP	31,14 ± 1,60	69,07 ± 6,58	49,20	0,24 ± 0,08
Máx	33,03	82,22	25,40	0,43
Mín	27,77	61,49	0,00	0,13

Nota: T: temperatura, RH: umidade relativa, PP: precipitação pluviométrica, V V: velocidade dos ventos.  
\*O valor descrito em PP é o somatório do período de coleta.

Em 2017, somente 27% do período amostrado teve um volume de chuva acima de 1mm. A precipitação acumulada foi de 85,00 mm (0-36 mm). O maior valor (36 mm) foi obtido em um único dia de grande chuva. Em 2018, a precipitação acumulada (49,20 mm) foi menor para o período em comparação com o ano anterior. Apenas 26% do período teve um volume de chuva acima de 1mm. Em termos de diurno e noturno, nota-se que em 2017 as chuvas ocorreram nos dois períodos do dia,

entretanto em 2018, os eventos chuvosos de maior volume ocorreram predominantemente no período noturno.

A temperatura e umidade relativa (RH) média em 2017 (2018) foi  $28,96 \pm 1,80$  °C ( $31,14 \pm 1,60$  °C) e  $68,75 \pm 9,52$  % ( $69,07 \pm 6,58$  %), respectivamente. Os maiores valores de RH, assim como as menores temperaturas foram durante o período noturno nos dois anos. Em ambos os anos a velocidade dos ventos média foi menor do que  $1 \text{ m s}^{-1}$ .

Foram obtidas as trajetórias de massa de ar reversas (72 horas) para o período estudado e organizadas em agrupamentos (*clusters*) por similaridade. O modelo foi configurado na altura de 1000 m do solo devido à altura média da camada limite convectiva acima da região Amazônica (TREBS et al., 2012).

A camada limite planetária (FIGURA 16), ou apenas camada limite, é a camada da atmosfera mais próxima a superfície do planeta, (COMIN et al., 2016; STULL, 1988), podendo ser subdivida em 4 ou mais subcamadas ao longo do dia: (1) camada de superfície, (2) camada de mistura convectiva, (3) camada residual e (4) camada limite estável.

A camada de superfície representa 10% da parte inferior da camada limite e apresenta fortes variações de temperatura e umidade, sendo a região onde ocorrem as plumas (movimentos ascendentes do ar). A camada de mistura convectiva é formada logo após o amanhecer, que se expande ao longo do dia alcançando sua altura máxima no período vespertino. Aproximadamente 30 minutos após o pôr do sol, há a diminuição gradativa da altura da camada, formando uma nova camada estável, a chamada camada residual (os poluentes irão permanecer nessa camada durante toda noite). Por fim, abaixo da camada residual, próximo a superfície e diretamente afetada por ela, encontra-se a camada limite estável. Devido à diminuição da temperatura após o entardecer, sua altura cresce ao longo da noite sendo limitada acima pela camada residual (STULL, 1988).

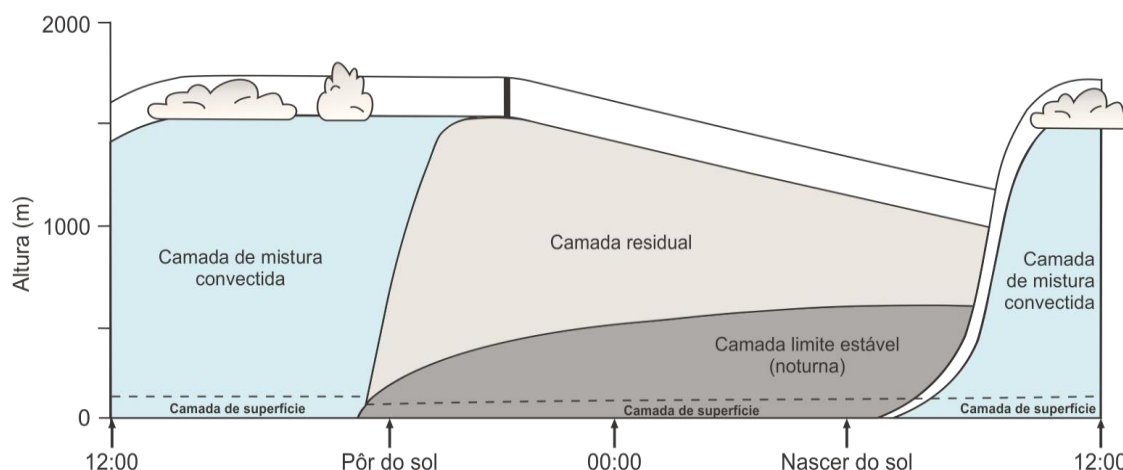


Figura 16. Variação da altura da camada limite ao longo do dia. Adaptado de Stull (1988).

Na Figura 17 estão demonstrados os *cluster* das trajetórias de ar obtidos para os dois anos de estudo. Em 2017 (2018) foi obtido um total de 149 (189) trajetórias reversas (dados meteorológicos CDC1). Em ambos os anos as trajetórias foram combinadas em 5 *clusters*. No ano de 2017, 58% das massas de ar (*cluster* 1 e 3) chegaram ao local de coleta originadas do leste. Em 2018, 69% das massas de ar (*cluster* 1 e 2) foram provenientes, majoritariamente de leste.

A região amazônica é influenciada pela Zona de Convergência Intertropical (ITCZ do inglês *Intertropical Convergence Zone*). Durante o início da estação seca, a ITCZ muda a direção das massas de ar de nordeste para leste-sudeste. As mudanças são graduais até o fim da estação, quando as massas de ar retornam gradualmente para a direção nordeste (ANDREAE et al., 2015). Portanto, durante a estação seca, Manaus é influenciada por massas de ar provenientes da queima de biomassa e outras fontes antropogênicas oriundas do nordeste do país (a leste de Manaus). Nota-se também diferenças entre as alturas das massas de ar entre os anos. Em 2018 as massas de ar de maior porcentagem (1 e 2) estavam abaixo de 1000 m, podendo haver um potencial arraste de poluentes atmosféricos oriundos de fontes estacionárias locais, acarretando em uma carga de poluentes no ano em questão.

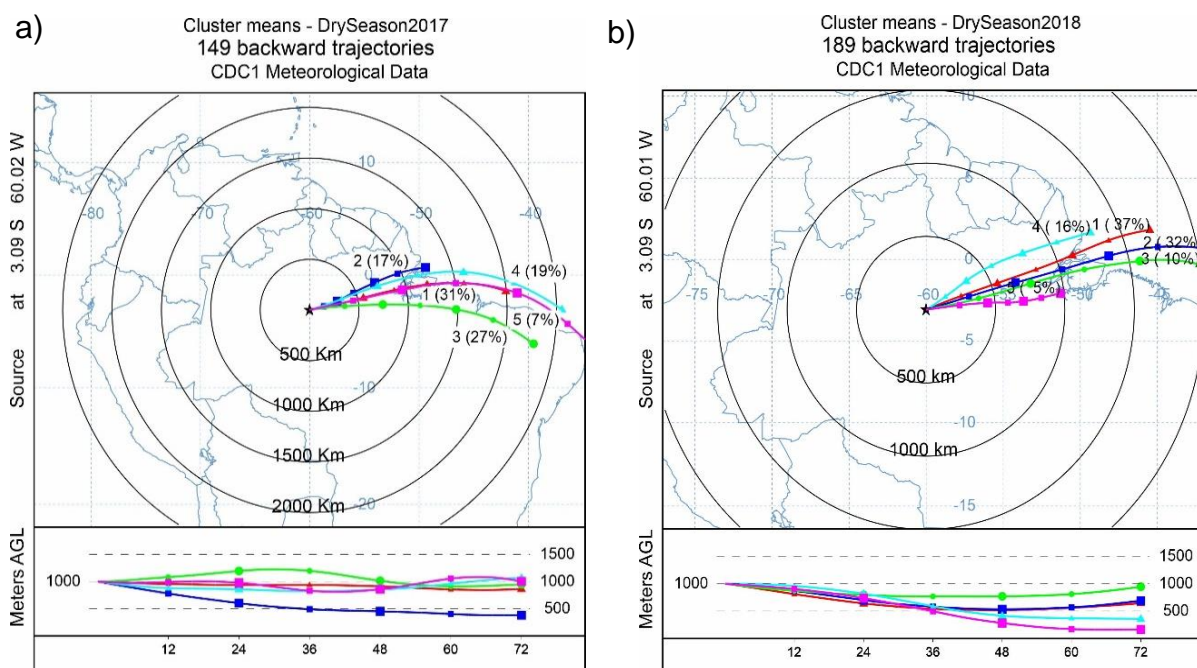


Figura 17. Cluster das trajetórias de massa de ar reversas (72 horas) para o período estudado em a) 2017 e b) 2018.

## 5.2 CONCENTRAÇÃO ABSOLUTA E RELATIVA DOS DCA

A estatística descritiva dos dados de DCA no  $MP_{2,5}$  coletado nos períodos diurno e noturno em 2017 e 2018 está apresentada na Tabela 9. Os gráficos de concentração em cada dia de coleta estão demonstrados no APÊNDICE G. Os ácidos maleico, fumárico, adípico e pimélico tiveram mais de 50% dos dados abaixo do LQ. Para os demais DCA, os valores abaixo do limite de quantificação (caso houvesse) foram substituídos pela metade do LQ para assim, se obter um conjunto de dados sem dados faltantes, possibilitando melhores análises estatísticas (MOHAMAD; LATIF; KHAN, 2016).

Tabela 9. Estatística descritiva da concentração (ng m<sup>-3</sup>) dos DCA presentes no MP<sub>2,5</sub> coletados em 2017 e 2018.

	TDCA*		C2		C3		C4		C5		C6		Ph		C9	
	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N
2017																
Média	152,65	426,01	114,81	391,78	20,20	14,09	7,43	7,38	2,03	1,75	n.d.	n.d.	6,18	4,59	2,00	6,41
DP	83,32	321,89	70,66	306,18	15,30	10,50	1,88	5,57	1,15	1,21	n.d.	n.d.	2,93	3,27	1,57	7,19
Mínimo	46,03	129,29	13,27	112,13	2,53	4,00	3,14	2,78	0,11	0,11	n.d.	n.d.	2,15	1,62	0,17	0,17
Máximo	360,27	1334,89	291,29	1238,80	59,29	44,09	10,00	26,11	5,24	5,14	n.d.	n.d.	11,98	14,15	5,88	23,73
2018																
Média	274,22	377,00	209,76	323,25	33,79	22,97	11,18	12,45	3,11	2,59	3,56	2,23	6,43	5,72	6,39	7,79
DP	122,06	219,82	109,57	197,21	18,33	14,07	4,02	5,78	1,24	1,39	1,13	1,34	2,53	2,85	1,86	3,65
Mínimo	71,35	57,76	45,75	42,27	5,01	7,14	5,68	3,63	1,49	0,11	0,20	0,17	2,95	0,20	3,90	3,31
Máximo	551,14	694,90	475,02	609,82	75,34	57,36	22,55	26,36	6,16	5,73	5,82	4,91	11,67	11,25	11,03	19,73

Nota: \*TDCA: concentração total de DCA, D: coleta no período diurno (7-17h), N: coleta no período noturno (17-7h); n.d.: não determinado; DP: desvio padrão

Nos períodos diurno e noturno, a concentração total de DCA (TDCA) em 2017 variou entre 46,03 – 360,27 ng m<sup>-3</sup> com média de 152,65 ng m<sup>-3</sup> (diurno), e 129,29 – 1334,89 ng m<sup>-3</sup> com média de 426,01 ng m<sup>-3</sup> (noturno). Em 2018, os níveis diurnos de TDCA estiveram entre 71,35 – 551,14 ng m<sup>-3</sup> (média: 274,22 ng m<sup>-3</sup>) e no período noturno variaram entre 57,76 – 694,90 ng m<sup>-3</sup> (média: 377,00 ng m<sup>-3</sup>).

Estes valores médios foram menores do que os valores reportados por Graham et al., (2002) para o aerossol coletado na estação seca (setembro/outubro), em Rondônia (Brasil), em área de pasto (644,9 ng m<sup>-3</sup>) e em área de floresta (431,50 ng m<sup>-3</sup>), onde ambos os sítios amostrais estavam sob influência da queima de biomassa. Entretanto, a concentração média de TDCA deste estudo foi maior do que a concentração determinada em Balbina (AM) (87,04 ng m<sup>-3</sup>), na periferia sul da Reserva Hidroelétrica de Balbina, onde a fonte majoritária dos DCA foi atribuída às partículas ácidas de SOA formadas nas nuvens (GRAHAM et al., 2003).

O DCA mais abundante no MP<sub>2,5</sub>, em ambos os anos, foi o oxálico (C2) seguido do malônico (C3) e succínico (C4). Este comportamento também foi descrito para DCA em aerossóis analisados em diversas regiões, como: em cidades chinesas (KAWAMURA; BIKKINA, 2016); Alasca central (DESHMUKH et al., 2018) e em regiões de pasto e reserva em Rondônia (Brasil) (GRAHAM et al., 2002). Os ácidos oxálico (C2), succínico (C4), glutárico (C5) e azeláico (C9) estiveram em maior concentração no período noturno, enquanto os ácidos malônico (C3), adípico (C6) e fitálico (Ph) foram mais abundantes durante o dia (FIGURA 18).

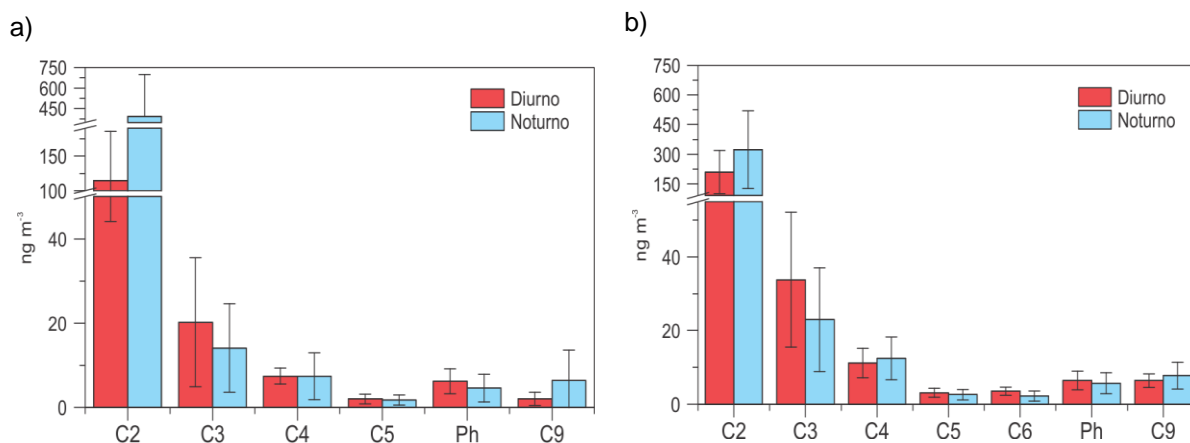


Figura 18. Distribuição dos DCA no  $MP_{2,5}$  nos períodos diurno e noturno em a) 2017 e b) 2018. As barras mostram o desvio padrão de cada valor médio.

Cao et al. (2017) e Zhu et al. (2018) também relataram variações temporais similares ao deste trabalho, em amostras de  $MP_{2,5}$  coletadas em uma reserva ecológica na planície Sanjiang (Nordeste da China), e em uma região de floresta cercada por áreas urbanas e industrializadas no Monte Tai (Norte da China). Kundu et al., (2010) ao estudar a variação diurna do aerossol orgânico (açúcares e compostos aromáticos) e demais compostos no  $MP_{2,5}$  em Rondônia (Brasil), observou maiores concentrações no período noturno, indicando, assim como Cao et al., (2017) e Zhu et al., (2018), a “rasa” camada limite noturna como uma possível influência para o aumento das concentrações dos compostos no aerossol no período noturno.

A atmosfera no período noturno tem uma característica peculiar devido à diminuição na altura da camada limite, o que leva ao aprisionamento e provável acúmulo dos poluentes anteriormente presentes na “profunda” camada de mistura convectiva (KUNDU et al., 2010), e tal comportamento deve ser levado em consideração ao se estudar a atmosfera noturna.

Dentre os DCA mais abundantes, o C2 foi o de maior contribuição relativa, representando 71% (diurno) e 90% (noturno) do TDCA em 2017, e 74% (diurno) e 83% (noturno) do TDCA em 2018 (FIGURA 19). Estes valores foram maiores do que aqueles reportados para a cidade de Fujiyoshida (52%), à nordeste do Monte Fuji (Japão), em uma área de emissão biogênica e de formação secundária de DCA (MOCHIZUKI et al., 2017). O C3 e o C4 foram o segundo e terceiro mais abundantes contribuindo, respectivamente, para a massa do TDCA com 14% e 6% no período diurno e 4% e 2% no período noturno em 2017. Para 2018, a contribuição relativa

desses dois ácidos foram 13% (C3) e 5% (C4) no período diurno, e 7% (C3) e 4% (C4) no período noturno (FIGURA 19).

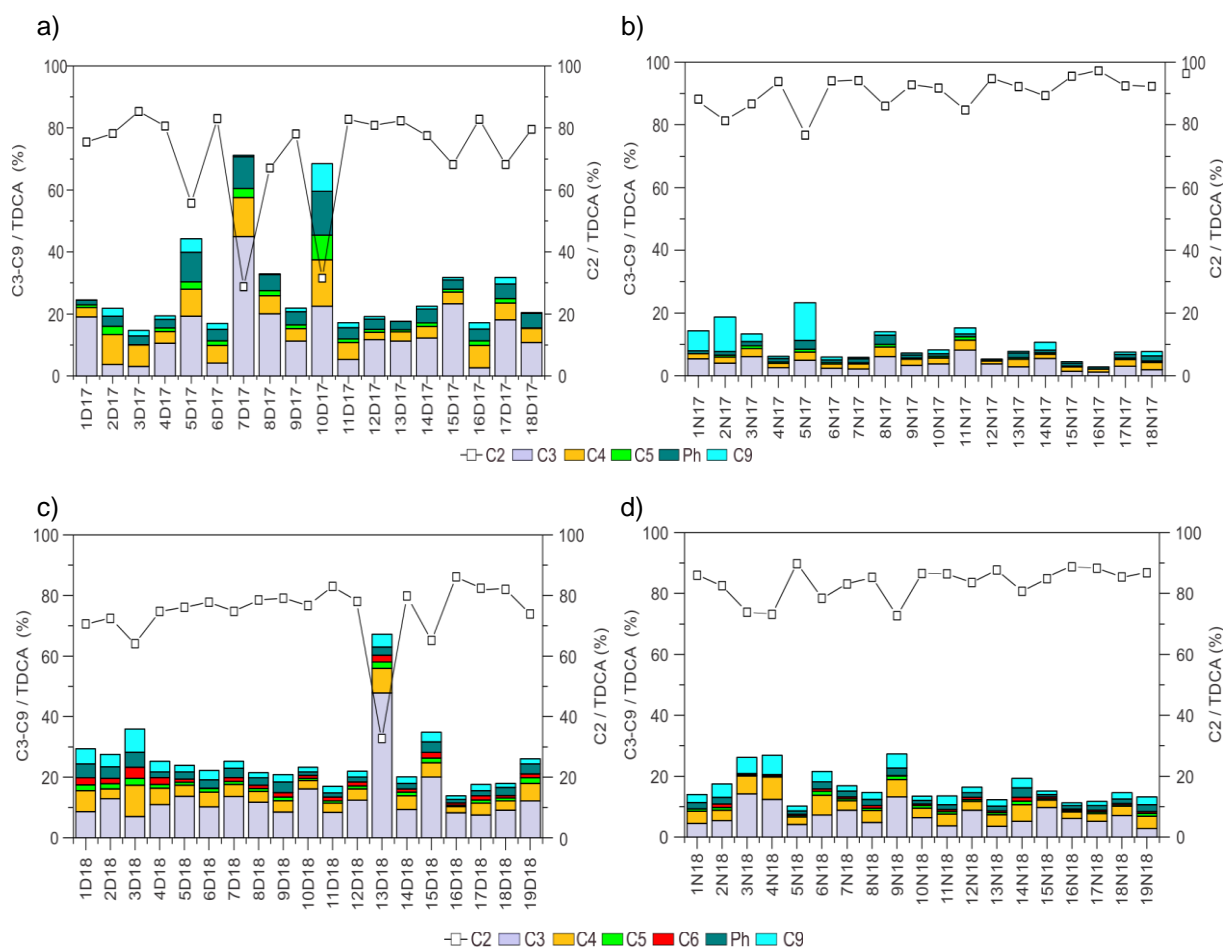


Figura 19. Concentração relativa dos DCA em 2017 (a- diurno, b-noturno) e 2018 (c-diurno, d-noturno). Nota: Código da amostra é composto pelo número da coleta, seguido pela letra D (diurno) ou N (noturno) e por fim pelo ano de coleta, ou seja, 2017 (17) e 2018 (18).

Comparando a concentração relativa dos majoritários, nota-se que houve uma diferenciação na distribuição dos DCA (C2-C4) entre os anos. Na noite/ 2017 há uma menor %C3 e %C4 e maior %C2 do que na noite/2018 (FIGURA 19), sugerindo um comportamento/influência distinto na fonte, formação e/ou sumidouro dos DCA nos dois anos de estudo.

Importante notar que, em ambos os anos, a concentração relativa do C2 (%C2) foi maior no período noturno, indicando que não houve apenas o acúmulo, mas produção de C2 durante a noite. Logo, apenas a discussão sobre a mudança na altura da camada limite não é suficiente para explicar as maiores concentrações noturnas de DCA (CHENG et al., 2015).



Um resultado não esperado foi o maior valor de TDCA/noturno ter sido no ano de 2017 (426,01 ng m<sup>-3</sup>), uma vez que o dia/2018 teve uma maior concentração de TDCA (274,22 ng m<sup>-3</sup>) do que o dia/2017 (152,65 ng m<sup>-3</sup>). Logo, acreditava-se, que uma maior quantidade de precursores para a formação dos DCA menores durante o dia/2018, resultasse em maior formação secundária noturna dos DCA também em 2018, entretanto, não foi o que ocorreu. Atrelado a isso, a maior concentração relativa de C3/TDCA e C4/TDCA na noite/2018, aliado a menor concentração de C2/TDCA nesse mesmo período/ano, aponta para um possível desfavorecimento na formação noturna secundária do C2 (ou seja, oxidação do C4 em C3 e este em C2).

Então, torna-se importante considerar a relação dos DCA entre si e com demais variáveis a fim de se construir relações e possíveis hipóteses que expliquem tal diferenciação na contribuição relativa dos DCA para o TDCA.

### 5.3 FORMAÇÃO SECUNDÁRIA DOS DCA

A fim de conhecer a relação entre os DCA presentes no MP<sub>2,5</sub>, fez-se o teste de correlação de Pearson entre o C2 e os demais DCA. Na Tabela 10 estão os valores de correlação de Pearson obtidas tanto para as concentrações absolutas quanto relativas do C2 e os demais DCA.

Tabela 10. Valores de correlação de Pearson entre o C2 e os demais DCA, tanto em concentração absoluta quanto relativa.

	C3	C4	C5	C6	Ph	C9
<b>Concentração absoluta</b>						
<b>2017</b>						
C2	0,802	0,857	0,693	*	0,797	**
<b>2018</b>						
C2	0,720	0,726	0,722	0,764	0,656	0,598
<b>Concentração relativa</b>						
	C3/TDCA	C4/TDCA	C5/TDCA	C6/TDCA	Ph/TDCA	C9/TDCA
<b>2017</b>						
C2/TDCA	-0,734	-0,745	-0,748	*	-0,802	-0,750
<b>2018</b>						
C2/TDCA	-0,637	-0,834	-0,686	-0,810	-0,535	-0,841

Nota: \* C6 não foi obtido em 2017; \*\* não houve correlação significativa entre C2 e C9 em 2017.

Em termos de concentração absoluta, o C2 teve correlação positiva com todos os DCA em ambos os anos, com exceção para o C9 em 2017. Esses valores positivos

de correlação confirmam a formação em meio aquoso do C2 oriundo da oxidação dos demais DCA (KUNWAR et al., 2019).

Em termos de concentração relativa, esta afirmação de formação do C2 oriundo da oxidação em via aquosa se confirma. Em ambos os anos, a concentração relativa de C2 (C2/TDCA), isto é, a concentração de C2 oriunda da oxidação dos DCA, apresentou correlação negativa com a concentração relativa dos demais DCA. Ou seja, o aumento da concentração ou maior formação de C2/TDCA é dependente da quebra oxidativa dos demais DCA, confirmando a formação secundária do C2 no local de coleta durante o período estudado (BIKKINA; KAWAMURA; SARIN, 2017).

A concentração relativa de C2 também teve regressão linear ( $R^2$ ), ainda que baixa, entre a temperatura (T) e umidade relativa (RH) (TABELA 11) (dados de 24h). Em ambos os anos houve regressão linear entre C2 e os elementos meteorológicos. De forma geral, os valores de  $R^2$  e do coeficiente angular (“a”) para 2018 foram menores do que para 2017. Tais relacionamentos serão mais bem discutidos a seguir.

Tabela 11. Valores do coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) e coeficiente angular (a) para os elementos meteorológicos e DCA

Interações (x-y)	2017		2018	
	$R^2$	a	$R^2$	a
T-C2/TDCA	0,144	- 0,15	0,313	0,017
RH-C2/TDCA	0,194	0,003	0,313	- 0,004

Nota: T: temperatura; RH: umidade relativa.

### 5.3.1 Efeito da temperatura

Observando a Tabela 11, nota-se que os valores de “a” da interação entre T e C2/TDCA tiveram valores opostos entre os anos. Buscando confirmar esse resultado, calculou-se também os valores do coeficiente de correlação de Pearson (R) entre esses parâmetros. A T teve um R negativo (-0,440) com o C2/TDCA em 2017, mas um valor positivo (0,593) em 2018.

Este valor de R e de coeficiente angular positivo entre T e C2/TDCA (2018), indica, ainda que pequena, a influência da temperatura na origem/formação desse aerossol em 2018. Li et al. (2013) (China) obtiveram interações positivas entre a temperatura e reconhecidos compostos orgânicos de formação secundária no aerossol, apontando que tal dependência foi devida à maior emissão de precursores gasosos em dias mais quentes.

Para um melhor entendimento do comportamento dos DCA, uma importante e eficaz ferramenta é o uso de razões diagnósticas. Entre elas, a razão ácido malônico/ácido succínico (C3/C4) é um reconhecido indicador sobre a origem (primária ou secundária) do aerossol. O C3 presente no aerossol é formado através da oxidação fotoquímica do C4, logo, a razão C3/C4 permitir inferir sobre o grau de oxidação ou a “idade” do aerossol (KAWAMURA; BIKKINA, 2016; YAO et al., 2004). Valores baixos da razão, ou menores que a unidade, indicam uma origem primária (aerossol recente), geralmente veicular, já que o ácido malônico é termicamente menos estável do que o ácido succínico durante as emissões veiculares exaustivas (KAWAMURA; BIKKINA, 2016).

Por outro lado, valores  $> 1$  indicam a ocorrência de formação secundária para o MP e valores  $\geq 3$  indicam a origem secundária como a origem predominante do aerossol, visto que valores de C3/C4  $> 3$  foram determinados em áreas urbanas com altas concentrações de oxidantes, e sobre o oceano, onde a formação secundária é a principal origem dos DCA (KAWAMURA; SAKAGUCHI, 1999; YAO et al., 2004). Para avaliar estes comportamentos no aerossol coletado, construiu-se a Figura 20 com os valores de C3/C4 para os períodos e anos estudados.

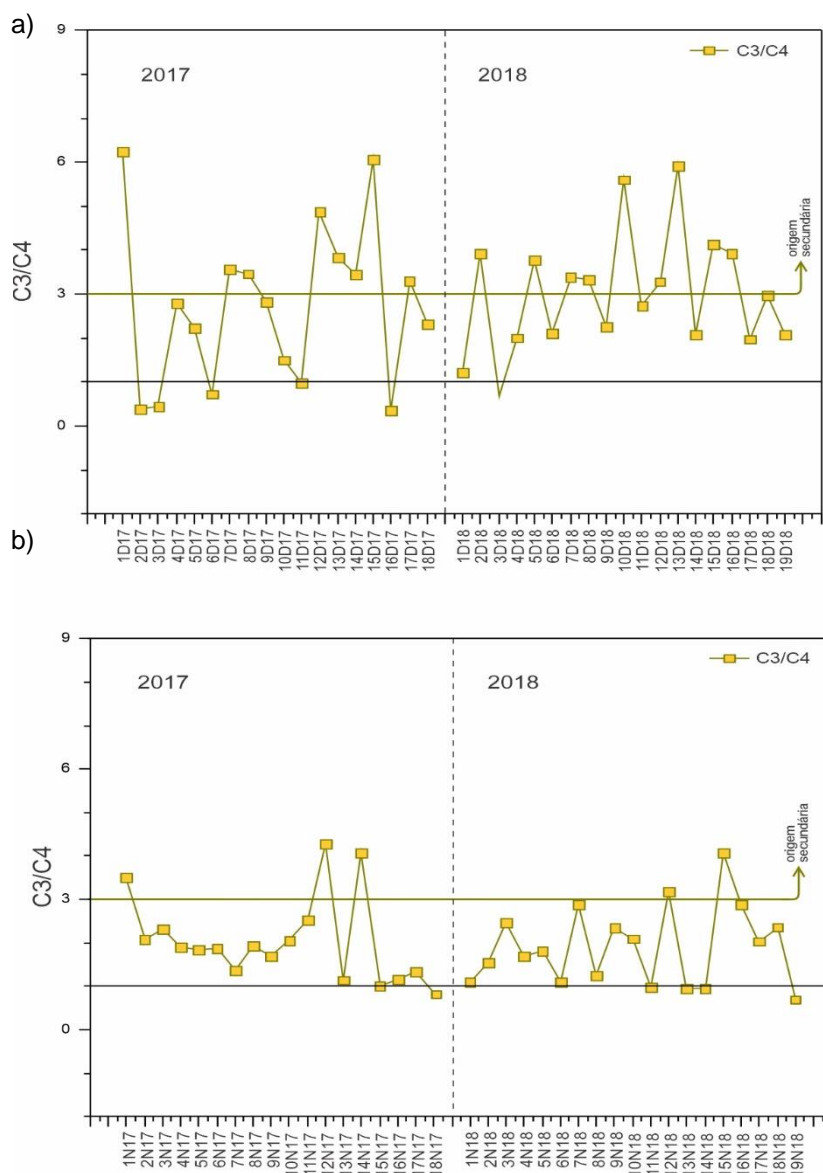


Figura 20. Valores da razão C3/C4 períodos a) diurno e b) noturno.

É possível notar valores de C3/C4 maiores do que a unidade no aerossol coletado em Manaus, na ampla maioria das amostras (FIGURA 20), demonstrando a ação de fontes secundárias para o aerossol, corroborando o proposto anteriormente, onde observou-se a dependência (regressão de Pearson) entre os DCA e o C2 (TABELA 10). Ressalta-se que, no período diurno/2018, determinou-se o maior valor médio (3,02) para a razão C3/C4, propondo a origem secundária como majoritária para o aerossol orgânico, nesse ano e período.

A razão C3/C4 também teve uma regressão linear positiva com a temperatura em 2018, com valores significativos de  $R^2$  e de "a" demonstrados na Figura 21. É possível ver claramente o quanto variações na temperatura em 2018 influenciaram no

valor de C3/C4 (“a”=0,249), e também a ausência de qualquer dependência linear entre C3/C4 e T, em 2017.

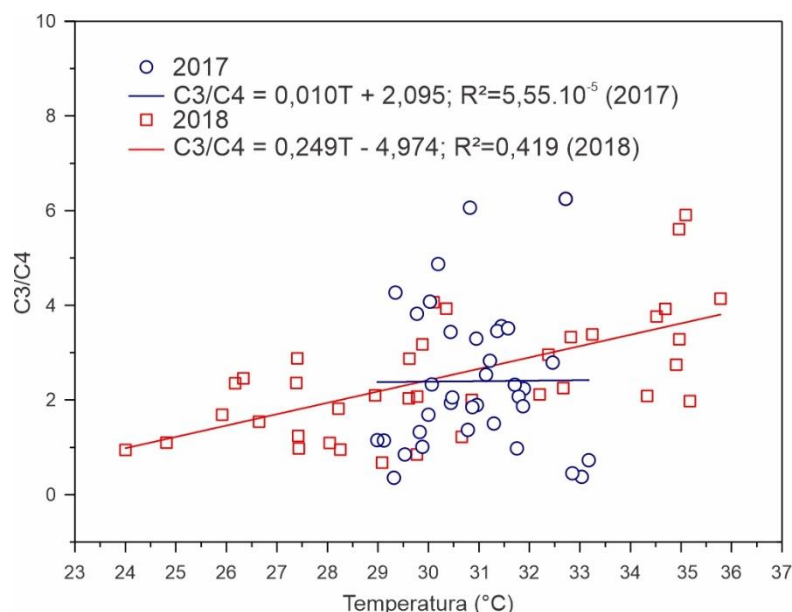


Figura 21. Regressão linear entre C3/C4 (diurno + noturno) e a temperatura nos anos de foi citado Fontes secundárias locais 2017 e 2018.

Assim, propõe-se que a dependência entre T e a razão C3/C4 contribuam para a formação *in loco* de C3 por meio da fotoxidação do C4, isto é, a ação predominante de formação secundária local (altas temperaturas são acompanhadas de maior radiação solar) (PAVULURI; KAWAMURA; SWAMINATHAN, 2010).

A ausência dessa relação, por outro lado, indica que o aerossol de 2017 estava mais “envelhecido” ou com maior grau de oxidação do que o de 2018, e que tal “envelhecimento” não teve relação com a emissão local, assinalando que este foi oxidado durante o transporte de longa-distância.

Logo, é possível apontar que em 2017 a produção fotoquímica local de DCA não foi significativa para a sua concentração final, enquanto em 2018, houve a ação direta de fontes locais (ou próximas) para a formação secundária fotoquímica do aerossol orgânico coletado (MENG et al., 2014; PAVULURI; KAWAMURA; SWAMINATHAN, 2010).

Esta diferença na “idade” do aerossol pode ser uma provável razão para a diferença de concentração média dos TDCA entre 2017 (578,65 ng m<sup>-3</sup>) e 2018 (651,22 ng m<sup>-3</sup>). Esse fator aparece principalmente durante o período diurno em função da atividade fotoquímica, uma vez que o “velho” aerossol de 2017 terá uma “força oxidativa” menor ou menos ativa do que a de um aerossol “fresco”.

### 5.3.2 O efeito da umidade

Assim como na interação entre T e C2/TDCA, os valores de correlação de Pearson (R) e do coeficiente angular entre umidade relativa (RH) e C2/TDCA, apresentaram sinais opostos entre os anos, com valor positivo e significativo de R (0,491) para 2017 e negativo (-0,593) para 2018.

O coeficiente angular positivo entre a RH e o C2/TDCA (TABELA 11), assim como a ocorrência de correlação de Pearson entre o C2 e os demais DCA (TABELA 10) é mais um forte indicador da formação secundária para os DCA menores. Esta formação em fase aquosa, via a quebra da cadeia carbônica dos DCA maiores mostra ser o caminho preferencial para a formação de C2, principalmente durante o período noturno em 2017 (MIYAZAKI *et al.*, 2009) (FIGURA 7).

Contudo, valores de correlações negativos entre a RH e o C2/TDCA, como os determinados para 2018, pode indicar parcial inibição na formação de C2 via catálise ácida dos DCA de maior cadeia. Pois, aumento da RH noturna, e portanto do teor de água líquida (LWC, do inglês *Liquid Water Content*) do aerossol, pode acarretar em uma maior solubilização dos compostos presentes no filme líquido e conseqüentemente diminuição da acidez da partícula. (LI *et al.*, 2013; MENG *et al.*, 2014).

Dessa forma, o menor valor de correlação entre C2/TDCA e C3/TDCA em 2018 sugere que algum fenômeno pode ter diminuído/impedido a formação em via aquosa de C2 oriundo de C3, durante o período noturno. Buscando explicar esse fenômeno de uma possível inibição da formação de C2 devido a uma variação no grau de acidez do aerossol, pontua-se que, apenas em 2018, obteve-se valor de correlação de Pearson significativa e moderada (0,561), assim como regressão linear (0,275) entre os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , indicando a formação de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  no aerossol. (BIKKINA; KAWAMURA; SARIN, 2017). Häkkinen *et al.*, (2014) afirma que aerossóis contendo sulfato de amônio podem ter a acidez reduzida. Atrelado a isso, valores da razão  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  foram levemente distintos entre os anos e períodos, sendo de 0,12 (0,16) para 2018 (2017) diurno e 0,36 (0,18) para 2018 (2017) noturno. Essa distinção entre 2018/2017 noturno, pode indicar, uma possível diminuição no grau de acidez nas partículas na noite de 2018, o que poderia acarretar na parcial inibição da formação ácida de C2 citada anteriormente (BIKKINA; KAWAMURA; SARIN, 2017).

Tal inibição ocorreria principalmente no período noturno, uma vez que a ausência de luz solar torna a formação secundária aquosa por via ácida a principal (ou talvez única) via de formação/oxidação dos DCA. Enquanto que no período diurno há um *mix* de origens distintas e conjuntas, como: a formação secundária por via aquosa, transporte de longas distâncias (alta camada limite) e consequente oxidação em nuvem, fontes estacionárias locais, processo gás-partícula, entre outras (DESHMUKH et al., 2018; KAWAMURA; BIKKINA, 2016; KUNWAR et al., 2019)

Desse modo, é possível pontuar, a respeito do comportamento diferenciado dos DCA, para o período noturno de 2017 e 2018, que: a provável diferença no grau de acidez do aerossol entre os anos (sendo o aerossol de 2018 levemente menos ácido), desfavoreceu a formação ácida em via aquosa do C2 em 2018 (noturno), o que pode ser visto no valor negativo do coeficiente angular (-0,004) (TABELA 11) e de correlação de Pearson (R) (-0,593) para RH-C2/TDCA (TABELA 10), assim como o menor valor de R entre C2/TDCA e C3/TDCA nesse ano (-0,637).

### 5.3.3 Considerações parciais

Considerando o exposto até o momento, é possível concluir que os DCA, em ambos os anos, tiveram formação com influência de reações secundárias ( $C3/C4 > 1$ ). Em 2018 a média da razão  $C3/C4 > 3$  aponta para uma maior predominância de formação secundária para esse ano.

Valores de correlação de Pearson (0,593) e linear (coeficiente angular “a”: 0,017,  $R^2$ : 0,313) positivo entre C2/TDCA e a temperatura em 2018, assim como a ocorrência de regressão linear (“a”: 0,249,  $R^2$ : 0,419) entre a razão C3/C4 e a temperatura, também em 2018, corrobora a forte influência de formação secundária esse ano, assim como a ocorrência de um aerossol “fresco” em comparação com o de 2017. Por outro lado, valores positivos de correlação entre C2/TDCA e a umidade em 2017, mostra que o aerossol “envelhecido” passou por formação secundária em função da alta umidade local.

Os dados indicam que a maior formação do sulfato de amônio em 2018 e, conseqüentemente, uma leve diminuição na acidez do aerossol, pode ter inibido uma oxidação mais efetiva, durante o período noturno, do C3 em C2. Tal fato pode ser uma das prováveis razões para o menor valor de R (-0,637) (em comparação com 2017)

entre as concentrações relativas de C2 e C3 e subsequentemente o menor valor de concentração absoluta de C2/noturno em 2018.

#### 5.4 EMISSÃO PRIMÁRIA DO AEROSSOL

Os DCA não são apenas formados de forma secundária, mas também possuem diversas fontes primárias em ambiente urbano (FIGURA 6), quer seja por emissão antropogênica ou biogênica, sendo o C9 um indicador das fontes primárias do aerossol.

O ácido azeláico (C9) é oriundo principalmente da oxidação de ácidos insaturados de cadeia carbônica longa com dupla ligação no carbono nove (exemplo: ácido oleico), emitidos tanto pelas folhas das plantas como pela queima de biomassa (KAWAMURA; BIKKINA, 2016; LEGRAND et al., 2007). Uma vez formado, este será rapidamente oxidado para C6, C5 e C4 na presença de oxidantes no filme líquido do aerossol (Figura 7) (ZHAO et al., 2018).

O C9 teve uma concentração média diurna maior em 2018 (3 vezes) do que em 2017, assim como a concentração de C3, C4 e C5 (TABELA 9). O C9 apresentou valor de correlação de Pearson (0,598) com a concentração absoluta de C2 apenas em 2018, demonstrando provável dependência entre as fontes apenas para esse ano. Em termos do relacionamento com a concentração relativa de C2, uma forte correlação negativa (-0,841) também foi obtida em 2018, indicando provável dependência na formação secundária de C2 (TABELA 10).



Em 2018, o C9 teve um forte valor de R (0,72) com o número de focos de queimada (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2019) observados durante o período de coleta, na região metropolitana de Manaus (FIGURA 22). Entretanto, nenhuma correlação foi determinada entre estas variáveis em 2017. Logo, esses dados apontam que no aerossol coletado em 2018 houve um maior aporte de C9 proveniente da queima de biomassa.

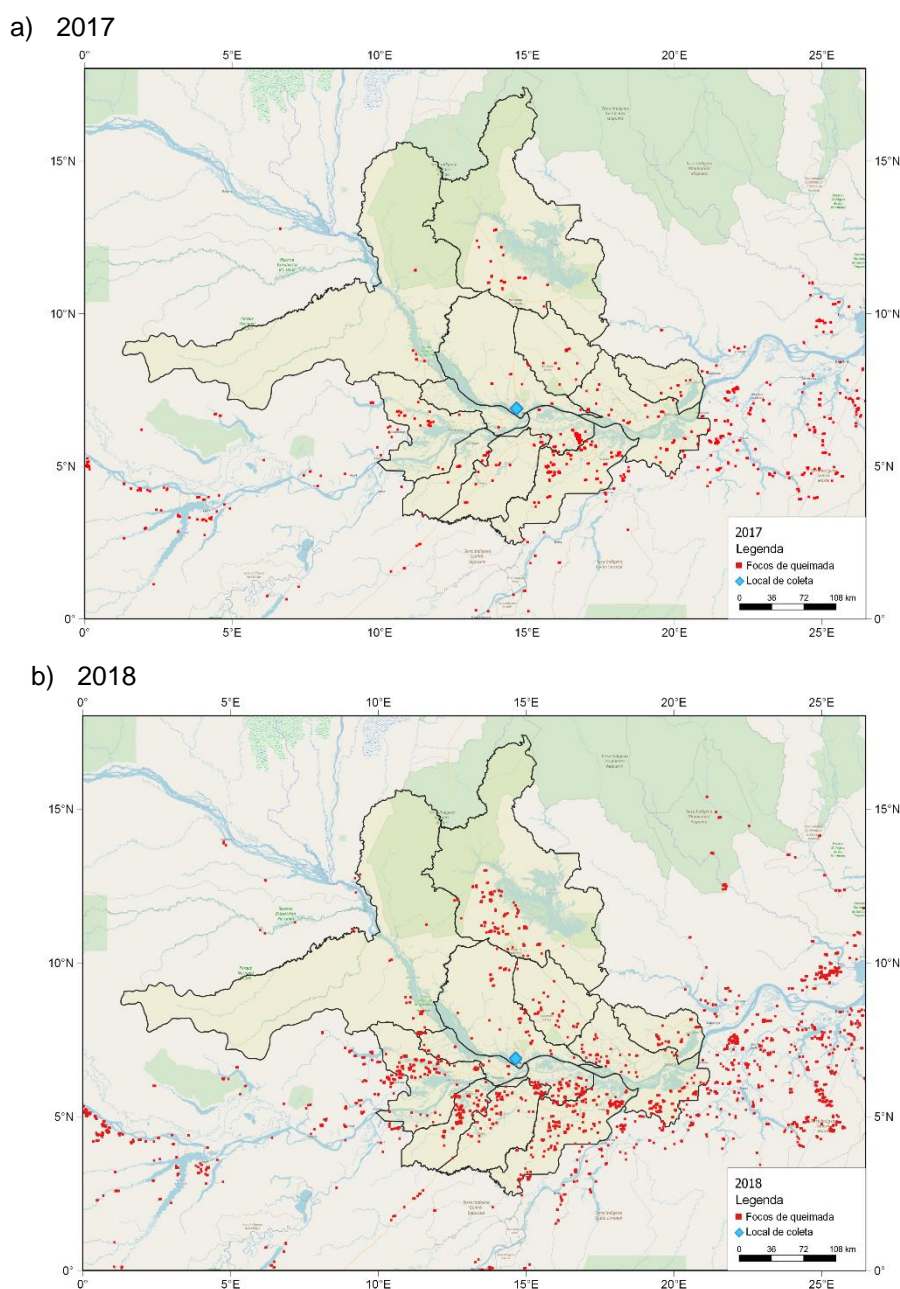


Figura 22. Focos de queimada (pontos vermelhos) na região metropolitana de Manaus em a) 2017 e b) 2018. O losango azul aponta para o local de coleta.

Em contrapartida, para o ácido fitálico (Ph), o maior valor de R (0,797) entre o Ph e a concentração absoluta de C2, assim como o maior valor negativo de R (-0,802) com a concentração relativa de C2 (C2/TDCA) foram obtidos para o MP coletado em 2017 (TABELA 10). O Ph é um traçador de fontes antropogênicas, principalmente veicular, pois é um possível produto da oxidação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oriundos em ambiente urbano da queima de combustível fóssil pelos automóveis (ALIER et al., 2014; KUNWAR; KAWAMURA, 2014; MENG et al., 2014).

Esses dados sugerem dois mecanismos de formação secundária atuantes no aerossol urbano de Manaus, que podem ser diferenciados pelos valores da razão Ph/C9. O primeiro mecanismo é a via do C9, indicado por baixos valores de Ph/C9. O C9 pode ser originado da transformação/oxidação de ácidos grandes insaturados (como o ácido oleico) emitidos biogenicamente e/ou pela queima de biomassa, assim como pode ser emitido diretamente pelas chamas. Assim, a via do C9 (baixos valores da razão Ph/C9 indica tanto a influência de fontes biogênicas quanto a influência da queima de biomassa. O segundo mecanismo é a via do Ph, indicado por valores de Ph/C9 > 1. O Ph é proveniente da transformação/oxidação de hidrocarbonetos aromáticos. Logo valores de Ph/C9 > 1 (via do Ph) indicam a influência da queima de combustíveis fósseis na formação secundária dos DCA.

Nota-se, na Figura 23 uma clara dissemelhança entre os anos, com os maiores valores de Ph/C9 encontrados em 2017 (2018): 2,63 (1,04) no período diurno e 1,23 (0,71) no período noturno. Estes valores de 2017 são similares aqueles reportados por Graham *et al.* (2002) em MP<sub>2,5</sub> coletado em área de pasto (2,11) e de floresta (2,30), ambos influenciados pela queima de biomassa, durante a estação seca, em Rondônia. Contrariamente, baixos valores de Ph/C9 (0,60) com significativas correlações de Pearson com o levoglucosano (indicador de queima de biomassa) foram determinados por Deshmukh et al. (2019) em Ambikapur (Índia), também em uma região rural altamente influenciada pela queima de biomassa.

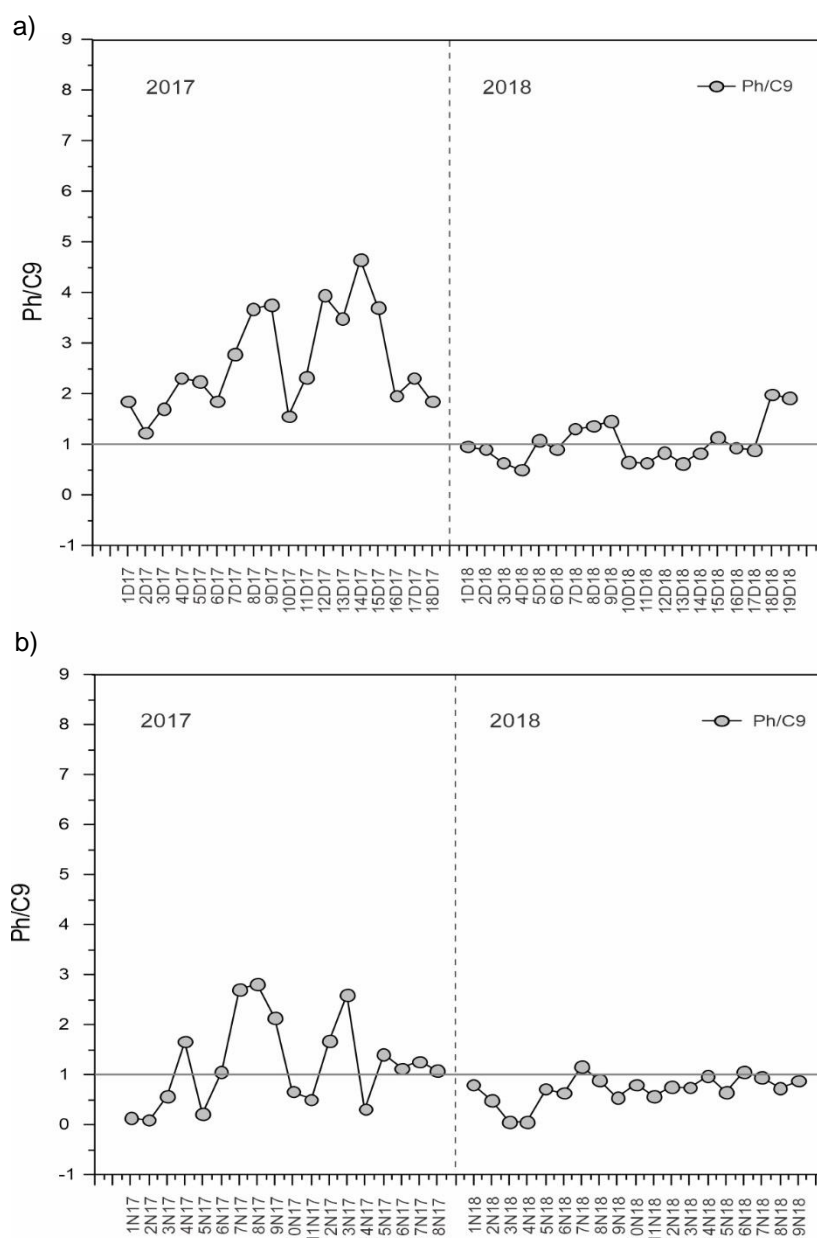


Figura 23. Valores da razão Ph/C9 períodos a) diurno e b) noturno

Desse modo, essa diferença entre os valores da razão Ph/C9 pode indicar distinção entre os precursores predominantes para a formação dos DCA, ou seja, a influência de fontes de compostos primários diferentes entre os anos. Arelado a isso, as maiores concentrações de C4 e C5 em 2018 (TABELA 9), também assinala a uma provável influência da queima de biomassa sobre a composição e distribuição dos DCA no aerossol nesse ano. Pois, além de fontes secundárias biogênicas, ambos os ácidos também podem ser oriundos da formação fotoquímica secundária de hidrocarbonetos vindos da queima de biomassa e da queima de carvão, assim como também serem emitidos primariamente por essas queimas (LI et al., 2013).

A fim de se conhecer melhor as origens primárias dos DCA nos anos estudados, observou-se o relacionamento entre os DCA e importantes marcadores (LEV e BC) de fontes primárias em aerossol urbano.

Levoglucozano (LEV) esteve presente no MP em ambos os anos estudados (no APÊNDICE H estão apresentados os valores ao longo do período de estudo). O valor médio de LEV foi maior em 2018 ( $507,84 \text{ ng m}^{-3}$ ) que em 2017 ( $386,05 \text{ ng m}^{-3}$ ), indicando, novamente, uma provável maior influência da queima de biomassa em 2018. Graham *et al.*, (2002) (Rondônia) reportou valor médio de  $2460 \text{ ng m}^{-3}$  de LEV obtido do  $\text{MP}_{2,5}$  coletado em uma região de pasto (setembro-outubro,  $n=9$ ) altamente influenciado pela queima de biomassa. Ribeiro *et al.*, (2020) analisou o  $\text{MP}_{2,5}$  na cidade de Manaus durante a estação seca em 2015 e 2016, reportando valores de  $996 \text{ ng m}^{-3}$  e  $196 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente. O autor correlacionou os valores de LEV com valor de CO gasoso, pontuando que esses valores de LEV reportados indicavam a influência da queima de biomassa sobre a atmosfera de Manaus.

Em termos do relacionamento entre o LEV e os DCA, o LEV teve regressão linear com o TDCA (somatório da concentração dos DCA analisados) (coeficiente angular “a”: 0,553,  $R^2$ : 0,353), assim como com os DCA individualmente ( $R^2 > 0,306$ ), ou seja, de C2 a C9. Tais relacionamentos foram obtidos apenas em 2018. Importante notar, que o maiores valores de  $R^2$  foram obtidos entre C4-LEV ( $R^2$ : 0,597) e o C9-LEV ( $R^2$ : 0,547), ratificando a queima de biomassa como uma das fontes primárias desses ácidos para o aerossol. Não obstante, ainda em 2018, o  $\text{NO}_3^-$  apresentou correlação de Pearson positiva moderada com o LEV (0,593), sugerindo a queima de biomassa também como uma provável fonte secundária de nitrato nesse ano (YU *et al.*, 2014) (no APÊNDICE H estão os valores de nitrato e demais íons nos dias de coleta).

Outro importante marcador antropogênico de formação primária em ambiente urbano é o BC (*black carbon*) (DE MIRANDA *et al.*, 2012). Os valores médios de BC foram similares entre os anos (no APÊNDICE H estão apresentados os valores ao longo do período de estudo). Em 2017 o valor médio foi de  $2,99 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ , e em 2018, a média foi de  $3,03 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ . Barbosa, (2014) analisou a concentração de BC na cidade de Manaus (2012-2013) reportando um valor médio de  $2,5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  para a estação seca.

O BC mostrou relacionamento com TDCA tanto em 2017 (“a”: 253,468 e  $R^2$ : 0,516) quanto em 2018 (“a”: 135,136 e  $R^2$ : 0,175). Tal comportamento era esperado

visto a fonte permanente da queima de combustíveis fósseis em ambiente urbano. Todavia, nota-se o alto valor de  $R^2$  entre TDCA e BC no ano de 2017 (3x maior). Em relação ao relacionamento com os DCA individualmente, o BC mostrou uma fraca regressão linear com o C2 em 2018 ( $R^2$ : 0,177), entretanto, em 2017, o BC teve regressão linear com os ácidos de C2 a Ph ( $R^2 > 0,250$ ).

O menor valor de  $R^2$  (0,250) foi entre o C3 e BC confirmando a literatura, pois, como dito anteriormente (ver Tópico 5.3.1), o C3 é termicamente menos estável durante as emissões veiculares exaustivas, sendo formado secundariamente pela oxidação do C4 (KAWAMURA; BIKKINA, 2016). Os maiores valores de  $R^2$  foram obtidos entre o C4-BC ( $R^2$ : 0,592) e Ph-BC ( $R^2$ : 0,5). Esses maiores valores de regressão linear entre BC e o C4 e Ph, corrobora a origem primária de queima de combustíveis fóssil do C4 e Ph para o aerossol.

Com o objetivo de conhecer melhor qual a relação dos DCA com essas duas fontes primárias atuantes em ambos os anos, ainda que com “forças” distintas, investigou-se a dependência entre o valor total de DCA analisado (TDCA) e o LEV e BC, concomitantemente. Para tal, regressões lineares múltiplas entre o TDCA e os marcadores foram construídas. As equações e os devidos gráficos de contorno estão descritos na Figura 24.

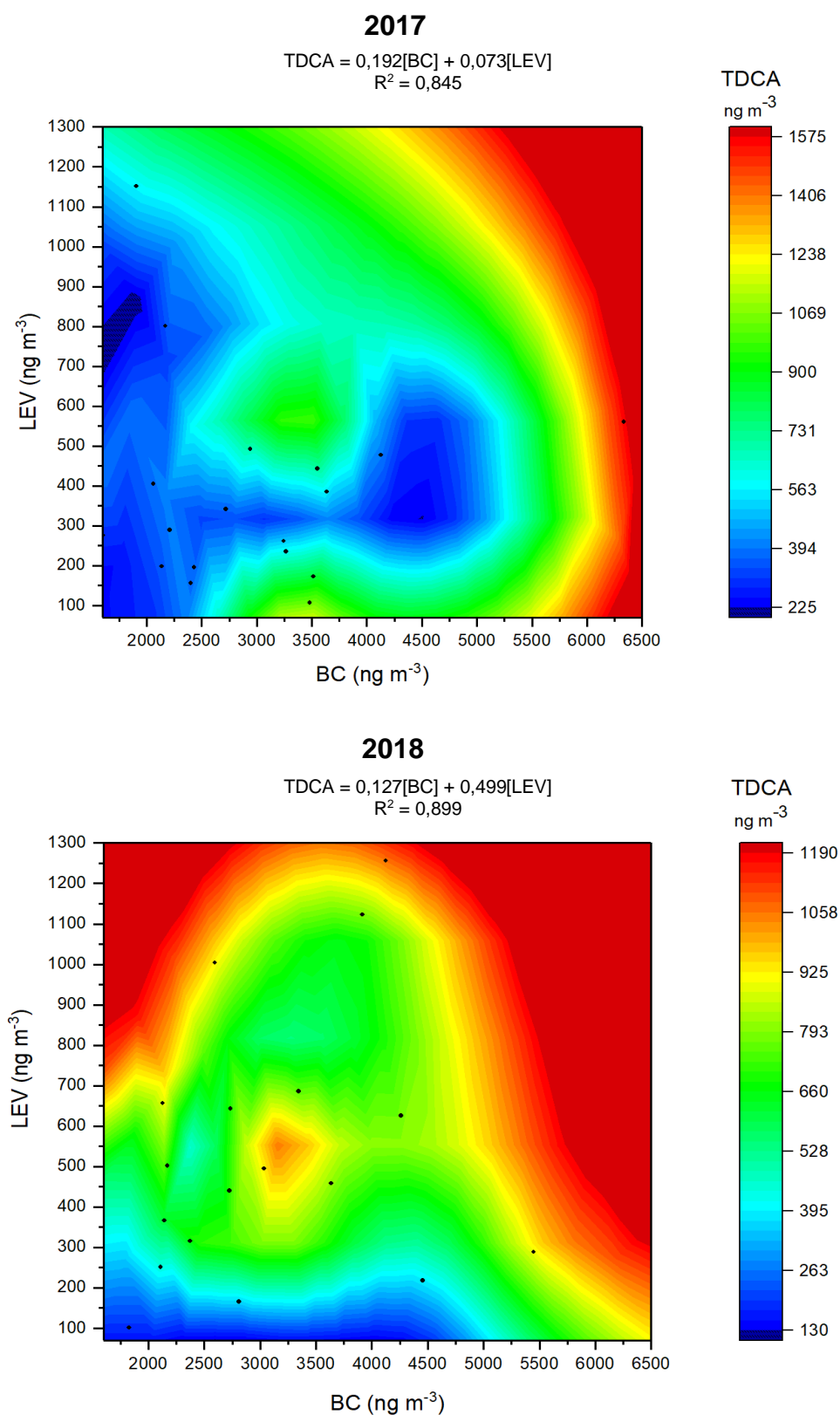


Figura 24. Gráfico de contorno da regressão linear múltipla entre TDCA, LEV e BC em 2017 e 2018.

Nota: Os pontos em preto são os valores dos dados amostrais.

Nos dois anos, a concentração total dos DCA analisados (TDCA) foi influenciado tanto pelas fontes de BC quanto de LEV. Entretanto houve uma distinta força de influência dessas variáveis entre os anos. As fontes de BC tiveram maior influência em 2017 visto o maior valor do coeficiente angular “a” (0,192) nesse ano. De outro modo, a queima de biomassa indicada pelo marcador LEV, teve maior influência em 2018 (“a”: 0,499).

Este comportamento também pode ser observado nos gráficos de contorno. A ampla faixa vermelha vertical, nos maiores valores do eixo BC, demonstra que para o aerossol de 2017, quanto maior a concentração do aerossol proveniente das fontes primárias de BC, maior a concentração dos DCA coletados. Para 2018, este comportamento ocorre com o LEV, ao se observar a mancha vermelha na parte superior do gráfico. O gráfico demonstra que baixas concentrações de BC mas altas concentrações de LEV influenciaram na concentração de TDCA em 2018, o que não foi observado em 2017. Logo, é demonstrando a “força” da queima de biomassa sobre a formação primária dos DCA em 2018. Tais valores de coeficiente angular e  $R^2$  maiores em 2018 para o LEV, também podem ser corroborados pela correlação entre C9 e os focos de queimada nesse ano.

Além disso, é possível observar que em 2018 as amostras também foram influenciadas por BC, visto os pontos amostrais estarem espalhados por toda a região gráfica central. Essa influência de BC em ambos os anos é esperada, visto a queima de combustíveis fósseis ser uma fonte contínua e amplamente presente em ambientes urbanos.

#### **5.4.1 Considerações parciais**

A partir dos dados apontados acima é plausível concluir que em 2018, o aerossol orgânico do período de estudo teve origem primária distinta do aerossol de 2017.

Valores positivos de correlação e de regressão linear, apenas em 2018, entre: (i) o C9 e C2, (ii) C9-focos de queimada, (iii) LEV-TDCA, (iv) LEV e os ácidos de C2 a C9 e (v) a maior dependência entre os TDCA e o LEV na correlação linear múltipla, evidenciam o favorecimento da via do C9 na formação do DCA e a maior influência dos compostos oriundos da queima de biomassa sobre o material particulado coletado nesse ano em Manaus.

Por outro lado, o relacionamento entre BC, C2, TDCA e o Ph, apenas em 2017, aponta a preferência na formação dos DCA pela via do Ph nesse ano, assim como uma maior influência dos compostos oriundos da queima de combustíveis fósseis.

Importante pontuar que o BC, assim como os compostos oriundos primariamente da queima de combustíveis fósseis, influenciaram a composição do MP nos dois anos estudados. Entretanto, a maior influência dos compostos primários da queima de biomassa em 2018, superou a influência da fonte de BC nesse ano, impactando não apenas a visibilidade (devido a presença de fumaça) e saúde da população, mas também alterando a composição, caminhos oxidativos e de formação dos DCA em 2018. Estas partículas oriundas da queima de biomassa irão mudar as propriedades microfísicas da nuvem, e sua “diferenciada composição” poderão influenciar a habilidade do aerossol em atuar como núcleo de condensação de nuvens alterando o regime de chuvas, tanto em escala local como regional (KUNDU et al., 2010; YU et al., 2014).

## 5.5 METAIS NO MP<sub>2,5</sub>

### 5.5.1 Fator de enriquecimento e estudo de fontes primárias

Conhecer a composição do MP em termos da concentração de metais auxilia na identificação das fontes majoritárias das partículas no ambiente estudado, assim como permite inferir sobre um importante sumidouro de C2, a formação do complexo metal-oxalato.

Os elementos Ca, Cd, Co, Cr, Ni, P, Pb, Zn tiveram mais de 50% dos dados abaixo do limite de detecção pela análise por ICP, por isso não serão discutidos, assim como o Mn em 2018. Entretanto o Mn apresentou valores de concentração >LQ em 2017, sendo portanto discutido, apenas para esse ano. Os valores de média, desvio padrão, máximos e mínimos para os elementos estudados estão descritos na Tabela 12 e na Figura 25 (no APÊNDICE I estão apresentados os valores individuais ao longo do período de estudo).

A ordem decrescente de concentração dos metais no MP<sub>2,5</sub> foi similar em 2017 e em 2018. O K foi o elemento majoritário em ambos os anos, seguido do Al > Fe > Na > Mg > Cu. A única mudança para essa ordem decrescente de concentração é a presença do Mn, em 2017 como o metal com menor concentração no material particulado.



Tabela 12. Média, desvio padrão (DP), máximos (Máx), mínimos (Min) e fator de enriquecimento (EF) para os metais analisados. Em vermelho estão os valores de EF > 5, indicando origem antropogênica.

	Al	Cu	Fe	Mn	K	Mg	Na
2017 ( $ng\ m^{-3}$ )							
Média	189,13	32,14	165,79	11,43	303,06	43,83	148,84
DP	95,57	21,96	59,46	2,89	115,71	16,04	72,52
Máx	169,45	25,07	149,18	11,38	321,37	44,19	309,21
Min	62,47	8,89	83,89	5,64	74,65	20,87	10,81
EF	*	315,82	1,60	6,68	5,98	1,01	2,60
2018 ( $ng\ m^{-3}$ )							
Média	178,78	26,13	124,11	n.d.	228,19	31,83	122,44
DP	69,78	11,85	41,51	n.d.	104,04	11,57	123,95
Máx	338,71	54,06	239,15	n.d.	396,37	57,62	355,15
Min	58,35	10,43	55,91	n.d.	2,02	9,78	1,51
EF	*	234,36	1,17	n.d.	3,95	0,72	1,78

Nota: \*Al foi o elemento de referência para cálculo de fator de enriquecimento.

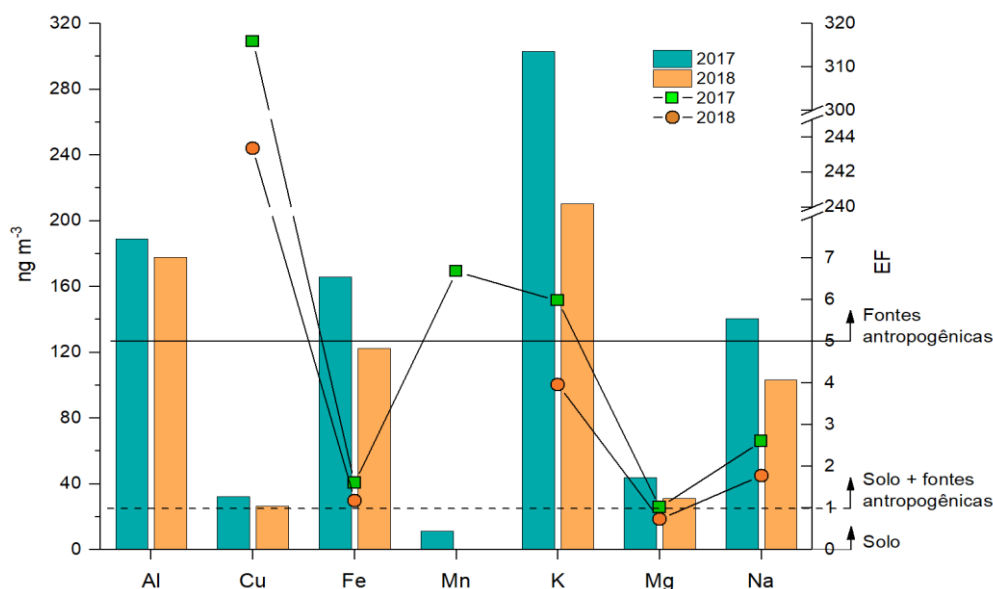


Figura 25. Valores médios dos metais analisados e fator de enriquecimento (EF).

Com o fator de enriquecimento (EF, do inglês: *enrichment factor*) é possível mensurar se a concentração de um dado elemento está enriquecida em relação àquela esperada para o solo. Logo, o FE permite avaliar as contribuições do solo e de fontes antropogênicas para o MP (BARBOSA, 2014; CANHA et al., 2014). Com os dados de concentração elementar calculou-se o fator de enriquecimento (EF) para os elementos analisados de acordo com a Equação 5 a seguir:

$$EF_x = \frac{\left(\frac{C_x}{C_R}\right)_{particula}}{\left(\frac{C_x}{C_R}\right)_{solo}} \quad (5)$$

Onde  $C_x$  é a concentração do elemento que se busca conhecer o enriquecimento e  $C_R$  é a concentração de um elemento tomado como referência (Al), cujo valor foi obtido de Mason (1971). Os índices “partícula” e “solo” se referem aos valores de  $C_x$  e  $C_R$  no  $MP_{2,5}$  e no solo, respectivamente.

Valores de EF próximos a unidade indicam que o solo foi o principal contribuinte para a composição do MP, valores entre 1 e 5 indicam que o elemento foi proveniente de outras fontes além do solo, e valores acima de 5 sugerem a predominância de fontes antropogênicas sobre a emissão do solo (HASSANVAND et al., 2015).

O alumínio foi utilizado como valor de referência nesse estudo uma vez que estudos apontam que o solo da região é rico em silicato de Al (INSTITUTO DE PESQUISAS E EXPERIMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA DO NORTE (IPEAN), 1969). Mg, Fe e Na, em ambos os anos tiveram um valor de EF ligeiramente acima de 1, indicando uma origem mista (solo + atividade antropogênica) mas com predominância da origem natural para esses elementos.

O K e o Mn tiveram valores de EF para 2017 maiores do que 5 (K: 5,98; Mn: 6,68), indicando a predominância de origem antropogênica desse elemento nesse ano em questão. Em 2018 o valor de EF para o K foi de 3,95, demonstrando a ação de fontes naturais mas também de notáveis fontes antropogênicas para esse elemento. Cu foi o elemento com os maiores valores de EF em ambos os anos ( $EF > 230$ ) apontando para possíveis fontes antrópicas pontuais de Cu no local estudado.

O K é geralmente apontado como um marcador da queima de biomassa, entretanto, ele também pode ser originado primariamente de demais fontes biogênicas e antropogênicas. Por isso, foi investigado o relacionamento estatístico entre o K e LEV, tanto em 2017 quanto em 2018, para se estabelecer a “força” das fontes não relacionadas à queima de biomassa para esse elemento (chamadas a partir desse ponto de “fontes não-biomassa”) (URBAN et al., 2012).

O K não mostrou nenhum relacionamento estatístico com o LEV em 2017. Por outro lado, em 2018, o K apresentou forte correlação de Pearson com o LEV (0,756), assim como o Mg com o LEV (0,550) e também Mg-K (0,820). A ausência de

relacionamento estatístico entre o K-LEV em 2017 aponta, que o alto valor de EF do K (5,98) nesse ano, provavelmente é oriunda das “fontes não-biomassa” desse elemento em ambiente urbano (atividades industriais, veículos a diesel e gasolina, respiração foliar, etc.) (PACHON et al., 2013; URBAN et al., 2012).

Por outro lado, a dependência entre K-LEV-Mg em 2018 traz luz sobre uma provável origem primária comum desses compostos, sendo a queima de biomassa a mais indicada. O Cu, por sua vez, é originado de atividades industriais e principalmente de atividades relacionadas ao tráfego veicular (combustão de óleo, abrasão de freios etc.) (GALVÃO et al., 2019; SQUIZZATO et al., 2018).

Portanto, com esses valores de EF, é possível concluir que as fontes do material particulado coletado em 2017 e 2018 em Manaus, foi uma mistura de fontes primárias biogênicas (respiração folhear, resuspensão do solo etc.) e antropogênicas, com evidências de uma possível fonte de emissão de Cu (próxima ou no caminho do movimento das massas de ar que atravessa a cidade).

### 5.5.2 Formação de complexos metal-oxalato

Os metais de transição podem influenciar a formação de radicais livres no aerossol e alterar a higroscopicidade e a ação do aerossol como núcleos de condensação de nuvens (CCN) (DESBOEUF et al., 2005).

O ácido oxálico pode formar complexos de metal-oxalato no aerossol ao reagir com íons metálicos presentes na partícula ou no filme líquido do aerossol, visto que a fase aquosa é um meio reacional para complexação (FURUKAWA; TAKAHASHI, 2011). Fe e Cu formam complexos estáveis com o C2 (na forma de oxalato). A Tabela 13 mostra os valores calculados da constante de estabilidade para os complexos metal-oxalato descritos na literatura, demonstrando a estabilidade de tais complexos (MARTELL; SMITH, 1977). Estima-se que a maior parte do oxalato presente no aerossol está complexado com algum ligante metálico (FURUKAWA; TAKAHASHI, 2011).

Tabela 13. Constante de estabilidade (log K) dos complexos oxalato-metal a 25 °C.

Força iônica	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
0 M	*	7,74	6,23
1 M	3,05	7,59	*

Nota: \*Sem dados na literatura, M: molaridade. Fonte: Martell; Smith, (1977).

A Figura 26 demonstra a regressão linear entre o C2 e o Fe e o Cu. C2 teve significativo valor de  $R^2$  com o Fe ( $R^2$ : 0,599 em 2017,  $R^2$ : 0,845 em 2018) e Cu ( $R^2$ : 0,547 em 2017,  $R^2$ : 0,706 em 2018) em ambos os anos. Nota-se que os maiores valores de  $R^2$  e de coeficiente angular “a” entre o C2 e metais foi determinado para o ano de 2018, sendo aproximadamente 1,5 vezes maior do que aqueles presentes nas equações de 2017.

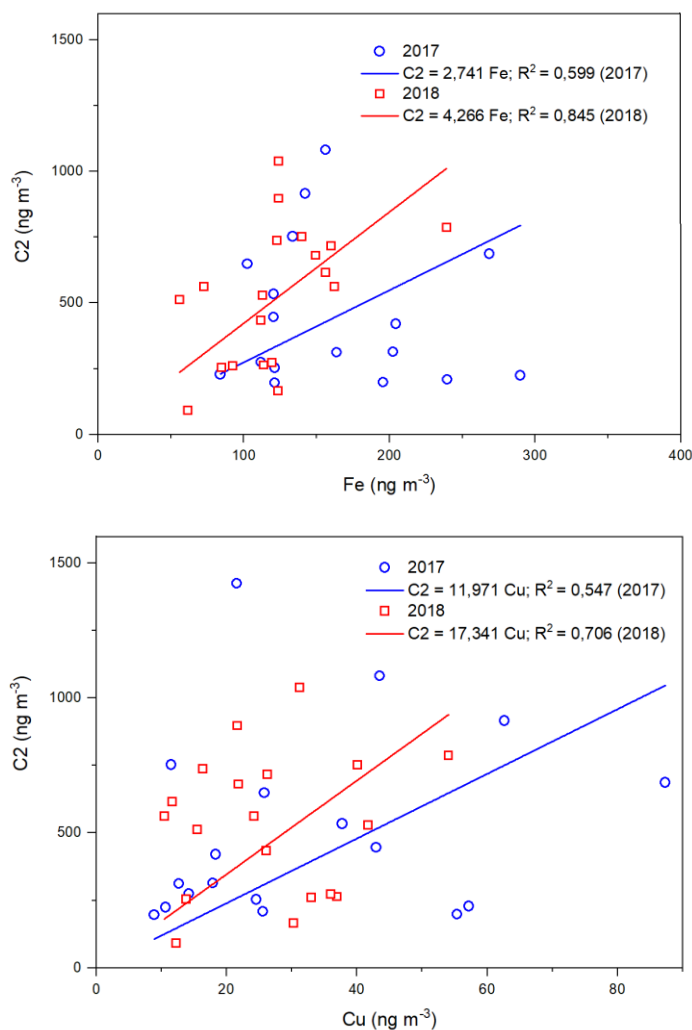


Figura 26. Regressão linear entre C2, Cu e Fe nos dois anos estudados (2017 e 2018).

Vale ressaltar que a atmosfera é uma importante fonte de complexos organometálicos e os DCA tem papel fundamental nesse processo (SPOKES; CAMPOS; JICKELLS, 1996). Os DCA de baixa massa molecular, onde o C2 é o majoritário, são ligantes atmosféricos eficazes porque têm (i) constantes de alta estabilidade na atmosfera e (ii) são altamente solúveis (alta constante da Lei de Henry). Assim, estima-se que o ácido oxálico esteja presente no aerossol

principalmente na forma de complexos de metal-oxalato (OKOCHI; BRIMBLECOMBE, 2002; SPOKES; CAMPOS; JICKELLS, 1996).

A fotólise, na presença de radiação UV, dos complexos Fe(III)-oxalato é uma importante fonte de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e outros radicais ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot-}$ ) para a atmosfera. Estas espécies desempenham um papel importante na acidificação de nuvens e água da chuva, através da oxidação do  $\text{SO}_2$  (e demais compostos de enxofre associados) formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e outros íons de enxofre (ZUO; ZHAN, 2005) (ver tópico 3.3.1). Estima-se que o aumento da concentração de oxalato no aerossol levará ao proporcional aumento na taxa de oxidação dos compostos de enxofre (ZUO; HOLGN, 1992).

Por outro lado, no período noturno, isto é, com ausência de luz, os complexos estáveis Fe(III)-oxalato irão fixar o ferro na partícula, acarretando na redução da concentração de espécies de ferro reativas que iriam oxidar o  $\text{SO}_2$  dissolvido no filme líquido do aerossol. Com isso, haverá diminuição dos íons de enxofre e consequente diminuição da acidez do aerossol (observada no tópico: 5.3.2), redução de quantidades de CCN e da taxa de crescimento da partícula (MARTIN et al., 1991; ZUO; JONES, 1997).

Esta maior influência na complexação entre o Fe e Cu com o C2 em 2018 pode ser também avaliada nos valores médios do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  medido no MP coletado (FIGURA 27). Nota-se, que a concentração de sulfato no período diurno/2018 (2156,99  $\text{ng m}^{-3}$ ) é 174% maior do que a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  no diurno/2017 (1237,57  $\text{ng m}^{-3}$ ). Por outro lado, a concentração desse íon no noturno/2018 (589,85  $\text{ng m}^{-3}$ ) é 62% menor do que a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  no noturno/2017 (1389,23  $\text{ng m}^{-3}$ ).

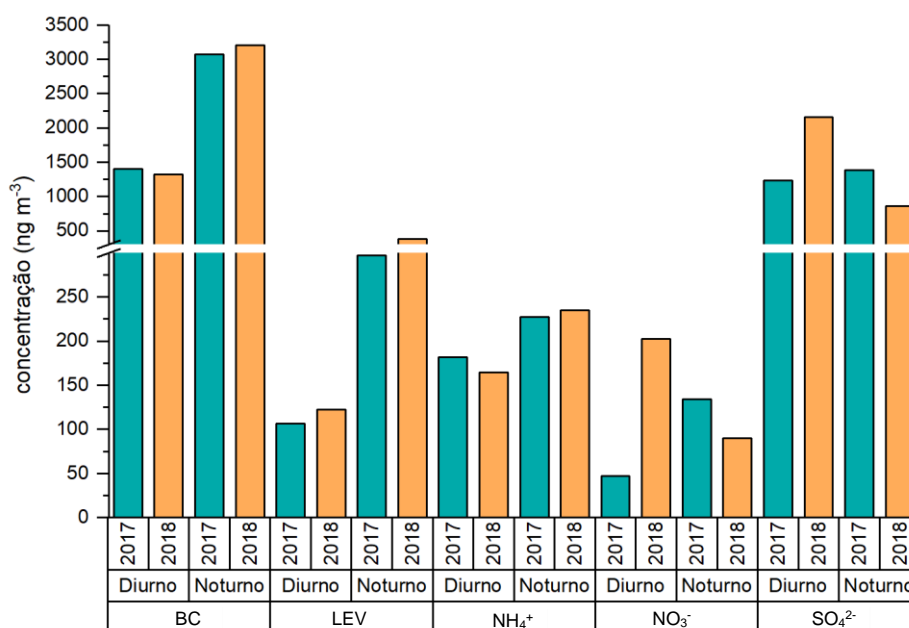


Figura 27. Concentração de BC, LEV e dos íons solúveis ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) medidos no  $\text{MP}_{2,5}$ .

Esses resultados, a respeito da formação do complexo metal-oxalato e concentrações do íons sulfato, permitem inferir sobre (i) a influência dos complexos oxalato nas reações de oxidação dos compostos de enxofre, (ii) e a influência de tais complexos na produção de radicais na atmosfera. Assim, agregando os conceitos e dados relatados anteriormente é possível hipotetizar as afirmações a seguir.

1. A maior concentração de sulfato no período diurno/2018 foi influenciada em certo grau, pela quebra fotoquímica dos complexos Fe(III)-oxalato mais presente no MP durante esse período. E por conseguinte, o menor valor de  $\text{SO}_4^{2-}$  no noturno/2018 pode ser um reflexo da maior presença dos estáveis complexos Fe(III)-oxalato, reduzindo, na ausência de luz, a produção de radicais e inibindo a oxidação aquosa dos compostos sulfurosos.
2. Essa diminuição na formação dos íons de S(IV) no período noturno/2018, pode ser uma das possíveis causas da possível diminuição na acidez do aerossol em 2018 (tópico 5.3.2), que por sua vez, pode ter ocasionado a inibição da formação noturna do ácido oxálico pela oxidação aquosa em via ácida no aerossol noturno/2018.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a concentração dos DCA e compostos associados (metais, íons solúveis (nitrato, sulfato e amônio) e indicadores de queima (BC e levoglucosano)) no MP<sub>2,5</sub> coletado na estação seca de 2017 e 2018 na cidade de Manaus.

Os aerossóis de 2017 e 2018 foram diferentes entre si, não apenas em termos de composição relativa, mas também a respeito de fontes, formação e caminhos oxidativos.

A formação secundária foi a principal origem do aerossol na cidade de Manaus, sendo abundante em DCA mais polares e de cadeia mais curtas (C2-C4), característica inerente às atmosferas de regiões tropicais. A formação secundária noturna de C2 no aerossol foi provavelmente influenciada pela alta e constante umidade relativa (em média > 70%), típica da região, e pela abundância de oxidantes atmosféricos durante o dia, demonstrando que a atmosfera da região é ativa ainda que na ausência de luz.

A queima contínua de combustíveis fósseis e a queima de biomassa foram as principais fontes primárias dos DCA no aerossol urbano de Manaus. A predominância da queima de biomassa na origem do aerossol de 2018 foi observada não apenas estatisticamente, mas principalmente quimicamente, com alterações nas rotas preferenciais de formação dos DCA de menor massa molecular.

O MP coletado também teve contribuição de fontes biogênicas como: ressuspensão do solo, respiração folhear etc. Todavia, as fontes antropogênicas foram predominantes, com destaque para uma forte fonte de Cu na região.

A investigação da taxa de formação de complexos metal-oxalato indicou maior influência desses compostos em 2018. Esta maior complexação pode ter alterado a concentração de importantes oxidantes atmosféricos, acarretando em maior formação oxidativa de compostos sulfurosos durante o período diurno, e menor taxa de formação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> no período noturno, ocasionando a diminuição na acidez do aerossol.

Além de contribuir para o conhecimento químico da atmosfera na região (ainda pouco estudada em termos de composição atmosférica em ambiente urbano), a importância desse trabalho também abrange a influência da queima de biomassa sobre o aerossol. Foi possível verificar que a fumaça (maior influência da queima de

biomassa) presente na cidade durante o período de coleta de 2018 não impactou apenas a saúde da população e a visibilidade, mas também a composição do aerossol em termos de DCA, alterando as rotas de formação secundária. Além disso, uma mudança na concentração de oxidantes atmosféricos é capaz de provocar as diferenças observadas: (i) na taxa de formação de complexos metal-oxalato, (ii) na concentração de compostos sulfurosos, (iii) no grau de acidez do aerossol, e (iv) na alteração do número de CCN no aerossol, acarretando em possíveis mudanças no regime de chuvas, balanço radioativo e formação de nuvens durante esse período na cidade de Manaus e região.

Portanto, com este trabalho foi possível conhecer o aerossol orgânico (em termos de DCA de baixa massa molecular) da cidade de Manaus, sua formação secundária, fontes primárias e interações com distintos compostos presentes no MP coletado sobre diferentes influências de origem primária.



## REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.; AGGARWAL, S. G.; OKUZAWA, K.; KAWAMURA, K. Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: Implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 10, n. 13, p. 5839–5858, 2010. ISSN: 16807316. ISBN: 1680-7316. DOI: 10.5194/acp-10-5839-2010.

ALIER, M.; OSTO, M. Dall; LIN, Y. H.; SURRATT, J. D.; TAULER, R.; GRIMALT, J. O.; VAN DROOGE, B. L. On the origin of water-soluble organic tracer compounds in fine aerosols in two cities: the case of Los Angeles and Barcelona. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 21, p. 11649–11660, 2014. ISSN: 09441344. ISBN: 0944-1344. DOI: 10.1007/s11356-013-2460-9.

ALIER, M.; VAN DROOGE, B. L.; DALL'OSTO, M.; QUEROL, X.; GRIMALT, J. O.; TAULER, R. Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban background and a road site in Barcelona (Spain) during SAPUSS. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 13, n. 20, p. 10353–10371, 2013. ISSN: 16807316. ISBN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-13-10353-2013.

ALVES, Célia. AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS: PERSPECTIVA HISTÓRICA, FONTES, PROCESSOS QUÍMICOS DE FORMAÇÃO E COMPOSIÇÃO ORGÂNICA. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 859–870, 2005.

ANDREAE, M. O. et al. The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): Overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 15, n. 18, p. 10723–10776, 2015. ISSN: 16807324. ISBN: 1680-7316. DOI: 10.5194/acp-15-10723-2015.

ANJOS, A. Dos; R., Giolo S.; CAMARINHA FILHO, J. A.; MATUDA, N. S.; WINTER, E. M. W.; SGANZERLA, N. M. Z.; CORRÊA DA SORA, J. M. **Estatística**. Curitiba.

ARNFIELD, A. John. **Köppen climate classification**. **Encyclopedia Britannica** Encyclopedia Britannica, inc., 2011. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/Koppen-climate-classification>.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Environmental Chemistry**. [s.l.] : W. H. Freeman, 2011. ISBN: 9780716748779.

BARBOSA, Cybelli Gonçalves Gregório. **Monitoramento de material**

**particulado fino na cidade de Manaus para avaliação de potenciais de riscos à saúde da população e caracterização de material particulado em ambiente de floresta (Atto - Amazonian Tall Tower Observatory) - Amazonas, Brasil.** 2014. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2014.

BIKKINA, Srinivas; KAWAMURA, Kimitaka; SARIN, Manmohan. Secondary Organic Aerosol Formation over Coastal Ocean: Inferences from Atmospheric Water-Soluble Low Molecular Weight Organic Compounds. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 51, n. 8, p. 4347–4357, 2017. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/acs.est.6b05986. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b05986>.

BOND, T. C. et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, [S. l.], v. 118, n. 11, p. 5380–5552, 2013. ISSN: 2169897X. DOI: 10.1002/jgrd.50171. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jgrd.50171>.

BOUGIATIOTI, A.; ZARMPAS, P.; KOULOURI, E.; ANTONIOU, M.; THEODOSI, C.; KOUVARAKIS, G.; SAARIKOSKI, S. Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 64, p. 251–262, 2013.

BUENO, Sinara. **Zona Franca de Manaus: o que é.** 2021. Disponível em: <https://www.fazcomex.com.br/blog/zona-franca-de-manaus-o-que-e/>.

BUSECK, P. R.; ADACHI, K.; GELENCSEÉR, A.; TOMPA, É.; PÓSFAL, M. Are black carbon and soot the same? **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 24821–24846, 2012. ISSN: 1680-7375. DOI: 10.5194/acpd-12-24821-2012. Disponível em: <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/24821/2012/>.

CAMPOS, Alexandre Cristiano Vicente. **Otimização e Validação do Método para Análise de Microcontaminantes de Preocupação Emergente por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas Utilizando Derivatização Online.** 2018. Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2018. Disponível em: [https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/10597/1/DISSERTAÇÃO\\_OtimizaçãoValidaçãoMétodo.pdf](https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/10597/1/DISSERTAÇÃO_OtimizaçãoValidaçãoMétodo.pdf).

CANHA, Nuno; MARTA, Susana; FREITAS, Carmo; TRANCOSO, Maria; SOUSA, Ana; MOURO, Filomena; TH, Hubert. Particulate matter analysis in indoor environments of urban and rural primary schools using passive sampling methodology. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 83, p. 21–34, 2014. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.10.061. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.061>.

CAO, Fang et al. Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM<sub>2.5</sub> during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China \*. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 231, p. 654–662, 2017. ISSN: 0269-7491. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.045. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.045>.

CHALMERS, R. A.; LAWSON, A. M. **Organic Acids in Man**. 1. ed., Dordrecht: Springer Netherlands, 1982. ISBN: 978-94-009-5780-0. DOI: 10.1007/978-94-009-5778-7. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5778-7>.

CHENG, Chunlei; WANG, Gehui; MENG, Jingjing; WANG, Qiyuan; CAO, Junji; LI, Jianjun; WANG, Jiayuan. Size-resolved airborne particulate oxalic and related secondary organic aerosol species in the urban atmosphere of Chengdu , China. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 161–162, p. 134–142, 2015. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2015.04.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.04.010>.

CHENG, Yuan; DUAN, Feng-kui; HE, Ke-bin; DU, Zhen-yu; ZHENG, Mei; MA, Yong-liang. Sampling artifacts of organic and inorganic aerosol: Implications for the speciation measurement of particulate matter. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 55, p. 229–233, 2012. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.03.032. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231012002737>. Acesso em: 28 jun. 2013.

COMIN, Alcimoni Nelci; DE SOUZA, Ronald Buss; ACEVEDO, Otávio Costa; ANABOR, Vagner. Análise do Desempenho do modelo weather research and forecasting (WRF) com diferentes esquemas de microfísica e camada limite planetária na ilha deception, Antártica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 415–427, 2016. ISSN: 19824351. DOI: 10.1590/0102-778631231420150027.

COOPER, G. D.; DE GRAFF, B. A. The photochemistry of the monoxalatoiron(III) ion. **Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 76, p. 2618–2625,

1971.

COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO. **ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS - DOQ-CGCRE-008-09**. [s.l.: s.n.].

DE MIRANDA, Regina Maura; DE FATIMA ANDRADE, Maria; FORNARO, Adalgiza; ASTOLFO, Rosana; DE ANDRE, Paulo Afonso; SALDIVA, Paulo. Urban air pollution: A representative survey of PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere and Health**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 63–77, 2012. ISSN: 18739318. ISBN: 1873-9318. DOI: 10.1007/s11869-010-0124-1.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO. **Frota de veículos 2020**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/conteudo-denatran/frota-de-veiculos-2020>.

DESBOEUFS, K. V.; SOFIKITIS, A.; LOSNO, R.; COLIN, J. L.; AUSSET, P. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. **Chemosphere**, [S. l.], v. 58, p. 195–203, 2005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.02.025.

DESHMUKH, Dhananjay K.; KAWAMURA, Kimitaka; GUPTA, Tarun; HAQUE, Md Mozammel; ZHANG, Yanlin; SINGH, Dharmendra K.; TSAI, Ying I. High loadings of water-soluble oxalic acid and related compounds in PM2.5 aerosols in eastern central India: Influence of biomass burning and photochemical processing. **Aerosol and Air Quality Research**, [S. l.], v. 19, n. 12, p. 2625–2644, 2019. ISSN: 20711409. DOI: 10.4209/aaqr.2019.10.0543.

DESHMUKH, Dhananjay K.; MOZAMMEL HAQUE, Md; KAWAMURA, Kimitaka; KIM, Yongwon. Dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in fine aerosols over central Alaska: Implications for sources and atmospheric processes. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 202, n. November 2017, p. 128–139, 2018. ISSN: 01698095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2017.11.003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.11.003>.

DNER/AP. **Distância Entre As Capitais do Brasil**. 2015. Disponível em: <http://www.areaseg.com/distancias.html>.

DOLAN, John W. Calibration curves, Part I: To b or not to b? **Chromatography Online**, [S. l.], v. 27, n. 3, p. 224–230, 2009. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77952062099&partnerID=40&md5=c7e01179dc0c59404d24d1157b3fa346>.

ELETROBRÁS. **Inventário de Emissões de Gases de Efeito Estufa das Empresas Eletrobrás.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: [https://eletrobras.com/pt/MeioAmbiente/Eletobras\\_Inventario GEE\\_2019.pdf](https://eletrobras.com/pt/MeioAmbiente/Eletobras_Inventario_GEE_2019.pdf).

ELETROBRÁS AMAZONAS GERAÇÃO E TRANSMISSÃO. **Relatório Anual 2019.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://www.eletobrasamazonasgt.com/wp-content/uploads/2020/09/100550/2020/09/Relatório-Anual-de-2019-Amazonas-GT-ver.-2.pdf>.

ENERGÉTICA - QUALIDADE DO AR. **AGV MP2,5 - Manual de operação.** Rio de Janeiro 2017.

FINLAYSON-PITTS, Barbara J.; PITTS, James N. Front Matter. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**, [S. l.], p. iii, 2000. ISBN: 978-0-12-257060-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-257060-5.50026-5. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780122570605500265>.

FRASER, Matthew P.; LAKSHMANAN, Kalyan. Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 34, n. 21, p. 4560–4564, 2000. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es991229I. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es991229I>.

FURUKAWA, T.; TAKAHASHI, Y. Oxalate metal complexes in aerosol particles: Implications for the hygroscopicity of oxalate-containing particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 11, n. 9, p. 4289–4301, 2011. ISSN: 16807316. ISBN: 1680-7316. DOI: 10.5194/acp-11-4289-2011.

GALVÃO, Elson Silva; REIS, Neyval Costa; LIMA, Ana Teresa; STUETZ, Richard Michael; D'AZEREDO ORLANDO, Marcos Tadeu; SANTOS, Jane Meri. Use of inorganic and organic markers associated with their directionality for the apportionment of highly correlated sources of particulate matter. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 651, p. 1332–1343, 2019. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.263. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.263>.

GASNET. **Termelétricas - ciclo combinado.** 2013. Disponível em: <http://www.gasnet.com.br/termelétricas/ciclo.asp>. Acesso em: 11 jun. 2019.

GIRI, Basant; PATEL, Khageshwar S.; JAISWAL, Nitin K.; SHARMA, Saroj; AMBADE, Balram; WANG, Wentao; MASSEY, Staci L.; SIMONEIT, Bernd R. T.

Composition and sources of organic tracers in aerosol particles of industrial central India. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 121, p. 312–324, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.016>.

GOOGLE INC. **Google Maps - Manaus**. 2019. Disponível em: <https://www.google.com/maps/place/Manaus,+AM/@-5.362177,-59.4734674,5.26z/data=!4m5!3m4!1s0x926c1bc8b37647b7:0x2b485c9ff765a9cc!8m2!3d-3.1190275!4d-60.0217314>. Acesso em: 3 jun. 2019.

GRAHAM, Bim et al. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [S. l.], v. 107, n. 20, p. 8047, 2002. ISSN: 01480227. ISBN: 0747-7309. DOI: 10.1029/2001JD000336.

GRAHAM, Bim; GUYON, Pascal; TAYLOR, Philip E.; ARTAXO, Paulo; MAENHAUT, Willy; GLOVSKY, M. Michael; FLAGAN, Richard C.; ANDREAE, Meinrat O. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, [S. l.], v. 108, n. D24, p. n/a-n/a, 2003. ISSN: 01480227. ISBN: 2156-2202. DOI: 10.1029/2003JD003990. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/2003JD003990>.

HÄKKINEN, Silja A. K.; MCNEILL, V. Faye; RIIPINEN, Ilona. Effect of Inorganic Salts on the Volatility of Organic Acids. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 48, n. 23, p. 13718–13726, 2014. ISSN: 0013-936X. ISBN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es5033103. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es5033103>.

HASSANVAND, Mohammad Sadegh; NADDA, Kazem; FARIDI, Sasan; NABIZADEH, Ramin. Characterization of PAHs and metals in indoor / outdoor PM 10 / PM 2.5 / PM 1 in a retirement home and a school dormitory. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 528, p. 100–110, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.001.

HUO, Mingqun; SUN, Qian; BAI, Yuhua; LI, Jinlong; XIE, Peng; LIU, Zhaorong; WANG, Xuesong. Influence of airborne particles on the acidity of rainwater during wash-out process. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 59, p. 192–201, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012004852>.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE CIDADES**. 2021. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/manaus/panorama>. Acesso em: 23 maio. 2020.

INSTITUTO DE PESQUISAS E EXPERIMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA DO NORTE (IPEAN). **Os solos da área Manaus-Itacoatiara**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://edepot.wur.nl/482699>.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Normais climatológicas do Brasil**. 2019. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas>. Acesso em: 11 jun. 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Portal do Monitoramento de Queimadas e Incêndios**. 2019. Disponível em: <http://www.inpe.br/queimadas>. Acesso em: 12 dez. 2019.

KAWAMURA, Kimitaka; BIKKINA, Srinivas. A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 170, p. 140–160, 2016. ISSN: 01698095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2015.11.018.

KAWAMURA, Kimitaka; KASUKABE, Hideki; BARRIE, Leonard A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 30, n. 10–11, p. 1709–1722, 1996. ISSN: 13522310. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/1352-2310(95)00395-9.

KAWAMURA, Kimitaka; SAKAGUCHI, Futoshi. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, [S. l.], v. 104, n. D3, p. 3501–3509, 1999. ISSN: 01480227. DOI: 10.1029/1998JD100041. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1029/1998JD100041>.

KAWAMURA, Kimitaka; WATANABE, Tomomi. Determination of stable carbon isotopic compositions of low molecular weight dicarboxylic acids and ketocarboxylic acids in atmospheric aerosol and snow samples. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 76, n. 19, p. 5762–5768, 2004. ISSN: 00032700. ISBN: 00032700 (ISSN). DOI: 10.1021/ac049491m.

KHEZRI, Bahareh; MO, Huan; YAN, Zhen; CHONG, Shey-Ling; HENG, Aik Kian; WEBSTER, Richard D. Simultaneous online monitoring of inorganic compounds in aerosols and gases in an industrialized area. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 80, p. 352–360, 2013. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.08.008.

Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231013006171>.

KOURTCHEV, Ivan et al. Enhanced volatile organic compounds emissions and organic aerosol mass increase the oligomer content of atmospheric aerosols. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 6, n. October, p. 1–9, 2016 a. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/srep35038. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep35038>.

KOURTCHEV, Ivan et al. Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia : an ultra-high-resolution mass spectrometry study. **Atmos. Chem. Phys.**, [S. l.], v. 16, p. 11899–11913, 2016 b. DOI: 10.5194/acp-16-11899-2016.

KROLL, Jesse H.; SEINFELD, John H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 42, n. 16, p. 3593–3624, 2008. ISSN: 13522310. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003.

KUBÁTOVÁ, Alena et al. Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin , Brazil : novel dicarboxylic acids and related compounds. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 34, n. 29–30, p. 5037–5051, 2000 a. ISSN: 13522310. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00320-4.

KUBÁTOVÁ, Alena; VERMEYLEN, Reinhilde; CLAEYS, Magda; CAFMEYER, Jan; MAENHAUT, Willy; ROBERTS, Greg; ARTAXO, Paulo. Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin , Brazil : novel dicarboxylic acids and related compounds. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 34, n. 29–30, p. 5037–5051, 2000 b. ISSN: 13522310. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00320-4.

KUNDU, Shuvashish; KAWAMURA, Kimitaka; ANDREAE, Tracey W.; HOFFER, András; ANDREAE, Meinrat O. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. **Journal of Aerosol Science**, [S. l.], v. 41, n. 1, p. 118–133, 2010. ISSN: 00218502. ISBN: 0021-8502. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2009.08.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.08.006>.

KUNWAR, Bhagawati; KAWAMURA, Kimitaka. Seasonal distributions and sources of low molecular weight dicarboxylic acids,  $\omega$ -oxocarboxylic acids, pyruvic acid,  $\alpha$ -dicarbonyls and fatty acids in ambient aerosols from subtropical Okinawa in the western Pacific Rim. **Environmental Chemistry**, [S. l.], v. 11, n. 6, p. 673–689, 2014. ISSN: 14482517. DOI: 10.1071/EN14097.



KUNWAR, Bhagawati; KAWAMURA, Kimitaka; FUJIWARA, Shintaro; FU, Pingqing; MIYAZAKI, Yuzo; POKHREL, Ambarish. Dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in atmospheric aerosols from Mt. Fuji, Japan: Implication for primary emission versus secondary formation. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 221, n. August 2018, p. 58–71, 2019. ISSN: 01698095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2019.01.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.021>.

LABORATÓRIO DE INSTRUMENTAÇÃO METEOROLÓGICA. **LabInstru (EST/UEA)**. 2020. Disponível em: <https://sites.google.com/a/uea.edu.br/labinstru/>.

LAPPONI, Juan Carlos. **Estadística usando excel**. 4. ed., Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2005. ISBN: 978-85-352-1574-8. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUK Ewjuvu6n0uTjAhWslLkGHc8dD9wQFjAAegQIAhAC&url=https%3A%2F%2Facervodigital.ssp.go.gov.br%2Fpimgo%2Fbitstream%2F123456789%2F308%2F24%2FLivro%2520-%2520Estatistica%2520Usando%2520Excel%25>.

LARSEN, Randolph; SCHANTZ, Michele; WISE, Stephen. Determination of levoglucosan in particulate matter reference materials. **Aerosol Science and Technology**, [S. l.], v. 40, n. 10, p. 781–787, 2006. ISSN: 02786826. DOI: 10.1080/02786820600596909.

LEGRAND, Michel; PREUNKERT, Susanne; OLIVEIRA, T.; PIO, Casimiro A.; HAMMER, S.; GELENCSEÉR, András; KASPER-GIEBL, Anne; LAJ, P. Origin of C2-C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [S. l.], v. 112, n. 23, p. 1–14, 2007. ISSN: 01480227. DOI: 10.1029/2006JD008019.

LI, J. J.; WANG, G. H.; CAO, J. J.; WANG, X. M.; ZHANG, R. J. Observation of biogenic secondary organic aerosols in the atmosphere of a mountain site in central China : temperature and relative humidity effects. **Atmos. Chem. Phys.**, [S. l.], v. 13, p. 11535–11549, 2013. DOI: 10.5194/acp-13-11535-2013.

LIM, Ho-Jin; CARLTON, Annmarie G.; TURPIN, Barbara J. Isoprene Forms Secondary Organic Aerosol through Cloud Processing: Model Simulations. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 39, n. 12, p. 4441–4446, 2005. ISSN: 0013-936X. ISBN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es048039h. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/es048039h>.



<http://doi.wiley.com/10.1029/90JD02611>.

MASON, Brian. **Princípios de geoquímica**. São Paulo: USP/Polígono, 1971.

MASSEY, D.; KULSHRESTHA, A.; MASIH, J.; TANEJA, A. Seasonal trends of PM<sub>10</sub>, PM<sub>5,0</sub>, PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>1,0</sub> in indoor and outdoor environments of residential homes located in North-Central India. **Building and Environment**, [S. l.], v. 47, p. 223–231, 2012. ISSN: 0360-1323. ISBN: 9897476288. DOI: 10.1016/j.buildenv.2011.07.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.07.018>.

MATSUMOTO, Kiyoshi; ISHII, Yuki; KIM, Sungben; KANEYASU, Naoki. Volatility of water-soluble organic carbon in ambient aerosols. **Journal of Aerosol Science**, [S. l.], v. 67, p. 38–47, 2014.

MENG, Jingjing; WANG, Gehui; LI, Jianjun; CHENG, Chunlei; REN, Yanqin; HUANG, Yao; CHENG, Yuting; CAO, Junji; ZHANG, Ting. Seasonal characteristics of oxalic acid and related SOA in the free troposphere of Mt. Hua, central China: Implications for sources and formation mechanisms. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 493, p. 1088–1097, 2014. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.086. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.086>.

MIYAZAKI, Yuzo; AGGARWAL, Shankar G.; SINGH, Khem; GUPTA, Prabhat K. Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Delhi, India, in winter: Characteristics and formation processes. **Journal of Geophysical Research**, [S. l.], v. 114, p. 1–12, 2009. DOI: 10.1029/2009JD011790.

MOCHIZUKI, Tomoki; KAWAMURA, Kimitaka; MIYAZAKI, Yuzo; WADA, Ryuichi; TAKAHASHI, Yoshiyuki; SAIGUSA, Nobuko; TANI, Akira. Secondary formation of oxalic acid and related organic species from biogenic sources in a larch forest at the northern slope of Mt. Fuji. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 166, p. 255–262, 2017. ISSN: 18732844. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.07.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.028>.

MOHAMAD, Noorlin; LATIF, Mohd Talib; KHAN, Md Firoz. Source apportionment and health risk assessment of PM<sub>10</sub> in a naturally ventilated school in a tropical environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 124, p. 351–362, 2016. ISSN: 10902414. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.11.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.002>.

OKOCHI, Hiroshi; BRIMBLECOMBE, Peter. Potential trace metal-organic complexation in the atmosphere. **TheScientificWorldJournal**, [S. l.], v. 2, p. 767–86, 2002. ISSN: 1537-744X. DOI: 10.1100/tsw.2002.132. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12806002%5Cnhttp://www.hindawi.com/journals/tswj/2002/356173/abs/>.

OLIVEIRA, Fernando Mota De. **Controle da Qualidade Analítica**. LABWIN Serviços Especializados Ltda, 2006.

PACHON, Jorge E.; WEBER, Rodney J.; ZHANG, Xiaolu; MULHOLLAND, James A.; RUSSELL, Armistead G. Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM<sub>2.5</sub>. **Atmospheric Pollution Research**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 14–21, 2013. ISSN: 13091042. DOI: 10.5094/APR.2013.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5094/APR.2013.002>.

PARSHINTSEV, Jevgeni; HYÖTYLÄINEN, Tuulia. Methods for characterization of organic compounds in atmospheric aerosol particles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], p. 1–21, 2015. ISSN: 1618-2642. ISBN: 1618-2650 (Electronic)r1618-2642 (Linking). DOI: 10.1007/s00216-014-8394-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-014-8394-3>.

PAVULURI, Chandra Mouli; KAWAMURA, Kimitaka; SWAMINATHAN, T. Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and alfa-dicarbonyls in the tropical Indian aerosols. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [S. l.], v. 115, n. 11, p. 1–15, 2010. ISSN: 01480227. ISBN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2009JD012661.

PEREIRA, Guilherme Martins et al. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 17, n. 19, p. 11943–11969, 2017. ISSN: 16807324. ISBN: 1680-7316. DOI: 10.5194/acp-17-11943-2017.

PEREIRA, Guilherme Martins; VASCONCELLOSA, Sofia Ellenda Silva Caumo; GRANDIS, Adriana; NASCIMENTO, Emerson Queiroz Motado; LIMACORREIA, Alexandre; BARBOSA, Henrique de Melo Jorge; MARCONDES, Marta Angela; BUCKERIDGE, Marcos Silveira; CASTRO, Pérola De. Physical and chemical characterization of the 2019 “black rain” event in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 248, p. 118229, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118229>.

PESSOA, M. L. **PIB e VAB do RS**. 2017. Disponível em: <http://atlas.fee.tche.br/rio-grande-do-sul/economia/pib-vab-do-rs/>. Acesso em: 4 jun. 2019.

RAJPUT, Prashant; SARIN, Manmohan; KUNDU, Shyam Sundar. Atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>), EC, OC, WSOC and PAHs from NE-Himalaya: abundances and chemical characteristics. **Atmospheric Pollution Research**, [S. l.], v. 4, p. 214–221, 2013. DOI: 10.5094/APR.2013.022.

RIBEIRO, Igor O. et al. Impact of biomass burning on a metropolitan area in the Amazon during the 2015 El Niño: The enhancement of carbon monoxide and levoglucosan concentrations. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 260, p. 114029, 2020. ISSN: 02697491. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114029. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749119323814>.

ROZAINI, Mohd Zul Helmi. The chemistry of dicarboxylic acids in the atmospheric aerosols. *In*: **Atmospheric aerosols - regional characteristics - chemistry and physics**. [s.l.] : INTECH, 2012. p. 450. DOI: 10.5772/50127.

SEINFELD, J. H. et al. Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. **Journal of Physical Chemistry A**, [S. l.], v. 110, n. 31, p. 9665–9690, 2006. ISSN: 00130613. ISBN: 1089-5639. DOI: Doi 10.1021/Jp061734m.

SELTMAN, Howard J. Simple linear regression. *In*: **Experimental Design and Analysis**. 1. ed. [s.l.: s.n.]. p. 213–240. Disponível em: <http://www.stat.cmu.edu/~hseltman/309/Book/Book.pdf>.

SEVERIANO, Adneison. Manaus de oportunidades: capital tem inúmeras potencialidades para empreender, dizem especialistas. **G1 AM**, Manaus, 2017. Disponível em: <https://g1.globo.com/am/amazonas/noticia/manaus-de-oportunidades-capital-tem-inumeras-potencialidades-para-empreender-dizem-especialistas.ghtml>.

SHALTOU, Abdallah A.; BOMAN, Johan; WELZ, Bernhard; CASTILHO, Ivan N. B.; AL ASHKAR, Emad A.; GAITA, S. M. Method development for the determination of Cd, Cu, Ni and Pb in PM<sub>2.5</sub> particles sampled in industrial and urban areas of Greater Cairo, Egypt, using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 113, p. 4–9, 2014. ISSN: 0026265X. DOI: 10.1016/j.microc.2013.10.009.

SIMONEIT, B. R. T.; SCHAUER, J. J.; NOLTE, C. G.; OROS, D. R.; ELIAS, V.

O.; FRASER, M. P.; ROGGE, W. F.; CASS, G. R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 33, n. 2, p. 173–182, 1999. ISSN: 13522310. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00145-9.

SINGH, Dharmendra Kumar; GUPTA, Tarun. Role of ammonium ion and transition metals in the formation of secondary organic aerosol and metallo-organic complex within fog processed ambient deliquescent submicron particles collected in central part of Indo-Gangetic Plain. **Chemosphere**, [S. l.], v. 181, p. 725–737, 2017. ISSN: 18791298. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.080. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.080>.

SLEZAKOVA, Klara; CASTRO, Dionísia; BEGONHA, Arlindo; DELERUE-MATOS, Cristina; ALVIM-FERRAZ, Maria da Conceição; MORAIS, Simone; PEREIRA, Maria do Carmo. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 99, n. 1, p. 51–59, 2011. ISSN: 0026265X. DOI: 10.1016/j.microc.2011.03.010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X1100052X>.

SOUZA, Silvia Ribeira De; CARVALHO, Lilian R. Franco De. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 60–67, 2001.

SOUZA, Patricia Alexandre; DE MELLO, William Zombori; MARIANI, Rauda Lúcia; SELLA, Silvia Maria. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). **Química Nova**, [S. l.], v. 33, n. 6, p. 1247–1253, 2010.

SPOKES, Lucinda J.; CAMPOS, M. Lucia A. M.; JICKELLS, Tim D. The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 30, n. 23, p. 3959–3966, 1996. ISSN: 13522310. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/1352-2310(96)00125-2.

SQUIZZATO, Stefania; MASIOL, Mauro; RICH, David Q.; HOPKE, Philip K. A long-term source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in New York State during 2005–2016. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 192, n. August, p. 35–47, 2018. ISSN: 18732844. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.08.044. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.044>.

ŠŤÁVOVÁ, Jana; BERÁNEK, Josef; NELSON, Eric P.; DIEP, Bonnie A.;

KUBÁTOVÁ, Alena. Limits of detection for the determination of mono- and dicarboxylic acids using gas and liquid chromatographic methods coupled with mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, [S. l.], v. 879, n. 17–18, p. 1429–1438, 2011. ISSN: 15700232. ISBN: 15700232 (ISSN). DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.027.

STERN, Rafael. **Caracterização química e física dos aerossóis durante a estação seca de 2013 na Amazônia Central**. 2015. Universidade do Estado do Amazonas, [S. l.], 2015.

STULL, Roland B. **An introduction to boundary layer meteorology**. [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 1988. ISBN: 9027727686. DOI: 10.1007/978-94-009-3027-8.

SURRATT, Jason D. et al. Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S. l.], v. 110, n. 31, p. 9665–9690, 2006. ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/jp061734m. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp061734m>.

TANG, Xiong; ZHANG, Xiaoshan; WANG, Zhangwei; CI, Zhijia. Water-soluble organic carbon ( WSOC ) and its temperature-resolved carbon fractions in atmospheric aerosols in Beijing. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 181, p. 200–210, 2016. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.06.019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.06.019>.

TREBS, Ivonne et al. Impact of the Manaus urban plume on trace gas mixing ratios near the surface in the Amazon Basin: Implications for the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> photostationary state and peroxy radical levels. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, [S. l.], v. 117, n. 5, p. 1–16, 2012. ISSN: 01480227. ISBN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2011JD016386.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium Method IO-3.1. Selection, Preparation and Extraction of Filter Material**. [s.l.: s.n.].

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Particulate matter sampling. In: **APTI 435: Atmospheric Sampling Course**. [s.l.: s.n.]. p. 1–62. Disponível em: <papers://dee23da0-e34b-4588-b624-f878b46d7b3d/Paper/p391>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Particulate Matter (PM) and Health Effects**. 2015. Disponível em: <http://www.epa.gov/airquality/particlepollution/health.html>.

URBAN, Roberta Cerasi; LIMA-SOUZA, Michele; CAETANO-SILVA, Letícia; QUEIROZ, Maria Eugênia C.; NOGUEIRA, Raquel F. P.; ALLEN, Andrew G.; CARDOSO, Arnaldo A.; HELD, Gerhard; CAMPOS, Maria Lucia A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 61, p. 562–569, 2012. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.082. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.082>.

VERMA, Santosh K.; DEB, Manas K.; SUZUKI, Yukio; TSAI, Ying I. Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in an urban area of eastern central India. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 95, n. 1, p. 65–76, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809509002415>.

WANG, G. H.; CHENG, C. L.; MENG, J. J.; HUANG, Y.; LI, J. J.; REN, Y. Q. Field observation on secondary organic aerosols during Asian dust storm periods: Formation mechanism of oxalic acid and related compounds on dust surface. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 113, p. 169–176, 2015 a. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.05.013.

WANG, Y.; ZHANG, Q. Q.; HE, K.; ZHANG, Q.; CHAI, L.; WANG, Correspondence Y. Sulfate-nitrate-ammonium aerosols over China : response to 2000 – 2015 emission changes of sulfur dioxide , nitrogen oxides ,. **Atmos. Chem. Phys.**, [S. l.], v. 13, p. 2635–2652, 2015 b. DOI: 10.5194/acp-13-2635-2013.

XIANG, Ping; ZHOU, Xueming; DUAN, Jinchun; TAN, Jihua; HE, Kebin; YUAN, Cheng; MA, Yongliang; ZHANG, Yuanxun. Chemical characteristics of water-soluble organic compounds ( WSOC ) in PM<sub>2.5</sub> in Beijing , China : 2011 – 2012. **Atmospheric Research**, [S. l.], v. 183, p. 104–112, 2017. ISSN: 0169-8095. DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.08.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.08.020>.

YAO, Xiaohong; FANG, Ming; CHAN, Chak K.; HO, K. F.; LEE, S. C. Characterization of dicarboxylic acids in PM<sub>2.5</sub> in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 38, n. 7, p. 963–970, 2004. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.10.048.

YU, Geun-Hye; CHO, Sung-Yong; BAE, Min-Suk; PARK, Seung-Shik. Difference in production routes of water-soluble organic carbon in PM<sub>2.5</sub> observed during non- biomass and biomass burning periods in Gwangju, Korea. **Environ. Sci.:**



**Processes Impacts**, [S. l.], v. 16, p. 1726–1736, 2014. DOI: 10.1039/c4em00126e.

ZHANG, Xiaolin; RAO, Ruizhong; HUANG, Yinbo; MAO, Mao; BERG, Matthew J.; SUN, Wenbo. Black carbon aerosols in urban central China. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, [S. l.], v. 150, p. 1–9, 2014. ISSN: 0022-4073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.03.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.03.006>.

ZHAO, Wanyu et al. Molecular distribution and compound-specific stable carbon isotopic composition of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in PM<sub>2.5</sub> from Beijing, China. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 18, n. 4, p. 2749–2767, 2018. ISSN: 16807324. DOI: 10.5194/acp-18-2749-2018.

ZHU, Yanhong et al. Molecular distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in PM<sub>2.5</sub> collected at Mt. Tai, in North China in 2014. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 18, p. 10741–10758, 2018. ISSN: 1680-7375. DOI: 10.5194/acp-2017-1240.

ZHUANG, B. L. et al. Continuous measurement of black carbon aerosol in urban Nanjing of Yangtze River Delta, China. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 89, p. 415–424, 2014. ISSN: 18732844. ISBN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.02.052.

ZUO, Yuegang; HOLGN, Jurg. Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron (III)-Oxalato Complexes. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 26, n. 5, p. 1992–1992, 1992. DOI: 10.1021/es00029a022.

ZUO, Yuegang; JONES, Ronald D. Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters—production of carbon monoxide. **Water Research**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 850–858, 1997. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/S0043-1354(96)00316-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135496003168>.

ZUO, Yuegang; ZHAN, Jian. Effects of oxalate on Fe-catalyzed photooxidation of dissolved sulfur dioxide in atmospheric water. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 39, n. 1, p. 27–37, 2005. ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.09.058.

## APÊNDICE A

Valores dos parâmetros meteorológicos nos dias de coleta.

Número de Coleta	Data de coleta	Precipitação (mm)		T (°C)		RH (%)		VV (m/s)	
		D	N	D	N	D	N	D	N
2017									
1	28 ago	0,00	0,00	33,91	29,47	45,47	63,43	1,13	0,52
2	29 ago	0,00	0,00	34,62	28,72	41,11	66,45	1,36	0,59
3	30 ago	0,00	0,00	34,23	28,98	43,73	65,48	1,06	0,38
4	31 ago	0,00	0,00	31,01	26,52	59,05	77,03	1,01	0,10
5	01 set	0,00	0,00	32,36	26,62	55,15	70,77	0,69	0,17
6	04 set	0,00	0,00	34,24	27,51	44,45	69,71	0,82	0,92
7	05 set	9,60	0,00	29,25	26,46	65,86	81,34	0,77	0,44
8	12 set	0,20	5,20	29,29	26,54	65,59	78,10	0,68	0,38
9	13 set	0,20	0,00	29,77	26,15	67,90	84,11	0,67	0,11
10	14 set	0,00	0,00	32,42	27,25	55,54	77,67	0,69	0,23
11	15 set	0,00	0,00	33,38	28,71	50,12	70,26	0,78	0,05
12	18 set	14,60	0,00	28,23	25,58	72,60	82,14	0,78	0,46
13	19 set	0,20	0,00	27,92	25,24	75,78	87,32	0,38	0,04
14	20 set	0,80	0,20	30,66	27,40	64,36	77,48	0,51	0,07
15	21 set	0,00	0,00	31,02	27,34	61,11	82,44	1,02	0,05
16	22 set	17,80	0,00	25,99	25,64	84,83	89,38	0,31	0,25
17	26 set	1,00	35,00	29,70	25,87	66,22	79,84	0,81	0,48
18	27 set	0,20	0,00	28,37	26,20	70,75	82,32	0,45	0,05
2018									
1	10 set	0,00	17,60	31,01	26,78	70,03	85,38	0,28	0,06
2	11 set	0,00	0,60	30,10	27,26	76,59	82,50	0,26	0,09
3	12 set	0,00	0,00	29,48	27,31	77,70	83,64	0,19	0,07
4	13 set	0,00	0,00	31,47	26,78	66,15	80,29	0,75	0,11
5	24 set	0,00	0,00	34,99	29,39	55,30	70,23	0,55	0,00
6	25 set	0,00	0,00	32,71	29,25	61,93	79,00	0,39	0,04
7	26 set	0,00	0,00	33,85	28,78	63,34	76,39	0,34	0,01
8	27 set	0,00	0,00	33,35	28,82	63,00	77,08	0,34	0,01
9	28 set	0,00	25,40	33,23	27,78	65,78	81,59	0,23	0,10
10	01 out	0,00	0,00	34,94	29,68	53,72	69,26	0,61	0,00
11	02 out	0,00	1,60	34,70	29,20	53,52	74,00	0,32	0,04
12	09 out	0,00	0,00	35,26	30,28	56,24	67,45	0,51	0,05
13	10 out	0,00	3,80	35,22	29,70	52,87	75,91	0,46	0,01
14	11 out	8,00	9,80	30,47	25,07	76,07	88,37	0,34	0,06
15	16 out	0,00	0,00	34,99	30,55	56,69	68,93	0,24	0,23
16	17 out	0,00	0,00	34,95	30,16	58,65	69,74	0,64	0,06
17	18 out	0,00	0,00	35,46	30,60	54,25	71,21	0,71	0,01
18	30 out	0,00	0,00	32,72	28,50	64,92	80,67	0,25	0,00
19	31 out	0,00	0,00	34,47	29,50	60,61	73,10	0,50	0,06

Nota: T: temperatura, RH: umidade relativa, VV: velocidade de vento; D: coleta no período diurno (7-17h), N: coleta no período noturno (17-7h); ago: agosto; set: setembro; out: outubro  
 Fonte: Laboratório de instrumentação meteorológica, (2020).

## APÊNDICE B

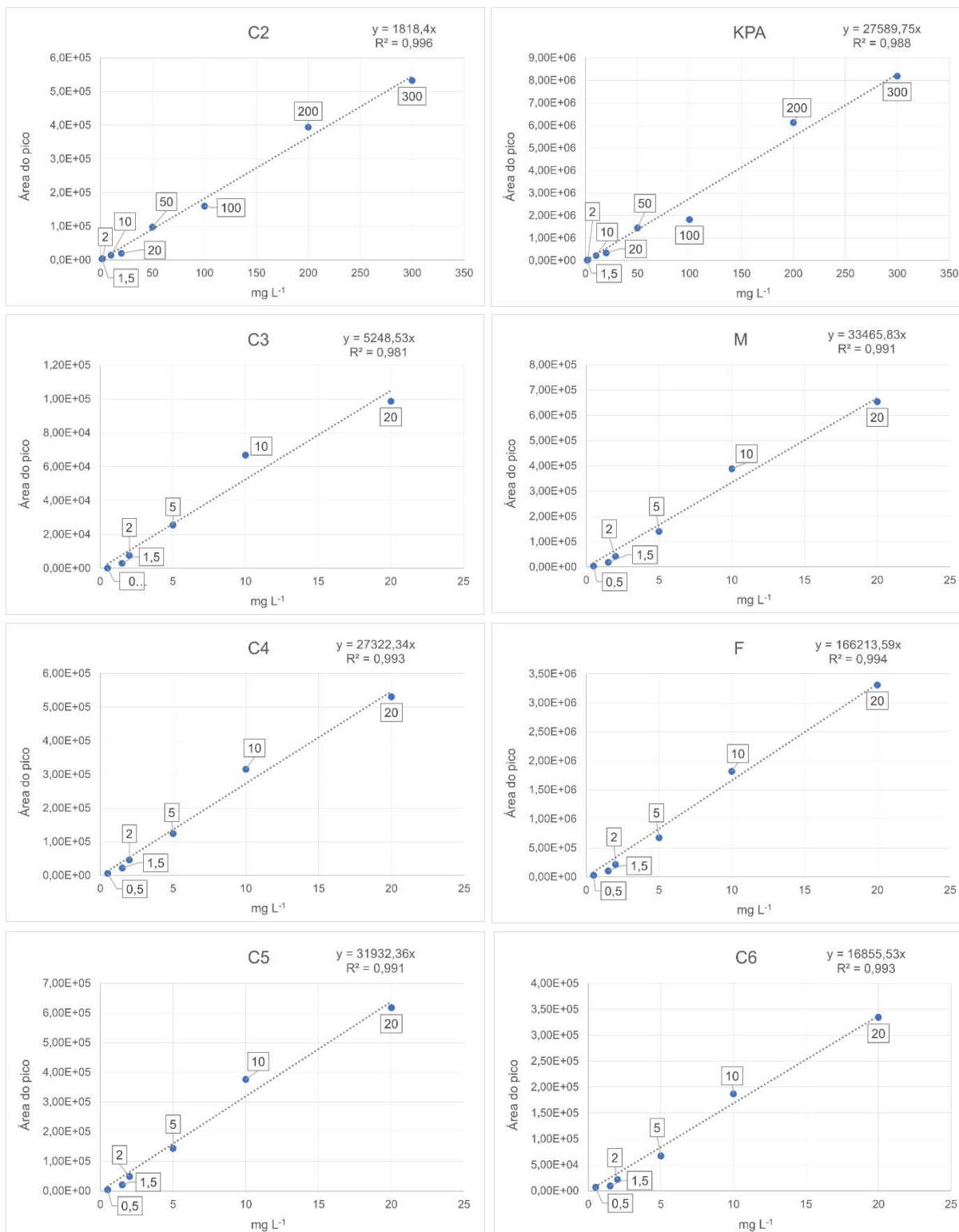
Parâmetros de regressão linear das curvas de calibração de todos os DCA e LEV. Valores de b evidenciam que esse coeficiente não influencia o modelo, logo, a curva foi ajustada para  $b=0$

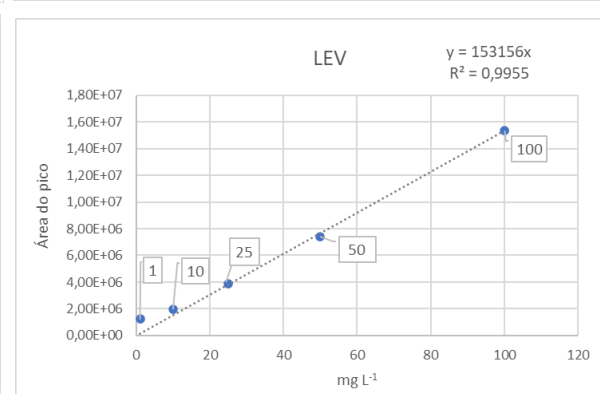
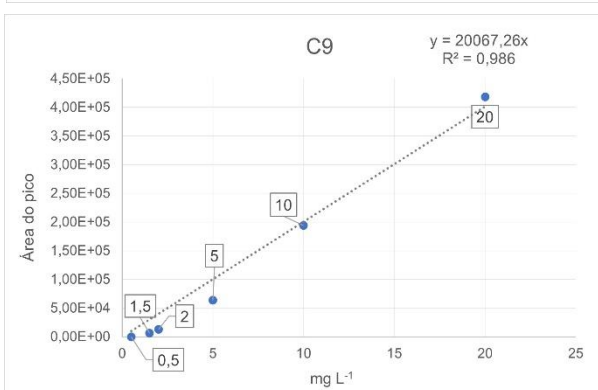
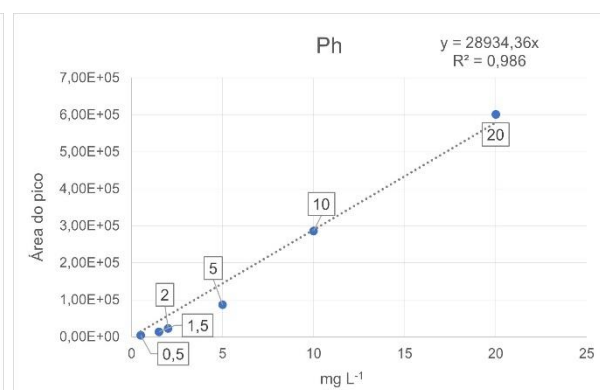
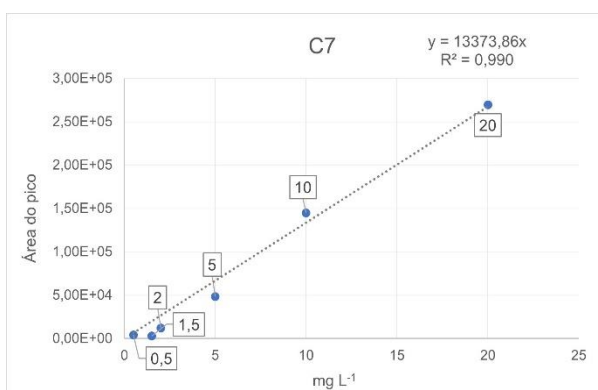
		Coeficientes	Erro padrão	p-valor	Limite inferior	Limite superior
C2	<b>b</b>	<b>-3993,30</b>	<b>8086,31</b>	<b>0,64</b>	<b>-23779,79</b>	<b>15793,19</b>
	a	1837,45	60,48	0,00	1689,46	1985,44
C3	<b>b</b>	<b>-934,22</b>	<b>4756,12</b>	<b>0,85</b>	<b>-14139,34</b>	<b>12270,89</b>
	a	5317,08	505,33	0,00	3914,05	6720,10
M	<b>b</b>	<b>-18256,20</b>	<b>19041,08</b>	<b>0,39</b>	<b>-71122,71</b>	<b>34610,31</b>
	a	34805,42	2023,09	0,00	29188,41	40422,42
C4	<b>b</b>	<b>-6449,10</b>	<b>14237,35</b>	<b>0,67</b>	<b>-45978,31</b>	<b>33080,11</b>
	a	27795,55	1512,70	0,00	23595,62	31995,48
F	<b>b</b>	<b>-105809,38</b>	<b>64920,89</b>	<b>0,18</b>	<b>-286058,65</b>	<b>74439,90</b>
	a	173977,59	6897,77	0,00	154826,32	193128,85
C5	<b>b</b>	<b>-10971,82</b>	<b>19144,69</b>	<b>0,60</b>	<b>-64126,02</b>	<b>42182,37</b>
	a	32737,44	2034,10	0,00	27089,88	38385,01
C6	<b>b</b>	<b>-13009,13</b>	<b>9790,54</b>	<b>0,28</b>	<b>-44167,00</b>	<b>18148,74</b>
	a	17799,56	949,82	0,00	14776,81	20822,32
C7	<b>b</b>	<b>-16851,41</b>	<b>7233,79</b>	<b>0,10</b>	<b>-39872,54</b>	<b>6169,73</b>
	a	14597,58	701,78	0,00	12364,20	16830,96
Ph	<b>b</b>	<b>-36596,16</b>	<b>12365,35</b>	<b>0,07</b>	<b>-70927,89</b>	<b>-2264,44</b>
	a	31619,69	1313,80	0,00	27971,99	35267,39
C9	<b>b</b>	<b>-27603,24</b>	<b>7255,19</b>	<b>0,06</b>	<b>-47746,88</b>	<b>-7459,60</b>
	a	22092,71	770,86	0,00	19952,47	24232,95
LEV	<b>b</b>	<b>465528,89</b>	<b>187448,22</b>	<b>0,06</b>	<b>-16322,09</b>	<b>947379,87</b>
	a	146609,70	4312,33	0,00	135524,51	157694,89

Nota: b: intercepto ou coeficiente linear; a: coeficiente angular. Valores em negrito descrevem os valores do intercepto de cada curva.

## APÊNDICE C

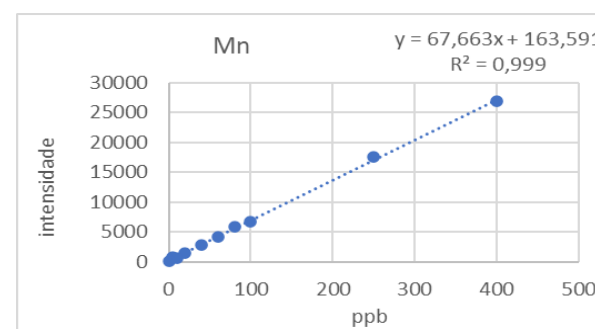
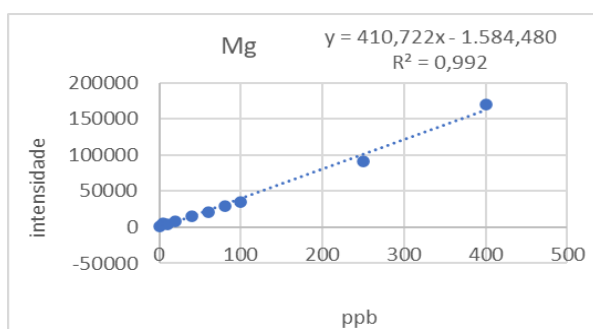
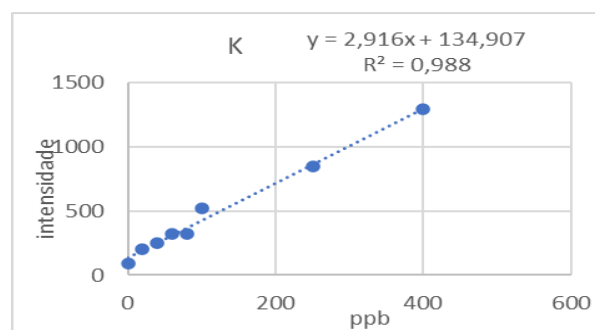
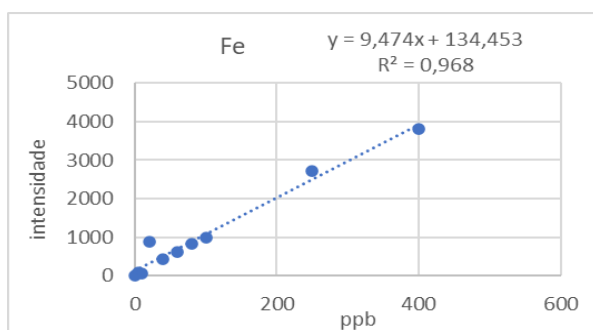
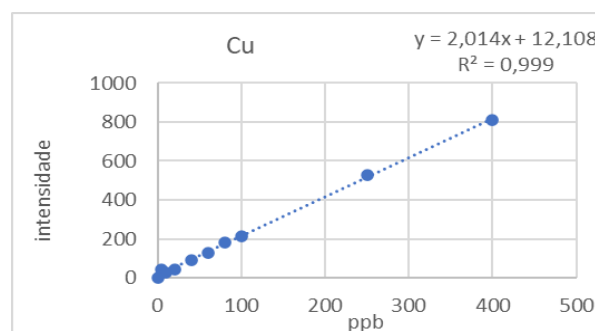
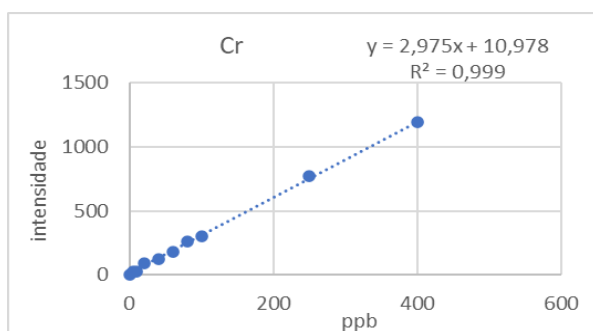
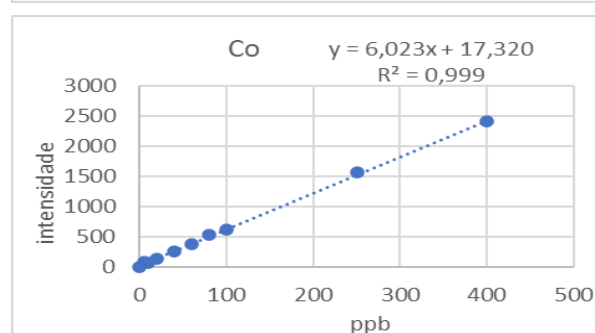
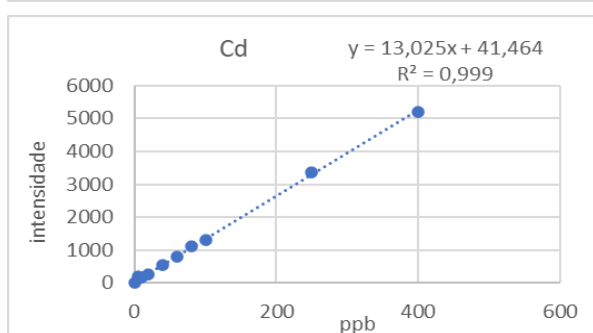
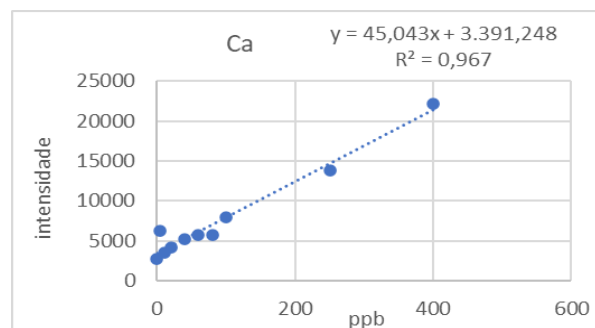
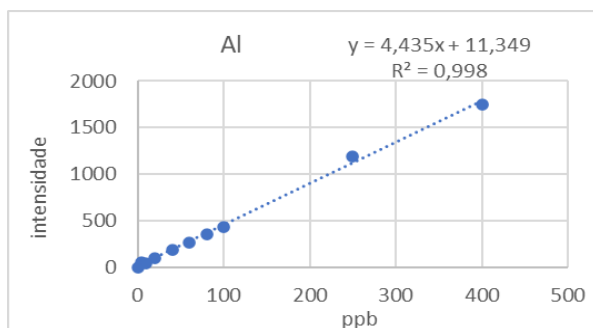
Curvas de calibração usadas na quantificação dos DCA analisados e LEV

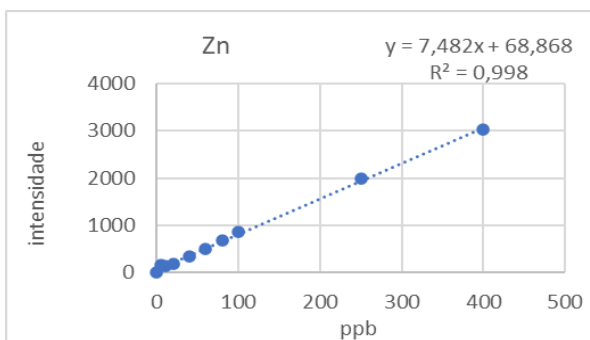
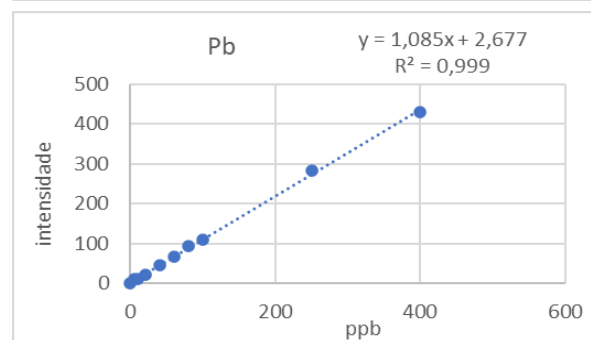
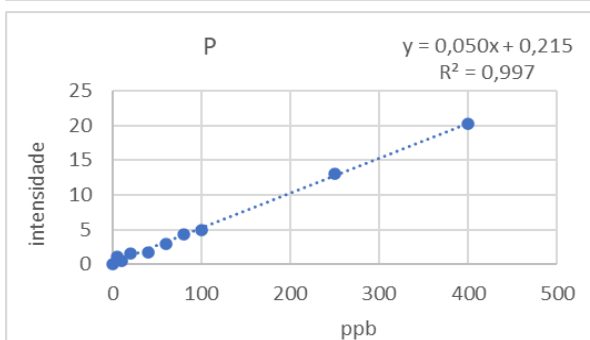
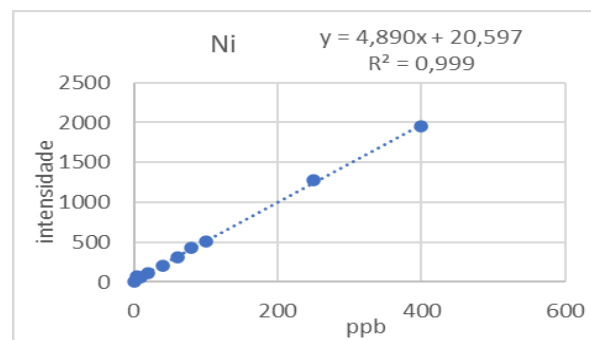
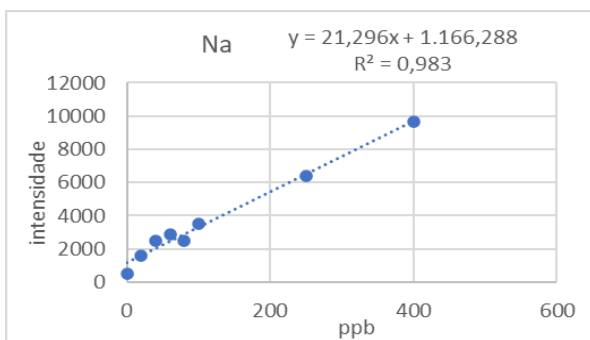




## APÊNDICE D

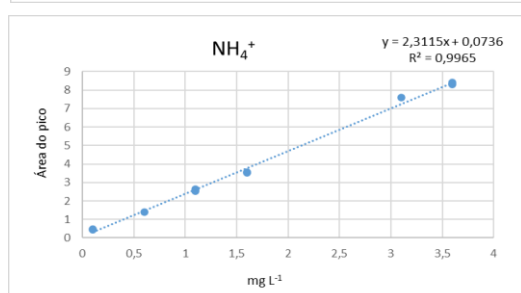
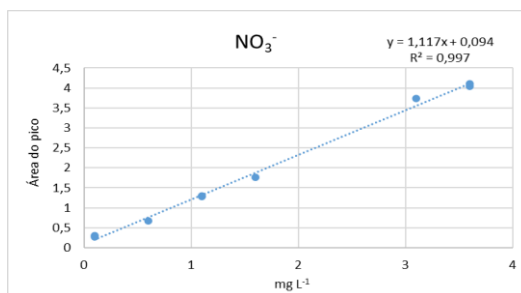
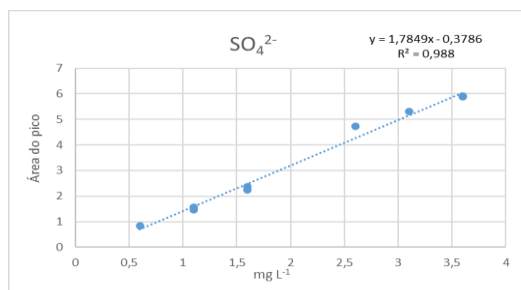
### Curvas de calibração usadas na quantificação dos metais analisados





## APÊNDICE E

Curvas de calibração usadas na quantificação dos íons analisados



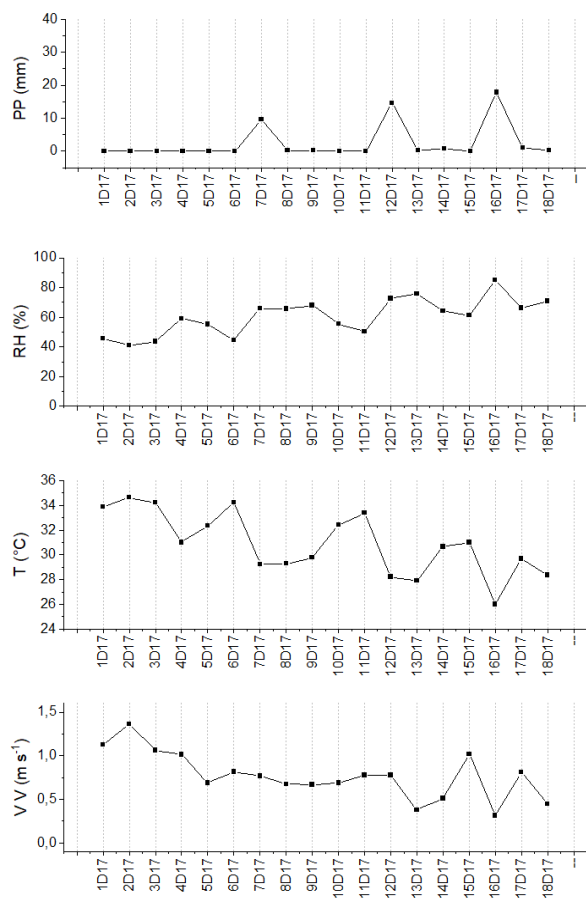


## APÊNDICE F

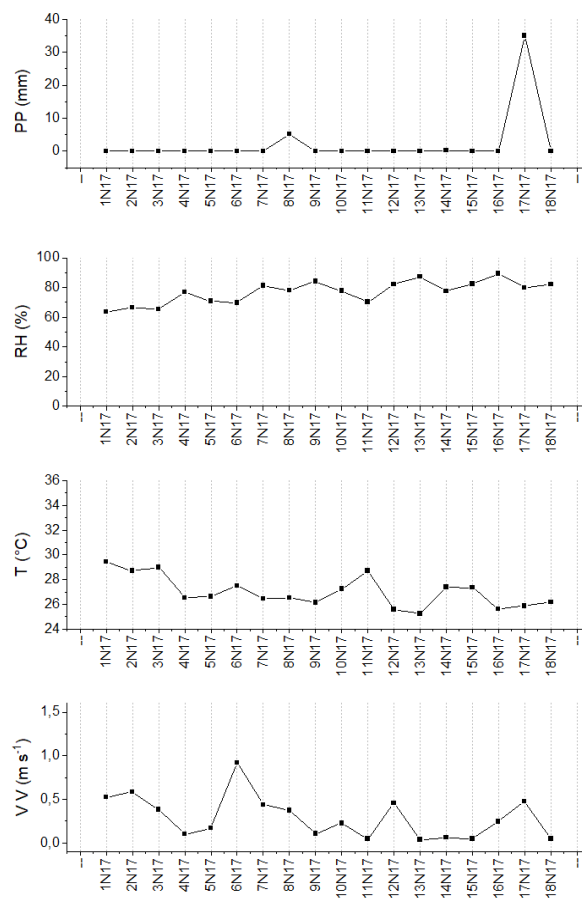
Valores dos parâmetros meteorológicos nos anos e períodos estudados.

2017

Diurno



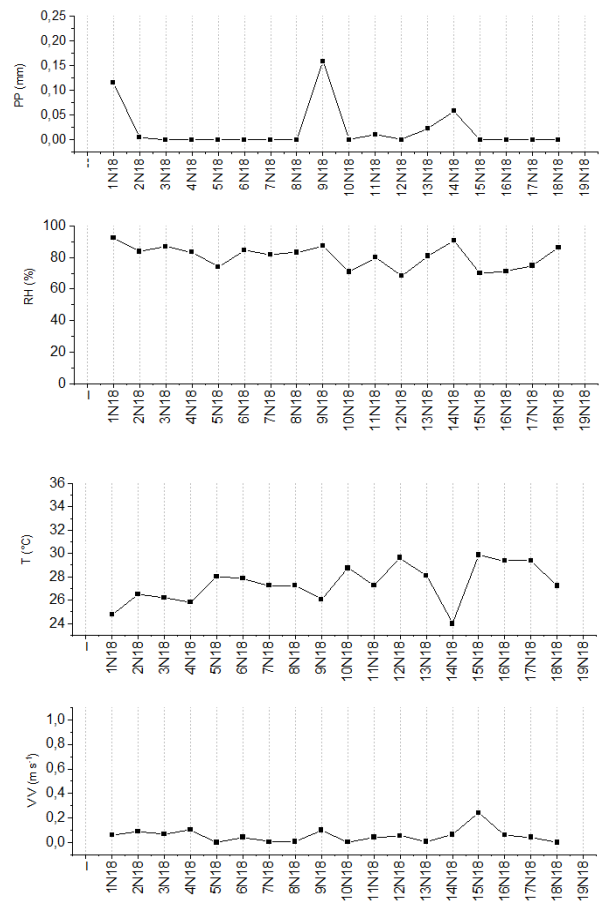
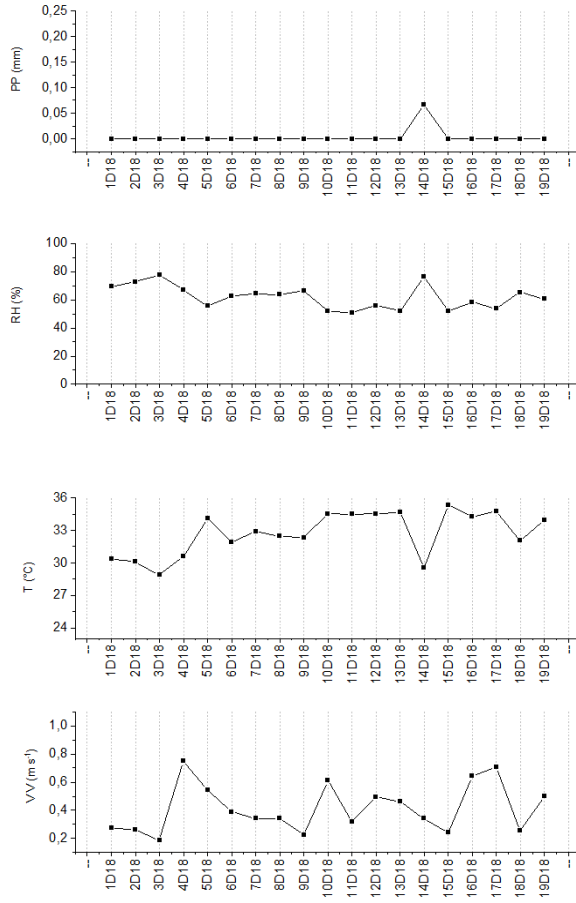
Noturno



2018

Diurno

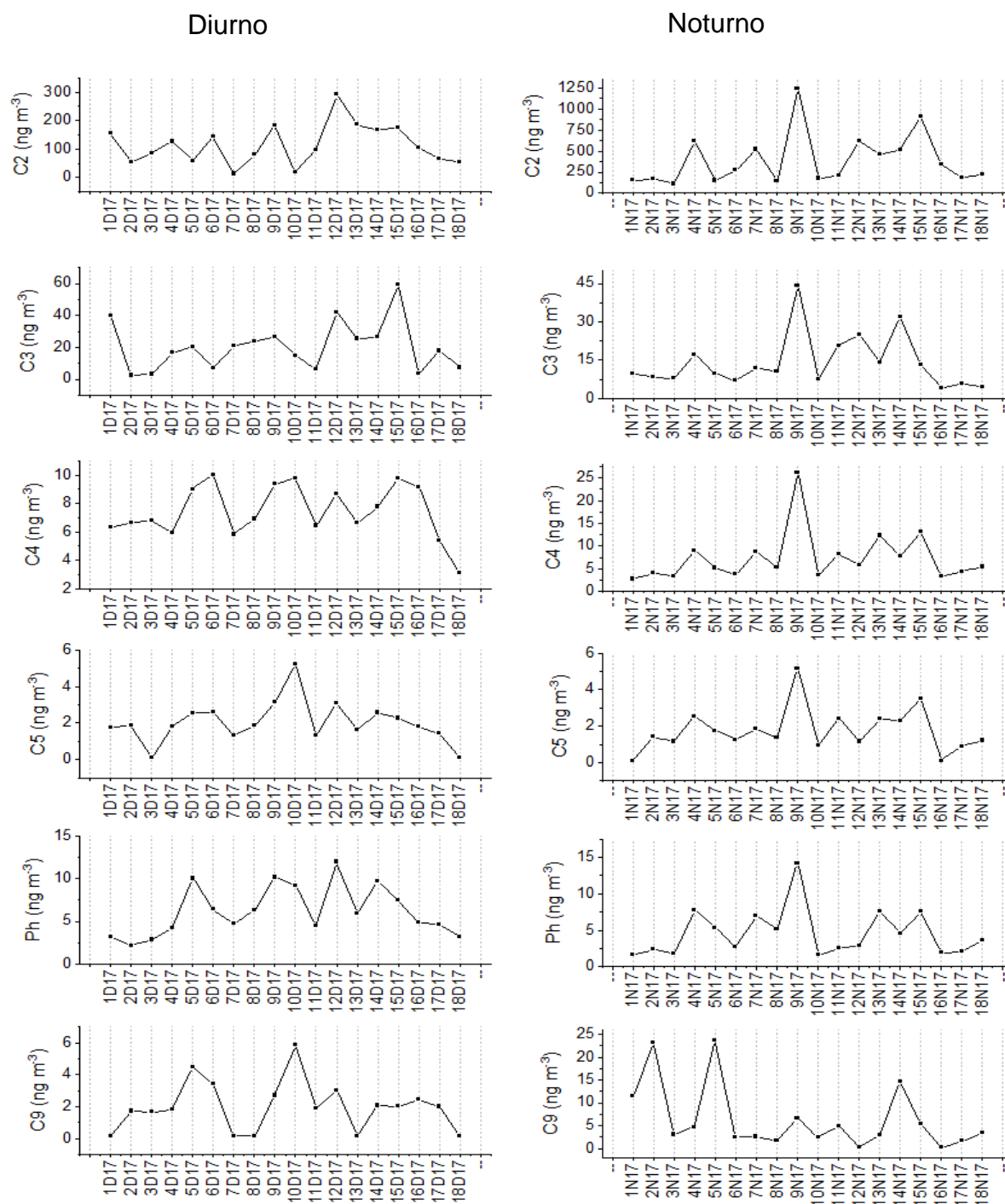
Noturno



## APÊNDICE G

Valores dos valores de concentração dos DCA analisados nos anos e períodos estudados.

2017

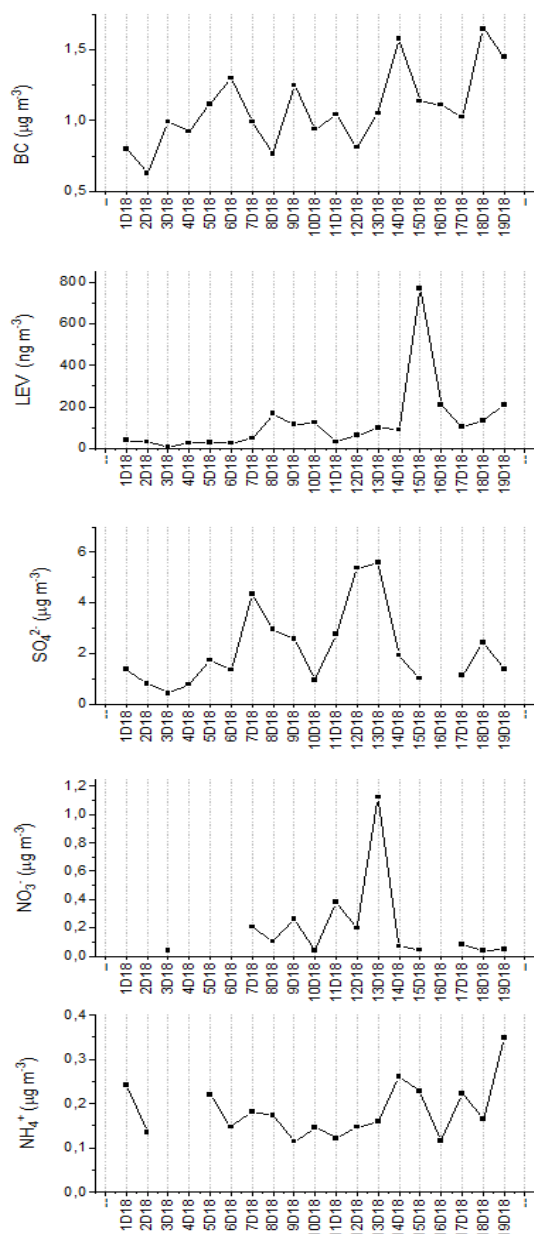




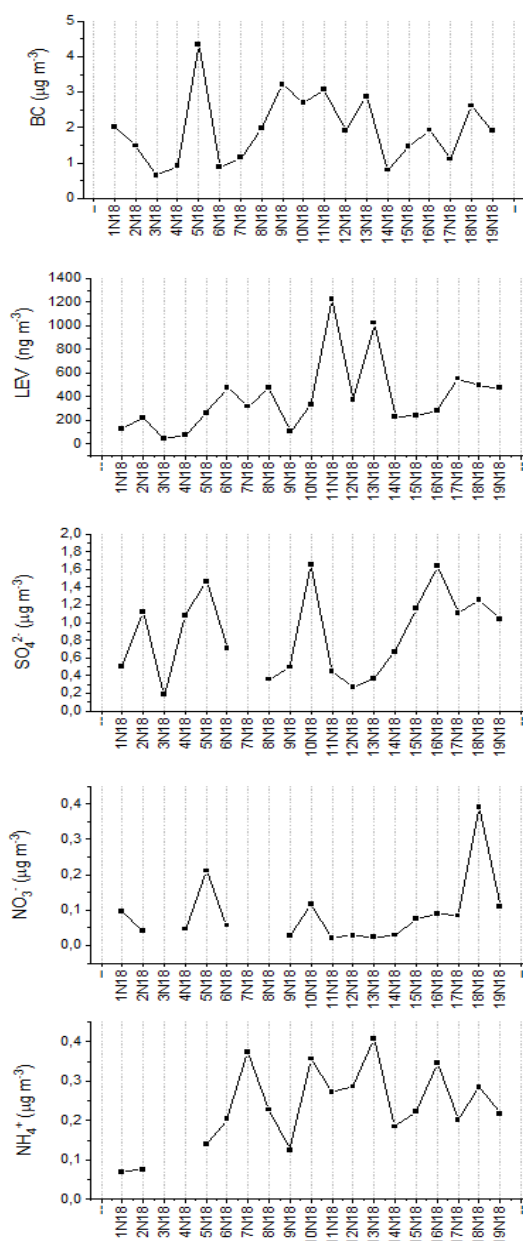


2018

Diurno



Noturno



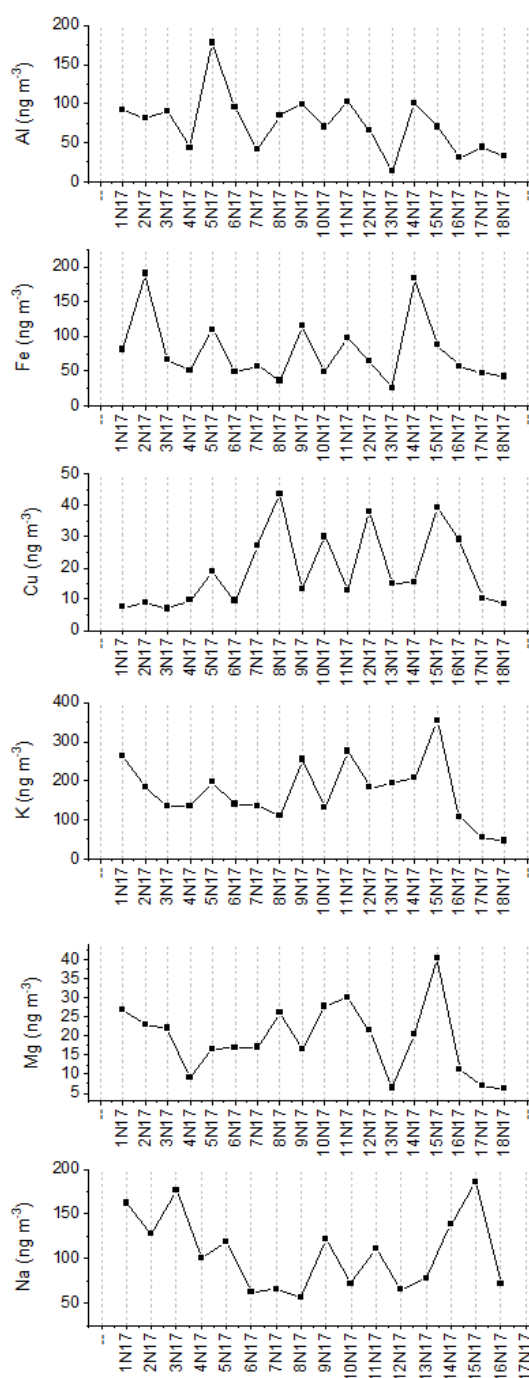
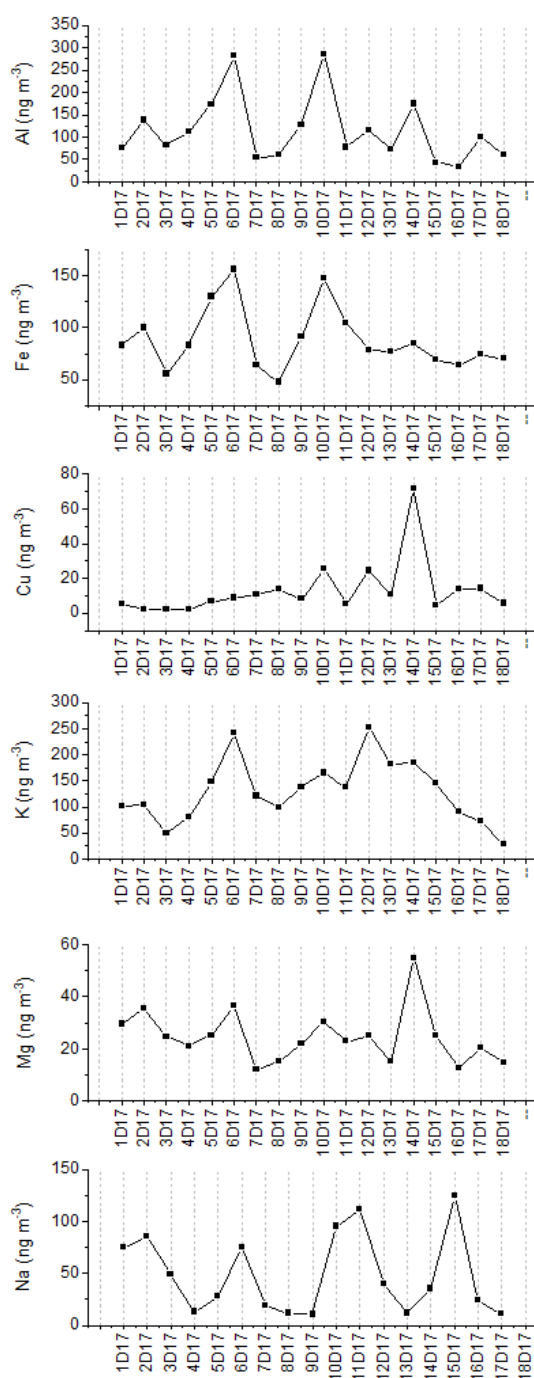
## APÊNDICE I

Valores dos valores de concentração dos metais analisados nos anos e períodos estudados.

2017

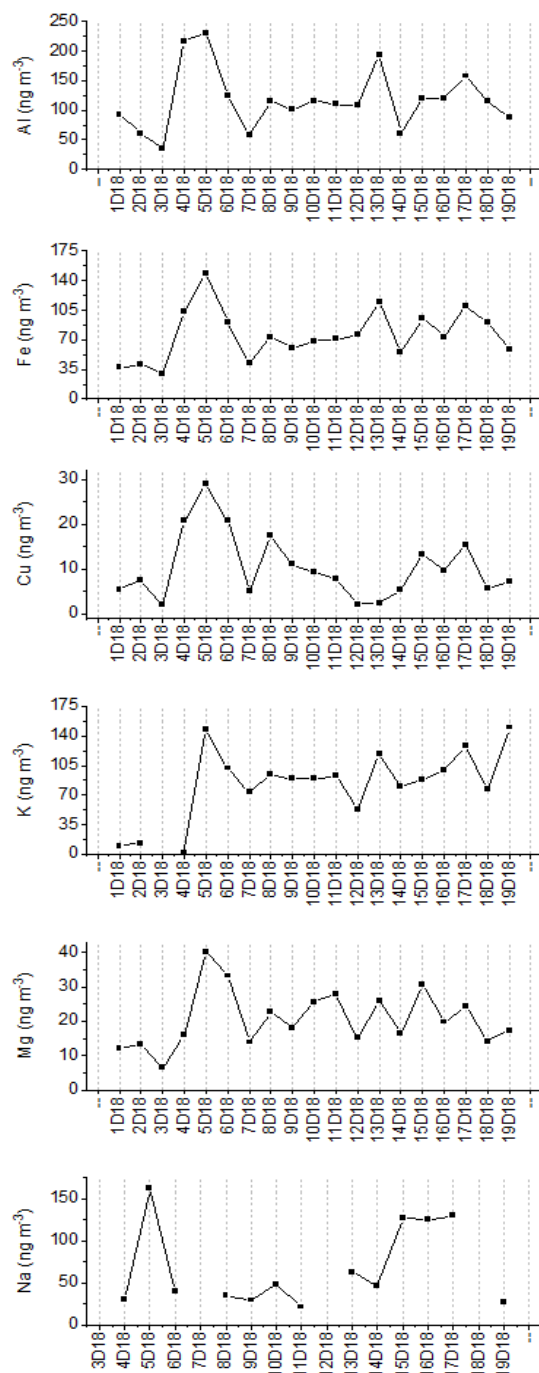
Diurno

Noturno



2018

Diurno



Noturno

