

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA - INPA**  
**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS - UEA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE - CLIAMB**

**ANÁLISE DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO FINO  
(MP<sub>2,5</sub>) NA ÁREA URBANA DA CIDADE DE MANAUS**

**SILVANA NASCIMENTO E SILVA**

**Manaus, Amazonas**  
**Outubro, 2020**

**SILVANA NASCIMENTO E SILVA**

**ANÁLISE DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO FINO  
(MP<sub>2,5</sub>) NA ÁREA URBANA DA CIDADE DE MANAUS**

**Orientador:** Dr. Sergio Duvoisin Junior.

**Coorientador:** Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Clima e Ambiente.

**Manaus, Amazonas**

**Outubro, 2020**



ATA DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLIMA E AMBIENTE DO INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA E UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS.

Aos 04 dias do mês de setembro do ano de 2020, às 14:00 horas, de forma síncrona remota, reuniu-se a Comissão Julgadora de Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Dr. Sergio Duvoisin Junior (Presidente), Dra. Cristine de Mello Dias Machado (UFAM) e o Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi (UFPR), tendo como suplente a Dr. Felipe Benavente Canteras (UNICAMP), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública do trabalho de Dissertação de Mestrado da **Silvana Nascimento e Silva** intitulado **“Análise de metais no material particulado atmosférico fino (MP2,5) na área urbana da cidade de Manaus”**, orientada pelo Dr. Sergio Duvoisin Junior (UEA) e Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza (UEA).

O Presidente da Comissão Julgadora deu início à seção e informou os procedimentos do exame. O aluno fez a exposição do seu estudo e foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Julgadora de Defesa Pública. A Comissão Julgadora, então, se reuniu e os membros emitiram os seguintes pareceres:

Nome Ricardo Henrique Moreton Godoi  
Assinatura

Parecer Aprovado

Sergio Duvoisin Junior (\*)

( x ) Aprovado ( ) Reprovado

Cristine de Mello Dias Machado (\*)

( x ) Aprovado ( ) Reprovado

Ricardo Henrique Moreton Godoi (\*)

( X ) Aprovado ( ) Reprovado

Nada mais havendo a relatar, foi lavrada a presente ata que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Julgadora.

(\*) Membros que participaram por vídeo conferencia, com parecer reconhecido pelo presidente da banca.

S586a Silva, Silvana Nascimento e  
ANÁLISE DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO  
ATMOSFÉRICO FINO (MP2,5) NA ÁREA URBANA DA CIDADE DE  
MANAUS / Silvana Nascimento e Silva; orientador  
Sergio Duvoisin Junior; coorientador Rodrigo  
Augusto Ferreira de Souza. -- Manaus:[s.l], 2020.  
72 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós Graduação  
em Clima e Ambiente) -- Coordenação do Programa de  
Pós-Graduação, INPA, 2020.

1. Poluição Atmosférica. 2. Material Particulado.  
3. Elementos Metálicos. I. Junior, Sergio Duvoisin,  
orient. II. Souza, Rodrigo Augusto Ferreira de,  
coorient. III. Título.

CDD: 551.66813

**Sinopse**

Avaliaram-se os metais presentes no material particulado fino atmosférico (MP<sub>2,5</sub>) da área urbana da cidade de Manaus. O comportamento sazonal das concentrações dos metais e a identificação das possíveis fontes poluidoras também foram avaliadas.

**Palavras-chave:** química da atmosfera; material particulado; metais; poluição.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, por ter permitido que eu chegasse até aqui e por estar comigo em todos os momentos.

Aos meus pais Antônia e Francisco, aos meus irmãos Sirléia, Cleiton e Clécio, a minha cunhada Fernanda e aos meus sobrinhos Thiago, Maria Vitória, Guilherme e Felipe por todo apoio, preocupação, amor e carinho durante toda a minha vida, principalmente nesses 3 anos longe de casa. Amo muito vocês!

À toda a minha família e amigos do Pará, que me apoiaram e me incentivaram a dar continuidade nos estudos. Saibam que eu tenho muito orgulho de cada um de vocês.

Aos meus tios Maria José e Edivaldo, e aos meus primos Raphael e Israel por terem me acolhido em sua casa durante esses anos e terem me dado todo carinho, amor, conforto e suporte para que eu chegasse até esse momento. À minha prima e companheira de quarto Karina pela companhia nesses anos. Amo vocês!

À toda a minha família manauara que tive o prazer de conhecer e que também me apoiaram ao longo dessa trajetória.

Ao meu amigo Jordan e toda a sua família pelo apoio, carinho e momentos inesquecíveis que passei ao lado deles aqui em Manaus.

Ao meu orientador Dr. Sergio Duvoisin Junior e ao meu coorientador Dr. Rodrigo Augusto Ferreira de Souza pela confiança, orientação, paciência, disponibilidade e aprimoramento para a realização desse trabalho, e pelas oportunidades de adquirir conhecimentos dentro de seus grupos de pesquisas.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), à Universidade do Estado do Amazonas (UEA) e ao Programa de Pós-Graduação em Clima e Ambiente (CLIAMB), pelo apoio oferecido para a realização do curso de mestrado.

Aos coordenadores e professores do CLIAMB, por todos os ensinamentos e apoios durante esses dois anos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo.

À Central de Análises Químicas (CAQ) da EST/UEA e ao grupo de Química Aplicada à Tecnologia (QAT), pelo apoio e realização das análises químicas desse trabalho, pela honra de fazer parte dessa equipe maravilhosa e pela oportunidade de crescer como pesquisadora.

À Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas (CAUFAM), à Dr. Cristine Machado e toda a sua equipe (Jelmir, Lorena, Karen e Márcio), pelo apoio na realização de uma das partes mais importantes da pesquisa e pela disponibilidade do uso laboratório.

À melhor turma de mestrado que eu poderia ter, Nayandra Carvalho, Regison Oliveira e Vinícius Medrado pela amizade, companheirismo e aprendizados durante esses anos.

Por fim, agradeço aos meus amigos e amigas Janaina Menezes, Ananda Matos, Carla Estefani, Gleice Guerreiro, Alexandre Souza, Aline Corrêa, Raissa Oliveira, Igor Oliveira, Adan Medeiros, Sarah Loyola, Aleyde Sales, Carla Farias, Denisi Hall, Willy Hagi, Maria Juliana, Anne Mendonça, Jean Antunes, Franci Vargas, Keully Melo e aos demais colegas do CLIAMB por todos os momentos e conhecimentos compartilhados durante esses anos de convívio.

## RESUMO

O material particulado é um dos principais poluentes emitidos para a atmosfera. Esse poluente pode ser emitido por fontes naturais (emissões biogênicas, ressuspensão do solo, erupções vulcânicas, etc.) e por fontes antropogênicas (indústrias, queimadas, termoelétricas, tráfego veicular, entre outras fontes). A exposição à essas partículas e às substâncias presentes em sua composição podem ocasionar consequências adversas para a saúde humana. Dentre essas substâncias estão os metais, os quais vêm sendo estudados por diversas pesquisas relacionadas ao monitoramento da qualidade do ar. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo determinar as concentrações dos metais presentes no material particulado atmosférico fino (MP<sub>2,5</sub>) na área urbana da cidade de Manaus-AM no ano de 2018, bem como sua sazonalidade e possíveis fontes de poluição. A coleta do MP<sub>2,5</sub> foi realizada utilizando um amostrador de grande volume, com fluxo de vazão de 1,13 m<sup>3</sup>/min, durante 10 horas por dia. Para a determinação dos metais foi utilizada a técnica de espectrofotometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os metais determinados no MP<sub>2,5</sub> foram: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn. Dentre os metais analisados, o Fe foi o que apresentou maiores concentrações, com média anual de 1,26 µg m<sup>-3</sup>, seguido pelo Ca, Cr e Al que apresentaram concentrações médias anuais de 0,35; 0,15 e 0,14 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente. As concentrações da maioria dos metais avaliados apresentaram uma tendência sazonal e mostraram valores maiores no período seco e menores no período chuvoso. Em relação às possíveis fontes, o tráfego veicular foi apontado como uma das principais fontes de poluição das concentrações desses metais, podendo também ter contribuições do Distrito Industrial da cidade de Manaus.

**Palavras-chaves:** Poluição atmosférica; química da atmosfera; aerossóis; metais.



## ABSTRACT

Particulate matter is one of the main pollutants emitted to the atmosphere. This pollutant can be emitted by natural sources (biogenic emissions, resuspension of the soil, volcanic eruptions, etc.) and by anthropogenic sources (industries, fires, thermoelectrics, vehicular traffic, among other sources). Exposure to these particles and the substances present in their composition can cause adverse consequences for human health. Among these substances are metals, which have been studied by several researches related to the monitoring of air quality. Within this context, this work aimed to determine the concentrations of metals present in fine atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in urban area city of Manaus-AM in 2018, as well as its seasonality and possible sources of pollution. The collection of MP2.5 was performed using a large volume sampler, with a flow rate of 1.13 m<sup>3</sup>/min, for 10 hours a day. For the determination of metals, the inductive coupled plasma optical emission spectrophotometry (ICP-OES) technique was used. The metals determined in MP2.5 were: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni and Zn. Among the metals analyzed, Fe was the one with the highest concentrations, with an annual average of 1.26 µg m<sup>-3</sup>, followed by Ca, Cr and Al, which presented average annual concentrations of 0.35; 0.15 and 0.14 µg m<sup>-3</sup>, respectively. The concentrations of most metals evaluated showed a seasonal trend and showed higher values in dry period and lower values in rainy period. Regarding possible sources, vehicular traffic was identified as one of the main sources of pollution of the concentrations of these metals, and may also have contributions from the Industrial District of the city of Manaus.

**Keywords:** Atmospheric pollution; atmosphere chemistry; aerosols; metals.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites de concentração estabelecidos para os metais. ....	10
Tabela 2. Principais veículos da frota veicular de Manaus. ....	16
Tabela 3. Condições para digestão no forno microondas. ....	19
Tabela 4. Condições de operação do ICP-OES para a análise de metais no MP <sub>2,5</sub> . ....	22
Tabela 5. Curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos metais, suas equações e respectivos coeficientes de correlação. ....	22
Tabela 6. Comprimentos de onda utilizados na determinação dos metais pelo ICP-OES e respectivos limites de detecção e quantificação. ....	23
Tabela 7. Estatística descritiva das concentrações de metais presentes no MP <sub>2,5</sub> no ano de 2018. ....	32
Tabela 8. Coeficiente de correlação de Spearman entre os metais. ....	46
Tabela 9. Fator de enriquecimento dos metais presentes no MP <sub>2,5</sub> . ....	49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Deposição do material particulado no sistema respiratório humano. ....	8
Figura 2. Mapa de localização da EST/UEA. ....	16
Figura 3. Forno micro-ondas, CEM® MARS-6. ....	19
Figura 4. Armazenamento final das amostras. ....	20
Figura 5. ICP-OES, Shimadzu 9800. ....	21
Figura 1. Gráfico de probabilidade do alumínio (Al). ....	25
Figura 7. Ciclo anual da precipitação acumulada de Manaus no ano de 2018. ....	29
Figura 8. Ciclo anual da umidade relativa de Manaus no ano de 2018. ....	30
Figura 9. Ciclo anual da temperatura de Manaus no ano de 2018. ....	31
Figura 10. Rosa dos ventos da estação meteorológica da UEA. ....	31
Figura 11. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Fe (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....	37
Figura 12. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Ca (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....	38
Figura 13. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Cr (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....	39
Figura 14. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Al (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....	39
Figura 15. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Na (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....	40
Figura 16. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Zn (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....	40
Figura 17. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de K (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....	41

- Figura 18. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Mg (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....42
- Figura 19. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Cu (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....43
- Figura 20. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Mn (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....44
- Figura 21. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Ni (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....44
- Figura 22. Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Ba (barras), para o ano de 2018 em Manaus. ....45
- Figura 23. Dendograma da análise de cluster dos metais presentes no MP<sub>2,5</sub>. ....47

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral .....	4
2.2 Objetivos Específicos .....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA .....	5
3.1 Poluição Atmosférica .....	5
3.2 Material Particulado .....	7
3.3 Padrões de Qualidade do Ar para Metais .....	9
3.4 Análise de Metais no Material Particulado .....	10
3.5 Metais Associados ao Material Particulado .....	12
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	15
4.1 Área de Estudo .....	15
4.2 Coleta das Amostras.....	17
4.3 Análises Químicas .....	18
4.3.1 Digestão dos Filtros e Preparação das Amostras .....	18
4.3.2 Determinação de Metais nas Amostras .....	20
4.4 Análises Estatísticas .....	24
4.4.1 Teste de normalidade Shapiro-Wilk .....	24
4.4.2 Estatística Descritiva .....	25
4.4.3 Correlação de Spearman.....	26
4.4.4 Análise de Cluster.....	26
4.4.5 Fator de Enriquecimento.....	26
4.6 Variáveis Meteorológicas .....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1 Variáveis Meteorológicas .....	29
5.2 Concentração de metais no MP <sub>2,5</sub> .....	32
5.3 Comportamento sazonal das concentrações de metais e a relação com os elementos meteorológicos .....	36
5.4 Correlação entre os metais presentes no MP <sub>2,5</sub> .....	46
5.5 Identificação de possíveis fontes dos metais no MP <sub>2,5</sub> .....	47
6 CONCLUSÃO .....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade vem sofrendo com diversos problemas socioambientais relacionados aos processos de urbanização e industrialização. Dentre esses problemas, destaca-se a poluição atmosférica, que vem atingindo grandes centros urbanos em várias regiões do mundo, causada principalmente pelas emissões de poluentes oriundos de atividades antropogênicas como queimadas, uso de combustíveis fósseis (indústrias e veículos), construção civil, entre outras (MAGALHÃES et al., 2010).

Segundo Brum (2010), além das emissões de contaminantes atmosféricos, a poluição do ar também pode ser influenciada pelas condições meteorológicas da região, uma vez que elementos meteorológicos como, umidade relativa do ar, precipitação, direção e velocidade dos ventos fazem parte dos processos de dispersão, remoção e deposição, que interferem na concentração de poluentes na atmosfera.

As emissões de poluentes atmosféricos (partículas e gases), principalmente em áreas urbanas, vêm causando efeitos nocivos sobre a saúde da população, podendo desenvolver doenças respiratórias, cardiovasculares, degenerativas e cânceres (WANG et al., 2014). Entre os poluentes presentes na atmosfera encontra-se o material particulado (MP), definido como um conjunto de partículas sólidas ou líquidas em suspensão no ar, sendo classificadas como partículas grossas (até 10  $\mu\text{m}$ ), finas (0,1 a 2,5  $\mu\text{m}$ ) e ultrafinas (<0,1  $\mu\text{m}$ ) (PEREIRA, FORTES e MARTINS, 2015).

Essas partículas em suspensão podem interferir em processos que ocorrem na atmosfera, como balanço de radiação, variação de temperatura e formação de nuvens, pois alguns fragmentos atuam como núcleos de condensação da água. Além disso, o material particulado também pode provocar problemas de saúde pública, principalmente, as partículas finas (MP<sub>2,5</sub>) que oferecem um maior perigo à saúde da população e do meio ambiente, devido às substâncias químicas tóxicas que podem estar presentes em sua composição (BRITO, SODRÉ e ALMEIDA, 2018).

A composição do MP não é algo constante, pois as substâncias presentes nele podem variar de acordo com os tipos de fontes poluidoras, mas de forma geral, o MP é composto por compostos orgânicos como, hidrocarbonetos, e inorgânicos

como, ácidos, sulfatos e metais (BRAIT e ANTONIOSI FILHO, 2010). Entre essas substâncias, os metais vêm sendo um dos focos de estudos relacionados à poluição e monitoramento da qualidade do ar em áreas urbanas, pois tratam-se de elementos bioacumuladores com características tóxicas. Metais como, chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), arsênio (As), entre outros, quando inalados pelos organismos vivos podem solubilizar-se na corrente sanguínea, levando o organismo a desenvolver, seja a médio ou longo prazo, doenças respiratórias, cardiovasculares, intoxicações, convulsões e cânceres (OLIVEIRA e SILVA, 2013).

Em virtude dos impactos ocasionados pela concentração do material particulado e demais poluentes atmosféricos, principalmente, nos grandes centros urbanos, algumas instituições mundiais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), a Organização Mundial de Saúde (OMS/WHO) e a União Europeia estabeleceram padrões de qualidade do ar para poluentes atmosféricos determinando seus níveis máximos de concentração, incluindo alguns metais que podem estar presentes na composição do material particulado, como: Pb, Mn, Cd, Ni, As, entre outros.

No Brasil, os níveis máximos de concentrações de poluentes atmosféricos são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº 491/2018. Essa resolução estabelece níveis de concentrações de poluentes atmosféricos, para curtos e longos períodos de exposição. Quanto aos níveis de metais, a resolução estabelece limite apenas para o Pb (MMA, 2018).

Dessa forma, analisar a concentração de metais no material particulado, especialmente, em grandes cidades, é de grande importância para o conhecimento desses contaminantes atmosféricos, assim como a identificação de suas possíveis fontes, visto que as exposições frequentes a esses elementos podem desencadear problemas de saúde pública. Com isso, a cidade de Manaus torna-se um cenário de interesse para esse tipo de investigação, pois está entre as cidades mais populosas do Brasil, faz parte da maior região metropolitana da região Norte, possui um elevado número de veículos automotores, possui uma grande área portuária e é sede da Zona Franca de Manaus, principal pólo industrial da região. Além disso, a é rodeada por uma das principais florestas tropicais do mundo, a Floresta Amazônica.

A pesquisa também se justifica pelo fato da temática ser pouco explorada no meio acadêmico, científico e social da região, e, por contribuir para o conhecimento

da composição química atmosférica, uma vez que as bases de monitoramento da qualidade do ar da cidade não possuem muitas informações acerca da composição do  $MP_{2,5}$ , em relação aos metais. Além disso, os resultados obtidos por esse estudo poderão ser utilizados para auxiliar na elaboração de políticas públicas, quanto ao controle de emissão desses poluentes e, conseqüentemente, garantir a melhoria da qualidade de vida da população e do meio ambiente.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar as concentrações de metais no material particulado atmosférico fino ( $MP_{2,5}$ ) da estação de amostragem da Escola Superior de Tecnologia, da Universidade do Estado do Amazonas (EST/UEA), localizada na área urbana da cidade de Manaus-AM.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Identificar e quantificar os metais presentes no material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ), utilizando a técnica de Espectrofotometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES);
- Avaliar a concentração mensal dos metais presentes no  $MP_{2,5}$ , bem como sua sazonalidade, relacionando-a com variáveis meteorológicas;
- Identificar as possíveis fontes de poluição de metais.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Poluição Atmosférica

Um dos meios que mais tem sido agredido pelas atividades antropogênicas é o ar, principalmente em centros urbanos, pois o processo de urbanização aliado ao processo de industrialização vem provocando mudanças em sua composição, colocando em risco sua qualidade; risco este, relacionado à poluição atmosférica que é causada pela emissão de partículas e gases poluentes provenientes de fontes poluidoras como, indústrias e veículos, através do uso de combustíveis fósseis (carvão mineral, gás natural e derivados de petróleo), construções civis, usinas termoelétricas, incineração de resíduos sólidos, entre outras (ALVES, ALVES e SILVA, 2009).

A poluição atmosférica pode provocar consequências adversas na saúde da população, pois a exposição a esses elementos poluentes pode ocasionar doenças respiratórias, cardiovasculares e neurológicas, especialmente em crianças e idosos, além de estar sendo associada às ocorrências de diferentes tipos de câncer. Os ecossistemas também sofrem impactos advindos dessa poluição, pois a deposição dos poluentes atmosféricos nos biomas aquáticos e terrestres podem comprometer sua qualidade (MIRANDA et al., 2011).

Em virtude dessas diversas consequências, os padrões de qualidade do ar (PQAr) são importantes para ter controle e tentar minimizar os efeitos adversos da poluição atmosférica. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS/WHO), os PQAr são instrumentos de gestão da qualidade do ar que determinam os valores máximos de concentrações dos poluentes atmosféricos, associados a um período de exposição (tempo), visando a preservação da saúde pública e do meio ambiente. Além disso, a organização enfatiza que os PQAr podem variar de região para região, tanto que suas diretrizes levam em consideração esta heterogeneidade e, reconhecem que ao estabelecerem políticas de qualidade do ar, os governos devem considerar os fatores locais da região antes de aceitarem os valores propostos como padrões nacionais (WHO, 2000).

No Brasil, os PQAr são estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº 491/2018, que em seu art. 2, inciso I, define poluente atmosférico como:

Qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (CONAMA, 2018, p. 1).

Os poluentes atmosféricos podem ser de fontes de origem natural ou antropogênica. Entre as fontes naturais destacam-se as erupções vulcânicas, queima natural de biomassa, partículas de origem biológicas, ressuspensão de solo e dos oceanos (*spray* marinho). Entre as fontes antropogênicas destacam-se as indústrias, veículos automotores, processos agrícolas, atividades de construção civil, queimadas, desmatamentos e processos de geração de energia (AVIGO JUNIOR, 2008). As fontes poluidoras também podem ser classificadas, como móveis ou fixas, sendo as fontes móveis aquelas que estão em movimento, tais como carros, ônibus, motos, caminhões, trens, aviões, barcos e navios, e, as fontes fixas, também conhecidas como fontes estacionárias, aquelas que não se movimentam, como indústrias, metalúrgicas, refinarias e termelétricas (KAMPA e CASTANAS, 2008).

De acordo com Botkin e Keller (2011), os principais contaminantes emitidos para a atmosfera, conhecidos também como poluentes-padrão são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e material particulado (MP). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) classifica os poluentes atmosféricos em primários e secundários, sendo os primários aqueles diretamente emitidos para a atmosfera, como poeiras, fuligem, gases dos automóveis, entre outros. Já os poluentes secundários resultam das reações químicas de poluentes primários com substâncias presentes na camada baixa da atmosfera ou com a radiação solar, como é o caso do ozônio troposférico (O<sub>3</sub>) (CETESB, 2013).

Entre esses poluentes, o material particulado vem sendo um dos focos de pesquisas científicas e de projetos de saúde pública, devido aos seus riscos sobre a saúde humana, ecossistemas e interferências em processos atmosféricos. Em 2014, a Organização Mundial da Saúde noticiou alguns impactos ocasionados pela poluição atmosférica na saúde humana, e relataram que a poluição do ar foi responsável pela morte de cerca de 7 milhões de pessoas ao redor do mundo em 2012. A organização também informou que as partículas em suspensão, principalmente as finas, estão diretamente associadas à essa taxa de mortalidade, e, ressaltou a importância do monitoramento e da implementação de estratégias

efetivas para a mitigação dos poluentes atmosféricos nos países, sejam eles desenvolvidos ou em desenvolvimento (WHO, 2014).

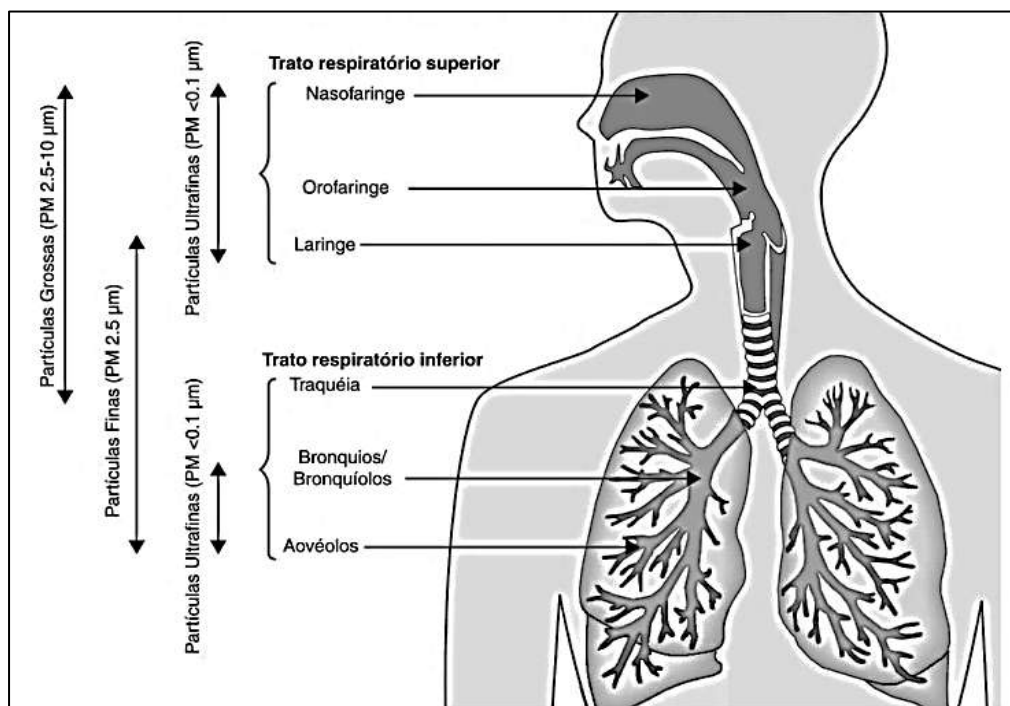
### **3.2 Material Particulado**

Nas últimas décadas, as atividades antropogênicas vêm contribuindo para o aumento das concentrações de material particulado (MP) em suspensão na atmosfera, especialmente em regiões urbanas e industrializadas. O MP nada mais é do que uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar, com diferentes propriedades e origens, sejam elas antropogênicas ou naturais. Sua composição é variável, pois depende de suas fontes de emissão e de reações químicas que podem ocorrer na atmosfera (BAIRD e CANN, 2011).

O MP é classificado de acordo com o diâmetro de suas partículas, podendo ser classificadas como grossas, finas e ultrafinas. As partículas grossas (MP<sub>10</sub>), também conhecidas como partículas inaláveis, são as que possuem diâmetros que variam entre 2,5 a 10 µm; as partículas finas ou respiráveis (MP<sub>2,5</sub>) são as que os diâmetros variam de 0,1 a 2,5 µm; e as partículas ultrafinas possuem diâmetro inferior a 0,1 µm (BAIRD e CANN, 2011).

De acordo com Guarnieri e Balmes (2014), os termos inaláveis e respiráveis, referem-se ao local em que o material particulado pode ser depositado no sistema respiratório, sendo que o MP<sub>10</sub> é inalado pela boca e nariz, podendo depositar-se até a traqueia, o MP<sub>2,5</sub> podem penetrar até os alvéolos pulmonares e as partículas ultrafinas podem se depositar em quase todo o sistema.

A figura 1 ilustra os locais de deposição do material particulado no sistema respiratório humano.



**Figura 2.** Deposição do material particulado no sistema respiratório humano.  
Fonte: Guarneri e Balmes (2014).

Os níveis de concentrações do MP na atmosfera dependem do seu tempo de permanência no ar, que está diretamente relacionado ao tamanho de suas partículas, podendo variar de dias a semanas, sendo que as partículas grossas se sedimentam mais rápido, e as partículas finas podem permanecer suspensas na atmosfera, por um período mais longo, e serem transportadas por quilômetros de distância (EPA, 2003). Além disso, dependem também das condições meteorológicas do local, uma vez que variáveis como vento, umidade relativa, chuvas e instabilidade do ar atuam de forma efetiva no transporte, dispersão, remoção e deposição desses poluentes. Em situações de atmosfera estável, pode haver aumento nas concentrações de poluentes, e, com a atmosfera mais instável, pode favorecer a formação de nuvens e, conseqüentemente, há maior probabilidade para ocorrência de precipitação, o que pode favorecer o processo de remoção de material particulado da atmosfera (SOLCI e FREITAS, 2009).

Quanto a composição do MP, a fração grossa é composta majoritariamente por partículas primárias, sendo suas principais fontes processos mecânicos, como ressuspensão de poeira do solo pelos ventos ou circulação de veículos, cinzas, fuligem, sal marinho e emissões biogênicas naturais. As partículas finas formam-se, em sua maioria, por meio de reações químicas, mas também podem ter origem primária por meio da queima incompleta dos combustíveis fósseis, principalmente

pelo processo de combustão de veículos e indústrias, e geralmente são compostas por hidrocarbonetos, sulfatos, nitratos, amônio e metais (SILVA e VIEIRA, 2017).

O estudo de Magalhães et al. (2010) demonstrou que a relação entre a exposição ao MP, principalmente ao MP<sub>2,5</sub>, e os efeitos adversos à saúde não pode ser determinada apenas pelo estudo dos níveis de concentrações do poluente em si, mas que é necessário o conhecimento de sua composição química, uma vez que essas partículas podem ser portadoras de elementos ácidos e tóxicos, tais como, metais pesados, que podem gerar efeitos adversos sobre a saúde humana e dos ecossistemas atingidos pela poluição.

Os metais são compostos inorgânicos não biodegradáveis, de maneira que podem acumular-se no ambiente ou nos organismos e manifestar sua toxicidade. Embora seus locais de fixação sejam solos e sedimentos, eles também são transportados por via aérea, seja como gases ou pelo material particulado em suspensão. A maioria dos metais não são particularmente tóxicos na forma de elementos livres condensados, mas em suas formas catiônicas ou quando ligados às cadeias curtas de átomos de carbono, tornam-se extremamente tóxicos ao organismo, exercendo influência sobre suas funções biológicas e afetando o desenvolvimento normal dos tecidos do corpo humano (BAIRD e CANN, 2011).

Alguns metais são essenciais ao organismo humano, conhecidos como micronutrientes, pois estão presentes no organismo em pequenas quantidades, como é o caso do zinco (Zn), ferro (Fe) e cobre (Cu), no entanto, esses elementos podem se tornar tóxicos, se ultrapassarem os limites necessários ao desenvolvimento de suas funções no organismo. Outros metais, denominados metais pesados, não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas ao organismo, e a presença destes podem ser prejudiciais em qualquer concentração, como é o caso do chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), arsênio (As), alumínio (Al), cromo (Cr), níquel (Ni), entre outros (FERREIRA e WERMELINGER, 2013).

### **3.3 Padrões de Qualidade do Ar para Metais**

Diante da preocupação com os efeitos adversos que a poluição atmosférica tem provocado em várias localidades, algumas instituições mundiais como a OMS e a Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (EPA) estabeleceram padrões de qualidade do ar determinando os níveis máximos de concentração de poluentes atmosféricos, incluindo os metais associados ao MP como Pb, Mn, Hg, Cd e Cr. Os

países da União Europeia por meio das Directivas 2004/107/CE e 2008/50/CE estabeleceram limites de concentrações para os metais As, Pb, Cd e Ni.

No Brasil, o CONAMA, por meio da Resolução nº 491/2018, inclui em seus padrões os limites de concentração para o MP<sub>2,5</sub> e para o metal Pb (CONAMA, 2018). A tabela 1 apresenta os limites máximos de concentrações de metais estabelecidos por esses órgãos internacionais e nacionais.

**Tabela 1.** Limites de concentração estabelecidos para os metais.

Poluente	EPA	WHO	União Europeia	CONAMA
	Concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )			
Pb	0,15	0,5	0,5	0,5
Cd	-	0,005	0,005	-
Mn	-	0,15	-	-
Hg	-	1,0	-	-
As	-	-	0,006	-
Ni	-	-	0,02	-
Cr	-	0,11	-	-

Fonte: EPA, 2008; WHO, 2000; DIRECTIVA, 2004/2008; CONAMA, 2018.

Em relação a periodicidade de amostragem, a EPA determinou que o valor estabelecido para o Pb é expresso em média trimestral, ou seja, a cada três meses a concentração desse elemento não pode ultrapassar de  $0,15 \mu\text{g/m}^3$ . Por outro lado, as concentrações impostas pela WHO, União Europeia e CONAMA são expressas em média anual, e não podem ultrapassar os valores ilustrados na tabela 1.

### 3.4 Análise de Metais no Material Particulado

Para identificar os elementos que fazem parte da composição química do material particulado existem inúmeras metodologias de amostragem que podem ser utilizadas para a coleta dessas partículas. De modo geral, para as amostragens de material particulado atmosférico são utilizados amostradores ativos, como, amostradores de grande volume (*High-Vol*), médio volume (*Medium-Vol*) e pequeno volume (*Low-Vol*), que variam basicamente em termos de volume de ar amostrado que passará pelos filtros (MENDONÇA, 2013). Entre os filtros mais utilizados estão os de membranas de teflon, fibra de quartzo e fibra de vidro. Segundo Thompson (2010), deve-se tomar um cuidado especial na instalação dos filtros no equipamento, evitando a entrada de partículas indesejáveis, e na retirada do filtro do amostrador, para que não haja perda de partículas.

No Brasil, para medição de MP são seguidas as propostas estabelecidas pela Norma Técnica 9547/1997 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT),

que especifica um método de ensaio para a determinação da concentração mássica de partículas em suspensão no ar ambiente utilizando o amostrador de grande volume. Trata-se de um processo de medição não-destrutivo e o tamanho da amostra coletada é, geralmente, adequado para posteriores análises químicas (ABNT, 1997).

Em relação às análises químicas, a espectroscopia vem desempenhando um papel fundamental no desenvolvimento da teoria atômica moderna, amplamente empregada na elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. O princípio das técnicas espectroscópicas de análise baseia-se na medida da quantidade de radiação emitida ou absorvida pelas moléculas ou por espécies atômicas de interesse (SKOOG et al., 2006).

Existe várias técnicas analíticas espectroscópicas que vêm sendo utilizadas para a determinação de metais em amostras de material particulado atmosférico por possuírem alta precisão e sensibilidade. Dentre elas está a espectrofotometria de absorção atômica (AAS), que se baseia na absorção de radiação pelos elétrons do elemento químico, que são devidamente excitados por uma fonte de energia (chama ou forno de grafite) e sofrem um salto quântico absorvendo a luz em um determinado comprimento de onda, e esta absorção é específica para cada elemento. No entanto, pode haver interferências espectrais, pois alguns elementos absorvem em comprimentos de onda bem próximos. A AAS é uma técnica com característica monoelementar, analisando apenas um elemento de interesse por vez (SKOOG et al., 2006).

Outra técnica utilizada para esse tipo de análise é a espectrofotometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), que consiste na emissão de radiação pelos átomos quando submetidos a determinadas condições. A ionização dos elementos a serem analisados é feita por um plasma de argônio que possui alta temperatura, variando entre 6.000 e 10.000 K, que promove a excitação dos elétrons da camada de valência, fazendo com que cada elemento emita luz em seus respectivos comprimentos de onda. Diferentemente da absorção atômica, o ICP-OES tem característica multielementar, permitindo a detecção de vários elementos químicos da tabela periódica utilizando uma pequena quantidade de amostra (SKOOG et al., 2006). Nessa técnica também pode haver interferências



espectrais, já que pode haver mais de um elemento emitindo em um determinado comprimento de onda ou próximo a ele.

Existem outras técnicas que também são utilizadas como: a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) espectrofotometria de fluorescência atômica (AFS), fluorescência de raios-X (XRF) e cromatografia iônica (IC). Todas essas técnicas também possuem alta precisão, confiabilidade e sensibilidade para análises quali-quantitativas de compostos químicos (VEIGA, 2009).

### **3.5 Metais Associados ao Material Particulado**

De acordo com a OMS, as partículas em suspensão, especialmente as respiráveis, com diâmetro inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ , possuem elevadas concentrações de metais com efeitos toxicológicos, como Cu, As, Ni, Mn, Zn, Pb e Cd, entre outros, que podem apresentar riscos à saúde pública (WHO, 2003). A exposição ao Pb, por exemplo, pode provocar intoxicações, distúrbios neurológicos (dores de cabeça, convulsões, delírios e tremores musculares), problemas gastrointestinais (vômitos e náuseas) e renais, e em elevadas concentrações pode levar à morte (FERREIRA e WERMELINGER, 2013). Diante disso, estudos científicos foram desenvolvidos em vários países acerca da composição química do MP, especialmente para os elementos metálicos.

O estudo realizado por Arruti, Olmo e Irabien (2010) avaliou os níveis de concentrações dos metais As, Ni, Cd, Pb, Ti, V, Mn, Cu, Mo e Hg no material particulado grosso ( $\text{MP}_{10}$ ) e fino ( $\text{MP}_{2,5}$ ), na região da Cantábria (norte da Espanha) durante o ano de 2008. Os resultados mostraram que tanto as concentrações de partículas, quanto as concentrações dos metais não ultrapassaram os limites estabelecidos pela OMS e pelas legislações espanholas, mas também enfatizaram a importância do monitoramento contínuo desses elementos para garantir um padrão efetivo da qualidade do ar.

Khan et al. (2010a e 2010b) caracterizaram a composição do  $\text{MP}_{2,5}$ ,  $\text{MP}_{10}$  e partículas totais em suspensão no ar atmosférico da cidade de Yokohama, localizada no Japão, e quantificaram os elementos perigosos desses particulados, incluindo os metais. Os resultados mostraram que os metais como Mg, Al, Ca e Zn apresentaram concentrações de 0,32; 0,69; 0,42 e 0,13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, no entanto, as concentrações de Mn e Pb foram de 32,5 e 27,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , valores

extremamente maiores quando comparados com o restante dos metais analisados, excedendo os limites de concentração impostos pela USEPA e pela OMS. Além disso, os autores relacionaram a alta concentração desses metais com o agravamento de doenças respiratórias ocorridos na região durante o período de análise.

Nos Estados Unidos, uma pesquisa realizada por Hays et al. (2011), em uma rodovia interestadual de Carolina do Norte, mostrou que o  $MP_{2,5}$  excedeu várias vezes o padrão estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) do país. Em relação aos metais, foram encontrados Mn, Cr, Sb, Ni, Pb, As, Co, Cd, Se e Be, sendo que o Pb excedeu os limites estabelecidos pela EPA em algumas amostras analisadas. Os autores atribuíram a origem da maioria desses elementos ao tráfego veicular que ocorre na rodovia.

Em outra pesquisa, Zhou et al. (2014) estudaram metais associados ao material particulado na cidade de Jinan, leste da China. Os resultados mostraram que o Cu, Fe, Mn, Pb e Zn eram de emissões de tráfego de veículos e fundição em indústrias, o As, Pb e Cr das usinas termelétricas a carvão e o Ba e Al de solo natural e da poeira das estradas. Eles também destacaram que as altas concentrações encontradas de Fe e Zn poderiam causar efeitos adversos na saúde da população da cidade, principalmente na área industrial.

No Brasil, o interesse pelo conhecimento da composição química do material particulado, principalmente em relação aos metais, cresceu nos últimos anos, especialmente em centros urbanos e industriais. O estudo realizado por Loyola et al. (2006), avaliou as concentrações, fontes e distribuição de metais (Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Ni, Al, Cd e Pb) no material particulado em um distrito industrial localizado no Médio Paraíba – RJ. Para os metais, as maiores concentrações foram obtidas para os elementos Ca, Zn, Al, Fe e Mg, sendo 19,12; 11,61; 12,28; 5,22 e 172  $ng/m^3$ , respectivamente. Os autores destacaram que esses elementos podem ser provenientes da fabricação de aço, principal atividade econômica da região.

O setor de amostragem e análise do ar da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) concluiu um estudo que tinha como objetivo verificar os níveis de concentração de metais pesados, encontrados no material particulado atmosférico, durante os anos de 2002, 2006, 2009 e 2012, no município de São Paulo. Os resultados mostraram que as concentrações de metais apresentaram reduções ao longo dos anos. E as

concentrações médias anuais tanto de Ni, As e Pb, estiveram abaixo dos valores de referência estabelecidos pela União Europeia (CETESB, 2015).

Ventura et al. (2017) realizaram uma pesquisa exploratório da composição química (metais e frações orgânicas solúveis) das partículas finas (MP<sub>2,5</sub>) no Rio de Janeiro. Nesse estudo, as concentrações dos metais analisados variaram de 0,4 a 13,0 µg/m<sup>3</sup>, sendo que, de modo geral, as maiores concentrações encontradas foram relacionadas aos metais presentes na crosta, como o Al. Os metais provenientes das emissões industriais (Cu, Cd, Pb), do tráfego (Cr, Mn, Ni, Pb, V e Zn), bem como das emissões naturais (Na, K, Ca, Ti, Al, Mg, Fe) também foram quantificados, sendo que as concentrações encontradas estavam abaixo dos limites estabelecidos pela OMS.

Na Região Norte há poucos estudos sobre a composição química do MP<sub>2,5</sub> em relação aos metais em áreas urbanas. Damasceno (2014) determinou a presença de metais no material particulado atmosférico (MP) em suspensão em algumas regiões da área urbana de Manaus. Os resultados apresentaram maiores concentrações de Fe, Zn e Pb nas regiões analisadas, no entanto, os valores das concentrações foram inferiores aos padrões propostos por instituições estrangeiras e nacionais. Além disso, o trabalho também avaliou a sazonalidade das concentrações, e concluiu que as condições meteorológicas não apresentaram tanta influência sobre a presença dos metais no MP, durante o período seco e chuvoso da região.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta uma grande oportunidade de analisar as concentrações dos metais nas partículas finas (MP<sub>2,5</sub>) na área urbana da cidade de Manaus, de janeiro a dezembro de 2018, a fim de fornecer maiores informações sobre a composição química atmosférica do local de estudo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Área de Estudo

Localizada na região central da Floresta Amazônia (maior floresta tropical úmida do mundo), a cidade de Manaus, capital do Amazonas, é exposta à uma alta incidência de radiação solar e possui uma temperatura média anual variando entre 24°C e 26°C. A região também é caracterizada por apresentar altos valores de umidade relativa, devido à extensa e densa vegetação, e altos índices pluviométricos durante o ano, com precipitação anual acumulada entre 2000 mm e 3000 mm (SANTOS, LUCIO e SILVA, 2015). Quanto ao clima, segundo a classificação de Köppen, a região é definida parte como tropical (Af) e tropical de monção (Am), com ventos predominantes de leste (ALVARES et al., 2014).

A concentração e a composição do material particulado em suspensão presente na região podem ser provenientes a partir de vários aspectos. De acordo com Martin et al. (2010), esses fatores podem ser influenciados pela ZCIT (Zona de Convergência Intertropical), que influencia no transporte de poeiras e fuligens da África para o nordeste da América do Sul chegando à região amazônica; pelo transporte vertical, o qual redistribui as partículas; pelas queimadas ocorridas na região, as quais aumentam a emissão de MP; pelo gradiente de mistura da camada limite; e pela variabilidade de fontes naturais e não naturais.

A cidade é caracterizada como um dos principais centros urbanos, financeiros e industriais da Região Norte do Brasil. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, Manaus está entre as dez cidades mais populosas do Brasil, com população estimada de 2.145.444 habitantes (IBGE, 2018).

Segundo os dados dos Indicadores de Desempenho do Estado do Amazonas – IDEA, a cidade de Manaus abriga um dos pólos industriais mais modernos da América Latina, contendo mais de 600 indústrias de alta tecnologia nas áreas de eletroeletrônica, veículos de duas rodas, produtos ópticos, produtos de informática e indústria química. Localizado nas zonas Leste e Sul da cidade, o Distrito Industrial é o principal pólo econômico da Zona Franca de Manaus, sendo composta também pelos pólos comercial e agropecuário. Quanto a matriz energética da cidade, mais de 70% da demanda de energia é atendida por termoelétricas, que utilizam como fonte de energia, combustíveis fósseis como gás natural, diesel e óleo combustível (IDEA, 2018).

Em relação a frota veicular, segundo o Departamento Nacional de Trânsito – DENATRAN, o estado do Amazonas possui aproximadamente 928.423 mil veículos, sendo que 753.144 mil estão localizados na cidade de Manaus (DENATRAN, 2019). A tabela 2 apresenta os dez principais tipos de veículos que compõem a frota veicular da cidade.

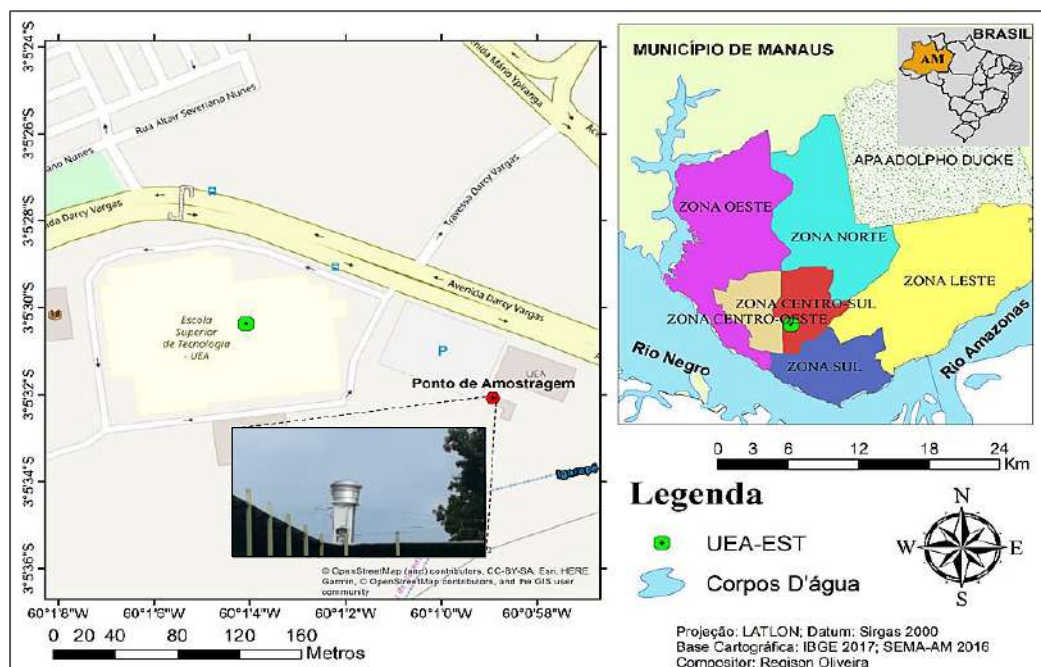
**Tabela 2.** Principais veículos da frota veicular de Manaus.

Tipo de veículo	Quantidade
Automóvel	390.495
Motocicleta	182.443
Caminhonete	80.352
Caminhoneta	25.645
Motoneta	19.026
Caminhão	16.721
Semirreboque	12.476
Ônibus	8.108
Reboque	3.099
Micro-ônibus	3.046

Fonte: DENATRAN (2019).

Em relação ao tipo de combustível utilizado pela frota veicular da cidade, cerca de 48% dos veículos utilizam álcool/gasolina, 39% gasolina, 8% diesel, 2% álcool e 3% outros tipos de combustíveis (DENATRAN, 2019).

Dentro desse contexto, as coletas de MP<sub>2,5</sub> foram realizadas na Escola Superior de Tecnologia (EST), da Universidade do Estado do Amazonas (UEA), localizada na Avenida Darcy Vargas, Zona Centro-Sul da cidade Manaus, como ilustrado na figura 2.



**Figura 3.** Mapa de localização da EST/UEA.

Fonte: Oliveira (2019).

A escolha do local de amostragem foi pelo fato do mesmo estar situado em área urbanizada, em uma das avenidas mais movimentadas da cidade, com alto fluxo de veículos de aproximadamente 2.000 veículos nos horários de pico (07:00h as 09:00h e de 17:00h as 20:00h) (SMTU, 2015; RIBEIRO et al., 2020), e também por sediar uma base de monitoramento da qualidade do ar da cidade de Manaus.

O período de coleta em que foram analisadas as concentrações de metais presentes no material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) compreendeu de janeiro a dezembro de 2018, ou seja, foi realizada uma avaliação anual da concentração desses poluentes, bem como sua sazonalidade ao longo deste ano.

#### **4.2 Coleta das Amostras**

Para coletar o MP<sub>2,5</sub> foi utilizado um amostrador de grande volume (AGV), também conhecido pela sigla inglesa *HI-VOL*, equipado com manômetro de coluna d'água de 800 mm (dedicado para a medida da pressão de estagnação), registro contínuo de variação de energia e calibração da vazão, atendendo às normas da NBR 9547/1997, da ABNT.

Para a realização das coletas no AGV, foram utilizados filtros de quartzo com dimensão de 20,3 cm x 25,4 cm, com área de exposição de 406,5 cm<sup>2</sup> e eficiência de retenção de partículas de 99,9%. Foram realizadas coletas mensais, durante o período de um ano, com a finalidade de avaliar as concentrações e o comportamento sazonal dos diferentes metais que podem estar presentes no MP<sub>2,5</sub>.

As coletas foram realizadas com fluxo de vazão de 1,13 m<sup>3</sup>/min durante 10 horas, de 08:00h as 18:00h, período que a camada limite atmosférica está em desenvolvimento, o que favorece a mistura de gases e partículas no ar. Além disso, foram feitos três filtros de campo em branco, que foram colocados no AGV durante 10 minutos, mantendo o equipamento desligado, com a finalidade de verificar possíveis fontes de contaminação durante o processo de coleta.

No total foram coletados 134 filtros no ano de 2018, e para avaliar a sazonalidade das concentrações dos metais presentes no MP<sub>2,5</sub>, durante esse ano, foram utilizados 63 filtros no total, sendo cinco filtros de cada mês e os três filtros em branco. Para garantir uma boa representatividade dos dados buscou-se analisar os cinco filtros de cada mês, durante os cinco dias da semana (segunda à sexta-feira).

### 4.3 Análises Químicas

As análises e procedimentos químicos foram realizados na Central de Análises Químicas (CAQ) da EST/UEA e na Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas (CAUFAM).

#### 4.3.1 Digestão dos Filtros e Preparação das Amostras

O processo de digestão das amostras foi realizado por meio da técnica de decomposição oxidativa, que consiste na digestão de compostos orgânicos e inorgânicos em elementos constituintes utilizando ácidos minerais e elevado aquecimento, seja em sistemas abertos ou fechados. A utilização de ácidos, como o clorídrico (HCl), nítrico (HNO<sub>3</sub>), perclórico (HClO<sub>4</sub>), sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), é devido ao elevado poder oxidante que age na decomposição dos fragmentos orgânicos, e, o aquecimento que proporciona a otimização do processo de digestão das amostras fazendo com que as decomposições sejam mais eficientes (SOUSA, et al. 2015).

De acordo com Krug et al. (1999), o sistema de digestão em micro-ondas permite que o processo seja realizado com recipientes fechados a temperaturas e pressões elevadas, devido a utilização de materiais de alta resistência mecânica e transparentes à energia radiante, como tubos de teflon, e também aos sistemas de controle de temperatura, tempo e pressão disponíveis no forno, obtendo maior eficiência na dissolução de amostras orgânicas e inorgânicas, garantindo que os elementos fiquem em sua forma livre.

Para a digestão das amostras, com o auxílio de um cortador de filtros, foi retirada uma circunferência de cada filtro, com aproximadamente 17 cm<sup>2</sup> da área total de coleta, em seguida, os pedaços foram cortados em frações menores e, posteriormente colocados em tubos de digestão *EasyPrep*, com capacidade de 75 mL. O método de preparação da solução ácida utilizado foi o proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), denominado *Compendium Method IO-3.1*, que propõe uma solução de mistura ácida de 3:1 HCl/HNO<sub>3</sub> (EPA, 1999). Para o preparo da solução foram diluídos 16,75 mL de HCl e 5,55 mL de HNO<sub>3</sub>, ambos ultrapuros, em um balão volumétrico de 100 mL, sendo avolumado com água Milli-Q. Em seguida, foram adicionados 10,0 mL da solução ácida nos tubos de digestão contendo as frações retiradas dos filtros.

Os tubos foram colocados no carrossel do forno micro-ondas (Figura 3), marca CEM® do modelo MARS-6, e submetidos ao processo de digestão.



**Figura 4.** Forno micro-ondas, CEM® MARS-6.  
Fonte: Autor (2019).

As condições para a realização do processo estão descritas na tabela 3.

**Tabela 3.** Condições para digestão no forno microondas.

Potência:	900-1050 W
Pressão:	800 psi
Rampa:	20 min
Temperatura:	190 °C
Digestão:	30 min
Resfriamento:	10 min

Fonte: Autor (2019).

Após o processo de digestão, as soluções extraídas foram filtradas e transferidas para balões volumétricos de 25,0 mL e avolumadas com água Milli-Q. Em seguida, as soluções finais foram armazenadas em frascos de polietileno de 100 mL (Figura 4) e guardados em um refrigerador para as posteriores análises químicas. Para a digestão dos filtros em branco e do branco da solução ácida HCl/HNO<sub>3</sub> foram empregados os mesmos procedimentos.





**Figura 5.** Armazenamento final das amostras.  
Fonte: Autor (2019).

Todos os materiais utilizados foram mantidos em solução de ácido nítrico 10% v/v, por 24 horas para descontaminação, sendo em seguida enxaguados diversas vezes com água Milli-Q e mantidos à temperatura ambiente para a secagem.

#### **4.3.2 Determinação de Metais nas Amostras**

Para detectar os metais presentes nas amostras foi utilizada a Espectrofotometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), que é uma técnica espectroscópica empregada para determinar a composição de elementos presentes em amostras, baseando-se na detecção da quantidade de radiação emitida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. A técnica está comercialmente disponível desde 1974 e, se tornou amplamente utilizada para análise elementar, tanto em pesquisas de rotina quanto em estudos mais específicos, por possuir características multielementares (determina 70 elementos da tabela periódica), alta sensibilidade e confiabilidade, pois trabalha em uma ampla faixa de concentrações, podendo variar de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (BOSS e FREDEEN, 2004).

O equipamento utilizado foi o ICP-OES 9800, da marca SHIMADZU, instalado na Central de Análises Químicas (CAQ) da EST/UEA, como ilustrado na figura 5.



**Figura 6.** ICP-OES, Shimadzu 9800.  
Fonte: Autor (2019).

Esse método espectroscópico abrange a região ultravioleta e visível (180 a 800 nm) do espectro eletromagnético. Seu princípio de funcionamento baseia-se na condução da solução colocada no equipamento por meio de um nebulizador, sendo conduzida até uma câmara de nebulização formando um pequeno aerossol, esse por sua vez é levado a um plasma de argônio, que possui temperatura elevada (6.000 a 10.000 K), onde é rapidamente submetido à dessolvatação, que é a remoção do solvente da amostra (HARRIS, 2013).

No plasma ocorre a atomização e excitação dos átomos da amostra, além de ocorrer a recombinação radiativa, processo em que um átomo livre em seu estado fundamental recebe energia suficiente para que seus elétrons na camada de valência comecem a sofrer transições. Estes elétrons saltam para camadas mais externas, permanecendo por um tempo curto, até retornarem novamente ao seu estado fundamental. Quando os elétrons retornam ao estado fundamental, a energia é liberada como luz (fótons), e, a intensidade dessa luz emitida é medida usando detecção óptica, medido por um espectrofotômetro, no comprimento de onda característico de cada elemento químico de interesse (HARRIS, 2013).

Os limites de detecção da técnica variam de acordo com a configuração do plasma, matriz e dos elementos a serem medidos, sendo que essas medições podem ser comparadas a um ou mais padrões para quantificar a concentração dos elementos na amostra. A calibração da base de dados do equipamento foi realizada com uma solução padrão de bário (Ba) e alumínio (Al) a  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  em 100 mL.

As condições de operação do ICP-OES utilizadas para a análise de metais no MP<sub>2,5</sub> estão descritas na tabela 4.

**Tabela 4.** Condições de operação do ICP-OES para a análise de metais no MP<sub>2,5</sub>.

Potência de radiofrequência:	1,20 kW
Gás do Plasma:	10,00 L/min
Gás Auxiliar:	0,60 L/min
Gás de Arraste:	0,70 L/min
Tempo de exposição:	30 segundos
Direção da vista:	Axial

Fonte: Autor (2019).

Com o objetivo de identificar os elementos presentes nas amostras de MP<sub>2,5</sub>, primeiramente foi realizada uma análise qualitativa no ICP-OES. Essa análise também permitiu a obtenção de possíveis concentrações desses elementos traço, que serviu de base para a etapa de quantificação. Dentre os metais identificados, foi possível realizar a quantificação de 12 elementos: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn.

Para quantificar os metais foi preparada uma solução de referência multielementar utilizando os padrões de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich®) de cada elemento. Foram adicionados 5,0 mL de cada padrão em um balão volumétrico de 100 mL e avolumado com solução acidificada. As curvas analíticas compreenderam pontos entre 0 e 8000 µg L<sup>-1</sup>. A tabela 5 apresenta os pontos da curva analítica de cada elemento, suas equações e respectivos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>).

**Tabela 5.** Curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos metais, suas equações e respectivos coeficientes de correlação.

Elemento	Curva analítica (ppb)	Equação	R <sup>2</sup>
Al	0-100-200-300-400-500	$y = 14,7283 + 0,8941x$	0,9999
Ba	0-1,0-10-50-100	$y = 211,6508 + 149,7586x$	0,9998
Ca	0-100-400-1000-2000-3000	$y = 23,1831 + 0,2372x$	0,9999
Cr	0-100-300-500-1000-2000	$y = 80,0386 + 8,7853x$	0,9999
Cu	0-10-50-100-200	$y = 3,5951 + 1,9464x$	0,9998
Fe	0-1000-3000-6000-8000	$y = 440,8492 + 6,8776x$	0,9997
K	0-10-50-100-200	$y = 238,7030 + 4,9146x$	0,9950
Mg	0-10-50-100-200	$y = 2380,5072 + 262,2554x$	0,9993
Mn	0-50-100-300-500	$y = 226,4151 + 62,5458x$	0,9999
Na	0-10-50-300-500	$y = 1769,4572 + 14,1546x$	0,9976
Ni	0-10-50-100-200	$y = 4,2178 + 4,8217x$	0,9997
Zn	0-10-50-100-200	$y = 59,4177 + 7,3305x$	0,9998

Fonte: Autor (2019).

Após essa etapa, foi escolhido o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de cada elemento para a determinação dos metais. Para isso foram observados os  $\lambda$  com melhor sensibilidade e intensidade de sinal e menores interferências espectrais. Os comprimentos de onda escolhidos e seus respectivos limites de detecção e quantificação podem ser observados na tabela 6.

**Tabela 6.** Comprimentos de onda utilizados na determinação dos metais pelo ICP-OES e respectivos limites de detecção e quantificação.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Al	396,153	6,29	20,97
Ba	455,403	0,08	0,28
Ca	183,801	4,24	14,22
Cr	267,716	0,39	1,30
Cu	213,598	0,51	1,71
Fe	238,204	0,30	1,03
K	769,896	0,90	3,00
Mg	280,270	0,53	1,79
Mn	257,610	0,07	0,24
Na	589,592	2,42	8,09
Ni	231,604	0,39	1,30
Zn	202,548	1,66	5,52

Fonte: Autor (2019).

A concentração final dos metais encontrados no MP<sub>2,5</sub> foi calculada a partir das equações 1 e 2, propostas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), denominado *Compendium Method IO-3.4*, e a equação 3, proposta pela NBR 9547/1997 da ABNT, sendo que as fórmulas e termos matemáticos utilizados nesses cálculos foram adaptados para melhor compreensão e uso das equações.

A equação 1 foi utilizada para determinar a concentração final de cada metal encontrado no MP (EPA, 1999):

$$C = \frac{C_{\text{metal}} * f_c - (F_m)}{\text{Var}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que:

C = concentração total do metal no MP, ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ );

$C_{metal}$  = concentração do metal no extrato obtida no ICP, ( $\mu\text{g/mL}$ );

$f_c$  = fator de conversão, (mL);

$F_m$  = concentração média de filtros em branco, ( $\mu\text{g}$ ); e

$Var$  = volume de ar amostrado ( $\text{m}^3$ ).

Sendo que o fator de conversão foi obtido por meio da equação 2 (EPA, 1999):

$$f_c = \frac{A_t * Vol}{A_d} \quad \text{Eq. (2)}$$

No qual:

$f_c$  = fator de conversão, (mL);

$A_t$  = área total de coleta do filtro, ( $\text{cm}^2$ );

$Vol$  = volume do balão volumétrico em que a amostra foi avolumada, (mL);

$A_d$  = área do filtro submetida à digestão, ( $\text{cm}^2$ ).

E o volume de ar amostrado foi calculado de acordo com a equação 3, proposta pela NBR 9547/1997 da ABNT.

$$Var = Q * t \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que:

$Var$  = volume de ar amostrado, ( $\text{m}^3$ );

$Q$  = fluxo de vazão, ( $\text{m}^3/\text{min}$ ); e

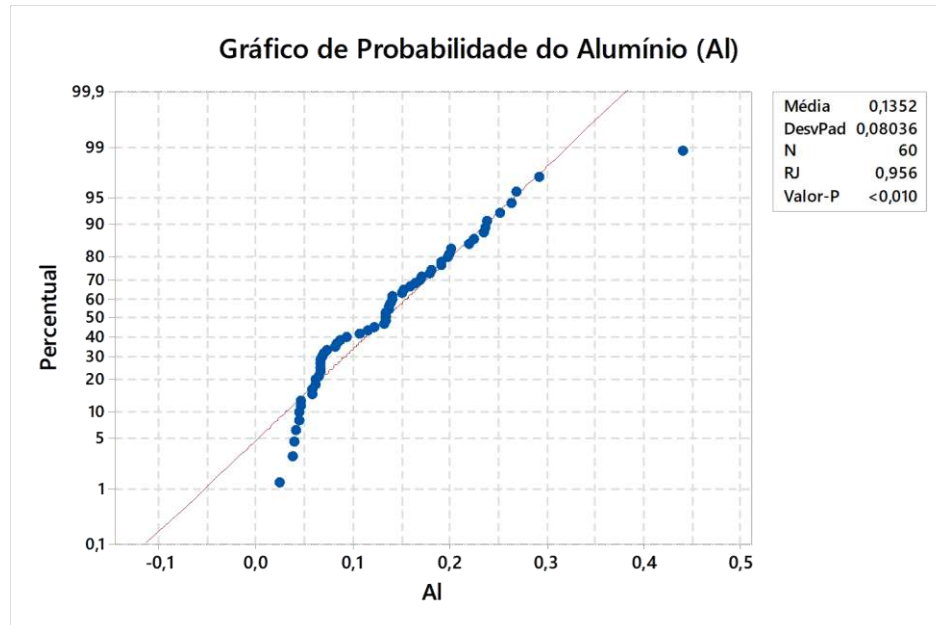
$t$  = tempo de amostragem, (min).

## 4.4 Análises Estatísticas

### 4.4.1 Teste de normalidade Shapiro-Wilk

Com a finalidade de avaliar a normalidade dos dados das concentrações de metais no  $MP_{2,5}$ , foi aplicado o teste de normalidade Shapiro-Wilk, um dos teste mais eficiente para a verificação do comportamento dos dados, pois tem confiabilidade de 95% e pode ser utilizado para todos os tipos de distribuição e tamanho de valores. A um nível de significância de 5%, é aceito a hipótese nula de normalidade dos dados para um p-valor maior do que 0,05 (RAZALI e WAH, 2011).

A figura 6 mostra o gráfico de probabilidade do alumínio.



**Figura 7.** Gráfico de probabilidade do alumínio (Al).  
Fonte: Autor (2019).

Ao observar a figura 6, nota-se que alguns pontos dos dados ficaram relativamente próximos à linha de distribuição normal ajustada, mas tiveram vários pontos que ficaram distantes. O valor de p foi menor do que o nível de significância de 0,05. Nesse caso, a hipótese nula é de que os dados não seguem uma distribuição normal. Esse teste também foi aplicado para os demais elementos metálicos presentes no MP<sub>2,5</sub>, que também não apresentam uma distribuição normal, obtendo um p-valor abaixo de 0,05, sendo, portanto, dados não paramétricos com alta variabilidade e distribuições assimétricas.

#### 4.4.2 Estatística Descritiva

Para a melhor compreensão dos resultados das concentrações dos metais no MP<sub>2,5</sub> foi realizada uma estatística descritiva de cada elemento identificado, contendo a concentração média, desvio padrão, mínima, mediana e máxima do conjunto de dados das amostras. E para avaliar o comportamento sazonal das concentrações dos elementos metálicos e a influência de elementos meteorológicos, foram utilizadas as médias mensais de concentração de cada elemento e as médias mensais dos elementos meteorológicos analisados para o período de estudo.

#### 4.4.3 Correlação de Spearman ( $\rho$ )

Para medir o grau de dependência entre os metais foi aplicada a correlação de Spearman ( $\rho$ ). O coeficiente  $\rho$  de Spearman varia entre -1 e 1, quanto maior for o valor absoluto do coeficiente, mais forte é a relação entre as variáveis. Se ambas as variáveis tendem a aumentar ou diminuir em conjunto, o coeficiente é positivo. Já o coeficiente com sinal negativo significa que as variáveis variam em sentidos opostos. Coeficientes de  $\rho$  de Spearman entre 0 e 0,3 são biologicamente desprezíveis; entre 0,31 e 0,5 são correlações fracas; entre 0,51 e 0,7 são moderadas; entre 0,71 e 0,9 são correlações fortes e maior que 0,9 são consideradas muito fortes (MIOT, 2018).

#### 4.4.4 Análise de Cluster

Para identificar as possíveis fontes de poluição de metais foi aplicada a Análise de Cluster (AC ou CA, do inglês *Cluster Analysis*). A CA é uma técnica multivariada utilizada para classificar um sistema de objetos em grupos ou clusters com base em suas similaridades ou dissimilaridades (distâncias). Sua principal finalidade é determinar um agrupamento ideal para variáveis com observações semelhantes e/ou aquelas que são diferentes de outros grupos, permitindo uma organização sistemática das variáveis. De modo geral, os resultados dessa técnica são apresentados em um dendograma (YUSU e ALKARKHI, 2011).

#### 4.4.5 Fator de Enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) é outro método utilizado para identificar se os metais presentes na atmosfera são originados por processos naturais e/ou por atividades antropogênicas (ELHADI et al., 2018). Para determinar o FE dos metais analisados, foi utilizado a Equação 4:

$$FE_x = \frac{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{MP}}{\left(\frac{C_x}{C_r}\right)_{Crosta}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que:

FE<sub>x</sub> = fator de enriquecimento do elemento;

C<sub>x</sub> = concentração do elemento que se busca saber o enriquecimento;

C<sub>r</sub> = concentração do elemento de referência.

Os índices MP e Crosta se referem aos valores médios das concentrações dos elementos no material particulado e na crosta terrestre. A avaliação da contribuição de fontes relativas à crosta terrestre e antropogênicas foram realizadas a partir de um elemento de referência. Geralmente, os metais alumínio (Al) e ferro (Fe) são os elementos mais utilizados como referência para essa avaliação (ELHADI et al., 2018). Os valores de referência foram obtidos de Mason (1917). Para esse estudo foi utilizado o Al como referência por ser o elemento mais abundante da crosta e por ter apresentado menores concentrações em comparação ao Fe.

Os FE que estiverem próximos a 1 indicam que o solo foi a principal fonte para a concentração do metal no MP, os valores maiores que 5 e menores que 10 podem ser considerados enriquecidos e relacionados a fontes além do solo local, enquanto valores acima de 10 indicam o enriquecimento predominante de fontes antropogênicas em relação ao solo (ELHADI et al., 2018).

#### **4.6 Variáveis Meteorológicas**

O efeito dos elementos meteorológicas como umidade relativa, precipitação, velocidade e direção do vento também devem ser analisados, haja vista que esses elementos podem exercer influência na variabilidade das concentrações de poluentes atmosféricos, bem como favorecer a remoção, dispersão e transporte desses poluentes, geralmente, concentrações maiores são observadas em condições atmosféricas estáveis (BRUM, 2010).

Os elementos meteorológicos utilizados nesse trabalho foram precipitação, umidade relativa do ar, velocidade e direção dos ventos, pois são variáveis que atuam diretamente na concentração de poluentes atmosféricos de uma determinada região. De acordo com Monte, Albuquerque e Reisen (2016), quando a região apresenta uma umidade relativa baixa e redução da velocidade do vento os níveis de concentração de poluentes tendem a aumentar, pois dificulta a remoção dos poluentes e sua dispersão para outros locais. Já a ocorrência de precipitação pluviométrica, o aumento da velocidade do vento e umidade relativa elevada pode reduzir essas concentrações, pois ajudam na dispersão e na remoção (seca ou úmida) desses poluentes da atmosfera.

As informações meteorológicas do período de amostragem foram obtidas na estação meteorológica do projeto Rede de Mudanças Climáticas da Amazônia (REMCLAM-FINEP), localizada na Escola Superior de Tecnologia da Universidade

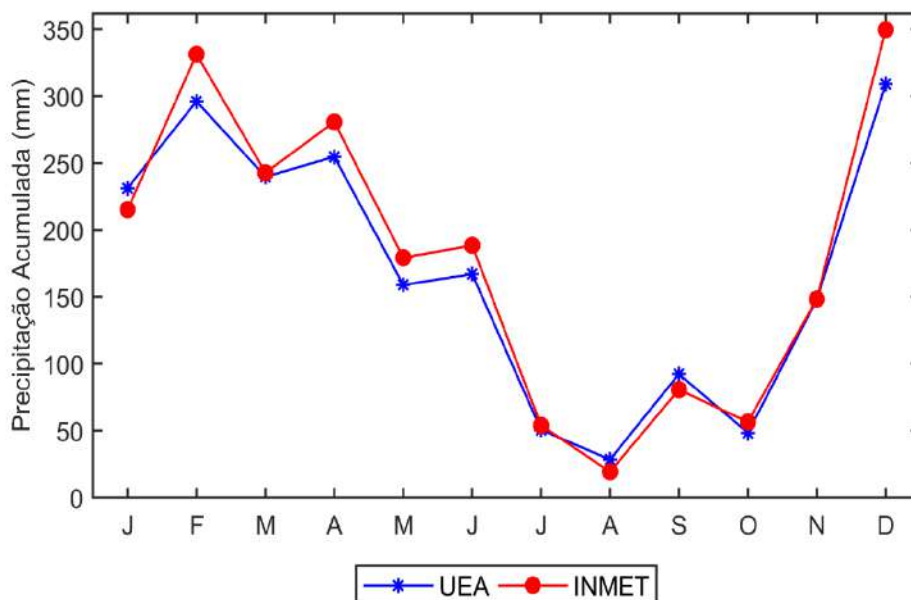


do Estado do Amazonas (EST/UEA). Além dos dados da estação meteorológica da EST, também foram utilizados os dados do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET para comparação (INMET, 2018).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Variáveis Meteorológicas

Uma das principais variáveis que pode influenciar na concentração de poluentes no ar é a precipitação, pois ela atua como agente de autodepuração da atmosfera, principalmente em relação aos particulados e aos gases solúveis em água (SANTOS et al., 2019). A figura 7 apresenta os acumulados mensais de precipitação para as estações da UEA e do INMET, para o período de janeiro a dezembro de 2018, na cidade de Manaus.

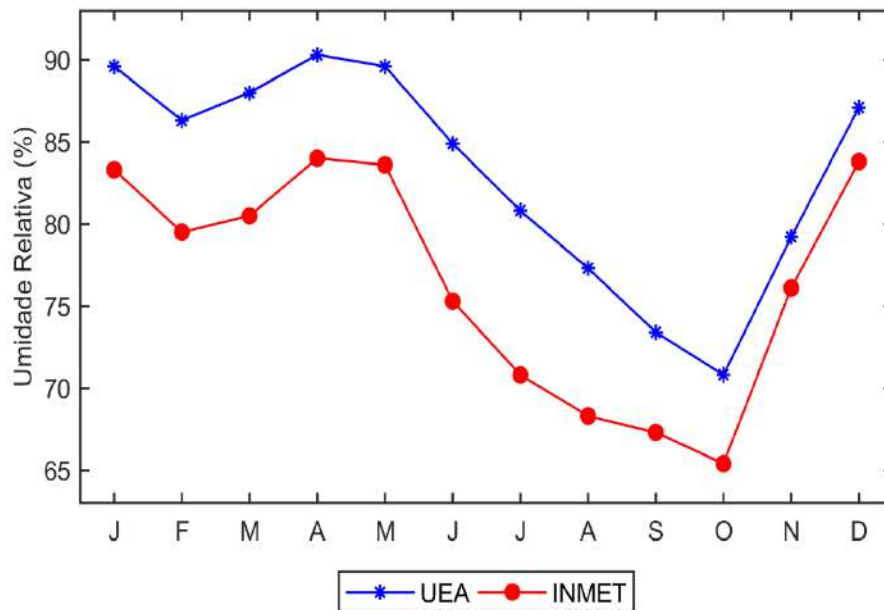


**Figura 7.** Ciclo anual da precipitação acumulada de Manaus no ano de 2018.  
Fonte: Autor (2019).

Observa-se que nas duas estações (UEA e INMET) a precipitação seguiu o mesmo comportamento ao longo de 2018, com uma sazonalidade bem definida, apresentando maiores valores de precipitação no período chuvoso (janeiro a abril) e menores valores no período seco (julho a outubro), os demais meses são períodos de transição, que é a mudança de um período para o outro. A precipitação anual acumulada foi de aproximadamente 2.026 mm, sendo agosto o mês mais seco, com apenas 28,6 mm, e dezembro, o mês mais chuvoso, com média de 309 mm. Estas variações sazonais que ocorrem nesta região estão associadas aos sistemas meteorológicos de pequena escala, como os movimentos convectivos, e de grande escala, como a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que atuam na Amazônia (FISCH, MARENGO e NOBRE, 2006; SILVA JUNIOR, et al., 2013).

Comparando os dados de precipitação das Normais Climatológicas do Brasil de 1981-2010 (DINIZ, RAMOS e REBELLO, 2018) com os dados pluviométricos coletados durante o período de estudo na cidade de Manaus, observou-se que os resultados seguem os mesmos padrões de sazonalidade.

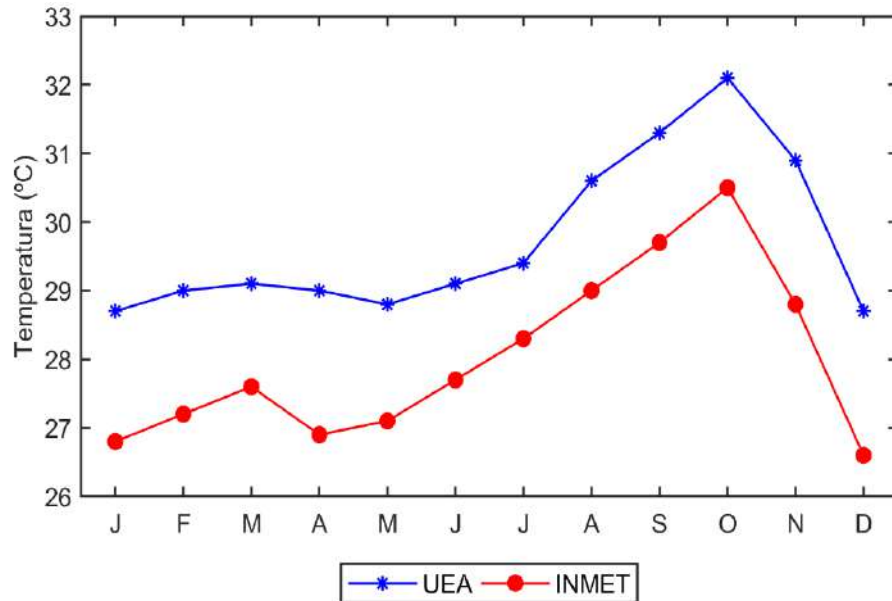
A umidade relativa do ar (UR) é outra variável que influencia a concentração de poluentes no ar, principalmente do material particulado, pois ela pode promover a agregação (nucleação) dessas partículas, já que elas podem atuar como núcleos de condensação de gotículas de água, aumentando o seu diâmetro e densidade, o que pode favorecer sua deposição úmida e remoção da atmosfera (SANTOS et al., 2019). A figura 8 apresenta as médias mensais da UR das estações automáticas da UEA e do INMET.



**Figura 8.** Ciclo anual da umidade relativa de Manaus no ano de 2018.  
Fonte: Autor (2019).

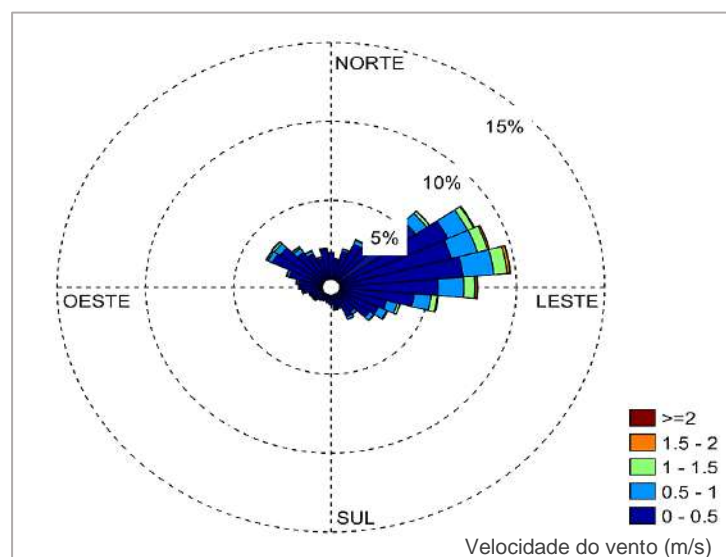
Nota-se que a umidade relativa do ar segue o mesmo comportamento nas duas estações meteorológicas, e similar ao da precipitação (Figura 6). Observa-se que os maiores valores de umidade relativa ocorrem no período chuvoso (janeiro a abril), haja vista que a UR é um dos fatores que favorecem a ocorrência de precipitação, e os menores valores são observados no período seco (julho a outubro). Essa variabilidade da umidade relativa pode estar associada à variação da temperatura do ar, já que na estação seca as temperaturas tendem a serem maiores do que no período chuvoso, e isso implica diretamente na diminuição ou aumento dos valores de umidade relativa do ar, principalmente em centros urbanos (COSTA

et al., 2013). E foi observado uma variação de até 3°C na temperatura média de Manaus no ano de 2018, entre as estações chuvosa e seca, como mostra a figura 9, com maiores temperaturas registradas no período seco.



**Figura 9.** Ciclo anual da temperatura de Manaus no ano de 2018.  
Fonte: Autor (2019).

A direção e velocidade do vento são elementos meteorológicas que possuem um papel importante para as condições climáticas de uma região e também podem favorecer a dispersão ou concentração de poluentes atmosféricos. A dispersão, por exemplo, está mais associada à direção dos ventos. Já a concentração está mais vinculada a velocidade dos ventos, que pode ter um efeito de diluição sobre as concentrações de poluentes (DORIGON e CARDOSO, 2015). A figura 10 apresenta a rosa dos ventos da estação meteorológica da UEA para o ano de 2018.



**Figura 10.** Rosa dos ventos da estação meteorológica da UEA.  
Fonte: Autor (2019).

Os dados permitem observar que a ocorrência de ventos tem contribuição de todos os quadrantes, mas a predominância são os ventos de leste e nordeste. Observa-se também que a velocidade média do vento da região foi relativamente baixa na maior parte do tempo, entre 0 e 0,5 m/s, e durante o ano teve uma variação de 0 a 2,0 m/s. Isso pode ser devido a estação está localizada em uma área com várias construções prediais, que atuam como uma barreira física para o vento favorecendo a diminuição de sua velocidade. No entanto, mesmo com todos os obstáculos no entorno da estação, os dados da rosa dos ventos estão consistentes com a climatologia da região.

Esses resultados foram similares aos encontrados por Barbosa (2014), que caracterizou a distribuição espaço-temporal da direção e velocidade do vento em vários locais da cidade de Manaus, incluindo a EST/UEA. Os resultados mostraram que as intensidades do vento mais frequentes, registradas pelas estações automáticas, foram ventos abaixo de 0,5 m/s, e que a predominância de direção do vento foi de nordeste e leste.

## 5.2 Concentração de metais no MP<sub>2,5</sub>

As análises químicas realizadas mostram que as concentrações dos elementos metálicos no MP<sub>2,5</sub> variaram durante o período de estudo. A tabela 7 apresenta a estatística descritiva do conjunto de dados das concentrações de metais presentes no MP<sub>2,5</sub>, da estação de amostragem da EST/UEA para o ano de 2018.

**Tabela 7.** Estatística descritiva das concentrações de metais presentes no MP<sub>2,5</sub> no ano de 2018.

Elemento	Média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mínima ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Mediana ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máxima ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
Al	0,14	0,08	0,02	0,13	0,44
Ba	0,005	0,004	0,001	0,004	0,028
Ca	0,35	0,26	0,01	0,29	1,11
Cr	0,15	0,21	0,01	0,04	0,95
Cu	0,03	0,01	0,01	0,02	0,05
Fe	1,26	1,06	0,34	0,39	6,61
K	0,03	0,02	0,01	0,02	0,09
Mg	0,03	0,05	0,01	0,02	0,36
Mn	0,02	0,06	0,01	0,003	0,40
Na	0,08	0,05	0,01	0,06	0,25
Ni	0,006	0,011	0,001	0,001	0,075
Zn	0,05	0,02	0,02	0,04	0,11

Fonte: Autor (2020).

Ao analisarmos a tabela 7, nota-se que o ferro (Fe) foi o elemento metálico que apresentou a maior média anual de concentração de  $1,26 \mu\text{g m}^{-3}$ , com valor máximo e mínimo de  $0,34$  e  $6,61 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Sabe-se que o Fe é um dos elementos essenciais para o organismo humano, mas em altas concentrações pode se tornar prejudicial (FERREIRA e WERMELINGER, 2013).

Levando em consideração o local de amostragem, as concentrações de Fe podem ser majoritariamente originadas pelo tráfego veicular, por meio dos desgastes de freios e gases de escapamento, assim como de emissões industriais. De acordo com o trabalho realizado por Silva et al. (2010), o Fe está entre os elementos metálicos de maior concentração nos gases de escape de veículos a gasolina testados. Além disso, as concentrações de Fe podem ter ido contribuição natural, já que a maior parte dos solos de Manaus são formados por latossolo amarelo, que de acordo com Maia (2010) são formados por altos teores de óxidos de alumínio e ferro.

O bário (Ba) foi o elemento com menor concentração, com média anual de  $0,005 \mu\text{g m}^{-3}$ . O bário não é um elemento essencial ao nosso organismo, portanto, a exposição da população a esse elemento, mesmo em pequenas quantidades, pode ser prejudicial a sua saúde, sua concentração na atmosfera geralmente é menor que  $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$  (CETESB, 2012). De acordo com Pant e Harrison (2013), o metal é originado das emissões dos escapamentos de veículos (combustão de gasolina e diesel), desgastes de freios, emissões industriais e incineração de resíduos.

Um estudo realizado por ELHADI et al. (2018) caracterizou o material particulado do Vale de Klang, localizado na Malásia, também identificou esses dois elementos. No entanto, nesse estudo, o Ba foi o elemento com maior média de concentração  $729,29 \text{ ng m}^{-3}$  ( $0,729 \mu\text{g m}^{-3}$ ) e o Fe foi o segundo elemento com maior média  $629,11 \text{ ng m}^{-3}$  ( $0,629 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Os autores afirmaram que as principais fontes para esses metais foram o tráfego veicular e as indústrias localizadas próximas ao local de amostragem.

Outros metais com características toxicológicas, como o cromo (Cr), alumínio (Al) e níquel (Ni), também foram analisados nessa pesquisa e, suas concentrações médias foram de  $0,15$ ;  $0,14$  e  $0,006 \mu\text{g m}^{-3}$  (Tabela 7), respectivamente. O Cr é um dos metais pesados que podem ocasionar consequências adversas para a saúde da população por ser um elemento altamente reativo, suas fontes são majoritariamente antropogênicas como emissões industriais (produção de ligas metálicas, estruturas

de construção civil e refino de minério) e da queima de combustíveis fósseis (CETESB, 2012). No material particulado, o Cr pode ser encontrado na forma de óxidos e sais solúveis, e essas formas solúveis de cromo podem produzir sérios efeitos à saúde humana (RADULESCU et al., 2015).

As concentrações de Cr podem ser oriundas do tráfego veicular próximo ao local de amostragem. O Cr é um dos metais que possui limite de concentração estabelecido pela OMS, e nessa pesquisa sua concentração média anual foi de  $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$ , ultrapassando o limite estabelecido pela OMS que é de  $0,11 \mu\text{g m}^{-3}$  (Tabela 1), sugerindo um risco à saúde da população da cidade de Manaus, com base na referência da OMS.

O Al ocorre naturalmente no ambiente e está mais presentes nos solos, ecossistemas aquáticos e em alguns alimentos. Em altas concentrações, o Al pode ser se tornar um metal altamente tóxico e ocasionar consequências aos seres vivos. Em áreas urbanas, sua concentração na atmosfera pode ter como principal origem as atividades antropogênicas, como, os escapamentos dos veículos, e ressuspensão de poeiras (CETESB, 2012). No caso do local de amostragem, a concentração média anual de Al foi  $0,14 \mu\text{g m}^{-3}$  (Tabela 07) e pode estar relacionada às emissões veiculares, pois o Al está entre os elementos metálicos de maior concentração nos gases de escape de veículos a gasolina testados, assim como o Fe (SILVA et al., 2010). Além disso, suas concentrações também podem ter tido contribuição da ressuspensão de poeira do solo, já que o solo de Manaus é rico em óxido de alumínio (MAIA, 2012).

O Ni também é um metal com características tóxicas aos organismos vivos. Sua concentração no ar, solo e água são relativamente baixas. Em relação ao ar, o Ni é emitido, principalmente, por fontes antropogênicas, e sua concentração e transporte podem ser influenciados pelas condições meteorológicas do ambiente (CETESB, 2012). As formas de emissão de Ni emitida para a atmosfera varia de acordo com o tipo de fonte, mas de forma geral, são em formas de sais, incluindo óxidos de níquel, sulfato de níquel, silicato de níquel, sulfeto de níquel e cloreto de níquel (RADULESCU et al., 2015). A concentração anual média do níquel para o local analisado foi de  $0,006 \mu\text{g m}^{-3}$ , e assim como os demais elementos pode ser proveniente majoritariamente do tráfego veicular. Sua concentração está abaixo do limite estabelecido pela União Europeia que é de  $0,02 \mu\text{g m}^{-3}$  (Tabela 1).

Os níveis de concentração de Cr, Al e Ni encontrados nesse estudo foram inferiores aos encontrados por Cakmak et al. (2014) em um estudo que analisaram os metais presentes no MP<sub>2,5</sub> no Canadá e relacionaram esses elementos com alterações agudas nas funções cardiovasculares e respiratórias. As concentrações obtidas no estudo para Cr, Al e Ni foram 0,56; 0,83 e 0,95  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. E as principais fontes poluidoras foram tráfego veicular e indústrias próximas aos locais avaliados.

Os elementos cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn) também foram avaliados na presente pesquisa, e assim como o Fe, eles também são essenciais aos organismos vivos em pequenas quantidades, mas em grandes quantidades tornam-se tóxicos, e podem desencadear consequências adversas para a saúde da população (FERREIRA e WERMELINGER, 2013). Observa-se na tabela 7 que as concentrações médias de Cu, Mn e Zn para o ano analisado foram 0,03; 0,02 e 0,05  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente.

Na atmosfera, o Cu geralmente é encontrado na forma de óxidos, sulfatos e carbonatos, sendo emitidos naturalmente por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas, e por atividades antropogênicas como, queima de carvão como fonte de energia, mineração, incineração de resíduos municipais, queima de combustíveis fósseis e desgaste de pneus dos veículos (CETESB, 2012). No caso desse estudo, as concentrações de Cu podem ser de origem antropogênica, principalmente pelas emissões exaustivas e não exaustivas de veículos automotores.

Em relação à concentração de Mn, pode ser ocasionada por partículas ligadas a erosão do solo (transportadas pelos ventos), emissões industriais, assim como da combustão de gasolina (CETESB, 2012). Em Manaus, o Mn é encontrado no solo em teores muito baixos, aproximadamente entre 0,02  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (IPEAN, 1969). Avaliando o local de amostragem da presente pesquisa, as concentrações de manganês podem ter sido originadas de fontes ligadas ao tráfego veicular. A concentração média de 0,02  $\mu\text{g m}^{-3}$  encontrada para o Mn está abaixo do limite estabelecido pela OMS que é de 0,15  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Tabela 1).

Quanto ao Zn, geralmente sua concentração na atmosfera pode ser causada por emissões biogênicas naturais e por fontes antropogênicas como, mineração, queimadas, queima de combustíveis fósseis e uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco. O nível de Zn no ar em áreas urbanas é relativamente baixo, e pode variar entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  (CETESB, 2012). Nesse estudo a média anual de



concentração do Zn foi de  $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ , e acredita-se que a mesma se originou de veículos automotores e/ou de queimadas.

Os valores determinados nessa pesquisa para os elementos Mn e Zn, foram semelhantes aos encontrados em um estudo realizado por Elhadi et al. (2017), e a concentração do cobre foi inferior. O trabalho determinou os metais no material particulado e suas possíveis fontes em uma área de grande tráfego na Malásia. Entre as principais fontes de metais, eles identificaram as emissões de escape dos veículos e desgastes de freios.

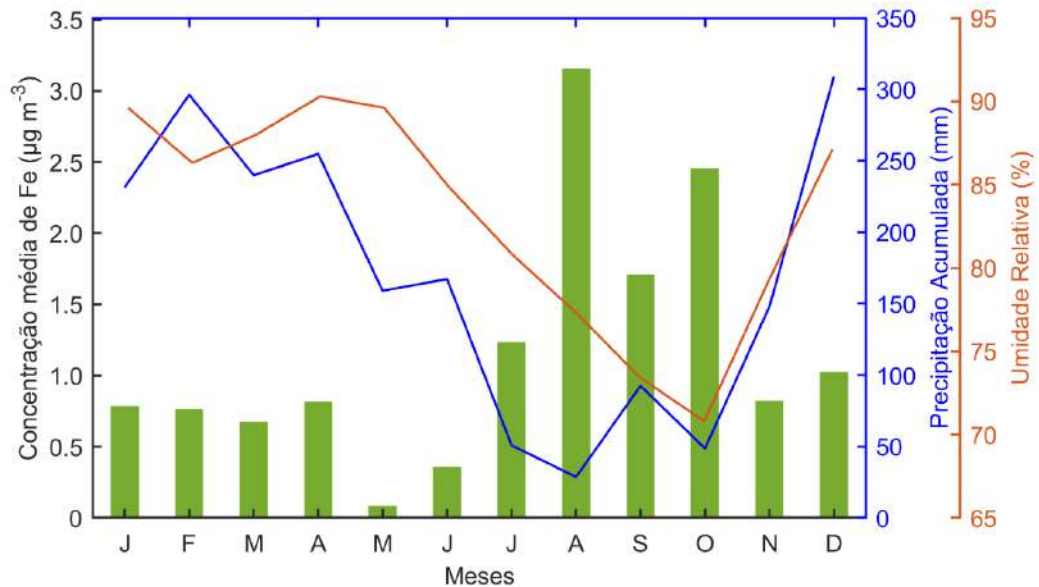
Também é possível observar na tabela 7, as concentrações dos elementos cálcio (Ca), sódio (Na), magnésio (Mg) e potássio (K), sendo que suas concentrações médias foram  $0,35$ ;  $0,08$ ;  $0,03$  e  $0,03 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Assim como outros metais, esses elementos também fazem parte da nutrição humana, além de serem elementos essenciais às plantas. Em relação as fontes de emissão, o Ca, Na, Mg e K são predominantemente de origem natural, mas também podem ser originados de lubrificantes e aditivos utilizados em veículos automotores e pela queima de biomassa (ELHADI et al, 2018).

Em relação ao solo de Manaus, os elementos Ca, Na, K e Mg são encontrados em baixos teores podendo variar de  $0,01$  a  $0,40 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (IPEAN, 1969). Dessa forma, avaliando o local de amostragem, as concentrações desses metais no local de amostragem podem estar ligadas principalmente ao tráfego veicular e queimadas na região.

### **5.3 Comportamento sazonal das concentrações de metais e a relação com os elementos meteorológicos**

Para avaliar o comportamento sazonal dos metais e a relação com os elementos meteorológicos analisados, foram utilizadas as médias mensais das concentrações dos elementos metálicos em relação as médias mensais da precipitação e umidade relativa do ar. Os gráficos a seguir apresentam as concentrações dos elementos analisados durante o ano de 2018.

A figura 11 apresenta o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Fe no  $\text{MP}_{2,5}$ , para o ano de 2018 em Manaus.

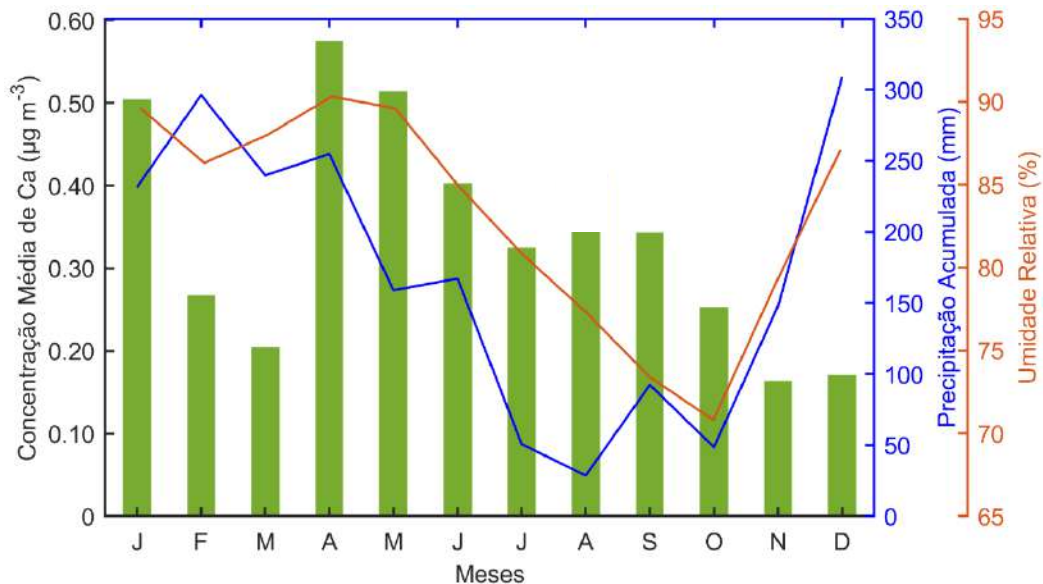


**Figura 11.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Fe (barras), para o ano de 2018 em Manaus. Fonte: Autor (2019).

Observa-se na figura 11 que as maiores concentrações de Fe ocorrem no período seco (junho a outubro). Esse fato pode estar relacionado aos baixos valores de precipitação e umidade relativa apresentados na estação seca, o que pode favorecer o aumento das concentrações de poluentes no ar (MONTE, ALBUQUERQUE e REISEN, 2016). Vale ressaltar que agosto foi o mês com maior concentração, aproximadamente  $3,15 \mu\text{g m}^{-1}$ , e também foi o mês que se observou o menor valor de precipitação do ano (28,6 mm).

Nos meses de novembro e dezembro, período de transição da estação seca para a chuvosa, as concentrações de ferro começam a diminuir, enquanto a precipitação e a umidade relativa começam a aumentar, o que ajuda na remoção desse elemento da atmosfera. Isso pode ser reafirmado na estação chuvosa (janeiro a abril), em que se percebe que os valores das concentrações são menores, quando comparados com o período seco, devido esses meses terem maiores valores de precipitação e umidade. Além disso, os meses de maio e junho (período de transição) foram os que tiveram as menores concentrações,  $0,07$  e  $0,35 \mu\text{g m}^{-1}$ , respectivamente.

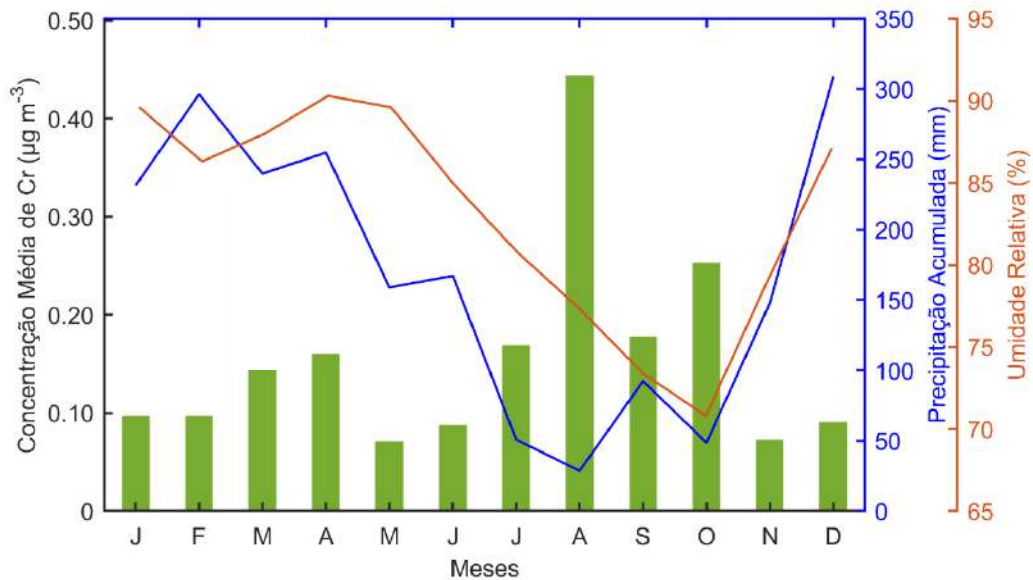
A figura 12 mostra o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Ca no  $\text{MP}_{2,5}$ , para o ano de 2018 em Manaus.



**Figura 12.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Ca (barras), para o ano de 2018 em Manaus. Fonte: Autor (2019).

Observa-se que as concentrações de cálcio são maiores nos meses de janeiro (início da estação chuvosa), abril (final da estação chuvosa), maio e junho (período de transição). Um fato observado foi que nesses meses a precipitação e umidade relativa possuem índices maiores, o que facilitaria a remoção desse elemento da atmosfera, o que não ocorreu no caso do Ca. Como o Ca apresenta boa solubilidade em água (BRADY, RUSSEL e HOLM, 2000), e os dias analisados dos meses de janeiro, abril e maio tiveram pouca precipitação, em comparação aos outros dias, isso pode ter influenciado no aumento das concentrações desse elemento. No período seco (julho a outubro), a precipitação e umidade estão mais baixas, e as concentrações de Ca nesse período também estão menores. Os meses com menores concentrações são novembro e dezembro, que são meses de transição da estação seca para a chuvosa.

A figura 13 apresenta o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Cr no  $\text{MP}_{2,5}$ , para o ano de 2018 em Manaus.

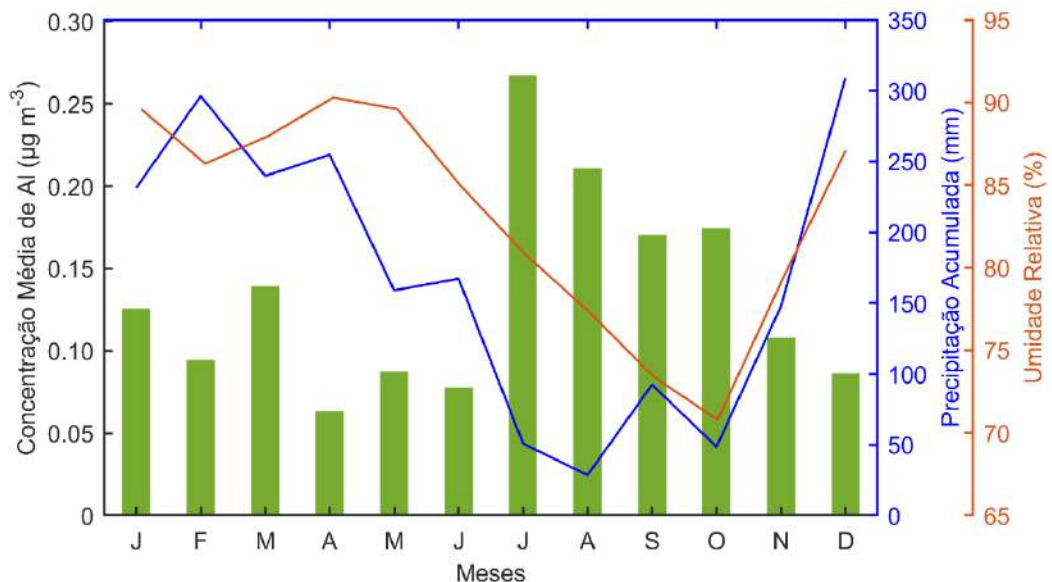


**Figura 13.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Cr (barras), para o ano de 2018 em Manaus.  
Fonte: Autor (2019).

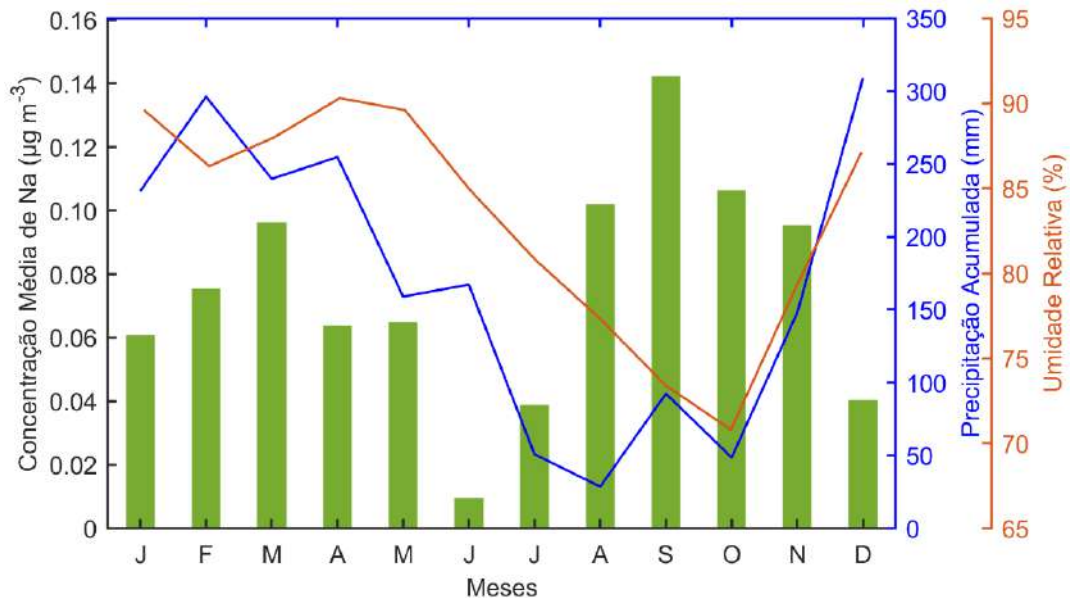
Nota-se que as maiores concentrações de Cr ocorrem nos meses de junho a outubro (estação seca), as intermediárias na estação chuvosa (janeiro a abril) e as menores concentrações nos meses considerados de transição.

Ao comparar o período chuvoso com o período seco, percebe-se que as concentrações são maiores no período seco, em que a precipitação e umidade relativa estão menores favorecendo a permanência do metal na atmosfera, e menores na estação chuvosa, em que os valores desses elementos meteorológicos dessas variáveis estão maiores favorecendo a remoção do poluente do ar.

As figuras 14 e 15 mostram o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Al e Na no  $\text{MP}_{2,5}$ , respectivamente, para o ano de 2018 em Manaus.



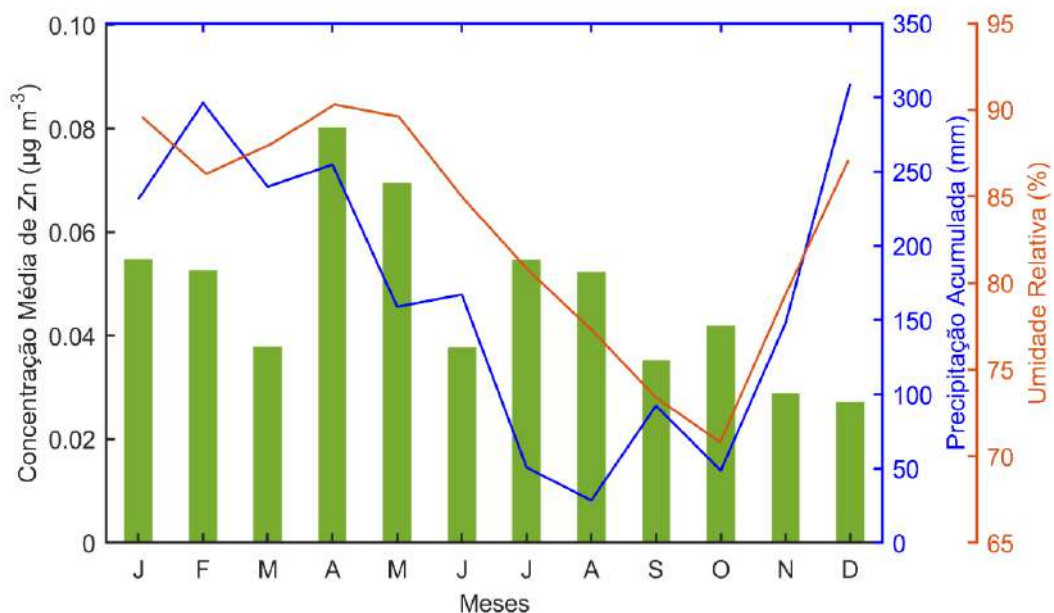
**Figura 14.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Al (barras), para o ano de 2018 em Manaus.  
Fonte: Autor (2019).



**Figura 15.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Na (barras), para o ano de 2018 em Manaus. Fonte: Autor (2019).

O comportamento sazonal das concentrações de Al (Figura 14) e Na (Figura 15) foram bem semelhantes ao do Fe e Cr, com maiores concentrações no período seco (junho a outubro) em comparação com a estação chuvosa (janeiro a abril). Relacionando esses resultados com os elementos meteorológicos, nota-se que quando a precipitação e a umidade relativa estão menores as concentrações de Al e Na estão maiores, pois favorece a permanência do poluente no ar, e quando as variáveis estão com valores maiores, as concentrações diminuem, já que o aumento de precipitação ajuda na remoção do poluente da atmosfera.

A figura 16 mostra o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Zn no  $\text{MP}_{2,5}$ , para o ano de 2018 em Manaus.

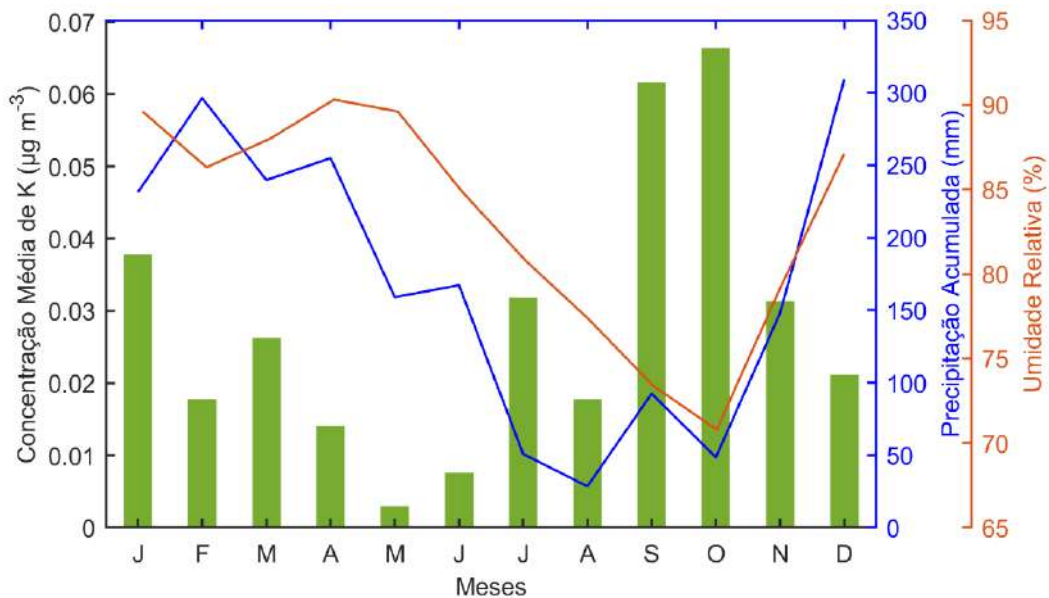


**Figura 16.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Zn (barras), para o ano de 2018 em Manaus. Fonte: Autor (2019).

Observa-se na figura 16 que o elemento Zn apresentou concentrações maiores nos meses de abril (final da estação chuvosa) e maio (início da transição da estação chuvosa para a seca), e menores concentrações nos meses de novembro e dezembro, também meses de transição, da estação seca para a chuvosa. Em relação a sazonalidade (período seco e chuvoso), percebe-se que o comportamento do Zn foi bem semelhante, exceto para os meses de abril e maio que tiveram maiores concentrações.

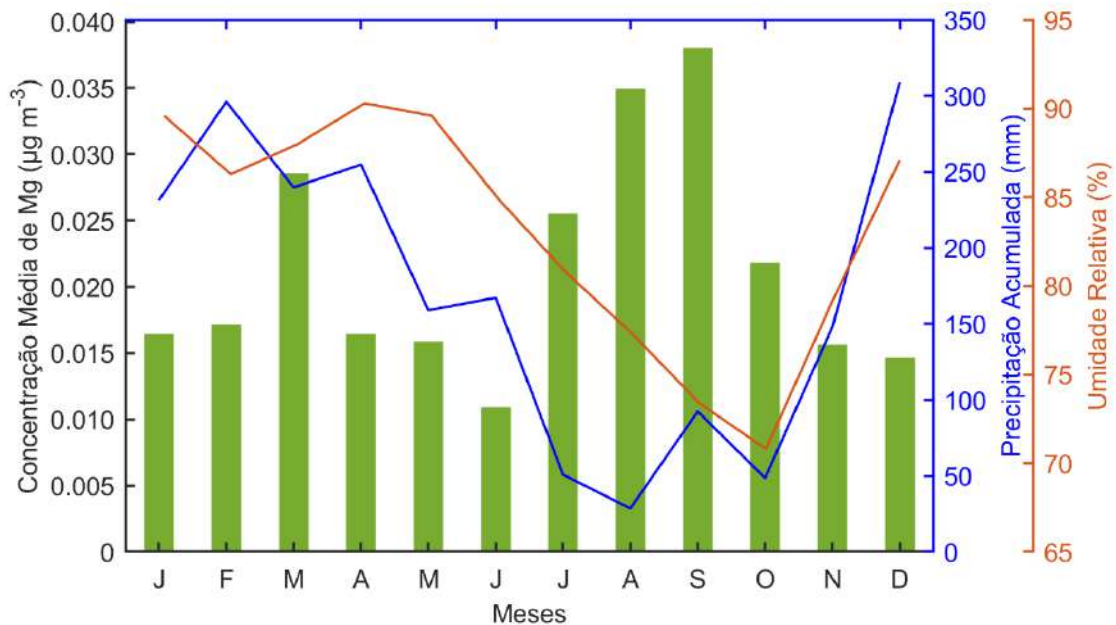
O Zn também possui uma boa solubilidade aquosa (BRADY, RUSSEL e HOLUM, 2000). Essa solubilidade e a baixa precipitação ocorrida nos dias analisados, dos meses de abril e maio, são condições que podem ter contribuído para o aumento da concentração desse elemento metálico na atmosfera nesses meses. Além disso, outros fatores podem ter cooperado para esses resultados, como, reações químicas, intensidade do tráfego veicular, etc.

As figuras 17 e 18 apresentam o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de K e Mg no MP<sub>2,5</sub>, respectivamente, para o ano de 2018 em Manaus.



**Figura 17.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de K (barras), para o ano de 2018 em Manaus.  
Fonte: Autor (2019).





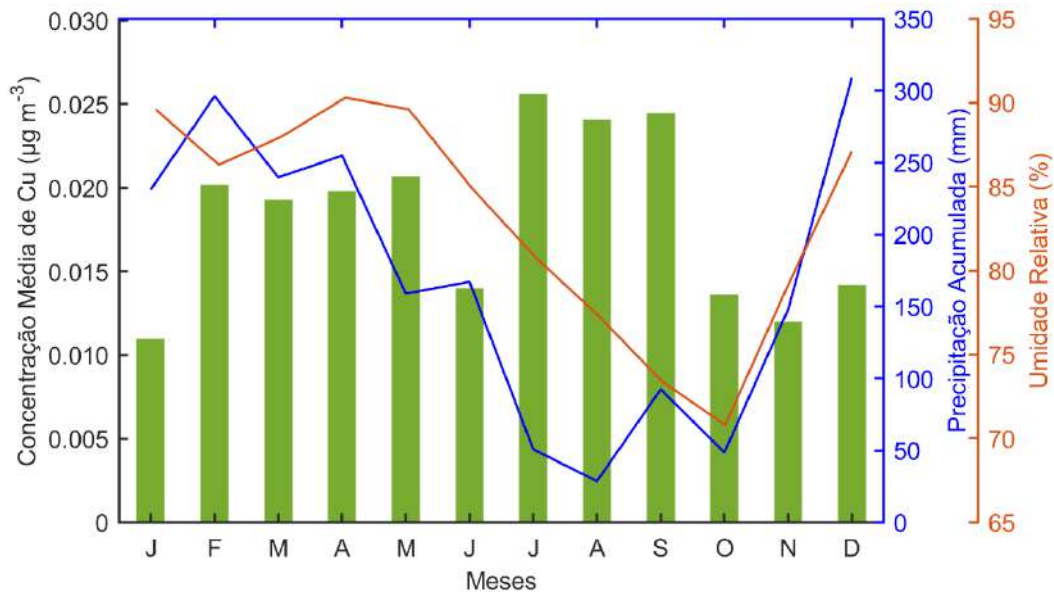
**Figura 18.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Mg (barras), para o ano de 2018 em Manaus.  
Fonte: Autor (2019).

A figura 17 apresenta o comportamento sazonal do potássio. De maneira geral, observa-se que as maiores concentrações de K são no período seco, principalmente nos meses de setembro e outubro, e as menores concentrações em maio e junho (período de transição). Em relação a estação chuvosa, percebe-se que as concentrações são menores quando comparadas com a estação seca.

A figura 18 mostra a sazonalidade das concentrações de magnésio. Percebe-se que as maiores concentrações de Mg foram obtidas no período seco (julho a outubro), e as menores concentrações na estação chuvosa, exceto para o mês de março, que teve uma concentração maior, em comparação os demais meses da estação. Essa exceção pode estar relacionada à intervalos no mês sem precipitação e a outros fatores como, intensidade do tráfego veicular, reações químicas e poluentes transportados de outros locais.

Com relação à influência dos elementos meteorológicas nas concentrações do K e Mg, apesar da exceção observada, a maioria dos meses em que teve maiores valores de precipitação e umidade relativa, as concentrações foram menores, pois essas variáveis ajudam na remoção de poluentes atmosféricos do ar, e quando se tem menos chuva favorece o aumento da concentração desses poluentes.

A figura 19 apresenta o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Cu no MP<sub>2,5</sub>, para o ano de 2018 em Manaus.



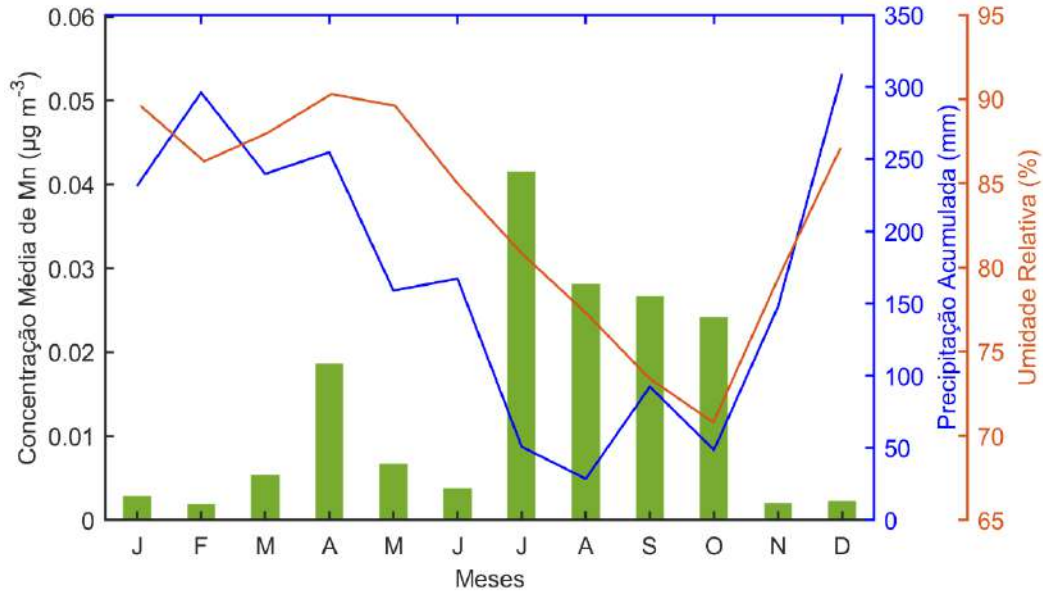
**Figura 19.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Cu (barras), para o ano de 2018 em Manaus. Fonte: Autor (2019).

Observa-se que o cobre apresenta maiores concentrações no período seco (junho, agosto e setembro). As menores concentrações ocorrem no final da estação seca (outubro), nos meses de transição (novembro e dezembro) e início da estação chuvosa (janeiro).

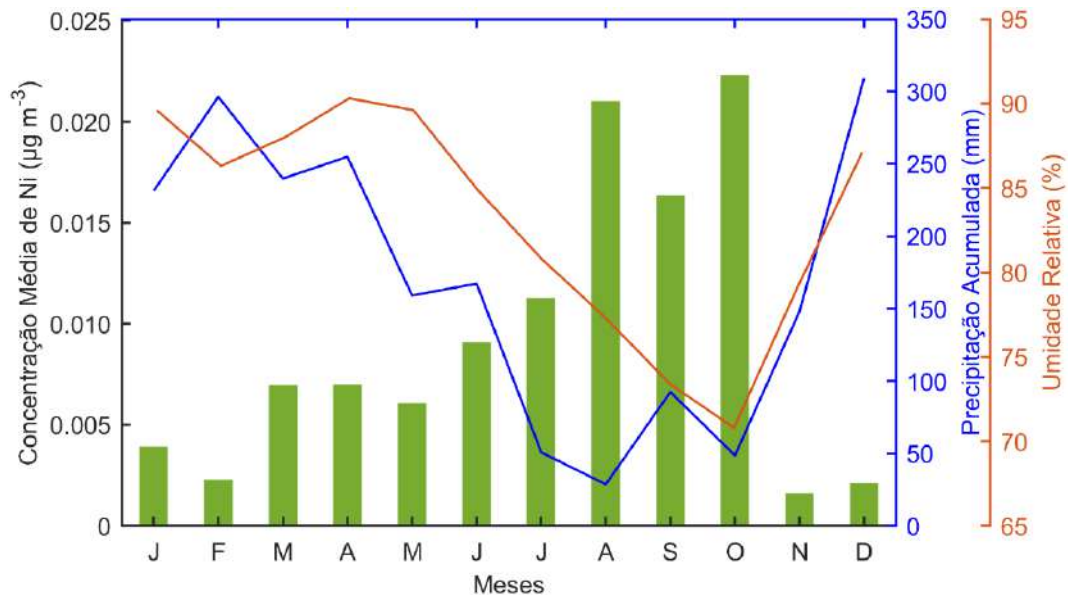
Com relação a influência dos elementos meteorológicos associadas na concentração do cobre, de forma geral, observa-se que as concentrações são maiores na estação seca, em que a precipitação e a umidade relativa apresentam menores valores, favorecendo a permanência do elemento no ar. No período chuvoso as concentrações são menores, pois a precipitação e umidade estão com valores maiores, o que facilita a remoção do Cu da atmosfera.

As figuras 20 e 21 mostram o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Mn e Ni no MP<sub>2,5</sub>, respectivamente, para o ano de 2018 em Manaus.





**Figura 20.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Mn (barras), para o ano de 2018 em Manaus. Fonte: Autor (2019).

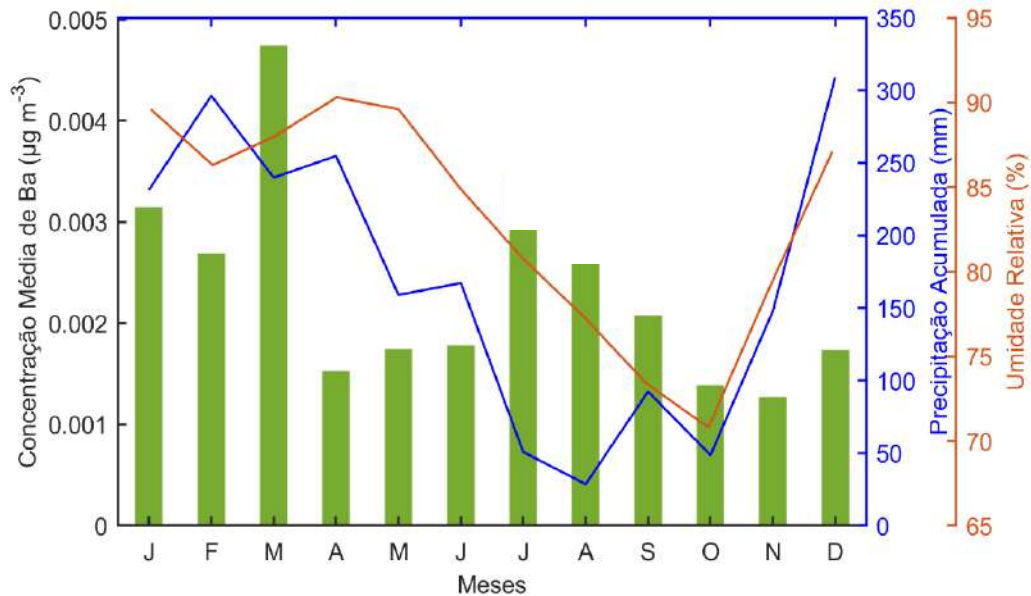


**Figura 21.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Ni (barras), para o ano de 2018 em Manaus. Fonte: Autor (2019).

O comportamento sazonal dos elementos Mn (Figura 20) e Ni (Figura 21) foram bem semelhantes. Observa-se que ambos os elementos apresentaram maiores concentrações no período seco (junho a outubro), nesses mesmos meses os valores da precipitação e umidade relativa estão menores, o que pode favorecer o aumento das concentrações desses metais no ar. Em relação ao período chuvoso (janeiro a abril), percebe-se que as concentrações tanto do Mn quanto do Ni estão

menores, pois nesse período a precipitação e umidade relativa estavam com valores maiores, o que facilita a remoção desses poluentes da atmosfera.

A figura 22 apresenta o ciclo anual da precipitação, da umidade relativa e da concentração de Ba no MP<sub>2,5</sub>, para o ano de 2018 em Manaus.



**Figura 22.** Ciclo anual da precipitação (linha azul), da umidade relativa (linha vermelha) e da concentração de Ba (barras), para o ano de 2018 em Manaus.  
Fonte: Autor (2019).

De modo geral, apesar do Ba ter apresentado concentrações baixas, quando comparado com os outros metais, ele também apresentou uma sazonalidade. Observa-se na figura 21, que as maiores concentrações de Ba ocorrem no período chuvoso, principalmente nos meses de janeiro, fevereiro e março. Em relação ao período seco, se comparado com o chuvoso, percebe-se que as concentrações de Ba são menores, assim como os valores da precipitação e umidade. As menores concentrações foram observadas no final da estação chuvosa (abril), nos períodos de transição (maio/junho e novembro/dezembro) e final da estação seca (outubro).

Com relação a direção e velocidade dos ventos e sua influência nas concentrações dos metais presentes no MP<sub>2,5</sub>, os dados obtidos desses elementos meteorológicos não permitiram tirar uma boa conclusão, mas pôde-se perceber que os ventos predominantes são os da direção leste e nordeste, sugerindo que as concentrações desses elementos metálicos, além do tráfego veicular, podem ter tido contribuições do Distrito Industrial da cidade, que está localizado nas zonas Leste e Sul.

#### 5.4 Correlação entre os metais presentes no MP<sub>2,5</sub>

As correlações dos metais foram avaliadas para verificar o grau de dependência entre esses elementos. A tabela 8 apresenta o coeficiente de correlação de Spearman entre os metais identificados no MP<sub>2,5</sub>.

**Tabela 8.** Coeficiente de correlação de Spearman entre os metais.

	Al	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
Al	1,00											
Ba	0,42	1,00										
Ca	0,21	0,27	1,00									
Cr	0,46	0,27	0,25	1,00								
Cu	0,36	0,42	0,39	0,42	1,00							
Fe	<b>0,58</b>	0,40	0,34	<b>0,93</b>	0,41	1,00						
K	<b>0,56</b>	0,28	0,10	0,22	0,13	0,31	1,00					
Mg	<b>0,62</b>	0,44	0,44	0,41	<b>0,58</b>	<b>0,56</b>	0,45	1,00				
Mn	0,32	0,23	<b>0,61</b>	<b>0,79</b>	0,42	<b>0,77</b>	0,03	0,42	1,00			
Na	0,45	0,23	0,12	0,22	0,34	0,29	<b>0,60</b>	<b>0,73</b>	0,23	1,00		
Ni	0,38	0,30	0,41	<b>0,85</b>	0,43	<b>0,84</b>	0,15	0,44	<b>0,82</b>	0,24	1,00	
Zn	0,03	0,15	<b>0,54</b>	0,06	0,34	0,05	0,15	0,24	0,42	0,10	0,24	1,00

Fonte: Autor (2020).

Observa-se que todos os coeficientes de correlação entre os metais foram positivos e os valores destacados (negrito) são as correlações mais significativas apresentadas entre eles, contendo correlações moderadas (entre 0,51 e 0,7), fortes (entre 0,71 e 0,9) e muito forte (>0,9).

O Fe apresentou correlação muito forte com o Cr ( $r = 0,93$ ), fortes com Mn ( $r = 0,77$ ) e Ni ( $r = 0,84$ ) e moderadas com Al ( $r = 0,58$ ) e Mg ( $r = 0,56$ ). O metal Cr também teve correlações fortes com o Mn ( $r = 0,79$ ) e Ni ( $r = 0,85$ ). O Mn mostrou correlação forte também com Ni ( $r = 0,82$ ) e moderada com o Ca ( $r = 0,61$ ). O Ca por sua vez também apresentou uma correlação moderada com o Zn ( $r = 0,54$ ). O Al mostrou correlação moderada com o K ( $r = 0,56$ ), e o K também apresentou uma correlação moderada com o Na ( $r = 0,60$ ). O Na teve uma relação forte com o Mg ( $r = 0,73$ ), sendo que este apresentou correlações moderadas com o Fe ( $r = 0,56$ ) e Cu ( $r = 0,58$ ).

Todas essas correlações indicam que esses elementos podem ser provenientes das mesmas fontes de poluição de metais, e avaliando o local de amostragem, esses metais podem ser provenientes de emissões veiculares e industriais.

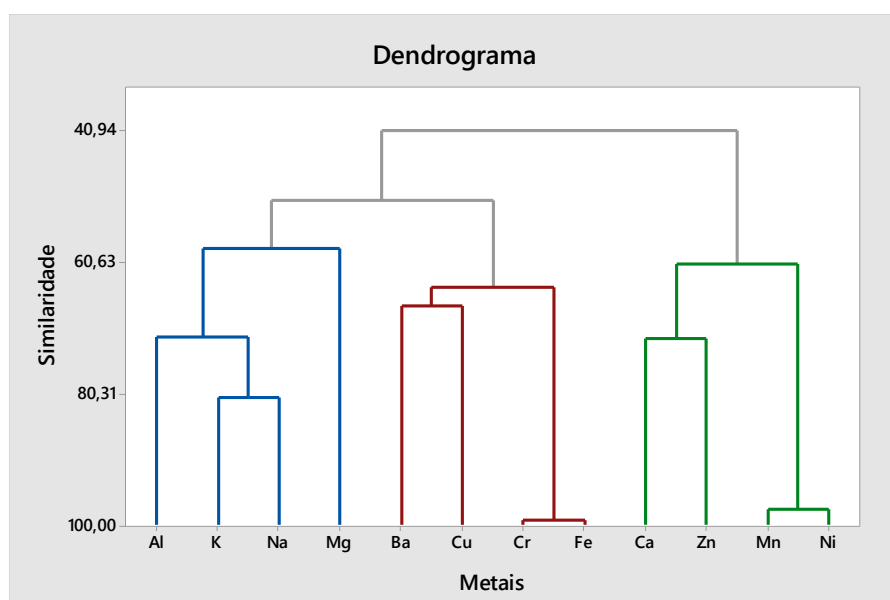
Os resultados das correlações da presente pesquisa, foram semelhantes aos encontrados por Cakmak et al. (2014) no Canadá, que teve como objetivo de avaliar a relação entre as alterações na saúde humana e os metais associados ao  $MP_{2,5}$ , também realizou a correlação de Spearman entre os componentes metálicos, e obtiveram correlação muito forte entre Fe-Mn, correlações fortes entre Ca-Mn, Na-K, Mg-Na, Fe-Mg e correlações moderadas entre Mn-Ni, Ca-Zn, Al-K e Fe-Al. Com relação a possíveis de metais, os autores atribuíram a fábrica de aço localizada ao lado do local de amostragem.

Na Amazônia, um estudo realizado por Damasceno (2014) que detectou os metais presentes no material particulado atmosférico (MP) em suspensão em algumas regiões da área urbana de Manaus, também obteve resultados semelhantes, com correlações fortes entre os metais Fe-Mn e Mn-Ni, sendo que desgaste de freios, poeira de rodovias, indústrias e queima de combustíveis fósseis foram as possíveis fontes de poluição desses elementos.

### 5.5 Identificação de possíveis fontes dos metais no $MP_{2,5}$

A análise de cluster permite que os dados das concentrações dos metais analisados se agrupem de acordo com suas semelhanças, para ajudar na identificação das possíveis fontes de poluição desses poluentes.

A figura 23 mostra o dendrograma gerado pela análise de cluster dos elementos metálicos presente no  $MP_{2,5}$ .



**Figura 23.** Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no  $MP_{2,5}$ .  
Fonte: Autor (2020).

Observa-se que o dendograma apresenta três agrupamentos. O primeiro agrupamento é formado pelos elementos Al, K, Na e Mg, o que revela que esses elementos podem ter sido originados das mesmas fontes. De acordo com a literatura, esses metais têm como fonte majoritária a ressuspensão de poeira do solo, mas também podem ser provenientes da queima de biomassa e escapamentos de motores de veículos (KHAN et al., 2016; ELHADI et al., 2018).

Um estudo sobre a composição do solo da cidade de Manaus realizado pelo IPEAN (1969) revelou que o solo da região é composto majoritariamente por óxidos de Al e Fe, e elementos como Ca, Na, K e Mg são encontrados em baixas quantidades. Portanto, avaliando o local de amostragem, que se trata de uma área urbanizada, as concentrações desses metais podem estar ligadas principalmente ao tráfego veicular e ocorrências de queimadas na região.

O segundo cluster é formado pelos elementos Ba, Cu, Cr e Fe. Nota-se que a similaridade entre os elementos Cr e Fe é bem maior do que a do Ba e Cu. Com relação às fontes, acredita-se que o Ba e Cu são geralmente provenientes de desgastes de freios e pneus, e o Fe e Cr tem como fontes principais as emissões dos gases de escape e também emissões não exaustivas (desgastes de freios e pneus). Esses resultados foram semelhantes aos encontrados nos estudos de Pant e Harrison (2013) e Elhadi et al. (2018).

De acordo com o estudo realizado por Livramento (2017) os discos de freios são compostos por diversos elementos metálicos como Si, Mn, Ba, S, P, Cr, Ti, Sn, Cu, Ni, Fe, entre outros, sendo que o Fe representa 93% do percentual de massa, seguido do Si com 2,11%. Os demais elementos apresentaram baixos percentuais, variando de 0,05 a 0,169%. Portanto, as concentrações encontradas dos elementos Fe, Cr, Cu e Ba podem ter contribuição dessa fonte de poluição.

O terceiro e último agrupamento é formado pelos metais Ca, Zn, Mn e Ni, sendo que a similaridade entre Mn e Ni é alta, o que aumenta a possibilidade desses elementos serem originados pela mesma fonte, assim como Ca e Zn. Esses elementos têm como principais fontes poluidoras os gases de escapes de veículos e ressuspensão de poeira das ruas (SONG e GAO, 2011; DAS et al., 2015).

Um estudo realizado por Arana e Artaxo (2014) caracterizou a composição elementar do aerossol atmosférico em dois sítios experimentais, localizados na região central da Amazônia e destacou as principais fontes dos elementos metálicos. Para ambos os sítios, os autores destacaram que os elementos K, S e Zn podem ser

provenientes de emissão de queimadas, principalmente no período de seca na Amazônia. O Al, Si, Mn, Fe e Ca foram os elementos relacionados à poeira do solo, e o elemento P, foi caracterizado como um traçador importante de emissões biogênicas de aerossóis. Dessa forma, as concentrações do Ca, Zn e Mn também podem ter tido contribuição de emissões biogênicas e das queimadas ocorridas na região.

O fator de enriquecimento (FE) foi outro método utilizado para a identificação de possíveis fontes, o que permitiu esclarecer qual o nível de influência do solo e das atividades humanas nas concentrações de metais na atmosfera. A tabela 9 apresenta os FE dos elementos metálicos analisados nesse estudo. Como o alumínio foi utilizado como elemento de referência, o mesmo não foi apresentado na tabela, pois seu FE seria igual a unidade.

**Tabela 9.** Fator de enriquecimento dos metais presentes no MP<sub>2,5</sub>.

<b>Elemento</b>	<b>Fator de Enriquecimento (FE)</b>
Ba	7,26
Ca	5,81
Cr	338,75
Cu	212,76
Fe	15,95
K	0,64
Mg	0,73
Mn	11,66
Na	1,06
Ni	41,06
Zn	413,53

Fonte: Autor (2020).

Observa-se que o FE para o K e Mg foram abaixo da unidade, 0,64 e 0,73, respectivamente, e FE do Na foi de 1,06, o que demonstra que a concentração desses elementos pode ter como fonte predominante o solo da região analisada. Os elementos Ba e Ca apresentaram FE acima de 5 e menor que 10, demonstrando que as concentrações desses metais têm outras origens além do solo, tendo contribuições das atividades humanas. O FE dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn foram maiores que 10, o que indica que esses elementos foram altamente enriquecidos pelas atividades antropogênicas da região.

No caso desse estudo, uma das principais atividades que pode ser fonte desses elementos é o tráfego veicular, já que o local de amostragem está localizado próximo de uma das avenidas mais movimentadas da cidade. Além disso, esses metais também podem ter vindo do Distrito Industrial da cidade que fica localizado nas zonas Leste e Sul da cidade de Manaus.

Um estudo realizado por Wu et al. (2019) que analisou a composição metálica atmosférica de áreas urbanas, industriais e rurais da cidade de Nanjing, na China. Os resultados mostraram que a maioria dos metais analisados (Cu, Mn, Pb, Ti, V, Sr, Sb, Co e Cd) tiveram o FE maior que 10, principalmente nas áreas urbanas e industriais. Em relação as fontes, os autores afirmaram que em áreas urbanas as principais fontes de contaminação são as emissões provenientes do tráfego veicular (gases de escape e desgaste de freios), e nas áreas industriais, as principais fontes de metais foram combustão de carvão, indústrias químicas e metalúrgicas.

Elhadi et al. (2018) também utilizaram o fator de enriquecimento como um dos métodos para identificar possíveis fontes de metais no material particulado atmosférico na Malásia. Os resultados mostraram que os FE da maioria dos elementos analisados, como Cu, Ni, Mn, Cr, Ba, entre outros, deram acima de 10, o que indicou que esses elementos se originam de fontes antropogênicas, particularmente, das emissões de automóveis.

Na região Amazônica, um estudo realizado por Fernandes (2017) que caracterizou o material particulado atmosférico fino ( $MP_{2,5}$ ) do ambiente interno e externo de uma escola no município de Iranduba-AM, também utilizou o fator de enriquecimento para investigar a influência do solo e das atividades antropogênicas na emissão dos compostos elementares. Entre os principais resultados, os elementos Se, S e Mg demonstraram estar altamente enriquecidos nos dois ambientes, indicando possivelmente que suas origens sejam majoritariamente antropogênicas. E os elementos Al, Si, Ti, Ca e K apresentaram FE menores e próximos da unidade, indicando a predominância da influência do solo na concentração desses metais.

## 6 CONCLUSÃO

O trabalho buscou avaliar os metais presentes no material particulado atmosférico fino ( $MP_{2,5}$ ) da cidade de Manaus-AM, utilizando a técnica de Espectrofotometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Com isso, foi possível determinar 12 elementos metálicos (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni e Zn) no  $MP_{2,5}$ . Dentre eles, o Fe foi o metal que apresentou maiores concentrações durante o período de estudo, com concentração anual média de  $1,26 \mu\text{g m}^{-3}$ , seguido pelo Ca, Cr e Al que apresentaram concentrações médias anuais de 0,35; 0,15 e  $0,14 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Os elementos Cu, Mn, Ni e Ba considerados metais altamente tóxicos a saúde da população, apresentaram concentrações relativamente baixas em relação a diversas pesquisas já realizadas em outros centros urbanos do Brasil e em outros países. Os metais Zn, Mg, K e Na também apresentaram baixas concentrações.

Em relação a sazonalidade das concentrações, foi possível observar que a maioria dos metais apresentou comportamento semelhante, com maiores concentrações no período seco e menores concentrações no período chuvoso, exceto os metais Ca, Zn e Ba que apresentaram concentrações menores na estação seca e maiores na estação chuvosa. Sendo que esses resultados podem estar relacionados à intervalos de chuva no mês, à solubilidade dos elementos, assim como aumento da emissão desses elementos por suas fontes poluidoras nos dias analisados.

A correlação de Spearman entre os metais do  $MP_{2,5}$  revelou várias correlações fortes, dentre elas, Fe-Cr ( $r = 0,93$ ), Ni-Cr ( $r = 0,85$ ), Ni-Fe ( $r = 0,84$ ) e Ni-Mn ( $r = 0,82$ ), indicando um grau de dependência entre esses elementos metálicos e que são provenientes das mesmas fontes de poluição. Em relação as possíveis fontes de poluição dos elementos metálicos, utilizando a análise de cluster e o fator de enriquecimento, observou-se que as principais fontes para os metais foram gases de escapamento de veículos, desgaste de freios, desgaste de pneus e ressuspensão de poeira das ruas, devido ao fluxo veicular próximo do local de amostragem. Além disso, as concentrações desses metais podem ter tido contribuições das emissões de queimadas ocorridas na região, principalmente no período seco, e das indústrias localizadas no Distrito Industrial da cidade.



De maneira geral, observaram-se diferenças de concentrações entre os metais avaliados no MP<sub>2,5</sub>. Em relação aos limites de concentração estabelecidos por instituições internacionais para os metais, o Cr foi o único elemento que ultrapassou o limite de concentração estabelecido pela OMS, foi registrada uma concentração anual média de 0,15 µg m<sup>-3</sup>, sendo que o limite de concentração estabelecido pela Organização Mundial da Saúde é de 0,11 µg m<sup>-3</sup>, podendo ocasionar consequências para a saúde da população. Os demais elementos metálicos apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos internacionais.

Dessa forma, a qualidade do ar da cidade de Manaus, em relação aos metais, não está comprometida, se comparada com outros centros urbanos do Brasil e do mundo. No entanto, vale ressaltar que a investigação foi realizada apenas para o ano de 2018, e mesmo com os resultados encontrados, o monitoramento contínuo é essencial para se ter controle das emissões desses poluentes e buscar soluções para minimizá-las.

Considerando que não há regulamentação nacional para as concentrações de metais no material particulado atmosférico, exceto para o elemento Pb, esta pesquisa apresenta dados importantes para o conhecimento da composição química da atmosfera da área urbana da cidade de Manaus e poderá contribuir para a elaboração de políticas públicas, quanto ao controle de emissão desses poluentes e para o estabelecimento de padrões e normas de qualidade do ar da região. Tendo em vista a importância dessa temática, o monitoramento contínuo e a longo prazo da concentração do material particulado e sua composição elementar é importante para estudos de impactos climáticos que podem ser ocasionados por esses aerossóis, para o monitoramento da qualidade do ar da cidade, e para a melhoria da qualidade de vida da sociedade e do meio ambiente.

Em uma perspectiva futura, programas de longo prazo de observação contínua da concentração de metais na atmosfera (traço), incluindo outros poluentes, como gases de efeito estufa, compostos orgânicos voláteis, entre outros, podem trazer novas descobertas para essa importante área de estudo. Além disso, a presente pesquisa foi realizada em um único ponto da área urbana da cidade, e nesse sentido, como Manaus é uma grande metrópole, é necessário que outras análises sejam realizadas em outros locais da cidade, como, em outras avenidas com grande fluxo veicular, nos Distritos Industriais e áreas próximas, com a

finalidade de obter mais informações acerca da composição química atmosférica da cidade de Manaus.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9547/97 - Material particulado em suspensão no ar ambiente – Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume, 1997. Disponível em:<[http://www.esaat.com.br/docs/met\\_abnt/9547.pdf](http://www.esaat.com.br/docs/met_abnt/9547.pdf)>. Acesso em: 05 de abr. de 2019.

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, vol. 22, nº 6, p. 711-728, 2014.

ALVES, K. M. S.; ALVES, A. E. L.; SILVA, F. M. Poluição do ar e saúde nos principais centros comerciais da cidade de Natal/RN. *Holos*, vol. 4, ano 25, 2009.

ALVES, A. C. M.; ROSA, P. F.; AGUIAR, M. L. Determinação da concentração de chumbo (Pb) presente no material particulado fino (MP2,5) e grosso (MP10) da região central de Goiânia – GO. *Enciclopédia Biosfera*, v.11, nº 21 p. 2556-2564, 2015.

ARANA, A.; ARTAXO, P. Composição elementar do aerossol atmosférico na região central da Bacia Amazônica. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 2, p. 268-276, 2014.

ARRUTI, A.; OLMO, I. F.; IRABIEN, A. Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the cantabria region (Northern Spain). *J. Environ. Monit.*, vol. 12, p. 1451–1458, 2010.

AVIGO JUNIOR., D. et al. Particulate matter analysis at elementary schools in Curitiba, Brazil. *Anal. Bional. Chem.* vol.391, nº 4, p. 1459-1468, 2008.

BAIRD, C., CANN, M. Química ambiental, 4ª ed., p. 50 Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARBOSA, R. G. Caracterização da distribuição espacial do vento e da precipitação em Manaus Rafael Gomes Barbosa Caracterização da distribuição espacial do vento e da precipitação em Manaus. Trabalho de Conclusão de Curso (*Bacharel em Meteorologia*). Universidade do Estado do Amazonas, 2014.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. 3rd edition, Perkin-Elmer, 2004.

BOTKIN, D. B.; KELLER, E. A. Ciência Ambiental: Terra, um planeta vivo. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W.; HOLUM, J. R. Química – A Matéria e Suas Transformações. LTC. 2º vol., 2000.

BRAIT, C. H. H.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Desenvolvimento e aplicação de sistema passivo de coleta de poluentes atmosféricos para monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e particulados totais. *Quim. Nova*, vol. 33, nº 1, p. 7-13, 2010.

BRITO, G. F. S.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V. O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar. *Rev. Virtual Quim.* vol 10, nº. 5, 2018.

BRUM, D. R. Estudo da composição química do material particulado fino (MP2,5) em Porto Alegre e Belo Horizonte. Dissertação (*Mestrado em Ciências Atmosféricas*) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 77 p. 2010.

CAKMAK, S. et al. Metal composition of fine particulate air pollution and acute changes in cardiorespiratory physiology. *Environmental Pollution*, v. 189, p. 208-214, 2014.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica, 2012. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde ambiental. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>>. Acesso em: 25 jan. 2020.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade do ar no estado de São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 04 abr. 2019.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Evolução das concentrações de níquel, cádmio, arsênio e chumbo no material particulado na atmosfera de São Paulo (Estação Cerqueira César). Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/relatorio-evolucao-metais.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2019.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>. Acesso em: 04 mar. 2019.

COSTA, A. C. L., et al. Variações termo-higrométricas e influências de processo de expansão urbana em cidade equatorial de médio porte, *Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research médium*, v. 4 n. 2, p. 615-632, 2013.

DAMASCENO, M. M. Determinação dos metais presentes no material particulado atmosférico da região urbana de Manaus. Dissertação (*Mestrado em Química*) - Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, 93 p., 2014.

DAS, R. et al. Trace element composition of PM 2.5 and PM10 from Kolkata-a heavily polluted Indian metropolis. *Atmos Pollut. Res.* 6 (5), p. 742-750, 2015.

DENATRAN. Departamento Nacional de Trânsito. Frota de Veículos. Disponível em:<<https://infraestrutura.gov.br/component/content/article/115-portaldenatran/8559-frota-de-veiculos-2019.html>>. Acesso em: 28 dez. 2019.

DINIZ, F. A.; RAMOS, A. M.; REBELLO, E. R. G. Brazilian climate normals for 1981–2010. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.53, n.2, p.131-143, 2018.

DIRECTIVA 2004/107/CE do Parlamento e do Conselho Europeu. Relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente. *Jornal Oficial da União Europeia*, 2004. Disponível em:<<https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:PT:PDF>>. Acesso em: 06 abr. 2019.

DIRECTIVA 2008/50/CE do Parlamento e do Conselho Europeu. Relativa à qualidade do ar ambiente e um ar mais limpo na Europa. *Jornal Oficial da União Europeia*, 2008. Disponível em:<<https://eurlex.europa.eu/legalcontent/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=ro>>. Acesso em: 06 abr. 2019.

DORIGON, L. P.; CARDOSO, R. S. Análise do fluxo de vento e seu papel na dispersão de poluentes em Presidente Prudente – SP. *Bol. geogr.*, Maringá, v. 33, n. 1, p. 95-108, 2015

ELHADI, R. E. et al. Source Identification of Heavy Metals in Particulate Matter (PM10) in a Malaysian Traffic Area Using Multivariate Techniques. *Pol. J. Environ. Stud.* vol. 26, nº. 6, p. 2523-2532, 2017.

ELHADI, R. E. et al. Seasonal Variations of Atmospheric Particulate Matter and its Content of Heavy Metals in Klang Valley, Malaysia. *Aerosol and Air Quality Research*, 18: 1148–1161, 2018.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Compendium Method IO-3.1. Selection, Preparation and Extraction of Filter Material. 1999. Disponível em:<<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-io-3.1.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2019.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. Compendium Method IO-3.4. Compendium Method IO-3.4. Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy. 1999. Disponível em:<<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-4.pdf>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Criteria Air Pollutants. Disponível em:<<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>>. Acesso em: 06 abr. 2019.

EPA (APA). Particle pollution and your health. United States: Environmental Protection Agency, 2003. Disponível em: <<http://www.epa.gov/airnow/particle/pm-color.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2020.

FERNANDES, K. S. Material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) interno de um ambiente escolar urbano influenciado pela queima de indústrias oleicas. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Amazonas, 2017.

FERREIRA, A. P.; WERMELINGER, E. D. Concentrações séricas de metais e suas implicações para a saúde pública. *J. Health Sci Inst.* vol. 31, nº 1, p. 13-19, 2013.

FISCH, G.; MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. Clima da Amazônia, Climanálise-Boletim de Monitoramento e Análise Climática, v. 10, 2006.

GUARNIERI, M.; BALMES, J. R. Outdoor air pollution and asthma. *The Lancet*, vol. 383, nº 9928, p. 1581–1592, 2014.

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HAYS, M. D. et al. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. *Atmos. Envir.*, 45, p. 925-934, 2011.

HONGYU, K.; SANDANIELO, V. L. M.; JUNIOR, G. J. O. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. *Engineering and Science*, 2016, 5:1.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. IBGE Cidades. Estimativas da população residente no Brasil e unidades da Federação. 2018. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 2 mar. 2019.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>>. Acesso em: 15 out. 2019.

IPEAN. Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Norte. Os solos da área Manaus – Itacoatiara. Disponível em: <<https://edepot.wur.nl/482699>>. Acesso em: 07 jun. 2020.

KAMPA, M., CASTANAS, E. Human health effects of air pollution. *Envi. Pollution*, vol. 151, nº 2, p. 362-367, 2008.

KHAN, M. F., et al. Characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>10</sub> in ambient air, Yokohama, Japan. *Atmos. Research*, vol. 96, p.159-172, 2010a.

KHAN, M. F., et al. Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan. *Atmos Environment*, vol. 44, p. 2646-2657, 2010b.

KHAN M. F., et al. Fine particulate matter associated with monsoonal effect and the responses of biomass fire hotspots in the tropical environment. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 597–617, 2016.

KRUG, F. Métodos de Decomposição de Amostras. Piracicaba: CENAUSP, 1999.

LIVRAMENTO, L. V. P. Análise de propriedades mecânicas e composição química de discos de freio de veículos de passeio. Dissertação (*Bacharel em Engenharia Automotiva*) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville, 2017.

LOYOLA, J., et al. Concentration and emission sources of airborne metals in particulate Matter in the industrial district of Médio Paraíba, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Archi. of Enviro. Contam. and Toxic.*, vol. 51, p. 485-493, 2006.

MAGALHÃES, L. C. et al. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. *Quim. Nova*, vol. 33, nº 3, p. 519-523, 2010.

MAIA, M. A. M. Geodiversidade do Estado do Amazonas/Organização Maria Adelaide Mansini Maia — Manaus: CPRM, 2010. Disponível em:<<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/920216/1/GeodiversidadeAMCap6.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2020.

MALEKPOURI, M. et al. Metal levels in airborne particulate matter in industrial area of Bandar Abbas, Iran. *Euro. J. Exp. Bio.*, vol. 2, nº 5, p. 1714-1717, 2012.

MARTIN, S. T. et al., Sources and properties of Amazonian aerosol particles. *Reviews of Geophysics*, v. 48, p. 1-42, 2010.

MASON, B. H. Princípios de geoquímica: tradução de Rui Ribeiro Franco. Editora da USP, São Paulo, 1971.

MENDONÇA, R. B e S. Estudo de espécies metálicas associadas ao MP10 e MP2,5 oriundos de emissões veiculares. 2013. 148f. Tese (*Doutorado em Química*) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

MIOT, H. A. Análise de correlação em estudos clínicos e experimentais. *J. Vasc. Bras.*; 17 (4), p. 275-279, Out.-Dez, 2018.

MIRANDA, R.M. et al. Urban air pollution: a representative survey of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six brazilian cities. *Air Qual. Atmos. & Heal.* vol.55, nº 1, p. 63-77, 2011.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Padrões de Qualidade do Ar. 2018. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/padroes-de-qualidade-do-ar.html>>. Acesso em: 25 fev. 2019.

MONTE, E. Z.; ALBUQUERQUE, T. T. A.; REISEN, V. A. Impactos das variáveis meteorológicas na qualidade do ar da região da Grande Vitória, Espírito Santo, Brasil. *Rev. Brasil. de Meteorologia*, vol 31, nº 4, p. 546-554, 2016.

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. Determinação da concentração de metais em águas do córrego Barbado, Cuiabá – MT. *Rev. de Gest. e Sust. Ambiental*, vol. 2, nº 1, p. 47-63, 2013.

OLIVEIRA, R. C. Mapa de localização da área de estudo (figura 1). Elaboração: 23 de abril de 2019.

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

PEREIRA, J. L. G.; FORTES, J. D. N.; MARTINS, E. M. Poluição do ar por material particulado em área intraurbana no Rio de Janeiro: Aspectos metodológicos. *Rev. Eletr. Eng. Civil*, vol. 10, nº3, p. 53-67, 2015.

RADULESCU, C. et al. Risks assessment of heavy metals on public health associated with atmospheric exposure to pm2.5 in urban área. *Rom. Journ. Phys.*, Vol. 60, nº 7–8, p. 1171–1182, Bucharest, 2015.

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

RIBEIRO, I. 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. *Envir. Pollution* 260 (2020) 114029.

SANTOS, E. B.; LUCIO, P. S.; SILVA, C. M. S. Precipitation regionalization of the Brazilian Amazon. *Atmos. Sci. Let.* vol 16, p. 185–192, 2015.

SANTOS, F. S. et al. Avaliação da influência das condições meteorológicas na concentração de material particulado fino (MP2,5) em Belo Horizonte, MG. *Eng. Sanit. Ambient.* vol 24, nº 2, p. 371-381, 2019.

SILVA, A. F.; VIEIRA, C. A. Aspectos da poluição atmosférica: uma reflexão sobre a qualidade do ar nas cidades brasileiras. *Ciênc. e Sust.* vol. 3, nº 1, p. 166-189, 2017.

SILVA JUNIOR, J. A. et al. Sazonalidade de elementos meteorológicos da área urbana e periférica na cidade de Belém, PA, *Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research medium*, v. 4, n. 2, p. 650-662, 2013.

SILVA, M. F. Characterization of Metal and Trace Element Contents of Particulate Matter (PM10) Emitted by Vehicles Running on Brazilian Fuels—Hydrated Ethanol and Gasoline with 22% of Anhydrous Ethanol. *Journal of Toxic. and Envir. Health, Part A*, 73:901–909, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8ª ed. Cengage Learning: São Paulo, 2006.

SOLCI, M. C.; FREITAS, A. M. Caracterização do MP10 e do MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. *Quím. Nova*, vol. 32, nº 7, p. 1750-1754, 2009.

SONG F., GAO Y. Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey-New York metropolitan area. *Atmos. Environ.*, 45(37), 6714–6723, 2011.

SOUSA, R. A.; CAMPOS, N. S; ORLANDO, R. Preparação de amostras para análise elementar. Apostila de apoio. Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química, UFJF. Juiz de Fora, 2015. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Apostila-PREPARO-DE-AMOSTRAS-Analítica-Avançada.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

SMTU, 2015. Plano de Mobilidade Urbana de Manaus. Prefeitura Munic. Manaus, Supt. Munic. Transp. Urbanos. <http://www2.manaus.am.gov.br/docs/portal/secretarias/smtu/PlanMobManaus.pdf>>. Acesso em: 03 fev. 2020.

THOMPSON, M. Técnicas de monitoramento. Disponível em: <<http://www.americanecothech.com>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

VEIGA, M. A. M. S. Coleta de amostras e métodos analíticos para a determinação de chumbo. *Medicina (Ribeirão Preto)* vol. 42, nº 3, p. 330-336, 2009.

VENTURA, L. M. B. et al. Chemical composition of fine particles (PM2.5): water-soluble organic fraction and trace metals. *Air Qual. Atmos. Health*, v. 10, p. 845–852, 2017.

WANG et al. Estimation of PM10 in the traffic-related atmosphere for three road types in Beijing and Guangzhou, China. *Jour. of Envi. Sciences*, 26, p. 197–204, 2014.

WHO. World Health Organization. *Air quality deteriorating in many of the world's cities*. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-quality/en/#>>. Acesso em: 30 mar. 2019.

WHO. World Health Organization. *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide*. Germany, 2003. Disponível em: <[http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/112199/E79097.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/112199/E79097.pdf)>. Acesso em: 02 abr. 2019.

WHO. World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe. 2ª ed., 2000. Disponível em: <[http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf)>. Acesso em: 06 abr. 2019.



WU, L. Seasonal Levels, Sources, and Health Risks of Heavy Metals in Atmospheric PM<sub>2.5</sub> from Four Functional Areas of Nanjing City, Eastern China. *Atmosphere*. 10, 419, 2019.

YUSU P Y., ALKARKHI A.F. Cluster analysis of inorganic elements in particulate matter in the air environment of an equatorial urban coastal location. *Chem. Ecol.* 27 (3), 273, 2011.

ZHOU, S. et al. Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications. *Jour. of Enviro. Sciences*, vol. 26, p. 205-213, 2014.