



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

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA ÚMIDA NO CAMPUS DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

LUIS FHERNANDO MENDONÇA DA SILVA  
MESTRADO

Manaus/AM  
Junho/2021

LUIS FHERNANDO MENDONÇA DA SILVA

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA ÚMIDA NO CAMPUS DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

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.

CRISTINE DE MELLO DIAS MACHADO  
Orientadora

Manaus/AM  
Junho/2021

## Ficha Catalográfica

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

S586e Silva, Luis Fhernando Mendonça da  
Estudo da deposição atmosférica úmida no campus da  
Universidade Federal do Amazonas / Luis Fhernando Mendonça da  
Silva . 2021  
137 f.: il.; 31 cm.

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

1. Deposição atmosférica úmida. 2. composição da água da  
chuva. 3. chuva ácida. 4. sazonalidade. 5. Amazônia. I. Machado,  
Cristine de Mello Dias. II. Universidade Federal do Amazonas III.  
Título

## **DEDICATÓRIA**

**À minha família, amigos e namorado.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Deus por me fazer chegar até aqui.

A minha família, meu bem mais precioso.

Ao meu namorado, Rennan Ferreira por toda paciência, apoio, conselho e sempre ouvir minhas angustias.

Aos meus amigos, Lucas e Luana, por toda ajuda e conselho.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristine Machado por sua dedicada orientação e por me fazer sempre dar o melhor de mim.

Aos demais professores do departamento de química pelo conhecimento e palavras de ânimo.

Aos colegas de pesquisa: Karenn, Jelmir, Luiza, Lorena, Claudia e aos demais amigos de caminhada.

Ao apoio e suporte dos técnicos, Marcos e Leylane.

Agradeço a Universidade Federal do Amazonas (UEA), Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) por todo auxílio durante a pesquisa.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas pela provisão da bolsa de mestrado.

A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e de infraestrutura.

## RESUMO

### ESTUDO DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA ÚMIDA NO CAMPUS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

Deposição atmosférica (DA) é o processo de transporte e acúmulo de poluentes na superfície. Um dos principais mecanismos de deposição ocorre através da chuva, que possui uma leve acidez natural, pH 5,6 devido as presenças de ácido carbônico e traços de outros ácidos como HNO<sub>3</sub>. O objetivo deste trabalho foi avaliar a água da chuva no Campus Senador Arthur Virgílio Filho – UFAM (CAVF) em termos de acidez, composição iônica e carbono orgânico dissolvido, além de calcular a taxa de deposição dos parâmetros avaliados. O CAVF, localizado na zona leste da cidade de Manaus, foi instalado num fragmento florestal fazendo parte da Área de Proteção Ambiental (APA) Manaós. Sua vizinhança contém o distrito industrial e várias avenidas com fluxo intenso de veículos leves e pesados. As coletas de chuva ocorreram no período de setembro/2019 a fevereiro/2020 em frasco de polietileno devidamente limpo com um funil adaptado, em uma área sem cobertura vegetal. As amostras foram filtradas com membrana de PTFE (0,45µm) e armazenadas em geladeira até as análises químicas. O pH e a condutividade foram medidos por métodos potenciométricos. Os íons solúveis NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> foram determinados por cromatografia de íons e o carbono orgânico dissolvido (COD) por meio do protocolo para coletas, preparação e análise de amostras de águas e soluções aquosas disponibilizado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Os metais e os cátions foram determinados pela técnica de espectrometria de emissão atômica por emissão de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). A chuva apresentou média ponderada por volume (MPV) de pH de 4,95, indicando a influência de outros ácidos na sua composição, além do ácido carbônico. O íon NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi majoritário, seguido por Cl<sup>-</sup>, compondo uma sequência decrescente de concentração na composição da chuva: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>F<sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup> baseado no cálculo de acidez livre potencial que verifica a contribuição dos íons na chuva. Todos os valores de concentração deste trabalho apresentaram grande variação, mostrando a variabilidade dos níveis de poluentes nas amostras. Os níveis de COD foram elevados em relação a trabalhos anteriores realizado em floresta primária da Amazônia central, e são decorrentes, principalmente, da queima de biomassa. As maiores taxas de deposição foram de COD, sobretudo no período mais seco. Dentre os ânions, o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentou maior taxa de DU, constituindo o principal indicador de poluição atmosférica e alertando para os possíveis impactos na flora e fauna do CAVF. Em relação aos metais, obteve-se a seguinte ordem de concentração nas amostras de chuva: P>Cu>Fe>Zn>Ni>Pb>Ba>Al>Cd>Li>V, sendo fósforo de origem natural.

**PALAVRAS-CHAVE:** Deposição atmosférica úmida, composição da água da chuva, chuva ácida, sazonalidade, Amazônia, fragmento florestal urbano.

## ABSTRACT

### STUDY ON WET ATMOSPHERIC DEPOSITION ON THE CAMPUS OF THE FEDERAL UNIVERSITY OF AMAZON

Atmospheric deposition (DA) is the process of transport and accumulation of pollutants on the surface. One of the main mechanisms of deposition occurs through rain, which has a slight natural acidity, pH 5.6 due to the presence of carbonic acid and traces of other acids such as HNO<sub>3</sub>. The objective of this work was to evaluate the rainwater in the Campus Senador Arthur Virgílio Filho – UFAM (CAVF) in terms of acidity, ionic composition and dissolved organic carbon, besides calculating the deposition rate of the evaluated parameters. The CAVF, located in the eastern zone of the city of Manaus, was installed in a forest fragment that is part of the Environmental Protection Area (APA) Manaós. Its neighborhood contains the industrial district and several avenues with an intense flow of light and heavy vehicles. Rain collections took place from September/2019 to February/2020 in a properly cleaned polyethylene bottle with an adapted funnel, in an area without vegetation cover. The samples were filtered with a PTFE membrane (0.45µm) and stored in a refrigerator even chemical analyses. pH and conductivity were measured by potentiometric methods. Soluble ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> were determined by ion chromatography and dissolved organic carbon (DOC) through the protocol for collection, preparation and analysis of samples of water and aqueous solutions provided by the National Institute for Space Research (INPE). Metals and cations were determined by the technique of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The rain presented a weighted average by volume (MPV) of pH of 4.95, indicating the influence of other acids in its composition, besides carbonic acid. The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion was the majority, followed by Cl<sup>-</sup>, composing a decreasing sequence of concentration in the composition of the rain: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>F<sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup> based on the calculation of potential free acidity that checks the contribution of ions in the rain. All concentration values in this work showed great variation, showing the variability of pollutant levels in the samples. COD levels were high compared to previous work carried out in primary forest in central Amazonia, and are mainly due to biomass burning. The highest deposition rates were for COD, especially in the driest period. Among the anions, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> had the highest rate of DU, constituting the main indicator of atmospheric pollution and warning of possible impacts on the flora and fauna of the CAVF. In relation to metals, the following order of concentration was obtained in the rain samples: P>Cu>Fe>Zn>Ni>Pb>Ba>Al>Cd>Li>V, being a phosphorus of natural origin.

**KEYWORDS:** Wet atmospheric deposition, rainwater composition, acid rain, seasonality, Amazonia, urban forest area.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Processos e compostos químicos atmosféricos envolvidos na formação da deposição.	<b>22</b>
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática de um cromatografo de íons.	<b>27</b>
<b>Figura 3.</b> Esquema do processo de injeção da amostra na câmara de nebulização de um ICP- AES.	<b>29</b>
<b>Figura 4.</b> Esquema do plasma de um ICP-AES.	<b>30</b>
<b>Figura 5.</b> Esquema representativo do fracionamento do Carbono Total.	<b>31</b>
<b>Figura 6.</b> Esquema de funcionamento de um COT	<b>32</b>
<b>Figura 7.</b> Campus Arthur Virgílio Filho (AVF).	<b>35</b>
<b>Figura 8.</b> Cromatógrafo de Íons utilizado neste trabalho.	<b>38</b>
<b>Figura 9.</b> Precipitação acumulada mensal da Normal Climatológica (1981-2020) e precipitação acumulada no período das coletas de chuva.	<b>41</b>
<b>Figura 10.</b> Dados meteorológicos para os parâmetros: temperatura média diária (°C), pluviosidade diária (mm) para cada dia de coleta na cidade de Manaus no período de 16/09/2019 a 10/09/2020.	<b>43</b>
<b>Figura 11.</b> Valores de volume, pH e condutividade das amostras de água de chuva coletadas na UFAM.	<b>44</b>
<b>Figura 12.</b> Relação da condutividade elétrica com o volume de chuva coletada neste trabalho.	<b>46</b>
<b>Figura 13.</b> Relação entre acidez fracionada (FA) e pH da chuva coletada neste trabalho.	<b>50</b>
<b>Figura 14.</b> Trajetórias reversas para amostra do dia 20 de janeiro de 2020.	<b>55</b>
<b>Figura 15.</b> Trajetórias reversas e dados de queimadas para período de setembro a novembro de 2019.	<b>57</b>
<b>Figura 16.</b> Cromatogramas dos padrões e seus respectivos tempos de retenções	<b>80</b>



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub> na fase aquosa atmosférica em diferentes lugares do mundo.	<b>18</b>
<b>Tabela 2.</b> Percentagem de contribuição ácida na água de chuva (HX = HCl, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ou ácidos orgânicos).	<b>20</b>
<b>Tabela 3.</b> Metais-traços presentes na água da chuva em cidades brasileiras	<b>21</b>
<b>Tabela 4.</b> Comparação entre valores médios de pH e concentrações médias ponderadas pelo volume (μmol L <sup>-1</sup> ) de algumas espécies iônicas presentes em águas de chuva.	<b>25</b>
<b>Tabela 5.</b> Equação da reta, limite de detecção e valores R <sup>2</sup> das curvas analíticas dos ânions: fluoreto (F <sup>-</sup> ), cloreto (Cl <sup>-</sup> ), nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), fosfato (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) e sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).	<b>39</b>
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP-AES	<b>42</b>
<b>Tabela 7.</b> Média aritmética, desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) de pH, condutividade (μS cm <sup>-1</sup> ) medidos em amostras de água da chuva na UFAM.	<b>45</b>
<b>Tabela 8.</b> Média aritmética, desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) de íons majoritários e COD (mg L <sup>-1</sup> ) medidos em amostras de água da chuva coletadas na UFAM.	<b>47</b>
<b>Tabela 9.</b> Contribuição de ânions no potencial de acidez livre nas amostras de chuva na UFAM.	<b>48</b>
<b>Tabela 10.</b> Tabela de valores de razão da chuva, razão do mar e crosta e fator de enriquecimento (FE) das amostras coletadas na UFAM.	<b>53</b>
<b>Tabela 11.</b> Médias ponderadas pelo volume de COD (mg L <sup>-1</sup> ) obtidos em amostras de água da chuva na UFAM nos meses de setembro de 2019 a fevereiro de 2020.	<b>56</b>
<b>Tabela 12.</b> Chuva total e entrada total de Carbono (C) pela chuva por m <sup>2</sup> .	<b>58</b>
<b>Tabela 13.</b> Média aritmética, desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) dos metais (ug L <sup>-1</sup> ) medidos em amostras de água da chuva na UFAM.	<b>58</b>
<b>Tabela 14.</b> Médias ponderadas pelo volume (MPV) dos metais (ug L <sup>-1</sup> ) medidos em amostras de água da chuva na UFAM.	<b>59</b>
<b>Tabela 15.</b> Tabela de valores de razão da chuva, da crosta e fator de enriquecimento (FE) das amostras coletadas na UFAM.	<b>60</b>
<b>Tabela 16.</b> Análise de componente principal de composição da chuva coletada neste trabalho.	<b>62</b>
<b>Tabela 17.</b> Taxa de deposição úmida para COD, ânions (mg m <sup>-2</sup> mês), cátion e metais (μg m <sup>-2</sup> mês).	<b>63</b>
<b>Tabela 18.</b> Taxa de deposição úmida (D.U.) média de ânions, COD (mg m <sup>-2</sup> ), cátions e metais (μg m <sup>-2</sup> ) do MPV das amostras e taxa de deposição úmida (D. U. campus) expandida para área total do CAVF de ânions, COD cátions e metais (kg m <sup>-2</sup> ).	<b>66</b>
<b>Tabela 19.</b> Concentração de ânions, COD (mg L <sup>-1</sup> ) e cátions (μg L <sup>-1</sup> ) das amostras coletadas na UFAM.	<b>82</b>
<b>Tabela 20.</b> Concentrações de metais (μg L <sup>-1</sup> ) das amostras coletadas de chuva na	

UFAM.

83

**Tabela 21.** Correlação de Pearson entre íons, metais, COD, pH, condutividade e pluviosidade.

84

## LISTA DE SIGLAS

APA: Área de Proteção Ambiental  
CAVF: Campus Arthur Virgílio Filho  
CCN: Cloud Condensation Nuclei  
COD: Carbono orgânico dissolvido  
CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente  
COVs: compostos orgânicos voláteis  
DMS: Dimethyl Sulfide  
DU: Deposição úmida  
EPA: United States Environmental Protection Agency  
FE: Fator de enriquecimento  
FN: Fator de neutralização  
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente  
INMET: Instituto Nacional de Meteorologia  
IPAM: Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia  
LD: Limite de Detecção  
LQ: Limite de Quantificação  
MP: Material particulado atmosférico  
MPV: Média ponderada pelo volume  
NADP/NTN: National Atmospheric Deposition Program / National Trends Network  
NBR: Norma técnica brasileira  
NOx: Óxidos de nitrogênio  
OMS: Organização Mundial da Saúde  
pH: potencial hidrogeniônico  
SO<sub>2</sub>: Dióxido de enxofre  
UFAM: Universidade Federal do Amazonas

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 A Poluição Atmosférica e a Chuva.....	16
3.2 Deposição Atmosférica Úmida e Seus Impactos Ambientais.....	23
3.3 Análise da Composição da Chuva.....	26
3.3.1 Potenciometria.....	26
3.3.2 Cromatografia de íons.....	26
3.3.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.....	27
3.3.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Área de Estudo.....	34
4.1.1 <i>Localização e características</i> .....	34
4.2 Instrumentação e metodologias.....	35
4.2.1 <i>Coleta, armazenamento e preparo das amostras</i> .....	36
4.2.2 <i>Análises químicas</i> .....	37
4.2.2.1 <i>pH e condutividade</i> .....	37
4.2.2.2 <i>Ânions</i> .....	38
4.2.2.3 <i>Carbono orgânico dissolvido – COD</i> .....	39
4.2.2.4 <i>Metais</i> .....	40
4.2.3 <i>Cálculo de taxa de deposição úmida</i> .....	41
4.2.4 <i>Análises estatísticas</i> .....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1 Condições Climáticas no Período de Monitoramento da Deposição Atmosférica.....	43
5.2 Água da Chuva.....	45
5.3 Metais.....	60
5.4 Deposição Úmida (DU).....	65
6. CONCLUSÃO.....	71
REFERÊNCIAS.....	72
APÊNDICE.....	82
ANEXO.....	88

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar passou a ser reconhecida desde a primeira metade do século XX como um dos maiores problemas de saúde pública mundialmente. Desde então, o aumento do número de fontes de emissão de poluentes atmosféricos, principalmente proveniente de indústrias e veículos vem causando impacto na qualidade do ar, provocando efeitos tanto ao clima e ao meio ambiente quanto à saúde humana. A redução da qualidade do ar pode causar algumas doenças cardiorrespiratórias, até interferências neurológicas crônicas e mortes (CHEN *et al.*, 2015; SEINFELD; PANDIS, 2016; BRAGA *et al.*, 2002).

O processo pelo qual esses poluentes são transportados e acumulados na superfície é denominado deposição atmosférica, pois as substâncias presentes na atmosfera, quer seja de origem natural ou antropogênica, se dispersam a partir da fonte de emissão e posteriormente retornam aos ecossistemas por deposição, podendo ser seca ou úmida (AMODIO *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2006).

Um dos principais mecanismos de deposição atmosférica úmida ocorre através da chuva. Naturalmente, a chuva possui caráter levemente ácido, pH de 5,6, devido às ocorrências naturais de enxofre, nitrogênio e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo assim um pH teórico. Porém, a sua composição química é estabelecida por uma combinação das espécies químicas originais que formam as gotículas das nuvens e das substâncias que se incorporam às gotas de chuva durante a precipitação (BAIRD; CANN, 2011; SEINFELD; PANDIS, 2016).

A verificação das propriedades químicas da água da chuva, como pH e íons dissolvidos, compostos orgânicos e metais, pode fornecer informações sobre as características da atmosfera. Sendo assim, é possível verificar de forma indireta a qualidade do ar e as influências de origem antrópica ou natural, bem como auxiliar na compreensão dos possíveis efeitos de sua deposição em determinada região. Dentre os quais, pode-se citar acidificação de corpos d'água e solos (SEINFELD; PANDIS, 2016; BAIRD; CANN, 2011; BURNS, 2016; ALCOLEA *et al.*, 2015).

Estudos são realizados no mundo relacionando a deposição atmosférica com a qualidade do ar, como por exemplo, trabalhos publicados por Sánchez Bisquert, MatíasCastejón e García Fernandes (2017) com estudos sobre a

qualidade do ar da Espanha, Zhang *et al.* (2020) e seus estudos na China. No Brasil não existe rede de monitoramento da composição química da deposição atmosférica. Os dados disponíveis são geralmente obtidos por iniciativas isoladas ou pesquisas em regiões específicas e por períodos de tempo restritos, sendo grande parte dos estudos realizados nas regiões sul e sudeste do país. Na região Amazônica não há muitas informações a respeito da composição da chuva, bem como sobre taxas de deposição atmosférica.

Neste trabalho será avaliada a deposição úmida em termos de acidez, composição iônica, carbono orgânico dissolvido e elementos-traços em uma área verde urbana de Manaus no Estado do Amazonas. Trata-se de um fragmento florestal de 6,7 milhões de quilômetros quadrados, onde foi instalado o Campus Universitário Senador Arthur Virgílio Filho (CAVF) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Este é o terceiro maior fragmento verde em área urbana do mundo e o primeiro do Brasil (HONÓRIO, 2007; RIBEIRO, 2018). A área possui seus igarapés mapeados e monitorados quanto à qualidade das águas e sedimentos, além de um inventário da fauna e da flora (UFAM, 2016). Porém, não há um estudo sobre qualidade do ar e deposição atmosférica no campus.

O local de estudo possui pesquisas em diferentes áreas da ciência e possui grande importância devido sua área verde e flora local, porém mesmo com sua relevância, ainda faltam dados da região quando se estuda deposição atmosférica.

A UFAM é um sítio ideal para estudos de deposição atmosférica e qualidade do ar, tendo como fontes de emissão natural a área verde e ressuspensão do solo, enquanto as de origem antrópica são as emissões veiculares no perímetro externo, a proximidade do distrito industrial, além de algumas construções dentro do campus. As principais substâncias que podem ser emitidas por esses processos são: óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), metais e os compostos orgânicos voláteis (COV) (BRITO *et al.*, 2018).

A partir dos dados de deposição, é possível verificar quais compostos químicos são depositados, e assim, ampliar os dados à área total do campus para prever possíveis efeitos ao local.

## 2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Avaliar a água da chuva no Campus Senador Arthur Virgílio Filho – UFAM em termos de composição química.

Objetivos específicos:

- Quantificar a acidez (pH), os íons solúveis, os principais elementos traço presentes e o carbono orgânico dissolvido nas amostras de chuva coletadas;
- Inferir sobre as fontes potenciais dos poluentes encontrados na chuva do Campus relacionando-os com a qualidade do ar no local;
- Determinar e calcular a deposição úmida da área do campus contribuindo com informações para o banco de dados para conhecer os efeitos dos poluentes no ambiente.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A Poluição Atmosférica e a Chuva

A poluição atmosférica é monitorada em diversas cidades do mundo. Os principais poluentes possuem limites máximos regulamentados, cujos valores são utilizados para diagnóstico da qualidade do ar e para nortear resoluções e normas de emissão atmosférica.

A Organização Mundial da Saúde (OMS, 2006) classifica poluição do ar como a contaminação dos ambientes internos ou externos por qualquer composto químico, físico ou agente biológico que modifique as características naturais da atmosfera.

De acordo com o estabelecido no artigo 2º da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 491/2018, 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 ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade" (BRASIL, 2018).

A poluição do ar possui fontes naturais como os incêndios florestais ou atividades antrópicas como emissões veiculares e industriais, que liberam várias substâncias para a atmosfera (MARTINS; ANDRADE, 2002; BRITO *et al.*, 2018).

Contudo, devido à dinâmica e reatividade química dos compostos presentes na atmosfera, ainda há incertezas com relação às fontes, reações e destino dos poluentes. Alguns exemplos são apresentados a seguir.

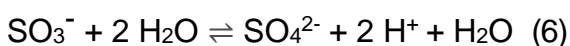
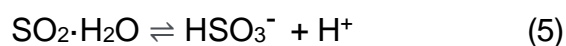
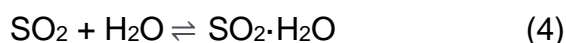
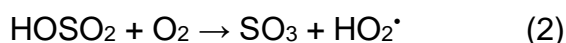
Os compostos de enxofre são um dos poluentes presentes na atmosfera. São emitidos para a atmosfera, em grande parte, por atividades humanas, principalmente na forma de SO<sub>2</sub>. A principal fonte de emissão desse gás é a queima de combustíveis fósseis e de biomassa e atividades industriais. (MARTINS; ANDRADE, 2002; BRITO *et al.*, 2018).

Um exemplo ocorre quando os combustíveis fósseis (petróleo e carvão) são queimados ou os minerais que contêm enxofre (S) são oxidados. O enxofre é convertido em dióxido de enxofre gasoso (SO<sub>2</sub>) e devido à presença do radical



hidroxila (OH<sup>•</sup>), é transformado em ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na atmosfera. Parte do ácido sulfúrico reage com o gás amônio (NH<sub>3</sub>) para formar partículas de sais, como sulfato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] e bissulfato de amônio (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>). Ao reagir com compostos orgânicos da partícula o ácido sulfúrico dá origem a organosulfatos na atmosfera (YE *et al.*, 2017; MARTINS; MARTINS, 2002; KHEZRI *et al.*, 2013; MOHIUDDIN *et al.*, 2010; SLEZAKOVA *et al.*, 2011).

Os agentes oxidantes como O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e os radicais livres OH<sup>•</sup> e HO<sub>2</sub><sup>•</sup> atuam na oxidação atmosférica do SO<sub>2</sub> a ácidos. Esses processos podem ocorrer em fase aquosa ou gasosa. Na fase gasosa, o SO<sub>2</sub> reage principalmente com o radical OH<sup>•</sup> por nucleação e condensação para produzir H<sub>2</sub>SO<sub>4(g)</sub>, reações 1 a 3, que pode nuclear novas partículas e aumentar a densidade do aerossol e a população de NCN. Na fase aquosa, o SO<sub>2</sub> pode ter vários oxidantes, dentre os quais estão o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o O<sub>3</sub>, ou O<sub>2</sub> catalisado pelos íons Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>. O sulfato secundário é o destino final de gases de enxofre como SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e DMS (do inglês, dimethyl sulfide) lançados para atmosfera por queima de combustíveis e atividades biológica (LEI; WUEBBLES, 2013; LI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2012).

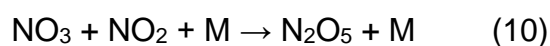
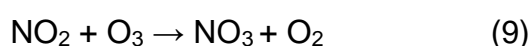
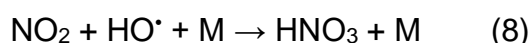
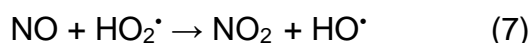


Além do SO<sub>2</sub>, os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) são um dos principais poluentes reativos emitidos por atividades antrópicas. O óxido nítrico (NO) é um importante poluente primário, que é rapidamente oxidado a dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). O óxido nítrico pode ser emitido tanto por fontes móveis quanto por fontes fixas. Quantidades menores de NO<sub>2</sub> são também emitidas juntamente com NO, principalmente por processos de combustão. Dessa maneira, NO<sub>2</sub> é tanto poluente primário quanto poluente secundário, isto é, formado na atmosfera a partir de reações químicas (MARTINS; ANDRADE, 2002; KHEZRI *et al.*, 2013;

BRITO *et al.*, 2018).

A oxidação do NO por O<sub>2</sub> é muito lenta para ter significado em termos das quantidades presentes na atmosfera. Portanto, NO reage efetivamente com outras espécies tais como os radicais HO<sub>2</sub><sup>•</sup> e RO<sub>2</sub><sup>•</sup>, em atmosferas limpas ou poluídas, em uma sequência de reações, sendo convertido a NO<sub>2</sub>. Também pode reagir com ozônio (O<sub>3</sub>), produzindo NO<sub>2</sub>, reação esta responsável pela diminuição da concentração de O<sub>3</sub> em áreas urbanas (KHENZI *et al.*, 2013; MARTINS; ANDRADE, 2002; BRITO *et al.*, 2018).

Como pode ser observado, a proporção de conversão de NO<sub>x</sub> a nitrato afeta a concentração de O<sub>3</sub>, já que este é consumido na reação, e também interfere no destino final de NO<sub>x</sub> na atmosfera. A disponibilidade de NO<sub>x</sub> impulsiona a formação de O<sub>3</sub> e a acidez atmosférica é controlada pela formação dos ácidos nítrico e sulfúrico. Durante as reações fotoquímicas diurnas o NO<sub>x</sub> age como catalisador na formação de O<sub>3</sub>. Os produtos da oxidação de NO<sub>x</sub> incluem NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gasoso e particulado, e a formação do HNO<sub>3</sub>. (HASSAN *et al.*, 2013; RAM; SARIN, 2011; IM *et al.*, 2013).



Assim, de forma simultânea, as elevadas temperaturas da combustão conduzem à oxidação do nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>) atmosférico, bem como o nitrogênio presente nos combustíveis formam NO, seguido de NO<sub>2</sub>, e este é convertido em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Quando a reação envolve compostos orgânicos ocorre a formação de organonitrato em partículas suspensas na atmosfera (KHEZRI *et al.*, 2013; SLEZAKOVA *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2017; MOHIUDDIN *et al.*, 2010).

Entre os poluentes atmosféricos, o material particulado atmosférico (MP) é um destaque que causa impacto não somente no clima, como também nos ciclos

biogeoquímicos dos ecossistemas (TALKNER; BEESE, 2010; DESHMUKH *et al.*, 2013). Sendo conhecido como uma mistura complexa de partículas sólidas e/ou líquidas (aerossóis) com diâmetro até cem micrômetros e capazes de permanecer em suspensão no ar, o MP apresenta variedade de tamanho, forma e composição química. A composição do material particulado atribui-lhe a propriedade de interagir com o ambiente absorvendo e transferindo inúmeros poluentes contendo metais, compostos orgânicos, material de origem biológica, íons (ROSA, 2015; SOUZA *et al.*, 2010; BAIRD; CANN, 2011). Muitas dessas partículas podem ser solubilizadas pela água da chuva ou incorporadas às gotas no processo de formação da chuva, sendo posteriormente depositadas na superfície.

Assim, os principais poluentes ácidos que podemos encontrar na chuva são provenientes dos gases de SO<sub>2</sub> e de compostos NO<sub>x</sub> (tabela 1) que são emitidos naturalmente e/ou por atividades antrópicas. Porém, existem também compostos orgânicos e metais que contribuem na composição química da chuva (BRITO *et al.*, 2018).

**Tabela 1.** Concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> na fase aquosa atmosférica em diferentes lugares do mundo.

Local	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> μmol L <sup>-1</sup>	HNO <sub>3</sub> μmol L <sup>-1</sup>	pH	Referências
Amazônia (chuva)	4,5	5,5	4,6	Andreae <i>et al.</i> (1998)
Pasadena, Califórnia (neblina)	2530	1200	2,25	Waldman <i>et al.</i> (1982)
Ithaca, Nova Iorque (chuva)	57,1	44,4	3,84	Galloway <i>et al.</i> (1976)
Pátras, Grécia (Chuva)	38,0	57,0	4,12-8,76	Glavas (1988)
Pune, Índia (nuvem)	15,6	29,0	6,9	Khemani (1993)

Um dos mecanismos para formação de nuvens é o movimento do ciclo hidrológico, onde o ar quente ao subir na atmosfera condensa e forma nuvens. Inicialmente, nesse processo o ar perde a capacidade de conter umidade e esfria com o aumento da altitude e a diminuição da pressão atmosférica. Nessa etapa se encontram os núcleos de condensação de nuvens (CCN - do inglês, *Cloud Condensation Nuclei*) que são o subconjunto de partículas de aerossol capazes de formar gotículas de nuvens. Eles influenciam a microestrutura da nuvem e os processos de precipitação, que por sua vez afetam as propriedades radiativas das nuvens, a circulação atmosférica e a termodinâmica, bem como o crescimento da nuvem (ROSENFELD, 2014; SUN; ARIYA, 2006; SCHMALE *et al.*, 2017).

Se a região possui atmosfera não poluída, há poucos núcleos de condensação de nuvens. Na disputa pelo vapor de água existente, os CCN vão crescer ou se tornam solúveis em água, e caem como chuva. Caso a atmosfera esteja poluída, com um número muito grande de CCN, como na época de queimadas, a disputa pelo vapor de água disponível aumenta, as gotas crescem pouco e devagar e a nuvem pode nem se formar. Neste caso, as gotas evaporam antes e a água, junto com os aerossóis, não retorna ao chão e é transportada pelos ventos para outros locais (ROSENFELD, 2014; SUN; ARIYA, 2006; ANDREAE, 2009; HONÓRIO, 2010).

A região amazônica, por sua localização tropical e intenso metabolismo da floresta, é importante fonte natural de aerossóis, gases e vapor d'água para atmosfera o que favorece a alta reatividade química. As áreas alagáveis da floresta emitem parcela importante de dióxido de carbono e metano e são responsáveis por parte da ciclagem de carbono na floresta. Além disso, a composição química da atmosfera amazônica é fortemente influenciada na época da seca, pelas emissões de gases e partículas de aerossóis provenientes de queimadas e de desflorestamento com reflexos em nível local, regional e global. Este é um cenário propício à formação de nuvens importantes para o ciclo hidrológico. Assim, as nuvens fazem movimentos em correntes descendentes, carregando uma grande concentração de nanopartículas. Essas nanopartículas se combinam principalmente com COV (Compostos Orgânicos Voláteis) e crescem

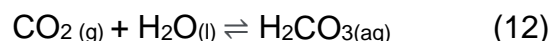
rapidamente ao tamanho de núcleos de condensação para auxiliar na formação das nuvens (WANG, 2016; HONÓRIO, 2007; ARTAXO *et al.*, 2002; ANDREAE, 2009).

Então, logo após o processo de formação das nuvens ocorre a chuva, pode ocorrer a precipitação, trazendo para a superfície uma série de substâncias que estavam suspensas na atmosfera. Na Tabela 2, pode ser visto que a contribuição relativa de compostos ácidos na precipitação provenientes da poluição atmosférica depende da área em questão. A contribuição de ácidos orgânicos pode dominar em regiões tropicais e equatoriais (Tabela 2), tendo como fontes naturais a vegetação. Porém atividades antropogênicas incluindo emissão por tráfego veicular, também contribuem para a formação destes compostos (MARTINS; ANDRADE, 2002).

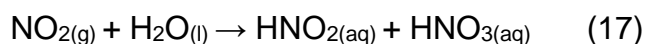
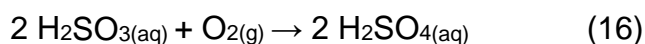
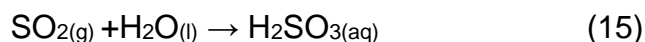
**Tabela 2.** Percentagem de contribuição ácida na água de chuva (HX = HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ou ácidos orgânicos).

H <sub>2</sub> SO (%)	HNO (%)	HX (%)	Local	REFERÊNCIAS
65	17	18	Alasca	Galloway <i>et al.</i> (1982)
38,9	33,6	27,4	Los Angeles	Sakugama <i>et al.</i> (1993)
73	31	-	EUA (NE) – Verão	Galloway; Likens (1981)
59	61	-	EUA (NE) – Inverno	Galloway; Likens (1981)
19	12	63	Brasil	Andreae <i>et al.</i> (1988)
70	30	-	Inglaterra	Fowler <i>et al.</i> (1982)

O pH da precipitação em ambientes não-poluídos é considerado apenas com a presença de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e seus derivados na atmosfera. A reação que ocorre dá origem ao ácido carbônico (12 a 13). Por ser um ácido fraco ( $K_a = 4,2 \times 10^{-7}$ ), ele se ioniza parcialmente e libera íons hidrogênio, o que reduz sutilmente o pH do sistema. Neste caso, para uma temperatura de 25°C, encontra-se o pH de 5,6. Este é o pH teórico de uma precipitação em condições normais (SEINFELD; PANDIS, 2016; BAIRD; CANN, 2011).



Porém, devido à emissão de fontes naturais para atmosfera, principalmente  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , há a formação dos ácidos fortes, nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que ocasionam a deposição ácida (SEINFELD; PANDIS, 2016).



Além destes, os ácidos orgânicos e o ácido clorídrico têm importantes contribuições para a formação de chuvas ácidas.

Os metais também podem estar presentes na chuva, pois são elementos que são incorporados à chuva durante a formação das nuvens ou durante a chuva. Em outros trabalhos realizados em cidades brasileiras, apresentados na tabela 3, foram quantificados metais que compõem a água da chuva.

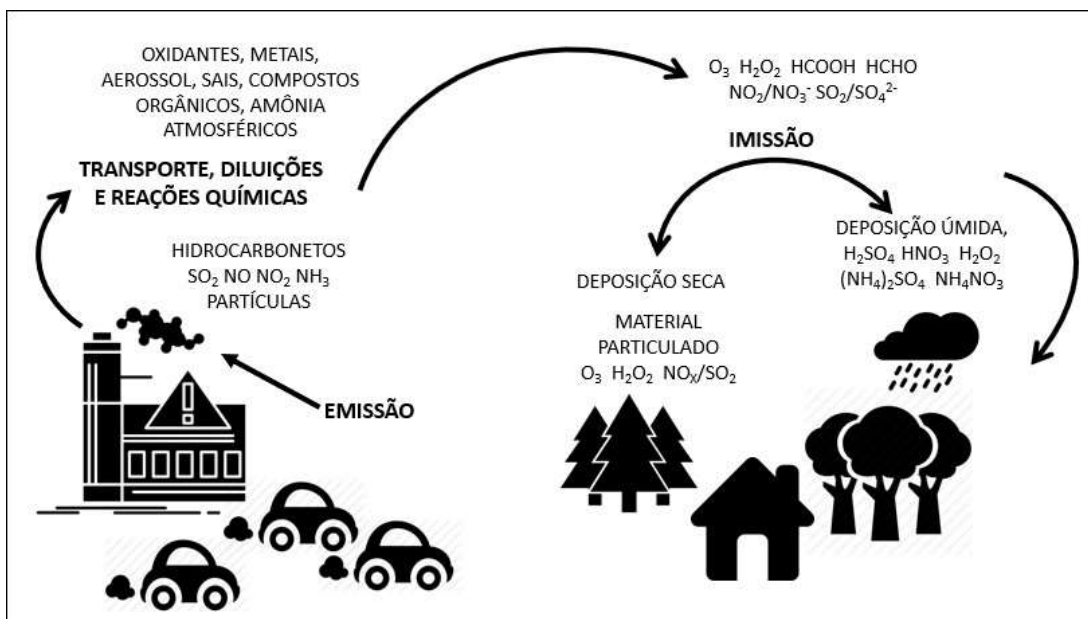
**Tabela 3.** Metais-traços presentes na água da chuva em cidades brasileiras.

Cidades	Metais	Referências
São Paulo (SP)	Cd, Pb, Cu	Fontenele <i>et al.</i> (2009); Fontenele (2006);
Juiz de Fora (MG)	Cd, Pb, Cu, Al, Zn	Cerqueira (2012);
Florianópolis (SC)	Cd, Pb, Cu, Fe	Martins (2005)
Manaus (AM)	Pb, Cu, Al, Zn, Fe, Sr, Mn, Ni, Ba	Honório (2007), Fernandes (2013)
Região Hidrográfica de Guaíba (RS)	Cu, Zn, Fe, Ni	Migliavacca <i>et al.</i> (2005)

### 3.2 Deposição Atmosférica Úmida e Seus Impactos Ambientais

Muito dos gases e partículas suspensas na atmosfera sofrem o processo de deposição atmosférica (figura 1) que resulta do transporte e acumulação de elementos químicos, pois a transferência de gases, líquidos e sólidos nas interfaces ar-água e ar-terra, constitui um dos principais mecanismos de ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo, portanto, um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e oceânicos (MOHAN, 2016; DE SOUZA *et al.*, 2006; RODRIGUES, 2007).

**Figura 1.** Processos e compostos químicos atmosféricos envolvidos na formação da deposição. (Adaptado de Fornato, 1991)



A deposição atmosférica úmida inclui a transferência dos poluentes para a superfície da Terra pela chuva, mas também podendo ser pela neve, neblina e orvalho. A composição química da água da chuva está relacionada a dois processos: “*rainout*” que é a remoção dos constituintes (partículas, gotículas e/ou gases) da atmosfera durante o processo de condensação ainda na nuvem; e “*washout*”, que seria a remoção dos constituintes atmosféricos pelo impacto com as gotas durante seu trajeto de deposição (BAIRD; CANN, 2011; BERNER;

BERNER, 1987).

A deposição atmosférica vem sendo cada vez mais estudada devido a sua importância para o entendimento da química da atmosfera. A partir dos resultados é possível avaliar os impactos ocorridos em outros compartimentos ambientais, haja vista que as atividades antrópicas como a industrialização e as atividades agrícolas têm sido as maiores responsáveis pela alteração da química atmosférica (AYDIN *et al.*, 2010; CAFREY *et al.*, 1998; LARA *et al.*, 2001, 2005; NICHOLSON, 1988; STERNBECK *et al.*, 2002).

No Brasil esses estudos são escassos, porém em outros locais, como na China alguns estudos realizados em florestas revelaram que as florestas de pinheiros (*Pinus massoniana* Lamb.) sofreram danos consideráveis (alta desfolhamento e alta mortalidade) na cidade de Chongqing, que possui o ar mais poluído do sul do país (WANG *et al.*, 2007). Da mesma forma, a redução no crescimento de pinheiros na província de Guangdong, no sul da China, que experimenta deposição ácida muito frequente (HUANG; AL, 2009). Em relação à acidez do solo, observou-se que a deposição ácida causa um aumento na razão molar  $Al^{3+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  nas soluções do solo em solos florestais chineses (GUO; AL, 2007).

Em pesquisas realizadas na região siberiana da Rússia, a taxa de crescimento do líquen foi avaliado como um indicador do declínio da floresta (OTNYUKOVA, 2007), área foi mapeada em torno do lago Baikal, afetada pela poluição do ar (MIKHAILOVA *et al.*, 2008).

No Brasil, um estudo realizado por Lopes *et al.* (2015) mostrou que a deposição de poluentes atmosféricos esteve relacionada à acidificação de solos arenosos em fragmentos florestais mais influenciados pelo complexo industrial na vegetação da Mata Atlântica.

Em São Paulo, em 2010, foi estimado que o fluxo de deposição atmosférica seca de nitrogênio ( $NO_3^-$  e  $NH_4^+$  em aerossol) e fósforo solúvel ( $PO_3^{4-}$ ) para corpos de água. Foi encontrado  $112 \text{ mg N m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  para compostos de nitrogênios e  $8 \text{ mg P m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  de fósforo, sendo estes valores, respectivamente, 12,2 e 6,2 vezes maior em relação a um período pré-industrial (ALLEN, 2010).

Por fim, pode-se estimar que no estado de São Paulo, e possivelmente em



diversas outras regiões brasileiras com desenvolvimento socioeconômico semelhante, a deposição atmosférica pode ser uma fonte relevante de nutrientes para águas continentais. Logo, os efeitos que isso pode causar e a extensão desta fonte sobre os ecossistemas aquáticos são ainda incógnitas, sendo temas promissores para a pesquisa brasileira (GARCIA; CARDOSO, 2015).

Na tabela 4 estão apresentados valores médios de pH e concentrações médias ponderadas pelo volume ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de algumas espécies iônicas presentes em águas de chuva em diferentes regiões do Brasil.

Ao verificar a tabela, podemos evidenciar que todas as cidades apresentaram pH menor de que 5,6, com exceção de Campo Bom e Juíz de Fora. Podendo ser verificado as características de cada chuva que ocorre em cada região do Brasil e quais íons contribuem para a acidez dessa chuva.

**Tabela 4.** Comparação entre valores médios de pH e concentrações médias ponderadas pelo volume ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de algumas espécies iônicas presentes em águas de chuva.

Local	Campo Bom (RS)	Juiz de Fora (MG)	Apuí (AM)	Manaus Floresta (AM)	Manaus – área aberta (AM)	Boa vista (RR)	Balbina (AM)	Rio de Janeiro (RJ)	Ribeirão Preto (SP)	Cuiabá (MT)
Data	10/2012-09/2014	02/2010-02/2011	01-12/2006	01-12/2006	01-12/2006	01-12/2006	04/1998-12/2001	11/2017-04/2018	2003-2007	02-07/2006
pH	5,94	5,77	5,5	4,1	4,1	4,5	4,9	4,04	4,96	5,18
Cl <sup>-</sup>	0,99	0,61	0,40	0,68	0,36	0,36	0,18	10,45	0,10	0,001
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,21	1,00	0,25	0,76	1,07	0,29	0,33	-	0,79	0,003
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,98	1,36	1,63	2,95	0,91	0,15	0,16	-	0,33	0,001
Na <sup>+</sup>	0,60	0,57	1,84	0,72	0,35	1,27	0,09	19,13	0,38	-
Ca <sup>2+</sup>	0,88	1,59	0,45	4,46	0,68	2,51	0,04	3,56	0,20	-
F <sup>-</sup>	0,09	-	-	-	-	-	0,03	-	0,28	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	-	-	-	-	-	0,00019	-	0,15	0,00009
Fonte	Alves <i>et al.</i> , 2018	Cerqueira <i>et al.</i> , 2014	Honório <i>et al.</i> , 2008; 2010	Honório <i>et al.</i> , 2008; 2010	Honório <i>et al.</i> , 2008; 2010	Honório <i>et al.</i> , 2008; 2010	Paulivequis <i>et al.</i> , 2012	Silva <i>et al.</i> , 2020	Coelho <i>et al.</i> , 2011	Marques <i>et al.</i> , 2010.

### 3.3 Análise da Composição da Chuva

A relação entre a qualidade do ar e a composição da chuva, bem como a avaliação dos efeitos da deposição úmida no ambiente é feita a partir de análises químicas para quantificar os compostos presentes na chuva. Diversas técnicas são utilizadas dependendo da substância ou informação desejada. Serão apresentadas a seguir as técnicas utilizadas neste trabalho para a determinação de pH, íons solúveis, metais e carbono orgânico dissolvido (COD).

#### 3.3.1 Potenciometria

A principal técnica para se saber o nível de acidez da água da chuva é utilizando a potenciometria, por meio da qual pode-se quantificar com boa exatidão valores de pH rapidamente.

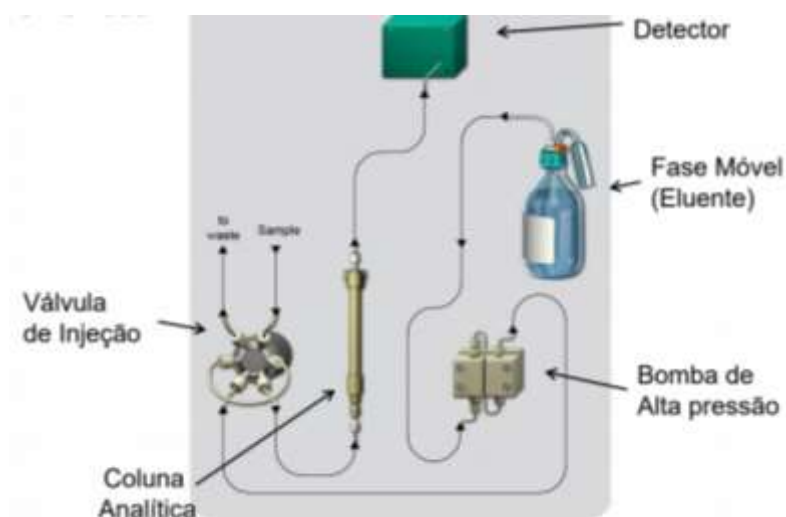
O termo pH (potencial hidrogeniônico) é uma grandeza que varia de 0 a 14 e indica a intensidade da acidez ( $\text{pH} < 7,00$ ) ou alcalinidade ( $\text{pH} > 7,00$ ) e a neutralidade ( $\text{pH} = 7,00$ ) de uma solução aquosa. A influência direta do pH nos ecossistemas aquáticos é exercida por seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Além disso, um dos efeitos indiretos é a contribuição para a deposição de elementos químicos tóxicos, como os metais traços (PARRON *et al.*, 2011; PIVELI; KANTO, 2005).

#### 3.3.2 Cromatografia de íons

O grau de acidez da chuva está relacionado com a presença de íons que modificam o seu pH. Para identificar e quantificar esses íons, dentre os diversos métodos modernos de análise, destacam-se os métodos cromatográficos. A ampla aplicação destes métodos se deve à sua versatilidade para separação, identificação e quantificação de espécies químicas, à alta sensibilidade, curto tempo de análise, necessidade de pequenos volumes de amostra e análise simultânea de diversas espécies. O método da cromatografia de troca iônica é usado para a separação de ânions e cátions inorgânicos e orgânicos, sendo baseado na interação entre os íons de uma solução (fase móvel) e uma

substância sólida (fase estacionária) (SPANNO *et al.*, 2018; PARRON *et al.*, 2011).

Na cromatografia de íons, os analitos da amostra são transportados por um eluente (fase móvel) para serem separados em uma coluna de separação (fase estacionária), os quais são atraídos devido às interações entre cargas opostas. Neste caso, os ânions são transportados através da coluna e interagem com os cátions presentes na fase estacionária. Cada íon terá uma determinada afinidade pela fase estacionária e móvel, o que determinará sua velocidade de saída da coluna para posterior detecção (COLLINS *et al.*, 2006). A seguir, na figura 2, está representado esquematicamente os componentes de um cromatógrafo iônico.



**Figura 2.** Representação esquemática de um cromatógrafo de íons. Fonte: Collins *et al.*, 2006.

A cromatografia de íons é uma técnica amplamente empregada na análise de diferentes matrizes, entre as suas principais vantagens está à determinação rápida de compostos iônicos, inorgânicos ou orgânicos (PARRON *et al.*, 2011).

### **3.3.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente**

Os metais podem estar presentes na forma dissolvida na chuva e sua determinação pode auxiliar na identificação das fontes desses poluentes para atmosfera. Os metais-traço, os elementos que compõem a fração inorgânica da água e que ocorrem em concentrações menores que 0,1% ( $1000,00 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Já

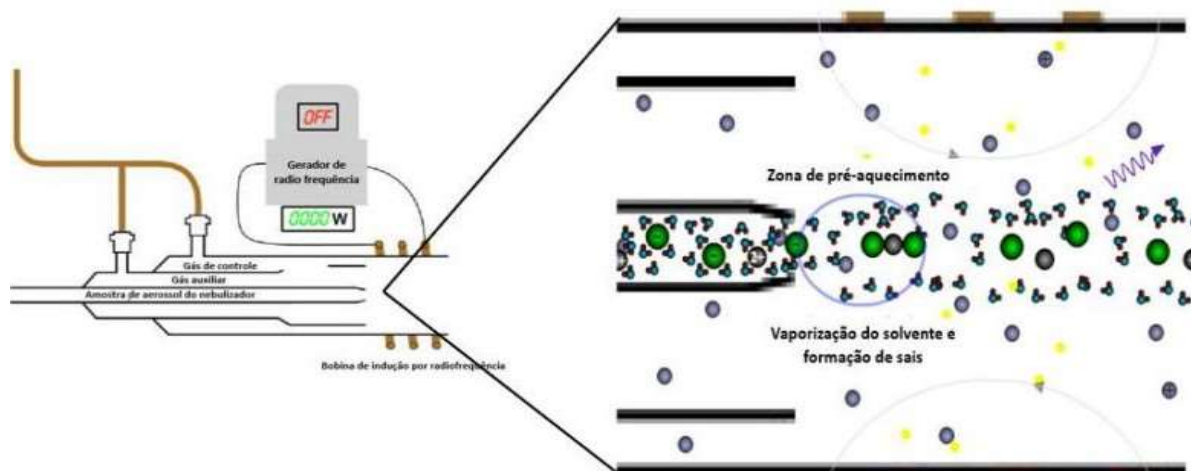
metais-traço com densidade maior que  $6,00 \text{ g cm}^{-3}$ , são denominados metais pesados. Estes elementos possuem um interesse particular, pois podem causar impactos no ambiente ao se depositar e são potencialmente tóxicos para os seres humanos. Ainda que alguns sejam essenciais em pequenas quantidades, são tóxicos em quantidades maiores (KABATA-PENDIAS, 2011; TAVARES, 2013; IUPAC, 2002; PROCHNOW, 2005).

A toxicidade destes elementos é associada às suas formas químicas. Metais-traços são considerados tóxicos, mesmo em baixas concentrações, devido à sua interação com alguns processos biológicos como, por exemplo, a atividade enzimática. Alguns metais, como o cobre e o zinco são nutrientes essenciais, mas podem ocasionar efeitos prejudiciais, como uma redução drástica de crescimento, de perda de produtividade, levando até mesmo à morte da planta, dependendo de seus níveis de concentração (KABATA-PENDIAS, 2011; TAVARES, 2013; ALLOWAY; AYRES, 1997).

Os métodos espectrométricos são os mais utilizados para quantificar metais, pois se baseiam na absorção, emissão ou espalhamento de radiação eletromagnética dos átomos desses metais com a intenção de conhecer qualitativa ou quantitativamente a presença destas espécies em uma matriz (GINÉ, 2010; THOMAS, 2013).

As determinações espectrométricas de espécies atômicas só podem ser realizadas quando o átomo individual ou íon elementar (como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^+$  ou  $\text{Al}^+$ ) estiverem num meio gasoso produzido por uma fonte de energia externa. O processo de análise inicia quando os átomos do analito em solução são aspirados para a região de excitação, sendo estes dissolvidos, vaporizados e atomizados por um plasma acoplado indutivamente (ICP), uma fonte de excitação de alta temperatura (THOMAS, 2013).

A amostra é introduzida através do nebulizador no sistema (Figura 3). Após a entrada no plasma, o solvente evapora e forma sais. Então, esses compostos se decompõem à medida que são arrastados pelo fluxo de gás argônio até a região de emissão, sendo esta a mais quente do plasma (GINÉ, 2010; THOMAS, 2013).



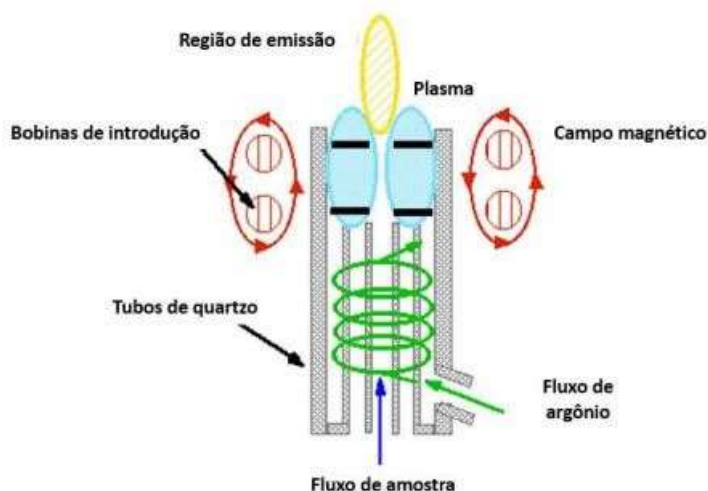
**Figura 3.** Esquema do processo de injeção da amostra na câmara de nebulização de um ICP-AES. (GINÉ, 2010).

O espectro ótico de emissão atômica é composto por uma região do espectro de emissão da luz (fótons), onde se relaciona a energia emitida pelos átomos em determinados comprimentos de onda. Essa técnica é utilizada para determinar até 70 elementos simultaneamente e pode detectar níveis da ordem de ppm, ppb e, em alguns casos, em concentrações muito menores. Cada elemento terá um espectro de emissão atômica característico, sendo a concentração proporcional à intensidade desses fótons (SKOOG, 2014; THOMAS, 2013).

Os plasmas (figura 4) utilizados em espectroscopia são gases ionizados altamente energéticos, com temperaturas de cerca de 6000 °C. Produzidos, geralmente, a partir de gases inertes como o argônio, sendo utilizados não somente para dissociar qualquer tipo de amostra, mas também para excitar (GINÉ, 2010; THOMAS, 2013).

O plasma fornece energia suficiente para fazer com que os elétrons sejam elevados a altos níveis de energia e a decaiam para níveis mais baixos emitindo luz. Como as transições estão entre níveis distintos de energia atômica, as linhas de emissão nos espectros são estreitas. Os espectros de amostras multielementares podem ser muito congestionados, e a separação espectral de transições atômicas próximas requer um espectrômetro de alta resolução. Como todos os átomos de uma amostra são excitados simultaneamente, eles podem ser detectados concomitantemente, essa é a principal vantagem do AES em

comparação à espectroscopia de absorção atômica (AAS) (GINÉ, 2010; THOMAS, 2013).



**Figura 4.** Esquema do plasma de um ICP-AES. (GINÉ, 2010).

No caso da Espectrometria de Emissão Atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), esta técnica tem sido adotada em vista de sua capacidade multielementar de análise e limites de detecção relativamente baixos. Além disso, a concentração da amostra é determinada com auxílio de uma curva de calibração construída com padrões. A intensidade dos fótons é proporcional à concentração do elemento que gerou esses fótons. Uma vez que padrões e amostras são excitados em condições idênticas pode-se determinar a concentração dos elementos por comparação com a curva de calibração (GINÉ, 2010; THOMAS, 2013).

### 3.3.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Outro parâmetro avaliado em estudos ambientais é o Carbono orgânico. A técnica para determinação que está baseada no princípio da oxidação da matéria orgânica, um processo ocorre no interior de um forno. Elevadas temperaturas e oxigênio em abundância promovem, com o auxílio de um catalisador, a oxidação da matéria orgânica presente (WATANABE *et al.*, 2007).

É possível encontrar três formas de expressão de carbono na natureza: carbono em sua forma elementar, como carvão e grafite. Carbono inorgânico (CI),

como sais de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) dissolvido em água; e o carbono orgânico (CO), definido como todo átomo de carbono ligado covalentemente a uma molécula (APHA, 2012; SCHUMACHER, 2002).

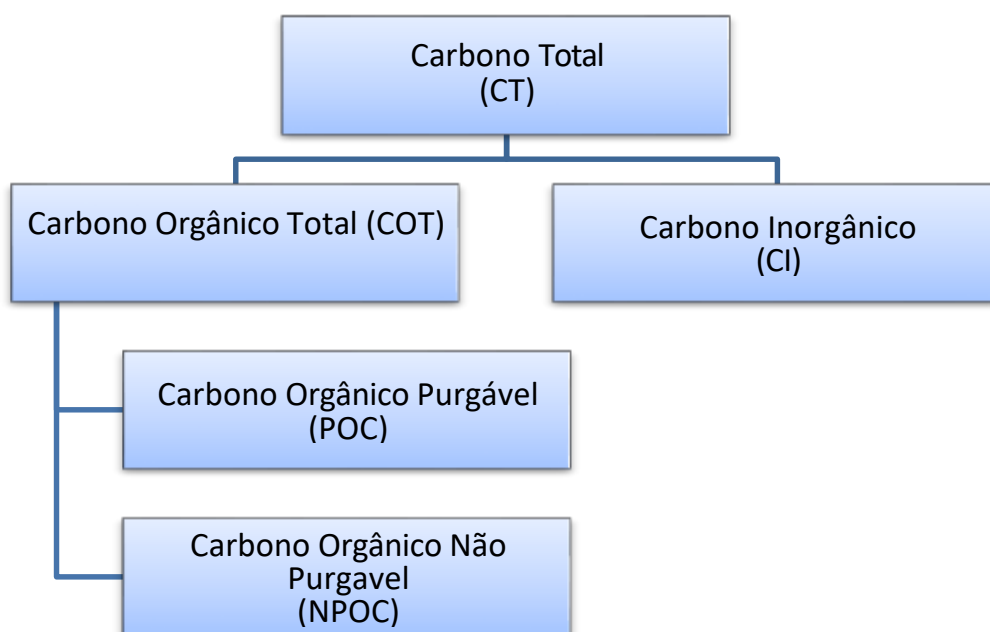
Carbono Total (CT) (figura 5) é a soma de carbono inorgânico (CI) e carbono orgânico total (COT), que inclui o carbono orgânico presente no MP.

$$\text{CT} = \text{CI} + \text{COT} \quad (18)$$

Caso, a amostra seja filtrada, o COT passa ser equivalente ao carbono orgânico dissolvido (COD):

$$\text{CT} = \text{CI} + \text{COD} \quad (19)$$

A fração COD compreende os compostos voláteis orgânicos (COVs) e os não voláteis, denominados de carbono orgânico não purgável (NPOC).

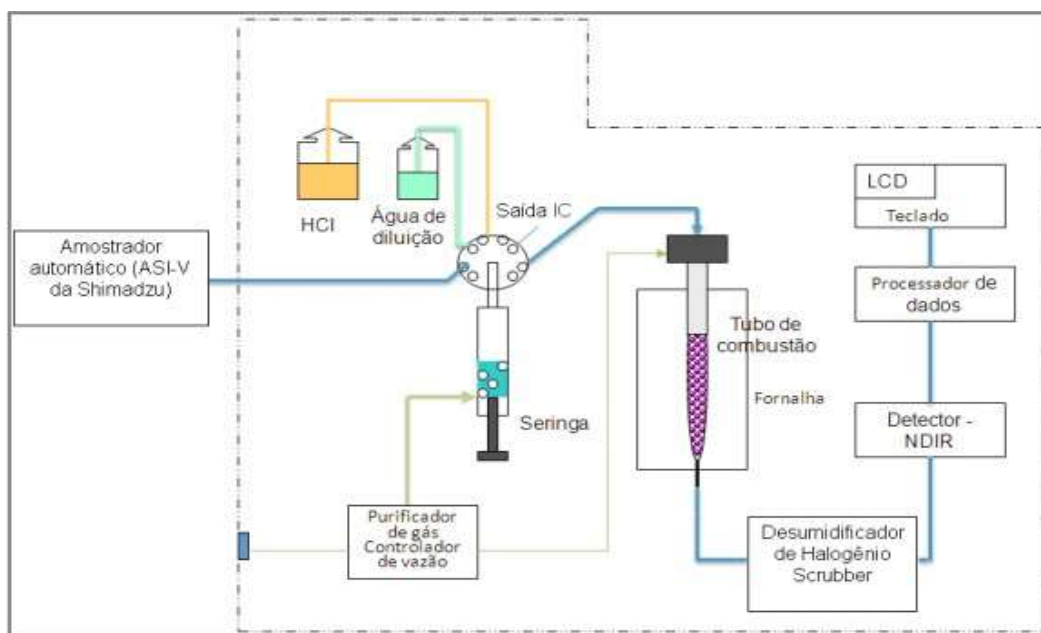


**Figura 5.** Esquema representativo do fracionamento do Carbono Total. Fonte: próprio autor.

O COT ou podendo ser chamado de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) contém duas frações: o carbono orgânico purgável/volátil (purgeable organic



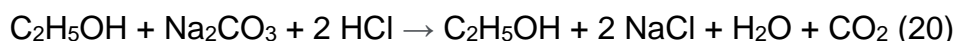
carbon - POC) e não purgável (non-purgeable organic carbon - NPOC). Desta forma, o equipamento permite determinar as concentrações do CI (Carbono Inorgânico) e COT.



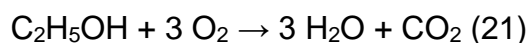
**Figura 6.** Esquema de funcionamento de um COT (SHIMADZU, 2011 apud INPE, 2013).

Na determinação da concentração de COD pelo método direto, este equipamento disponibiliza três etapas: (INPE, 2013)

1. Acidificação com *sparging*, que serve para remover o IC da amostra, através da adição de HCl, por meio da técnica de borrifamento (*sparging*) na amostra, fazendo com que o oxigênio converta o carbono inorgânico CO<sub>2</sub>



2. Combustão catalítica (para transformar o COD em CO<sub>2</sub>, possibilitando sua quantificação pela detecção no NDIR) em 680° C, usando a platina como catalisar.



Este CO<sub>2</sub> que corresponde a quantidade de COD é levado a um desumidificador e purificador de halogênio (scrubber), que além de resfriar e extrair a umidade também realiza a purificação deste gás removendo as

impurezas.

3. Detecção (quantificação da concentração de COD) é feita pelo detector NDIR (Detector de absorção infravermelho não dispersivo), onde o COD na forma de CO<sub>2</sub> gasoso é direcionado para dentro da célula do detector.

A determinação de COT é realizada em diferentes áreas de pesquisa, tanto ambiental como industriais, com diferentes objetivos. A determinação de carbono orgânico em uma amostra líquida pode indicar: contaminação de água por compostos sintéticos, fluxo de carbono no sistema, presença de contaminantes biológicos pela formação de biofilmes, mau estado de conservação e ineficiência de um sistema de purificação (PHARMACOPEIA, 2012; BISSUTI *et al.*, 2004).

Na água da chuva, as concentrações de COD pode estar relacionada a queima de biomassa, combustíveis, resuspensão do solo, atividades industriais. COD é um dos principais componentes da chuva, tanto marinha, quanto continental, onde sua concentração pode ser maior que a do ácido sulfúrico (KLEBER, *et al.*, 2002; Williams *et al.*, 1997; Campos *et al.*, 2007; Coelho *et al.*, 2008).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Área de Estudo**

#### *4.1.1 Localização e características*

As amostras de chuva foram coletadas no município de Manaus, que está localizado no Estado do Amazonas e possui uma área territorial de 11.401,92 km<sup>2</sup> com uma densidade demográfica de 158,06 hab/km<sup>2</sup> (IBGE, 2019). No território municipal de Manaus situam-se, de acordo com o Plano Diretor Urbano e Ambiental (2013), 21 unidades de conservação nas três esferas: 1 federal, 4 estaduais e 17 municipais, sendo 7 sob tutela privada.

Devido a importância das áreas de fragmentos florestais e sua influência na qualidade de vida da população foi criada a Área de Proteção Ambiental (APA) por meio do Decreto nº 1.503, de 27 de janeiro de 2012, atualmente alterado para Decreto Nº 4.515 de 26 de julho de 2019, (MANAUS, 2019).

A APA consta com os fragmentos florestais do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, UFAM, Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Parque Lagoa do Japiim e a área verde do conjunto residencial Acariquara com um total de 759,15 ha (MANAUS, 2019). Em 2012, a UFAM instituiu a sua Política Ambiental através da Resolução nº 002/2012 (UFAM, 2012).

A maior área da APA pertence ao Campus Universitário Senador Artur Virgílio Filho da UFAM existente desde 1968, sendo esta uma área federal. É um fragmento florestal de 6,7 milhões de quilômetros quadrados, o terceiro maior fragmento verde em área urbana do mundo e o primeiro do Brasil. Inclui áreas degradadas, pomares e áreas de florestas primárias. Inicialmente com 800 ha, no final da mesma década de criação, teve sua extensão reduzida devido a ocupação das comunidades que habitam os bairros no entorno (CAVALVANTE *et al.*, 2014; SILVA-FORSBERG, 1999; RIBEIRO, 2018).

Até a década de 80, o Campus tinha contato com florestas contínuas nas zonas norte e nordeste da cidade. Porém, sua área vem sofrendo constantes alterações devido à expansão urbana e das novas instalações da universidade. Faz fronteira com os bairros Coroado, São José, Zumbi dos Palmares (que fazem parte da Zona Leste da Cidade de Manaus) e Japiim, Petrópolis e Distrito

Industrial (Zona Sul) (CAVALCANTE *et al.*, 2014).

Atualmente a UFAM possui 6 (seis) *campi* com cerca de vinte mil alunos distribuídos em 96 cursos de graduação. Em Manaus, o campus Senador Arthur Virgílio Filho (CAVF), localizado na zona leste da cidade, na av. General Rodrigo Octávio, no bairro Coroado (UFAM, 2020; RIBEIRO, 2018). Sendo dividido em dois setores: Norte e Sul (figura 7), o campus é interligado por uma estrada asfaltada que percorre o relevo de platô (RIBEIRO, 2018).

As coletas foram realizadas no setor norte do Campus, próximo à Central Analítica da UFAM (latitude: 3° 5' 26.6" S, longitude: 59° 57' 58" W).



**Figura 7.** Campus Arthur Virgílio Filho (AVF). (Google Earth, 2020)

Os meios de transportes utilizados para ter acesso ao Campus são por meio de ônibus, além de outros veículos leves como, carros e motos. Além disso, nos arredores do campus existe um tráfego intenso de veículos, inclusive veículos pesados, devido à proximidade com distrito industrial de Manaus.

## 4.2 Instrumentação e metodologias

Todas as vidrarias foram previamente desmineralizadas com uma solução de HNO<sub>3</sub> destilado a 10% por 24 horas, antes e após cada coleta. Em seguida foram lavadas com água deionizada e secagem. Além disso, as vidrarias utilizadas para COD foram pré-calcinadas a 500 °C por 5 horas em estufas.

O coletor era lavado com água corrente, detergente neutro e escova; seguido de enxágue abundante com água deionizada e secagem em temperatura ambiente.

Foram realizados brancos de campo por meio de uma simulação de chuva, onde foi colocada água deionizada no coletor, logo após essa mesma água era transferida para proveta para verificação de volume, em seguida, realizada filtração e armazenadas nos frascos para íons, metais e COD.

Os brancos de análise também foram feitos a partir da água deionizada que era utilizada para preparo de padrões para a construção da curva de calibração das análises.

#### *4.2.1 Coleta, armazenamento e preparo das amostras*

As coletas foram realizadas no período de setembro de 2019 a março de 2020, tendo uma pausa devido a pandemia da Covid-19, retornando as coletas em agosto e setembro de 2020.

As amostras foram coletadas em cada evento chuvoso, em frasco de polietileno com um funil adaptado devidamente limpos, em uma área aberta e sem cobertura vegetal e com altura de, no mínimo, 1 metro do solo. O coletor (raio: 11,55 cm, diâmetro: 23 cm, altura: 17,7 cm, área: 0,2108 m<sup>2</sup>) era posicionado logo após o início do evento e retirado imediatamente após o término da chuva.

Após a coleta, cada amostra foi dividida em três alíquotas para a realização das análises químicas, sendo filtrada com membrana PTFE (Hidrofílico 0,45µm) e posteriormente acondicionada para preservação, seguindo os procedimentos de preservação das amostras de acordo com a NBR 9898 (ABNT, 1987), Método 200.2 da EPA (EPA Method 200.2, 1994) e *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (APHA, 2012).

As alíquotas para COD foram armazenadas em frascos de vidros calcinados e preservadas com 25µL de HCl (10%) e as alíquotas para íons e metais foram armazenadas em tubos falcons, ambas em refrigerador com temperatura de 4 °C.

Informações sobre os parâmetros meteorológicos (direção do vento, precipitação diária, temperatura), foram obtidas por meio do Instituto Nacional de

Meteorologia (INMET).

#### 4.2.2 Análises químicas

Os valores das análises químicas serão reportados em média ponderada pelo volume (MPV). Para isso, a cada amostra, foi medido o volume total de chuva coletada com uso de uma proveta graduada calibrada. O uso da MPV para representação das concentrações em águas de chuva é importante por limitar a influência de concentrações muito altas que ocorrem em chuvas de pouco volume e intensidade, assim como efeitos de diluição em chuvas muito intensas (MARQUES *et al.*, 2010). No cálculo da MPV é levado em consideração o volume de cada evento de precipitação, e a média da concentração do parâmetro e espécies químicas é calculada de maneira ponderada em relação ao volume total de chuva no local, conforme a equação abaixo:

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n v V_i} \text{ (equação 1)}$$

Onde MPV é média ponderada pelo volume; i: número de coleta; Ci: valor de pH, condutividade, concentração de íons, COD e metais; Vi: é o volume da coleta (mL).

O volume mínimo de amostra, para a realização das análises foi de 70mL. Amostras com volume inferior ou insuficientes para realização das análises foram descartadas.

##### 4.2.2.1 pH e condutividade

A determinação da condutividade elétrica (método potenciométrico, APHA 2510-B) e temperatura (digital) foi feita através de condutímetro (Marca Fisher Scientific, Modelo AET 30). A determinação de pH (método potenciométrico, APHA 4500-H+) foi feita por meio de pHmetro (Marca Titroline, Modelo 5000). Ambas as medidas foram realizadas após a coleta de forma imediata com os equipamentos devidamente calibrados com soluções certificadas em temperatura ambiente e agitação magnética constante.

#### 4.2.2.2 Ânions

Os ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) nas amostras de chuva foram determinados por cromatografia de íons (CI). O equipamento utilizado foi o cromatógrafo líquido de íons Dionex Aquion da ThermoScientific (figura 8), com preparação manual do eluente, injetor de amostra manual, supressora DS6 Heated e detector de condutividade de mesma marca.

Para a determinação dos ânions utilizou-se coluna analítica IonPac AS9 e pré-coluna AG9-HC. O eluente utilizado foi carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0,5 M e a separação foi por eluição isocrática com concentração 9 mM. O volume de injeção foi de 1 mL da amostra e as leituras foram feitas com 3 replicatas. O tempo de corrida foi de 25 minutos cada leitura com fluxo de trabalho de 1 mL/min.



**Figura 8.** Cromatógrafo de Íons utilizado neste trabalho. Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, foi realizada uma análise com duas amostras, com maior e menor condutividade elétrica, para assim poder definir uma faixa de trabalho. Foram construídas curvas analíticas em triplicata com 6 pontos cada, por calibração externa a partir de soluções de padrões mistos para ânions preparadas a partir de padrões certificados Dionex®.

Os Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) foram determinados de acordo com documento DOQ-CGCRE-008 proposto pelo INMETRO (2018),

calculados a partir das fórmulas:

$$LD = 3,3 \frac{s}{b} \text{ (equação 2)}$$

$$LQ = 10 \frac{s}{b} \text{ (equação 3)}$$

Onde,  $s$  é desvio padrão da resposta do branco;  $b$ : inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

Os intervalos de concentração dos padrões para elaborar as curvas analíticas, seus respectivos intervalos de concentração, valores de  $R^2$  e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada ânion são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Equação da reta, limite de detecção e valores  $R^2$  das curvas analíticas dos ânions: fluoreto ( $F^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).

Ânion	Intervalo de concentração (mg L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	L. D. (mg L <sup>-1</sup> )	L. Q (mg L <sup>-1</sup> )
F <sup>-</sup>	0,01 – 1,5	0,9998	0,006	0,019
Cl <sup>-</sup>	0,01 – 3,0	0,9974	0,049	0,150
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,05 – 7,0	0,9996	0,046	0,140
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,005 – 3,0	0,9998	0,016	0,047
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,005 – 3,0	0,9997	0,016	0,049

A cada cinco leituras no cromatógrafo eram injetadas novamente água deionizada e o padrão de checagem.

As curvas estão apresentadas no apêndices.

#### 4.2.2.3 Carbono orgânico dissolvido – COD

A análise do carbono total foi realizada seguindo o protocolo para coletas, preparação e análise de amostras de águas e soluções aquosas – Laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias – LAQUATEC (anexo A) (INPE, 2012).

A análise foi feita por combustão seca em analisador de carbono orgânico



total utilizando equipamento modelo Analyzer TOC-VCPH da marca Shimadzu, sendo utilizado 20 mL de cada amostra que foram acondicionadas e seladas em cápsulas de estanho, e em seguida, incineradas em alta temperatura em um tubo de quartzo de combustão, utilizando como carreador o gás O<sub>2</sub>. Após a combustão, toda a matéria orgânica foi convertida em CO<sub>2</sub> e um sensor infravermelho detectou a quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) gerado pela combustão.

#### *4.2.2.4 Metais e cátions*

Antes de quantificar os elementos presentes nas amostras de água de chuva, foi feita uma análise qualitativa por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP- AES para identificar quais metais estariam presentes nas mesmas. Utilizando os valores de intensidade dos elementos, foram definidas as faixas de trabalho aproximadas para cada metal. As curvas analíticas foram elaboradas com a utilização de um padrão misto com concentração de 100 µg mL<sup>-1</sup>. Foram feitas duas soluções-mãe com concentração de 10 ppb e de 20.000 ppb, a fim de construir uma curva única com pontos de 0,001 a 8.000 ppb.

Foram quantificados 15 elementos utilizando um espectrômetro de emissão atômica de marca Shimadzu, modelo ICPE-9800. O sistema óptico do equipamento foi calibrado pelo método do padrão externo utilização solução de referência multielementar na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> e o alinhamento da tocha foi realizado com uma solução de Al e Ba a 10,0 mg L<sup>-1</sup>. As linhas espectrais foram selecionadas considerando-se as melhores intensidades dos sinais de emissão dos analitos, a sensibilidade adequada para a determinação de elementos em baixas e altas concentrações e a ausência de interferências espectrais. As análises foram feitas com 3 replicatas de cada amostra. O LD e LQ de cada metal também foi calculado seguindo as recomendações do INMETRO (2018) (equação 2 e 3). A tabela 6 detalha as características, condições do equipamento e limites de detecção e quantificação dos metais analisados.

As curvas dos metais e cátions se encontram no apêndice.

#### 4.2.3 Cálculo de taxa de deposição úmida

A partir de todos os valores de concentrações obtidos durante a análise, é necessário realizar o cálculo de deposição úmida. A deposição de cada espécie presente na chuva (DU em mg m<sup>2</sup>) é calculada de acordo com a equação 3 (SEINFELD; PANDIS, 2016).

$$DU = \sum \frac{C V}{A} \text{ (equação 4)}$$

Onde, C é concentração da amostra; V é volume da amostra (L) e A é área do coletor (m<sup>2</sup>).

#### 4.2.4 Análises estatísticas

Os valores dos parâmetros analisados foram tratados estatisticamente utilizando o software OriginPro 8.0 e MiniTab ®. Valores médios foram obtidos e serão apresentados com seu respectivo desvio padrão. A discussão dos resultados foi feita a partir da análise estatística descritiva dos dados (média, mediana, distribuição, correlações etc). Para verificar a normalidade dos dados foi aplicado o teste estatístico de Shapiro-Wilk. Os dados foram então tratados pela análise de variância ANOVA, e para verificar as estatísticas entre eles foi realizado o teste de Tukey, com nível de confiança de 95% (RAZALI, 2011).

A interpretação dos dados foi baseada também nos valores de correlações múltiplas, utilizando o coeficiente de Pearson, onde p-valor corresponde ao grau de significância do coeficiente de correlação. Um p-valor acima de 5% ( $\alpha = 0,05$ ) demonstra que o valor de correlação provém de um mero acaso (ROQUE, 2015).

Aplicou-se também os testes de análises de componentes principais (PCA) e de componentes hierárquicas (HCA), utilizando o método de centragem na média como pré-processamento dos dados, para verificar as variáveis que explicam melhor o conjunto de dados com o auxílio do software The Unscrambler X 10.4 e OriginPro 8.0 (MINGOTI, 2013).

**Tabela 6.** Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por ICP-AES.

<b>Metal</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Intervalo de concentração (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>L. D (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>L.Q (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Parâmetros do equipamento</b>
Al	394,4	0,01-80	0,59	1,79	Radio frequência (kW) 1,20 K
Ba	455,4	0,005-20	0,15	0,47	Detector CCD
Ca	422,7	80-2000	13,31	40,33	Diâmetro interno do tubo central da tocha (mm) 2,3
Cd	226,5	20-100	0,12	0,35	Faixa de comprimento de onda (nm) 167 a 785
Cu	324,8	0,1-30	0,31	0,94	Câmara de nebulização 10UES
Fe	238,2	0,05-80	0,56	1,69	Potência da medida (W) 1200
K	769,9	15-2000	0,18	0,54	Tempo de integração do sinal (s) 30,0
Li	610,4	0,005-20	0,97	2,93	Vazão do gás de plasma ( $\text{L min}^{-1}$ ) 10,0
Mg	285,2	0,001-300	0,72	2,19	Vazão do gás auxiliar ( $\text{L min}^{-1}$ ) 0,60
Na	589,6	50-2000	0,48	1,46	Vazão do gás de nebulização ( $\text{L min}^{-1}$ ) 0,70
Ni	341,5	0,005-50	0,39	1,18	
P	213,6	3-600	1,97	5,96	
Pb	220,6	0,005-80	0,14	0,44	
V	292,4	0,005-0,5	0,004	0,01	
Zn	202,5	5-300	0,34	1,02	

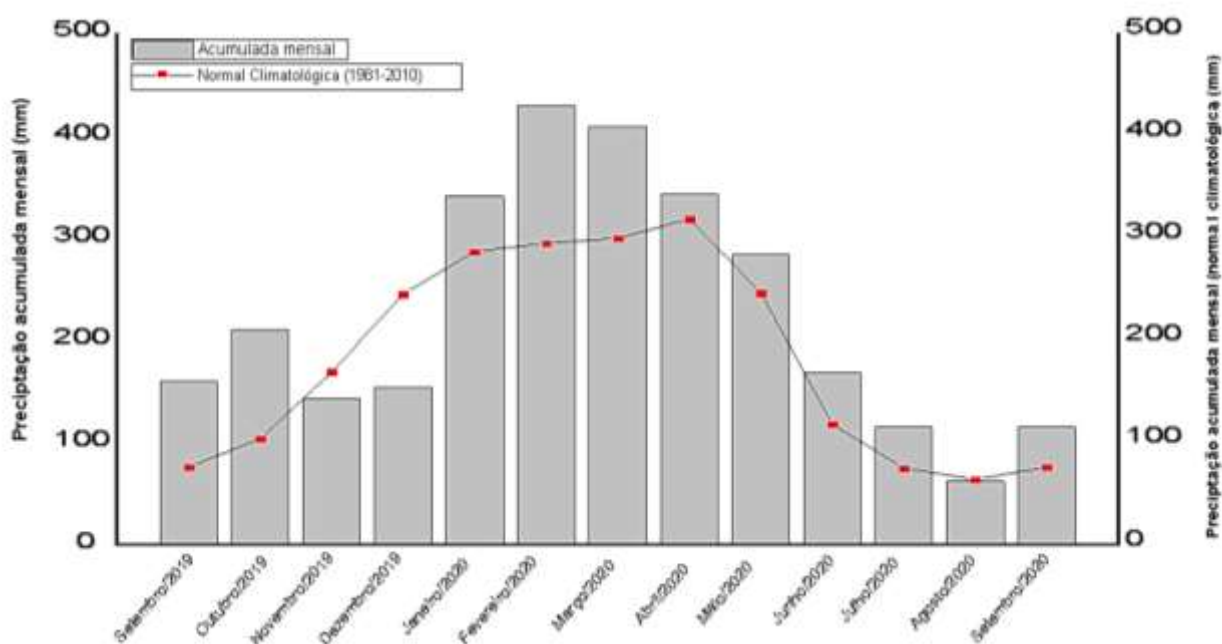
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Condições Climáticas no Período de Monitoramento da Deposição Atmosférica

A Amazônia apresenta um clima sazonal com duas estações distintas, sendo uma de maior precipitação (estação úmida), e outra de menor precipitação (estação seca) (TOMASELLA *et al.*, 2007).

A distribuição das chuvas na Amazônia se dá de forma irregular, devido à sua grande área. Apresenta marcante variabilidade espaço-temporal em que as médias anuais de precipitação variam de 6000 mm nas encostas dos Andes a aproximadamente 1600 mm na interface da Amazônia com o cerrado do Planalto Central Brasileiro (SALATI, 1983; FERREIRA *et al.*, 2005).

Considerando isso, foi feita uma comparação entre a normal climatológica (1981-2010) e o período em que foram realizadas as coletas, podendo ser vista na figura 9.



**Figura 9.** Precipitação acumulada mensal da Normal Climatológica (1981-2020) e precipitação acumulada no período das coletas de chuva. Fonte: INMET, 2020.

De acordo com a normal climatológica, os mais altos índices pluviométricos mensais são observados nos meses de janeiro a abril e os menores nos meses

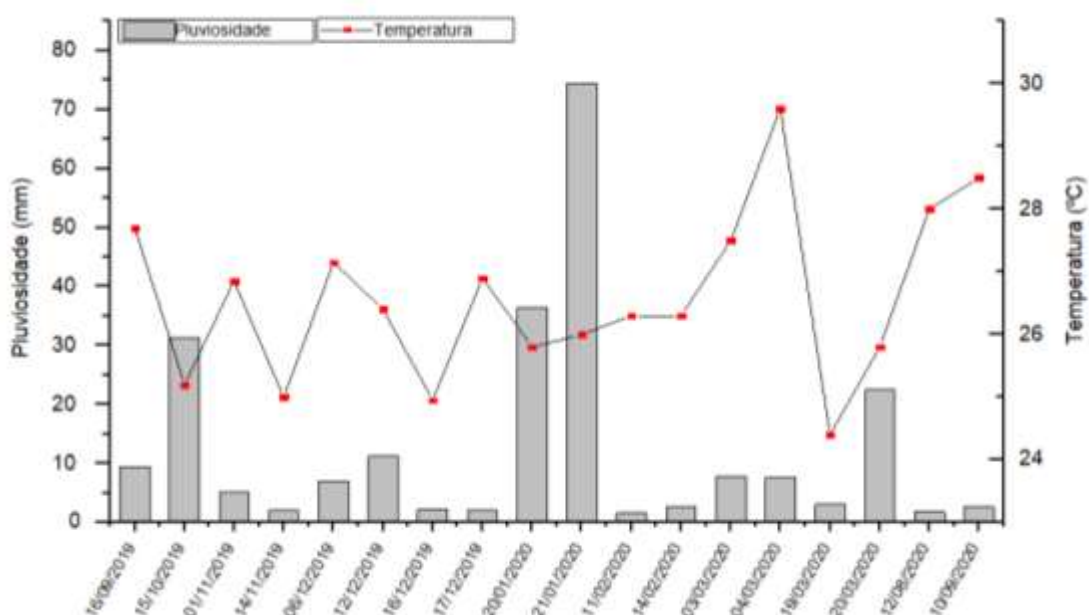
de junho a outubro, sendo que o mês de março (período chuvoso) apresenta os maiores valores e o mês de agosto (período mais seco) apresenta os menores valores.

Observa-se ainda que o período chuvoso em Manaus inicia a partir de dezembro e segue até maio. O mês de maio já apresenta maior quantidade de intervalos pluviais definidos como habituais, demonstrando uma transição para o período da seca. Entre de junho e outubro são meses que ocorrem menor quantidade de chuva, definidos como período seco. O mês de novembro foi definido como de transição, devido à presença na série histórica de intervalos de valores pluviais definidos como habituais.

Os dados de precipitação obtidos por meio do INMET durante período de coleta mostram que os meses de setembro e outubro ultrapassaram o valor de precipitação da normal climatológica, enquanto que novembro e dezembro apresentaram valores baixos de precipitação acumulada mensal.

Segundo Köppen-Geiger, o clima de Manaus é classificado em Am, caracterizado por clima equatorial úmido do tipo monções, visto que na maioria dos meses do ano, possui uma pluviosidade significativa, com média anual de 2145 mm e temperatura média de 27,4° C (CLIMATE-DATA, 2020). Os valores máximos de temperatura verificam-se em setembro, outubro e novembro e os mínimos em janeiro, fevereiro, março e abril (ROCHA; ROLIM, 1984).

Na Figura 10 estão apresentados os dados meteorológicos obtidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para os parâmetros temperatura média diária (°C), pluviosidade diária (mm) de cada coleta realizada para a cidade de Manaus no período de 16/09/2019 a 10/09/2020. As médias de temperatura variaram de 20,9 °C a 26,4 °C.



**Figura 10.** Dados meteorológicos para os parâmetros: temperatura média diária (°C), pluviosidade diária (mm) para cada dia de coleta na cidade de Manaus no período de 16/09/2019 a 10/09/2020. Fonte: próprio autor

## 5.2 Água da Chuva

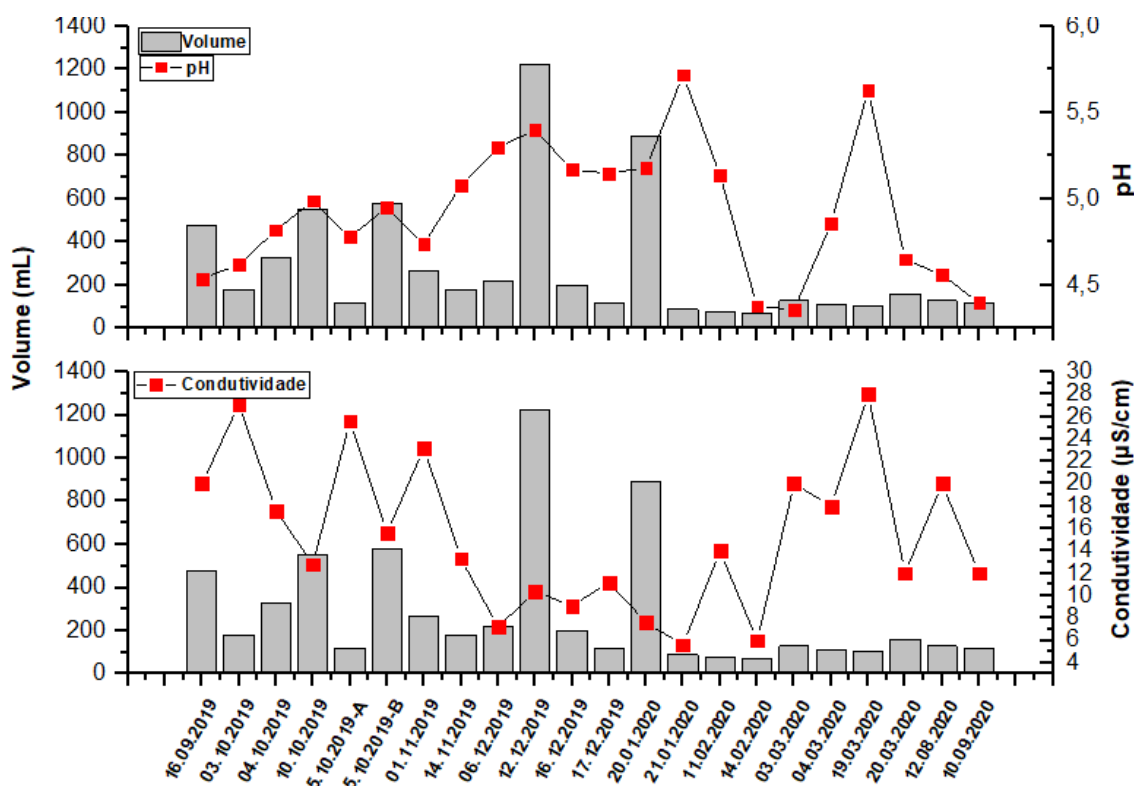
Os resultados apresentados nesse trabalho correspondem a 22 amostras de água de chuva coletadas entre setembro de 2019 a setembro de 2020 na Universidade Federal do Amazonas (UFAM), campus Manaus. Em todas as amostras do período de setembro de 2019 a fevereiro de 2020 foram determinadas condutividade, pH, concentrações dos ânions e do carbono orgânico dissolvido (COD) e metais. Nas amostras após esse período não foram realizadas análises de íons e COD.

A cromatografia de íons forneceu valores de concentrações abaixo do limite de quantificação para fosfato e fluoreto de 93,76% e 37% das amostras coletadas, respectivamente. Por esse motivo, fosfato não será analisado e discutido nesse trabalho.

Da mesma forma, alguns metais por meio da espectrometria de emissão atômica apresentaram valores abaixo do limite de quantificação para algumas amostras para metais, como Al, Cd, Fe, K, Li, Na, Pb, V, Zn e outros não foram possíveis detectar (As, Cr, Se) (anexo A).

- *pH e condutividade*

O potencial hidrogeniônico (pH) é o principal parâmetro para verificar o nível de acidez presente em amostras de chuva, assim como a utilização do condutímetro é o principal instrumento para determinação da condutividade. A figura 11 mostra os valores de pH e condutividade de cada amostra coletada.



**Figura 11.** Valores de volume, pH e condutividade das amostras de água de chuva coletadas na UFAM.

A maioria das amostras coletadas tiveram valores de pH menor do que o estipulado para amostras de chuvas naturais, pH 5,6, indicando a ocorrência de chuvas ácidas na região.

As amostras coletadas nos dias 21/01/2020 e 19/03/2020, são as únicas amostras com valor de pH superior ao estipulado a eventos naturais de chuvas, apresentando valor de 5,72 e 5,63. A condutividade da amostra 21/01/2020 é a menor encontrada em todas as amostras analisadas, valor de 5,60  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , podendo indicar pouca presença de íons que podem ter contribuído com acidez na chuva ou presença de sais básicos que contribuíram para aumento do valor de

pH. A amostra do dia 19/03/2020 apresentou elevada condutividade ( $28 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), podendo indicar que há sais básicos que fizeram com que houvesse um aumento do valor de pH.

O menor valor de pH encontrado nas amostras foi de 4,36, com uma condutividade de  $20 \mu\text{S cm}^{-1}$ , podendo ter como maiores contribuintes para esta acidez, o nitrato e sulfato, ambos indicativos de poluição atmosférica provenientes de queima de combustíveis fósseis.

Com os valores obtidos nas análises de pH e condutividade, foram realizados cálculos de média ponderada pelo volume (MPV), como pode ser verificado na tabela 7.

**Tabela 7.** Média aritmética, desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) de pH, condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) medidos em amostras de água da chuva na UFAM.

	Média $\pm$ DP	Mediana	Máximo	Mínimo	MPV
pH	4,93 $\pm$ 0,39	4,90	5,72	4,36	4,95
Condutividade	15,29 $\pm$ 6,78	13,65	28,0	5,60	13,57

Os valores de pH têm intervalo de precipitação individual de 4,36 a 5,72 com um média ponderada por volume de 4,95. Cerca de 59% das amostras de água da chuva tem pH  $<5,0$ , e 32% da precipitação total tem um valor de pH inferior a 5,60 e acima de 4,0, e 9% da precipitação tem pH acima de 5,60. Grande parte das amostras, cerca de 90,1%, possuem valores de pH inferiores a 5,60. Esta situação conseqüentemente, reflete um impacto significativo das atividades antrópicas na qualidade da água da chuva na área de estudo. As amostras com valores de pH acima de 5,6 podem sugerir uma quantidade de entradas de espécies alcalinas na precipitação na área de estudo.

A chuva neste estudo apresentou MPV de pH de 4,95, valor acima do encontrado por Honório (2010), de 4,1, em Manaus, indicando a influência de outros ácidos na sua composição, além do ácido carbônico. Pauliquevis *et al.* (2012) relataram um pH médio ponderado por volume de 4,90 na chuva ao longo de um período de 3,5 anos em um local remoto na Amazônia central, com a contribuição mais importante para a acidez sendo atribuída a ácidos orgânicos fracos. Segundo a pesquisa realizada pelo Green Ocean Amazon (GoAmazon), o

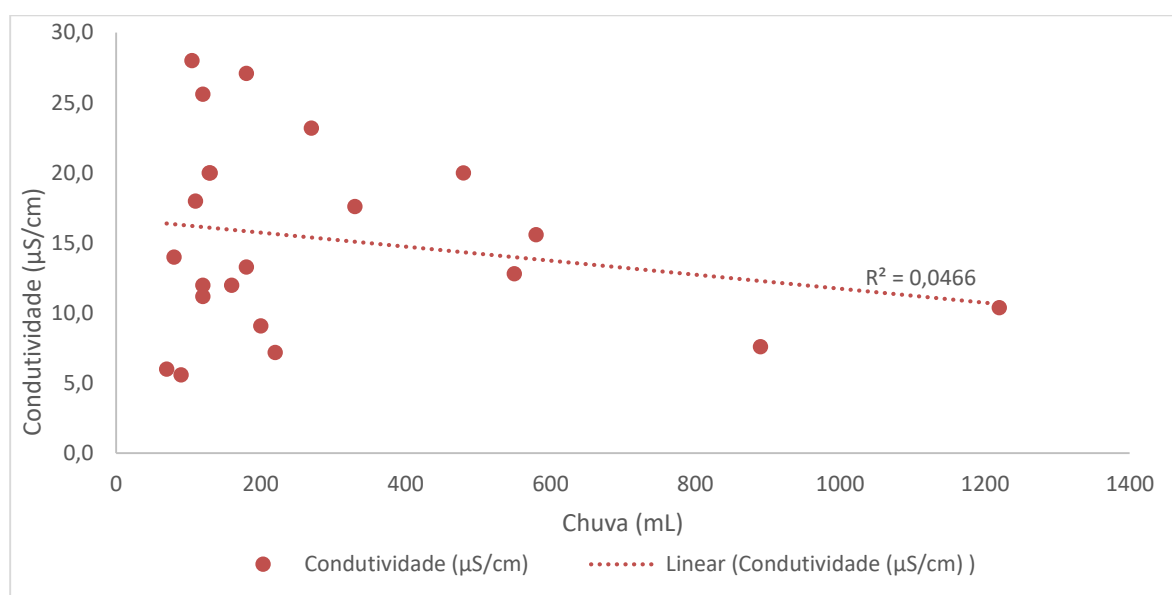


pH da chuva na região amazônica possui em média valor de 4,5, o que está em um valor próximo do encontrado nas amostras deste estudo.

Por meio disso, podemos dizer a chuva na região amazônica é naturalmente ácida com nível de acidez por volta de 4,5-5,0. Em análises de feitas desde 1966 mostraram valores médios de 4,6 de pH em água da chuva na região amazônica (HAINES; CLARK; CLARK, 1983).

Os valores de condutividade elétrica (CE) de amostras de chuva coletadas neste trabalho variaram de 5,60 a 13,65  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , com uma média ponderada por volume de 13,57  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Este valor de CE médio é inferior ao encontrado em um estudo realizado na UFAM, 17,4  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , por Honório (2010).

A CE de precipitação é atribuída principalmente aos componentes iônicos solúveis totais. Os baixos valores de condutividade refletem melhor qualidade ambiental atmosférica na área de estudo. Eles também podem indicar uma diluição preferível dos efeitos sobre a poluição atmosférica desda abundante precipitação. O gráfico de correlação entre CE da água da chuva e chuva é mostrado na figura 12. É possível ver que as amostras com alta condutividade possuem menor volume de chuva.



**Figura 12.** Relação da condutividade elétrica com o volume de chuva coletada neste trabalho.

O coeficiente de variação percentual obtido para os valores de pH é de

7,87%, demonstrando que os valores medidos não diferem significativamente da média calculada. Logo, grande parte da ocorrência de chuvas apresentou valores de pH em torno da média.

- *Íons solúveis*

Para determinação de íons, foi utilizada a cromatografia de íons (CI) e a ICP-AES. Após a obtenção das concentrações nas amostras, foi calculado o MPV, como pode ser verificado na tabela 8.

**Tabela 8.** Média aritmética, desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) de íons majoritários e COD (mg L<sup>-1</sup>) medidos em amostras de água da chuva coletadas na UFAM.

	Média ± DP	Mediana	Máximo	Mínimo	MPV
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,35 ± 0,99	0,94	4,49	0,43	1,18
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,25 ± 0,14	0,24	0,57	0,08	0,24
Cl <sup>-</sup>	0,71 ± 0,85	0,42	3,45	0,00	0,58
F <sup>-</sup>	0,06 ± 0,08	0,02	0,23	0,00	0,11
Ca <sup>2+</sup>	0,25 ± 0,19	0,19	0,86	0,09	0,22
K <sup>+</sup>	0,18 ± 0,22	0,08	0,75	0,001	0,20
Mg <sup>2+</sup>	0,01 ± 0,03	0,02	0,12	0,00	0,003
Na <sup>+</sup>	0,40 ± 0,60	0,10	2,12	0,00	0,38
COD	7,54 ± 7,66	4,88	29,19	1,53	6,91

Como pode ser visto na tabela 8, o nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) teve maior concentração na chuva, seguido por cloreto (Cl<sup>-</sup>) e sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Dessa forma, a sequência de íons na composição da chuva é NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>F<sup>-</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>. A contribuição relativa de cada ânion na acidez livre potencial (ALP) das amostras de água de chuva foi estimada através da equação 5:

$$ALP (\%) = \frac{[X]}{\sum \hat{A}nions} \text{ (equação 5)}$$

Onde [X] é a concentração MPV dos ânions multiplicada pelo número de átomos de hidrogênios ionizáveis,

$$\Sigma \text{ânions} = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{F}^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

A partir do ALP, foi possível determinar nitrato contribui cerca de 50,2% na acidez das amostras coletas, seguido do cloreto (24,7%), sulfato (20,4%), fluoreto (4,7%) (Tabela 9).

**Tabela 9.** Contribuição de ânions no potencial de acidez livre nas amostras de chuva na UFAM.

Espécie	ALP (%)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50,2
Cl <sup>-</sup>	24,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20,4
F <sup>-</sup>	4,7

Neste estudo, a diferença entre  $\Sigma$ cátions e  $\Sigma$ ânions e a relação são encontrados em 36,73 mg L<sup>-1</sup> e 13,51 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A deficiência de cátions observada é provavelmente a não determinação de alguns cátions importantes, como amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Para validar os resultados das análises de água de chuva foi utilizado o balanço iônico das concentrações dos íons: H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> que considera o produto das cargas pela concentração (mg L<sup>-1</sup>) de cada íon. O balanço iônico obtido pela equação 6 (SCOPEL *et al.*, 2005):

$$\text{BI} (\%) = [(\Sigma^+ - \Sigma^-) \cdot 100] / (\Sigma^+ + \Sigma^-) \text{ (equação 6)}$$

Onde, BI é balano iônico,  $\Sigma^+$  é somatório dos cátions e  $\Sigma^-$  somário dos ânions.

Das 16 amostras coletadas, 8 apresentaram mostraram um balanço iônico maior que 15% de acordo com o critério estipulado pelo protocolo da USEPA (United State Environmental Protection Agency) para as amostras com soma de íons maior que 100 µeq L<sup>-1</sup>. Valores mais altos que o estipulado podem indicar falta de íons importantes, principalmente os íons provenientes de ácidos orgânicos como acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), formiato (HCOO<sup>-</sup>) e sais que não foram

analisados. Esses compostos estão presentes na água da chuva de florestas tropicais úmidas com concentrações individuais médias na faixa de 3 a 15µeq L<sup>-1</sup> (MOSELLO *et al.*, 1996; WILLIAMS *et al.*, 1997; FREYDIER *et al.*, 2002).

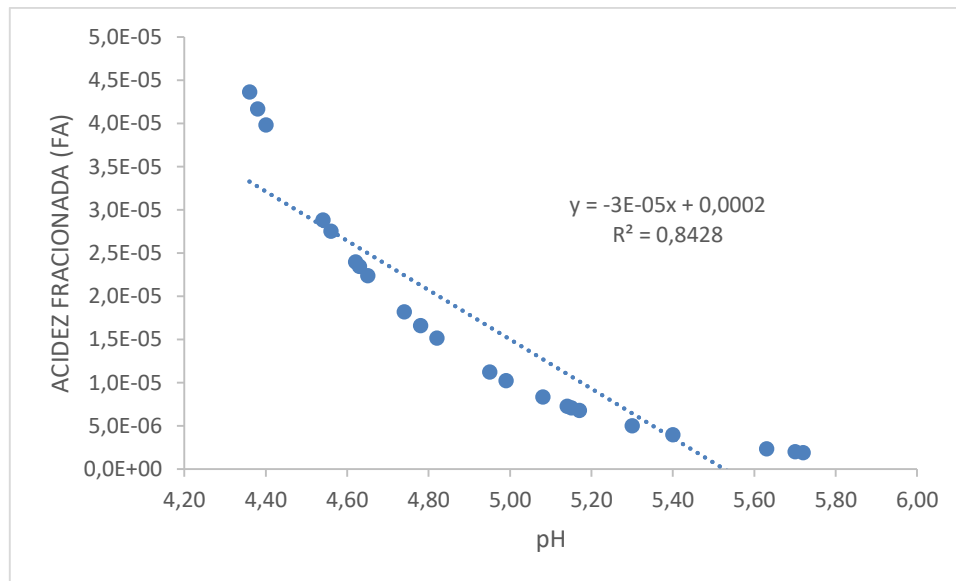
A acidez na precipitação depende das concentrações de íons formadores de ácido e das concentrações de espécies alcalinas neutralizando a acidez na água da chuva. O pH da água da chuva na área de estudo é 4,95, este valor médio de pH relativamente baixo é causado pela neutralização pobre em vez da abundância de ácidos em precipitação (KHWAJA; HUSAIN, 1990; AL-MOMANI *et al.*, 1998).

Com relação aos dois principais componentes ácidos em água da chuva NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> a capacidade da neutralização da acidez da chuva é calculada (equação 7) como fracionária acidez (FA) segundo Balasubramanian *et al.* (2001), ou seja,

$$FA = \frac{[H^+]}{([NO_3^-] + [Cl^-])} \text{ (equação 7)}$$

Se FA = 1, considera-se que a acidez da água da chuva gerada por Cl<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> não será neutralizada de forma alguma. O valor de FA na área de estudo é 0,27, indicando que cerca de 73% da acidez da água da chuva relativa à esses ácidos local foi neutralizada por constituintes alcalinos (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2001).

Os valores de FA versus valores de pH nas amostras de água da chuva foram plotados resultando na figura 13. Este gráfico mostra que os valores de FA têm uma correlação de função exponencial negativa com os valores de pH. Isso sugere que o pH é controlado pelos principais íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> na água da chuva.



**Figura 13.** Relação entre acidez fracionada (FA) e pH da chuva coletada neste trabalho.

A fim de compreender quais dos cátions contribuem para neutralização dos ácidos na chuva, e também a neutralização da precipitação por componentes crustais, calculou-se os Fatores de Neutralização (FN) pela seguinte equação (equação 8) (POSSANZINI *et al.*, 1988):

$$FN = \frac{[Xi]}{([NO_3^-] + [Cl^-])} \quad (\text{equação 8})$$

Onde: Xi é o componente químico de interesse.

Os valores de FN calculados para  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  na água da chuva da área de estudo foram 0,29, 0,26, 0,004, respectivamente. Os resultados revelam que  $Ca^{2+}$  e  $K^+$  são as substâncias de neutralização dominantes na água da chuva, enquanto a neutralização por componentes da crosta terrestre como  $Mg^{2+}$  pode ser desprezível.

O nitrato, por ser o ânion majoritário, apresentou concentração média (MPV) de  $1,18 \text{ mg L}^{-1}$  neste estudo, sendo um valor acima dos encontrados em estudos feitos na região tanto por Honório (2007), valor de  $0,76 \text{ mg L}^{-1}$ , como por Fernandes (2013), valor de  $0,40 \text{ mg L}^{-1}$ .

O nitrato em águas de chuva, de centros urbanos como Manaus, é

proveniente predominantemente da oxidação de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), emitidos pela queima de combustíveis fósseis usados na frota veicular. As elevadas temperaturas da combustão conduzem à oxidação do nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ) atmosférico, bem como o nitrogênio presente nos combustíveis formam  $\text{NO}$ , seguido de  $\text{NO}_2$ , e este é convertido em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (KHEZRI *et al.*, 2013; SLEZAKOVA *et al.*, 2011).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2018 houve um aumento significativo de veículos na cidade quando comparados com os anos anteriores. Sendo essa uma das possíveis justificativas para aumento da concentração de nitrato neste estudo comparados aos estudos anteriores na região.

Outra possível justificativa para o aumento de concentração de nitrato nesse estudo pode estar relacionada à direção dos ventos na maioria das datas de amostragem, que foram predominantemente da região sudeste da cidade (INMET, 2020), uma área onde há fluxo intenso de veículos pesados como carretas e caminhões, principalmente por estar próximo das principais avenidas do Distrito Industrial.

Além disso, os meses setembro e outubro de 2019 apresentaram concentrações elevadas de nitrato quando comparados aos outros meses amostrados. Esses meses finalizam o período seco e Trebs *et al.* (2006) afirma que esse aumento de nitrato é consequência da queima de biomassa durante a estação seca na região.

A fim de buscar relação entre as concentrações dos íons e os valores de pH e condutividade nas amostras coletadas, foi aplicada correlação de Pearson. Boas correlações (0,805,  $p=0,009$ ) entre sulfato e nitrato são observadas, o que pode ser atribuído à semelhança de seus comportamentos químicos na precipitação e na coemissão de seus precursores  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ . Correlação forte positiva foi verificada também entre nitrato e COD (0,941,  $p=0,014$ ), sugerindo que o aumento de nitrato pode ter vindo da queima de biomassa.

O sulfato apresentou média de concentração (MPV) de  $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ , valor de concentração abaixo de  $1,83 \text{ mg L}^{-1}$ , encontrada em Manaus por Honório (2007), e de  $0,80 \text{ mg L}^{-1}$  encontrado por Fernandes (2013).

A principal fonte de emissão de sulfato é a partir da queima de combustíveis fósseis e de biomassa e atividades industriais (MARTINS; ANDRADE, 2002; BRITO *et al.*, 2018). O enxofre é convertido em dióxido de enxofre gasoso ( $\text{SO}_2$ ) e devido principalmente à presença do radical hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ), é transformado em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na atmosfera (YE *et al.*, 2017; SLEZAKOVA *et al.*, 2001).

Por sulfato ser um subproduto mais presente na combustão de óleos pesados usados em indústrias, a razão em massa de  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  é utilizada para verificar a influência de fontes móveis ou estacionárias. Portanto, razões com valores acima de 1 demonstram prevalência de fontes móveis, enquanto valores menores implicam maior influência de fontes estacionárias (HUANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015; KHODER; HASSAN, 2008). Porém, neste estudo, a razão  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  apresentou valor de 6,01, o que sugere indícios que existe influência de fonte móvel na composição da chuva.

Neste estudo, as amostras que apresentaram maiores concentrações foram nos meses de setembro e outubro, que inclui fim do período seco e processo de transição, devido ao acúmulo na atmosfera.

O íon cloreto apresentou concentração média de 0,28  $\text{mg L}^{-1}$ . Em um trabalho realizado em Balbina por Pauliquevis *et al.* (2012), foi verificado que as fontes potenciais de cloreto são a contribuição marinha (aerossóis de sal marinho advectados do Atlântico como NaCl) e queima de biomassa (geralmente como KCl) durante a estação seca. O cloreto apresentou correlação positiva moderada com  $\text{Na}^+$  (0,688,  $p=0,04$ ) e correlação forte positivamente com  $\text{K}^+$  (0,860,  $p=0,003$ ).

A fim de identificar a origem desses elementos na água da chuva, foi utilizado o estudo dos Fatores de Enriquecimento (FE) (tabela 10). Este cálculo é baseado na proporção elementar encontrada entre os íons coletados na atmosfera ou na precipitação, em comparação com uma proporção semelhante para um material de referência. Os valores de FE podem implicar em informações sobre a fonte do elemento. Comumente, o Na é considerado o melhor elemento de referência para a água do mar, uma vez que se presume que seja de origem puramente marinha (KEENE *et al.*, 1986; KULSHRESTHA *et al.*, 1996, 2003).

Al e Ca são dois elementos litofílicos típicos e normalmente são usados como elementos de referência para a crosta continental, uma vez que suas composições no solo, única fonte natural de elementos litofílicos, dificilmente são alteradas. A fim de estimar as contribuições marinhas e terrestres para a água da chuva, os valores de FE para as composições da água da chuva foram calculados usando Ca como um elemento de referência para a origem continental (equação 9) e Na como um elemento de referência para a origem marinha (equação 10). Os dados de referência foram obtidos de Srikuszay (1993) e Mason (1971).

$$FE_{\text{crosta}} = [X]/[Ca]_{\text{água da chuva}}/[X]/[Ca]_{\text{crosta}} \quad (\text{equação 9})$$

$$FE_{\text{mar}} = [X]/[Na^+]_{\text{água da chuva}}/[X]/[Na^+]_{\text{mar}} \quad (\text{equação 10})$$

Onde,  $[X]/[Na^+]_{\text{água da chuva}}$  é a razão entre as concentrações X e Na na água da chuva e  $[X]/[Ca]_{\text{crosta}}$  é a razão entre X e Ca na crosta terrestre.  $[X]/[Na^+]_{\text{água da chuva}}$  é a razão entre as concentrações de íons X e Na<sup>+</sup> na água da chuva;  $[X]/[Na^+]_{\text{mar}}$  é a razão entre as concentrações de íons X e Na<sup>+</sup> na água do mar.

Os valores de FE estão dispostos na tabela a seguir:

**Tabela 10.** Tabela de valores de razão da chuva, razão do mar e crosta e fator de enriquecimento (FE) das amostras coletadas na UFAM.

	<b>Razão da chuva</b>	<b>Razão marinha</b>	<b>FE<sub>mar</sub></b>	<b>Razão da chuva</b>	<b>Razão crosta</b>	<b>FE<sub>crosta</sub></b>
Cl <sup>-</sup>	0,70	1,90	0,37	1,27	0,004	<b>355,38</b>
F <sup>-</sup>	0,28	0,0001	<b>2750</b>	1,27	0,017	<b>29,04</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,60	0,335	<b>2,27</b>	1,09	0,007	<b>152,31</b>
Ca <sup>2+</sup>	0,55	0,040	<b>13,75</b>	-	-	-
K <sup>+</sup>	0,50	0,038	<b>13,16</b>	0,91	0,713	1,27
Mg <sup>2+</sup>	0,01	0,13	0,06	0,01	0,576	0,02

Um valor de FE muito menor do que 1 ou muito maior do que 1 é considerado diluído ou enriquecido, respectivamente, em relação à fonte de



referência (KEENE et al., 1986). Todos os íons, com exceção do  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , apresentaram FE acima de 1 em relação a água do mar. Do mesmo modo, é verificado que a  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  apresentaram valores de razão acima do valor da razão marinha, sugerindo que além de aerossóis marinhos, existem outras contribuições nas águas de chuvas, podendo essa ser de origem antrópica ou do solo.

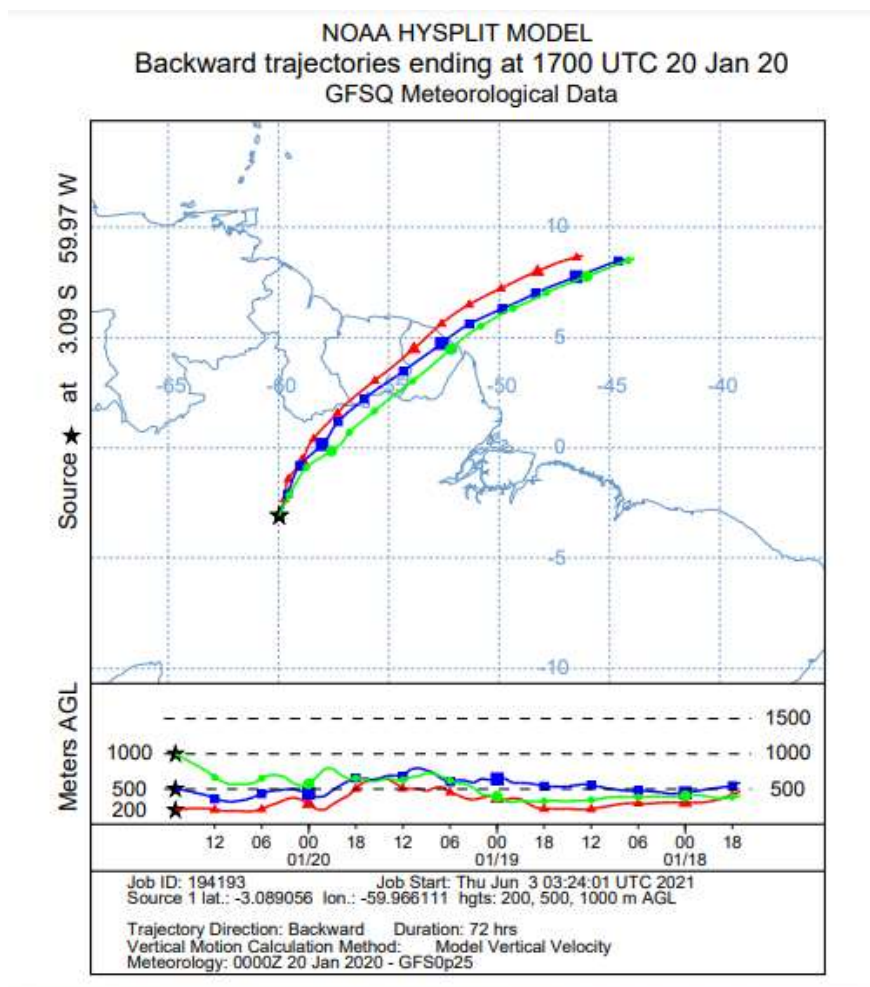
O  $\text{Cl}^-$  apresentou valor de  $\text{FE}_{\text{mar}}$  de 0,37, porém valor para  $\text{FE}_{\text{crosta}}$  de 355,38, sugerindo que maior parte desse íon se origina de fonte marinha.  $\text{Mg}^{2+}$  apresenta valores de FE menores que 1 tanto para mar, como para crosta, o que pode sugerir que  $\text{Mg}^{2+}$  é parcialmente de origem marinha, mas a contribuição da origem do solo também é considerável.

Os valores médios de  $\text{FE}_{\text{mar}}$  dos demais íons sugerem que a maior parte deles se originam de fonte terrestre. O íon  $\text{F}^-$  é amplamente enriquecido em relação à fonte de solo ( $\text{FE}=29$ ) e fonte marinha ( $\text{FE}=750$ ). Esses altos valores de FE indicam que a contribuição de  $\text{F}^-$  do solo e de fontes marinhas é quase desprezível, então  $\text{F}^-$  vem principalmente de fontes antropogênicas. Geralmente, a fonte marinha de  $\text{NO}_3^-$  é muito pequena. Portanto, as atividades antrópicas também são consideradas as principais fontes de nitrato (ZHANGA et al., 2007, 2012, KEENE et al., 1986)

O potássio ( $\text{K}^+$ ) apresenta  $\text{FE}_{\text{mar}}$  de 13,16 e  $\text{FE}_{\text{crosta}}$  de 1,27, praticamente, podendo sugerir que o  $\text{K}^+$  em grande parte, tem origem do solo (KEENE et al., 1986).

Utilizando a trajetória reversa é possível estimar a origem do ar de um determinado local em diferentes camadas de alturas verticais e diferentes períodos. Para as trajetórias reversas obtidas, o ponto final foi o local de coleta nas camadas de 200, 500 e 1000 metros de altura. Sendo utilizado os dados de satélite provenientes do modelo Hysplit do Air Resources Laboratory, administrado pela agência americana National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (NACIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2021). Ao observar nas três alturas investigadas (figura 14), verificou-se que as massas de ar foram provenientes predominantemente do mar, o que pode ter uma contribuição marinha desses íons, como por exemplo, a

amostra do dia 20/01/2020.



**Figura 14.** Trajetórias reversas para amostra do dia 20 de janeiro de 2020.

Fonte: (NACIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2020).

O ânion fluoreto apresentou MPV de concentração de  $0,11 \text{ mg L}^{-1}$  neste estudo, valor onze vezes acima do encontrado em Balbina por Paulivequis et al. (2012), que foi de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . O ânion fluoreto têm como principal fonte as atividades agrícolas e de produção de fertilizantes, além da emissão do solo, usinas a carvão, onde a emissão desse composto químico é típica (MIRLEAN *et al.*, 2002). Porém fluoreto teve uma correlação positivamente forte com COD ( $0,941$ ,  $p=0,0001$ ). Este fato e também os maiores valores de concentração obtidos nos meses do período seco podem indicar que fluoreto pode advir do material particulado (MP) ou provenientes do processo de combustão.

- *Carbono orgânico dissolvido (COD)*

Todas as amostras coletadas no período de setembro/2019 a fevereiro/2020 foram submetidas à análise de carbono orgânico dissolvido (COD). A concentração média foi de 6,91 mg L<sup>-1</sup>, valor acima do encontrado por Freitas (2019), 4,60 ± 0,69 mg L<sup>-1</sup>, em seu estudo realizado em Manaus e por Casiolato (2002) em seu estudo realizado em Rondônia, 4 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 11.** Médias ponderadas pelo volume de COD (mg L<sup>-1</sup>) obtidos em amostras de água da chuva na UFAM nos meses de setembro de 2019 a fevereiro de 2020.

<b>Mês/Ano</b>	<b>COD (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Setembro/2019	22,01
Outubro/2019	10,44
Novembro/2019	8,53
Dezembro/2019	3,52
Janeiro/2020	4,42
Fevereiro/2020	4,55

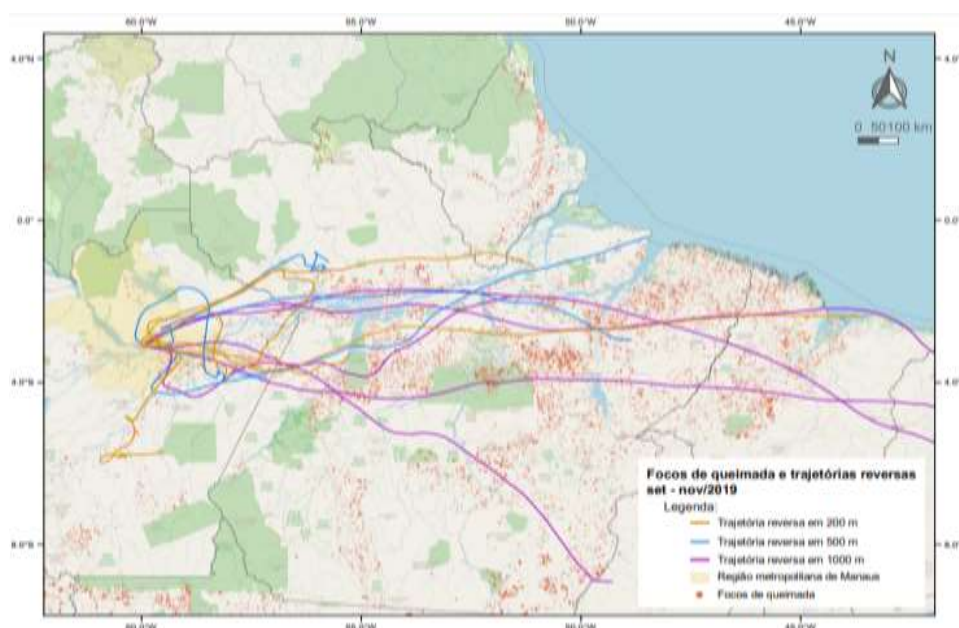
Os maiores valores de concentração foram encontrados nos meses de setembro e outubro, considerado período seco (tabela 11). A dissolução das partículas pela chuva eleva à concentração de elementos dissolvidos na água, logo, as concentrações do período de seca são maiores devido ao acúmulo de partículas (aerossóis) ricas em carbono que se encontram na atmosfera. Esses valores maiores de COD podem ser provenientes desse acúmulo de partículas no período seco ou ainda do transporte a longa distância da poeira do deserto, de intensas queimadas ou queima de biomassa e combustíveis fósseis (YAMASOE *et al.*, 2000; MONTEIRO *et al.*, 2015).

Historicamente, as grandes quantidades de focos de queimadas ocorrem nos meses de setembro e outubro, com diminuição gradual a partir de novembro (RIBEIRO *et al.*, 2018). As queimadas entre os meses de seca e transição produzem determinadas quantidades de aerossóis que ficam em suspensão e podem alcançar até 30.000 partículas por cm<sup>3</sup>, e no período chuvoso, a

quantidade reduz para 100 a 300 partículas por  $\text{cm}^3$ . Logo, em áreas urbanas ou lugares em que a queimada de biomassa é intensa é possível encontrar elevadas concentrações de COD na água da chuva (WILLIAMS *et al.*, 1997; LARA *et al.*, 2001; CAMPOS *et al.*, 2007).

No ano de 2019, a ocorrência de queimadas segundo IPAM (2019) totalizou 32.728 focos registrados, número cerca de 60% superior à média dos três anos anteriores para o mesmo período (média de ~20,4 mil focos de incêndios, variando entre ~15 e 25,5 mil).

Isso explica por que inicialmente as primeiras chuvas no período de transição as concentrações de COD são bem mais elevadas do que no período chuvoso (figura 15).



**Figura 15.** Trajetórias reversas e dados de queimadas para período de setembro a novembro de 2019.

Fonte: (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2020; NACIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2020).

Além disso, as emissões de queimadas podem estar alterando a concentração dos ácidos orgânicos na região, visto que emissões diretas de queima de biomassa são fontes de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular e alta polaridade, sendo estes os maiores constituintes do COD em água de chuva (FALKVOICH *et al.*, 2005).

A partir da concentração obtida de COD e quantidade de chuva no período,

foi possível estimar a participação da chuva como fornecedora de Carbono Orgânico para o local de estudo (tabela 11). Devido a alta concentração de COD, a participação da chuva é muito significativa no ciclo de carbono na região, fornecendo para a floresta 10,96 kg ha<sup>-1</sup>. Pode se verificar que mesmo com reduzida quantidade de chuva nos meses de setembro e outubro, existe uma elevada concentração de COD (Tabela 12), o que garante a esses dois meses uma participação mais expressiva no total de COD fornecido pela água da chuva.

**Tabela 12.** Chuva total e entrada total de Carbono (C) pela chuva por m<sup>2</sup>.

Mês/Ano	UFAM	
	Chuva total (mm)	Entrada de C (mg m <sup>-2</sup> )
Setembro/2019	160,40	3530,40
Outubro/2019	210,60	2199,40
Novembro/2019	142,80	1218,48
Dezembro/2019	154,40	543,33
Janeiro/2020	341,40	3409,99
Fevereiro/2020	429,600	1955,74
Total	1439,2	10957,36

### 5.3 Metais

Para determinação de metais, foi utilizado o ICP-AES. Após a obtenção das concentrações nas amostras, foi calculado o valor de MPV, como pode ser verificado na tabela 13.

**Tabela 13.** Média aritmética, desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) dos metais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) medidos em amostras de água da chuva na UFAM.

	Média $\pm$ DP	Mediana	Máximo	Mínimo	MPV
Al	4,10 $\pm$ 9,07	0	36,39	0	1,09
Ba	2,06 $\pm$ 1,87	1,46	7,03	0,18	1,26
Cd	1,54 $\pm$ 1,84	0,87	5,12	0	0,84
Cu	6,92 $\pm$ 3,64	6,58	14,84	0	7,74
Fe	5,25 $\pm$ 7,79	2,94	37,13	0	4,76
Li	0,33 $\pm$ 0,28	0,29	0,83	0	0,22
Ni	4,77 $\pm$ 5,98	2,84	25,69	0	2,99
P	25,82 $\pm$ 8,33	19,84	60,462	0	66,72
Pb	2,37 $\pm$ 8,33	0	39,53	0	1,36
V	0,02 $\pm$ 0,03	0	0,08	0	0,010
Zn	15,33 $\pm$ 39,08	2,64	189,15	0	3,77

Sobre a possibilidade de ocorrência de metais pesados na água da chuva, os mais comuns são o arsênio, o cádmio, o chumbo, o cromo, o bário, zinco, lítio e o selênio. A ocorrência mais comum desses metais na atmosfera é em zonas industriais, e urbanas com grande poluição, favorecendo a contaminação do ar e conseqüentemente da água de chuvas (OLIVEIRA, 2008).

Outro fato importante é que os metais cádmio, cobre e chumbo podem estar presentes em águas de chuva devido à solubilização de partículas atmosféricas contendo estes metais. Sendo provenientes das emissões veiculares em função do desgaste de diferentes componentes dos veículos, além do sistema de exaustão, devido à presença destas espécies tanto no álcool quanto no diesel (OZAKI, WATANABE; KUNO, 2004).

Dos metais quantificados neste estudo, obteve-se a seguinte ordem decrescente de concentração: P>Cu>Fe>Zn>Ni>Pb>Ba>Al>Cd>Li>V.

**Tabela 14.** Médias ponderadas pelo volume (MPV) dos metais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) medidos em amostras de água da chuva na UFAM.

	Al	Ba	Cd	Cu	Fe	Li	Ni	P	Pb	V	Zn
<b>Setembro</b>	0,0	3,87	0,0	6,23	8,69	0,0	1,72	19,14	0,002	0,07	0,0
<b>Outubro</b>	12,84	2,97	1,0	9,65	16,47	0,69	11,74	49,92	8,31	0,03	66,75
<b>Novembro</b>	0,0	0,76	0,0	4,49	1,63	0,28	0,83	9,23	0,0	0,0	0,0
<b>Dezembro</b>	0,0	1,24	1,46	11,77	0,26	1,05	4,87	50,23	1,66	0,0	0,37
<b>Janeiro</b>	0,0	2,61	2,47	13,88	2,69	0,47	4,48	49,85	0,15	0,0	6,58
<b>Fevereiro</b>	0,83	0,70	0,01	3,34	1,42	0,26	0,43	4,84	0,03	0,0	0,0
<b>Março</b>	0,72	1,29	2,16	2,75	2,59	0,18	1,91	21,29	0,0	0,01	15,61
<b>Agosto</b>	0,06	1,71	5,45	4,71	5,95	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	18,66
<b>Setembro</b>	0,0	1,51	2,90	4,28	3,83	0,0	0,0	0,0	0,0	0,06	14,66

Ao verificar a concentração mensal desses elementos traços (tabela 14), é nótório que grande parte dos metais tem alta concentração nos meses de seca, principalmente de Al, P e Zn, corroborando com trabalho realizado por Honório (2010). Grande parte dos metais vão diminuindo as concentrações de acordo com o aumento da quantidade de chuvas. Nos meses chuvosos, somente Cu e P tiveram maiores concentrações.

A fim de verificar as fontes desses elementos na água da chuva, foi feito o cálculo de Fatores de Enriquecimento (FE) (tabela 15).

**Tabela 15.** Tabela de valores de razão da chuva, da crosta e fator de enriquecimento (FE) das amostras coletadas na UFAM.

	Razão da chuva	Razão crosta	FE <sub>crosta</sub>
Al	0,01	2,24	0,003
Ba	0,01	0,012	0,72
Cd	0,01	0,000001	<b>1416,29</b>
Cu	0,03	0,002	<b>20,36</b>
Fe	0,02	1,38	0,02
Li	0,01	0,0055	<b>2,70</b>
Ni	0,01	0,002	<b>6,35</b>
P	0,10	0,029	<b>3,57</b>

Pb	0,005	0,00036	<b>14,31</b>
V	0,0001	0,004	0,03
Zn	0,03	0,002	<b>17,44</b>

É verificado que Al, Ba, Fe e V apresentam FE abaixo de 1. Cd apresenta um alto enriquecimento (FE=1416,29) sugerindo que além de aerossóis provenientes do solo, existem outras contribuições nas águas de chuvas, sendo essas possivelmente antrópicas. Ba apresentou um FE próximo de 1 (FE=0,72), podendo sugerir que a contruição do solo é considerável.

A análise de componentes principais foi aplicada (tabela 16), buscando mais informações sobre as possíveis fontes desses elementos. A primeira componente possui alta carga de condutividade, níquel, nitrato, magnésio, zinco e bário, explicando 26,23% dos dados. Zinco é um dos indicadores de poluição urbana, assim como nitrato, principalmente de automóveis e atividades industriais (ZUNCKEL et al., 2003). O Magnésio pode ter fontes de íons mistas na precipitação porque o  $Mg^{2+}$  vem principalmente de fontes marinhas e do solo.

A segunda componente tem grandes cargas de sódio, potássio, cloreto e COD sugerindo a influência do transporte de longa distância de spray marinho e fontes mistas, principalmente da queima de biomassa, visto que apresentou correlação com COD. Essa componente explica 17,55% dos dados.

A terceira componente possui carga significativa de cálcio, lítio, chumbo, zinco e ferro, explicando 11,85% dos dados. Comumente, a fonte primária de  $Ca^{2+}$  e  $K^+$  provavelmente deriva da origem da crosta terrestre em termos de poeira do solo e da estrada. Ferro normalmente sua fonte é de origem natural do solo, emissão veicular e queima de biomassa. Chumbo, zinco podem sugerir poluição urbana, sendo essas atividades industriais e fontes de tráfegos (KHAN, 2016, ZÍKOVA, 2016).

A quarta componente possui carga significativa sulfato, pH e fósforo, explicando 9,61% dos dados. O sulfato nos grandes casos apresentar sinais de poluição provenientes de atividades antrópicas, porém, existe uma parcela de fontes naturais, principalmente de florestas. Por apresentar correlação com fósforo, pode sugerir que sulfato e fósforo tem as mesmas fontes de origem natural biogênica (SANTANNA, 2016; JARDINE et al., 2014).



**Tabela 16.** Análise de componente principal de composição da chuva coletada neste trabalho.

Variância	Loadings, Componente Principal						
	1	2	3	4	5	6	7
Ba	<b>0,32845</b>	-0,20794	-0,17022	-0,012	0,02344	-0,05871	0,19022
Ca	0,22893	0,16363	<b>0,35626</b>	0,29105	0,13903	-0,10303	-0,03116
Cd	-0,0198	0,142	-0,1804	0,10762	0,25643	-0,14959	-0,06483
Cu	0,18325	0,15046	-0,02472	-0,08815	-0,28461	-0,26702	<b>0,52217</b>
Fe	0,22981	0,18347	0,00027	-0,418	0,09508	0,23336	-0,251
K	0,03534	<b>0,4221</b>	-0,12828	-0,23365	-0,21722	0,08087	-0,15071
Li	-0,0347	-0,03665	<b>0,33105</b>	0,23072	<b>0,50008</b>	-0,09729	0,10467
Mg	<b>0,25751</b>	0,28987	0,06428	-0,03719	-0,0172	-0,11304	-0,26246
Na	0,2367	<b>0,3515</b>	0,21953	0,03547	0,05781	-0,00769	-0,12127
Ni	<b>0,36804</b>	0,01253	0,01348	0,12277	0,23777	0,00937	-0,0056
P	-0,0629	0,24395	-0,05889	<b>-0,3522</b>	<b>0,38984</b>	0,10465	<b>0,30363</b>
Pb	0,17179	-0,17276	<b>-0,48172</b>	0,21454	0,02995	-0,0122	-0,13598
Zn	<b>0,30869</b>	0,07741	<b>-0,31975</b>	-0,05318	0,24543	0,12021	0,08408
F <sup>-</sup>	0,24206	-0,17921	<b>0,39571</b>	0,03689	-0,0913	0,1667	0,04413
Cl <sup>-</sup>	0,08026	<b>0,30249</b>	0,0783	0,19214	<b>-0,41667</b>	-0,2633	0,06936
NO <sup>3-</sup>	<b>0,33105</b>	-0,19217	-0,15383	0,03445	-0,05438	-0,18815	0,17777
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,1059	0,02203	-0,12598	<b>0,40642</b>	-0,14662	<b>0,49058</b>	-0,23644
COD	0,04284	<b>-0,29775</b>	0,27993	-0,25902	-0,18312	0,28523	0,000992
pH	-0,1850	0,26081	-0,08957	<b>0,36595</b>	-0,03295	0,18714	0,13203
Condutividade	<b>0,35951</b>	-0,18741	0,07438	-0,08342	-0,09697	-0,05383	-0,14852
Pluviosidade	0,11293	0,13454	0,02155	0,10007	-0,05781	<b>0,53932</b>	<b>0,50416</b>
<b>Eigenvalue</b>	5,50	3,68	2,48	2,02	1,95	1,49	1,36
<b>Variância (%)</b>	26,23	17,55	11,85	9,61	9,31	7,12	6,46
<b>Cumulativa (%)</b>	26,23	43,77	55,62	65,24	74,54	81,66	88,12

## 5.4 Deposição Úmida (DU)

As taxas de deposição úmida mensal dos íons, COD e metais desse estudo foram obtidas para todas as amostras do período de setembro de 2019 a setembro de 2020 (tabela 17).

**Tabela 17.** Taxa de deposição úmida para COD, íons e metais (mg m<sup>-2</sup> mês).

	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	AGO	SET
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>3,11</b>	<b>13,80</b>	2,37	<b>7,29</b>	<b>6,18</b>	2,75	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,57	<b>2,73</b>	1,0	<b>1,16</b>	1,12	0,22	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	0,47	<b>3,37</b>	1,03	2,15	<b>7,69</b>	<b>5,46</b>	-	-	-
F <sup>-</sup>	0,31	<b>0,84</b>	0,21	0,19	0,20	0,19	-	-	-
Ca <sup>2+</sup>	<b>0,87</b>	<b>3,83</b>	0,23	<b>1,69</b>	<b>1,16</b>	193,55	0,38	0,18	0,13
K <sup>+</sup>	0,17	<b>2,74</b>	0,11	0,49	<b>1,80</b>	<b>7,60</b>	0,12	0,029	0,054
Mg <sup>2+</sup>	0,004	<b>0,20</b>	0,004	0,00	0,00	0,003	0,011	0,002	0,005
Na <sup>+</sup>	0,065	<b>5,97</b>	0,063	0,24	<b>3,20</b>	0,31	0,22	0,00	0,00
COD	<b>50,12</b>	<b>87,19</b>	18,22	<b>29,38</b>	<b>29,44</b>	12,74	-	-	-
Al	0,0	<b>0,029</b>	0,0	0,0	0,0	0,002	0,002	0,0004	0,0
Ba	0,008	<b>0,025</b>	0,0017	0,01	0,012	0,001	0,003	0,0	0,008
Cd	0,0	<b>0,008</b>	0,0	0,012	0,011	0,00003	0,005	0,003	0,0
Cu	0,014	<b>0,08</b>	0,009	<b>0,098</b>	<b>0,064</b>	0,009	0,006	0,002	0,014
Fe	<b>0,02</b>	<b>0,037</b>	0,004	0,003	0,012	0,004	0,006	0,003	0,02
Li	0,0	<b>0,006</b>	0,0006	0,008	0,002	0,0007	0,0004	0,0	0,0
Ni	0,004	<b>0,098</b>	0,002	<b>0,041</b>	<b>0,020</b>	0,001	0,005	0,0	0,004
P	<b>0,044</b>	<b>0,041</b>	0,02	<b>0,049</b>	<b>0,021</b>	<b>0,013</b>	<b>0,051</b>	0,0	0,044
Pb	0,0	<b>0,069</b>	0,0	0,014	0,0007	0,00007	0,0	0,0	0,0
V	0,0004	<b>0,0003</b>	0,00001	0,0	0,0	0,0	0,00002	0,00002	0,0002
Zn	0,0	<b>0,057</b>	0,0	0,003	<b>0,030</b>	0,0	<b>0,037</b>	0,011	0,0

No mês de setembro foram observadas elevadas deposições de cálcio, COD e fósforo. A relação entre COD e cálcio, pode estar relacionada com solo, visto que o carbono orgânico dissolvido tem a capacidade de complexação de íons presentes na solução dos solos, podendo mobilizar o cálcio em profundidade do solo. Além do mais, na Amazônia central, a maior produção de liteira fina se dá no período menos chuvoso. As folhas, que representam 70% do total da liteira, são de rápida decomposição. A liteira fina produzida cada ano (8,25 t. ha<sup>-1</sup>),

proporciona uma entrada de 3880 kg de carbono, 151 kg de nitrogênio, 3 kg de fósforo, 16 kg de enxofre, 15 kg de potássio, 37 kg de cálcio, 14 kg de magnésio e 9 kg de sódio, para o solo de uma floresta (CASSIOLATO, 2001; MEDA, 2002; LUCAS *et al.*, 1993).

O mês de outubro apresentou maior deposição para metais, íons e COD, sendo este mês do período seco que teve uma maior quantidade de chuva, quando comparado a setembro. Isso pode ser justificado devido ao processo de acumulação desses elementos na atmosfera devido à menor quantidade de chuvas em setembro, tendo a sofrer maiores deposições nas primeiras chuvas de outubro.

Em dezembro e janeiro obtiveram-se maiores deposições de nitrato, sulfato, cloreto, COD, cálcio, cádmio, cobre, chumbo, potássio, sódio, fósforo e zinco. Nesses meses tivemos contribuição marinha, como cloreto, mas também contribuição crustal, como potássio e contribuição de fontes antropogênicas, como zinco, chumbo.

As diferenças sazonais nos fluxos de deposição úmida são aparentes para todos os componentes. As maiores deposições são observadas no período seco devido menor quantidade de chuva e o acúmulo desses elementos na atmosfera.

As menores deposições ocorreram nos meses novembro, dezembro, janeiro e fevereiro. Esses meses que fazem parte do período chuvoso tendem a ter concentrações menores, devido à diluição pela remoção frequente por *rainout/washout*.

Embora as concentrações COD, íons e metais sejam mais altas nos períodos secos, os fluxos de deposição úmida das principais espécies são geralmente as mais baixas por causa da precipitação relativamente baixa.

Ao verificar os valores de taxa de deposição úmida dos meses na tabela 17, é visto que para nitrato, o período seco apresentou uma taxa relativamente alta, porém no período chuvoso (dezembro, janeiro e fevereiro) foram os meses que tiveram maior aporte desse ânion, o mesmo ocorreu com sulfato.

A deposição de compostos nitrogenados não apresenta uma relação com a precipitação um mesmo padrão da precipitação, ou seja, a deposição está diretamente correlacionada com as emissões de queimadas e queima de

combustíveis. As emissões de queimadas não só estão aumentando a deposição em regiões impactadas do Amazônia, mas ainda sim,  $\text{NO}_3^-$  continua sendo a forma predominante na deposição de compostos nitrogenados em áreas mais preservadas da Amazônia (ARTAXO *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2006; KRUSCHE *et al.*, 2002).

O ânion cloreto, com origem natural e antrópica nesse estudo, teve a segunda maior taxa de deposição. Os meses com maior pluviosidade mensal (outubro, janeiro e fevereiro), contribuíram com grande taxa de deposição de cloreto em relação aos outros meses. Este fato corrobora a discussão no tópico anterior sobre a correlação positiva entre pluviosidade e cloreto.

O ânion fluoreto apresentou as menores taxas de deposições mensais (tabela 16). Contudo, as maiores taxas de DU de  $\text{F}^-$  foram verificadas nos meses de setembro e outubro, denominado período seco.

Concentrações elevadas de  $\text{F}^-$  na atmosfera podem causar impactos nas florestas devido à grande toxicidade do HF, a principal forma de  $\text{F}^-$  na fase aquosa da atmosfera (SMITH; HODGE, 1979; PRADO FILHO, 1993; OLIVA *et al.*, 1997). Os efeitos do flúor nas plantas incluem cloroses, necroses, redução no crescimento e remoção da cera epicuticular, entre outros. A concentração de flúor na precipitação atmosférica varia de  $1.000 \mu\text{g L}^{-1}$ , podendo chegar a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em áreas industriais.

Neste trabalho, o valor de concentração de  $\text{F}^-$  encontrado foi de  $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ , não ultrapassando a quantidade que normalmente é encontrada atmosféricamente. Contudo, a quantidade de flúor acumulada pelas plantas e a gravidade dos danos provocados por esse poluente dependem, dentre outros fatores, da suscetibilidade geneticamente determinada, de fatores climáticos e edáficos, da interação entre poluentes, da concentração na atmosfera e tempo de exposição e do estágio de desenvolvimento da planta (TRESHOW; ANDERSON, 1991).

Buscando fazer uma avaliação da deposição de poluentes pela chuva na área verde em estudo, fez-se uma projeção da taxa de DU para toda a área do Senador Arthur Virgílio Filho (CAVF) (tabela 18).

**Tabela 18.** Taxa de deposição úmida (D.U.) média de ânions, COD ( $\text{mg m}^{-2}$ ), cátions e metais ( $\mu\text{g}$

m<sup>2</sup>) do MPV das amostras e taxa de deposição úmida (D. U. campus) expandida para área total do CAVF de ânions, COD cátions e metais (kg m<sup>-2</sup>).

	D. U.	D.U (campus)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	212,51	39,64
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	44,03	7,58
Cl <sup>-</sup>	135,93	22,52
F <sup>-</sup>	12,59	2,01
Ca <sup>2+</sup>	958,9	6,42
K <sup>+</sup>	1455,3	9,75
Mg <sup>2+</sup>	25,10	0,16
Na <sup>+</sup>	1118,5	7,49
COD	135,93	253,59
Al	3,70	0,025
Ba	7,07	0,05
Cd	4,69	0,03
Cu	32,04	0,21
Fe	1455,3	0,14
Li	2,06	0,014
Ni	19,00	0,013
P	26,71	0,18
Pb	9,34	0,06
V	0,06	0,0004
Zn	16,46	0,11

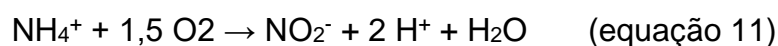
Dentre os íons, os que apresentaram as maiores taxas de deposição médias foram nitrato e cloreto, seguido de sulfato. Sendo valores 14 vezes maior que encontrado por Pauliquevis *et al.* (2012) em sua pesquisa Balbina, apresentando deposição úmida de 0,41 mg m<sup>-2</sup> para nitrato, 0,16 mg m<sup>-2</sup> para sulfato, 0,21 mg m<sup>-2</sup> para cloreto.

O fluxo de deposição úmida de nitrato é uma preocupação. Embora este seja uma importante fonte de nutrientes nos ecossistemas, dependendo da sua concentração na atmosfera e consequente deposição, podem contribuir para poluição e eutrofização do ambiente (PHOENIX *et al.*, 2006; BOBBINK *et al.*, 2010; PORTER *et al.*, 2012).

A acidificação do solo decorrente da nitrificação pode provocar perda de cátions alcalinos e alcalinos terrosos (K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>), nutrientes essenciais à biota terrestre do solo, por substituição por íons H<sup>+</sup>. Outros efeitos no solo são a

redução da capacidade de tamponamento do sistema e o aumento da mobilidade do alumínio na forma tóxica ( $Al^{3+}$ ), comprometendo o desenvolvimento das raízes finas e micorrizas e a diminuição da absorção de nutrientes (BOBBINK *et al.*, 2010).

A deposição atmosférica do nitrogênio afeta os ecossistemas pela saturação de nitrogênio, como por exemplo, a entrada de nitrogênio superior à demanda requerida pela biota. Além disso, é um agente acidificante no processo de oxidação do íon amônio ( $NH_4^+$ ) por bactérias nitrificantes conforme a equação 11: (LOVETT, 2013; TIAN *et al.*, 2016).



O aumento da disponibilidade de nitrogênio pode favorecer o aumento da população de espécies invasoras em detrimento das espécies nativas, que normalmente são adaptadas às condições de baixa disponibilidade de nitrogênio. As briófitas epifíticas (musgos) são organismos muito sensíveis à poluição atmosférica e apresentam alterações na composição da comunidade, no crescimento e nas funções fisiológicas em resposta ao aumento da deposição de nitrogênio (BOBBINK *et al.*, 2010; MITCHELL *et al.*, 2004).

Em um trabalho sobre deposição realizado na região amazônica, Artaxo *et al.* (2006), verificou que as maiores deposições foram de cloreto, nitrato, sulfato e ácidos orgânicos, o que corrobora em parte com presente trabalho.

Ao extrapolar o valor de deposição para o campus da UFAM, com base na área de 6,7 milhões de quilômetros quadrados estipulada pelo decreto Nº 4.515 de 26 de julho de 2019 (MANAUS, 2019). Teremos os seguintes valores de deposição em  $kg\ m^{-2}$ , visto na tabela 18.

Tanto o COD, como os íons e metais analisados podem influenciar no aumento nas concentrações de ácidos no processo de deposição, sendo COD contribuir no aumento de concentrações orgânicos, podendo gerar graves consequências para os ecossistemas.

Considerando que grande parte dos solos tropicais são altamente intemperizados, ou seja, relativamente pobres em nutrientes, estes podem ser afetados pela deposição ácida. Sendo assim, é necessário um melhor

conhecimento sobre a acidez e composição da precipitação e dos aerossóis sobre a Amazônia e dos efeitos destes contaminantes neste ecossistema tropical (TREBS *et al.*, 2005).

Alguns distúrbios fisiológicos e bioquímicos são frequentemente associados ao aumento dos teores de Cu e Zn em solos e nas plantas (CAMBROLLÉ *et al.*, 2012; MATEOS-NARANJO *et al.*, 2013; TIECHER *et al.*, 2016). A alta concentração de Cu na planta pode inibir o seu crescimento por interferência em processos celulares importantes, como a estrutura da cromatina, a síntese de proteínas e a atividade de enzimas nos processos de fotossíntese e respiração (YRUELA, 2005; GRATÃO *et al.*, 2005).

No caso do Zn, o aumento da sua concentração na planta pode reduzir a eficiência fotossintética pela inibição da biossíntese de clorofila e diminuição da assimilação de carbono (CHEN *et al.*, 2008; DHIR *et al.*, 2008). A toxicidade de Zn pode afetar negativamente a cadeia de transporte de elétrons (MAGALHÃES *et al.*, 2004), além da absorção e translocação de nutrientes (JIANG; WANG, 2008; WANG *et al.*, 2009).

Além disso, já foi verificado em estudos que as deposições secas afetam na troca gasosa que acontece nas folhas das plantas. Devido isso, é importante de se estudar deposição úmida nas florestas, principalmente, na Amazônia.

## 6. CONCLUSÃO

Os estudos sobre deposição atmosférica realizados em Manaus e seus impactos na floresta são raros. Contudo, os resultados encontrados neste trabalho mostram os impactos de atividades antrópicas e os principais poluentes que podem ser depositados na região.

A composição iônica da chuva apresentou a seguinte sequência:  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ . Além disso, foi possível verificar a influência da sazonalidade na composição chuva e deposição dos íons e COD, onde as maiores taxas de deposição foram no período seco, enquanto que no período chuvoso, apresentou uma concentração elevada de cloreto, podendo ser proveniente da queima de biomassa e contribuição marinha.

A maior taxa de deposição foi do íon nitrato, que é um possível indicador de poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis. Se a concentração desse poluente aumentar, os impactos na floresta serão nos solos, aumentando o teor de compostos nitrogenados, na vegetação.

Os níveis de metais na água da chuva apresentaram seguinte sequência  $\text{P} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Al} > \text{Cd} > \text{Li} > \text{V}$ . Onde a maior concentração foi de fosforo podendo ter origem natural, proveniente das plantas.

O presente estudo buscou gerar informações que contribuam com o entendimento da química da atmosfera e, indiretamente, da qualidade do ar na cidade de Manaus. Espera-se que as respostas obtidas nesta pesquisa contribuam para a divulgação e o estudo contínuo quanto aos prejuízos sociais e ambientais que a deposição ácida pode causar na região, principalmente em áreas protegidas como a floresta do campus.



## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**, Rio de Janeiro, Junho 1987.

ALCOLEA, A. *et al.* An assessment of the influence of sulfidic mine wastes on rainwater quality in asemiarid climate (SE Spain). **Atmospheric Environmental**, v. 107, p. 110-123, 2015.

ALLEN, A. G. E. A. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 87-97, 2010.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. [S.l.]: Chapman and Hall, 1997.

AMODIO, M. *et al.* Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. **Advances in Meteorology**, 2014.

ANDREAE, M. O. Correlation between cloud condensation nuclei concentration and aerosol optical thickness in remote and polluted regions. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 9, p. 543–556, 2009.

ANDREAE, M. O. *et al.* Formic and Acetic acid over the central Amazon region, Brazil: 1. Dry season. **J. Geophys. Res.**, v. 93, p. 1616-1624, 1988.

ANDREAE, M. O.; CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. **Science**, v. 276, p. 1.052-1.058, 1998.

APHA, A. P. H. A. **Standar Methods for the Examination of Water and Wastwater**. 22. ed. Washington: [s.n.], 2012.

ARTAXO, P. *et al.* Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. D20, p. 8.081–8.095, 2002.

ARTAXO, P. *et al.* EFEITOS CLIMÁTICOS DE PARTÍCULAS DE AEROSSÓIS BIOGÊNICOS E EMITIDOS EM QUEIMADAS NA AMAZÔNIA. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 21, n. 3a, p. 168-189, 2006.

AYDIN, I.; *et al.* Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazidag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical Journal**, v. 96, p. 247-251, 2010.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. s/l: W. H. Freeman, 2011.

BERNER, E. K.; BERNER, R. A. R. Global water cycle, geochemistry and environmental, New Jersey, 1987.

BOBBINK, R. *et al.* Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity effects of terrestrial ecosystems: a synthesis. **Ecological Applications**, v. 20, p. 30-59, 2010.

BRAGA, A. L. F.; ZANOBETTI, A.; SCHWARTZ, J. The effect of weather on respiratory and cardiovascular deaths in 12 U.S. cities. **Environmental Health Perspectives**, Carolina do Norte, v. 110, p. 859-863, 2002.

BRASIL. Resolução CONAMA n.491, de 19 de novembro de 2018, 19 novembro 2018. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=21/11/2018&jornal=515&pagina=155&totalArquivos=178>>. Acesso em: 24 julho 2020.

BRITO, G. F. S.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V. O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, 2018.

BURNS, D. A. E. A. Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances. **Atmospheric Environment**, v. 146, p. 1-4, 2016.

CAFREY, P. F.; *et al.* Determination of size dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic elemental tracers, v. 32, p. 1615-1622, 1998.

CAMPOS, M. L. A. M. *et al.* Dissolved organic carbon in rainwater: Glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8924-8931, 2007.

CAVALCANTE, K. V. *et al.* Gestão Ambiental: Zoneamento Ambiental do Campus da UFAM. **Anais V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, 2014.

CERQUEIRA, M. R. F. Avaliação da concentração de metais pesados (Zn, Cd, Pb e Cu) em água de chuva visando sua aplicação como fonte alternativa de água potável na cidade de Juiz de Fora/MG. **Dissertação de mestrado** (mestrado em química). Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2012.

CHEN, J. C. *et al.* Ambient air pollution and neurotoxicity on brain structure: Evidence from women's health initiative memory study. **Annals of Neurology**, 2015.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, Sp: Editora Unicamp, 2006.

DE SOUZA, P. A.; DE MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.

DESHMUKH, D. K.; DEB, M. K.; MKOMA, S. L. Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 6, p. 259–276, 2013.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. USEPA. MARTIN, T. D.;

CREED, J. T.; BROCKHOFF, C. A.. **Method 200.2** (Sample Preparation Procedure for Spectrochemical Determination of Total Recoverable Elements), Revision 2.8, United States, 1994.

FALKVOICH, A. H. *et al.* Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 4, p. 6.867–6.907, 2005.

FERNANDES, K. S. **Estudo das propriedades químicas da água de chuva coletada na UFAM em Manaus**. Relatório final de iniciação científica. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013.

FIGUEREDO, D. V. Influence of Calcareous Soil Particulates on Acid Rain: Belo Horizonte Metropolitan Region, Brazil. **Ambio** 28(6), pp. 514-8, 1999.

FONARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **Rev USP**, v. 70, p. 78-87, 2006.

FONTENELLE, A. P. G. Avaliação dos processos de deposição dos metais cádmio, chumbo e cobre por águas de chuva e material particulado. **Dissertação de mestrado** (mestrado em meteorologia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839–844, 2009.

FOWLER, D.; CAPE, J. N.; LEITH, I. D.; PATERSON, I. S.; KINNAIRD, J. W.; NICHOLSON, I. A. Rainfall acidity in northern Britain. **Nature**, Lond., 297 (1982), pp. 383-386.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA-INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 – Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 7ª revisão, 2018.

INSTITUTO DE PESQUISA AMBIENTAL DA AMAZÔNIA - IPAM. **Amazônia em chamas**. 2019. Disponível em: [https://ipam.org.br/wp-content/uploads/2019/08/NT- Fogo-Amazo%CC%82nia-2019-1\\_2.pdf](https://ipam.org.br/wp-content/uploads/2019/08/NT- Fogo-Amazo%CC%82nia-2019-1_2.pdf). Acesso em: 15 de julho de 2020.

MARQUES, R. *et al.* **Composição química das águas de chuva em áreas tropicais continentais, Cuiabá-MT: aplicação do sistema clima urbano (S.C.U.)**. Geography Department, University of Sao Paulo, v. 20, p. 63–75, 2010.

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Rainwater and throughfall in a "Terra Firme" rain forest: Central Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v. 96, n. D4, p. 7415-7421, 1975.

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; EDGERTO, E. S. Acid precipitation in the Northeastern United States - pH and acidity. **Science**, v. 194, p. 1722-1724, 1976.

GALLOWAY, J. N.; LIKENS; G.E.. Acid precipitation: the importance of nitric acid. **Atmos. Environ. Res.** 15: 1081-1085, 1981.

GALLOWAY, J.N., LIKENS, G.E., KEENE, W.C., MILLER, J.M., The composition of precipitation in remote areas of the world. **Journal of Geophysical Research**, v. 87, n. 11, p. 8771-8786, 1982.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica. 1. ed. Piracicaba. 1. ed.** Piracicaba: universidade de São Paulo, 2010.

GLAVAS, S. A wet-only precipitation study in a Mediterranean site, Patras, Greece. **Atmos. Environ.**, v. 22, 1988. ISSN 1505-1507.

GUO, J. H.; AL., E. Evaluating controlling factors to  $Al/(Ca + Mg)$  molar ratio in acidic soil water, southern and southwestern China: multivariate approach. **Environ. Monit. Assess.**, v. 129, p. 321–329, 2007.

HASSAN, S. K.; EL-ABSSAWY, A. A.; KHODER, M. I. Characteristics of gas-phase nitric acid and ammonium-nitrate-sulfate aerosol, and their gas-phase precursors in a suburban area in Cairo, Egypt.. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 117-129, 2013.

HONÓRIO. **Água da chuva na Amazônia Ocidental: química e composição isotópica.** Manaus: Universidade Federal do Amazonas, v. Dissertação de mestrado (mestrado em geociência), 2007.

HONÓRIO, B. A. D.; HORBE, A. M. C.; SEYLER, P. Chemical composition of rainwater in western Amazonia - Brazil. **Atmospheric Research**, p. 416-425, 2010.

HUANG, D. Y.; AL., E. Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: comparison with precipitation in other major Chinese cities. **Environ. Pollut.**, v. 157, p. 35–41, 2009.

HUANG, X. *et al.* Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing. **Atm. Res.**, v. 168, p. 70–79, 2015.

IBGE. **Instituto Brasileira de Geografia e Estatística - IBGE**, 2019. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/am/manaus/panorama>>. Acesso em: 8 out. 2020.

IM, U. *et al.* Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 660-670, 2013.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Chemistry And Human Health Division Clinical Chemistry. **Heavy metals— a meaningless term? Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002. IUPAC Technical Report. Acesso em: 5 dez. de 2020.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in Soils and Plants**. 4° Ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 534 p.

KHEMANI, L. T. Air pollution and acid rain problems in the India region. **Inda J. Radio Space Phy.**, v. 22, P. 203, 1993.

KHEZRI, B. *et al.* Simultaneous online monitoring of inorganic compounds in aerosols and gases in an industrialized area. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 352-360, 2013.

KHODER, M. I.; HASSAN, S. K. Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. **Atmos. Environ**, v. 42, p. 7483–7493, 2008.

KRUSCHE, A. *et al.* Acid rain and nitrogen deposition in a sub-tropical watershed (Piracicaba): ecosystems consequences. **Environmental Pollution**, v. 121, n. 3, p. 389-399, 2002.

LARA, L. B. L. S.; *et al.* Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LARA, L. B. S. *et al.* Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LARA, L. L.; *et al.* Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4627-4637, 2005.

LEI, H.; WUEBBLES, D. J. Chemical competition in nitrate and sulfate formations and its effect on air quality. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 472-477, 2013.

LI, X. *et al.* Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 591-599, 2013.

LOPES, M. I. M. S. *et al.* Soil chemical and physical status in semideciduous Atlantic Forest fragments affected by atmospheric deposition in central-eastern São Paulo State, Brazil. **iForest - Biogeosciences and Forestry**, v. 8, n. 6, p. 798-808, 2015.

MANAUS. Decreto Nº 4515, de 26 de julho de 2019, 26 jul. 2019. Disponível em: <<https://leismunicipais.com.br/a1/am/m/manaus/decreto/2012/150/1503/decreto-n-1503-2012-cria-a-area-de-protecao-ambiental-ufam-inpa-ulbra-elisa-miranda-lagoa-do-japiim-e-acariquara-e-da-outras-providencias>>. Acesso em: 15 maio 2020.

MARQUES, R. *et al.* **Composição química das águas de chuva em áreas tropicais continentais, Cuiabá-MT: aplicação do sistema clima urbano (S.C.U.)**.

Geography Department, University of Sao Paulo, v. 20, p. 63–75, 2010.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. D. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 259-272, 2002.

MELLO, W. Z. de. Precipitation Chemistry in the Coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, 114, 2001, pp. 235-42.

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; WIEGAND, F.; MACHADO, A. C. M.; SANCHEZ J. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. **Atmospheric Environment** (39): 1829- 1844, 2005.

MIKHAILOVA, T. A.; PLESHANOVA, A. S.; AFANASIEVA, L. V. Cartographic assessment of pollution of forest ecosystems on the Baikal natural territory by technogenic emissions. **Geogr. Nat. Res.**, v. 29, p. 317–320, 2008.

MINITAB. **Interpretar os principais resultados para Correlação**. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/how-to/correlation/interpret-the-results/key-results/>. Acessado em 16 de agosto de 2020.

MINGOTI, S. A.; Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Editora UFMG. P. 297, 2013.

MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M. R.; GARCIA, M. R. D. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos deregões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). **Quim. Nova**, v. 25, p. 191-195, 2002.

MOHAN, S. M. An overview of particulate dry deposition: measuring methods, deposition velocity and controlling factors. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 387 - 402, 2016.

MOHIUDDIN, K. M. *et al.* Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, 7, 2010. 17-28.

MONTEIRO, M. T. F. *et al.* Application of D-SEM to a catchment in Central Amazonia: Calibration and Validation of the carbon and nitrogen cycles. **Ecology and hydrobiology**, v. 15, p. 192-207, 2015.

MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; DANELON, O. M.; FORTI, M. C.; SANTO, C. M. E.; SARDELA, D. D.; LOPES, J. C.; FILHO, B. M.; ABBAS, M. M. Caracterização Química das Águas de Chuva de Cubatão. **Relatório Final**, INPE-3695-RPE/515, 1986, 2005.

NICHOLSON, K. W. A review of particle resuspension. **Atmospheric Environment**, v. 22, n. 12, p. 2639-2651, 1988.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS) WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**: Global Update 2005. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02, 2006.

OTNYUKOVA, T. Epiphytic lichen growth abnormalities and element concentrations as early indicators of forest decline. **Environ. Pollut**, v. 146, p. 359–365, 2007.

PARRON, L. M.; MUNIZ, H. D. F.; PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água., Embrapa Floresta, p. 67 p., 2011.

PAULIQUEVIS, T. *et al.* Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 12, p. 4987–5015, 2012.

PHOENIX, G. K. *et al.* Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: the need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. **Global Change Biology**, v. 12, p. 470- 476, 2006.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos., São Paulo, 2005.

PORTER, E. M. *et al.* Interactive effects of anthropogenic nitrogen enrichment and climate change on terrestrial and aquatic biodiversity. **Biogeochemistry**, 2012.

PROCHNOW, T. R. Biomonitoramento de metais em suspensão atmosférica na sub-bacia do arroio sapucaia. **Tese de Doutorado – UFRGS**, Porto Alegre, 2005.

RAM, K.; SARIN, M. M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: implications to secondary aerosol formation. **Atmospheric Environment**, v. 2011, p. 460-468, 2011.

RIBEIRO, I. O. *et al.* Impact of the biomass burning on methane variability during dry years in the Amazon measured from an aircraft and the AIRS sensor. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 509–516, 2018.

RIBEIRO, R. M. **Implicações do ambiente físico do Campus Universitário no bem-estar subjetivo dos estudantes**. Manaus: Universidade Federal do Amazonas, v. dissertação (Ciências do Ambiente e Sustentabilidade na Amazônia), 2018.

RODRIGUES, R. A. R.; DE MELLO, W. Z.; DE SOUZA, P. A. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra dos Órgãos, RJ. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1842-1848, 2007.

ROSA, M. D. S. G. D. Avaliação dos níveis de MP<sub>2,5</sub> em microambientes: um alerta para a cidade de Porto Alegre, RS., Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, v. Tese (doutorado em Ciências da Saúde), 2015.

ROSENFELD, D. E. A. Global observations of aerosol-cloud-precipitation-climate interactions. **Rev. Geophys.**, v. 52, p. 750–808, 2014.

SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I. R.; SHEPARD, L. S.. Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: their sources and deposition rates, **Atmos. Environ.**, 27B, 203–219, 1993

SÁNCHEZ BISQUERT, D.; MATÍASCASTEJÓN, J.; GARCÍA FERNÁNDEZ, G. The impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain). **Atmospheric Environment**, 2017.

SCHMALE, J.; HENNING, S.; HENZING, B. E. A. Collocated observations of cloud condensation nuclei, particle size distributions, and chemical composition. **SciData**, v. 4, p. 170003, 2017.

SCHUMACHER, B. A. **Methods for determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments**, Las Vegas, 2002.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. New York: John Wiley, 2016.

SILVA-FORSBERG, M. C. **Protecting an urban forest reserve in the Amazon: A Multi-Scale analysis of edge effects, population pressure and institutions**. School of Public and Environmental Affairs. [S.l.], p. 284. 1999.

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

SOUZA, P. A. *et al.* Composição Química da Chuva e Aporte Atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.

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

SPANO, N. *et al.* Free fluoride determination in honey by ion-specific electrode potentiometry: Method assessment, validation and application to real unifloral samples. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 11, n. 4, p.492-500, maio 2018. Elsevier BV.

STERNBECK, J.; SJÖDIN, A.; ANDRÉASSON, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 4735-4744, 2002.

SUN, J.; ARIYA, P. A. Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 5, p. 795-820, 2006.

TALKNER, U. K. I. H. D.; BEESE, F. O. Deposition and canopy exchange processes in central-German beech forests differing in tree species diversity. **Plant and soil**, v. 366, n. 1-2, p. 405-420, 2010.



TAVARES, S. R. L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: Conceitos básicos & Fundamentos**. 1° Ed. Rio de Janeiro, RJ: 2013. 147 p.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS**. 3. ed. New York: New York Basel, 2013.

TREBS, I. *et al.* The  $\text{NH}_4^+$ - $\text{NO}_3^-$ - $\text{Cl}^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  aerosol system and its gas phase precursors at a pasture site in the Amazon Basin: How relevant are mineral cations and soluble organic acids? **Journal of Geophysical Research**, p. 110: D07303, 2005.

TRESHOW, M.; ANDERSON, F. K. **Plant stress from air pollution**. Chichester. : John Wiley & Sons, 1991.

UFAM. Resolução 002/2012. **Universidade Federal do Amazonas - UFAM**, 2012. Disponível em: <<http://conselhos.ufam.edu.br/images/deliberacoes/res0022012suni.pdf>>. Acesso em: 08 out. 2020.

UFAM. Mudança de atitude: campanha “Ufam, Eu Cuido!” busca resultados práticos e permanentes. **Universidade Federal do Amazonas**, 18 out. 2016. Disponível em: <<https://antigo.ufam.edu.br/2013-04-29-19-37-05/arquivo-de-noticias/5980-mudanca-de-atitude-campanha-ufam-eu-cuido-busca-resultados-praticos-e-permanentes>>. Acesso em: 23 jul. 2020.

UFAM. História. **Universidade Federal do Amazonas - UFAM**, 2020. Disponível em: <<https://ufam.edu.br/historia.html>>. Acesso em: 06 maio 2020.

WALDMAN, J. M. *et al.* Chemical composition of Acid Fog. **Science**, v. 218, p.677, 1982.

WANG, J. E. A. Amazon boundary layer aerosol concentration sustained by vertical transport during rainfall. **Nature**, v. 53, n. 7629, p. 416-419, 2016.

WANG, P. *et al.* Spatial and seasonal variations of PM<sub>2.5</sub> mass and species during 2010 in Xi'an, China. **Sci. Total Environ.**, v. 508, p. 477–487, 2015.

WANG, X. *et al.* The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions. **Atmos. environ.**, v. 63, p. 68-76, 2012.

WANG, Y. *et al.* Assessments of tree crown condition of two Masson pine forests in the acid rain region in south China. **Forest Ecol. Manage**, v. 242, p. 530–540, 2007.

WATANABE, K. *et al.* Conversion efficiency of the high-temperature combustion technique for dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen analysis. **Int. J. Environ. an Chem.**, v. 87, n. 6, p. 387-399, 2007.

WEISS, J. Handbook of Ion Chromatography, Weenheim, n. 4, 2016.

WILLIAMS, M.; FISHER, T.; MELACK, J. M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 207-217, 1997.

YAMASOE, M. A. *et al.* Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of biomass burning in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1641-1653., 2000.

YE, J.; ABBATT, J. P. D.; CHAN, A. W. H. Novel Pathway of SO<sub>2</sub> oxidation in the atmosphere: Reactions with monoterpene ozonolysis intermediates and secondary organic aerosol. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 17, p. 2017–2054, 2017.

## APÊNDICE

Figura 16. Cromatogramas dos padrões dos íons fluoreto, ccloroeto, nitrato, sulfato e seus respectivos tempos de retenção.

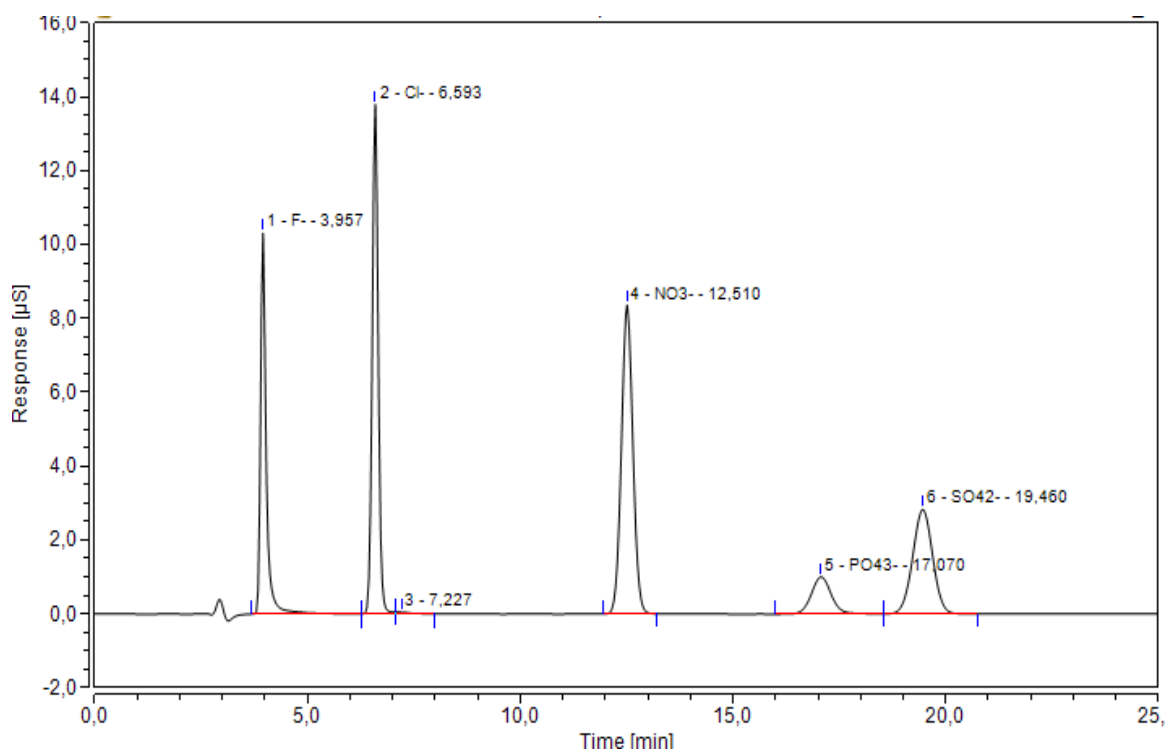
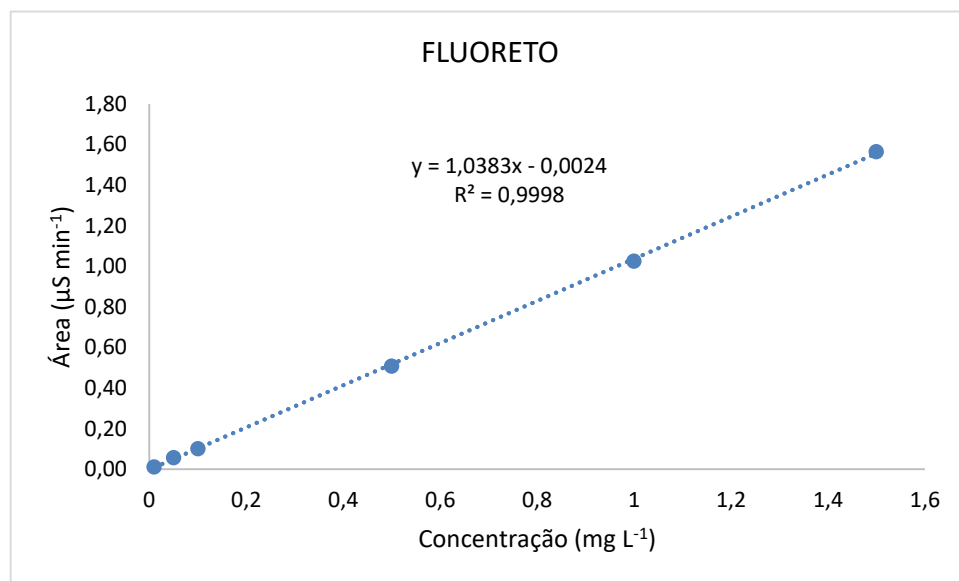
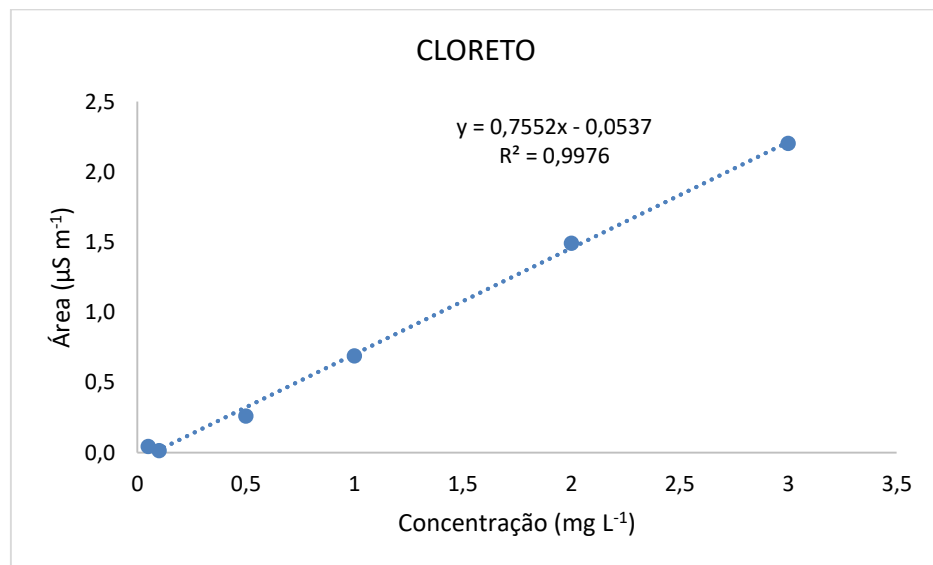
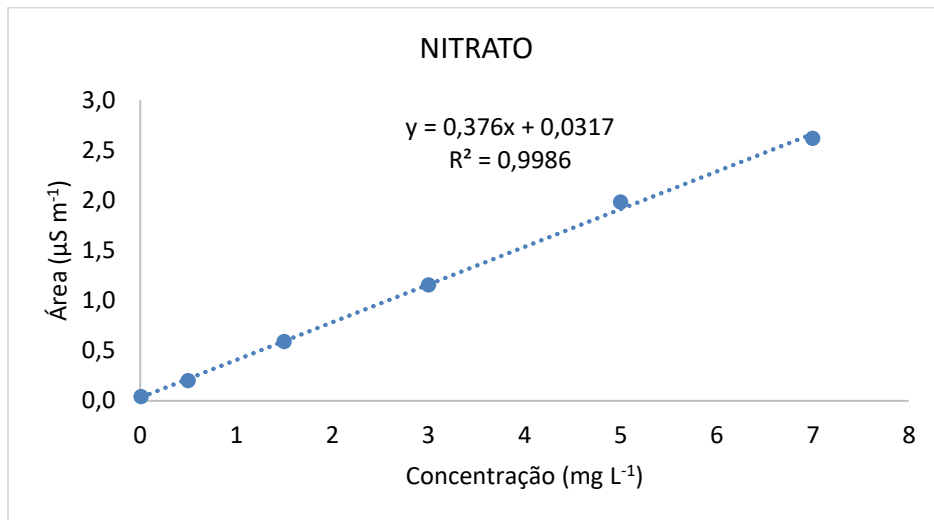
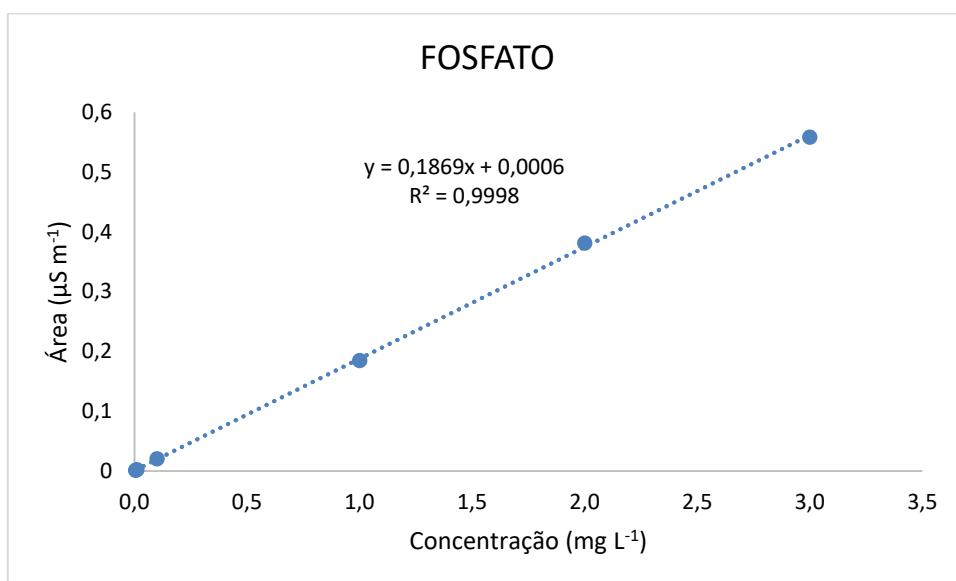
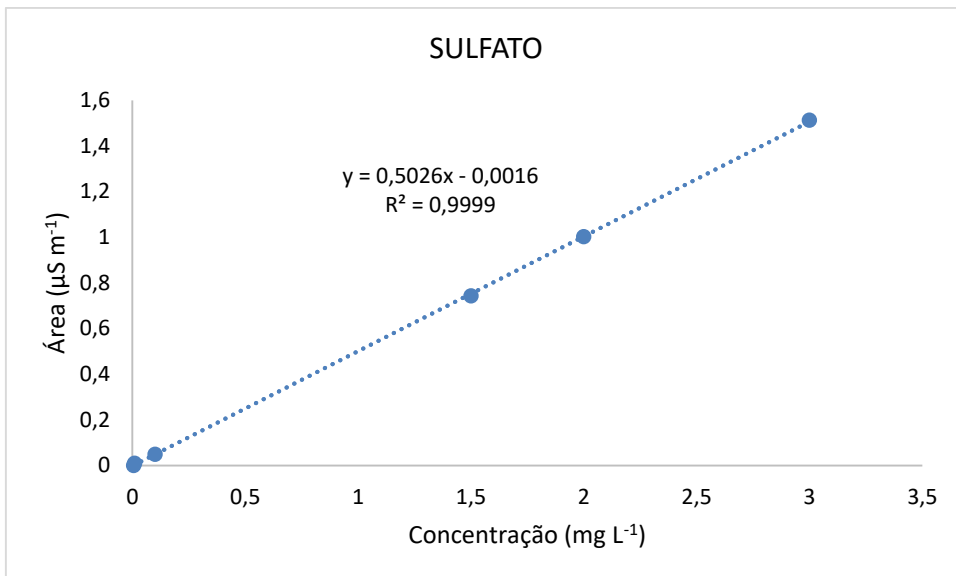


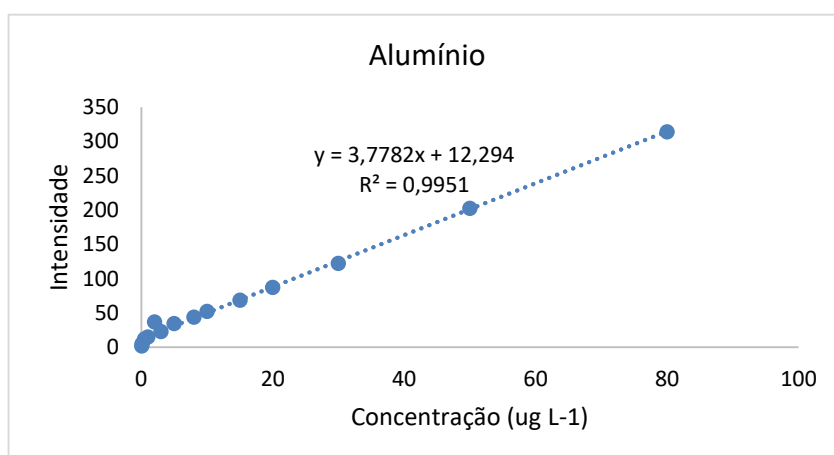
Figura 17. Curvas de calibração dos ânions ( $\text{mg L}^{-1}$ ) usadas nesse trabalho.

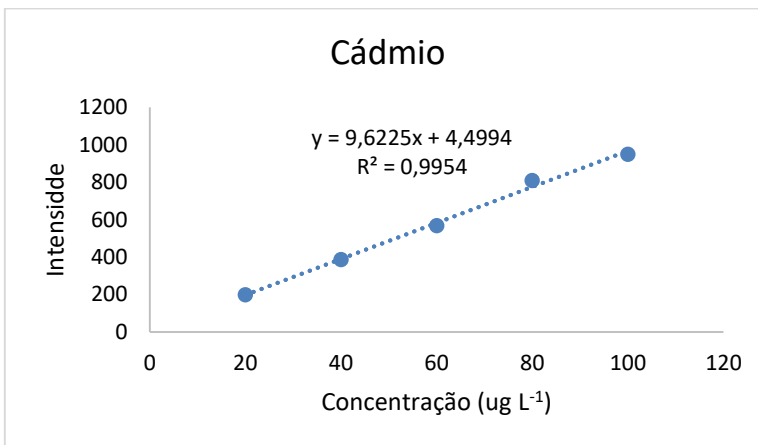
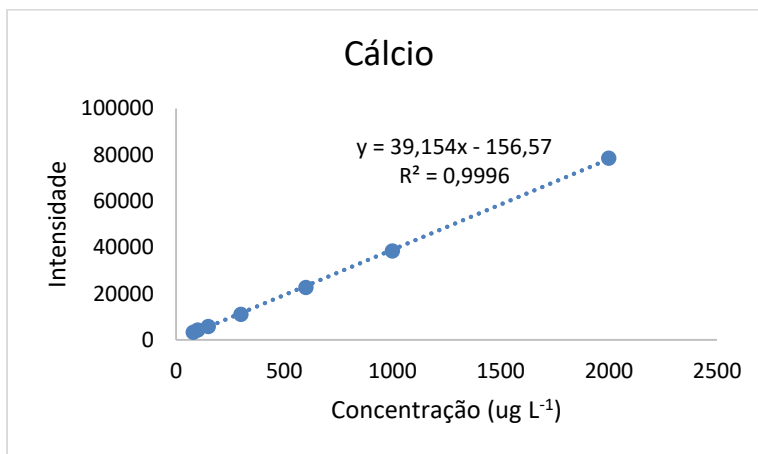
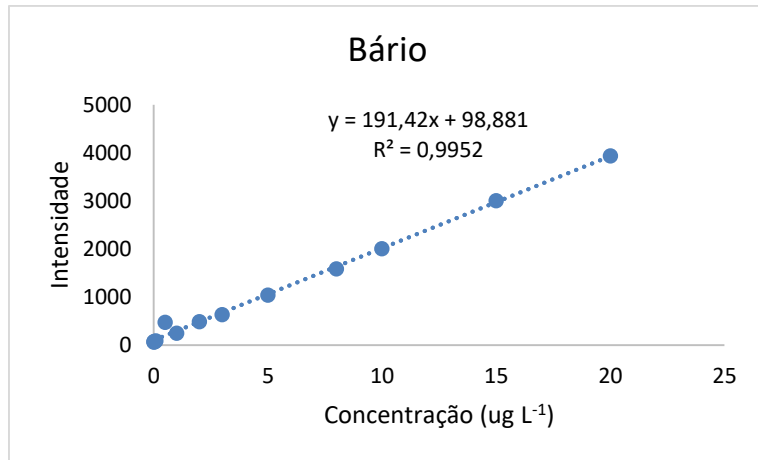


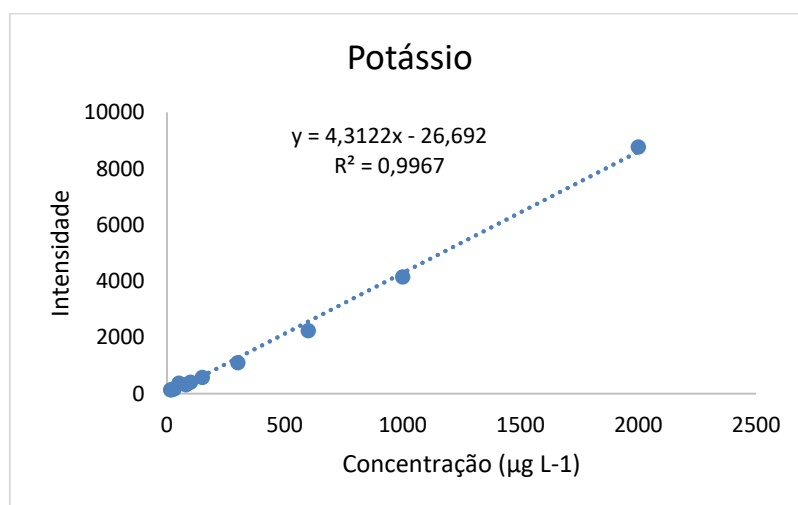
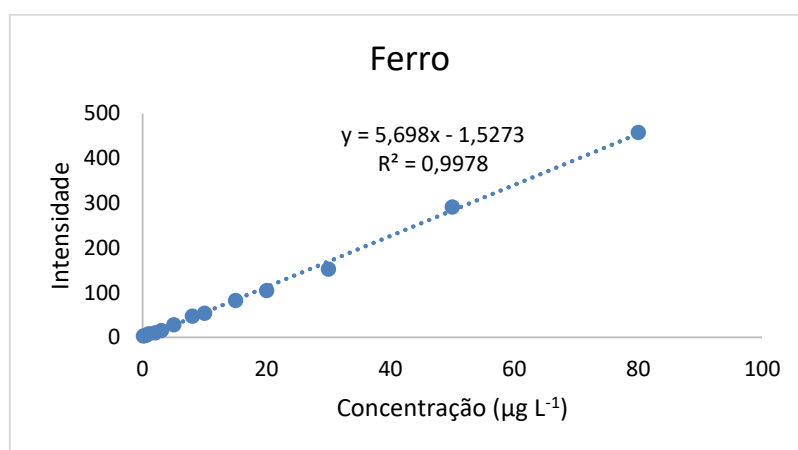
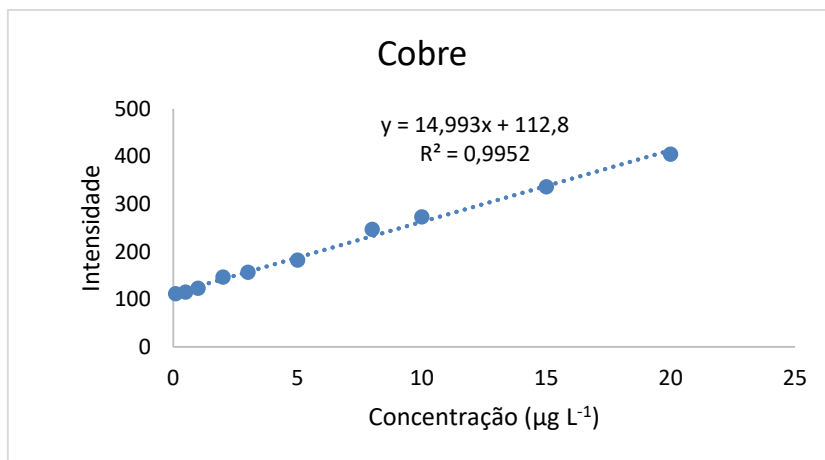


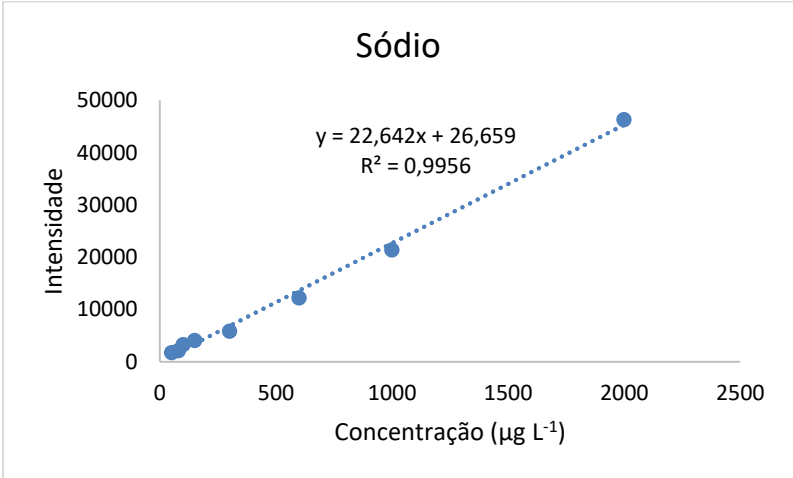
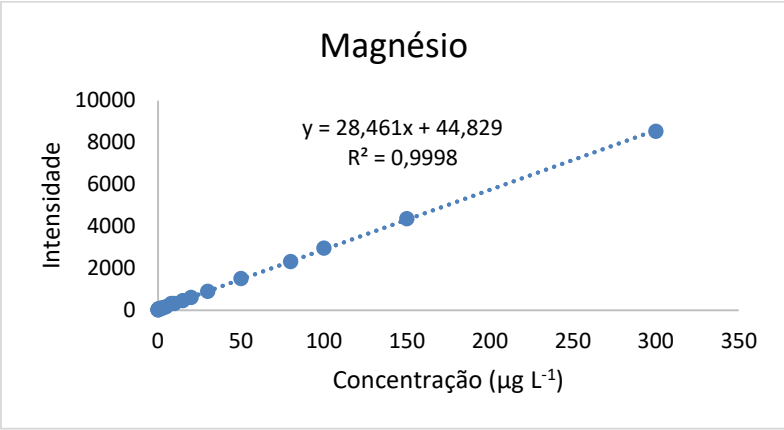
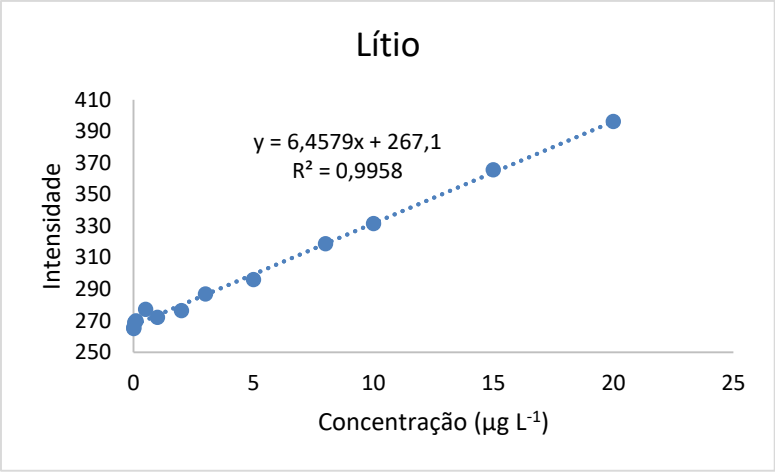


**18. Curvas de calibração dos metais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) usadas nesse trabalho.**

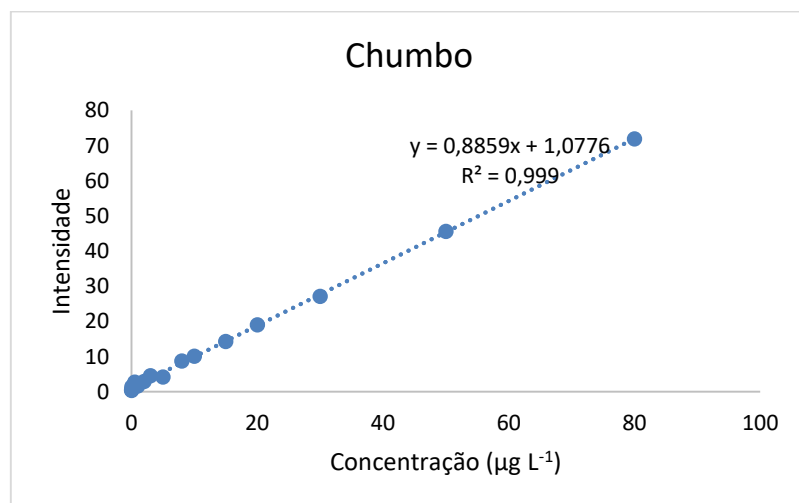
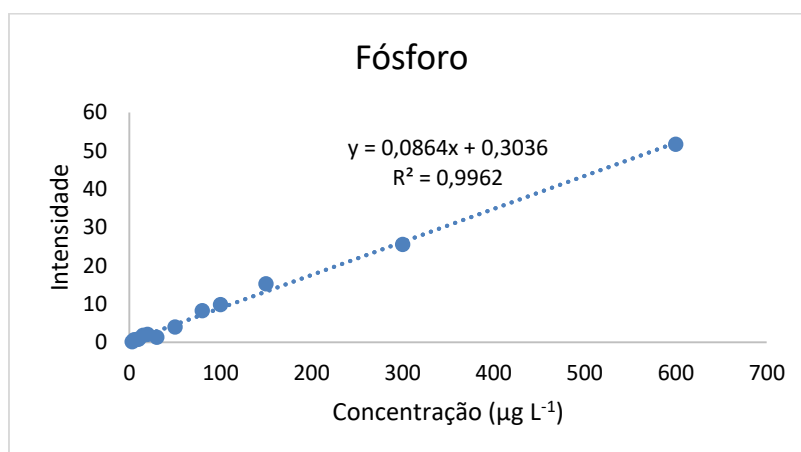
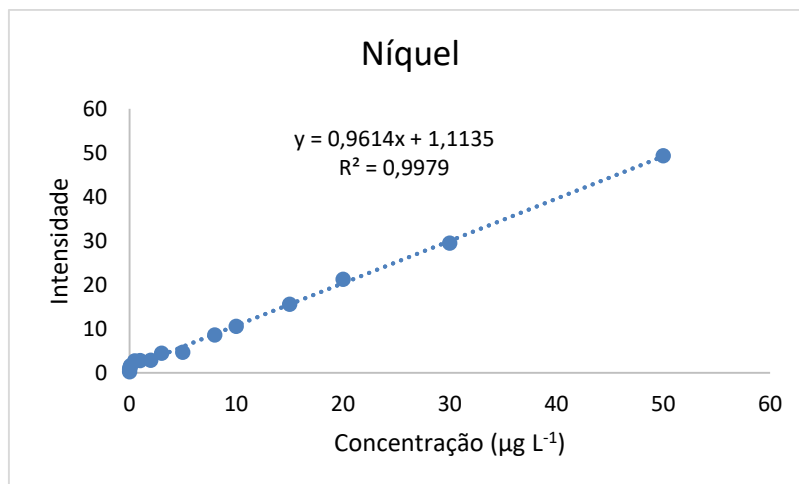


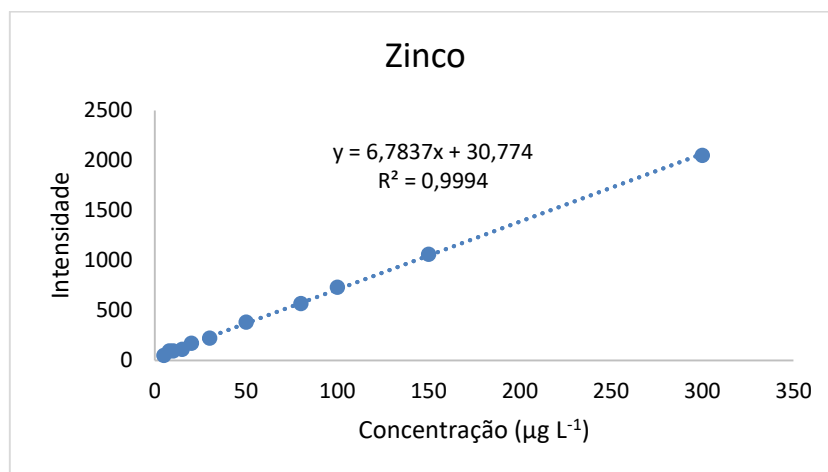
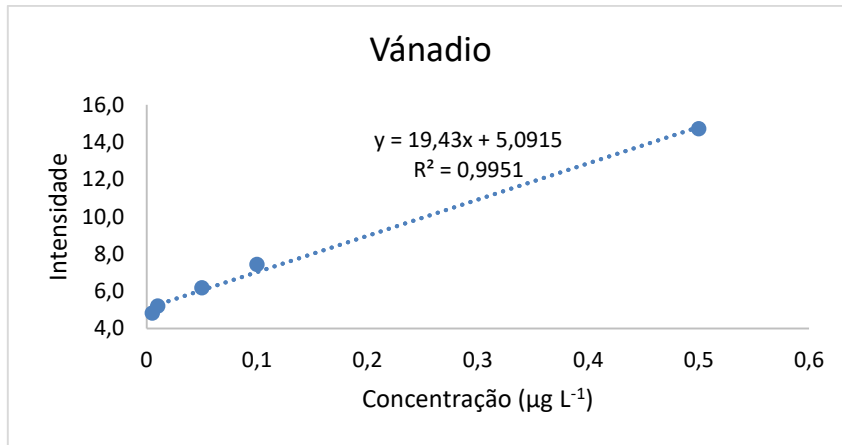












**Tabela 19.** Concentração de ânions, COD (mg L<sup>-1</sup>) e cátions (µg L<sup>-1</sup>) das amostras coletadas na UFAM.

<b>Amostra</b>	<b>NO<sup>3-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b>COD</b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>
<b>1609-01</b>	1,37	0,25	0,21	0,13	<LQ	22,01	380,2	72,81	1,86	28,91
<b>0310-01</b>	4,49	0,29	0,36	0,04	0,24	30,25	408,5	200,31	<LQ	150,03
<b>0410-01</b>	2,17	0,40	0,81	0,23	<LQ	15,48	121,9	39,03	<LQ	9,57
<b>1010-01</b>	1,26	0,30	0,26	<LQ	<LQ	6,29	289,3	53,35	6,82	81,67
<b>1510-01</b>	2,14	0,57	0,96	0,23	<LQ	7,76	857,5	16,77	115,43	2115,72
<b>1510-02</b>	0,75	0,27	0,20	0,02	<LQ	5,93	250,3	752,83	17,82	1171,42
<b>0111-01</b>	1,22	0,47	0,65	0,16	<LQ	9,43	168,7	86,47	7,46	108,69
<b>1411-01</b>	0,95	0,16	0,23	<LQ	<LQ	7,19	153,5	68,80	<LQ	<LQ
<b>0612-01</b>	0,66	0,15	0,23	<LQ	<LQ	4,44	122,8	35,03	<LQ	<LQ
<b>1212-01</b>	0,93	0,13	<LQ	0,03	<LQ	2,95	112,8	16,06	<LQ	<LQ
<b>1612-01</b>	0,79	0,21	0,54	<LQ	<LQ	5,50	115,7	81,72	<LQ	93,51
<b>1712-01</b>	0,84	0,09	0,47	<LQ	<LQ	4,33	207,1	211,56	<LQ	140,20
<b>2001-01</b>	0,90	0,23	1,65	0,03	<LQ	3,67	265,2	411,29	<LQ	729,02
<b>2101-01</b>	0,53	0,08	1,13	<LQ	<LQ	4,61	143,7	222,44	<LQ	438,60
<b>1102-01</b>	1,46	0,29	3,45	0,03	<LQ	2,59	337,4	596,53	14,55	1383,23
<b>1402-01</b>	0,43	0,12	0,23	0,02	<LQ	5,95	90,3	1,10	<LQ	<LQ
<b>0303-01</b>							434,9	87,48	20,00	217,27
<b>0403-01</b>							187,1	335,99	16,03	288,43
<b>1903-01</b>							151,3	<LQ	<LQ	<LQ
<b>2003-01</b>							196,5	<LQ	0,51	<LQ
<b>1208-01</b>							285,1	47,62	3,99	<LQ
<b>1009-01</b>							222,3	95,04	8,43	<LQ

**Tabela 20.** Concentrações de metais ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) das amostras coletadas de chuva na UFAM.

<b>Amostra</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Li</b>	<b>Mg</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>Pb</b>	<b>Se</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>1609-01</b>	<L.Q	N/D	3,87	<L.Q	N/D	6,23	8,69	<L.Q	1,86	1,72	19,14	<L.Q	N/D	0,07	<L.Q
<b>0310-01</b>	4,13	N/D	6,46	0,87	N/D	11,73	8,07	0,17	<L.Q	16,30	106,20	39,53	N/D	<L.Q	16,97
<b>0410-01</b>	<L.Q	N/D	2,00	0,63	N/D	7,11	0,93	0,71	<L.Q	1,36	15,13	1,19	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>1010-01</b>	<L.Q	N/D	0,60	<L.Q	N/D	4,45	1,18	0,63	6,82	3,45	38,34	1,19	N/D	<L.Q	0,52
<b>1510-01</b>	36,39	N/D	4,21	1,08	N/D	6,58	15,21	0,09	115,43	25,69	210,73	1,25	N/D	0,07	9,03
<b>1510-02</b>	23,44	N/D	0,95	1,54	N/D	5,93	37,13	0,22	17,82	10,25	55,58	<L.Q	N/D	0,08	189,15
<b>0111-01</b>	<L.Q	N/D	0,67	<L.Q	N/D	9,20	2,94	0,40	7,46	0,91	10,17	<L.Q	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>1411-01</b>	<L.Q	N/D	1,46	<L.Q	N/D	5,01	2,09	0,43	<L.Q	1,46	16,21	<L.Q	N/D	0,01	<L.Q
<b>0612-01</b>	1,17	N/D	0,50	0,87	N/D	1,86	0,20	0,83	<L.Q	1,55	17,21	<L.Q	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>1212-01</b>	<L.Q	N/D	0,61	0,02	N/D	8,15	<L.Q	0,59	<L.Q	2,91	32,41	0,81	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>1612-01</b>	<L.Q	N/D	0,98	5,37	N/D	3,54	0,96	0,66	<L.Q	2,84	31,57	0,22	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>1712-01</b>	<L.Q	N/D	2,69	2,40	N/D	10,30	0,35	0,29	<L.Q	6,03	8,59	9,32	N/D	<L.Q	5,43
<b>2001-01</b>	<L.Q	N/D	2,89	2,78	N/D	14,84	2,87	0,51	<L.Q	4,80	53,37	0,16	N/D	<L.Q	7,24
<b>2101-01</b>	<L.Q	N/D	0,34	<L.Q	N/D	7,25	1,43	0,21	<L.Q	2,30	25,59	<L.Q	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>1102-01</b>	10,35	N/D	1,11	0,87	N/D	11,33	4,60	<L.Q	14,55	5,43	60,46	0,33	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>1402-01</b>	<L.Q	N/D	1,32	0,01	N/D	5,21	2,25	0,56	<L.Q	<L.Q	<L.Q	<L.Q	N/D	<L.Q	<L.Q
<b>0303-01</b>	5,08	N/D	2,40	4,59	N/D	9,29	6,47	<L.Q	20,00	4,61	51,33	<L.Q	N/D	0,05	21,93
<b>0403-01</b>	<L.Q	N/D	7,03	0,25	N/D	8,82	1,90	0,36	16,03	5,27	58,67	<L.Q	N/D	<L.Q	10,80
<b>1903-01</b>	0,58	N/D	0,18	1,45	N/D	<L.Q	3,56	0,79	<L.Q	1,42	15,76	<L.Q	N/D	<L.Q	33,51
<b>2003-01</b>	<L.Q	N/D	0,58	4,36	N/D	1,80	3,67	0,20	0,51	1,85	20,53	<L.Q	N/D	0,04	21,95
<b>1208-01</b>	0,06	N/D	1,71	5,45	N/D	4,71	5,95	<L.Q	3,99	<L.Q	<L.Q	<L.Q	N/D	0,04	18,66
<b>1009-01</b>	<L.Q	N/D	1,51	2,90	N/D	4,28	3,83	<L.Q	8,43	<L.Q	<L.Q	<L.Q	N/D	0,06	14,66

\*

**Tabela 21.** Correlação de Pearson entre íons, metais, COD, pH, condutividade e pluviosidade.

	Pluviosidade	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	COD	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Li	Mg	Na	Ni	P	Pb	V	Zn	pH	
F <sup>-</sup>	-0,184 0,636																						
Cl <sup>-</sup>	0,618 0,076	0,001 0,998																					
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,071 0,856	<b>0,842</b> <b>0,004</b>	0,383 0,309																				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,173 0,656	<b>0,85</b> <b>0,004</b>	0,089 0,819	<b>0,805</b> <b>0,009</b>																			
COD	-0,125 0,75	<b>0,941</b> <b>0,0001</b>	0,035 0,93	<b>0,778</b> <b>0,014</b>	0,65 0,058																		
Al	0,369 0,328	0,209 0,589	0,526 0,146	0,513 0,158	0,174 0,654	0,132 0,736																	
Ba	0,169 0,663	0,523 0,149	0,313 0,412	0,563 0,115	0,116 0,766	<b>0,698</b> <b>0,036</b>	0,411 0,272																
Ca	-0,315 0,409	0,487 0,184	-0,263 0,495	0,441 0,235	0,175 0,653	0,529 0,143	0,337 0,375	<b>0,716</b> <b>0,03</b>															
Cd	-0,373 0,323	<b>-0,676</b> <b>0,045</b>	-0,438 0,238	<b>-0,753</b> <b>0,019</b>	-0,65 0,058	<b>-0,647</b> <b>0,06</b>	-0,362 0,338	-0,294 0,442	0,075 0,848														
Cu	0,263 0,494	0,047 0,904	0,582 0,1	0,518 0,153	0,145 0,709	0,093 0,811	0,306 0,423	0,363 0,337	0,196 0,614	-0,197 0,611													
Fe	-0,092 0,815	0,519 0,153	-0,014 0,972	0,516 0,155	0,266 0,489	0,478 0,193	<b>0,706</b> <b>0,033</b>	<b>0,671</b> <b>0,048</b>	<b>0,855</b> <b>0,003</b>	-0,126 0,746	0,057 0,884												
K	0,555 0,121	-0,149 0,702	<b>0,86</b> <b>0,003</b>	0,146 0,708	-0,178 0,647	-0,07 0,858	0,59 0,094	0,234 0,545	-0,318 0,405	-0,357 0,345	0,246 0,524	0,025 0,949											
Li	0,008 0,985	0,07 0,859	-0,006 0,987	0,413 0,27	0,308 0,42	-0,032 0,936	0,16 0,682	-0,158 0,685	0,126 0,747	-0,178 0,648	0,646 0,06	-0,02 0,959	-0,232 0,548										
Mg	-0,056 0,887	0,277 0,47	-0,083 0,832	0,332 0,382	0,259 0,502	0,1 0,798	<b>0,747</b> <b>0,021</b>	0,209 0,589	0,561 0,116	-0,094 0,809	-0,06 0,878	<b>0,827</b> <b>0,006</b>	-0,014 0,971	0,132 0,734									

\*

Na	0,554 0,122	0,129 0,741	<b>0,688</b> <b>0,04</b>	0,519 0,152	0,202 0,602	0,073 0,853	<b>0,721</b> <b>0,028</b>	0,482 0,189	0,292 0,446	-0,243 0,528	<b>0,685</b> <b>0,042</b>	0,469 0,203	0,413 0,269	0,275 0,474	0,44 0,236							
Ni	0,542 0,132	0,123 0,753	<b>0,748</b> <b>0,021</b>	0,557 0,119	0,123 0,753	0,11 0,779	<b>0,916</b> <b>0,001</b>	0,425 0,254	0,167 0,669	-0,459 0,214	0,579 0,103	0,463 0,209	<b>0,731</b> <b>0,025</b>	0,304 0,427	0,454 0,22	<b>0,786</b> <b>0,012</b>						
P	0,209 0,589	0,208 0,592	0,049 0,901	0,51 0,16	0,294 0,443	0,177 0,648	0,18 0,644	0,221 0,567	0,384 0,308	-0,192 0,621	0,735 0,024	0,178 0,647	-0,288 0,453	<b>0,862</b> <b>0,003</b>	0,152 0,697	0,507 0,164	0,325 0,393					
Pb	-0,041 0,917	0,363 0,336	-0,032 0,934	0,565 0,113	0,374 0,322	0,212 0,583	<b>0,731</b> <b>0,025</b>	0,29 0,45	0,665 0,051	-0,176 0,65	0,315 0,409	<b>0,786</b> <b>0,012</b>	-0,093 0,812	0,546 0,129	<b>0,872</b> <b>0,002</b>	0,546 0,128	0,567 0,111	0,567 0,111				
V	0,49 0,181	-0,306 0,423	-0,335 0,378	-0,472 0,199	-0,375 0,32	-0,28 0,466	-0,155 0,691	-0,255 0,508	-0,24 0,534	0,112 0,775	-0,507 0,163	-0,165 0,671	-0,163 0,676	-0,169 0,663	-0,044 0,911	-0,216 0,576	-0,217 0,574	-0,057 0,885	-0,158 0,685			
Zn	-0,103 0,792	-0,591 0,094	-0,44 0,236	<b>-0,716</b> <b>0,03</b>	-0,632 0,068	-0,612 0,08	-0,026 0,947	-0,21 0,588	0,155 0,69	<b>0,819</b> <b>0,007</b>	-0,44 0,236	0,175 0,653	-0,249 0,518	-0,33 0,386	0,317 0,406	-0,087 0,824	-0,262 0,496	-0,271 0,481	0,067 0,864	0,432 0,246		
pH	0,01 0,979	0,033 0,933	-0,161 0,68	0,225 0,561	0,303 0,428	-0,06 0,879	-0,251 0,515	-0,25 0,517	0,016 0,967	-0,002 0,997	0,522 0,15	-0,258 0,502	-0,518 0,153	<b>0,847</b> <b>0,004</b>	-0,165 0,672	0,148 0,704	-0,087 0,823	<b>0,838</b> <b>0,005</b>	0,234 0,544	0,011 0,977	-0,244 0,527	
CONDUTIVIDADE	0,165 0,672	0,242 0,53	0,26 0,5	0,102 0,794	0,071 0,855	0,248 0,519	0,411 0,272	0,197 0,611	-0,074 0,849	-0,269 0,485	-0,461 0,212	0,306 0,423	0,556 0,12	-0,571 0,108	0,163 0,674	-0,047 0,905	0,281 0,464	-0,602 0,086	-0,06 0,878	0,15 0,701	-0,02 0,959	-0,708 0,033

Conteúdo da Célula  
valor de p-

## ANEXO



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.20.16.28-NTC

**PROTOCOLO PARA COLETAS, PREPARAÇÃO E  
ANÁLISE DE AMOSTRAS DE ÁGUAS E SOLUÇÕES  
AQUOSAS - LABORATORIO DE AEROSSÓIS,  
SOLUÇÕES AQUOSAS E TECNOLOGIAS - LAQUATEC**

Roberta Lee Maciviero Alcaide  
Maria Cristina Forti

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B86LMH>>

INPE  
São José dos Campos  
2012



**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**Membros:**

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.20.16.28-NTC

**PROTOCOLO PARA COLETAS, PREPARAÇÃO E  
ANÁLISE DE AMOSTRAS DE ÁGUAS E SOLUÇÕES  
AQUOSAS - LABORATORIO DE AEROSSÓIS,  
SOLUÇÕES AQUOSAS E TECNOLOGIAS - LAQUATEC**

Roberta Lee Maciviero Alcaide  
Maria Cristina Forti

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B86LMH>>

INPE  
São José dos Campos  
2012



## RESUMO

O Centro de Ciência do Sistema Terrestre do INPE, cuja missão é prover conhecimentos necessários para melhorar e assegurar a sustentabilidade do Planeta Terra, em especial nos aspectos concernentes ao Brasil estabeleceu a linha de pesquisa em Biogeoquímica ambiental, cuja missão é contribuir para a detecção e atribuição de causas das mudanças ambientais bem como com a geração de conhecimentos para subsidiar a elaboração de cenários para mudanças ambientais globais e regionais. Dentro dessa linha, cabe ao Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias, com suas facilidades para análise e preparação de amostras ambientais e desenvolvimento de tecnologias afins, dar suporte, prioritariamente, às pesquisas relacionadas aos temas: Química da atmosfera, Transferências de espécies químicas nas Interfaces de Ecossistemas, Estudos da qualidade de corpos de água interiores e costeiros e Tecnologias Ambientais bem como deposição e emissão de espécies químicas em diferentes escalas geográficas. Dentro desse escopo, este documento tem como objetivo estabelecer um protocolo para coletas, preparação e análises de amostras de água e soluções aquosas a ser utilizado nos procedimentos realizados no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias.



**SAMPLING, PREPARATION AND ANALYSIS OF SAMPLES OF WATER  
AND AQUEOUS SOLUTIONS- LABORATORY AEROSOLS, AQUEOUS  
SOLUTIONS AND TECHNOLOGIES - LAQUATEC**

**ABSTRACT**

The Earth System Science Center at INPE, whose mission is to contribute with the necessary knowledge to improve and ensure sustainability of the Earth Planet, particularly in aspects concerning to the Brazilian environmental issues has established a research line in Environmental Biogeochemistry whose mission is to contribute with environmental changes detection and causes as well as with knowledge generation to subsidize studies about environmental changes scenarios on global and regional scales. Within this line it was attributed to the Laboratory of Aerosols, Aqueous solutions and Technologies, with its facilities for environmental samples analysis, preparation and related technologies development, the mission to give support primarily, to researches related to the themes: Atmospheric Chemistry, Chemical transfers at Terrestrial and aquatic Ecosystems interfaces, continental and coastal water bodies studies and environmental technologies as well as chemicals deposition and emission at different scales. Within this scope, this document aims to establish a protocol for sampling, preparation and analysis of water samples and aqueous solutions to be used in the procedures performed at the Laboratory of Aerosol Aqueous Solutions and Technologies.



## LISTA DE FIGURAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Figura B.1. Conjunto de sistemas de filtração em série. ....	14





## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Tabela 3.1 – Lista de checagem para trabalhos em campo.....	3
Tabela 4.1: Preservação de amostras de acordo com a análise química. ....	7
Tabela D.1: Modelo de tabela para as leituras de pH em campo.....	17
Tabela D.1: Soluções tampão de ftalato ácido de potássio-hidróxido de sódio	24
Tabela E.2: Soluções tampão de fosfato de potássio-hidróxido de sódio .....	25



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\mu\text{L}$	Microlitro
$\mu\text{M}$	Micromolar
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
IC	Cromatografia Iônica
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
M	Concentração molar
mmol	Milimolar
N	Concentração normal
TOC	Carbono Orgânico Total
DOC	Carbono orgânico dissolvido
TN	Nitrogênio Total



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 Introdução .....	1
2 Plano de amostragem .....	2
2 .1 Planejamento .....	2
2.2 Amostras .....	2
3 Coleta de amostras e procedimentos de campo .....	2
3.1 Coletas das Amostras .....	2
3.2 Parâmetros medidos em campo.....	4
4 Separação e preservação de alíquotas a partir da amostra .....	5
5 Identificação da amostra .....	9
5.1. Documentação .....	9
5.2 Acondicionamento e transporte das amostras .....	10
Apêndice B: Filtração da amostras.....	14
Apêndice C: Cuidados com o eletrodo para medição de pH.....	16
Apêndice D: Medição da alcalinidade - Titulação de Gran .....	17
Apêndice E: Preparação de algumas soluções utilizadas .....	24
E.1. Padrões de pH .....	24
E.1.1 Preparação da solução ftalato de potássio ácido ( $C_8H_5O_4K$ ) 0,1 M: .....	24
E.1.2 Preparação de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M: .....	24
E.1.3 Preparação da solução fosfato de potássio ( $H_2KPO_4$ ) 0,1 M: .....	24
E.2 Solução interna do eletrodo: Cloreto de potássio (KCl) 3 M: .....	25
E.3 Soluções de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) .....	25
E.3.1 Solução ácido sulfúrico 1 N.....	25
E.3.2 Solução ácido sulfúrico $10^{-2}$ N .....	25
E.3.3 Solução ácido sulfúrico $10^{-4}$ N.....	26



## 1 Introdução

Este documento tem como objetivo a uniformização, através de procedimentos operacionais padrão, da realização da coleta, armazenamento e transporte de água para análises ambientais, orientando os pesquisadores e técnicos que atuam em projetos de pesquisas que envolvam as atividades ligadas ao LAQUATEC na preparação de soluções aquosas para dosagem de espécies químicas no laboratório e na medida de alguns parâmetros de campo.

Como em qualquer análise laboratorial, a coleta das amostras de forma adequada é essencial para garantir a representatividade e, conseqüentemente, resultados confiáveis. A análise química de soluções aquosas em laboratório não é, em geral, uma atividade complexa, uma vez que as espécies químicas de interesse já estão em solução. Entretanto, essas análises não são simples como parecem. Existem muitos problemas que podem contribuir para que os resultados analíticos não sejam satisfatórios. Assim, certos cuidados devem ser tomados para que contaminações sejam minimizadas e para que as espécies químicas sejam estabilizadas em solução.

Os tipos de frascos a serem utilizados para coleta e estocagem de amostras devem ser escolhidos cuidadosamente, de acordo com o tipo de amostra a ser coletada e dos parâmetros a serem investigados. A limpeza de frascos e tampas é também de grande importância para impedir a introdução de contaminantes nas amostras. Cuidados especiais devem ser tomados ao escolher os materiais de limpeza a serem utilizados para evitar a utilização de materiais cuja composição contenha os analitos a serem determinados na amostra. Além disso, o intervalo de tempo entre a amostragem e as análises pode alterar a sua composição inicial, principalmente quando estas análises são quantitativas, ou seja, relacionadas à concentração de analitos em pequenas concentrações. Dessa forma, o planejamento da coleta de ser cuidadoso, de forma a fornecer a quantidade suficiente de amostra para a realização de todos os testes pretendidos.

Todos os parâmetros descritos neste protocolo são direcionados para soluções que estão em equilíbrio com pressão atmosférica, excluindo-se, portanto, as águas subterrâneas, que requerem cuidados especiais (uma vez que a condição redox e de equilíbrio com o  $CO_2$  são modificadas substancialmente quando essas amostras são retiradas das condições do aquífero).



## **2 Plano de amostragem**

### **2.1 Planejamento**

O planejamento da amostragem tem como objetivo definir as atividades de coleta, preservação, manipulação e transporte das amostras, de forma a garantir todas as informações de interesse com precisão.

Nesta fase de planejamento, devem-se detalhar os procedimentos de coleta das amostras, considerando os métodos de análises que serão empregados, bem como prever recursos financeiros, materiais e humanos necessários para a realização da amostragem.

Algumas informações são essenciais para um bom planejamento, tais como a determinação cuidadosa dos pontos de coleta e estabelecimento de uma rota, levando em conta a disponibilidade de tempo do laboratório para a realização das análises e prazos de preservação das amostras.

### **2.2 Amostras**

De acordo com a NBR ISSO/IEC 17.025 (2001) a amostragem é um procedimento definido, pela qual uma parte da substância, material ou produto é retirada para produzir uma amostragem representativa do todo, para ensaio ou calibração.

## **3 Coleta de amostras e procedimentos de campo**

### **3.1 Coletas das Amostras**

É recomendada a criação de uma lista de checagem antes da partida para a coleta das amostras em campo, para evitar que a equipe responsável pela coleta não possa realizá-la devido à falta de algum equipamento ou material durante o trabalho de campo. A Tabela 3.1 é um exemplo de uma lista de checagem, contendo alguns equipamentos e materiais importantes para a amostragem de águas.

Os procedimentos de coleta de amostras devem ser seguidos segundo as necessidades da pesquisa. Nesta seção são descritos os cuidados que devem ser tomados com os recipientes coletores e frascos de armazenagem para que as contaminações sejam minimizadas.

Tabela 3.1 – Lista de checagem para trabalhos em campo.

<b>LISTA DE EQUIPAMENTOS</b>	<b>CHECK</b>	<b>LISTA DE EQUIPAMENTOS</b>	<b>CHECK</b>
<b>Documentação</b>		<b>Acondicionamento e transporte</b>	
Plano de monitoramento		Gelo ou gelo reciclável	
Mapas apropriados da área		Material de embalagem	
Caderno de campo/ficha de coleta		Fita adesiva (vedação de caixas)	
Canetas e lápis, relógio		Etiquetas de identificação/lacres	
<b>Equipamentos de coleta</b>		<b>Equipamentos de segurança</b>	
Haste de coleta		Kit de primeiros socorros	
Coletor de profundidade		Óculos de sol/proteção	
Frascos de coleta		Botas de cano alto impermeáveis	
Medidores de campo		Água potável	
Caixa de luvas		Capa de chuva	
Etiquetas de identificação		Filtro sola/repelente	
Termômetro digital portátil		Colete salva-vidas	
pHmetro digital portátil		<b>Outros</b>	
<b>Descontaminação</b>		Máquina fotográfica digital/carregador	
Álcool 70%		GPS e baterias	
Esponja e escova		Confirmação de acesso	
Solução detergente		barcos	
Água deionizada		Outros materiais específicos	
Papel absorvente			

### 3.1.1 Frascos coletores.

O material dos frascos coletores podem sofrer pequenas variações dependendo do tipo de amostragem e das análises químicas pretendidas. Os frascos coletores devem ser resistentes, sempre em material inerte. Podem ser vidro borosilicato, vidro borosilicato âmbar, de polietileno ou de polipropileno. As tampas devem ser do tipo auto-lacráveis, para proporcionar uma boa vedação e maior confiabilidade na amostra. No LAQUATEC são utilizados frascos de polietileno de alta densidade com tampas auto-lacráveis.

Para cada ponto de coleta devem ser utilizados sempre os mesmos recipientes, alternadamente. Os recipientes coletores devem ser sempre enxaguados abundantemente com água destilada, a cada troca. Em função do local, é aconselhável que sejam substituídos por recipientes novos, periodicamente.

Convém levar frascos adicionais ao programado, pois podem ocorrer contaminações ou vazamento, obrigando à substituição do frasco coletor e, em alguns casos a repetição da coleta. Evitar tocar na parte interna dos frascos coletores ou no material de coleta (como tampas), bem como evitar deixa-los expostos a poeira, fumaça e outras impurezas, que possam ser fontes de contaminação de amostras.

Recomenda-se aos técnicos coletores não fumar, falar ou comer durante o procedimento de coleta de amostras. Deve-se também adotar a utilização de Equipamentos de Proteção Individual (EPI's), como luvas, botas, avental, máscara, óculos, etc. visando à proteção contra contaminação das amostras e também dos técnicos coletores (no caso de águas com suspeita de contaminação). Deve-se usar um par de luvas para cada ponto de coleta e, no caso de análises químicas, as luvas não deverão ser lubrificadas com talco. Os frascos coletores devem permanecer abertos somente o tempo necessário para o seu preenchimento e devem ser protegidos da ação direta da luz solar.

Com relação à descontaminação dos frascos quando da primeira instalação e/ou utilização no campo, os frascos devem ser descontaminados segundo o procedimento descrito na próxima seção.

### **3.1.2 Descontaminação de recipientes.**

Em geral, esse procedimento é utilizado quando os recipientes são nacionais. No caso de frascos da marca *Nalgene* basta um bom enxágüe com água deionizada. Entretanto, no caso de reaproveitamento destes frascos, o procedimento de descontaminação deve ser seguido na íntegra.

Os frascos coletores devem ser lavados com uma solução de sabão neutro extran (Merck). Em seguida, deixar os recipientes coletores imersos em uma solução de ácido nítrico 1% em volume, por 24h. Essa solução pode ser reaproveitada desde que manuseada com cuidado para que não haja diluição da mesma.

Após esse período, os recipientes coletores devem ser enxaguados com água destilada, com cinco vezes o volume do recipiente. O último enxague deve ser feito com água deionizada

### **3.2 Parâmetros medidos em campo**

Dependendo do tipo de amostragens, alguns parâmetros são medidos durante a coleta, como determinação do pH e da temperatura. As determinações de campo devem ser realizadas em frascos diferentes daqueles que serão enviados ao laboratório, evitando possíveis contaminações. Para determinação de pH, quando possível, deve ser utilizado pHmetro portátil ou papel de pH de boa qualidade. Para a determinação da temperatura deve-se utilizar um termômetro digital portátil com certificado de calibração ou termômetro calibrado com escala entre 0°C e 50 °C. Além das determinações já citadas, é

possível a realização das seguintes análises: turbidez, condutividade e oxigênio dissolvido.

**OBS:**

1. Todos os equipamentos a serem utilizados em campo devem estar calibrados e com certificado de calibração emitido por órgão competente. O técnico coletor não deve esquecer as soluções de calibração dos equipamentos.
2. Lembrar que os medidores de campo não fornecerão resultados precisos a menos que sejam calibrados antes de sua utilização. Em particular, oxigênio dissolvido, pH e turbidez frequentemente, variam durante o dia. É recomendado que a calibração seja feita antes de cada evento de amostragem.
3. O oxigênio dissolvido (OD) é uma medida da quantidade de oxigênio disponível dentro de um corpo d'água e é medido em uma escala de 0 a 20 mg.L<sup>-1</sup> ou em porcentagem de saturação. O OD pode ser medido através da utilização de medidores portáteis ou por titulação.
4. Vários analitos como cálcio, nitrito, nitrogênio amoniacal, fluoreto, etc. podem ser medidos em campo através de medidores eletrônicos, e são apropriados para situações onde a concentração destes analitos é alta, mas pode estar sujeita a interferência de outras substâncias. É conveniente que estes parâmetros medidos em campo sejam comparados aos analisados no laboratório posteriormente. (Manual técnico para coleta de amostras de água, 2009)

Normalmente, os parâmetros medidos no campo são o pH, a condutividade elétrica, a alcalinidade, a temperatura, o potencial redox (e.g. Eh) e o oxigênio dissolvido. As medidas de pH devem ser feitas preferencialmente no campo, pois a perda de CO<sub>2</sub> muda o equilíbrio, alterando o valor de pH. Caso não seja possível, a medida pode ser feita até 24h após a coleta, desde que os recipientes coletores estejam bem fechados e ao abrigo de luz e do calor. No apêndice B são fornecidas algumas soluções utilizadas para a realização das medidas de pH e alcalinidade, bem como os cuidados que devem ser tomados com os eletrodos utilizados para a realização destas medidas.

#### **4 Separação e preservação de alíquotas a partir da amostra do campo**

A quantidade de amostra a ser coletada em campo é determinada pela quantidade de amostra necessária para cada tipo de análise. Durante os trabalhos de campo desenvolvidos pelo LAQUATEC geralmente são coletados

500 ml de amostra de cada ponto de coleta para, posteriormente, em laboratório, as amostras serem divididas para cada tipo de análise.

As alíquotas de amostras para a análise química em laboratório devem ser separadas sabendo-se quais serão as espécies químicas que serão dosadas e a quantidade necessária para cada método empregado. No Apêndice A são descritas as quantidades para a divisão das alíquotas a serem analisadas no LAQUATEC. Todos os frascos utilizados para armazenamento de amostras devem ser previamente descontaminados, exceto se já forem adquiridos limpos (e.g. da Marca *Nalgene*).

O tipo de frasco para armazenagem deve ser escolhido de acordo com os parâmetros a serem medidos. Amostras para análise de cátions podem ser armazenadas em frascos de polietileno comum, para os ânions é necessário polietileno de alta densidade; amostras para análise de orgânicos devem ser armazenadas em frascos de vidro âmbar ou polietileno de alta densidade.

Para todos os tipos de análise é necessária filtração prévia das amostras para a retirada de possíveis materiais particulado em suspensão. No LAQUATEC as amostras são filtradas em filtros de membrana com 0,22 µm de poro com a finalidade de, além de separar a fração solúvel, esterilizar as amostras pois esse procedimento elimina também bactérias (geralmente maiores do que 0,2 µm). Para o procedimento de filtração é utilizado um sistema de filtração a vácuo (Apêndice B). Para retirada de colóides é necessário filtrar em filtros com diâmetro de poro de 0,1 µm.

Nas alíquotas onde será realizada dosagem de cátions e ânions por cromatografia iônica, as amostras devem ser filtradas em filtros com diâmetro de poro de 0,22 µm para a separação de possíveis materiais em suspensão, moléculas orgânicas, microorganismos e sementes de fungos (para impedir o desenvolvimento de fungos no interior da coluna danificando-a) e proteger o sistema de injeção do cromatógrafo de íons. É recomendado o uso de filtros de acetato de celulose, de 25 cm de diâmetro e com 0,22 µm.

No caso de alíquotas para determinação de espécies orgânicas (determinação de carbono e nitrogênio total via TOC/TN) é recomendado que o procedimento de filtração seja feito em filtros de fibra de vidro previamente calcinados.

Após a separação em alíquotas específicas para cada análise, é necessário preservar cada alíquota (para estabilização química) de acordo com as espécies químicas a serem dosadas. As técnicas de preservação são importantes para minimizar as alterações das amostras. Alguns métodos de preservação estão descritos a seguir:

- a. **Congelamento:** método utilizado para aumentar o intervalo de tempo entre a amostragem e a análise, para a maior parte dos parâmetros de composição química (há perda de gases dissolvidos).

**b.Refrigeração:** manter as amostras entre 1 e 4 °C preserva a maioria das características físicas, químicas e biológicas a curto prazo (menos que 24 horas) sendo recomendado para todas as amostras entre a coleta e a entrega ao laboratório. O gelo pode ser usado para resfriar rapidamente as amostras para 4 °C antes do transporte. Barras de gelo reutilizáveis são preferidas ao gelo solto, pois o gelo nunca deve entrar em contato direto com as amostras.

**c.Adição de agentes químicos:** é um método de preservação mais conveniente, quando possível, pois oferece maior grau de estabilização da amostra e por um tempo maior de estocagem.

As recomendações quanto ao tipo de frasco coletor, forma de preservação e prazo entre a coleta e a análise para os parâmetros de maior interesse são apresentados na Tabela 4.1.

Todas as amostras devem ser armazenadas, após a preservação apropriada, em geladeira a 4 °C. Caso ocorra algum imprevisto e as amostras tenham que ser armazenadas por um período maior, recomenda-se monitorar um grupo de amostras, principalmente para as espécies menos estáveis como o nitrato.

Tabela 4.1: Preservação de amostras de acordo com a análise química.

Parâmetros	Frascos	Preservação	Prazo
Alcalinidade	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	Água limpa: 14 dias Água poluída: < 24 h
Alumínio	Vidro, polietileno ou polipropileno	HNO <sub>3</sub> para pH < 2	6 meses
TOC	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C. HCl ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH < 2	28 dias
Cianeto	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C, NaOH para pH>12	14 dias
Cloreto	Vidro, polietileno ou polipropileno	Não é necessário	Análise imediata
Cobre	Vidro, polietileno ou polipropileno	HNO <sub>3</sub> para pH < 2	6 meses
Condutividade	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	24 h
Cor	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	48 h
Cromo Total	Vidro, polietileno ou polipropileno	HNO <sub>3</sub> para pH < 2	6 meses
Cromo 6 <sup>+</sup>	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	24 h
Cromo 3 <sup>+</sup>	Vidro, polietileno ou polipropileno	HNO <sub>3</sub> para pH < 2	6 meses
DBO5	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	48 h
DQO	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH < 2	28 dias

<b>Parâmetros</b>	<b>Frascos</b>	<b>Preservação</b>	<b>Prazo</b>
Dureza total	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C, HNO <sub>3</sub> para pH < 2	7 dias
Dureza Cálcio	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C, HNO <sub>3</sub> para pH < 2	7 dias
Dureza Magnésio	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C, HNO <sub>3</sub> para pH < 2	7 dias
Fenóis	Vidro	Refrigeração 4 °C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH < 2	28 dias
Ferro	Vidro, polietileno ou polipropileno	HNO <sub>3</sub> para pH < 2	6 meses
Fluoreto	Vidro, polietileno ou polipropileno	Não é necessário	28 dias
Fósforo reativo	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH < 2	28 dias
Manganês	Vidro, polietileno ou polipropileno	HNO <sub>3</sub> para pH < 2	6 meses
Nitrogênio Amoniacal	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH < 2	24 h
Nitrito	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	48 h
Nitrogênio Total	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH < 2	28 dias
O <sub>2</sub> consumido em H <sup>+</sup>	Vidro	Refrigeração 4 °C. HCl para pH < que 2	4 a 8 h
Óleos e Graxas	Vidro	Refrigeração 4 °C. HCl ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para pH < 2	24 h
O <sub>2</sub> dissolvido	Vidro	Refrigeração 4 °C. HCl para pH < 2	4 a 8 h
pH	Vidro, polietileno ou polipropileno	-----	Análise imediata
Resíduo Mineral	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	7 dias
Sulfato	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	28 dias
Sulfetos	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C adicionar Acetato de zinco +Hidróxido de sódio para pH.9 ph 6,0 - 9,0	7 dias
Surfactantes	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	48 h
Turbidez	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C	48 h
Zinco	Vidro, polietileno ou polipropileno	HCl ou HNO <sub>3</sub> para pH < 2	6 meses
Coliformes totais e fecais	Vidro, polietileno ou polipropileno	Refrigeração 4 °C 0,008 % Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – águas cloradas	8 h preferência não exceder 24 h

Fonte: Metodologia inclusa na 21ª Edição do Standard Methods for Examination of Waters and Wastewater (2005) e USEPA (1998).

## **5 Identificação da amostra**

Sempre que possível, os pontos de coleta devem ser descritos detalhadamente na ficha de coleta, incluindo, por exemplo, coordenadas, condições meteorológicas no dia da coleta e nas últimas vinte e quatro horas, utilização da água (recreação, abastecimento, irrigação, etc.).

De acordo com as normas do LAQUATEC, as amostras devem ser identificadas com sua origem, data e tipo de preservação, com o objetivo de evitar equívocos na manipulação das mesmas. É aconselhável que a identificação nas etiquetas seja feita lápis HB, recobertas com fita adesiva transparente, para evitar que a identificação borre ou se solte durante o transporte e período de armazenagem.

### **5.1. Documentação**

Todos os procedimentos de coleta devem ser documentados, através das fichas de coleta, fotos e relatórios. A localização de cada ponto de coleta, se possível, deve ser adquirida através da utilização de um GPS (*Global Positioning System* – Sistema de Posicionamento Global).

A ficha de coleta deve conter as seguintes informações:

- a. Código de identificação;
- b. Autoridade solicitante;
- c. Identificação do ponto de coleta e sua localização;
- d. Procedência da amostra (rio, lago, efluente, etc);
- e. Profundidade em que a amostra foi coletada
- f. Condições climáticas no momento da coleta e no período imediatamente anterior;
- g. Parâmetros analisados em campo e seus resultados;
- h. Parâmetros a serem analisados em laboratório;
- i. Espaço para anotar as alterações sobre qualquer ocorrência relacionada à amostragem e informações de importância para a interpretação dos resultados analíticos.



A ficha de coleta deverá sempre acompanhar as amostras quando enviadas ao laboratório.

É importante que o técnico coletor tome cuidado na transcrição da identificação da amostra para a ficha de coleta para que não existam trocas na identificação.

## **5.2 Acondicionamento e transporte das amostras**

Após o procedimento de amostragem, as amostras devem se acondicionadas de forma adequada, para evitar a contaminação das mesmas, e transportadas para o laboratório respeitando o tempo necessário para a análise química ocorrer dentro do prazo de validade da amostra.

As amostras devem ser transportadas em caixas térmicas. Geralmente o transporte é feito à temperatura de  $-4^{\circ}\text{C}$ . Caso não exista a possibilidade do uso de caixas térmicas, o transporte poderá ser feito em caixas de isopor com gelo reciclável, evitando o contato direto entre o gelo e as amostras (garrafas pet são excelentes recipientes para fazer gelo).

Alguns procedimentos básicos devem ser seguidos para o transporte das amostras:

- a. Colocar os frascos coletores na caixa de transporte de tal maneira que fiquem firmes durante o transporte;
- b. Caso ocorra a utilização de gelo comum para o transporte, certificar-se de que os frascos coletores, ao final do transporte, não fiquem submersos na água formada, aumentando o risco de contaminação.
- c. Evitar colocar frascos de uma mesma amostra em caixas diferentes.

## Referências Bibliográficas

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2001. 20 p.

**Manual Técnico para coleta de Amostras de Água**. Florianópolis, 2009. Disponível em:  
< [http://portal.mp.sc.gov.br/portal/conteudo/cao/cme/atividades/recursos\\_hidricos/manual\\_coleta\\_%C3%A1gua.pdf](http://portal.mp.sc.gov.br/portal/conteudo/cao/cme/atividades/recursos_hidricos/manual_coleta_%C3%A1gua.pdf)>. Acesso em: 06 nov 2011.

## **Apêndice A. Alíquotas normalmente separadas para envio para o laboratório.**

Anotar previamente os códigos nos frascos a serem utilizados. Essas alíquotas, com as respectivas indicações, deverão ser registradas no caderno de laboratório. No caso de pouco volume de amostra procurar priorizar em função das necessidades analíticas procurando alternar para diferentes coletas.

Dependendo dos objetivos do trabalho é utilizada uma amostra filtrada para dosagem das espécies químicas em solução e uma alíquota sem filtrar para dosagem da quantidade total de cada espécie química.

Geralmente, para cada análise completa são necessários, para cada uma dessas alíquotas, as seguintes sub-alíquotas:

- 50 ml (frasco de polietileno) preservada com 1 % em volume de ácido nítrico ultra-puro (65 %,  $1,4 \text{ kg.L}^{-1}$ ) para a análises dos metais por plasma ou outra técnica espectrofotométrica).

- 30 ml (frasco polietileno alta densidade ou escuro de vidro) sem preservante: análise dos ânions e cátions maiores (congelar<sup>1</sup> até o momento da análise).

---

<sup>1</sup> Deixar espaço no frasco para o gelo expandir.

•50 ml<sup>2</sup> (frasco de vidro âmbar ou polietileno de alta densidade):  
TOC/TN, DOC.

---

<sup>2</sup> No caso de amostra com alto teor de TOC (colóides), separar cerca de 50 ml do filtrado em 0,22 µm para filtrar em 0,01 µm (utilizar o mesmo sistema). Armazenar em frascos de polietileno de 30 ml, preservar com 1 % em volume com ácido nítrico ultrapuro: análise do alumínio e ferro. A amostra será filtrada em filtros de fibra de vidro (GF/F, porosidade nominal de 0,7 µm) e armazenadas em frascos de vidro com tampas revestidas com teflon internamente (ambos, filtros e frascos, pré-calcinados a 500 °C por 5 horas).

•**OBS:** Bactericida Timol interfere na medida de Na por cromatografia a líquido.

## Apêndice B: Filtração da amostras

O aparato para a filtração é composto por:

- 1 kitassato de vidro ou polietileno com capacidade de 500 ml;
- 1 suporte de nylon para o filtro com o recipiente para a amostra acoplada
- 1 uma bomba de vácuo manual

O esquema desse aparato é mostrado na Figura A.1.



Figura B.1. Conjunto de sistemas de filtração em série. Fonte: M.C.Forti

Normalmente são utilizados filtros de membrana com 0,22  $\mu\text{m}$  e 0,01  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro, quando são determinadas as espécies químicas em solução.

Os filtros com 0,01  $\mu\text{m}$  de diâmetro são utilizados para amostras com alto teor de matéria orgânica para eliminar toda a fração coloidal. Em amostras claras, com pouca ou nenhuma matéria orgânica basta o filtro com 0,22  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro. Além disso, os filtros com diâmetro 0,22  $\mu\text{m}$  eliminam microorganismos estabilizando biologicamente a amostra.

Antes de cada filtração proceder da seguinte forma:

Lavar o kitassato e o suporte do filtro com muita água deionizada (pelo menos 5 vezes o volume do recipiente).

Montar o sistema colocando um filtro (com cuidado para não romper a membrana) e passar um volume de água deionizada necessário para "lavar"<sup>3</sup> o filtro. Jogar fora essa água. Filtrar cerca de 50 ml de amostra (o mínimo de volume de amostra suficiente para molhar o filtro), desprezar essa amostra e iniciar o processo de filtração. A cada 10 filtros é necessária a preparação de brancos da água utilizada para lavar o filtro utilizando o mesmo procedimento de separação de alíquotas para as amostras.

Em casos em que for necessário armazenar o material retido no filtro, medir o volume total do filtrado, isto é, todo o volume de amostra que atravessou o filtro.

Após a filtração, desmontar o sistema e remover com cuidado o filtro, colocando o em uma caixa devidamente identificada com o código da amostra filtrada. Deixar o filtro secar ao ar por 48 horas antes de vedar a caixa. Da solução filtrada serão separadas as diferentes alíquotas.

---

<sup>3</sup> A cada lote de filtros, fazer brancos para verificar qual é o volume de água deionizada necessário para eliminar resíduos de impurezas nos filtros, após essa determinação proceder à montagem e procedimento de filtragem.

## Apêndice C: Cuidados com o eletrodo para medição de pH

As instruções do fabricante do eletrodo devem sempre ser seguidas. Entretanto, como são utilizadas soluções com baixa atividade iônica, o eletrodo deve ser monitorado a cada 2 semanas, utilizando uma solução com atividade equivalente. Esse monitoramento é feito através da determinação do pH de uma solução  $10^{-4}$  N de ácido sulfúrico (Apêndice D). O pH dessa solução deverá ser  $4,03 \pm 0,2$ . As leituras devem ser armazenadas para acompanhar a história do eletrodo. Sempre que houver necessidade de testar o eletrodo, uma nova solução deve ser preparada. Se a leitura do pH dessa solução apresentar uma diferença menor do que 0,2 unidades de pH provavelmente o eletrodo não está funcionando direito. Limpar a junção e a solução interna, se ainda não funcionar provavelmente o eletrodo está defeituoso. Se o eletrodo demorar para estabilizar, a junção deve ser limpa, se o problema persistir, o eletrodo deve estar vencido (se estiver na garantia solicitar substituição).

Eletrodos com solução interna de *KCl* devem ser examinados regularmente para evitar a formação de cristais: a solução deve ser filtrada para eliminar os microcristais. Quando for efetuar medidas, o orifício superior do eletrodo deve ser aberto para permitir o fluxo do *KCl*. Fechar após a medida. O eletrodo deve ser armazenado em um béquer com uma solução de *KCl* 3 molar. O nível da solução interna do eletrodo deve estar sempre acima do nível da solução do béquer. Antes de iniciar as medidas de pH, verificar se existe presença de bolhas de ar no bulbo. A presença destas bolhas atrapalha o fluxo de *KCl*, que deve ser constante. As medidas devem se efetuadas sempre seguindo as instruções do manual que acompanha o equipamento.

## Apêndice D: Medição da alcalinidade - Titulação de Gran

As soluções a serem tituladas, bem como os tampões e a solução titulante devem ser mantidas à mesma temperatura e não muito diferente daquela no campo. Separar 50 ml de solução a ser titulada e uma micropipeta de 50  $\mu\text{L}$  (0,05 ml). Utilizar como solução titulante uma solução  $10^{-2}\text{N}$  de ácido sulfúrico (Apêndice E).

O pHmetro deve ser calibrado com a utilização dos padrões 4,0 e 6,8, sempre seguindo o manual do equipamento. Após a calibração, enxaguar o eletrodo com água-deionizada e iniciar a titulação.

Colocar o béquer com a solução a ser titulada sobre o agitador magnético e agitar na velocidade mais baixa. Mergulhar o eletrodo nessa solução e fazer a primeira leitura. Adicionar a solução do ácido de 50 em 50  $\mu\text{L}$  até que o pH da solução alcance o valor de 3,0 unidades (esse valor é determinado em função da solução a ser titulada: quando a pH não se altera facilmente a menos que se coloque um grande quantidade de ácido, cerca de 5 ml).

Anotar as leituras, montando uma tabela como a Tabela D.1. Para cada 50  $\mu\text{L}$  de solução de ácido sulfúrico adicionado ler e anotar o valor do pH, com três algarismos significativos. Fazer a tabela para cada amostra titulada.

Tabela D.1: Modelo de tabela para as leituras de pH em campo.

Incremento de volume adicionado na amostra ( $\mu\text{L}$ )	$\Delta V_i$ (ml)	pH
0,0	0,0	5,94
50	0,05	5,84
50	0,10	5,66
50	0,15	5,42
50	0,20	5,08
50	0,25	4,78
50	0,30	4,54
50	0,35	4,38
50	0,40	4,27
50	0,45	4,18
50	0,50	4,08
50	0,55	4,03
100	0,65	3,91
100	0,75	3,83
150	0,90	3,76



O cálculo da alcalinidade é efetuado através da determinação da função F (Função de Gran), segundo a Equação D.1:

$$F = m * \Delta V_i + k \quad (D.1)$$

Onde :

pH → valor de pH lido

$\Delta V_i$  → volume total acrescentado

F é definido pela Equação D.2:

$$F = 10^{-pH} (V_0 + \Delta V_i) \quad (D.2)$$

Sendo  $V_0 = 50$  ml (neste caso)

Depois de completar a titulação fazer o gráfico de F versus  $\Delta V_i$  (como mostrado no Exemplo D.1). Efetuar a regressão linear entre F e  $\Delta V_i$  com  $\Delta V_i$  como a variável x na curva de regressão:

Utilizar uma calculadora ou planilha (por ex. Excel) para o cálculo dos parâmetros da regressão: o coeficiente de correlação (COR), a inclinação da reta (m) e a constante (k). A partir desta reta e da Equação D.3, calcular o valor  $x_f$ , que é a quantidade necessária da solução ácida para neutralizar os ânions fracos e os hidróxidos de alumínio presentes na solução.

$$x_f = -k/m \quad (D.3)$$

Onde:

$x_f$  → é o valor de  $\Delta V_i$  para o qual  $F = 0$

Com o valor de  $x_f$  calculado, o valor a alcalinidade pode ser determinado, segundo a Equação D.4

$$\text{Alcalinidade}(\mu\text{Eq/L}) = \frac{x_f * \text{Normalidade}(\text{sol.ácida}) * 10^6}{V_0} \quad (D.4)$$

**OBS:** O valor de  $x_f$  pode ser calculado diretamente, invertendo-se as variáveis da relação de Gran; através do gráfico, verificar a partir de qual valor de  $\Delta V_i$  a

relação se torna aproximadamente uma linha reta (relação linear). Efetuar a regressão linear entre  $F$  e  $\Delta V_i$  a partir desse ponto fazendo  $\Delta V_i$  ser a variável  $y$  na curva de regressão. O valor de  $x_f$  é o valor da interseção desta regressão linear, como mostrado no Exemplo D.2 e, a partir deste valor, calcular a alcalinidade usando a Equação D.4.

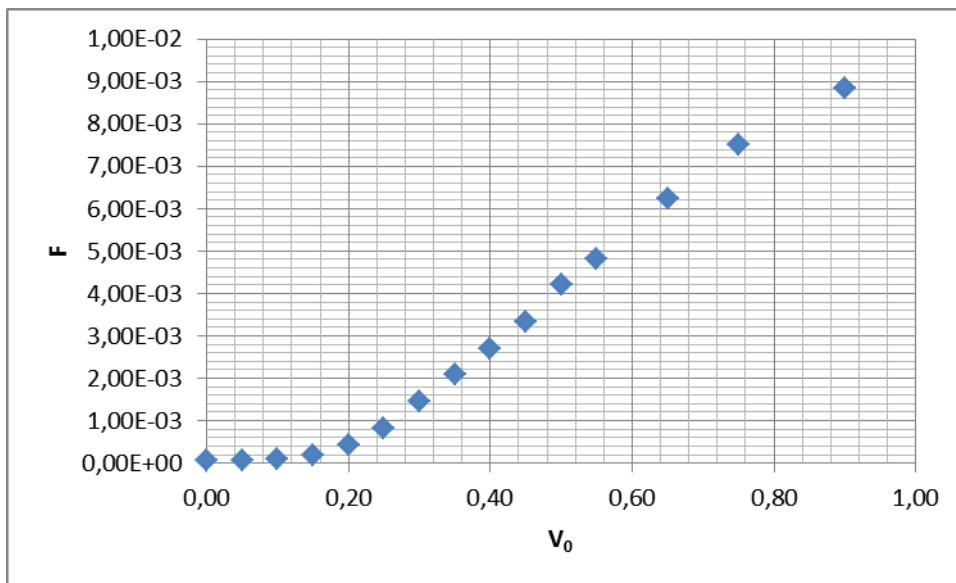
### Exemplo D. 1: Titulação de Gran

1° Passo: Calcular o valor de  $F$  pela equação D.1.

Amostra: HSB01  
 Data da Coleta: 01/12/1997  
 Ponto de coleta: IG.S.BREN  
 $V_0 =$  50 mL

$\Delta V_i$ (mL)	pH	F
0,00	5,94	5,74E-05
0,05	5,84	7,23E-05
0,10	5,66	1,10E-04
0,15	5,42	1,91E-04
0,20	5,08	4,18E-04
0,25	4,78	8,34E-04
0,30	4,54	1,45E-03
0,35	4,38	2,10E-03
0,40	1,27	2,71E-03
0,45	4,18	3,33E-03
0,50	4,08	4,20E-03
0,55	4,02	4,83E-03
0,65	3,91	6,23E-03
0,75	3,83	7,51E-03
0,90	3,76	8,85E-03

2° Passo: Construção do gráfico da Titulação de Gran da Amostra



3° Passo: Regressão linear: verificar a partir de qual valor de  $\Delta V_i$  a relação se torna aproximadamente uma linha reta (relação linear). Efetuar a regressão linear entre F e  $\Delta V_i$  a partir desse ponto, fazendo  $\Delta V_i$  ser a variável x na curva de regressão.

#### RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,997955
R-Quadrado	0,995914
R-quadrado ajustado	0,99546
Erro padrão	0,000186
Observações	11

#### ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>
Regressão	1	7,60279E-05
Resíduo	9	3,11903E-07
Total	10	7,63398E-05

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>
Interseção	-0,00226	0,000142193
Variável X 1	0,0127	0,000271151

4° Passo: Encontrar  $x_f$  a partir da equação D.3, ou seja o valor de  $\Delta V_i$  quando  $F=0$

$$x_f = -k/m = 0,178$$

5° Passo: Calcular a alcalidade segundo a Equação D.4.

$$\text{Alcalinidade}(\mu\text{Eq} / L) = 0,178 * 10^{-2} * 10^6 / V_0 = 35,59 \mu\text{Eq} / L$$

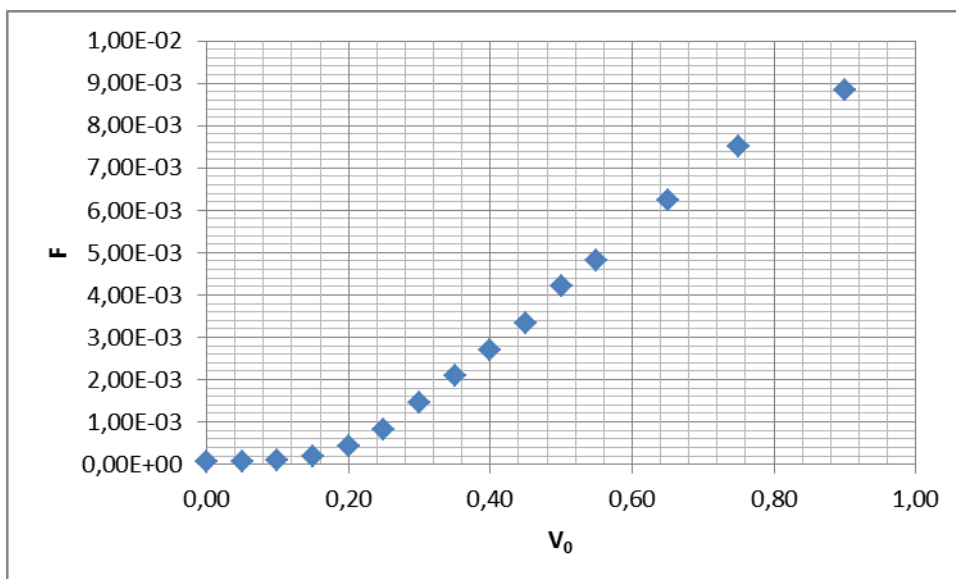
### Exemplo D. 2: Titulação de Gran

1° Passo: Calcular o valor de F pela equação D.1.

Amostra: HSB01  
 Data da Coleta: 01/12/1997  
 Ponto de coleta: IG.S.BREN  
 $V_0 =$  50 mL

$\Delta V_i$ (mL)	pH	F
0,00	5,94	5,74E-05
0,05	5,84	7,23E-05
0,10	5,66	1,10E-04
0,15	5,42	1,91E-04
0,20	5,08	4,18E-04
0,25	4,78	8,34E-04
0,30	4,54	1,45E-03
0,35	4,38	2,10E-03
0,40	1,27	2,71E-03
0,45	4,18	3,33E-03
0,50	4,08	4,20E-03
0,55	4,02	4,83E-03
0,65	3,91	6,23E-03
0,75	3,83	7,51E-03
0,90	3,76	8,85E-03

2° Passo: Construção do gráfico da Titulação de Gran da Amostra



3° Passo: Regressão linear: verificar a partir de qual valor de  $\Delta V_i$  a relação se torna aproximadamente uma linha reta (relação linear). Efetuar a regressão linear entre  $F$  e  $\Delta V_i$  a partir desse ponto, fazendo  $\Delta V_i$  ser a variável  $y$  na curva de regressão.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,997955
R-Quadrado	0,995914
R-quadrado ajustado	0,99546
Erro padrão	0,014628
Observações	11

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>
Regressão	1	0,469437775
Resíduo	9	0,001925862
Total	10	0,471363636

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>
Interseção	0,179159	0,007823581
Variável X 1	78,41757	1,674232039

4° Passo: Encontrar  $x_f$ , que é o valor da interseção da regressão linear anterior ou seja o valor de  $\Delta V_i$  quando  $F=0$

$$x_f = 0,179$$

5° Passo: Calcular a alcalidade segundo a Equação D.4.

$$\text{Alcalinidade}(\mu\text{Eq} / L) = \frac{0,179 * 10^{-2} * 10^6}{V_0} = 35,80 \mu\text{Eq} / L$$

## Apêndice E: Preparação de algumas soluções utilizadas

### E.1. Padrões de pH

#### E.1.1 Preparação da solução ftalato de potássio ácido ( $C_8H_5O_4K$ ) 0,1 M:

Seca-se o ftalato de potássio ácido a 110 °C durante 30 minutos, deixar esfriar em dessecador, pesar 20,42 g e dissolver em água deionizada, avolumando para um total de 1 litro.

#### E.1.2 Preparação de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M:

Pesar 4 g de hidróxido de sódio dissolver em água deionizada, avolumando para um total de 1 litro.

Tabela D.1: Soluções tampão de ftalato ácido de potássio-hidróxido de sódio

pH	$C_8H_5O_4K$ 0,1M (ml)	NaOH 0,1M (ml)	pH	$C_8H_5O_4K$ 0,1M (ml)	NaOH 1 M (ml)
4,0	50	0,40	5,2	50	29,95
4,2	50	3,7	5,4	50	35,45
4,4	50	7,5	5,6	50	39,85
4,6	50	12,15	5,8	50	43,00
4,8	50	17,7	6,0	50	45,45
5,0	50	23,85	6,2	50	47,00

Elevar-se o volume final a 100 ml.

#### E.1.3 Preparação da solução fosfato de potássio ( $H_2KPO_4$ ) 0,1 M:

Seca-se o fosfato de potássio a 110 °C durante 30 min, deixar esfriar em dessecador, pesar 13,62 g e dissolver em água deionizada. Levar-se o volume total a 1 litro.

Tabela E.2: Soluções tampão de fosfato de potássio-hidróxido de sódio

pH	H <sub>2</sub> KPO <sub>4</sub> 0,1 M (ml)	NaOH 0,1 M (ml)	pH	H <sub>2</sub> KPO <sub>4</sub> 0,1 M (ml)	NaOH 0,1 M (ml)
5,8	50	3,72	7,0	50	29,63
6,0	50	5,70	7,2	50	35,00
6,2	50	8,60	7,4	50	39,50
6,4	50	12,60	7,6	50	42,80
6,6	50	17,80	7,8	50	45,20
6,8	50	23,65	8,0	50	46,80

Eleva-se o volume final a 100 ml.

### E.2 Solução interna do eletrodo: Cloreto de potássio (KCl) 3 M:

Secar o sal em estufa a 110 °C por 30 min. Deixar esfriar em dessecador. Pesar 22,64 g e dissolver em água deionizada. Leva-se o volume final a 100 ml.

### E.3 Soluções de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

#### E.3.1 Solução ácido sulfúrico 1 N.

Partindo do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> P.A. Merck 95-97 %, densidade 1,84: a concentração desse ácido é 36,03 N. Pipetar 14,0 ml desse ácido, colocar em balão volumétrico de 500 ml e completar com água deionizada. Essa será a solução estoque de ácido sulfúrico (1,009 N), denominada SO<sub>4</sub>: *solução estoque*.

#### E.3.2 Solução ácido sulfúrico 10<sup>-2</sup> N

Pipetar 5 ml da *solução estoque* SO<sub>4</sub>, colocando em um balão volumétrico de 500 ml e completando o volume com água deionizada. Essa solução será denominada SO<sub>4t</sub>. Essa solução deve ser preparada todos os meses, ela é utilizada para a titulação.



### **E.3.3 Solução ácido sulfúrico $10^{-4}$ N**

Pipetar 5 ml da solução  $SO_{4r}$ , colocando em um balão volumétrico de 500 ml e completando o volume com água deionizada. Essa solução será denominada  $SO_{4i}$ . Essa solução deve ser preparada toda vez que for efetuar o teste do eletrodo. Essa solução é utilizada para testar o eletrodo.

**Armazenar essas soluções em frascos de polietileno, devidamente identificados, em lugar fresco e ao abrigo da luz.**