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

PERFIL DE METAIS NAS PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS DE MANAUS/AM

MARCOS DENILSON DE OLIVEIRA MONTEIRO
MESTRADO

MANAUS- AM
FEVEREIRO/2025

MARCOS DENILSON DE OLIVEIRA MONTEIRO

PERFIL DE METAIS NAS PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS DE MANAUS/AM

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

PROF.ª DR.ª CRISTINE DE MELLO DIAS MACHADO
ORIENTADORA

MANAUS- AM
FEVEREIRO/2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M775p Monteiro, Marcos Denilson de Oliveira
Perfil de metais nas partículas atmosféricas de Manaus/Am / Marcos Denilson de Oliveira Monteiro. - 2025.
100 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Cristine de Mello Dias Machado.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2025.

1. Material particulado atmosférico. 2. Metais. 3. Qualidade do ar. 4. Manaus. I. Machado, Cristine de Mello Dias. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título

---

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder essa oportunidade onde jamais imaginaria alcançar.

A Prof.ª Dr. ª Cristine Machado, minha eterna gratidão e admiração, pelo conhecimento transmitido, apoio constante, paciência, amizade e orientação ao longo deste trabalho.

A Prof.ª Dr. ª Karenn Fernandes, pelo apoio, disponibilidade e orientação sempre que precisei, muito obrigado Drª.

À minha mãe, minha rainha, por nunca desistir de mim. Obrigado, mãe!

Aos colegas Fabiane, Eduarda e Ruah, pelo suporte, ajuda e apoio durante a pesquisa.

À minha amiga e companheira de pesquisa Elaine, pelos momentos de partilha, pelas dúvidas compartilhadas e pelos incentivos ao longo desta caminhada.

Um agradecimento muito especial à Drª Danille Cardoso, por todo os momentos compartilhados.

À Central de Análise Químicas (CAQ) da EST/UEA, especialmente à Silvana, pelo suporte e pela realização das análises por ICP OES.

À minha esposa Marta Correa Passos e aos meus filhos Maria Eduarda e Marcos Vinícius, pelo amor, paciência e compreensão durante os longos períodos de ausência.

À Universidade Federal do Amazonas, à Universidade do Estado do Amazonas e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pelo apoio essencial para a realização deste mestrado.

RESUMO

O material particulado atmosférico (MPA) é um dos principais poluentes transportados pelo ar e é associado à várias doenças do sistema respiratório, do sistema cardiovascular e neurodegenerativas. O MPA emitido pelas queimadas inclui partículas muito pequenas emitidas diretamente ou geradas a partir da queima incompleta da matéria-prima. Nesse contexto, a cidade de Manaus tem sido afetada pela fumaça decorrente desses incêndios florestais durante a estação seca de forma contínua, comprometendo seriamente a qualidade do ar. Entre as substâncias nocivas encontradas no MPA, os metais têm recebido atenção crescente nas últimas décadas devido aos seus efeitos nocivos, biodisponibilidade e persistência no ambiente. Este trabalho caracterizou o material particulado atmosférico (PTS e $MP_{2,5}$), em uma área urbana da cidade de Manaus/AM, durante a estação seca de 2022 e 2023 em relação ao perfil de metais, empregando a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Utilizaram-se dois amostradores de grandes volumes: um para a coleta de PTS e outro para $MP_{2,5}$, ambos em filtros de quartzo. A avaliação dos resultados junto com as informações dos dendrograma e os fatores de enriquecimento foram fundamentais para inferir sobre as principais fontes dos 14 elementos determinados nas amostras de material particulado. O perfil químico observado nas amostras de PTS foi semelhante nos dois anos de estudo. Os elementos majoritários Fe>Al>Ca>Na>Cu>K foram oriundos de fontes naturais, como indicado pelo baixo fator de enriquecimento que indicou a fonte principal como a ressuspensão do solo. A fração fina apresentou composição química diferente nos dois anos de estudos, sendo em 2022 os majoritários Ca>Na>K>Fe>Ni e em 2023 Na>K>Fe>Al>Cu>Mg. A diversidade da composição química e os valores de fator de enriquecimento obtidos indicam não somente uma contribuição de diferentes fontes, tanto naturais quanto antrópicas, desses elementos como também influência das condições climáticas provocadas pelo forte do El Niño em 2023. Por fim, essa investigação do MPA de Manaus durante a estação seca dos anos de 2022 e 2023 mostra a necessidade de monitorar as emissões de metais para a atmosfera e de acompanhar a variação de suas concentrações no material particulado de forma contínua e sazonal, assim possibilitando um controle mais eficaz dos emissores potenciais e permitindo desenvolver estratégias para sua mitigação.

Palavras-chaves: material particulado atmosférico, metais, qualidade do ar

ABSTRACT

Atmospheric particulate matter (PMA) is one of the main airborne pollutants and is associated with several diseases of the respiratory system, cardiovascular system and neurodegenerative diseases. The MPA from biomass burning includes very small particles emitted directly or generated from the incomplete burning of the raw material. In this context, the city of Manaus has been affected continuously by the smoke from these fires during dry season, affecting its air quality. Among the harmful substances in the MPA, metals have been highlighted in recent decades due to their counterbalances, bioavailability and persistence in the environment. This work characterized the atmospheric particulate matter (PTS and $PM_{2.5}$), in an urban area of the city of Manaus/AM, during the dry season of 2022 and 2023 in relation to the metal profile, using the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) technique. Two large-volume samplers were used: one for collecting TSP and the other for $PM_{2.5}$, both in quartz filters. The results evaluation and the information from dendrogram and from enrichment factors were essential to infer about the main sources of the 14 elements determined in the particulate matter samples. The chemical profile of TSP samples was similar in the two years of study. The major elements Fe>Al>Ca>Na>Cu>K came from natural sources, as shown by the low enrichment factor that indicates the main source as soil resuspension. The fine particles presented a different chemical composition in the two years of study, with the majors Ca>Na>K>Fe>Ni in 2022 and Na>K>Fe>Al>Cu>Mg in 2023. The diversity of chemical composition and the enrichment factor values indicate not only a contribution from different sources, both natural and anthropogenic of these elements, but also the influence of climatic conditions caused by the strong El Niño in 2023. Finally, this investigation of the MPA in Manaus during the dry season of 2022 and 2023 shows the necessity to monitor metal emissions into the atmosphere and to accompany seasonally the variation of their concentrations in particulate matter, enabling more effective control of potential sources and allowing the development of strategies for their mitigation.

Keywords: atmospheric particulate matter, metals, air quality

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Processos físicos aos quais o MPA pode ser submetido: (1) Difusão; (2) Coagulação e (3) Varredura..... 16
Figura 2: Processos químicos que ocorrem no MPA. 16
Figura 3: Localização geográfica da cidade de Manaus e sua área urbana. 20
Figura 4: Normal climatológica da cidade de Manaus. 21
Figura 5: Mapa de localização do local do ponto de coleta ESA/UES. 23
Figura 6: (a) amostrador de grande volume (*High – Vol*) para coleta de PTS. (b) filtro de quartzo no equipamento pré-coleta. (c) filtro de quartzo pós coleta 25
Figura 7: (a) amostrador de grande volume (*High – Vol*) para coleta de $MP_{2,5}$. (b) filtro de quartzo no equipamento pós coleta. (c) filtro de quartzo no equipamento pré coleta. 25
Figura 8: Preparo dos filtros e armazenamento: (a) calcinação, (b) filtros em dessecador para ambientação, (c) guarda do filtro em envelope de alumínio, (d) armazenagem dos envelopes de alumínio. 26
Figura 9: Fotografias dos materiais usados para o corte dos filtros. (a) Placa de apoio para corte dos filtros. (b) filtro antes do corte para extração. (c) filtros em frações menores usados na extração. (d) armazenamento dos filtros em envelopes protetores. 28
Figura 10:(a) Filtro sendo colocado no tubo digestor e (b) posterior adição da solução ácida extratora. 29
Figura 11:Forno micro-ondas utilizado para a extração dos metais nos filtros..... 29
Figura 12: extração de metais do filtro após etapa de digestão: (a) transferência da solução extraída para tubo falcon®. (b) enxágue do tubo digestor (c) e (d) filtração da solução (e) extratos filtrados transferidos para balões de 25mL. (f) extratos acondicionados em tubos Falcon até análise..... 31
Figura 13: Instrumentação do ICP -OES..... 33
Figura 14: ICP-OES, Shimadzu 9800. 34
Figura 15: Normal climatológica no período entre 1991 a 2020 (Inmet,2023) e precipitação acumulada no período da coleta na estação seca dos anos de 2022 (setembro a novembro) e 2023 (agosto a novembro). 40
Figura 16:Rosa dos ventos indicando a direção predominante dos ventos durante o período de coleta em 2022. 42

Figura 17: Rosa dos ventos indicando a direção predominante dos ventos durante o período de coleta em 2023. 43
Figura 18: Cluster das trajetórias de massas de ar reversas (72 horas) para o período estudado em a) 2022 e b) 2023. 44
Figura 19: Concentração dos metais no PTS, no período de setembro a novembro na estação seca de 2022..... 47
Figura 20: Concentração dos metais no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro na estação seca de 2022..... 48
Figura 21: Concentração dos metais no PTS, no período de agosto a novembro na estação seca de 2023..... 49
Figura 22: Concentração dos metais no $MP_{2,5}$, no período de agosto a novembro estação seca de 2023. 51
Figura 23: Concentração do PTS e $MP_{2,5}$ de setembro a novembro de 2022..... 52
Figura 24: Concentração do PTS e do $MP_{2,5}$ de agosto a novembro de 2023. 53
Figura 25: Concentração média dos metais sujeitos à regulamentação por agências internacionais e brasileira no período de setembro a novembro de 2022. 54
Figura 26: Concentração média dos metais sujeitos à regulamentação por agências internacionais e brasileira no período de agosto a novembro de 2023. 54
Figura 27: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no PTS no período de setembro a novembro de 2022. 59
Figura 28: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro de 2022. 61
Figura 29: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no PTS no período de agosto a novembro de 2023. 63
Figura 30: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro de 2023. 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis recomendados da OMS para AQG 2021 em comparação com a AQG de 2005. 10
Tabela 2: Padrões nacionais de qualidade do ar. 11
Tabela 3: Estrutura do índice de qualidade do ar. 12
Tabela 4: Relação entre valor do IQAr e possíveis efeitos à saúde. 13
Tabela 5: Principais fontes de emissão de alguns metais presentes no MPA. 17
Tabela 6: Limites de concentração para os metais. 17
Tabela 7: Principais veículos da frota veicular de Manaus em 2021. 22
Tabela 8: Dados do forno micro-ondas na extração. 30
Tabela 9: Condições de operação do ICP-OES para análise de metais no MPA. 34
Tabela 10: Estatística descritiva da concentração trimestral de metais presentes no PTS e no $MP_{2,5}$ na estação seca de 2022 45
Tabela 11: Estatística descritiva da concentração quadrimestral de metais presentes no PTS e no $MP_{2,5}$ na estação seca de 2023. 46
Tabela 12: Coeficientes de correlação forte e moderada de Spearman entre metais no PTS e no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro na estação seca de 2022. 57
Tabela 13: Coeficientes de correlação de Spearman entre metais no PTS e no $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro na estação seca de 2023. 58
Tabela 14: Fatores de enriquecimentos (FE) dos metais no PTS e $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro de 2022. 60
Tabela 15: Fatores de enriquecimentos (FE) dos metais no PTS e $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro de 2023. 64

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

AC.....Análise de Cluster

AQG..... Air Quality Guideline

CAQ.....Central de análise químicas

CONAMA.....Conselho Nacional do Meio Ambiente

DNT.....Doença não transmissível

ESA.....Escola Superior de Ciências da Saúde

FE.....Fator de Enriquecimento

ICP-OES.....Espectrometria de emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente.

IDEA.....Indicadores de Desempenho do Estado do Amazonas

IQAr.....Índice de qualidade do ar

LAMESP.....Laboratório de métodos Espectroscópicos

LD.....Limite de detecção

LQ.....Limite de quantificação

MMA.....Ministério do Meio Ambiente

$MP_{2,5}$.....material particulado fino

MPA.....material particulado atmosférico

OMS.....Organização Mundial de Saúde

PIM.....Polo Industrial de Manaus

PQAr.....Padrões de qualidade do ar

PRONAR..... Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar

PTS..... partículas totais em suspensão

UE.....União Europeia

UEA .....Universidade do Estado do Amazonas

USEPA..... Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 3
2. OBJETIVOS 6
2.1 Objetivo Geral 6
2.2 Objetivos Específicos 6
3. REVISÃO DA LITERATURA 7
3.1 Poluição atmosférica 7
3.2 Qualidade do ar 9
3.2.1 Índice de Qualidade do Ar – IQAr 12
3.3 Material Particulado Atmosférico – MPA 14
3.4 Metais no MPA 17
4. MATERIAIS E MÉTODOS 19
4.1 Área de Estudo 19
4.2 Ponto de coleta e amostragem 23
4.3 Preparo dos filtros 26
4.4 Análises químicas 27
4.4.1 Digestão dos filtros com MPA e preparação das amostras 27
4.4.2 Determinação de metais nas amostras 31
5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS 36
5.1 Teste de Normalidade Shapiro – Wilk 36
5.2 Estatísticas Descritiva 37
5.3 Correlação de Spearman 37
5.4 Análise de Cluster 38
5.5 Fator de Enriquecimento 38
5.6 Variáveis Meteorológicas 39
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 40

6.1 Variáveis Meteorológicas 40
6.2 Concentrações dos metais no MPA 45
6.2.1 Concentração de metais regulamentados 53
6.3 Identificação de possíveis fontes dos metais no MPA 56
7. CONCLUSÃO 67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA 68
APÊNDICE A 77
APÊNDICE B 78
APÊNDICE C 79
APÊNDICE D 80
APÊNDICE E 81
APÊNDICE F 82
APÊNDICE G 83
APÊNDICE H 85
APÊNDICE I 87
APÊNDICE J 89

1. INTRODUÇÃO

Incêndios florestais são uma das formas mais graves de poluição do ar pela quantidade de poluentes que emitem rapidamente, pela dimensão que atingem e pela dificuldade de combate e controle. O Estado do Amazonas registrou um considerável aumento nos focos de queimadas durante os 4 meses mais seco (meses de agosto, setembro, outubro e novembro), nos anos de 2022 e 2023. Embora significativos, esses registros foram superados em 2024, sendo considerado o ano com maior número de focos já documentados, segundo o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. Fato que colocou o estado em uma posição de evidência no contexto nacional e internacional. Os impactos negativos desses incêndios foram diversos, afetando tanto a esfera socioeconômica quanto a ambiental. Um desses impactos foi a redução na qualidade do ar, levando Manaus, capital do Estado, a alcançar o terceiro pior nível de qualidade do ar mundo durante esse período (Souza, 2023). O nível alcançado representou uma ameaça à saúde, conforme avaliação do World Air Quality Index, cuja plataforma online calcula e exibe o índice de qualidade do ar em tempo real para diferentes regiões (Swapna; Korte; Sankararaman, 2024).

Em paralelo, as atividades do polo industrial da cidade configuram uma fonte potencial e constantes de contaminantes para a atmosfera com as atividades de produção e a ele relacionadas, além da queima de combustíveis fósseis tanto pelos processos industriais e geração de energia quanto no aumento da circulação de veículos. Por fim, fatores urbanos típicos de emissão veicular e queima de lixo podem ser considerados a contribuição da população em geral para a emissão de poluentes para a atmosfera de Manaus.

Dentre esses poluentes destaca-se o Material Particulado Atmosférico (MPA), termo utilizado para uma mistura de partículas sólidas ou gotículas líquidas encontradas no ar (USEPA, 2022). Muitas dessas partículas são visíveis, como poeira, cinzas e fumaça. Por outro lado, outras não são, mas ainda são importantes para o meio ambiente (Rocha; Rosa; Cardoso, 2009). Esse MPA podem ser classificados em diferentes categorias de acordo com o tamanho: MP_{10}, $MP_{2,5}$ e $MP_{0,1}$ (Khan; Gurjar; Sahu, 2022). As partículas MP_{10} possuem diâmetros entre 2,5 µm e 10 µm, sendo conhecidas como partículas grossas. Já as partículas de $MP_{2,5}$ tem diâmetros inferiores a 2,5 µm e são chamadas de partículas finas. Por sua vez, as partículas ultrafinas $MP_{0,1}$ possuem diâmetros menores que 0,1 µm. Uma categoria mais abrangente são as partículas totais em suspensão (PTS), que inclui todas as partículas em

suspensão no ar com diâmetros inferiores a 100 μm, englobando tanto as partículas grossas quanto as finas < 100 μm (USEPA, 2023). O foco desde trabalho serão as partículas totais em suspensão e o $MP_{2,5}$.

As composições do MPA são heterogêneas e pode variar de acordo com as fontes emissoras. De forma geral, o MPA possui compostos orgânicos como hidrocarbonetos e compostos carbonáceos, e compostos inorgânicos como sulfatos, nitratos, amônio, monóxido de carbono, dióxido de enxofre, óxido de nitrogênio e metais (Pomata *et al.*, 2023; Qiu *et al.*, 2023; Vithanage *et al.*, 2022).

Muitos estudos confirmam que a exposição a curto prazo ao MPA, particularmente $MP_{2,5}$ que pode penetrar até os alvéolos pulmonares (Lin; Shih; Lai, 2022; Manojkumar; Srimuruganandam; Shiva Nagendra, 2019), aumenta os riscos de doenças cardiovasculares, respiratórias e câncer de pulmão. Muitos desses efeitos negativos são devido à presença de metais em sua composição. Alguns metais são essenciais ao organismo humano e são chamados de micronutrientes por estarem presentes no organismo em pequenas doses, como o zinco (Zn) e o cobre (Cu), mas que podem ser tóxicos se excederem certo limite. Outros metais não ocorrem naturalmente em nenhum organismo vivo e não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas, ou seja, a presença desses metais em um organismo pode ser prejudicial em qualquer concentração, como chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), arsênio (As) e alumínio (Al)(Ferreira; Dias Wermelinger, 2013).

As fontes naturais e as antropogênicas influenciam no teor de metais presentes no MPA e estão relacionadas com a industrialização, aumento da urbanização, queima de biomassa, métodos inadequados de disposição de resíduos e poeira ressuspensa. Não há apenas uma fonte pontual que explique a majoritariedade da concentração de um elemento no MPA. Contudo, a concentração de metais no material particulado pode ser um bom indicador de poluição ambiental, e sua correlação com outros parâmetros pode indicar as fontes potenciais dessa poluição (Hien *et al.*, 2022; Luo *et al.*, 2019; Vithanage *et al.*, 2022).

Algumas instituições internacionais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a União Europeia (UE) estabeleceram diretrizes de qualidade do ar (Air Quality Guideline - AQG) para poluentes atmosféricos e seus níveis máximos de concentração, incluindo alguns metais como Pb, Mn, Hg, Cd e Cr que podem estar presentes na composição do material particulado(OMS, 2000; UE, 2004; USEPA, 2023). A USEPA estabelece limites apenas para

o Pb, a OMS para Pb, Cd, Mn, Hg e Cr, enquanto a UE estabelece limites para As, Pb, Cd e Ni(UE, 2004). A legislação brasileira por meio do Conselho Nacional do Meio ambiente – CONAMA n° 506/2024 estabelece limites apenas para chumbo (CONAMA, 2024)

Ao longo das últimas décadas têm surgido em todo o mundo estudos de investigação sobre poluentes atmosféricos, inclusive sobre metais associados ao MPA. Na Amazônia, devido a sua importância para regulação do clima, para regime de chuvas e para a captura/emissão de gás carbônico, as pesquisas são geralmente encontradas em áreas florestais, pouco se sabe sobre a qualidade do ar urbano da cidade de Manaus.

Considerando a relevância dos acontecimentos na cidade de Manaus e as poucas informações quanto à presença de poluentes no ar atmosférico urbano, este trabalho visa investigar a influência de atividades antrópicas no teor de metais no PTS e no $MP_{2,5}$, traçar um perfil da composição do MPA em termos da concentração desses elementos e identificar suas possíveis fontes de emissão durante o período seco dos anos de 2022 e 2023, uma vez que a exposição contínua a esses metais pode causar danos à saúde e ao meio ambiente. O resultado deste trabalho também visa fornecer informações sobre a qualidade do ar na cidade de Manaus e colaborar com políticas púbicas junto aos órgãos competentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar o material particulado atmosférico (PTS e $MP_{2,5}$) em termos de metais em uma área urbana na cidade de Manaus e correlacioná-los com as atividades antrópicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Identificar e quantificar os metais presentes no PTS e $MP_{2,5}$, durante a estação seca dos anos de 2022 e 2023, utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente – (ICP-OES).
- Investigar e correlacionar as possíveis fontes dos metais encontrados, empregando técnicas estatísticas de correlação e multivariada.
- Traçar um perfil da composição do MPA, baseado na abundância dos metais encontrados.
- Fornecer informações quanto a concentração de metais tóxicos no material particulado de Manaus, contribuindo para a criação de políticas públicas mais eficazes para reduzir riscos à saúde e ao meio ambiente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluição atmosférica

A atmosfera da Terra consiste em uma mistura de gases, vapor de água e partículas suspensas. Dentre as suas principais funções tem-se: proteção de radiações nocivas, regulação térmica, fornecimento de oxigênio, retenção de gases essenciais e estabilização do clima(Pramitha; Kishore Kumar; Praveen, 2023; Zhang; Avice; Parai, 2023).

Assim como a água e o solo, o ar é um recurso essencial para a vida na Terra. A atmosfera tem uma certa "capacidade purificadora", devido a sua característica oxidativa pela presença de elevada concentração de oxigênio diatômico (O_2) e de compostos oxidantes em pequenas concentrações, mas que podem atuar como reagentes ou catalisadores de reações químicas degradando poluentes (Manahan, 2013).

Quase todos os gases liberados para o ar por processos naturais ou antrópicos são consumidos e reciclados permitindo seu natural remoção da atmosfera. Se esta capacidade for ultrapassada, haverá um acúmulo de substâncias nocivas à vida, que é chamada de poluição do ar(Manahan, 2013). Este é um grande desafio da sociedade contemporânea, que impulsiona mudanças climáticas e a degradação da qualidade do ar afetando a saúde humana e levando a um maior risco de mortalidade e morbidade respiratória(Artaxo, 2022).

Devido a essas diversas consequências a Organização Mundial de Saúde (OMS) atualizou em setembro de 2021 as diretrizes de qualidade do ar (Air Quality Guideline - AQG) que são instrumentos de referência para ajudar na tomada de decisão em todo o mundo para estabelecer padrões e metas de gerenciamento da qualidade do ar.

Atualmente, a poluição atmosférica é considerada a maior ameaça ambiental à saúde humana. Segundo dados da Organização Mundial da Saúde a milhões de pessoas morrem ou perdem anos de vida saudável devido a exposição à poluição atmosférica. Estima-se que a carga de doenças causadas pela poluição do ar seja comparável com outros grandes riscos globais à saúde, como dieta pouco saudável e tabagismo.

Além das atividades antropogênicas, as condições meteorológicas interferem diretamente nas concentrações dos poluentes. A ausências de chuvas reduz a depuração

atmosférica, a presença de ventos determina a direção e a distância que percorrerão os poluentes para posterior deposição(Vlasov *et al.*, 2021), os eventos El Niño e La Niña que ocorrem no oceano pacífico afetam o padrão climático em todo o mundo(Pontes *et al.*, 2022; Stavi, 2022).

Estudos de STAVI (2022) indicam que nas três últimas décadas os impactos da poluição do ar aumentaram substancialmente. As consequências da poluição atmosférica incluem: aumento das temperaturas, recuo glacial, aumento do nível do mar, acidificação dos oceanos, salinização do solo, desertificação e alteração do equilíbrio natural existente nos ecossistemas.

De acordo com a resolução n° 506, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 05 de julho de 2024 em seu artigo 2°, poluente atmosférico é definido 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 prejudicando à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (CONAMA, 2024)

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados com base em sua origem e fonte. As fontes podem ser divididas em: naturais e antrópicas, móveis e estacionárias; enquanto suas origens são primárias ou secundárias(Agarwal; Aggarwal, 2023).

As fontes os móveis estão em movimento, como veículos automotores, enquanto as estacionárias permanecem estáticas, como indústrias, metalúrgicas, refinarias e usinas termoelétricas (Zhang *et al.*, 2023; Zuo *et al.*, 2023).

A origem primária do MPA envolve emissões diretamente para a atmosfera, seja por fontes naturais ou antropogênicas. As fontes naturais de origem primária incluem erosão do solo, erupção vulcânica, evaporação da água originando nevoeiros, neblinas, cerrações, nuvens, os pólens das flores das plantas e esporos de fungos e bactérias(Baird; Cann, 2011). As fontes antropogênicas de origem primária incluem atividades industriais, queima de combustíveis fósseis para aquecimento industrial e doméstico, geração de energia, transporte e outros fins.

O MPA de origem secundária são as partículas provenientes de reações químicas na atmosfera (processo de conversão gás-partículas). Como exemplo tem-se a formação de partículas contendo sulfatos e nitratos a partir da reação entre os gases SO_2 ou NO_2 e partículas já existentes na atmosfera (reação 1 e 2).

$$SO_{2(g)} + HO^{\bullet}_{(g)} \rightleftharpoons HSO^{\bullet}_{3(g)} \qquad \text{reação (1)}$$
$$HSO^{\bullet}_{3(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons HO_{2(g)} + SO_{3(g,)}$$
$$SO_{3(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2SO_{4(l)}$$
$$H_2SO_{4(l)} \rightleftharpoons SO_4^{2-}{}_{(l,s)}$$

$$NO_{2(g)} + HO^{\bullet}_{(g)} \rightleftharpoons HNO_{3(g)} \qquad \text{reação (2)}$$
$$HNO_{3(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_3O^{+}_{(aq)} + NO_3^{-}{}_{(aq)}$$

A formação de MPA secundários é especialmente significativa em áreas urbanas e industriais, onde a concentração de gases poluentes é mais elevada(QIU et al., 2023).

3.2 Qualidade do ar

A qualidade do ar é uma preocupação mundial pelo efeito direto na saúde da população, contribuindo para aumentar a morbidade e mortalidade por doenças cardiovasculares, respiratórias e câncer de pulmão. Segundo dados da OMS (2021), a cada ano, estima-se que a exposição ao MPA cause 7 milhões de mortes prematuras e resulte na perda de milhões de anos de vida saudáveis.

Do ponto de vista econômico, a piora na qualidade do ar reduz a capacidade produtiva da população e aumenta os custos com a saúde. De acordo com (OMS, 2015), o impacto econômico da poluição do ar na saúde na região europeia foi estimado em US$ 1,575 trilhão a partir de 2010.

Desde 1987, a OMS divulga periodicamente diretrizes globais de qualidade do ar (*Air Quality Guidelines* - AQG) baseados em um conjunto de referências científicas que definem a concentração máxima de um determinado poluente à qual as pessoas podem ficar expostas, ajudando os governos e a sociedade civil a controlar a poluição do ar e reduzir seus efeitos adversos (Pai *et al.*, 2022).

Após anos de intensa pesquisa e deliberações com especialistas e partes interessadas no campo da qualidade do ar, a organização atualizou suas diretrizes de 2005 em setembro de 2021(Pérez Velasco e Jarosińska, 2022). Nesses 16 anos, houve um aumento significativo na qualidade e quantidade de evidências científicas que mostraram como a poluição do ar afeta diferentes aspectos da saúde. Por esse motivo, e após uma revisão sistemática das evidências acumuladas, vários valores atualizados do AQG agora são

menores do que na diretriz anterior (Carvalho, 2021), destacando aqui o valor pra $MP_{2,5}$, cuja média anual caiu pela metade tabela 1.

Tabela 1: Níveis recomendados da OMS para AQG 2021 em comparação com a AQG de 2005.

Poluente µg/m^3	Período	2005	2021
$MP_{2,5}$	Anual	10	5
	24 horas[a]	25	15
MP_{10}	Anual	20	15
	24 horas[a]	50	45
O_3	Alta temporada[b]	-	60
	8 horas	100	100
NO_2	Anual	40	10
	24 horas[a]	-	25
SO_2	24 horas[a]	20	40
CO	24 horas[a]	-	4

Fonte: O autor com base nos dados (OMS, 2005, 2021a).
[a]percentil 99 (ou seja, 3-4 dias de excedência por ano).
[b]média da concentração máxima diária de O_3 em 8h nos seis meses consecutivos com a maior concentração média de O_3 em seis meses.

O principal objetivo dessas diretrizes é oferecer recomendações quantitativas para a qualidade do ar, para proteger a saúde pública dos efeitos adversos da poluição do ar e reduzir a exposição a esses poluentes conhecidos ou potencialmente nocivos. As diretrizes fornecem um meio para os países traduzirem os níveis recomendados de AQG em padrões legalmente aplicáveis (Huang, 2022).

No Brasil, a resolução CONAMA N° 05, de 15/06/1989, instituiu o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR), como um instrumento básico da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida e com o objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica.

Para que as ações de controle definidas pelo PRONAR pudessem ser concretizadas nacionalmente, estabeleceram-se os padrões de qualidade do ar – PQAr. Atualmente a resolução em vigor é CONAMA N° 506, de 5 de julho de 2024.

Partículas totais em suspensão (PTS), material particulado MP_{10}, material particulado $MP_{2,5}$, fumaça (FMC), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2) e Chumbo (Pb) são os parâmetros regulamentados pela resolução n° 506/2024, mostrados na tabela 2.

Os padrões nacionais de qualidade do ar são divididos em duas categorias:

I. Padrões de qualidade do ar intermediários – PI: padrões estabelecidos como valores temporários e serem cumpridos em etapas; e

II. Padrão de qualidade do ar final – PF: valores guia definidos pela Organização mundial de saúde – OMS em 2021.

Tabela 2: Padrões nacionais de qualidade do ar.

Poluentes	Período	PI-1 µg/m³	PI-2 µg/m³	PI-3 µg/m³	PI-4 µg/m³	PF µg/m³	ppm
MP_{10}	24h	120	100	75	50	45	-
	Anual[1]	40	35	30	20	15	-
$MP_{2,5}$	24h	60	50	37	25	15	-
	Anual[1]	20	17	15	10	5	-
SO_2	24h	125	50	40	40	40	-
	Anual[1]	40	30	20	20	20	-
NO_2	1h[2]	260	240	220	200	200	-
	Anual[1]	60	50	45	40	10	-
O_3	8h[3]	140	130	120	100	100	-
Fumaça	24h	120	100	75	50	45	-
	Anual[1]	40	35	30	20	15	-
CO	8h[3]	-	-	-		-	9
PTS	24h	-	-	-		240	-
	Anual[4]	-	-	-		80	-
Chumbo – Pb[5]	Anual[1]	-	-	-		0,5	-

Fonte: O autor com base nos dados (CONAMA, 2024).
1-média aritmética anual.
2-máxima média horária obtida no dia.
3-máxima média móvel obtida no dia.
4-média geométrica anual.
5-medido nas partículas totais em suspensão.

Os padrões serão adotados de forma sequencial em cinco etapas. A primeira etapa, denominada PI-1, entrando em vigor com a publicação da resolução. Os padrões intermediários PI-2 passaram a valer em 1° de janeiro de 2025, enquanto os padrões PI-3 entrarão em vigor em 1° de janeiro de 2033. Já os padrões intermediários PI-4 estão previstos para vigorar a partir de 1° de janeiro de 2044, com a possibilidade de antecipação ou prorrogação desses dados, uma única vez, por até quatro anos. Por fim, os padrões finais (PF) terão seus dados de vigilância definidos em uma resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Para os poluentes monóxido de carbono (CO), partículas totais em suspensão (PTS) e Chumbo (Pb) foram adotados o padrão de qualidade do ar final.

3.2.1 Índice de Qualidade do Ar – IQAr

O índice de qualidade do ar (IQAr) foi criado visando a comunicação e informação a população sobre as concentrações de poluentes monitorados e seus possíveis efeitos nocivos à saúde. A resolução Conama n° 491/2018 traz os poluentes atmosféricos que fazem parte do cálculo do IQAr (MMA, 2019). Para cada poluente medido, é calculado um índice adimensional. Com base no valor desse índice, o ar recebe uma qualificação que inclui uma nota de qualidade do ar e uma cor correspondente, conforme apresentado na tabela 3.

Tabela 3: Estrutura do índice de qualidade do ar.

Qualidade do ar	**Índice**	**MP_{10} µg m^{-3} 24h**	**$MP_{2,5}$ µg m^{-3} 24h**	**O_3 µg m^{-3} 8h**	**CO µg m^{-3} 8h**	**NO_2 µg m^{-3} 1h**	**SO_2 µg m^{-3} 24h**
N1- boa	0-40	0-50	0-25	0-100	0-9	0-200	0-20
N2-moderada	41-80	>50-100	>25-50	>100-130	>9 -11	>200-240	>20-40
N3-Ruim	81-120	>100-150	>50-75	>130-160	>11 -13	>240-320	>40-365
N4-muito ruim	121-200	>150-250	>75-125	>160-200	>13-15	>320-1130	>365-800
N5-Péssima	>200	>250-600	>125-300	>200-800	>15-50	>1130-3750	>800-2620

Fonte:(MMA, 2019).

Os valores de concentração que definem a qualidade do ar como “boa” são os recomendados pelo OMS, considerados os mais seguros para a saúde humana em exposições de curto prazo (Moura, et al., 2024).

De acordo com (MMA, 2019) a concentração medida de cada poluente é atribuída um IQAr que é calculado pela equação 3:

$$IQAr = I_{ini} + (I_{fin} - I_{ini} / C_{fin}\text{-}C_{ini}) * (C - C_{ini}) \quad (3)$$

Onde:

I_{ini} = valor do índice que corresponde à concentração inicial da faixa;
I_{fin} = valor do índice que corresponde à concentração final da faixa;
C_{ini} = concentração µg m^{-3} inicial da faixa em que se localiza a concentração medida;
C_{fin} = concentração µg m^{-3} final da faixa em que se localiza a concentração medida;

C = concentração µg m^{-3} medida do poluente.

A tabela 4 apresenta a relação dos efeitos à saúde que podem ser associados aos índices divulgados. Embora a qualidade do ar de uma estação seja avaliada para todos os poluentes monitorados, a divulgação para a sociedade será aquele poluente que apresentar o maior índice, ou seja, o pior caso (MMA, 2019). Esta qualificação do ar está relacionada à Resolução CONAMA n° 491/2018 e é independente do padrão de qualidade/meta intermediária em vigor, pois está associada aos efeitos na saúde humana (MMA, 2019).

Tabela 4: Relação entre valor do IQAr e possíveis efeitos à saúde.

Qualidade do ar	Índice	Efeitos
N1- Boa	0-40	-
N2-Moderada	41-80	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população em geral não é afetada.
N3-Ruim	81-120	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
N-4- Muito ruim	121-200	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas).
N5-Péssima	>200	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Fonte: (MMA, 2019)

Os níveis de concentração de alguns poluentes, como o $MP_{2,5}$, e IQAr da cidade de Manaus pode ser visualizado em tempo real na plataforma *World Air Quality Index* (https://aqicn.org/) e pelo Sistema Eletrônico de Vigilância Ambiental (Selva) (https://appselva.com.br/). Durante o período de queimadas intensas em 2023, a cidade foi noticiada em destaque várias vezes pela piora na qualidade do ar. Como exemplo, no dia 11 de outubro de 2023, quando a cidade atingiu o nível N5-Péssimo por registrar 387 $\mu m/m^3$ de $MP_{2,5}$, colocando Manaus no terceiro pior nível de qualidade do ar no mundo (SOUZA, 2023).

Mais de 30 anos se passaram após a criação do primeiro dispositivo legal do PRONAR, houve poucos ganhos na gestão de qualidade do ar. Alguns avanços outrora obtidos agora se limitam a ações emergenciais do governo federal, ou isoladas, comandadas por alguns estados e municípios, mas que não refletem o planejamento setorial, territorial ou

ambiental em sua forma mais ampla. E isto se deve à falta de informações a respeito do monitoramento da qualidade do ar ou informações desatualizadas dos órgãos ambientais estaduais.

De acordo com pesquisa realizada pelo (Instituto Saúde e Sustentabilidade, 2019) das 27 unidades federativas, 20 não realizavam monitoramento da qualidade do ar. O monitoramento era realizado somente no Distrito Federal, Mato Grosso, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, São Paulo e Espirito Santo, dos quais em 5 não era possível encontrar os dados diários da qualidade do ar para os poluentes MP e O_3, somente os Estados de São Paulo e Espírito Santo dispunham de dados atualizados em suas plataformas digitais.

3.3 Material Particulado Atmosférico – MPA

O MPA é o conjunto de partículas em suspensão no ar, menores que 100μm(Franzin *et al.*, 2020) e são consideradas esféricos por se apresentar na maioria das vezes abaixo da visibilidade do olho humano (Lenzi; Bortotti Favero, 2019).

Quanto ao tamanho, o MPA pode ser classificado em diferentes categorias distintas: partículas grossas e partículas finas. As partículas grossas, também chamadas de MP_{10}, possuem diâmetro entre 2,5 a 10 μm. As partículas finas, ou $MP_{2,5}$, têm diâmetros menores que 2,5 μm. O material particulado total em suspensão (PTS) inclui todas as partículas com diâmetros de até 100 μm abrangendo tanto as partículas grossas quanto as finas (Islam; Saikia, 2022).

As partículas grossas são inaladas pela boca e nariz e tendem a se depositar mais rapidamente devido ao seu peso e tamanho. Por outro lado, as partículas finas têm capacidade de penetrar profundamente nos pulmões, especialmente na região alveolar, o que aumenta significativamente os riscos de doenças cardiovasculares, respiratória e até mesmo o desenvolvimento de câncer de pulmão(Khan; Gurjar; Sahu, 2022). Além disso, elas permanecem suspensas no ar por dias ou até semanas, podendo alcançar grandes distâncias e alcançar outros países e continentes(Li *et al.*, 2021). Essas partículas possuem uma grande superfície de por unidade de massa, tornando-as excelentes portadoras de compostos inorgânicos e orgânicos e bons sítios para reações (Baird; Cann, 2011)

Quanto à composição do MPA, as partículas grossas são compostas majoritariamente por partículas de origem primária, sendo suas principais fontes processos

mecânicos, como ressuspensão de poeira do solo pelos ventos ou circulação de veículos, cinzas, fuligem e emissões biogênicas naturais. As partículas finas podem ter sua origem primária por meio da queima incompleta dos combustíveis fósseis, mas em sua maioria formam-se por meio de reações químicas entre gases presente na atmosfera (processo de conversão gás – partícula) formando o MPA secundário, que resultam em sua maioria, de atividades antropogênicas (Franzin *et al.*, 2020).

O MPA atua em uma série de processos, alguns de natureza meramente físicas (figura 1), e outros de natureza química (figura 2). O MPA pode sofrer processo de difusão, deslocando-se de regiões de alta população de particulados para regiões menos populosas. Este deslocamento espontâneo das partículas é atribuído a diversos fatores, tanto pela diferença de energia livre (ΔG) provocada pela diferença de concentração, estado cinético próprio do sistema, como pela ação dos ventos, temperatura e pressão (Bzdek; Reid; Cotterell, 2020; Lenzi; Bortotti Favero, 2019; Manahan, 2013).

Outro processo físico é a coagulação do MPA, que consiste na agregação dos particulados, aumentando de tamanho até o ponto de não ficarem suspensos, sofrendo sedimentação ou deposição seca. O processo é provocado por um "gérmem" aglutinador que apresenta propriedades próprias, tais como carga elétrica, momento dipolar, alta polarizabilidade e superfície ativada (Bzdek; Reid; Cotterell, 2020; Lenzi; Bortotti Favero, 2019; Manahan, 2013).

Por fim, outro processo físico importante é a varredura, causado pela chuva. As gotas das águas ao precipitarem, "solubilizam" e/ou "arrastam" consigo para o chão os particulados que encontram na queda, com isso promovem a limpeza da atmosfera retirando substâncias nocivas e particulados do ar (Bzdek; Reid, Cotterell, 2020; Lenzi; Bortotti Favero, 2019).

O material particulado é um meio adequado para reações químicas. A superfície do particulado sólido pode adsorver substâncias atuando como superfície catalítica para reações gás-partículas e a gotículas de água pode agir como meio reacional entre reagentes (figura 2) (Finlayson-Pitts et al., 2020; Lenzi et al, 2019).

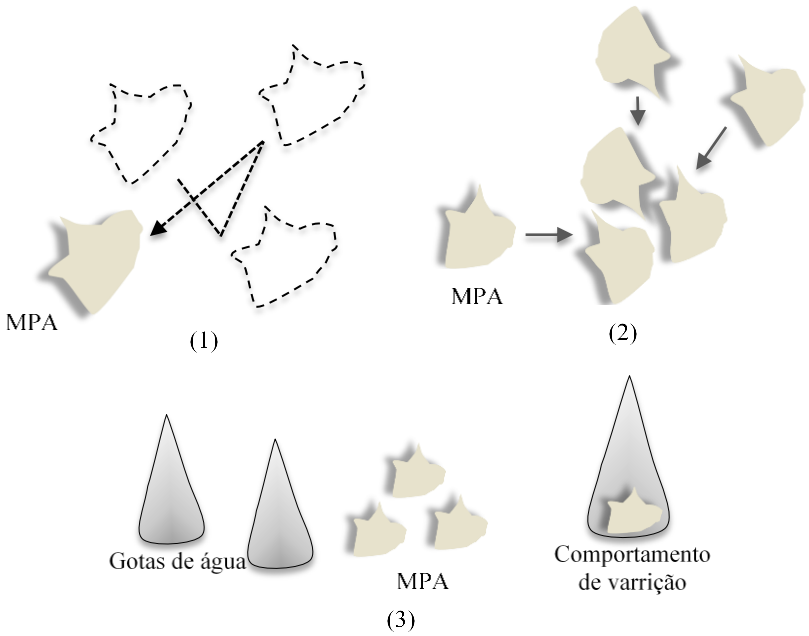


Figura 1:Processos físicos aos quais o MPA pode ser submetido: (1) Difusão; (2) Coagulação e (3) Varredura
Fonte: Adaptado de (Lenzi; Bortottifavero, 2019)

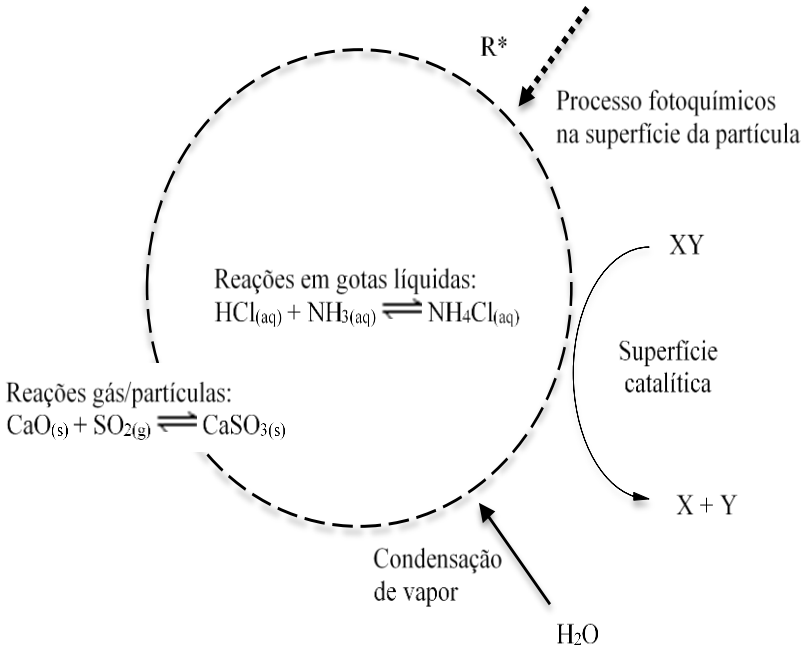


Figura 2: Processos químicos que ocorrem no MPA.
Fonte: Adaptado de (Manahan, 2013)

3.4 Metais no MPA

O material particulado atmosférico é um dos principais poluentes no ar. Além de estar associado a diversas doenças, ele atua como veículos para outros contaminantes, como os metais. Nas últimas décadas, esses elementos têm recebido atenção crescente devido aos seus efeitos prejudiciais à saúde, a sua capacidade de biodisponibilidade e a não degradabilidade no ambiente (Vithanage *et al.*, 2022).

Os metais no MPA podem ser de fontes naturais e antropogênicas (Lei *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2019), estão frequentemente relacionados à industrialização, aumento da urbanização, queima de biomassa, práticas agrícolas inadequadas e métodos inadequados de disposição de resíduos (Luo *et al.*, 2019).

Na tabela 5 são apresentados os metais mais comumente encontrados no material particulado e as principais fontes de emissão.

Tabela 5: Principais fontes de emissão de alguns metais presentes no MPA.

FONTES	**METAIS**
RESSUSPENSÃO	Zn, Ca Mg, Al, Fe, K, Na, Ti, Si, P
EMISSÃO VEICULAR (Queima de combustíveis fósseis, escapamento dos veículos, queima de óleo pelos motores, abrasão de pneus, freios, chassi e poeira provenientes de rodovias)	Fe, Ba Cu, Mn Zn, Cd, Pb, Sb, Cr, P
INDÚSTRIA	Pb, Cd, Cu, Zn, Sb, V, Mn, Cr, Ni, Co

Fonte: (Fernandes, 2021; Hien et al., 2022).

A tabela 6 apresenta os limites de concentrações de metais que algumas instituições internacionais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a União Europeia estabeleceram.

Tabela 6: Limites de concentração para os metais.

Poluentes	**EPA**	**OMS**	**UE**	**CONAMA**
	Concentração (μg m^{-3})			
Pb	0,15	0,5	0,5	0,5
Cd	-	0,005	0,005	
Mn	-	0,15	-	
Hg	-	1,0	-	
As	-	0,0066	0,006	
Ni	-	-	0,02	
Cr	-	0,11	-	

Fontes: (CONAMA, 2024; OMS, 2021; UE, 2004; USEPA, 2023).

A legislação brasileira por meio da Resolução do Conselho Nacional do Meio ambiente CONAMA n° 506/2024 estabeleceu limites apenas para chumbo no PTS. Os efeitos na saúde humana causados pela inalação de MPA contendo metais em sua composição têm motivado estudos globais sobre a presença desses elementos nas partículas suspensas no ar.

Como exemplo a pesquisa de Kamila et al., (2022), realizada na cidade de Zabrze, na Polônia, analisou as concentrações de metais em MPA grosso e fino e quantificou suas taxas de deposições nas vias respiratórias humanas. O estudo verificou que os metais estavam principalmente associados ao material particulado fino $MP_{2,5}$ e as maiores concentrações de metais foram encontradas para Cu, Mn, Cr e Pb, sendo o Cr e o Pb classificados como cancerígenos e mutagênicos de acordo com a classificação da *International Agency for Research on Cancer* – IARC. Quanto às maiores taxas de deposição respiratória de metais presentes no $MP_{2,5}$, foram na região da cabeça, região traqueobrônquica e pulmonar.

Em sete províncias da China foram determinadas as concentrações de arsênio no MPA (Wang *et al.*, 2020). Os resultados variaram de 0,85 ng m^{-3} a 185 ng m^{-3} e ultrapassaram o limite chinês de 6 ng m^{-3} e da Organização Mundial de Saúde que é de 6,6 ng m^{-3}, indicando que a poluição por arsênio na China é um problema muito sério e pode estar associado ao aumento da taxa de mortalidade por câncer de pulmão.

No Brasil, alguns estudos semelhantes foram desenvolvidos. Franzin e colaboradores (2020) caracterizaram o material particulado $MP_{2,5}$ e MP_{10} na cidade de São José do Rio Preto para a concentração de metais. Si e Al foram os principais componentes da fração grossa, com origem relacionada à presença de aluminossilicatos provenientes da ressuspensão de poeira do solo. Na fração fina os elementos majoritários foram S e Al que, segundo a pesquisa, são provenientes de queima de combustíveis fósseis e das atividades agrícolas, respectivamente, uma vez que o Al tem sua origem associada aos minerais provenientes do solo.

Maia e colaboradores (2022) avaliaram os aspectos químicos do MP_{10} no Distrito Federal, no qual as maiores concentrações de metais foram Al, Ba, Zn, Cu, Si e Ni que também foram associados a ressuspensão de poeira do solo e queima de biomassa. Cu e Zn também foram associados ao escapamento veicular, pois esses elementos são originários do desgaste dos pneus durante a aplicação dos freios e o Ba como sulfato de bário ($BaSO_4$)

é usado no óleo diesel para suprimir a produção da fumaça (Pant e Harrison, 2013).

Em Cuiabá/MT Santiago et al(2015) verificaram a presença de metais no MPA na estação seca, os metais predominantes foram relacionados a ressuspensão do solo e queimadas e em menor proporção apresentaram metais típicos das emissões industriais e veiculares.

Em Manaus, há uma escassez de estudos sobre a presença de metais no MPA e, em sua maioria, limitados a pesquisa isoladas. Um exemplo é o trabalho de Damasceno (2014), que analisou a concentração de metais em diferentes regiões da área urbana da cidade, identificando Fe, Zn, e Pb, como os elementos majoritários em todas as localidades, sendo as concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelas agências reguladoras. Outro estudo é o de Silva (2020), que investigou metais no particulado fino ($MP_{2,5}$) em uma área urbana de Manaus. Os metais com maiores concentrações foram Fe, Ca, Cr e Al, sendo o tráfego veicular apontado como uma das principais fontes de emissão desses elementos.

Em contrapartida, a maioria das pesquisas concentra-se em áreas florestais ou rurais, como os trabalhos realizados por (Andreae *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2016; Kourtchev *et al.*, 2016; Paralovo *et al.*, 2019).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

Neste estudo, foram coletadas amostras de PTS e $MP_{2,5}$ em uma área urbana situada na zona sul do município de Manaus, capital do estado do Amazonas (figura 3).

O Estado do Amazonas, com uma extensão territorial aproximadamente de 1,57 milhão de km^2, possuindo 64 municípios e uma densidade demográfica de 2,53 hab/km^2 (IBGE, 2022), abriga uma vasta e importante área de floresta tropical, rios e ecossistemas. Essa região é reconhecida mundialmente por seu papel na conservação da biodiversidade e sua influência no clima global, devido à densa cobertura de floresta tropical (Ellwanger et al., 2020).

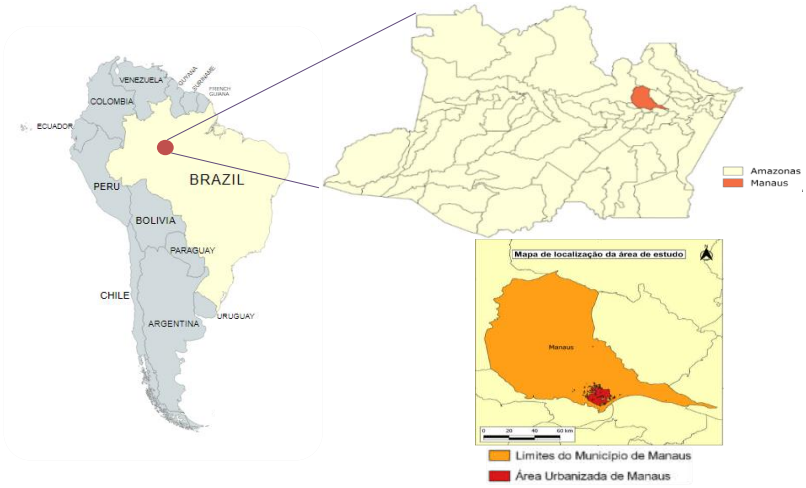


Figura 3: Localização geográfica da cidade de Manaus e sua área urbana.
Fonte: Mapchart, 2023

A cidade de Manaus está situada na microrregião denominada médio Amazonas, à margem esquerda do rio Negro, um dos principais afluentes do rio Amazonas. Com uma área de 11.401,092 km^2, 2.063,547 habitantes e densidade demográfica de 181 hab/km^2, Manaus é uma cidade em constante crescimento, ocupando a 7ª posição entre as cidades mais populosas do país e uma concentração significativa de atividades econômicas, especialmente aquelas relacionadas à Zona Franca de Manaus, que atrai investimento industriais e comerciais, sendo um dos principais polos urbanos, econômicos e industriais da região norte do Brasil (IBGE, 2022).

A cidade possui uma altitude média de cerca de 25 metros acima do nível do mar, distante 355 km (em linha reta) da linha do Equador o que atribui à cidade uma baixa variação anual de temperatura de 24 a 26 °C na zona rural e de temperaturas acima de 30°C na zona urbana (Silva Espinoza et al., 2023).

O clima da região é caracterizado por altos índices de umidade relativa (77,2 a 86,9 %) e altos índices pluviométricos ao longo do ano (2000 a 3000 mm), além de elevada radiação solar em praticamente todos os meses do ano com pequena variação sazonal (INMET, 2023; Oliveira *et al.*, 2021).

Segundo a classificação climática de Köppen, a cidade possui um clima tropical chuvoso com um subclima de monção. Esse clima é caracterizado por um elevado volume de precipitação na maior parte do ano, com um curto período de seca que ocorre entre os meses de julho e setembro. Durante essa estação, ao menos um dos meses registra uma precipitação acumulada inferior a 60 mm (Fernandes, 2017).

A normal climatológica com os dados de trinta anos da variação de chuva e temperatura para a cidade de Manaus, destaca o elevado volume de precipitação acumulada durante a estação chuvosa e identifica os meses de junho a setembro como o período de estação seca na região (figura 4).

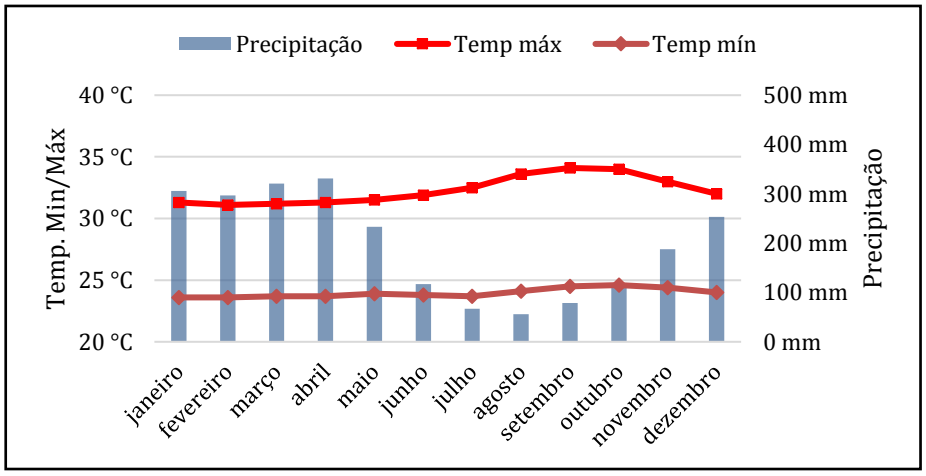


Figura 5: Normal climatológica da cidade de Manaus.
Fonte: INMET

A compreensão da meteorologia do local de pesquisa tem um papel fundamental para a investigação da química atmosférica. Isso ocorre porque fatores climáticos como a temperatura e a umidade relativa, têm o potencial de influenciar significativamente a cinética de várias reações químicas na atmosfera. Além disso, as condições climáticas interferem no transporte de poluentes a longas distâncias, o que, por sua vez, pode enriquecer ou mitigar a presença de gases e partículas atmosféricas na região de estudo.

A área urbana de Manaus possui 60 bairros ocupando aproximadamente 41 % da área total do município. A população da cidade é distribuída em sete zonas geográficas (Norte, Sul, Oeste, Centro-Sul, Centro-Oeste e Rural) (IBGE, 2022). Como muitas capitais brasileiras, Manaus enfrenta desafios típicos de áreas urbanas, tais como questões relacionadas à infraestrutura, mobilidade urbana e gestão de resíduos(IBGE, 2022). Da mesma forma, possui fontes tipicamente urbanas de poluentes para a atmosfera.

Além de sua conexão com a natureza, Manaus também é conhecida pelo seu Polo Industrial, que é uma área de desenvolvimento econômico com incentivos fiscais para a produção industrial. Segundo os dados dos Indicadores de Desempenho do Estado do Amazonas IDEA (2019), é um dos polos industriais mais modernos da América Latina, contendo mais de 600 industrias de alta tecnologia nas áreas de eletrônica, veículos de duas

rodas, produtos ópticos, produtos de informática e indústria química. Esse polo desempenha um papel fundamental na economia do Estado, representando 30,75% da economia (Sedecti, 2022) e contribuindo significativamente para seu crescimento e diversificação. A capital amazonense apresentou em 2022 o 5° maior produto interno bruto brasileiro, ficando atrás de São Paulo, Rio de Janeiro, Brasília e Belo Horizonte(IBGE, 2022), em grande parte como resultado do PIM.

Em relação a frota veicular, Manaus é umas das mais expressivas no cenário brasileiro, contribuindo para a dinâmica urbana, mas também para os desafios de mobilidade da cidade. Dessa foram, tem sido considerada uma das principais fontes de poluentes para a atmosfera (Alves *et al.*, 2020)

De acordo com dados do Ministério dos Transportes (2022), a frota veicular na capital amazonense ultrapassava 800 mil unidades, abrangendo automóveis, motocicletas, caminhões e outros tipos de veículos, dos quais 35 % eram movidos à gasolina; 1,7 % à álcool; 48,06 % eram veículos flex (gasolina/álcool) e 7,5 % movidos a diesel. Tendo ainda 433 movidos a gás natural e 130 veículos elétricos.

Em relação ao cenário nacional, Manaus se posiciona como a 11° capital com a maior frota veicular do Brasil (IBGE, 2022). A tabela 7 apresenta os principais tipos de veículos que compõem a frota veicular da cidade.

Tabela 7: Principais veículos da frota veicular de Manaus em 2021.

Tipo de veículo	**Quantidade**
Automóvel	421.338
Motocicleta	228.693
Caminhonete	88.202
Camioneta	27.088
Motoneta	27.001
Semirreboque	14.290
Reboque	4.166
Caminhão	18.274
Caminhão Trator	4.409
Ônibus	9.109
Utilitário	7.145
Micro-ônibus	3.133
Ciclomotor	1.966
Triciclo	1253

Fonte: O autor com base nos dados (Ministério dos transportes, 2022)

Dados sobre a matriz energética da cidade, de acordo com a Eletrobrás Amazonas Geração e Transmissão (2022), indicam que 20,11 % da energia são provenientes de hidroelétricas, 77,96 % de usinas movidas pela queima de gás natural por meio de ciclo combinado (tipo de termelétrica que usa turbina a gás e a vapor associadas em uma única planta, ambas gerando energia elétrica a partir da queima do gás natural) e 1,92 % proveniente da queima de combustíveis fósseis. A cidade de Manaus possui umas das maiores e mais eficientes usinas a gás natural do país (UTE Mauá 3), com potência instalada de cerca de 580 MW.

4.2 Ponto de coleta e amostragem

O ponto de coleta de MPA selecionado para este trabalho foi no prédio da Escola Superior de Ciências da Saúde – ESA, da Universidade do Estado do Amazonas (UEA) (3°7’9,60”S, 60°0’22,14”W) (figura 5).

Figura 6: Mapa de localização do local do ponto de coleta ESA/UES.
Fonte: Adaptado de (Google Earth,2023)

Esta área é densamente urbanizada, com grande movimentação de veículos e tem proximidade tanto da zona central quanto da área industrial da cidade. O ponto de coleta está situado a 20 metros acima do nível do solo, em um local de fácil acesso, sem impedimentos físicos que comprometam a circulação de ar. Este local recebe ventos geralmente de

leste/nordeste, a direção predominante dos ventos na área urbana de Manaus.

O período de coleta de PTS e $MP_{2,5}$ em que foram analisadas as concentrações de metais presentes no MPA ocorreram na estação seca de 2022, nos meses de setembro a novembro, sendo no mês de setembro 10 amostras, no mês de outubro 12 amostras e no mês de novembro 6 amostras, sendo um total de 28 amostras coletadas para PTS e 28 para $MP_{2,5.}$ Para a coleta de 2023 compreenderam os meses de agosto a novembro, sendo 5 amostras no mês de agosto, 8 no mês de setembro, 10 no mês de outubro e 3 no mês de novembro, durante a estação seca do referido ano, totalizando 26 amostras para o PTS e 26 amostras para o $MP_{2,5}$.

As partículas totais em suspensão (PTS) foram coletadas por meio de amostragem ativa, técnica que utiliza dispositivos equipados com uma bomba para aspirar o ar através de um meio de coleta, neste caso, um filtro de quartzo capaz de reter partículas com diâmetro menor que 100 μm. O procedimento foi realizado com um amostrador de grande volume da marca Energética®, modelo AVG conforme figura 6.

Para a coleta o $MP_{2,5}$, também foi utilizada a amostragem ativa, com um equipamento da mesma marca e modelo (Energética®, AVG). Entretanto, diferentemente do equipamento para a coleta do PTS, este conta com entradas de separação mais elaboradas, projetadas para selecionar partículas por tamanhos com maior precisão.

O ar ambiente é aspirado para o interior da cabeça de separação a uma vazão de 1,13 $m^3 min^{-1}$. Inicialmente, o ar é direcionado para a câmara interna da cabeça de separação. Em seguida, passa por uma tela de retenção projetada para bloquear a entrada de insetos e partículas de grandes dimensões no sistema de fracionamento. Posteriormente, o ar é conduzido a um impactador inercial, dispositivo projetado para separar as partículas conforme seus tamanhos. Nessa fase as partículas com diâmetro superior a 2,5 μm são capturadas por um disco poroso saturado com óleo mineral livre de contaminantes, ao passo que as partículas com tamanho $\leq$ 2,5 μm são direcionadas para o meio filtrante, figura 7.

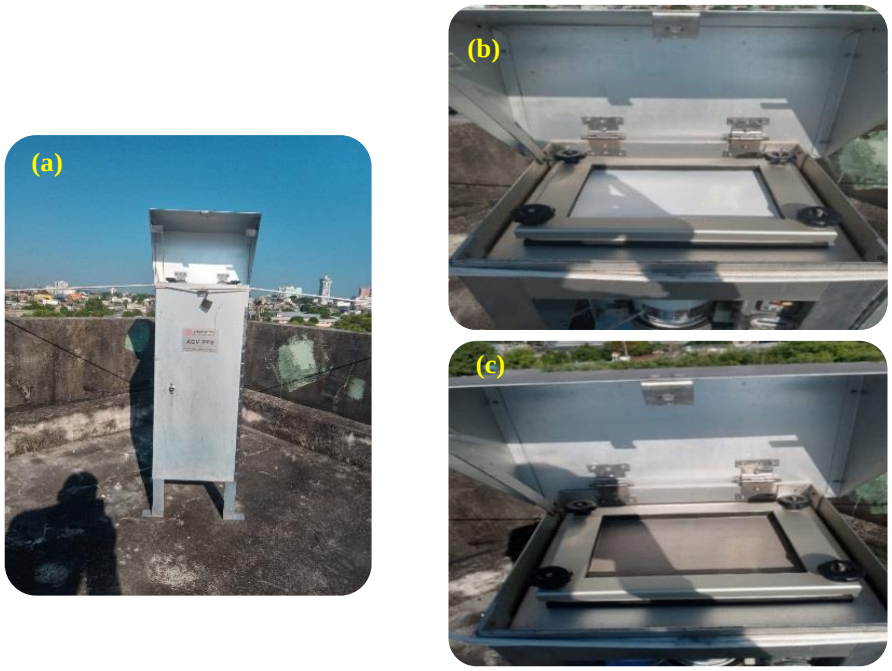


Figura 7: (a) amostrador de grande volume (*High – Vol*) para coleta de PTS. (b) filtro de quartzo no equipamento pré-coleta. (c) filtro de quartzo pós coleta
Fonte: O autor, 2022

Figura 8: (a) amostrador de grande volume (*High – Vol*) para coleta de $MP_{2,5}$. (b) filtro de quartzo no equipamento pós coleta. (c) filtro de quartzo no equipamento pré coleta.
Fonte: O autor, 2022

4.3 Preparo dos filtros

Os filtros utilizados para a coleta de MPA foram de fibra de quartzo (PALL Corporation®, USA, 20,3 x 25,4 cm) não higroscópico com eficiência de retenção de partículas de 99 % e área de exposição de 402,5 cm^2. Foram submetidos ao procedimento padrão *Method IO-3.1 selection, preparation and extraction of filter material United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1999), no qual foram previamente calcinados a 450° por 12 horas para eliminar possíveis contaminantes (figura 8a), etapa necessária para análise complementares de outro projeto desenvolvido em paralelo. Posteriormente foram mantidos em dessecador por 24h em uma sala de pesagem com umidade relativa controlada de 50 ± 5 % e temperatura de 20 ± 1 °C (figura 8b).

Em seguida, os filtros foram pesados em balança analítica modelo Shimadzu AUW220D com precisão de 0,1 mg para a determinação da concentração do PTS e $MP_{2,5}$. Após esta etapa, os filtros foram cuidadosamente armazenados em envelopes de alumínio (figura 8c), os quais foram mantidos em sacos antiestáticos, acompanhados de sachês de sílica gel, com a finalidade de controlar e reduzir a umidade interna (figura 8d). Após a coleta, os filtros foram armazenados em freezer a -18 °C até serem empregados na extração.

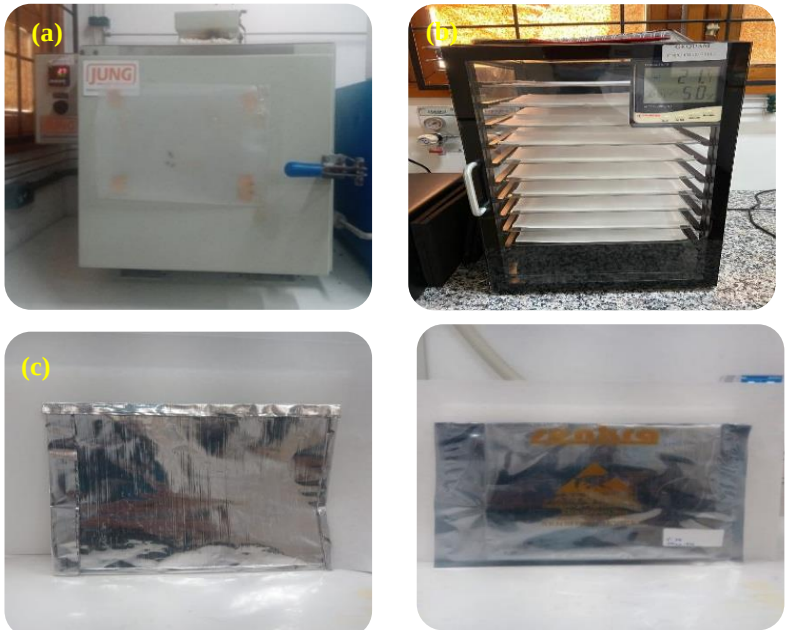


Figura 9: Preparo dos filtros e armazenamento: (a) calcinação, (b) filtros em dessecador para ambientação, (c) guarda do filtro em envelope de alumínio, (d) armazenagem dos envelopes de alumínio.
Fonte: O autor, 2022

Um filtro de cada lote foi utilizado como branco de campo. O mesmo foi colocado no amostrador durante 5 minutos com o equipamento desligado, com a finalidade de verificar possíveis fontes de contaminações oriundas do próprio filtro ou durante o processo de coleta (USEPA, 1999). Todos os filtros (amostras e brancos) foram submetidos aos mesmos procedimentos de preparos, pesagem, extração e análise. Os dados obtidos das análises dos filtros de amostras foram subtraídos dos valores obtidos dos filtros de branco de campo.

4.4 Análises químicas

Os filtros contendo as amostras de PTS e $MP_{2,5}$ foram submetidos à extração ácida para posterior análise química.

A determinação da concentração de metais em MPA por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi realizada na Central de Análises Químicas (CAQ) da Escola Superior de Tecnologia – EST da Universidade do Estado do Amazonas – UEA, a preparação e extração das amostras foi realizada no Laboratório de Métodos Espectroscópicos – LAMESP na Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

4.4.1 Digestão dos filtros com MPA e preparação das amostras

Todas as vidrarias e materiais usados para manuseio dos filtros, extração e análise dos metais foram submetidos a um processo de desmineralização. Isso compreendeu uma limpeza mecânica usando uma solução de detergente Extran® neutro a 5 %, visando a remoção de eventuais contaminantes superficiais (como poeiras e gorduras). Em seguida os materiais foram imersos em um banho de ácido nítrico a 10 % por 24 horas. Finalizando com uma etapa de enxágue com água deionizada.

Antes de submeter cada amostra à digestão, retirou-se de cada filtro duas frações com área de 17,4 cm^2, o que equivale a 4 % da área total coletada do filtro. Para cada filtro, foi utilizado uma lâmina de bisturi de aço inox estéril. Além disso, utilizou-se uma placa de cerâmica como base para realizar os cortes nos filtros. As duas frações dos filtros foram cortadas em 4 pedaços menores e dobradas com o MPA para a parte interna para evitar perda

de material e em seguida, foram acondicionados em envelopes de alumínio armazenados em freezer até a extração (figura 9).

Figura 10: Fotografias dos materiais usados para o corte dos filtros. (a) Placa de apoio para corte dos filtros. (b) filtro antes do corte para extração. (c) filtros em frações menores usados na extração. (d) armazenamento dos filtros em envelopes protetores.
Fonte: O autor,2023.

As extrações dos metais dos filtros foram feitas por digestão ácida em forno micro-ondas modelo MARS CLASSIC XP marca CEM® seguindo o Método do Compêndio IO – 3.1 (USEPA,1999). Os filtros foram inseridos nos tubos de digestão de teflon TFM Xpress®, com capacidade de 55 mL e, em sequência, foi adicionado um volume de 10 mL de uma mistura ácida composta por HCl ultrapuro (Suprapur®) e HNO_3 destilado (figura 10), previamente preparada na proporção de 16,75% e 5,55%, respectivamente. Após a adição da solução ácida extratora, os tubos de teflon foram mantidos abertos por 15 minutos sob exaustão de capela. Esse intervalo de tempo permitiu uma pré – digestão dos filtros, possibilitando a liberação inicial dos gases durante o processo.

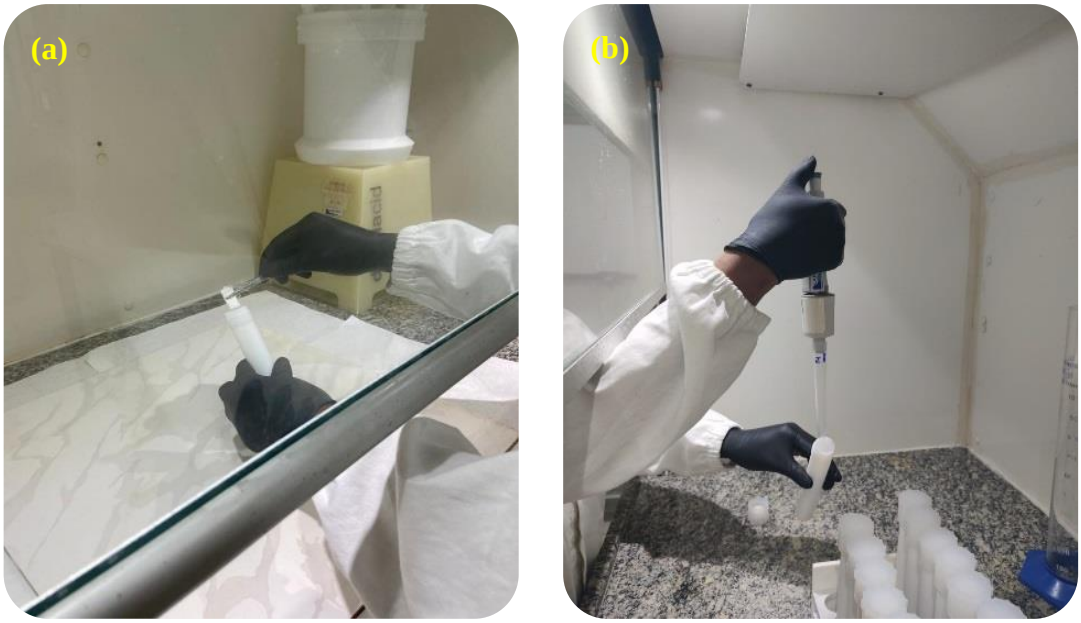


Figura 11:(a) Filtro sendo colocado no tubo digestor e (b) posterior adição da solução ácida extratora.
Fonte: O autor, 2023

Após esse tempo, os tubos foram fechados e colocados no carrossel do forno micro-ondas e submetidos ao processo de digestão (figura 11).

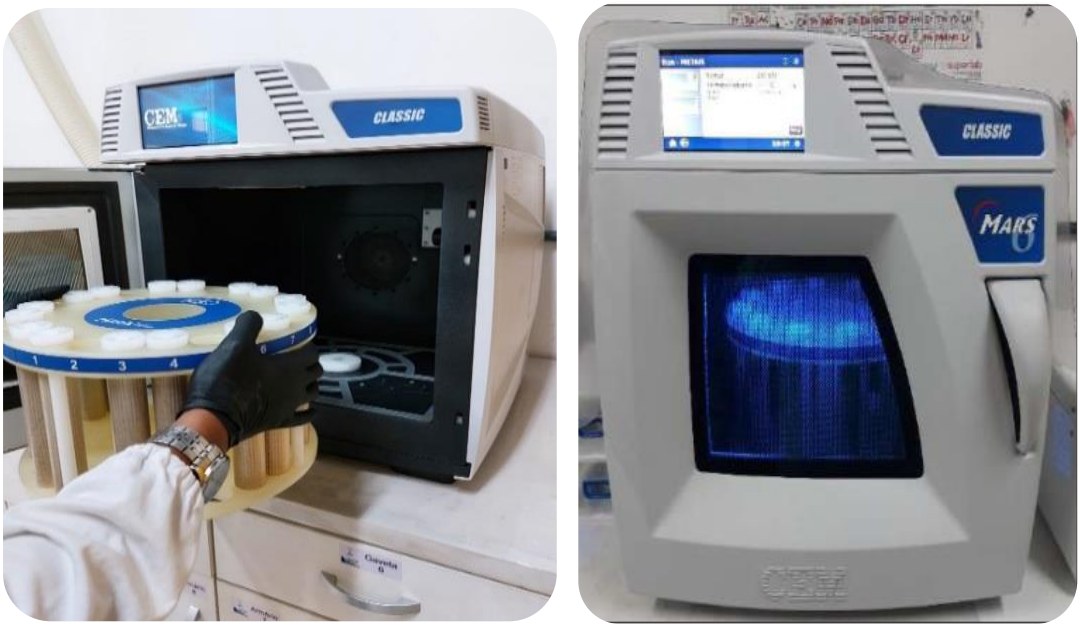


Figura 12:Forno micro-ondas utilizado para a extração dos metais nos filtros
Fonte: O autor, 2023

As condições do forno micro-ondas para o processo de digestão são apresentadas

na tabela 8.

Tabela 8: Dados do forno micro-ondas na extração.

Potência	1200 W
Temperatura	190° C
Rampa de temperatura	20 minutos
Tempo de permanência	30 minutos
Resfriamento	10 minutos

Fonte: Method note compendium (Mars 6).

Após a etapa de digestão, a solução extraída foi cuidadosamente transferida para um becker (figura12a) e para assegurar a remoção de quaisquer resíduos do extrato das superfícies internas do tubo digestor, procedeu-se duplamente o enxágue com água deionizada (figura12b). Um processo de filtração utilizando um filtro de seringa de PTFE hidrofílico de 0,45 µm de poro (figura 12 c, d), recolhendo os extratos filtrados em balões volumétricos desmineralizados com capacidade para 25 mL, os quais foram cuidadosamente avolumados com água deionizada (figura 12e).

Para preservar os extratos filtrados, estes foram acondicionados em tubos Falcon® de 50 mL previamente limpos, que foram devidamente tampados e mantidos sob refrigeração até o momento da análise química (figura 12f).

Amostras dos filtros brancos da solução ácida extratora foram submetidos aos mesmos procedimentos da etapa de digestão, visando garantir a uniformidade dos processos analíticos.

Figura 13: extração de metais do filtro após etapa de digestão: (a) transferência da solução extraída para tubo falcon®. (b) enxágue do tubo digestor (c) e (d) filtração da solução (e) extratos filtrados transferidos para balões de 25mL. (f) extratos acondicionados em tubos Falcon até análise.
Fonte: O autor, 2023

4.4.2 Determinação de metais nas amostras

A análise de metais no MPA é muito importante não só para o monitoramento ambiental como para avaliação dos poluentes do ar, identificação de fontes de emissão e compreensão dos riscos à saúde e ao ecossistema, mas também para o entendimento da química atmosférica relacionada aos processos de transporte e reações atmosféricas (Kumari, Jain e Elumalai, 2021). Contudo, é uma tarefa exigente e desafiadora, devido às concentrações muito baixas dos analitos e as espécies reativas que podem levar a formação de artefatos durante a análise (Gini *et al.*, 2021).

Diversos métodos espectroscópico analíticos são utilizados para identificar tanto a concentração quanto a composição do MPA, especialmente em relação aos metais presentes em sua estrutura. Esses métodos podem ser categorizados em dois grupos:

Grupo 1: espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de fluorescência atômica (AFS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Grupo 2: fluorescência de raios-X (XRF), análise por ativação de nêutrons (NAA) e emissão de raios – X por partículas induzidas (PIXE).

As técnicas pertencentes ao grupo 1 são todas de caráter destrutivo e necessitam de tratamento específico das amostras. Em contrapartida, as técnicas do grupo 2 são não destrutivas e são viáveis para analisar amostras sólidas, exigindo apenas um mínimo de pré-tratamento (Almeida et al., 2023; Gini et al., 2021; Ogrizek; Kroflič, Šala, 2022; Rizzio et al., 2001)

Para a análise da concentração de metais no MPA, utilizou-se o método espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES), que será descrita a seguir.

É uma das ferramentas analíticas mais eficientes para a determinação de elementos traço em diversas matrizes, incluindo amostras ambientais, industriais, vegetais, tecidos e farmacêuticas. Esta técnica é altamente versátil, fornece respostas analíticas rápidas, cobrindo uma ampla faixa de concentração, desde parte por milhão (ppm) até parte por trilhão (ppt). Além disso, possui alta sensibilidade e mínimas interferências, tornando-a ideal para uma variedade de aplicações analíticas (Khan *et al.*, 2022), incluindo MPA que são amostras complexas e com pequenas concentrações de metais.

O princípio básico do ICP-OES baseia-se na emissão espontânea de fótons de átomos ou íons. A amostra é comumente inserida no instrumento na forma líquida, sendo então direcionada para o canal central do plasma de argônio induzido por radiofrequência (RF). Nesse ponto, a amostra líquida passa pelo processo de nebulização, transformando-se em um aerossol (Donati; Amais; Williams, 2017). No plasma, o ICP - OES mantém temperaturas extremamente elevadas (7000 a 10000 °C) para promover vários processos no aerossol como dessolvatação, fusão, vaporização, dissociação e atomização.

Após a atomização os átomos gasosos são excitados e/ou ionizados e promove-los a um estado excitado emitindo fótons (Skoog *et al.*, 2023). Em seguida, os fótons de emissão são coletados com um auxílio de um espelho ou lente côncava, que direciona os fótons para um seletor de comprimento de onda chamado monocromador Echelle ou círculo

de Rowland. O comprimento de onda específico selecionado é então transformado por um detector, principalmente um fotodetector, que os converte em sinal elétrico. Esse sinal é subsequentemente processado e amplificado por integradores, sendo registrado por um computador (Khan *et al.*, 2022).

Os componentes fundamentais e o *layout* e um instrumento ICP - OES são apresentados na figura 13.

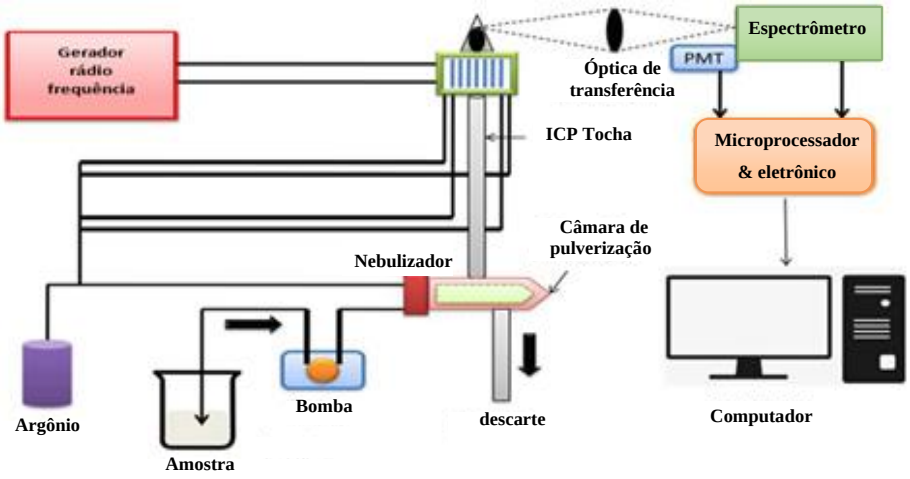


Figura 14: Instrumentação do ICP -OES
Fonte: Adaptado de (khan *et al*.,2022)

O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu modelo ICPE-9800 (figura 14), usando o método Method IO-3.4 *determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy* (USEPA,1999).

Antes da quantificação propriamente dita, foi conduzida uma análise qualitativa que permitiu identificar diversos elementos presentes nas amostras de PTS e $MP_{2,5}$. No total, foi possível realizar a quantificação de 14 elementos: Fe, Ca, Al, Na, K, Cu, Mg, Zn, Ba, Mn, Pb Ni, Cd e B.

Para garantir a precisão dos resultados, foram analisados os filtros brancos em conjunto com os filtros amostrados, além da solução ácida extratora. Os valores dos analitos obtidos nessas análises estavam abaixo do limite de quantificação do equipamento.

Figura 15: ICP-OES, Shimadzu 9800.
Fonte**:** Autor (2023)

A calibração do equipamento foi realizada utilizando uma solução padrão de bário (Ba) e de alumínio (Al), ambos em concentração de 10,0 mg L^{-1}. Para a quantificação dos metais, empregou-se o método do padrão externo, com o uso de uma solução multielementar de referência, preparada a partir de uma solução estoque (LGC®) com concentração inicial de 100 mg L^{-1} para cada elemento. As curvas analíticas foram construídas utilizando diluições dessa solução estoque, com concentrações variando entre 0 e 15.000 μg L^{-1}

As condições de operação do ICP-OES utilizadas para a análise de metais no MPA estão descritas na tabela 9.

Tabela 9: Condições de operação do ICP-OES para análise de metais no MPA.

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
Nebulizador concêntrico	0,1 -1mL min^{-1}

Fonte: O autor, 2022.

O apêndice A exibe as faixas de trabalho da curva analítica de cada elemento, suas equações de regressão linear e os respectivos coeficiente de correlação (r^2). A seleção

do comprimento de onda (λ) adequado levou em consideração a linha espectral de cada elemento, visando obter a melhor sensibilidade, intensidade de sinal e minimização de interferências espectrais no equipamento.

Os comprimentos de onda escolhido, juntamente com seus limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), estão detalhados em tabela no apêndice B.

Para a determinação do LQ, adotou-se o valor do menor ponto da curva de calibração de cada elemento, uma vez que a análise estava voltada para concentrações da ordem de μg L^{-1}. Esse procedimento está em conformidade com as diretrizes estabelecidas pelo DOQ-CGCRE-008/rev09, elaborado pelo INMETRO. O LD foi calculado a partir do LQ usando a equação: LD = LQ/3,3, garantindo uma margem de confiança apropriada para a análise (Inmetro, 2020.).

As concentrações dos elementos presentes no PTS e no $MP_{2,5}$ foram determinadas utilizando as equações 1, 2 e 3 recomendadas conforme Method IO-3.4 *determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy* (USEPA, 1999) e pela norma NBR 9547/1997 da ABNT. A concentração final de cada elemento nas amostras de PTS e no $MP_{2,5}$ foi obtida através da aplicação da equação 1:

$$C = \frac{Cm * Fc - (Cb)}{Vp} \qquad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

C= concentração total do metal no MP (μg m^{-3})

Cm = concentração do metal obtida no ICP (μg mL^{-1})

Fc = fator de conversão (mL)

Cb = concentração média de filtros em branco (μg)

Vp = volume de ar padrão puxado através do filtro (m^3).

A equação 2 mostra a obtenção do fator de conversão (Fc), que relaciona a área total do filtro para coleta com a área do filtro retirada para análise.

$$Fc = \frac{At * Vol}{Ad} \qquad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

Fc = fator de conversão (mL)

At = área total de coleta do filtro (cm^2)

Vol = volume do balão volumétrico (mL)

Ad = área do filtro submetida à digestão (cm^2)

O volume de ar padrão (Vp) puxado através do filtro foi calculado de acordo com a equação 3:

Onde: $Vp = Q * t$ Eq. (3)

Vp = volume de ar padrão puxado através do filtro m^3

Q = fluxo de vazão ($m^3\ min^{-1}$)

t = tempo de amostragem (min).

5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

5.1 Teste de Normalidade Shapiro – Wilk

Para otimizar a análise da ocorrência e distribuição dos metais no MPA, os dados de concentração foram submetidos a uma avaliação estatística. Inicialmente, aplicou-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, método conhecido por sua eficiência na verificação da normalidade da distribuição dos dados, sendo considerado confiável em 95 % dos casos. Este teste é amplamente utilizado devido à sua aplicabilidade a diversos tipos de distribuição e tamanhos amostrais. Com um nível de significância de 5%, aceita-se a hipótese nula de que os dados seguem uma distribuição normal quando o p-valor é superior a 0,05(Razali; Wah, 2011).

Os resultados do teste de Shapiro – Wilk evidenciaram a rejeição da hipótese nula de normalidade, indicando heterogeneidade na distribuição dos dados. Diante dessa violação do pressuposto de normalidade, conforme destacado por Su et al, (2024), recomenda-se a utilização de testes não paramétricos, metodologias que dispensam a exigência de distribuição específica e mantêm robustez estatística mesmo em cenários de não normalidade.

5.2 Estatísticas Descritiva

A interpretação das concentrações dos metais no MPA fundamentou-se na análise estatística descritiva de cada elemento químico. Foram calculadas e avaliadas as principais medidas de tendência central e dispersão, incluindo a concentração média, que oferece uma visão geral do valor central dos dados, o desvio padrão, que indica o grau de variação em torno da média, e os valores mínimo e máximo, que revelam os extremos das concentrações observadas. Além disso, a mediana foi considerada para fornecer uma medida mais robusta do ponto central, menos influenciada por valores extremos, permitindo uma melhor compreensão da distribuição dos dados em cada amostra coletada.

5.3 Correlação de Spearman

A correlação de Spearman é uma técnica não paramétrica utilizada para medir o grau de dependência entre duas variáveis, especialmente em dados que não seguem uma distribuição normal. No contexto dessa pesquisa, essa correlação é adequada, visto que as concentrações dos metais apresentam variações irregulares. O coeficiente de correlação de Spearman (ρ) assume valores entre -1 (correlação monotônica negativa perfeita) e 1 (correlação monotônica positiva perfeita), em que a magnitude do valor absoluto determina a intensidade da associação: valores próximos de 0 indicam ausência de correlação, enquanto valores próximos de 1 sugerem relações mais intensas. A interpretação dos valores de ρ segue critérios definidos: coeficiente $\leq$ 0,3 são desprezíveis; de 0,31 a 0,5 indicam correlações fracas; de 0,51 a 0,7 correspondem a correlações moderadas; de 0,71 a 0,9 representam correlações fortes; e valores acima de 0,9 indicam correlações muitos fortes (MIOT, 2018).

Em estudos de contaminação ambiental, a correlação de Spearman (ρ) é amplamente empregada para avaliar a interdependência monotônica entre as concentrações de metais em matrizes ambientais, permitindo inferir potenciais fontes compartilhadas.

5.4 Análise de Cluster

A análise de cluster (AC) é uma técnica estatística multivariada cujo objetivo principal é agrupar um conjunto de dados em subconjuntos, denominados clusters, com base em suas similaridades(Chuang *et al.*, 2018). O método empregado foi a análise hierárquica, representada graficamente por um dendrograma. Para a formação dos grupos, utilizou-se o método de ligação Ward, definindo-se 4 cluster, com os dados previamente padronizados. Na análise hierárquica, a proximidade entre os metais no dendrograma reflete o grau de similaridade em suas distribuições, permitindo a identificação de grupos homogêneos a partir das distâncias entre os ramos da árvore hierárquica. Essa abordagem possibilita inferir potencias fontes de contaminação por metais, uma vez que elementos com fontes comuns tendem a apresentar padrões espaciais e comportamentais semelhantes (Hair *et al.*, 2009).

5.5 Fator de Enriquecimento

Os fatores de enriquecimento (EF, do inglês: *enrichment fator*) foram calculados nas amostras de MPA com o objetivo de avaliar as fontes dos metais, discriminando entre fontes naturais e contribuições antropogênicas. Com bases nas concentrações elementares obtidas, o fator de enriquecimento (EF) foi determinado para cada elementos de acordo com a equação 5 a seguir.

$$FE\,(X) = \frac{(C_x / C_{ref})_{\,MPA}}{(C_x/C_{ref})_{\,solo}} \qquad (5)$$

Nessa equação, Cx representa a concentração do elemento cujo enriquecimento se deseja conhecer, enquanto Cref é a concentração de um elemento de referência, cujo valor foi obtido de (Mason, 1971). Os índices “MPA” e “solo” se referem aos valores de Cx e Cref no MPA e no solo, respectivamente.

Quando um elemento apresenta concentração classificada como enriquecida, essa condição pode indicar a influência de fontes antrópicas. A avaliação da contribuição de fontes antropogênicas relativas à crosta da Terra é feita a partir de um elemento de referência, a qual é considerado quando suas fontes antropogênicas são desprezíveis para atmosfera

(Mason, 1971). Elementos como silício, alumínio, ferro e titânio são frequentemente usados como referência. Neste trabalho utilizou o alumínio, uma vez que estudos indicam que o solo da região é rico em silicato de Al (MAIA, 2010).

Quando o fator de enriquecimento FE é ≤ 1, indica que a contribuição do solo é a principal é a principal fonte do metal no MPA, uma vez que a proporção do elemento analisado corresponde àquela encontrada na matriz geológica de referência. Valores entre 1 e 5 sugerem enriquecimento moderado, apontando para contribuições mistas (naturais e antrópicas) como ressuspensão de poeira modificados por atividades humanas. Por sua vez, valores de FE superiores a 5 caracterizam enriquecimento alto, evidenciando que o elemento se origina predominantemente de fontes antrópicas (Yadav, 2022).

5.6 Variáveis Meteorológicas

As variáveis meteorológicas (direção e velocidade dos ventos, precipitação e temperaturas máximas e mínimas) foram analisadas sistematicamente para avaliar sua correlação com as concentrações de metais no material particulado atmosférico. Foram obtidos a partir da estação meteorológica localizada no prédio da Escola Superior de Ciências da Saúde (ESA) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA). Além disso, dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) foram utilizados para fins comparativos. A estação meteorológica da ESA foi selecionada por sua proximidade ao local de coleta de dados, situando-se a uma distância aproximada de 100 metros, o que minimiza interferência geográficas ou microclimáticas nas análises (INMET, 2023)

Os valores para a direção dos ventos foram plotados e um gráfico do tipo rosa dos ventos foi construído com o auxílio do programa gratuito WRplot disponibilizado pela Lake Environment®. Para identificar a origem geográfica das massas de ar que atingem o local de coleta e possíveis fontes emissoras remotas associadas ao MPA, foram calculadas trajetórias reversas dessas massas de ar utilizando o modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), versão 5.1.0, disponibilizado pela plataforma READY *(Real-time Environmental Applications and Display System*) da NOAA *(National Oceanic and Atmospheric Administration)*. Essas trajetórias, simuladas para altitudes e períodos específicos, permitem rastrear a trajetória histórica das partículas, contribuindo para a identificação de regiões de origem de poluentes e eventos de transporte de longa

distância (Hysplit model - Air Resources Laboratory, 2024).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados obtidos a partir da análise química das amostras de MPA. Inicialmente são apresentadas as condições meteorológicas observadas durante o período de coleta, bem como suas consequências no teor dos metais, pois exercem influência na dispersão e deposição dos metais. Em seguida, os dados de concentração dos metais foram organizados em dois grupos para facilitar a discussão: majoritários e minoritários. Metais majoritários são aqueles que contribuem com concentrações superiores a 5% da soma total das concentrações de todos os metais. Metais com concentração inferiores a 5% são classificados como minoritários (Martínez Morales; Cerón Bretón; Carbajal, 2023).

6.1 Variáveis Meteorológicas

Uma das principais variáveis meteorológicas que influenciam as concentrações de poluentes atmosféricos é a precipitação. A Figura 15 compara a normal climatológica com os valores mensais de precipitação registrados entre setembro e novembro de 2022 e agosto e novembro de 2023, durante a estação seca em ambos os anos analisados.

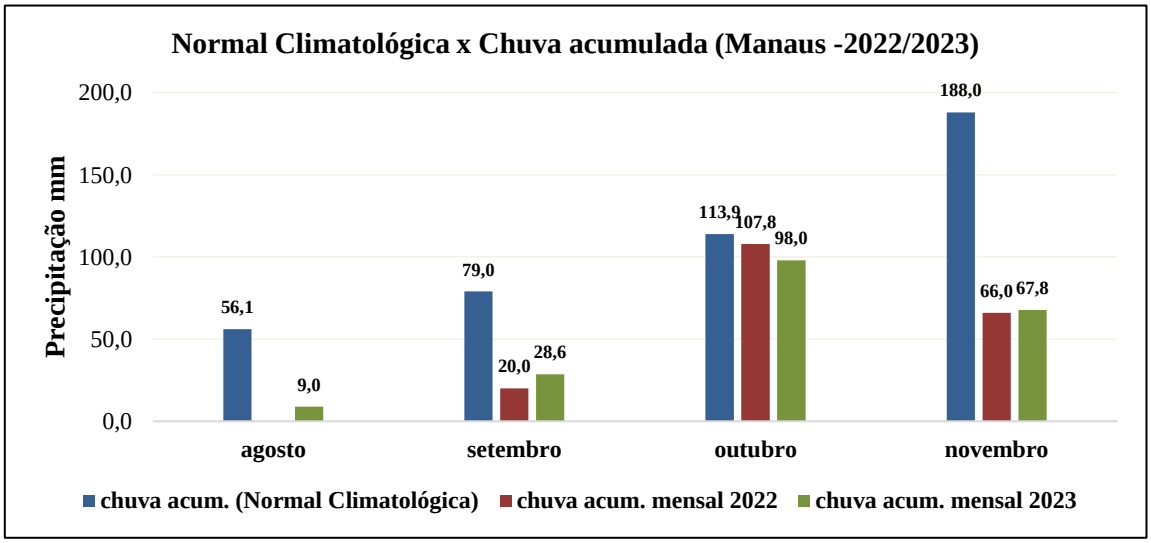


Figura 16: Normal climatológica no período entre 1991 a 2020 (Inmet,2023) e precipitação acumulada no período da coleta na estação seca dos anos de 2022 (setembro a novembro) e 2023 (agosto a novembro). Fonte: O autor (2024).

Ao analisar os dados é possível notar que os meses correspondentes ao período das coletas a quantidade de chuva acumulada foi menor do que a registrada nos últimos 30 anos pela normal climatológica. Nesse período a cidade de Manaus ficou em evidência no contexto nacional e internacional devido à seca extrema, trazendo problemas de deslocamento das populações ribeirinhas e de transporte de água, alimento e outros suprimentos essenciais. Isso ocorreu, em grande parte, devido ao fenômeno El Niño, que aquece as águas do Oceano Pacífico e impacta o clima em várias regiões do mundo, inclusive na Amazônia.

A estação seca na região compreende tipicamente os meses de julho a outubro e a estação chuvosa vai de novembro a abril, restando os meses maio e junho geralmente considerados como período de transição entre as estações. Durante esta anomalia do sistema climático, a região amazônica sofreu com a redução da umidade atmosférica e um prolongamento da estação seca. Em 2023, a intensidade do El Niño levou à sua classificação como "Super El Niño" e contribuiu para um dos períodos de seca mais severos registrados na região nos últimos 121 anos (Noaa.gov, 2023).

Esse período de secas extremas contribuiu para um aumento das queimadas, que já é comum durante esta estação. O aumento das queimadas elevou os níveis de poluição do ar em Manaus, levando a cidade a registrar altos índices de poluição. Em 11 de outubro de 2023, Manaus atingiu o terceiro pior índice de qualidade do ar do mundo, de acordo com o WAQI *(World Air Quality Index)*, (Souza, 2023).

A direção e a velocidade do vento são variáveis meteorológicos importantes para determinar as condições climáticas de uma região e também influenciar a dispersão e a concentração de poluentes atmosféricos. A dispersão de poluentes tende a ser mais dependente da direção do vento, enquanto a concentração está mais relacionada à velocidade de vento, pois velocidades mais altas podem diluir as concentrações de poluentes no ar, reduzindo sua concentração em áreas específicas (Dorigon;Cardoso, 2015).

As figuras 16 e 17 mostram a rosa dos ventos obtida com os dados da estação meteorológica EST-UEA nos períodos de setembro, outubro e novembro de 2022 e agosto, setembro, outubro e novembro de 2023, respectivamente. Os dados de velocidade e direção do vento indicam que, de forma geral, os ventos foram de baixa intensidade, variando entre 0,5 e 2,1 m s^{-1} durante o período de coleta em ambos os anos. segundo a escala Beaufort,

estes ventos são considerados como quase calmos (Cemtec, 2024). Essa faixa apresentou de uma frequência de 54,2 % e de 50,1 % no período de coleta de 2022 e 2023, respectivamente.

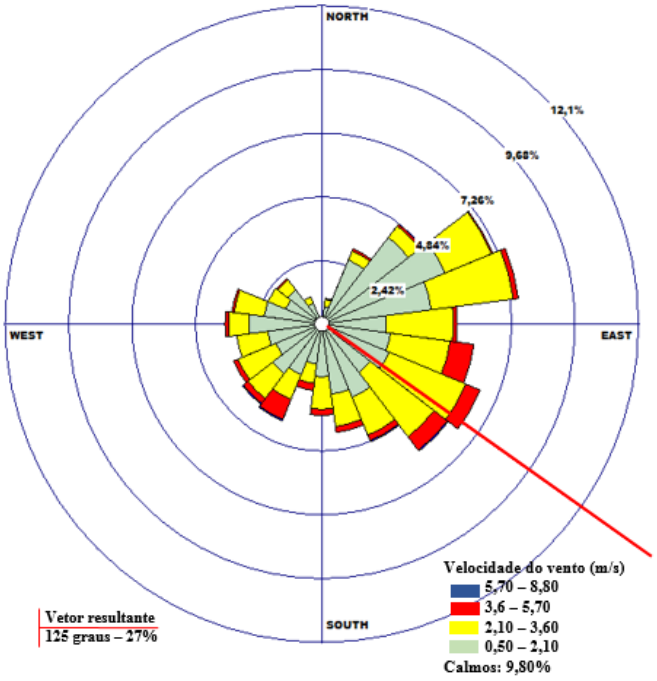


Figura 17:Rosa dos ventos indicando a direção predominante dos ventos durante o período de coleta em 2022.
Fonte: O autor (2024) com base em WRplot.

A segunda faixa mais frequente (amarela) também manteve consistência entre os anos, com 30,6% em 2022 e 31,1% em 2023, o que segundo a escala Beaufort, estes ventos são considerados como brisa fraca e propiciam a ressuspensão de poeira do solo e acumulação de poluentes (Cemtec, 2024).

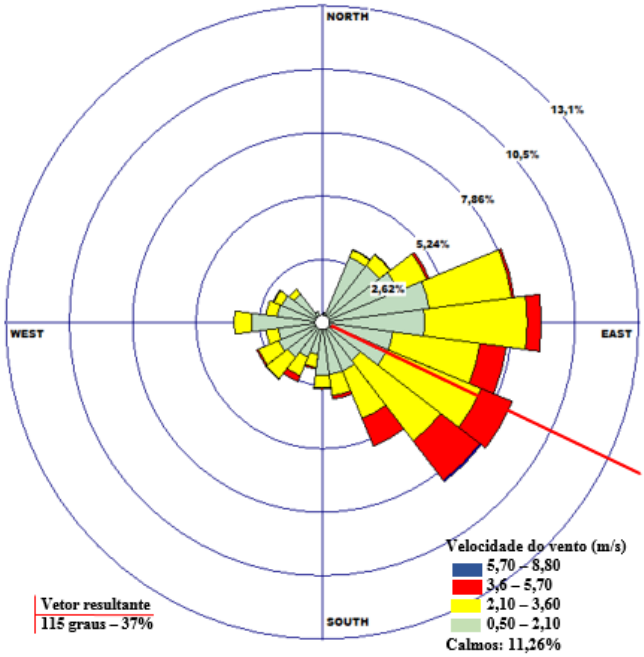


Figura 18: Rosa dos ventos indicando a direção predominante dos ventos durante o período de coleta em 2023.
Fonte: O autor (2024) com base em WRplot.

A predominância de ventos em ambos os anos teve velocidades entre 0,5 e 3,6 m s^{-1}, sendo essa faixa responsável por mais de 80% das observações no período de coleta. Os ventos calmos (calmaria) foram mais frequentes no período de agosto a novembro de 2023 (11,3% do total) em relação ao período de setembro a novembro de 2022 (9,8%), indicando uma discreta redução na dispersão de partículas atmosféricas no período de coleta em 2023.

A direção predominante dos ventos foi de sudeste, com 125 graus no período de setembro, outubro e novembro de 2022 e 115 graus no período agosto, setembro, outubro, e novembro de 2023. Isso foi observado em outros estudos meteorológicos descrito para a região, onde demonstrou que durante a estação seca a predominância dos ventos são leste e sudeste (Fernandes, 2017; Silva, 2020). Nessa direção a ocupação é predominantemente industrial, contando ainda com um dos principais portos da cidade para escoamento de mercadorias e insumos industriais, resultando em tráfego de veículos pesados mais intenso. Portanto, espera-se que elementos associados a essas atividades contribuam para um perfil químico no MPA evidenciando a influência de fontes específicas, como emissões industriais ou tráfego veicular.

A figura 18 apresenta os agrupamentos (cluster) das trajetórias reversas de ar

para o período que compreende as estações secas nos meses setembro, outubro e novembro de 2022 e nos meses agosto, setembro, outubro e novembro de 2023. Em ambos os anos, as trajetórias foram agrupadas em cinco cluster, considerando um intervalo de 72 horas antes de chegarem ao ponto de coleta. Observa-se que, tanto em 2022 quanto em 2023, a maioria das trajetórias das massas de ar apresentou predominância de direções nordeste e leste, padrão característico da região durante o período analisado, conforme descrito em estudos prévios Barbosa (2014), Fernandes (2021) e Santos (2019). Essas massas de ar transportam material particulado para a região de Manaus, provenientes de áreas com emissões associadas a queima de biomassa, ressuspensão do solo e atividades antropogênicas ligadas ao setor primário.

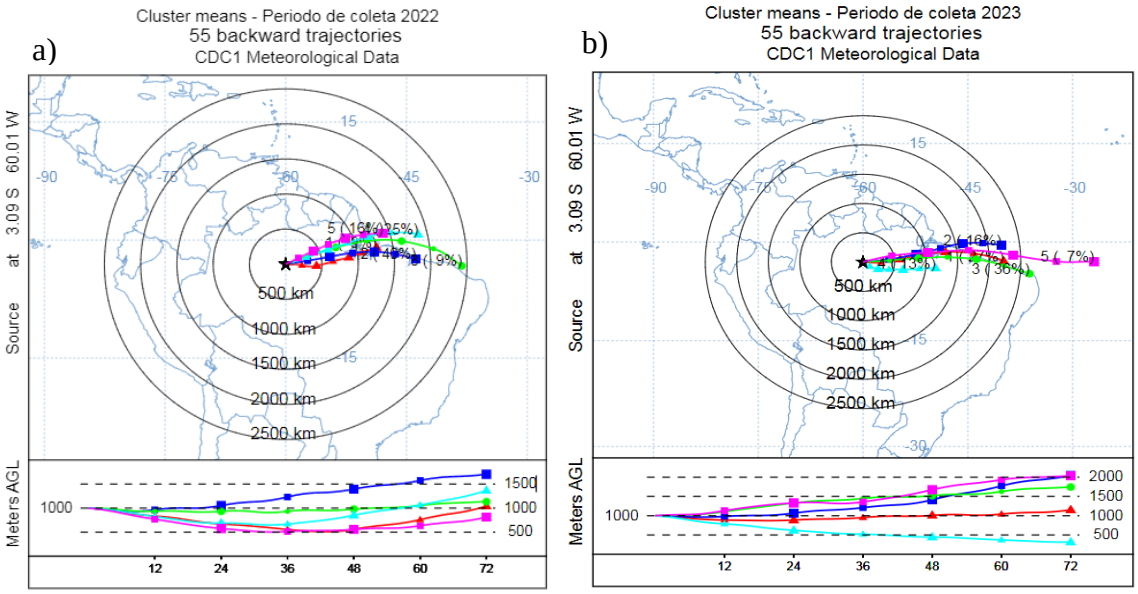


Figura 19: Cluster das trajetórias de massas de ar reversas (72 horas) para o período estudado em a) 2022 e b) 2023.
Fonte: O autor (2024) com base em NOAA.

Além disso, foram identificadas diferenças importantes entre os dois anos no perfil vertical (altitude) e horizontal (alcance) das trajetórias de ar.

Em 2022, a maioria das trajetórias mantiveram altitudes entre 500 e 1000 m, com algumas alcançando até 1500 m. O deslocamento horizontal das massas foi em média de 2000 km no intervalo determinado de 72 horas.

Em 2023, observou-se um aumento nas altitudes das trajetórias, com uma maior proporção atingindo níveis entre 1500 e 2000 m. Horizontalmente, as trajetórias também

percorreram distâncias maiores (2500 km), iniciando no oceano atlântico e percorrendo o Estado do Pará até chegar em Manaus.

Essas diferenças sugerem que, em 2023, as condições atmosféricas favorecem o transporte de massas de ar de regiões mais distantes, enquanto em 2022, as altitudes mais baixas indicam uma maior influência de fontes locais ou regionais.

6.2 Concentrações dos metais no MPA

As Tabela 10 e 11 apresentam as estatísticas descritivas das concentrações de metais no PTS e no $MP_{2,5,}$ respectivamente, coletadas durante a estação seca no local de amostragem ESA/UEA, nos períodos de setembro, outubro e novembro de 2022 e agosto, setembro, outubro e novembro de 2023, respectivamente.

Tabela 10: Estatística descritiva da concentração trimestral de metais presentes no PTS e no $MP_{2,5}$ na estação seca de 2022

Elemento	**PTS - (µg m^{-3}) 2022**				
	Média	**Desvio Padrão**	**Mínima**	**Mediana**	**Máxima**
Ni	0,002	0,001	0,000	0,001	0,010
Pb	0,005	0,001	0,001	0,002	0,021
Mn	0,007	0,001	0,002	0,006	0,012
Ba	0,010	0,001	0,002	0,010	0,018
Zn	0,018	0,002	0,004	0,017	0,034
Mg	0,117	0,038	0,054	0,114	0,375
K	0,160	0,023	0,059	0,164	0,331
Cu	0,173	0,043	0,068	0,151	0,389
Na	0,178	0,056	0,028	0,172	0,550
Ca	0,505	0,129	0,248	0,401	1,229
Al	0,632	0,152	0,414	0,589	1,632
Fe	0,918	0,150	0,452	0,678	2,864
Elemento	**$MP_{2,5}$ - (µg m^{-3}) 2022**				
	Média	**Desvio Padrão**	**Mínima**	**Mediana**	**Máxima**
Mn	0,003	0,001	0,001	0,002	0,013
B	0,007	0,000	0,001	0,008	0,010
Mg	0,016	0,002	0,001	0,012	0,037
Zn	0,026	0,009	0,001	0,026	0,071
Cu	0,033	0,004	0,002	0,029	0,083
Al	0,036	0,025	0,016	0,124	0,322
Ni	0,056	0,009	0,002	0,059	0,076
Fe	0,087	0,060	0,028	0,060	0,390
K	0,118	0,063	0,046	0,041	0,213
Na	0,208	0,035	0,022	0,215	0,426
Ca	0,398	0,087	0,047	0,390	0,933

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 11: Estatística descritiva da concentração quadrimestral de metais presentes no PTS e no $MP_{2,5}$ na estação seca de 2023.

Elemento	PTS - (μg m^{-3}) 2023				
	Média	**Desvio Padrão**	**Mínima**	**Mediana**	**Máxima**
Cd	0,001	0,000	0,000	0,001	0,002
Ni	0,003	0,001	0,000	0,003	0,008
Pb	0,007	0,005	0,001	0,003	0,038
B	0,019	0,005	0,010	0,018	0,057
Ba	0,021	0,005	0,009	0,021	0,049
Mn	0,021	0,001	0,010	0,022	0,034
Zn	0,041	0,005	0,005	0,043	0,091
Mg	0,151	0,008	0,084	0,162	0,223
K	0,176	0,021	0,069	0,174	0,311
Cu	0,374	0,060	0,128	0,365	0,804
Na	0,407	0,070	0,112	0,438	0,933
Ca	0,592	0,066	0,203	0,586	0,984
Al	0,610	0,065	0,296	0,594	0,945
Fe	0,662	0,065	0,350	0,709	1,170
Elemento	**$MP_{2,5}$ - (μg m^{-3}) 2023**				
	Média	**Desvio Padrão**	**Mínima**	**Mediana**	**Máxima**
Ba	0,003	0,000	0,001	0,003	0,008
Mn	0,006	0,001	0,003	0,007	0,014
B	0,018	0,013	0,002	0,012	0,091
Zn	0,023	0,007	0,001	0,007	0,084
Mg	0,041	0,004	0,005	0,026	0,103
Cu	0,056	0,013	0,018	0,048	0,143
Al	0,066	0,059	0,001	0,033	0,420
Fe	0,097	0,007	0,048	0,086	0,174
K	0,108	0,016	0,033	0,117	0,207
Na	0,144	0,016	0,061	0,137	0,256

Fonte: O autor, 2024.

A ordem de abundância dos metais ligados ao PTS para os meses de setembro, outubro e novembro no ano de 2022 foram: Fe > Al > Ca > Na > Cu >K> Mg > Zn > Ba > Mn >Pb> Ni, com concentrações médias para os referidos meses variando entre 0,918 e 0,002 μg m^{-3}. Sendo os majoritários Fe, Al, Ca, Na, Cu e K (figura 19) representando 94,2% das concentrações dos metais no PTS. Com exceção do Cu, os demais metais majoritários podem ser classificados como fonte naturais, pois são frequentemente associados à ressuspensão de poeira do solo (Fernandes, 2021; Hien *et al.*, 2022). Para os metais minoritários Mg, Zn, Ba, Mn, Pb e Ni (figura 19), o grupo representou 5,8% das

concentrações dos metais no PTS, que de acordo com FRANZIN et al. (2020) e MAIA et al. (2022) estão relacionados a fontes industriais e emissão veicular.

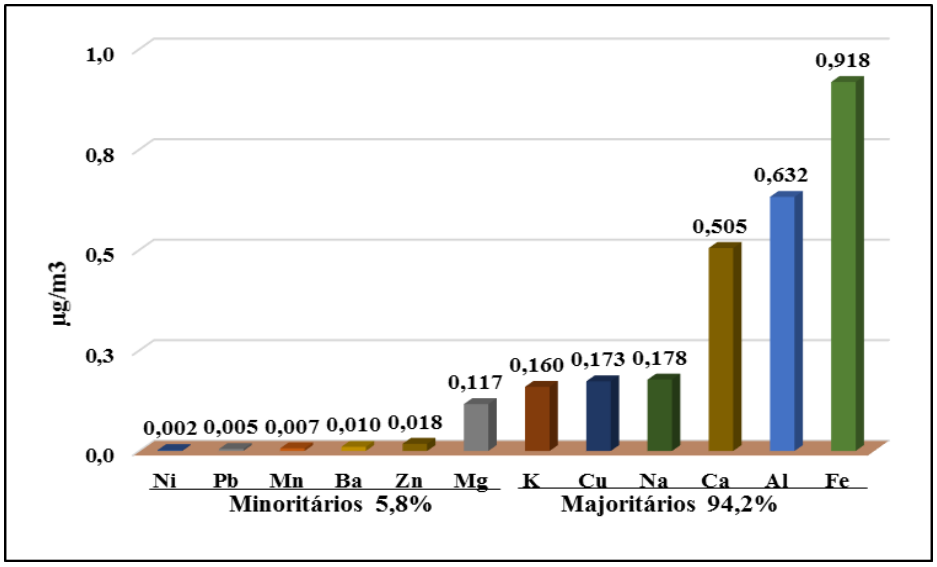


Figura 20: Concentração dos metais no PTS, no período de setembro a novembro na estação seca de 2022.
Fonte: O autor (2024).

Os valores de metais determinados no PTS, no período de setembro a novembro de 2022 foram semelhantes aos resultados obtidos por (Santiago *et al.*, 2015), que caracterizou o MPA durante o período de queimadas em Cuiabá-MT, onde os metais mais abundantes foram Al e Fe, associados principalmente à ressuspensão do solo.

No $MP_{2,5}$ coletados no período de setembro a novembro na estação seca de 2022 os metais ligados ao MPA foram: Ca > Na > K > Fe > Ni > Al > Cu > Zn > Mg > B > Mn, com concentrações médias variando entre 0,398 e 0,003 µg m^{-3}. Sendo os metais majoritários Ca, Na, K, Fe e Ni contribuindo com 87,8 % das concentrações dos metais no $MP_{2,5}$ (figura 20).

Os elementos Ca e Na tiveram as maiores concentrações médias, entre 0,400 e 0,200 µg m^{-3} com valores máximos próximos de 0,900 e 0,400 µg m^{-3}, respectivamente, tendo os valores mínimos observados para o mês de novembro e máxima no mês outubro.

As concentrações médias K e Fe foram 0,118 e 0,087 µg m^{-3}, respectivamente, tendo valores máximos observados em outubro para potássio e setembro para o ferro, e o mínimo observado no mês de novembros para ambos os metais, na estação seca de 2022.

Por outro lado, o Ni apresentou uma concentração muito maior no $MP_{2,5}$ que em relação ao PTS, o que pode ser atribuído à sua presença em diversos processos de combustão, como os veiculares e industriais. Essas fontes são conhecidas por emitir partículas finas, geralmente com diâmetro inferior a 2,5 µm, devido às altas temperaturas dos processos, que favorecem a formação de partículas menores e mais leves (Li *et al.*, 2024).

Os metais minoritários no $MP_{2,5}$, na estação seca de 2022 foram Al, Cu, Zn, Mg, B e Mn, representando 12,2% das concentrações dos metais. De maneira geral, apresentaram concentrações inferiores em comparação ao PTS, com exceção Zn, que assim como o Ni, destacou-se com concentrações mais elevadas. Ambos os metais têm suas principais fontes de emissão associadas a atividades antropogênicas, desgastes de pneus e freios no caso do Zn (Pattanaik; Huggins, 2020). O aumento da concentração observado no $MP_{2,5}$ indica a presença de fontes comuns para esses metais, favorecendo sua associação a partículas mais finas.

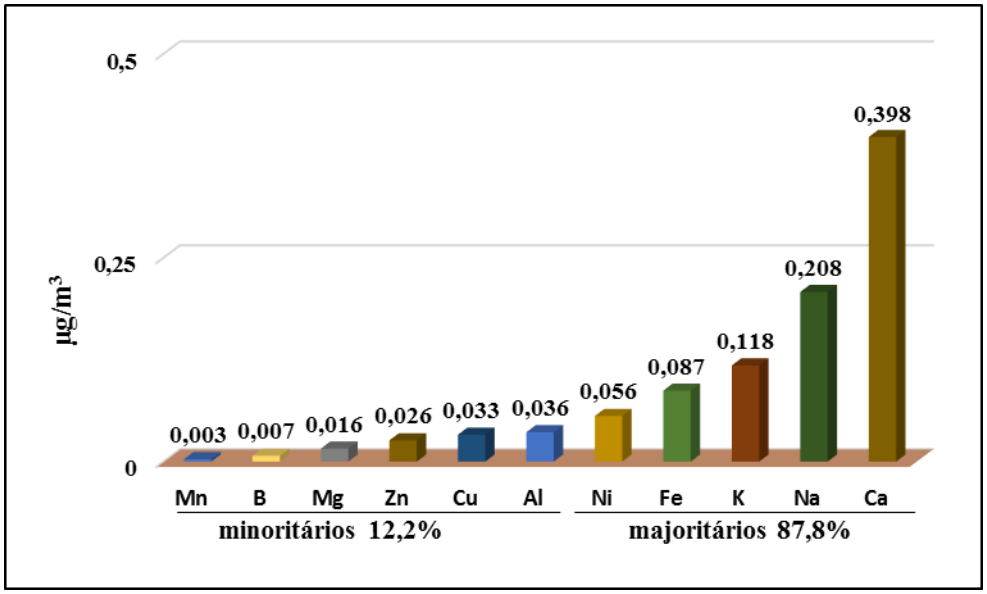


Figura 21: Concentração dos metais no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro na estação seca de 2022.
Fonte: O autor (2024).

Num estudo desenvolvido por (Silva, 2020) que avaliou as concentrações de metais associados ao $MP_{2,5}$ em uma área urbana de Manaus, identificando os metais majoritários Fe, Ca, Cr e Al, sendo Fe, Ca e Al encontrados também neste trabalho, indicando forte influência da ressuspensão do solo para a composição do MPA da cidade de

Manaus.

Analisando a estatística descritiva para no ano de 2023, verificou que os metais presentes no PTS para os meses de agosto, setembro, outubro e novembro, no período seco apresentaram a seguinte ordem: Fe > Al > Ca > Na > Cu > k > Mg > Zn > Mn > Ba > B > Pb > Ni>Cd, com concentrações médias para os referidos meses variando entre 0,662 e 0,001 μg m^{-3}. Os majoritários Fe, Al, Ca, Na, Cu, K e Mg representando 96,3 % das concentrações dos metais no PTS (figura 21).

Esses resultados são semelhantes com os metais majoritários presentes no PTS, no período seco de 2022, podendo presumir que houve a presença de fontes contínuas para esses metais.

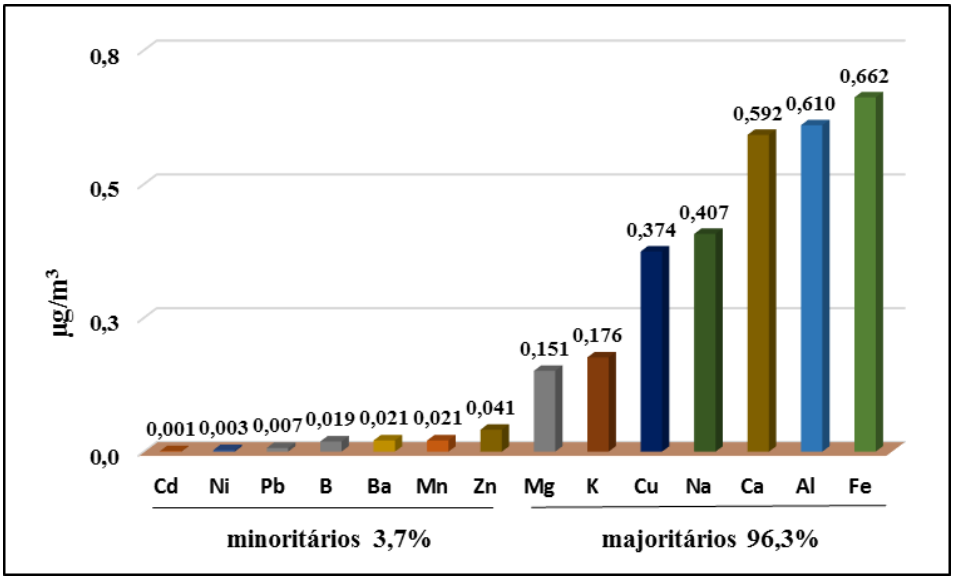


Figura 22: Concentração dos metais no PTS, no período de agosto a novembro na estação seca de 2023.
Fonte**:** O autor (2024).

Os metais minoritários presentes no PTS no período de agosto a novembro na estação seca de 2023 foram: Mg, Zn, Mn, Ba, B, Pb, Ni e Cd representando 3,7 % das concentrações médias dos metais no PTS.

Os metais minoritários, embora presentes em concentrações menores o material particulado, trazem informações relevantes para indicação das fontes antrópicas e naturais desses elementos. Elementos como B e Cd que não foram quantificados em 2022, em 2023 apresentaram uma concentração média de 0,019 e 0,001 μm m^{-3} e máxima de 0,057 e 0,002

μm m^{-3}, respectivamente, tendo para o boro o valor mínimo no mês de novembro e máxima no mês setembro. Para o cádmio os resultados foram constantes para todo o período de agosto a novembro. Esse comportamento pode estar associado a variações nas fontes emissoras ou na mudança de condições ambientais entre os dois períodos analisados.

Os metais detectados no $MP_{2,5}$, na estação seca, de 2023 mostram uma composição semelhante àquela observada no PTS na mesma estação do mesmo ano, embora suas concentrações e as fontes predominantes possam variar. Os metais identificados no $MP_{2,5}$, no período de agosto a novembro, na estação seca de 2023 foram: Na > K > Fe > Al > Cu > Mg > Zn > B > Mn > Ba, com concentrações médias nos referidos meses variando entre 0,144 e 0,003 μg m^{-3}. Sendo os majoritários Na, K, Fe, Al, Cu, Mg referente a 91,1 % das concentrações dos metais no $MP_{2,5}$ (figura 22), com concentrações variando entre 0,144 e 0,041 μg m^{-3}.

Os elementos Na e K assim como no PTS, representam uma parte significativa da concentração e podem indicar processos naturais como a queima de biomassa e spray marinho. Embora o Na não seja comum como marcador para processo de queima, ele pode aparecer em concentrações significativas em função de eventos locais, dependendo do material queimado. Considerando o cenário do período da pesquisa, houveram 11.123 focos de incêndios registrados em 2022 e 17.122 em 2023 (INPE, 2023), portanto, é plausível que o Na observado esteja relacionado a essas emissões de biomassa.

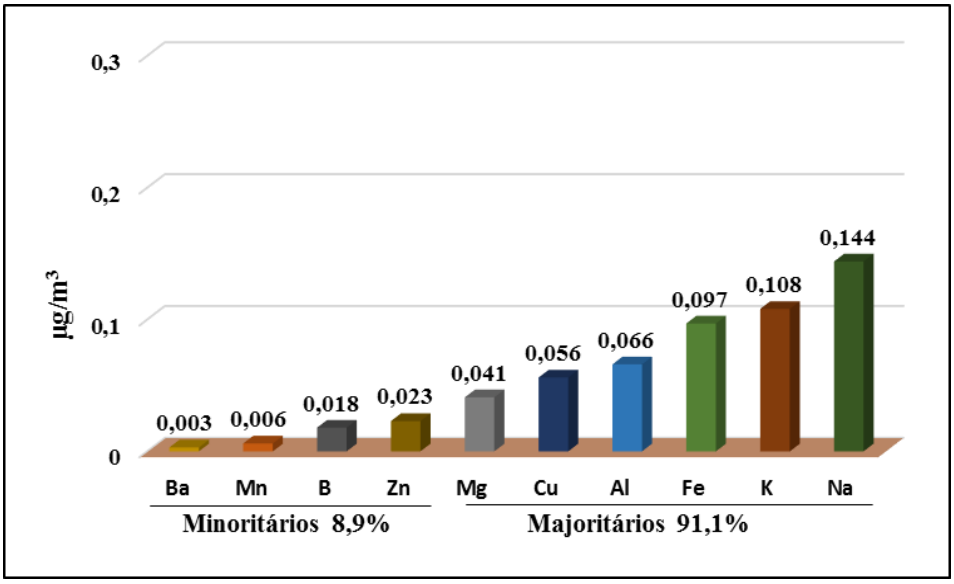


Figura 23: Concentração dos metais no $MP_{2,5}$, no período de agosto a novembro estação seca de 2023.
Fonte: O autor, 2024.

O Cu é um dos metais que se destacam entre os majoritários, é considerado um marcador de atividades industriais e emissão veiculares, principalmente relacionados aos desgastes de freios de veículos (Alves *et al.*, 2020). Este metal faz parte do grupo de majoritários muito provavelmente devido à ressuspensão de partículas emitidas por essas atividades antrópicas urbanas.

Os metais minoritários identificados no $MP_{2,5}$ na estação seca de 2023 foram apenas Zn, B, Mn e Ba, representando 8,9 % das concentrações médias dos metais no $MP_{2,5}$, com concentração variando entre 0,023 e 0,003 µg m^{-3}, sendo observado a menor concentração no mês novembro e a maior concentração no mês de agosto.

Em relação a massa do MPA a figura 23 apresenta as concentrações do PTS e do $MP_{2,5}$ para o período de coleta nos meses de setembro a novembro do ano de 2022. O PTS apresentou uma concentração média de 44 µg m^{-3} enquanto o $MP_{2,5}$ uma concentração média de aproximadamente 30 µg m^{-3}, como era de esperar o PTS apresentou uma concentração média superior à do $MP_{2,5}$.

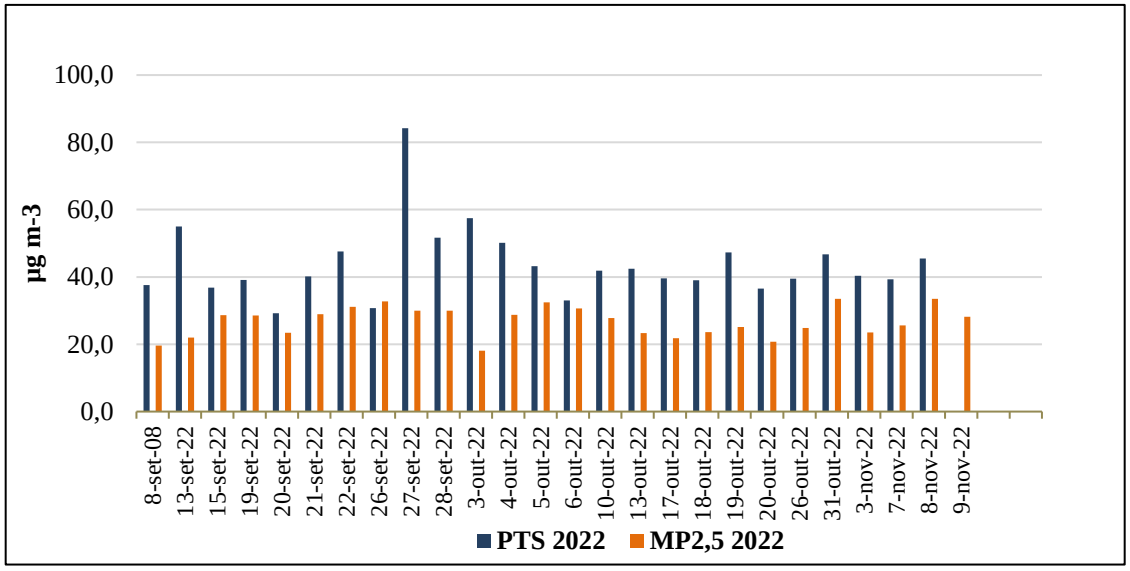


Figura 24: Concentração do PTS e $MP_{2,5}$ de setembro a novembro de 2022.
Fonte: O autor, 2024.

Em relação à concentração de metais, a fração elementar no PTS nos meses de setembro a novembro foram de 2,83 µg m^{-3}, representando aproximadamente 6,5 % da massa total do PTS. Já no $MP_{2,5}$, nos mesmos meses de estudo a concentração de metais foi de 1,02 µg m^{-3}, correspondente a cerca de 3,6 % da massa total do $MP_{2,5}$. Essa diferença indica que a contribuição dos metais é mais expressiva nas partículas maiores (PTS), possivelmente a fontes de emissão que liberam partículas mais grossas e ricas em metais.

A figura 24 apresenta as concentrações do PTS e do $MP_{2,5}$ nos meses de agosto a novembro de 2023. PTS apresentou uma concentração média nos referidos meses de 69 µg m^{-3} enquanto $MP_{2,5}$ de 52 µg m^{-3}. Assim como em 2022, o PTS apresentou uma concentração média superior à do $MP_{2,5}$, refletindo a contribuição das partículas maiores ao MPA.

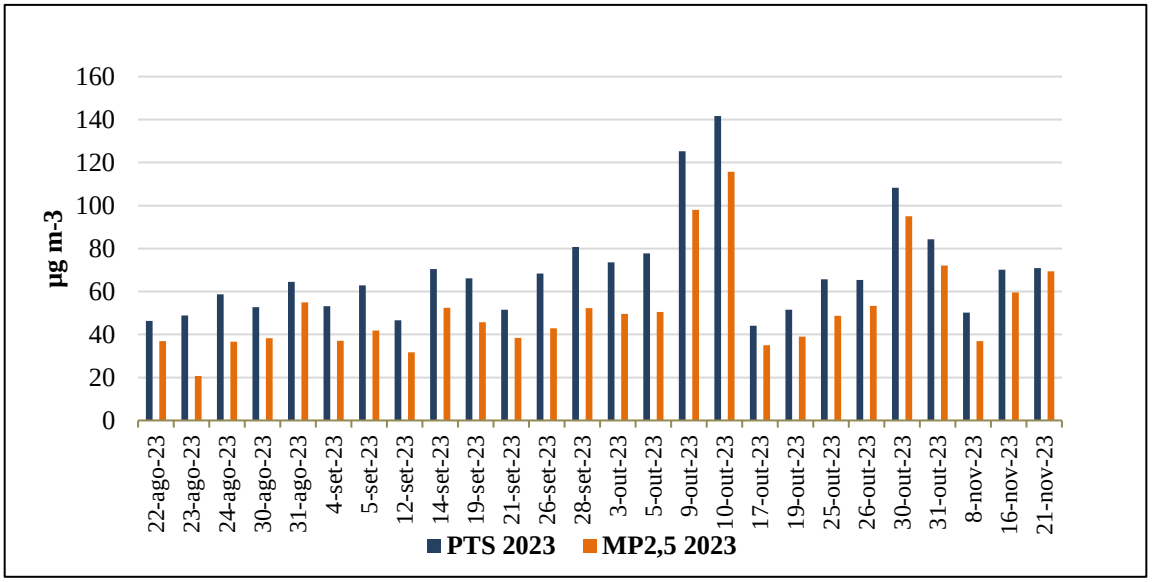


Figura 25: Concentração do PTS e do $MP_{2,5}$ de agosto a novembro de 2023.
Fonte: O autor, 2024.

A fração metálica no PTS nos meses de estudos foram de 3,18 µg m^{-3}, representando aproximadamente 4,6% da massa total do PTS. No $MP_{2,5}$, a concentração de metais foram de 0,58 µg m^{-3}, correspondendo a cerca de 1,1 % da massa total do $MP_{2,5}$. Comparado ao período de coleta de setembro a novembro de 2022, a proporção dos metais no PTS e no $MP_{2,5}$ no período de coleta de agosto a novembro de 2023 foi menor, sugerindo alterações nas fontes emissoras.

A maior contribuição percentual de metais no PTS em relação ao $MP_{2,5}$ no período estudado em 2023 é consistente com o comportamento observado no ano anterior. Reforçando a hipótese de que partículas maiores, incluem frações metálicas de fontes mais próximas, como ressuspensão de partículas emitidas do solo ou partículas emitidas por atividades antrópicas urbanas.

6.2.1 Concentração de metais regulamentados

Os metais Cr, Cd, Mn, Pb e Ni estão sujeitos à regulamentação por agências internacionais e, no caso do Pb, também pela regulamentação brasileira. As figuras 25 e 26 mostram as concentrações médias desses metais no período de setembro a novembro na

estação seca de 2022 e de agosto a novembro na estação seca de 2023, respectivamente.

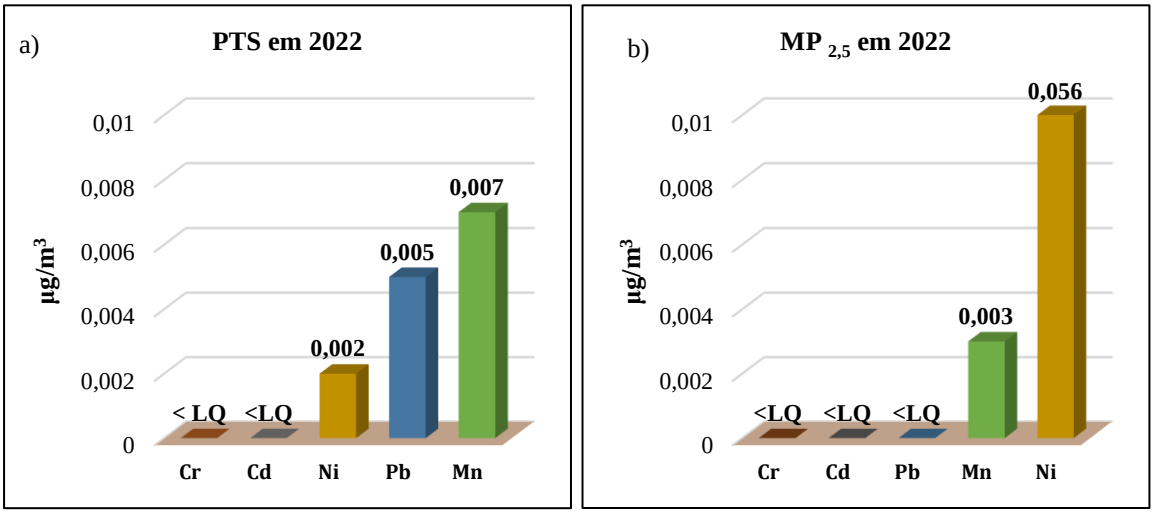


Figura 26: Concentração média dos metais sujeitos à regulamentação por agências internacionais e brasileira no período de setembro a novembro de 2022.
Fonte: O autor, 2024.

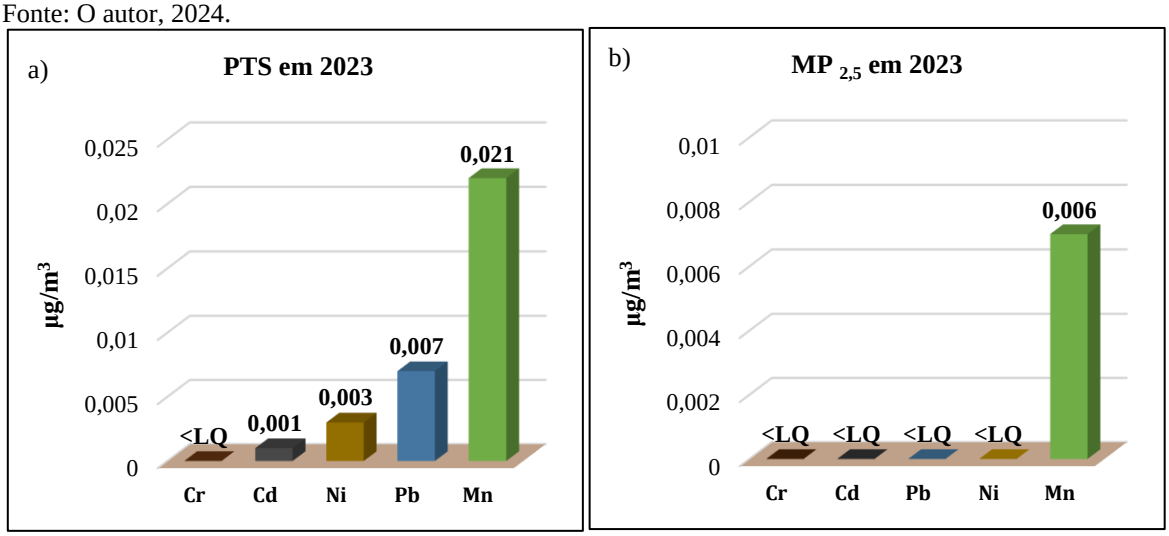


Figura 27: Concentração média dos metais sujeitos à regulamentação por agências internacionais e brasileira no período de agosto a novembro de 2023.
Fonte: O autor, 2024.

Com exceção do Ni no $MP_{2,5}$ em 2022, todos os metais regulamentados estão abaixo dos padrões de referência estabelecidos pelas agências reguladoras (tabela 6). O Cr teve valores inferiores ao limite de quantificação nos dois períodos analisados e, por isso, não será discutido.

As concentrações médias de Ni no PTS não apresentaram variações significativas no período de setembro a novembro de 2022 e agosto a novembro de 2023,

com valores de 0,002 μg m^{-3} e 0,003 μg m^{-3}, respectivamente.

Entretanto, no $MP_{2,5}$, a concentração média de Ni para o mesmo período de 2022 foram de 0,054 μg m^{-3}, ultrapassando o limite de 0,02 μg m^{-3} da UE, o que representa um risco potencial à saúde da população de Manaus. Para o período de agosto a novembro de 2023, a concentração de Ni no $MP_{2,5}$ caiu para abaixo do limite de quantificação, o que sugere uma redução significativa nas emissões ou mudança nas condições ambientais, uma vez que essas mudanças remetem para aumento das concentrações de poluentes atmosféricos. O Ni é um metal tóxico para organismo vivos, e suas formas de emissões na atmosfera geralmente incluem compostos como óxidos, sulfatos e cloretos de níquel (RADULESCU *et al.*, 2015). As principais fontes podem estar associadas a processos industriais, como a combustão de óleo combustível além de serem emitidos por veículos movidos a diesel (Silva, 2020).

As concentrações de Mn foram maiores no período de 2023 em relação ao período de 2022, tanto no PTS quanto no $MP_{2,5}$. No PTS, a média para o período de agosto a novembro em 2023 foi 0,022 μg m^{-3}, em comparação a média de 0,007 μg m^{-3} para o período de setembro a novembro no ano anterior. Já no $MP_{2,5}$, a média para o mesmo período de 2023 foi 0,007 μg m^{-3}, enquanto em 2022 de setembro a novembro foi 0,003 μg m^{-3}. O limite recomendado pela OMS para exposição ao Mn é de 0,15 μg m^{-3}, indicando que as concentrações estão bem abaixo desse valor. A presença de Mn no material particulado pode ser atribuída à ressuspensão do solo, emissões industriais e combustão de gasolina (Maia *et al.*, 2022). Estudos indicam que uma exposição prolongada ao Mn pode causar efeitos neurotóxicos, o que reforça a importância de monitorar suas concentrações no ar (Hernández-Pellón; Mazón; Fernández-Olmo, 2019).

O Cd é um metal classificado como cancerígeno para seres humanos pela *International Agency for Research on Cancer – IARC*. Durante todo o período analisado, o único registro de Cd foi no PTS coletado em 2023, com uma concentração irrisória nos filtros de 0,001 μg m^{-3}. Esse valor está bem abaixo do limite de 0,005 μg m^{-3} estabelecido por agências como UE e OMS.

Embora a concentração observada esteja abaixo desse limite, é fundamental manter o monitoramento contínuo da presença de Cd na atmosfera, considerando sua alta toxidade e o potencial para danos renais, osteoporose e outros problemas de saúde(Almeida *et al.*, 2020)

O Pb é reconhecido pela *International Agency for Research on Cancer – IARC* como uma substância cancerígena e mutagênica, o que destaca a preocupação com sua presença na atmosfera, especialmente $MP_{2,5}$ no qual os resultados ficaram abaixo do limite de quantificação nessa fração fina.

No PTS, a concentração média de Pb foi de 0,005 μg m^{-3} no período de setembro a novembro de 2022, e 0,007 μg m^{-3} no período de agosto a novembro de 2023. Esses níveis sugerem uma estabilidade nas emissões ao longo dos dois anos, ainda que as concentrações se mantiveram relativamente baixas. De acordo com (Sakata *et al.*, 2014) para as partículas grossas a principal fonte de Pb é referente a poeira de estrada.

6.3 Identificação de possíveis fontes dos metais no MPA

As correlações de Spearman foram utilizadas para avaliar a relação entre os metais presentes no MPA com o objetivo de identificar o grau de associação entre eles e inferir fontes comuns de emissão. As tabelas 12 e 13 apresentam os coeficientes de correlação de Spearman obtidas entre os valores de concentração dos metais identificados no MPA, destacando as correlações mais significativas. Para a tabela completa com todos os valores de coeficiente de Spearman consultar os apêndices C, D, E e F.

Observando a tabela 12 as correlações referentes ao PTS do período de setembro a novembro de 2022, K apresentou correlação forte com Al, Na e Mg, conforme indicam os coeficientes de correlação de Sperman ρ = 0,721, 0,745 e 0,860, respectivamente. Além dessas, Mg e Na também apresentaram uma correção forte (0,795). Estas correlações indicam uma possível fonte natural, como ressuspensão de poeira do solo, já que esses metais costumam ser associados a fontes naturais (Galvão; Feroni; Tadei, 2021). Os metais Ca e K (0,526), Zn e Ba (0,546) e Zn e Mn (0,564) apresentaram correlações moderadas sugerindo múltiplas fontes(Galvão; Feroni; Tadei, 2021).

Tabela 12: Coeficientes de correlação forte e moderada de Spearman entre metais no PTS e no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro na estação seca de 2022.

			PTS 2022			
	K	Na	Ba	Ca	Mn	Al
Na	0,745					
Ca	0,526					
Mg	0,860	0,795		0,581		0,706
Al	0,721					
Zn			0,546		0,564	
			$MP_{2,5}$ 2022			
	K	Na	Mg	B	Fe	
Na	0,673					
Mg		0,615				
Cu		0,656	0,615			
Ni				0,529		
Al					0,543	

Fonte: O autor, 2024.

As correlações de Spearman para os metais no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro de 2022 apresentaram correlações moderadas como as mais significativas. Como por exemplo a correlação entre Cu e Na (0,656), e entre Cu e Mg (0,615) indicam contribuições antropogênicas para esses elementos, como emissão veicular e atividades industriais. No entanto a presença na correlação de Na e Mg também podem estar relacionadas a influências de queimadas (Fernandes, 2021; Hien *et al.*, 2022).

Por fim, Ni e B (0,529) e Fe e Al (0,543) no $MP_{2,5}$ parecem ter fontes diversas na área de estudo. Neste caso, pode atribuir à queima de combustíveis fósseis (Pant; Harrison, 2013) e a ressuspensão de partículas de poeira do solo (Maia, 2010).

A tabela 13 apresenta o coeficiente de correlação de Spearman entre os metais identificados no MPA no período de agosto a novembro, na estação seca de 2023.

As correlações fortes entre Mg e Na (0,822) e entre Mn e Mg (0,800), no PTS do período de agosto a novembro de 2023 indicam que esses elementos foram emitidos para a atmosfera predominantemente por ressuspensão de poeira do solo. Enquanto que os valores para Cu e Ba (0,785), Cd e Ni (0,798) sugerem uma conexão mais próxima com fontes antropogênicas. As correlações moderadas apontam para interações de diferentes fontes, como Ca, que apresentou correlação de 0,503 com K e 0,707 com Fe, indicando que estes metais compartilham tanto de fontes naturais quanto antropogênicas (Galvão; Feroni; Tadei, 2021; Liu et al., 2019).

Tabela 13: Coeficientes de correlação de Spearman entre metais no PTS e no $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro na estação seca de 2023.

				PTS 2023					
	K	Na	Ba	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	Al
Ca	0,503								
Mg	0,581	0,822		0,600					
Cu			0,785						
Fe	0,679		0,645	0,707	0,557				
Mn	0,722	0,538		0,645	0,800	0,724			
Al	0,534		0,663	0,663		0,808	0,659		
B						0,519	0,537		0,720
Cd								0,798	
				$MP_{2,5}$ 2023					
	K	Na	Ba	Fe	Mn	Zn			
Na	0,548								
Cu			0,558						
Mn	0,685			0,571					
Zn		0,672							
Al				0,572		0,586			
B		0,727				0,610			

Fonte: O autor, 2024.

Já as correlações para os metais no $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro de 2023, B e Na apresentaram uma correlação forte (0,727), possivelmente relacionada a fontes industriais uma vez que o boro é um marcador de atividades industriais (Maia *et al.*, 2022).

Nas correlações moderadas, as correlações entre Na e K (0,548) pode refletir uma mistura de fontes naturais, mas também pode ter influências tanto de queima de biomassa quanto de queima de lixo e outros resíduos urbanos *(Moura et al., 2024)*.

A correlação moderada entre Mn e Fe (0,571) e o fato de estarem agrupados com o K na análise de cluster, pode apontar para emissões de solo e emissões veicular não exaustiva, já que ambos os metais são frequentemente encontrados em poeira urbana (Galvão; Feroni; Tadei, 2021). O valor de correlação entre Cu e Ba (0,558) sugere uma origem comum relacionada a emissão veicular não exaustiva, uma vez que esses metais são marcadores típicos de desgastes de freios (Pant; Harrison, 2013). As correlações entre Al e Fe (0,572), Al e Zn (0,586), indicam que compartilham de uma fonte de solo e de atividades industriais, já que o alumínio é um componente típico de poeira do solo, enquanto o zinco é um traçador de fontes industriais (Fernandes, 2021; Hien et al., 2022).

A análise de cluster foi aplicada para agrupar os metais presentes no MPA, com base nas semelhanças de suas concentrações, quantificadas pela distância entre os ramos no dendrograma. Esse método facilita a identificação de possíveis fontes comuns de emissão de poluentes.

O fator de enriquecimento (FE) outro método utilizado para a identificação das possíveis fontes, permite esclarecer qual o nível de influência do solo e das atividades humanas nas concentrações de metais na atmosfera.

A figura 27 apresenta o dendrograma gerado dos metais presentes no PTS no período de setembro a novembro, na estação seca de 2022.

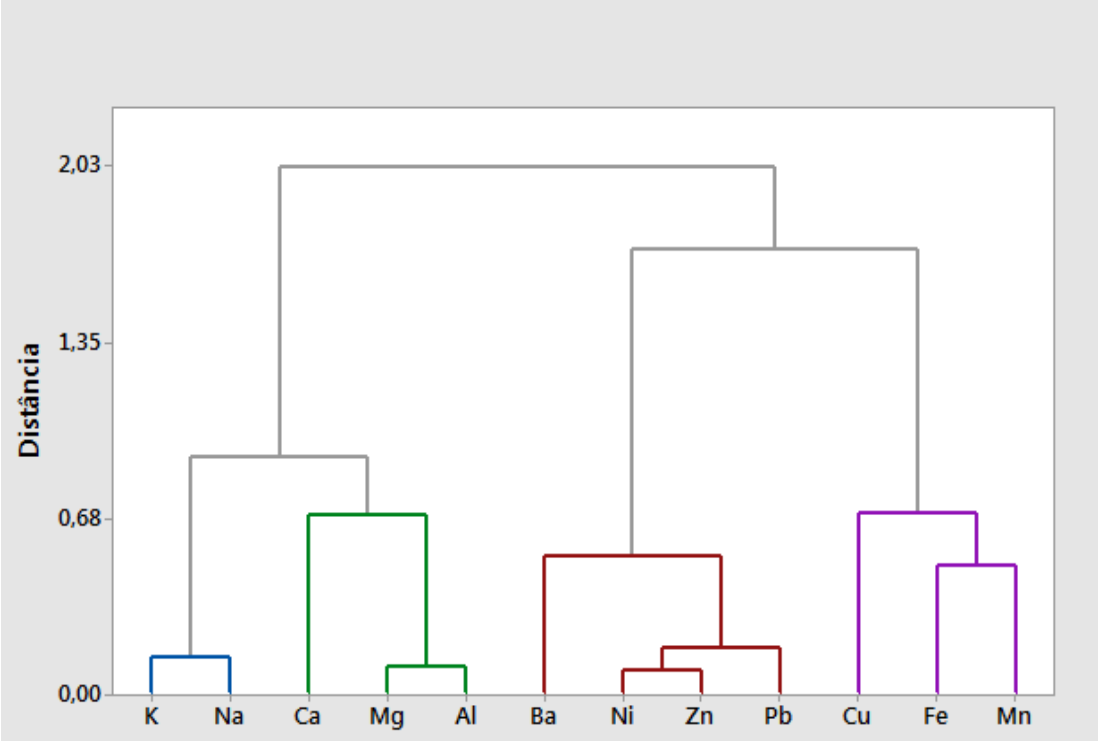


Figura 28: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no PTS no período de setembro a novembro de 2022.
Fonte: O autor, 2024.

O dendrograma apresenta 4 agrupamentos. O primeiro agrupamento é formado pelos metais K e Na sugerindo que provém majoritariamente de ressuspensão de poeira do solo, como indicado também pela correlação forte de Spearman entre esses metais.

O segundo agrupamento constituído por Ca, Mg e Al pode indicar também ressuspensão de poeira do solo, mas com uma contribuição antropogênica. Para investigar essa associação, calculou-se o FE onde o Ca apresentou um fator relativamente baixo 1,79

indicando que o elemento foi proveniente de outras fontes além do solo, e um FE menor que 1 para o Mg indicando que o solo foi a principal fonte para a concentração do metal.

O terceiro agrupamento formado por elementos emitidos tipicamente por fontes antropogênicas (Jomova et al., 2022; Pant; Harrison, 2013; Zuo et al., 2023). Fato confirmado pelo FE maior que 5. A menor distância entre os elementos Ni, Zn e Pb é mais um indicativo de que esses elementos estavam presentes no material que originou esse MPA.

O quarto agrupamento apresenta características de fontes mistas. A proximidade entre Fe e Mn pode ser explicada por sua origem natural, uma vez que ambos são elementos comuns na crosta terrestre e constituem dos minerais presentes no solo. Porém, o agrupamento com Cu um metal amplamente associado a processos industriais, sugere uma possível mistura de fontes antropogênicas e naturais.

A tabela 14 apresenta os FE dos elementos metálicos analisados no PTS e no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro, na estação seca de 2022. Como o alumínio foi utilizado como elemento de referência, o mesmo não foi apresentado na tabela, pois seu FE seria igual a unidade.

Tabela 14: Fatores de enriquecimentos (FE) dos metais no PTS e $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro de 2022.

METAIS	**2022**	
	PTS	**$MP_{2,5}$**
Fe	2,28	3,67
Ca	1,79	22,63
Na	0,89	15,98
K	0,86	10,62
Cu	338,19	1212,87
Mg	0,74	1,70
Zn	38,71	863,63
Ba	3,19	n.d
Pb	75,80	n.d
Mn	0,91	6,58
Ni	6,57	1612,10
B	n.d	1459,23
Cd	n.d	n.d

Fonte: O autor, 2024.

Analisando os dados dos metais do PTS, observou -se que os metais K, Na, Mg e Mn apresentaram FE menores que 1, indicando que sua fonte é predominantemente natural, o que é consistente com suas correlações fortes, mas em relação ao Na e K esperava-se um

FE maior que 1 devido aos acontecimentos de queimadas na região no período da coleta.

O Ba, Ca e Fe possuem um fator de enriquecimento em que indica uma mistura de fontes, embora o Ca e o Fe sejam encontrados naturalmente no solo seus FE sugerem que há uma contribuição antropogênica.

Um FE alto para o Zn, Cu, Pb e Ni sugere uma influência antropogênica, provavelmente relacionadas as emissões veicular não exaustiva como desgaste de componentes de freios e combustão de combustíveis fósseis.

A análise de agrupamentos dos metais no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro, na estação seca de 2022 estão na figura 28.

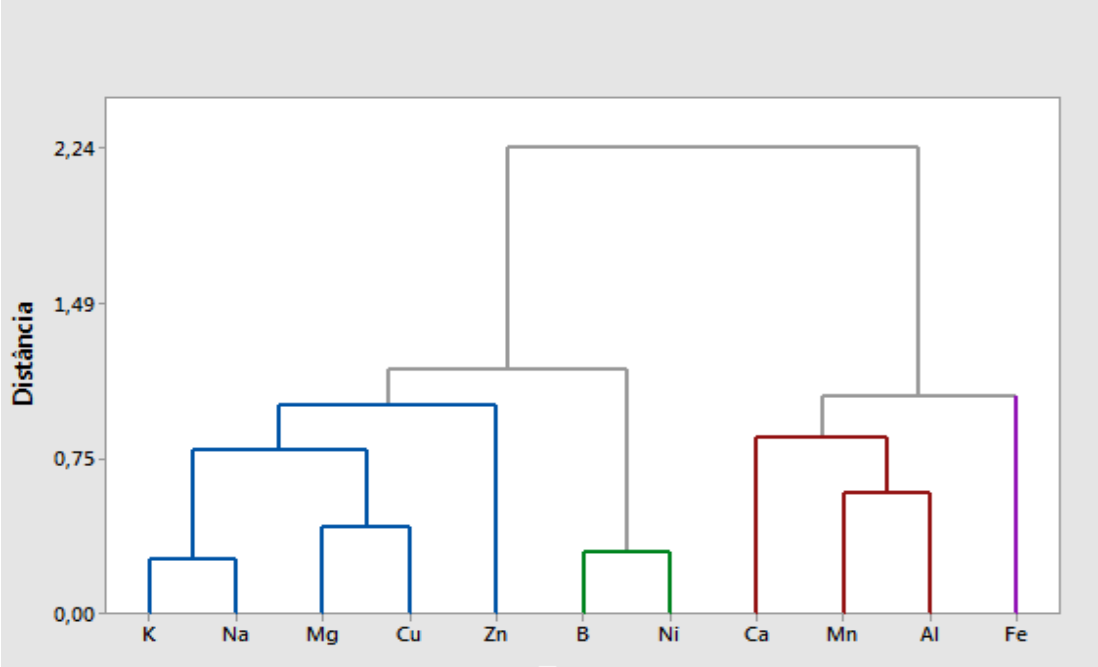


Figura 29: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro de 2022.
Fonte: O autor (2024)

O agrupamento 1 é formado por K, Na, Mg, Cu e Zn. Nesse grupo destaca-se a baixa distribuição euclidiana, que indica uma similaridade entre eles. A presença dos metais Cu e Zn no agrupamento de K e Na indicam uma mistura de fontes naturais com contribuições de atividades antropogênicas, isso faz sentido dado os altos valores de enriquecimento para os metais desse grupo como indica o FE na tabela 18. Os valores da correlação de Spearman entre Na-K e entre Mg-Na, ambas moderadas, já indicam uma fonte comum desses elementos para o $MP_{2,5}$.

Os elementos Be e Ni formam o 2° agrupamento, indicando que não há influência de fontes naturais para esses elementos. Isto foi constatado pelos valores de correlações moderadas de 0,529 e FE elevadíssimos.

O agrupamento 3 com a presença de Ca, Mn e Al, o fator de enriquecimento do Ca (22,63) e Mn (6,58) indicam uma possível mistura de fontes naturais com uma contribuição antropogênica, a ressuspensão de poeira do solo é uma fonte significativa para Al, enquanto Ca e Mn podem ter fontes mistas.

O ferro tem um FE de 3,67 o que indica uma contribuição antropogênica, mas ainda próximo de valores que sugerem fontes naturais. Está isolado neste grupo, porém com associação mesmo fraca com os elementos de fontes predominantemente naturais, sugerindo que sua origem pode ser mista, com possível emissão veicular não exaustiva e ressuspensão do solo.

A composição química da atmosfera em relação aos metais em 2022 indicou uma distribuição clara entre elementos de fontes naturais e aqueles influenciados por fontes antropogênicas. No PTS, predominaram Fe, Al, Ca, Mg, Na e K, elementos que indicam majoritariamente fontes naturais, embora possam apresentar algum enriquecimento por outras fontes além do solo. Por outro lado, metais como Zn, Pb, Cu, Ni e Ba apresentaram fatores de enriquecimento elevados indicando fontes antropogênicas.

No $MP_{2,5}$, a fonte dos metais mostrou-se mais complexa. As correlações de Spearman indicaram associações moderadas, indicando a influência de múltiplas fontes. Além disso, a análise de Cluster revelou agrupamentos com mais ramificações, reforçando essa diversidade de fontes. Mas de maneira geral o $MP_{2,5}$, apresentou um impacto mais expressivo de fontes antrópicas, o que é comprovado pelos fatores de enriquecimentos, que foram significativamente mais altos nessa fração em comparação ao PTS.

Para a análise de agrupamento de metais de 2023, a figura 29 mostra a correlação dos metais presentes no PTS para o período de agosto a novembro, na estação seca de 2023 e assim inferir as possíveis fontes.

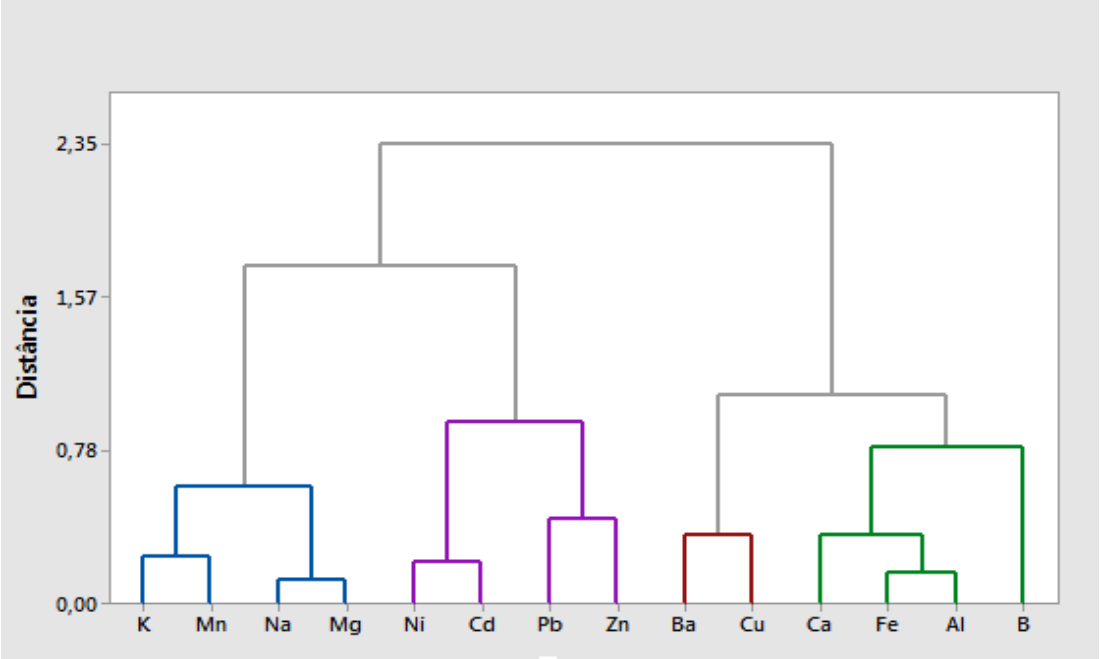


Figura 30: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no PTS no período de agosto a novembro de 2023.
Fonte: O autor, 2024.

O primeiro agrupamento é formado pelos metais K, Mn, Na e Mg. As correlações fortes de Spearman, combinadas com os fatores de enriquecimento relativamente baixos, como mostra a tabela 15, indicam uma influência natural, mas com contribuições antropogênicas.

No segundo agrupamento, formado por Ni, Cd, Pb e Zn, sendo os elementos Ni, Zn e Pb já observado em um cluster no período de coleta de 2022, demonstrando as fontes contínuas antropogênicas para esses metais. A presença mais próxima entre Ni e Cd indicada também pela correlação forte de spearman indica fonte de emissão comuns específicas para esses dois anos de estudo. Os elementos desse grupo estão associados a queima de combustíveis ou queima de resíduos (Jomova et al., 2022; Pant; Harrison, 2013; Zuo et al., 2023). Além disso, os altos valores de enriquecimento reforçam sua fonte predominantemente antrópica.

No agrupamento 3 é formado somente pelos metais Ba e Cu, também apresentam uma correlação forte de Spearman e altos valores de FE. A presença desses metais em outro agrupamento pode estar relacionada quanto a fonte de emissão, Ba e Cu podem ser mais característicos de fontes específicas relacionadas a emissão veicular mais precisamente a emissão não exaustiva (Pant; Harrison, 2013).

O último agrupamento com Ca, Fe, Al e B apresenta elementos de origem de fontes naturais e antropogênicas, o Al e Fe formando um subgrupo que sugere ressuspensão do solo enquanto o B com um FE de 258,10 sugere fontes antropogênicas (Fernandes, 2021; Hien et al., 2022).

Tabela 15: Fatores de enriquecimentos (FE) dos metais no PTS e $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro de 2023.

METAIS	**2023**	
	PTS	**$MP_{2,5}$**
Fe	1,77	1,94
Ca	2,07	n.d
Na	1,95	5,12
K	0,94	4,42
Cu	936,18	1104,18
Mg	0,97	1,97
Zn	70,05	489,76
Ba	6,38	6,91
Pb	69,49	n.d
Mn	2,99	7,22
Ni	5,16	n.d
B	258,10	1665,18
Cd	645,24	n.d

Fonte: O autor ,2024.

Analisando a correlação de metais no $MP_{2,5}$ para 2023 o dendrograma apresentou quatro grupos, conforme mostra a figura 30.

O agrupamento 1 do $MP_{2,5}$ de 2023, composto por K, Mn e Fe, com o Fe se conectando a um subgrupo formado por K e Mn, indica a influência de múltiplas fontes, incluindo ressuspensão de solo e queima de biomassa. O alto FE de K sugere uma forte contribuição de queima de biomassa, o que é coerente com a ocorrência de queimadas durante o período de coleta, sendo o K um marcador característico desse evento (Fernandes, 2021; Hien *et al.*, 2022). Embora Mn e Fe possam ter fontes naturais, seus fatores de enriquecimentos superiores a 5 indicam uma contribuição antropogênica significativa, possivelmente associada a emissões veiculares não exaustivas, como desgastes de freios e pneus. Alem disso, as correlações de Spearman moderadas entre esses elementos, como Mn-K (0,685) e Mn-Fe (0571), reforçam a hipótese de que compartilham fontes similares.

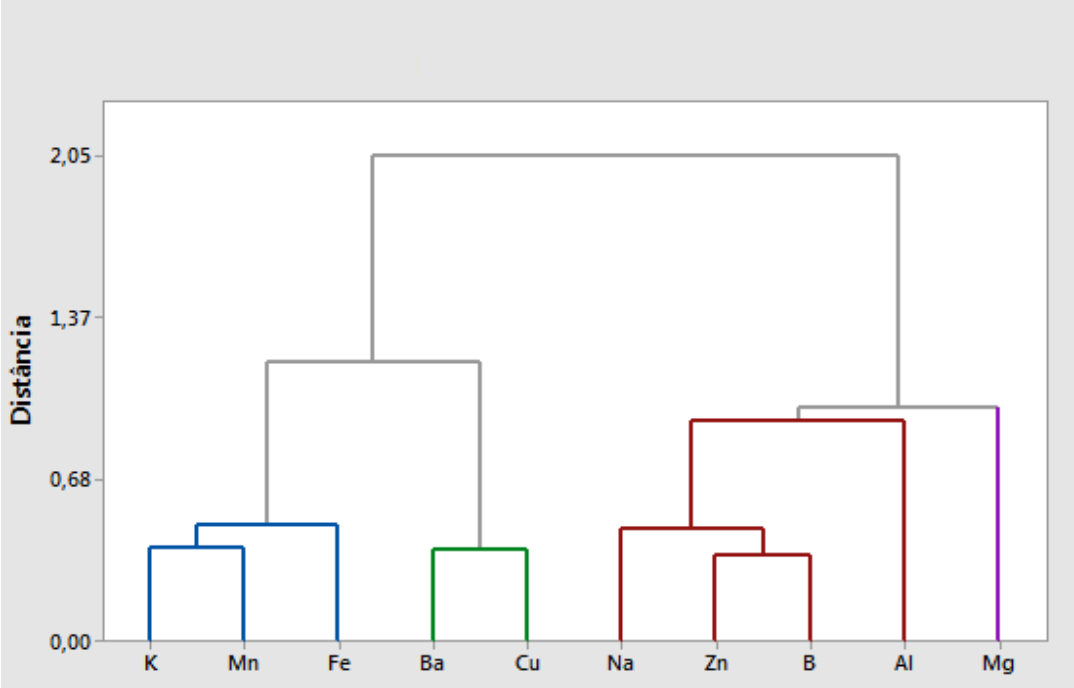


Figura 31: Dendrograma da análise de cluster dos metais presentes no $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro de 2023.
Fonte: O autor, 2024.

O agrupamento 2 formado por Ba e Cu assim como no PTS de 2023 formaram um cluster com fontes claramente antropogênicas relacionados a emissão veicular especialmente aos desgastes de freios, uma das principais fontes desses elementos em áreas urbanas (Pant; Harrison, 2013).

O agrupamento 3 formado por Na, Zn, B e Al, reflete uma combinação de fontes naturais e antropogênicos. A correlação moderada de Spearman entre Zn e B, e os FE elevados indicam que esses elementos possuem fontes predominantemente antropogênicas, já o Na e Al por apresentarem contribuição natural, seus FE indicam contribuições antropogênicas. Dessa forma, esse agrupamento reflete múltiplas fontes de contribuição.

O agrupamento 4 onde o Mg aparece isolado, sugere que esse metal possui fonte distinta em relação aos demais, predominantemente natural. Seu FE relativamente baixo indica que a principal fonte é a ressuspensão do solo mas com menor influência de atividade antropogênicas.

A composição química da atmosfera no período de agosto a novembro de 2023 continuou a refletir a influência de fontes naturais e antropogênicas, porém com algumas diferenças em relação ano anterior. No PTS os elementos Al, Ca, Mg, Na e K permaneceram

predominantes, reforçando sua relação com fontes naturais. No entanto metais como Zn, Pb, Cu, Ni, Cd e B apresentaram altos FE, confirmando sua origem antrópica e indicando a continuidades de suas fontes.

No $MP_{2,5}$ no período de agosto a novembro de 2023 assim como no período de setembro a novembro de 2022 a composição elementar apresentou um impacto maior de fontes antropogênicas em comparação ao PTS, mas em relação ao $MP_{2,5}$ no período de setembro a novembro de 2022 apresentou menos metais de fontes antropogênicas, como Pb, Ni e Cd que não foram detectados. As correlações de Spearman indicaram associações moderadas entre os elementos, reforçando a hipótese de diversas fontes emissoras. No geral, os resultados do período de 2023 mostram uma constância dos resultados observados no período de 2022.

7. CONCLUSÃO

A determinação dos metais presentes no PTS e no $MP_{2,5}$ coletados no período de setembro a novembro de 2022 e agosto a novembro de 2023 nas estações secas da atmosfera de uma área urbana de Manaus possibilitou verificar as principais atividades antrópicas que influenciam a composição química dessas partículas.

O perfil químico observado nas amostras de PTS foi semelhante nos dois períodos estudados e compatível com àqueles descritos na literatura para ambientes urbanizados. Os elementos majoritários (Fe>Al>Ca>Na>Cu>K) foram atribuídos principalmente a fontes naturais, com predominância de ressuspensão do solo. Fontes antrópicas prevaleceram como responsáveis pela presença de Cu, Zn, Ba, B, Pb, Ni e Cd.

Uma característica marcante no perfil do MPA foi a diversidade da composição química e os valores de fator de enriquecimento para os elementos no $MP_{2,5}$. As diferentes fontes e a influência das condições climáticas e da queima de biomassa provocadas pelo forte do El Niño em 2023 foram cruciais para alterar o padrão de composição de metais entre os períodos estudados. Destaca-se ainda o Ni como o único metal que excedeu o limite estabelecido pela UE no $MP_{2,5}$ coletados em 2022.

Observou-se também que o aumento de concentração de partículas na atmosfera não necessariamente refletiu no aumento da concentração de metais, especialmente em 2023. Isso mostra que provavelmente a queima de biomassa mais intensa nesse ano contribuiu para modificar o perfil químico, mas não foi a principal responsável pelo aumento dos níveis de metais no MPA. A hipótese é que fontes contínuas contribuam para a emissão de metais para atmosfera, onde a concentração desses elementos também varia de acordo com as condições meteorológicas e aspectos climáticos

Por fim, este trabalho mostrou a necessidade de monitorar as emissões de metais para a atmosfera e de acompanhar a variação de suas concentrações no material particulado de forma contínua e sazonal, assim possibilitando um controle mais eficaz dos emissores potenciais e permitindo desenvolver estratégias para sua mitigação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AGARWAL, R.; AGGARWAL, S. A year-round study of ambient gaseous pollutants, their atmospheric chemistry and role in secondary particle formation at an urban site in Delhi. **Atmospheric Environment**, v. 295, p. 119557, 15 fev. 2023.

ALMEIDA, A. P. F. et al. Analysis of metals in particulate matter suspended in air by total reflection x-ray fluorescence. **X-Ray Spectrometry**, 2023.

ALMEIDA, T. S. et al. Direct analysis of particulate matter (PM10) for the determination of Be, Cd and Pb using high resolution-continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Assessment of the potential correlation between analyte content and meteorological parameters. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 172, p. 105951, 1 out. 2020.

ALVES, D. D. et al. Source apportionment of metallic elements in urban atmospheric particulate matter and assessment of its water-soluble fraction toxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 11, p. 12202–12214, 1 abr. 2020.

ANDREAE, M. O. et al. The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 18, p. 10723–10776, 28 set. 2015.

BAIRD, C.; CANN, M. EL. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARBOSA, C. G. C. **Monitoramento de material particulado fino na cidade de manaus para avaliação de potenciais riscos à saúde da população e caracterização de material particulado em ambiente de floresta (ATTO - Amazonian Tall Tower Observatory) - Amazonas , Brasil**. Dissertação de mestrado, programa de pós - graduação em engenharia de alimentos—Curitiba : Universidade Federal do Paraná, 2014.

BZDEK, B. R.; REID, J. P.; COTTERELL, M. I. **Open questions on the physical properties of aerosols**. **Communications Chemistry**, 2020.

CARVALHO, H. New WHO global air quality guidelines: more pressure on nations to reduce air pollution levels. **The Lancet Planetary Health**, v. 5, n. 11, p. e760–e761, 1 nov. 2021.

CEMTEC. **Centro de Monitoramento do Tempo e do Clima de Mato Grosso do Sul**. Disponível em: <http://www.cemtec.ms.gov.br/wp-content/uploads/2019/02/ESCALA-MODIFICADA-DE-BEAUFORT-INTENSIDADE-DO-VENTO-2.pdf>. Acesso em: 7 nov. 2024.

CHUANG, H. C. et al. Cluster analysis of fine particulate matter (PM2.5) emissions and its bioreactivity in the vicinity of a petrochemical complex. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 591–597, 1 maio 2018.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução nº 491, 19 de Novembro de 2018**. **Ministério do Meio Ambiente**, 2018.

DA SILVA ESPINOZA, N. et al. Assessment of urban heat islands and thermal discomfort in the Amazonia biome in Brazil: A case study of Manaus city. **Building and Environment**, v. 227, p. 109772, 1 jan. 2023.

DA SILVA, L. I. D. et al. Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in PM10 from the metropolitan region of Rio de Janeiro city, Brazil, using a simulated lung fluid. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 266–271, 1 jan. 2015.

DE MOURA, F. R. et al. In the line of fire: Analyzing burning impacts on air pollution and air quality in an Amazonian city, Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, v. 15, n. 4, p. 102033, 1 abr. 2024.

DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; WILLIAMS, C. B. **Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2017.

DORIGON, L. P.; CARDOSO, R. S. Análise de fluxo de vento e seu papel na dispersão de poluentes em presidente prudente - SP. **Boletim de Geografia**, v. 33, p. 95–108, 6 dez. 2015.

DOS SANTOS SOUZA, E. J. et al. Multi-elemental analysis of particulate matter PM2.5 and PM10 by ICP OES. **Talanta**, v. 221, p. 121457, 1 jan. 2021.

ELLWANGER, J. H. et al. Beyond diversity loss and climate change: Impacts of Amazon deforestation on infectious diseases and public health. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 92, n. 1, p. e20191375, 17 abr. 2020.

ENERGÉTICA. **Amostrador de grande volume para PTS - Manual de operação**. **energética**Rio de Janeiro, 1 maio 2016.

FENANDES, K. S. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA MATERIAL PARTICULADO FINO (MP2,5) INTERNO DE UM AMBIENTE ESCOLAR URBANO INFLUENCIADO PELA QUEIMA DE INDÚSTRIAS OLEICAS**. [s.l: s.n.].

FERNANDES, K. et al. WSOC and Its Relationship with BC, Levoglucosan and Transition Metals in the PM2.5 of an Urban Area in the Amazon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 6, p. 570–581, 2022.

FERNANDES, K. S. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA MATERIAL PARTICULADO FINO (MP2,5) INTERNO DE UM AMBIENTE ESCOLAR URBANO INFLUENCIADO PELA QUEIMA DE INDÚSTRIAS OLEICAS**. [s.l: s.n.].

FERNANDES, K. S. **Ácidos dicarboxílicos no MP2,5 em Manaus: Fontes e quantificação**. Manaus - Am: Universidade Federal do Amazonas, 27 out. 2021.

FERREIRA, A. P.; DIAS WERMELINGER, E. Concentrações séricas de metais e suas implicações para a saúde pública. **Journal of the Health Sciences Institute**, p. 9–13, 2013.

FINLAYSON-PITTS, B. J. et al. **Open questions on the chemical composition of airborne particles**. **Communications Chemistry**, 2020.

FRANZIN, B. T. et al. Characterization of atmospheric aerosol (PM10 and PM2.5) from a medium sized city in São Paulo state, Brazil. **Journal of Environmental Sciences**, v. 89, p. 238–251, 1 mar. 2020.

GALVÃO, E. S.; DE CASSIA FERONI, R.; D'AZEREDO ORLANDO, M. T. A review of the main strategies used in the interpretation of similar chemical profiles yielded by receptor models in the source apportionment of particulate matter. **Chemosphere**, v. 269, p. 128746, 1 abr. 2021.

GINI, M. et al. Inter-laboratory comparison of ED-XRF/PIXE analytical techniques in the elemental analysis of filter-deposited multi-elemental certified reference materials representative of ambient particulate matter. **Science of The Total Environment**, v. 780, p. 146449, 1 ago. 2021.

GONÇALVES, C. et al. Chemical characterisation of total suspended particulate matter from a remote area in Amazonia. **Atmospheric Research**, v. 182, p. 102–113, 15 dez. 2016.

HAIR, J. F. et al. **Análise Multivariada de Dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HAN, F. et al. Comprehensive evaluation of boron release from Boron-containing Fluoride-free mold flux. **Materials Science and Engineering: B**, v. 296, p. 116635, 1 out. 2023.

HERNÁNDEZ-PELLÓN, A.; MAZÓN, P.; FERNÁNDEZ-OLMO, I. Quantification of manganese species in particulate matter collected in an urban area nearby a manganese alloy plant. **Atmospheric Environment**, v. 205, p. 46–51, 15 maio 2019.

HIEN, T. T. et al. Soluble trace metals associated with atmospheric fine particulate matter in the two most populous cities in Vietnam. **Atmospheric Environment: X**, v. 15, p. 100178, 1 out. 2022.

HUANG, W. The update of World Health Organization air quality guidelines and its implications on health risk management in low- and middle-income countries. **Global Health Journal**, v. 6, n. 1, p. 3–5, 1 mar. 2022.

HYSPLIT MODEL - AIR RESOURCES LABORATORY. **NACIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION**. Disponível em: <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php>. Acesso em: 3 nov. 2024.

IBGE. **Instituto brasileiro de geografia e estatística**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/manaus/panorama>. Acesso em: 27 jul. 2023.

IDEA. , 2019. Disponível em: <www.e-siga.am.gov.br>

INMET. **Instituto Nacional de Meteorologia**. Disponível em: <https://bdmep.inmet.gov.br/>. Acesso em: 9 out. 2023.

INPE. **Instituto nacional de Pesquisas Espaciais**. Disponível em: <https://www.gov.br/inpe/pt-br>. Acesso em: 29 ago. 2024.

INSTITUTO SAÚDE E SUSTENTABILIDADE. Análise do Monitoramento de Qualidade do Ar no Brasil. 2019.

ISLAM, N.; SAIKIA, B. K. An overview on atmospheric carbonaceous particulate matter into carbon nanomaterials: A new approach for air pollution mitigation. **Chemosphere**, v. 303, p. 135027, 1 set. 2022.

JOMOVA, K. et al. Essential metals in health and disease. **Chemico-Biological Interactions**, v. 367, p. 110173, 1 nov. 2022.

KHAN, S.; GURJAR, B. R.; SAHU, V. Deposition modeling of ambient particulate matter in the human respiratory tract. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 10, p. 101565, 1 out. 2022.

KHAN, S. R. et al. **Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis**. **Food Analytical Methods**, 2022.

KOURTCHEV, I. et al. Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia: an ultra-high-resolution mass spectrometry study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 18, p. 11899–11913, 23 set. 2016.

KUMARI, S.; JAIN, M.; ELUMALAI, S. Assessment of Pollution and Health Risks of Heavy Metals in Particulate Matter and Road Dust Along the Road Network of Dhanbad, India. **Journal of HEALTH & POLLUTION**, n. 10.5696/2156-9614– 11.29.210305, 2 mar. 2021.

LEI, W. et al. Spatiotemporal variations and source apportionment of metals in atmospheric particulate matter in Beijing and its surrounding areas. **Atmospheric Pollution Research**, v. 12, n. 11, p. 101213, 1 nov. 2021.

LENZI, E.; BORTOTTI FAVERO, L. O. **Introdução à química da atmosfera: ciência,vida e sobrevivência**. 2 ed ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

LI, H. et al. Ultrafine particulate air pollution and pediatric emergency-department visits for main respiratory diseases in Shanghai, China. **Science of The Total Environment**, v. 775, p. 145777, 25 jun. 2021.

LINDA, J.; POSPÍŠIL, J.; KÖBÖLOVÁ, K. Identification of Wind-Induced Particle Resuspension in Urban Environment Using CFD Modelling. **Atmosphere**, n. https://doi.org/10.3390/atmos14010057, p. 1–57, 28 dez. 2022.

LIN, Y. C.; SHIH, H. S.; LAI, C. Y. Classification of air quality zones and fine particulate matter sensitive areas by risk assessment approach. **Environmental Research**, v. 215, p. 114208, 1 dez. 2022.

LIU, X. et al. Incorporating bioaccessibility into health risk assessment of heavy metals in particulate matter originated from different sources of atmospheric pollution. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 113113, 1 nov. 2019.

LUO, X. et al. Impacts of atmospheric particulate matter pollution on environmental biogeochemistry of trace metals in soil-plant system: A review. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113138, 1 dez. 2019.

MAIA, M. A. M. **Geodiversidade do Estado do Amazonas/Programa de geologia do Brasil**. Disponível em: <https://www.terrabrasilis.org.br/ecotecadigital/pdf/geodiversidade-do-estado-do-amazonas.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2023.

MAIA, P. D. et al. Assessment of atmospheric particulate matter (PM10) in Central Brazil: Chemical and morphological aspects. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 4, p. 101362, 1 abr. 2022.

MANOJKUMAR, N.; SRIMURUGANANDAM, B.; SHIVA NAGENDRA, S. M. Application of multiple-path particle dosimetry model for quantifying age specified deposition of particulate matter in human airway. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 168, p. 241–248, 30 jan. 2019.

MARKOVIC, M. Z. et al. Evaluation of the particle infiltration efficiency of three passive samplers and the PS-1 active air sampler. **Atmospheric Environment**, v. 112, p. 289–293, 1 jul. 2015.

MARTÍNEZ MORALES, S.; CERÓN BRETÓN, J.; CARBAJAL, N. PM2.5-bound trace metals in an urban area of Northern Mexico during the COVID-19 pandemic: characterization, sources, and health risk. **Air Quality, Atmosphere & Health**, p. 1789–1808, 18 maio 2023.

MASON, B. H. **Princípios da geoquímica**. [s.l.] USP, 1971.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Padrão de qualidade do ar**. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/>. Acesso em: 7 ago. 2023.

MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES. **Frota de veículos - 2022**. Disponível em: <https://www.gov.br/transportes/pt-br/assuntos/transito/conteudo-Senatran/frota-de-veiculos-2022>. Acesso em: 13 nov. 2023.

MIOT, H. A. Análise de correlação em estudos clínicos e experimentais. **Jornal Vascular Brasileiro**, v. 17, n. 4, 2018.

MMA. **Guia técnico para o monitoramento e avaliação da qualidade do ar. Ministério do meio ambiente-MMA**. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/programa-projetos-acoes-obras-atividades/agendaambientalurbana/ar-puro/guia-tecnico-para-qualidade-do-ar>. Acesso em: 3 jun. 2024.

OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION, 2005. **Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.** Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/>. Acesso em: 1 jun. 2023.

OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN UNION, 2008. **Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe**. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>. Acesso em: 7 ago. 2023.

OGRIZEK, M.; KROFLIČ, A.; ŠALA, M. Critical review on the development of analytical techniques for the elemental analysis of airborne particulate matter. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 33, p. e00155, 1 mar. 2022.

OLIVEIRA, T. et al. Caracterização e variabilidade climática baseada em séries de temperatura e precipitação nos municípios de Manaus e Belém. v. 13, n. 2176–9559, 2021.

OMS. **Air quality guidelines for Europe**. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789289013581>. Acesso em: 4 ago. 2023.

PAI, S. et al. Updated World Health Organization Air Quality Guidelines Highlight the Importance of Non-anthropogenic PM2.5. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 9, n. 6, p. 501–506, 6 jun. 2022.

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, 1 out. 2013.

PARALOVO, S. L. et al. Observations of particulate matter, NO2, SO2, O3, H2S and selected VOCs at a semi-urban environment in the Amazon region. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 996–1006, 10 fev. 2019.

PÉREZ VELASCO, R.; JAROSIŃSKA, D. Update of the IMS global air quality guidelines: Systematic reviews – An introduction. **Environment International**, v. 170, p. 107556, 1 dez. 2022.

POMATA, D. et al. Concentrations and co-occurrence of 101 emerging and legacy organic pollutants in the ultrafine, fine and coarse fractions of airborne particulates associated with

treatment of waste from electrical and electronic equipment. **Chemosphere**, p. 139443, 13 jul. 2023.

PONTES, G. M. et al. Mid-Pliocene El Niño/Southern Oscillation suppressed by Pacific intertropical convergence zone shift. **Nature Geoscience 2022 15:9**, v. 15, n. 9, p. 726–734, 11 ago. 2022.

PRAMITHA, M.; KISHORE KUMAR, K.; PRAVEEN, M. Long-term variabilities in thermal structure, CO2 concentration and associated cooling rates in the Earth's middle atmosphere: Observations and model simulations. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 246, p. 106070, 1 maio 2023.

QIU, Y. et al. Secondary aerosol formation drives atmospheric particulate matter pollution over megacities (Beijing and Seoul) in East Asia. **Atmospheric Environment**, v. 301, p. 119702, 15 maio 2023.

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**, v. 60, p. 1171–1182, 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, n. 1, 2011.

RIZZIO, E. et al. Trace elements determination in lichens and in the airborne particulate matter for the evaluation of the atmospheric pollution in a region of northern Italy. **Environment International**, v. 26, n. 7–8, p. 543–549, 1 jun. 2001.

SAKATA, K. et al. Identification of sources of lead in the atmosphere by chemical speciation using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 2, p. 343–352, 1 fev. 2014.

SANTIAGO, A. et al. Caracterização do material particulado suspenso no ar de Cuiabá-MT no período de queimadas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 1, p. 273–283, mar. 2015.

SANTOS, E. O. **Indicadores de poluição atmosférica no MP2,5 rural e urbano na região metropolitana de Manaus**. Manaus: Universidade Federal do Amazonas, 2019.

SEDECTI. **PIB do Amazonas registra R$ 116 bi e estado tem uma das menores quedas do Brasil em 2020**. Disponível em: <https://www.sedecti.am.gov.br/>. Acesso em: 8 out. 2023.

SILVA, S. N. **Análise de metais no material particulado atmosférico fino (MP2,5) na área urbana da cidade de Manaus**. Dissertação—Manaus: Universidade do Estado do Amazonas, 4 set. 2020.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 10. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2023.

SOUZA, L. P. **Manaus registra a terceira pior qualidade do ar do mundo nesta quarta. Veja**. , 11 out. 2023. Disponível em: <https://veja.abril.com.br/ciencia/manaus-registra-a-terceira-pior-qualidade-do-ar-do-mundo-nesta-quarta>. Acesso em: 4 fev. 2024

STANLEY E. MANAHAN. **Química ambiental**. 9. ed ed. [s.l.] Bookman, 2013.

STAVI, I. Rio (1992) to Glasgow (2021): Three decades of inadequate mitigation of climate change and its slow onset effects. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, 26 set. 2022.

SU, Z. et al. Is biomagnetic leaf monitoring still an effective method for monitoring the heavy metal pollution of atmospheric particulate matter in clean cities? **Science of The Total Environment**, v. 906, p. 167564, 1 jan. 2024.

USEPA. **Selecetion, preparation and extraction of filter material**., 1999. Disponível em: <https://www.epa.gov/esam/epa-io-inorganic-compendium-method-io-31-selection-preparation-and-extraction-filter-material>. Acesso em: 10 out. 2023

USEPA. **United States Environmental Protection Agency. Particulate Matter (PM) Basics**. Disponível em: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>. Acesso em: 27 mar. 2023.

USEPA. **Air Quality**. Disponível em: <https://www.epa.gov/air-quality>. Acesso em: 6 dez. 2023.

USEPA. **Timeline of Lead (Pb) National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**. Disponível em: <https://www.epa.gov/lead-air-pollution/timeline-lead-pb-national-ambient-air-quality-standards-naaqs>. Acesso em: 4 ago. 2023.

VITHANAGE, M. et al. Deposition of trace metals associated with atmospheric particulate matter: Environmental fate and health risk assessment. **Chemosphere**, v. 303, p. 135051, 1 set. 2022.

VLASOV, D. et al. Partitioning and solubilities of metals and metalloids in spring rains in Moscow megacity. **Atmospheric Pollution Research**, v. 12, n. 1, p. 255–271, 1 jan. 2021.

WANG, J. et al. Arsenic in outdoor air particulate matter in China: Tiered study and implications for human exposure potential. **Atmospheric Pollution Research**, v. 11, n. 4, p. 785–792, 1 abr. 2020.

WHO. **Economic cost of the health impact of air pollution in Europe**. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/350716>. Acesso em: 1 jun. 2023.

WHO. **WHO Global air quality guidelines - Update 2021**. Copenhagen/Denmark: [s.n.].

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guidelines Global Update 2005.** Copenhagen / Denmark: [s.n.].

XU, Q. et al. Application of data mining combined with power data in assessment and prevention of regional atmospheric pollution. **Energy Reports**, v. 9, p. 3397–3405, 1 dez. 2023.

YADAV, A. K. , S. S. K. , P. A. C. ET AL. Enrichment Factor and Chemical Composition of Size Separated Airborne Particulate Matter of Singrauli Coalfield, India. **Aerosol Science and Engineering**, v. 6, p. 414–436, 2022.

ZHANG, X. J.; AVICE, G.; PARAI, R. Noble gas insights into early impact delivery and volcanic outgassing to Earth's atmosphere: A limited role for the continental crust. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 609, p. 118083, 1 maio 2023.

ZHANG, Y. et al. Tracing the plasma kallikrein-kinin system-activating component in the atmospheric particulate matter with different origins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 458, p. 132044, 15 set. 2023.

ZUO, P. et al. Non-traditional stable isotopic analysis for source tracing of atmospheric particulate matter. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 158, p. 116866, 1 jan. 2023.

APÊNDICE A

Dados das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos metais.

Elemento	Faixa de trabalho (µg L^{-1})	Equação	r^2
Mn	0 - 250	y = 79,63x + 802,62	0,9998
Ba	0 - 100	y = 122,91x + 4013,5	0,9995
Zn	0 - 750	y = 10,582x + 163,76	0,9996
Ni	0 - 100	y = 5,8484x + 543,03	0,9979
Mg	0 - 2000	y = 26,05x + 1072,1	0,9999
K	0 - 2500	y = 4,55X - 1652	0,9955
Cr	0 - 5000	y = 13,403x + 606,61	0,9990
Cd	0-50	Y= 17,123x + 448,21	0,9985
Cu	0 - 5000	y = 17,806x + 3972,7	0,9999
Na	0 - 3000	y = 21,993x + 3415,8	0,9959
Ca	0 - 7000	y = 24,286x + 3138,4	0,9999
B	0-500	Y= 10,20x + 804,01	0,9996
Al	0 - 7000	y = 1,614x + 821,63	0,9999
Fe	0 - 7000	y = 10,092x + 814,15,1	0,9996
Pb	0 - 500	y = 1,4623x + 334,43	0,9988

Fonte: O autor, 2023.

APÊNDICE B

Comprimentos de onda escolhidos para a quantificação dos metais e LD e LQ da curva de calibração.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção ($\mu g\ L^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu g\ L^{-1}$)
Mn	257,610	1,51	5,00
Ba	455,403	1,51	5,00
Zn	202,548	1,51	5,00
Mg	279,553	1,51	5,00
Ni	231,604	1,51	5,00
K	769,896	6,06	20,00
Pb	220,353	1,51	5,00
Cr	267,716	1,51	5,00
Cd	226,502	1,51	5,00
Cu	324,754	3,03	10,00
Na	589,592	15,15	50,00
Ca	422,673	15,15	50,00
B	249,773	1,51	5,00
Al	396,153	1,51	5,00
Fe	238,204	30,30	100,00

Fonte: O autor, 2023.

APÊNDICE C

Coeficiente de correlação de Spearman entre metais do PTS de 2022

	K	**Na**	**Ba**	**Ca**	**Mg**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Na	**0,745**										
Ba	0,331	-0,025									
Ca	**0,526**	0,177	0,365								
Mg	**0,860**	**0,795**	0,237	**0,581**							
Cu	-0,025	0,044	0,342	-0,067	-0,002						
Fe	-0,006	0,003	0,043	0,279	0,070	0,401					
Mn	0,481	0,304	0,469	0,478	0,478	0,160	0,422				
Ni	-0,059	-0,161	0,175	0,062	-0,084	0,328	0,321	0,221			
Pb	0,349	0,196	0,251	-0,007	0,174	0,020	-0,054	0,206	0,306		
Zn	0,351	0,190	**0,546**	0,318	0,377	0,309	0,319	**0,564**	0,336	0,005	
Al	**0,721**	0,460	0,332	0,495	**0,706**	-0,080	-0,085	0,273	-0,193	0,194	0,141

Fonte: O autor (2024)

APÊNDICE D

Coeficiente de correlação de Spearman entre metais do $MP_{2,5}$ 2022

	K	Na	Ca	Mg	B	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Na	**0,673**									
Ca	0,288	0,088								
Mg	0,316	**0,615**	0,195							
B	0,146	0,368	-0,106	0,437						
Cu	0,337	**0,656**	0,168	**0,615**	0,356					
Fe	0,022	-0,161	0,276	0,051	-0,289	-0,253				
Mn	0,469	0,419	0,282	0,270	-0,157	0,276	0,399			
Ni	-0,350	-0,032	-0,174	0,160	**0,529**	0,084	-0,258	-0,097		
Zn	0,411	0,290	0,144	0,132	-0,110	0,266	-0,208	0,189	-0,209	
Al	0,453	0,200	0,445	0,331	-0,033	0,171	**0,543**	0,393	-0,205	0,260

Fonte: O autor (2024)

APÊNDICE E

Coeficiente de correlação de Spearman entre metais PTS 2023

	K	Na	Ba	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Al	B
Na	0,463												
Ba	0,249	-0,036											
Ca	**0,503**	0,284	0,358										
Mg	**0,581**	**0,822**	0,086	**0,600**									
Cu	-0,032	-0,389	**0,785**	-0,110	-0,249								
Fe	**0,679**	0,266	**0,645**	**0,707**	**0,557**	0,359							
Mn	**0,722**	**0,538**	0,225	**0,645**	**0,800**	-0,078	**0,724**						
Ni	-0,001	0,196	-0,179	0,383	0,333	-0,420	0,140	0,312					
Pb	-0,002	0,152	-0,298	0,248	0,181	-0,405	-0,054	0,083	0,612				
Zn	0,054	0,169	0,164	0,398	0,148	-0,190	0,172	0,157	0,499	0,320			
Al	**0,534**	0,201	**0,597**	**0,663**	0,428	0,268	**0,808**	**0,659**	0,196	-0,056	0,369		
B	0,440	0,197	0,467	0,369	0,368	0,252	**0,519**	**0,537**	-0,064	-0,360	0,355	**0,720**	
Cd	0,187	0,375	-0,118	0,556	0,596	-0,374	0,355	0,486	**0,798**	0,551	0,515	0,405	0,220

Fonte: O autor (2024)

APÊNDICE F

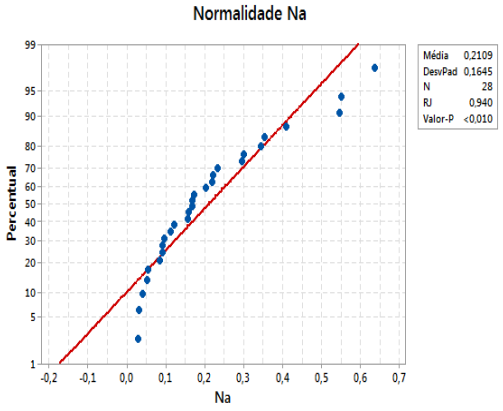
Coeficiente de correlação de Spearman entre metais do $MP_{2,5}$ 2023

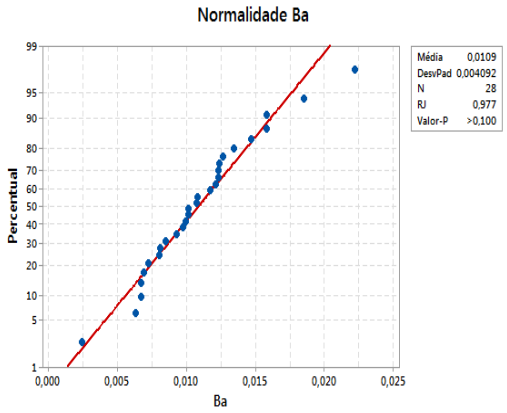
	K	Na	Ba	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Al
Na	**0,548**								
Ba	0,137	-0,209							
Mg	0,174	0,371	-0,131						
Cu	0,245	0,200	**0,558**	-0,005					
Fe	0,465	0,316	0,435	0,110	0,451				
Mn	**0,685**	0,505	0,068	0,136	0,058	**0,571**			
Zn	0,396	**0,672**	-0,288	0,251	0,141	0,370	0,335		
Al	0,103	0,347	0,011	0,265	0,180	**0,572**	0,172	**0,586**	
B	0,376	**0,727**	-0,278	0,382	0,116	0,283	0,283	**0,610**	0,415

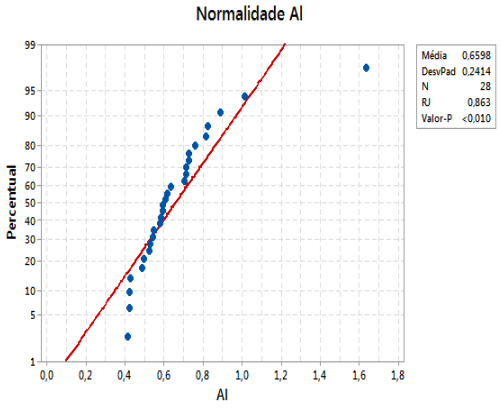
Fonte: O autor (2024)

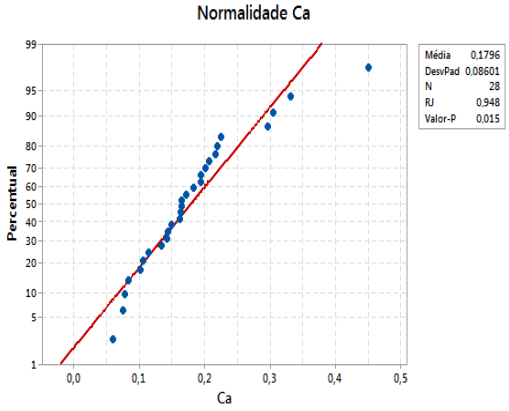
APÊNDICE G

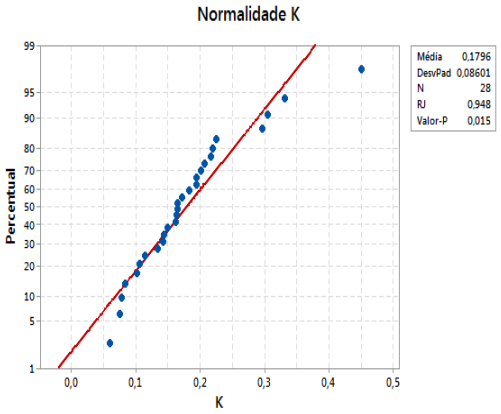
TESTE DE NORMALIDADE PARA OS METAIS NO PTS DE 2022

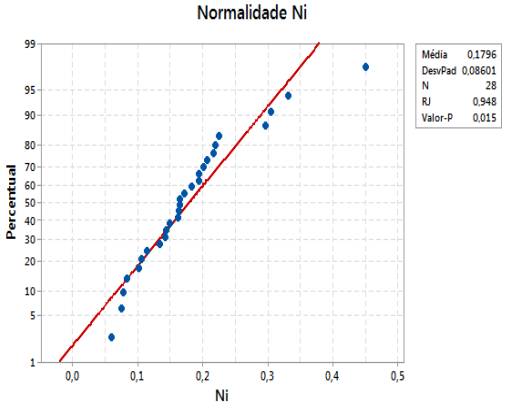


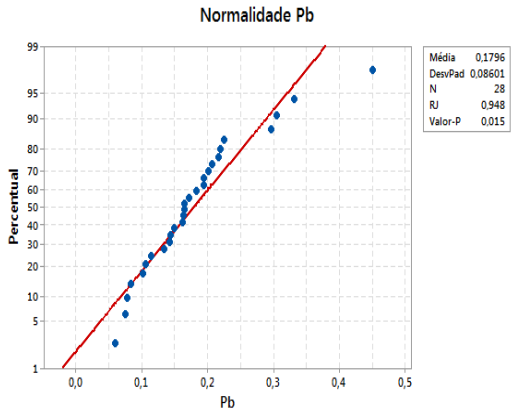


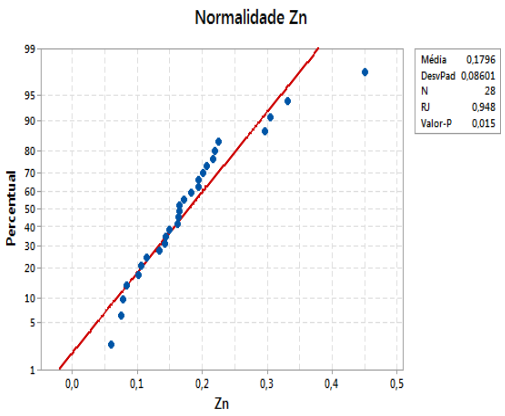


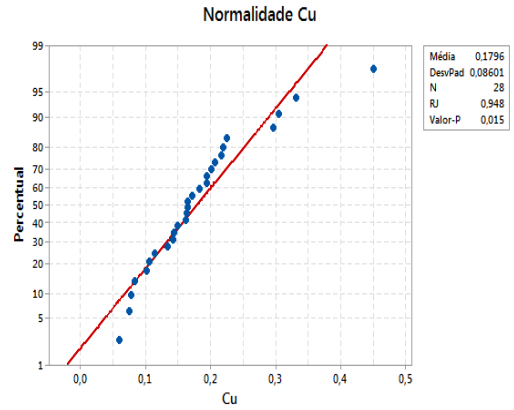


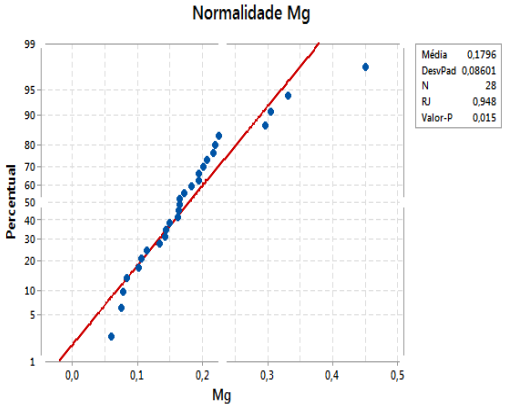


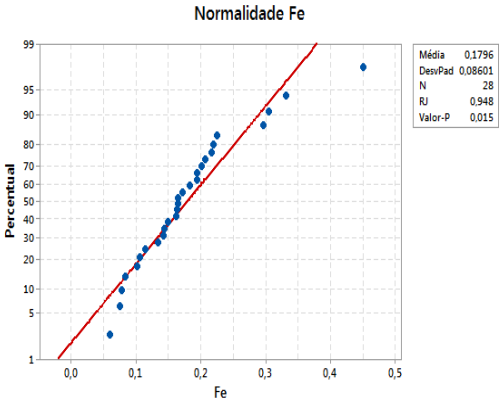


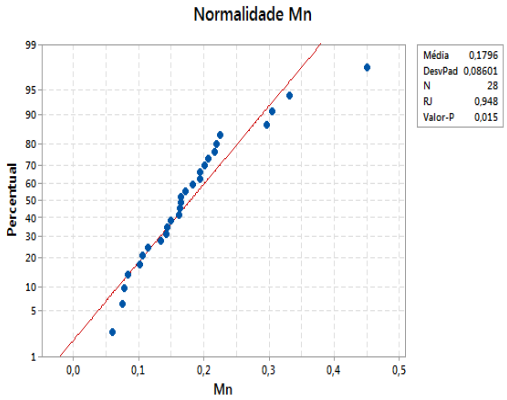

Normalidade Pb
Média 0,1796
DesvPad 0,08601
N 28
RJ 0,948
Valor-P 0,015
Percentual
Pb


Normalidade Zn
Média 0,1796
DesvPad 0,08601
N 28
RJ 0,948
Valor-P 0,015
Percentual
Zn


Normalidade Cu
Média 0,1796
DesvPad 0,08601
N 28
RJ 0,948
Valor-P 0,015
Percentual
Cu

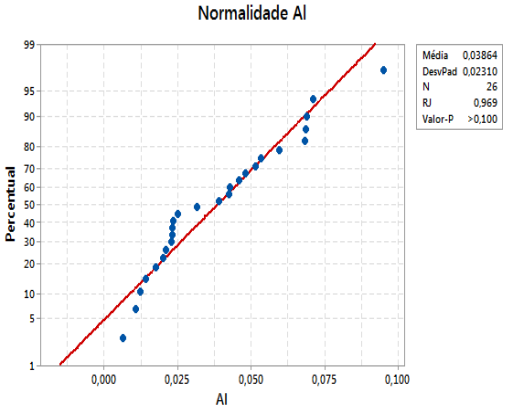

Normalidade Mg
Média 0,1796
DesvPad 0,08601
N 28
RJ 0,948
Valor-P 0,015
Percentual
Mg

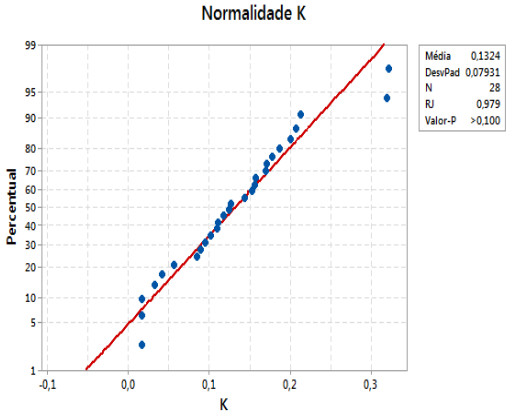

Normalidade Fe
Média 0,1796
DesvPad 0,08601
N 28
RJ 0,948
Valor-P 0,015
Percentual
Fe

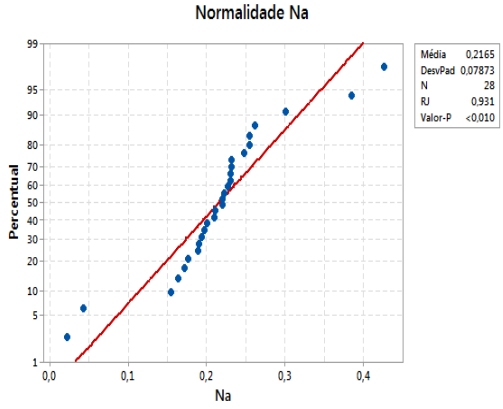

Normalidade Mn
Média 0,1796
DesvPad 0,08601
N 28
RJ 0,948
Valor-P 0,015
Percentual
Mn

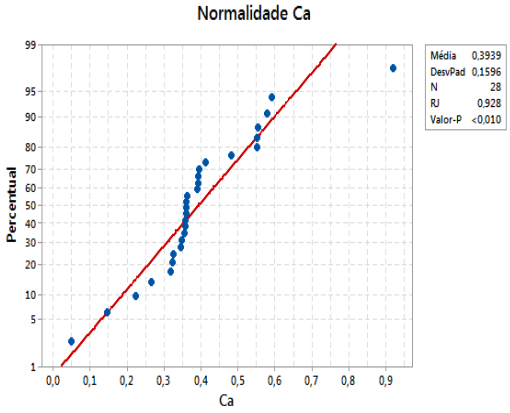
APÊNDICE H

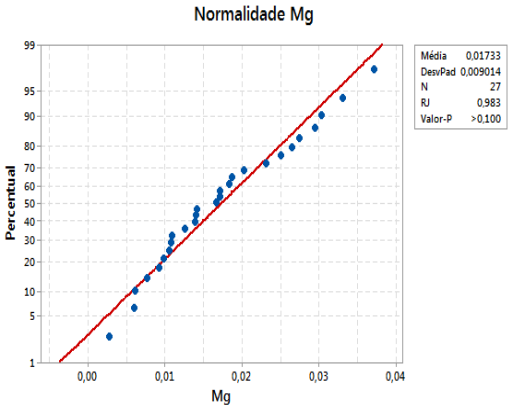
TESTE DE NORMALIDADE PARA OS METAIS NO $MP_{2,5}$ DE 2022

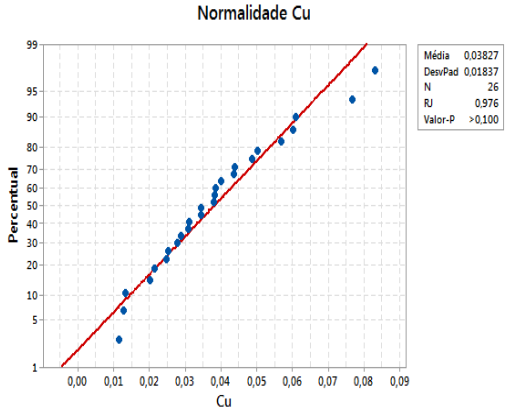


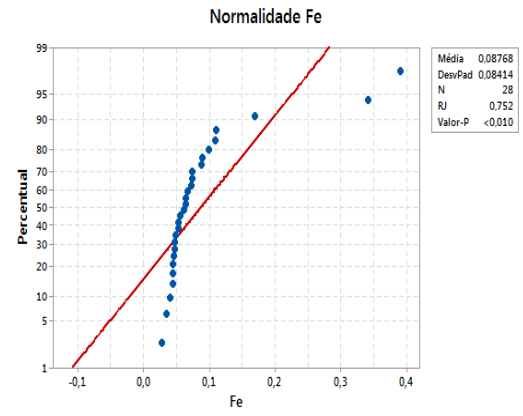


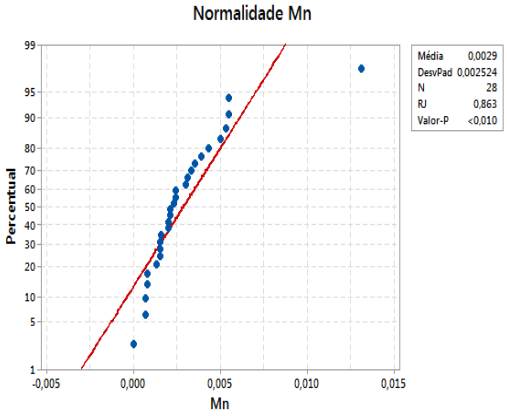


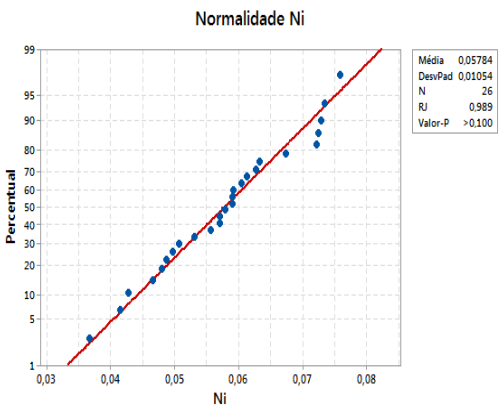


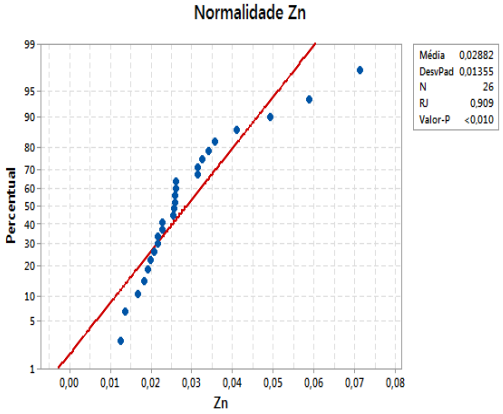


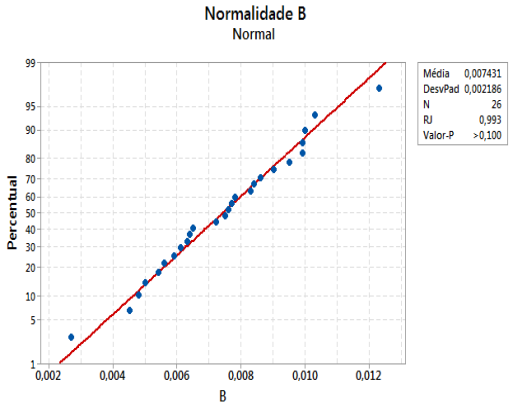



Normalidade Fe
Média 0,08768
DesvPad 0,08414
N 28
RJ 0,752
Valor-P <0,010
Percentual
Fe


Normalidade Mn
Média 0,0029
DesvPad 0,002524
N 28
RJ 0,863
Valor-P <0,010
Percentual
Mn

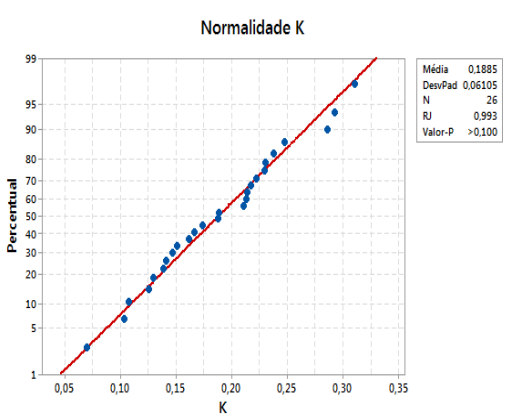

Normalidade Ni
Média 0,05784
DesvPad 0,01054
N 26
RJ 0,989
Valor-P >0,100
Percentual
Ni

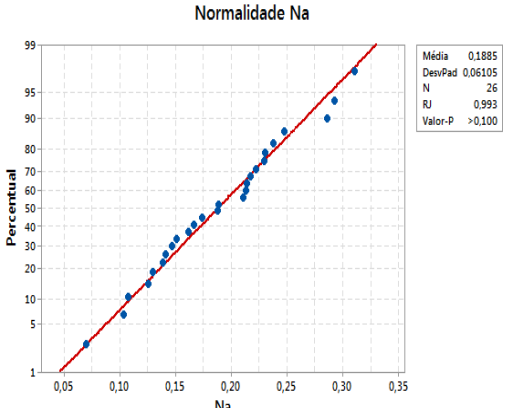

Normalidade Zn
Média 0,02882
DesvPad 0,01355
N 26
RJ 0,909
Valor-P <0,010
Percentual
Zn

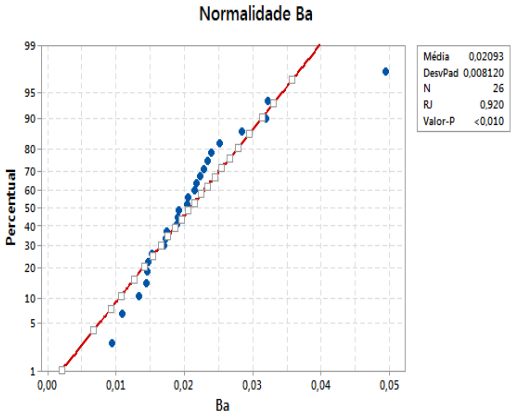

Normalidade B
Normal
Média 0,007431
DesvPad 0,002186
N 26
RJ 0,993
Valor-P >0,100
Percentual
B

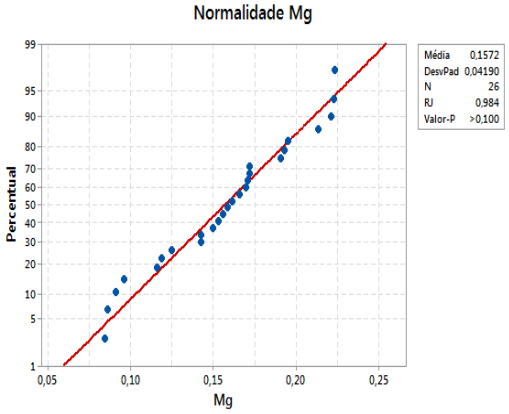
APÊNDICE I

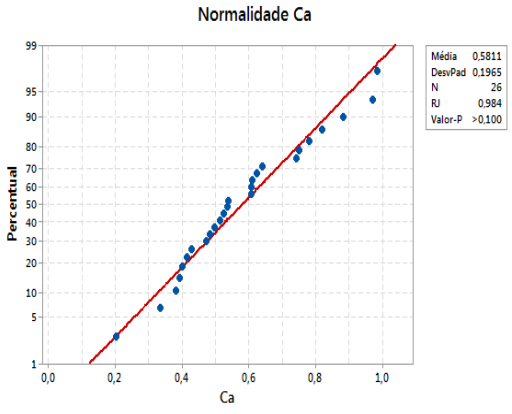
TESTE DE NORMALIDADE PARA OS METAIS NO PTS DE 2023

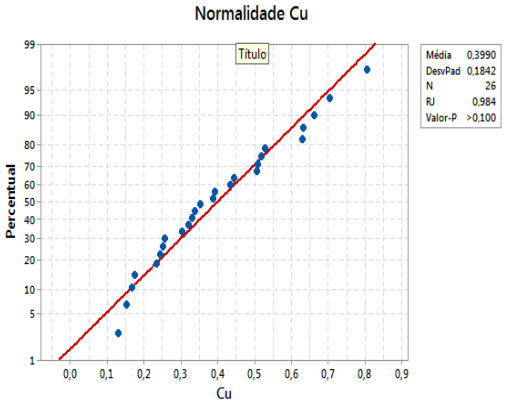


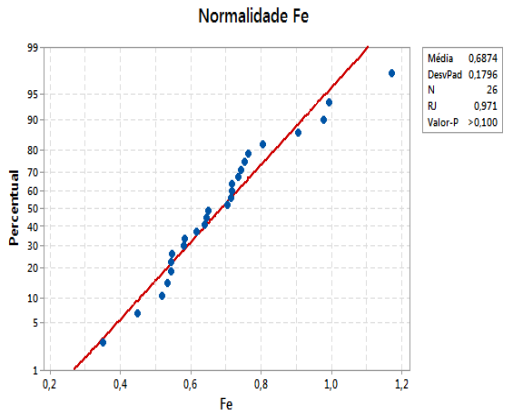


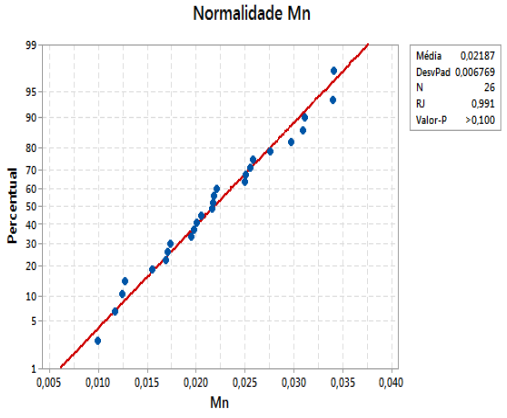


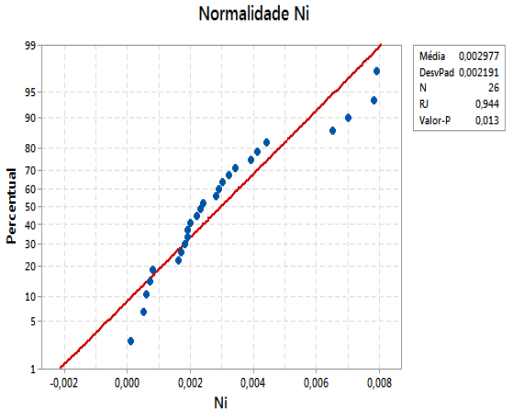


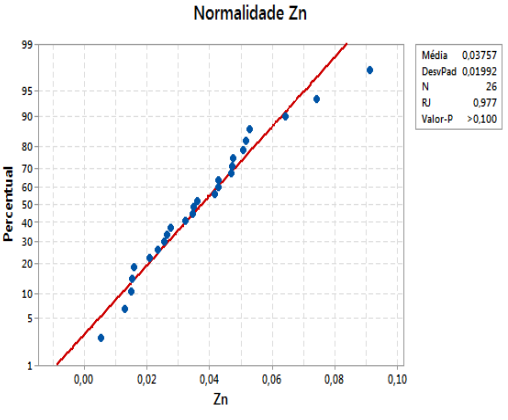


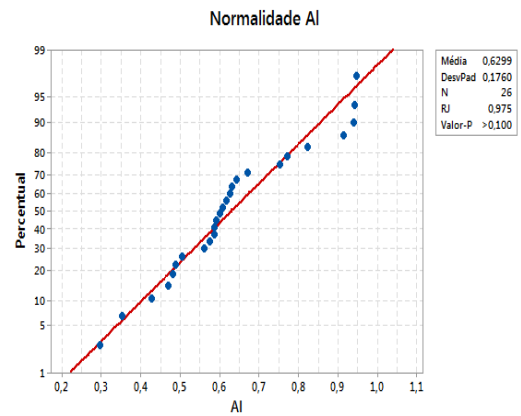


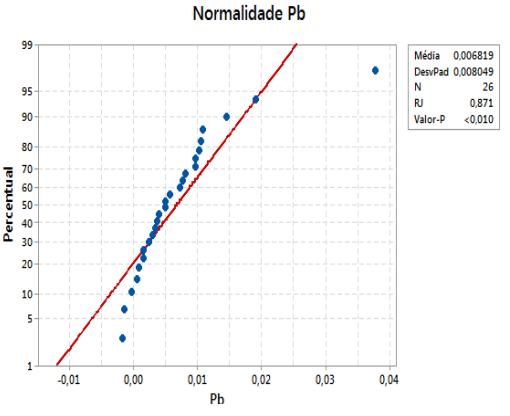

Normalidade Fe
Média 0,6874
DesvPad 0,1796
N 26
RJ 0,971
Valor-P >0,100
Percentual
Fe

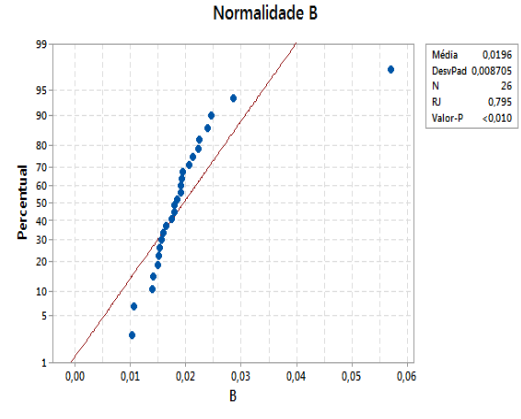

Normalidade Mn
Média 0,02187
DesvPad 0,006769
N 26
RJ 0,991
Valor-P >0,100
Percentual
Mn

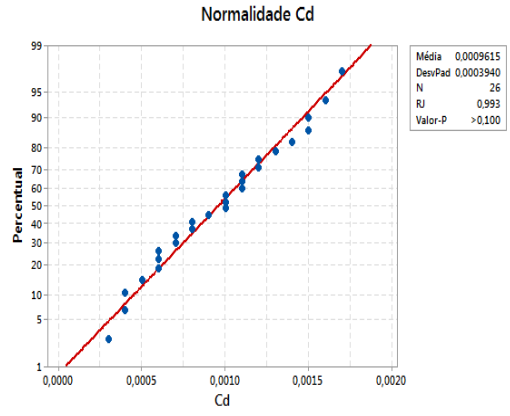

Normalidade Ni
Média 0,002977
DesvPad 0,002191
N 26
RJ 0,944
Valor-P 0,013
Percentual
Ni


Normalidade Zn
Média 0,03757
DesvPad 0,01992
N 26
RJ 0,977
Valor-P >0,100
Percentual
Zn


Normalidade Al
Média 0,6299
DesvPad 0,1760
N 26
RJ 0,975
Valor-P >0,100
Percentual
Al

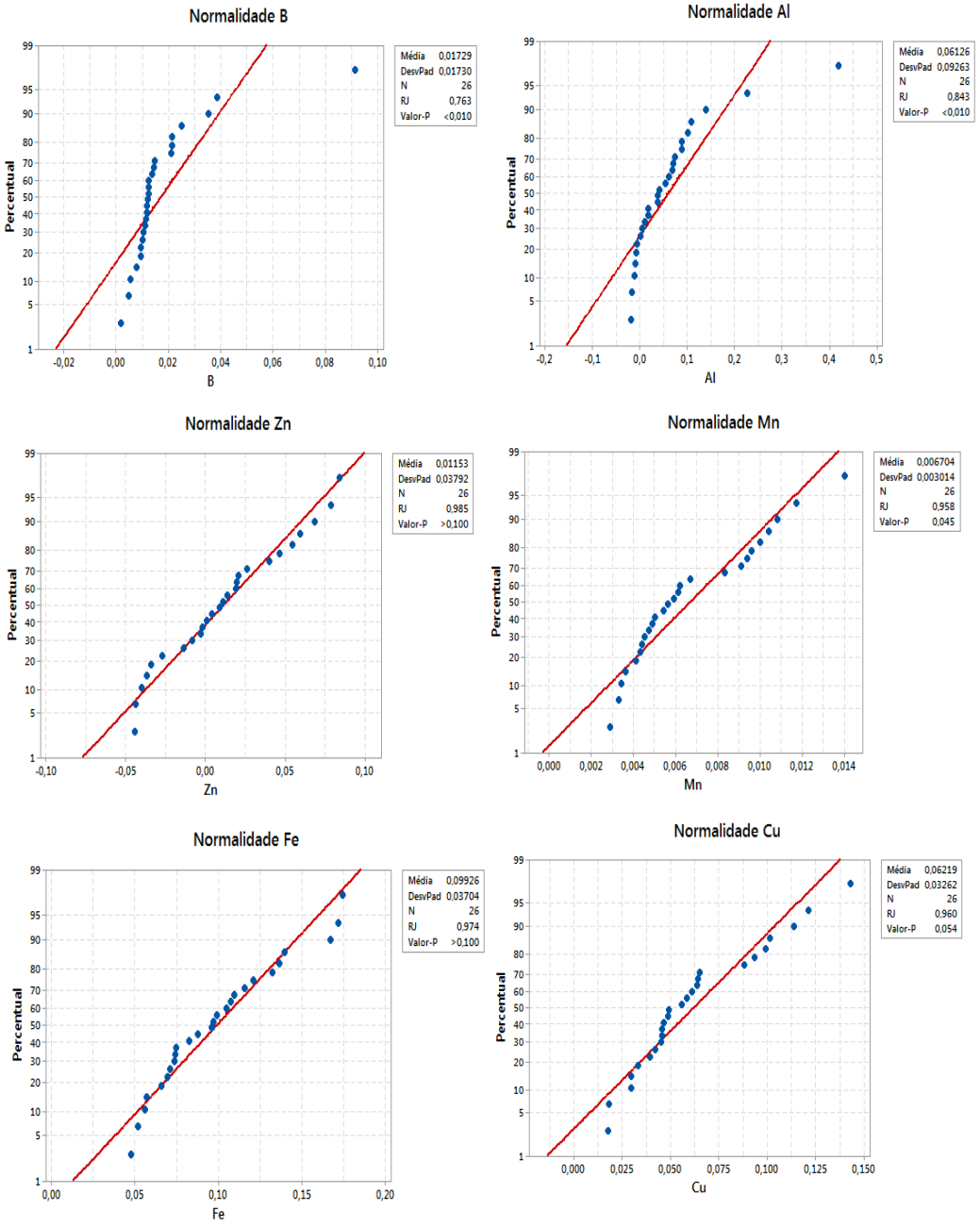

Normalidade Pb
Média 0,006819
DesvPad 0,008049
N 26
RJ 0,871
Valor-P <0,010
Percentual
Pb

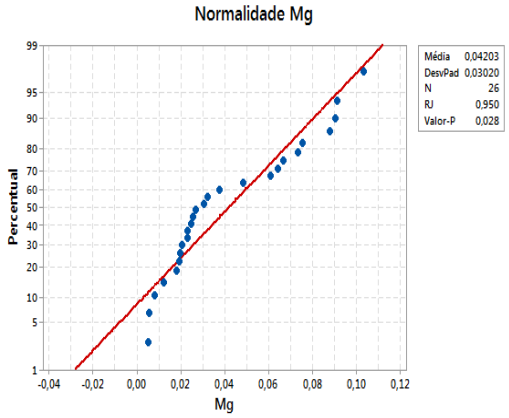

Normalidade B
Média 0,0196
DesvPad 0,008705
N 26
RJ 0,795
Valor-P <0,010
Percentual
B

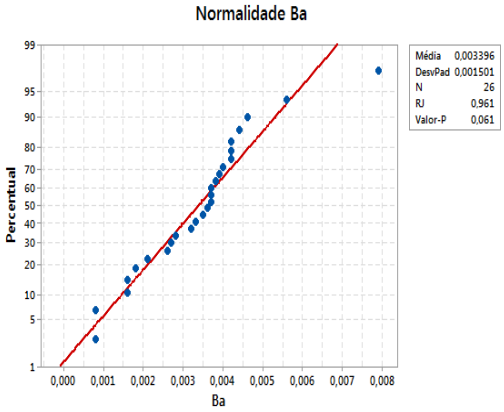

Normalidade Cd
Média 0,0009615
DesvPad 0,0003940
N 26
RJ 0,993
Valor-P >0,100
Percentual
Cd

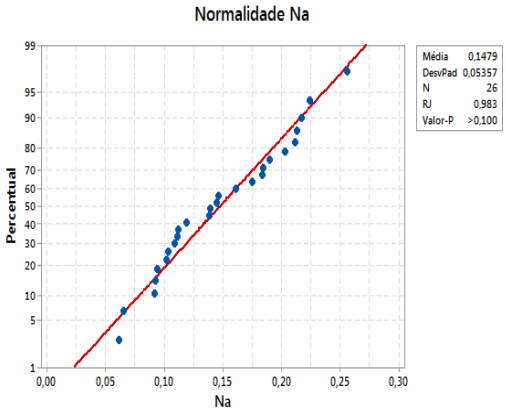
APÊNDICE J

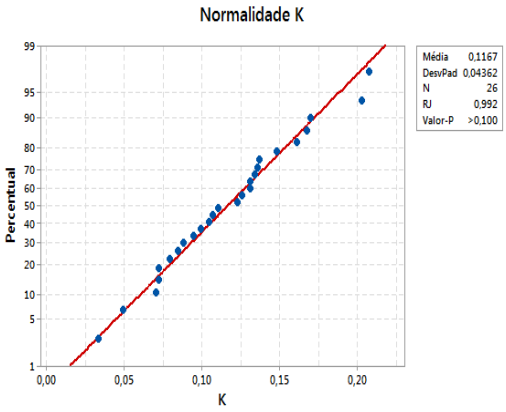
TESTE DE NORMALIDADE PARA OS METAIS NO $MP_{2,5}$ DE 2023




Normalidade Mg
Média 0,04203
DesvPad 0,03020
N 26
RJ 0,950
Valor-P 0,028
Percentual
Mg


Normalidade Ba
Média 0,003396
DesvPad 0,001501
N 26
RJ 0,961
Valor-P 0,061
Percentual
Ba


Normalidade Na
Média 0,1479
DesvPad 0,05357
N 26
RJ 0,983
Valor-P >0,100
Percentual
Na


Normalidade K
Média 0,1167
DesvPad 0,04362
N 26
RJ 0,992
Valor-P >0,100
Percentual
K