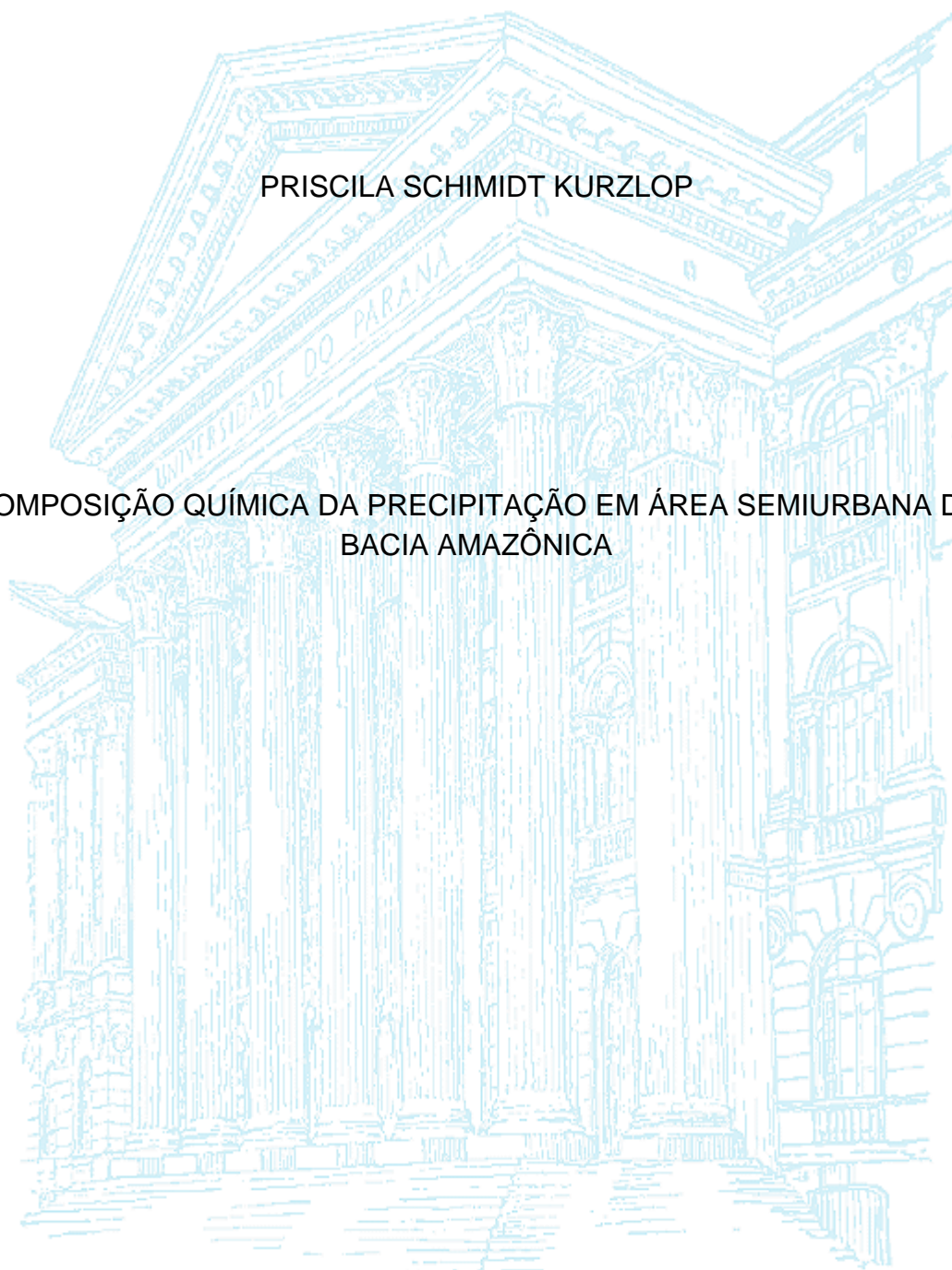


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA SCHIMIDT KURZLOP

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO EM ÁREA SEMIURBANA DA  
BACIA AMAZÔNICA



CURITIBA

2016

PRISCILA SCHIMIDT KURZLOP

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO EM ÁREA SEMIURBANA DA  
BACIA AMAZÔNICA

Trabalho de Conclusão de Curso II  
apresentado ao curso de graduação  
em Engenharia Ambiental, Setor de  
Tecnologia da Universidade Federal do  
Paraná, como requisito parcial à  
obtenção do grau de Engenharia  
Ambiental.

Orientador: Prof. Ricardo Henrique  
Moreton Godoi

Coorientadora: Cybelli G. G. Barbosa

CURITIBA

2016



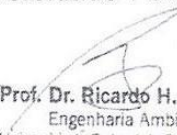
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

## TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

PRISCILA SCHIMIDT KURZLOP

### COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO EM ÁREA SEMIURBANA DA BACIA AMAZÔNICA

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 10,0 pela seguinte banca examinadora:

  
Prof. Dr. Ricardo H. M. Godoi  
Engenharia Ambiental  
Universidade Federal do Paraná - UFPR  
e-mail: rhmgodoi@ufpr.br

Orientador(a): \_\_\_\_\_  
Ricardo Henrique Moreton Godoi  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Co-orientador(a): Cybelli G. G. Barbosa  
Cybelli G. Gregório Barbosa  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 1: Andrea Pinto de Oliveira  
Andrea P. Oliveira  
Departamento de Química / UFPR

Membro(a) 2: Eduardo Gobbi  
Eduardo Gobbi  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 3: Sandro Froehner  
Sandro Froehner  
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Curitiba, 07 de julho de 2016

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que não prometeu um caminho tranquilo, mas uma chegada segura, o meu primeiro agradecimento, por mais uma chegada. Por estar comigo e no fim, tudo sempre dar certo e cooperar para o meu bem.

Aos meus pais, que não apenas me ensinaram o caminho, mas tornaram possível a jornada até aqui, agradeço pela educação que me deram e por nunca terem deixado de me incentivar.

Às minhas irmãs, Giulianna e Josiane, por uma vida inteira compartilhada, por sempre terem ido a minha frente, aberto caminhos e me deixado bons exemplos a serem seguidos.

Ao meu melhor amigo e amor, Matheus, pelo apoio incansável, por me suportar no meu cansaço, por acreditar tanto em mim e nunca me deixar desistir.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Godoi, pela oportunidade oferecida, pela confiança e por acreditar no meu potencial.

À minha coorientadora, Cybelli, que não só me guiou no universo da pesquisa científica, mas foi em todo tempo um exemplo de competência, dedicação e comprometimento, minha infinita gratidão por fazer por mim muito além da sua obrigação e me proporcionar aprendizados que levarei para vida. Este trabalho não teria saído sem sua fundamental ajuda e eu não tenho dúvidas que você será uma grande mestre.

Aos amigos de laboratório, em especial à Isabela, Tainara, Sarah e Guilherme, pela ajuda e parceria.

À banca examinadora, Prof. Sandro Froehner, Profa. Andrea P. Oliveira e Prof. Eduardo Gobbi, por aceitarem avaliar meu trabalho de conclusão de curso.

Ao LACAUT/PDA pelo espaço cedido, e todos os envolvidos no projeto *Go Amazon* que de alguma forma possibilitaram a realização deste trabalho.

“Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades.  
Lembrai-vos que as grandes proezas da história foram  
conquistas daquilo que parecia impossível.”

Charles Chaplin

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a caracterização química da água de precipitação em área semiurbana da região Amazônica. A área de estudo está situada no sítio de pesquisa do projeto *GoAmazon*, instalado no município de Manacapuru - AM. A composição da água da chuva é influenciada pelo material particulado presente na atmosfera, proveniente de emissões biogênicas e antropogênicas, como emissões naturais da floresta, emissões de queimadas e ressuspensão de solo. Portanto, a composição química da precipitação reflete a composição da atmosfera de determinada região. A região Amazônica apresenta um ciclo hidrológico extremamente ativo, o que propicia a realização do presente estudo, além de abrigar um ecossistema de importância global. A amostragem de água oriunda da precipitação foi realizada com amostrador automático do tipo *wet-only*, com sensor que detecta as primeiras gotas da chuva e inicia a coleta. As amostras do presente estudo são do período de 26 de agosto a 20 de dezembro de 2014, totalizando 39 amostras, todas conservadas com Timol e sob refrigeração. A acidez ou alcalinidade das amostras foi determinada através da medição do pH logo após a coleta e a caracterização da composição química da água da chuva foi realizada através da cromatografia de íons. A técnica foi selecionada devido à sensibilidade na identificação e quantificação dos íons lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, fluoreto, acetato, formiato, cloreto, brometo, nitrato, nitrito, sulfato, fosfato, ferro, níquel, cobre e zinco. Dentre estes, destacaram-se maiores níveis de nitrato, sulfato, formiato, cálcio e amônio, com concentrações médias ponderadas pelo volume de 15,7, 25,5, 28,8, 19,3 e 11,7  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , respectivamente. Tais valores estão dentro da faixa de resultados encontrada em estudos similares realizados no Brasil, com exceção do formiato. A determinação de pH para as amostras de água da chuva coletadas resultou num valor médio de  $4,5 \pm 0,7$ . As fontes continentais, antrópicas e emissões de queimadas foram as principais fontes consideradas relevantes para a composição química das amostras analisadas.

Palavras-chave: Amazônia, Go Amazon, água de chuva, cromatografia de íons.

## ABSTRACT

This work aims to study the chemical characterization of precipitation water in a semi-urban area at the Amazon Basin. The study site is located at the GoAmazon project research area, the city of Manacapuru - AM. The rainwater composition is influenced by atmospheric particulate matter from biogenic and anthropogenic emissions, as natural forest emissions, biomass burning emissions and dust particles resuspension. Therefore, the chemical composition of the precipitation water reflects the composition of the atmosphere in that region. The Amazon Basin has an extremely active hydrological cycle, enabling the realization of this study, apart from being a globally important ecosystem. The rainwater sampling was carried out with automatic sampler wet-only type, with a sensor that detects the first drops of the rain to start collecting. The samples of this study are from August 26th to December 20th, 2014, totaling 39 samples, all preserved with thymol and under refrigeration. The acidity or alkalinity of the samples was determined by pH measuring just after the sampling and the characterization of the chemical composition was performed by ion chromatography. The technique was selected because of its sensitivity in the identification and quantification of ions lithium, sodium, ammonium, potassium, magnesium, calcium, fluoride, acetate, formate, chloride, bromide, nitrate, nitrite, sulfate, phosphate, iron, nickel, copper and zinc. Among these, stood out higher levels of nitrate, sulfate, formate, calcium and ammonium with average concentrations weighted by volume of 15.7, 25.5, 28.8, 19.3 and 11.7  $\mu\text{eq L}^{-1}$  respectively. These values are within the range of results found in similar studies in Brazil, except the formate. The pH determination resulted in a mean value of  $4.5 \pm 0.7$  for rainwater samples. Continental and anthropogenic sources, and burning emissions were the main sources considered relevant to the chemical composition of the analyzed samples.

Key-Words: Amazon Basin, Go Amazon Project, Rainwater, Ion Chromatography.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Mapa da extensão do município de Manacapuru indicando o local de amostragem. ....	17
FIGURA 2 - Formação das gotas de chuva nas nuvens .....	20
FIGURA 3 - Amostrador Eigenbrodt NSA 181K .....	29
FIGURA 4 - Resultados da medição de pH no local de amostragem e no laboratório. ....	36
FIGURA 5 - Dados de precipitação mensal acumulada para o local de amostragem no período de julho a dezembro de 2014. ....	38
FIGURA 6- Balanço iônico com base na MPV. ....	41
FIGURA 7 - Correlação linear entre cátions e ânions nas amostras de precipitação. ....	42
FIGURA 8 - Distribuição percentual dos elementos analisados nas amostras de água de chuva coletadas em cada período com base nas médias ponderadas por volume ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ). ....	43
FIGURA 9 - Mapa de queimadas para a região de estudo nos três períodos de amostragem (focos de queimadas ocorridos em cada período em vermelho e local de amostragem em amarelo). ....	43
FIGURA 10 - Rosa dos ventos referente aos três períodos de amostragem. ..	43
FIGURA 11 - Aproximação do ponto de amostragem (em amarelo) no mapa de queimadas (em vermelho) e a representação da direção dos ventos (linha branca) no período 1. ....	44
FIGURA 12 - Diagrama de Piper modificado para as amostras de precipitação no período de agosto a dezembro de 2014. ....	46
FIGURA 13- Gráfico da deposição dos elementos e da precipitação. ....	48



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Comparação entre valores médios de pH e concentrações médias ponderadas por volume ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de alguns íons presentes na precipitação em diferentes regiões do Brasil. ....	23
TABELA 2 - Parâmetros avaliados para água de irrigação .....	26
TABELA 3 - Concentrações máximas recomendadas para elementos traço em água de irrigação.....	27
TABELA 4 - Propriedades das curvas analíticas de calibração obtidas para os ânions.....	32
TABELA 5 - Propriedades das curvas analíticas de calibração obtidas para os cátions metálicos.....	33
TABELA 6 - Propriedades das curvas analíticas de calibração obtidas para os metais de transição. ....	34
TABELA 7 - Média ponderada pelo volume ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) das concentrações obtidas na análise dos componentes iônicos.....	39
TABELA 8 - Resultados obtidos e resultados da literatura para os íons Nitrato, Sulfato, Cálcio e Amônio, em $\mu\text{eq L}^{-1}$ .....	40
TABELA 9 - Divisão do período total de amostragem em três subperíodos. ...	42
TABELA 10 - Valores de deposição de S encontrados na literatura. ....	49

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\text{Br}^-$	Íon Brometo
$\text{Ca}^{2+}$	Íon Cálcio
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Íon Acetato
$\text{Cl}^-$	Íon Cloreto
$\text{F}^-$	Íon Fluoreto
$\text{HCOO}^-$	Íon Formiato
$\text{K}^+$	Íon Potássio
$\text{Li}^+$	Íon Lítio
$\text{Mg}^{2+}$	Íon Magnésio
MP	Material Particulado
MPV	Média Ponderada pelo Volume
$\text{Na}^+$	Íon Sódio
NCN	Núcleos de Condensação de Nuvens
$\text{NH}_4^+$	Íon Amônio
$\text{NO}_2^-$	Íon Nitrito
$\text{NO}_3^-$	Íon Nitrato
$\text{PO}_4^{3-}$	Íon Fosfato
S	Enxofre
$\text{SO}_4^{2-}$	Íon Sulfato
UFPR	Universidade Federal do Paraná
USP	Universidade de São Paulo

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1	OBJETIVOS .....	14
1.1.1	Objetivo Geral.....	14
1.1.2	Objetivos Específicos .....	14
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1.	REGIÃO DE ESTUDO .....	15
2.1.1	Local de amostragem .....	16
2.2.	DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA .....	18
2.3	FORMAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO .....	19
2.4	QUANTIFICAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO.....	21
2.5	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO .....	22
2.6	EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO .....	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
3.1	AMOSTRAGEM.....	28
3.2	ANÁLISE .....	29
3.2.1	Determinação de pH.....	30
3.2.2	Cromatografia de íons .....	30
3.2.2.1	Análise de ânions .....	31
3.2.2.2	Análise de cátions metálicos .....	32
3.2.2.3	Análise de metais de transição.....	33
3.3	TRATAMENTO DE DADOS .....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>36</b>
4.1	Análise do pH .....	36
4.2	Análise de componentes iônicos .....	38
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>51</b>
	REFERÊNCIAS.....	52

## 1. INTRODUÇÃO

A composição química da água proveniente da chuva reflete a composição da atmosfera de determinada região, pois consiste na combinação da composição química das gotículas que formam as nuvens, e das substâncias que se incorporam às gotas de chuva durante a precipitação. Desta forma, a deposição dos elementos através da chuva é um dos principais mecanismos de ciclagem e redistribuição dos elementos químicos sobre a superfície do planeta (SEINFELD E PANDIS, 1986). Portanto, a caracterização da precipitação é essencial no estudo dos ciclos biogeoquímicos dos elementos e da influência das atividades antrópicas nestes processos.

A atmosfera de uma região é constituída pela contribuição de diferentes emissões, podendo ser naturais ou antrópicas. Fontes distintas emitem diversos compostos para a atmosfera. Grande parte desses compostos encontra-se na forma particulada, uma mistura complexa de partículas pequenas ou gotículas líquidas em suspensão na atmosfera, definido como material particulado (MP) (EPA, 2012).

O tempo de residência do MP na atmosfera é curto, da ordem de horas até alguns dias (SEINFELD e PANDIS, 1986), dependendo de seu tamanho e densidade dos seus constituintes. Ele pode reagir quimicamente ou fotoquimicamente, formando outras espécies químicas ainda em suspensão, ou ser removido da atmosfera. Tal remoção acontece por meio da deposição sobre a superfície da terra, que pode ocorrer, sobretudo de duas formas: via deposição seca ou via deposição úmida.

Enquanto a deposição seca se refere à transferência direta dos elementos da atmosfera para a superfície do terreno, na deposição úmida as partículas são removidas da atmosfera através das nuvens e da chuva, sendo este um dos mecanismos reconhecidamente mais eficientes de remoção de poluentes da atmosfera (WALLACE e HOBBS, 2006), motivo pelo qual a deposição úmida é o processo de interesse do presente estudo.

Além de poder ser carregado para a superfície, o MP também pode atuar na formação de gotas de nuvem, servindo como substrato para a condensação do vapor d'água, sendo este processo conhecido como Núcleos

de Condensação de Nuvens (NCN) (HOBBS, 1993). Desta forma, o MP é agregado à precipitação, e as gotas de chuva conservarão as informações químicas do tipo de composição das partículas que atuaram como núcleos de condensação e também das partículas que estão abaixo da nuvem (SEINFELD e PANDIS, 1986).

Diversos estudos indicam uma relação entre o MP e efeitos adversos à saúde, na maioria dos casos por problemas respiratórios e cardíacos (WU, 2012; LANGRISH, 2012; CAO *et al.*, 2012; SORENSEN, 2012; CANOVA *et al.*, 2012; POPE, 2009). Assumindo o MP como um vetor de problemas respiratórios, a deposição úmida pode, portanto, suprimir o risco à saúde humana, uma vez que pode ser o sumidouro para alguns elementos, eliminando da atmosfera substâncias que, quando presentes, podem ser inaladas causando prejuízos à saúde. Todavia, deve-se também considerar que a deposição úmida pode transportar a poluição atmosférica, na forma de material particulado, para o solo ou para a um corpo hídrico, atuando também no aporte de nutrientes (ARTAXO *et al.*, 2005).

Especificamente, a região amazônica é muito favorável para o estudo de processos de deposição úmida, devido seu ciclo hidrológico extremamente ativo, com alto volume de chuvas (SALATI *et al.*, 1995). Além disso, a Bacia Amazônica está entre os principais representantes da região tropical do globo, sendo que a floresta amazônica é a de maior extensão territorial, apresentando uma das maiores biodiversidades animal e vegetal do mundo, e o maior reservatório de água doce conhecido (GREENPEACE, 2001).

Uma área de estudo de especial importância nesta região é a interface entre a floresta e o meio urbano, representado por Manaus e sua região metropolitana. Considerando tal importância e complexidade, é importante estudar qual a influência da qualidade da água da chuva no desenvolvimento e manutenção deste ecossistema, e quais impactos possíveis substâncias presentes na precipitação podem causar na vegetação e no solo da região.

Neste contexto, o presente trabalho contribui com o projeto geral de uma pesquisa colaborativa Brasil-EUA (*Green Ocean Amazon*), que conta com um sítio de pesquisa instalado no município de Manacapuru, região metropolitana de Manaus, e propõe entre muitos outros, o estudo da composição química de amostras de precipitação desta região.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Caracterização química da precipitação em período de transição da estação seca para estação chuvosa no município de Manacapuru – AM, no período entre 26 de agosto e 20 de dezembro de 2014.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinação da acidez ou alcalinidade da fração da precipitação amostrada;
- Quantificação dos compostos iônicos:
  - cátions metálicos: lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio;
  - ânions: fluoreto, acetato, formiato, cloreto, brometo, nitrato, nitrito, sulfato e fosfato;
  - metais de transição: ferro, níquel, cobre e zinco.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. REGIÃO DE ESTUDO

A região tropical do planeta é caracterizada por altas temperaturas, grande disponibilidade de energia solar, e um ciclo hidrológico extremamente ativo com alto volume de chuvas. Devido a estes fatores, tal região abriga grandes extensões de florestas, sendo a maior delas a floresta amazônica (SALATI e MARQUES, 1984).

A Bacia Amazônica é a bacia hidrográfica mais extensa do mundo. A área da Amazônia Legal no Brasil representa 60% do território brasileiro abrangendo os estados do Acre, Amapá, Amazonas, Mato Grosso, Pará, Rondônia, Roraima, Tocantins e parte do Maranhão, totalizando uma área de 5.109.812 km<sup>2</sup>, e habitando 12,4% da população nacional (SUDAM, 2015).

Na Amazônia as estações seca e chuvosa são bem divididas, sendo o período de chuvas na Amazônia central compreendido entre os meses de Novembro e Março, e a estação seca entre Maio e Setembro. Os meses de Abril e Outubro são considerados meses de transição entre os regimes, com variações para cada região. O volume médio de precipitação na bacia é de 2300 mm por ano, podendo chegar até a 3500 mm por ano. A temperatura média anual é de 28° C, variando entre 21° C e 42° C (FISH *et al.*, 1996; FIGUEROA e NOBRE, 1990; EMBRAPA, 2003; PORTAL AMAZÔNIA, 2015).

A floresta amazônica durante décadas sofreu com a extração descontrolada de recursos, principalmente a partir da segunda metade dos anos 70. Embora políticas de manejo sustentável e áreas de preservação tenham sido implantadas, a cobertura vegetal é cada vez mais reduzida devido ao desmatamento e queimadas (BECKER, 2001).

Dentre os fatores que favoreceram e continuam favorecendo o desmatamento destacam-se a construção de estradas e a expansão da fronteira agrícola, substituindo as áreas de florestas e cerrado por pastagens, e posteriormente, pelo plantio de soja em larga escala. O arco do desmatamento é a região onde ocorre a maior parte do desflorestamento, localizado ao sul e sudeste da Amazônia (SOARES-FILHO *et al.*, 2004; NEPSTAD *et al.*, 2001).

A principal ferramenta para remover a biomassa no processo de mudança do uso da terra é o fogo. Portanto, como as fronteiras agrícolas têm se expandido muito rapidamente, a Amazônia encontra-se sujeita a uma grande quantidade de emissões de queimadas durante a estação seca. A pluma de tais emissões originadas na Amazônia apresenta uma distribuição espacial que abrange grandes áreas da América do Sul, tornando-se um problema de poluição de escala continental (LONGO *et al*, 2009; CHRISTOPHER *et al*, 2002; FREITAS *et al*, 2005).

As atividades humanas locais, incluindo o desenvolvimento industrial que contribui para o crescimento econômico, têm também o potencial de alterar o clima regional. No entanto, a atividade convectiva na região, importante processo de transporte de elementos para a troposfera, em seu estado natural é pouco compreendida, com insuficiência de dados observados para geração de modelos e simulação de cenários (MARTIN, 2013).

Neste contexto surgiu o projeto *Green Ocean Amazon 2014/2015* (*GOAmazon 2014/5*), com o objetivo de suprir a falta de informação sobre os processos fundamentais que movem a convecção e a formação de nuvens na região amazônica (U.S. DOE, 2011). A Divisão de Clima e Ciências Ambientais (*Climate and Environmental Sciences Division*) do Escritório de Pesquisa Ambiental e Biológica (*Office of Biological and Environmental Research*) do Departamento de Energia dos Estados Unidos (*U.S. Department of Energy – DOE*) elaborou este experimento integrado com objetivo de estudar os sistemas tropicais acoplados atmosfera-nuvem-solo que movimentam a convecção tropical profunda na Amazônia. A meta central é fazer avançar a compreensão de como processos terra-atmosfera afetam a hidrologia e clima tropicais (U.S. DOE, 2011).

#### 2.1.1. Local de amostragem

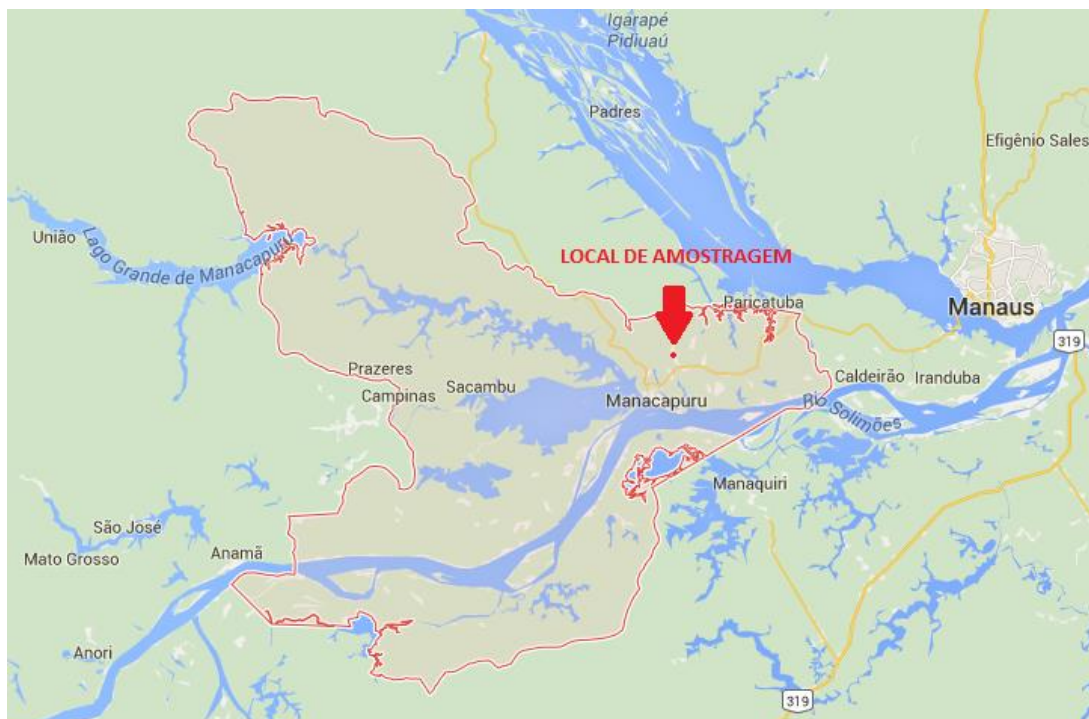
Na zona rural do município de Manacapuru foi estabelecido o sítio de pesquisa do projeto *GoAmazon 2014/2015* situado em 3°12'47.82"S e 60°35'55.32"O. Manacapuru é um dos sete municípios da região metropolitana de Manaus, com 7.329,2 km<sup>2</sup> de extensão, localizada à margem do rio Solimões e a aproximadamente 60 km a sudoeste de Manaus, como mostra a



FIGURA 1. Cerca de 30% de sua população de 85.141 habitantes vive em área rural, sendo que a agropecuária representa 17,7% das atividades econômicas do município. O clima do município é análogo ao de Manaus, com temperatura média anual de 26°C e período chuvoso de novembro a maio (DEPI, 2010).

Além de ser uma região considerada representativa da Amazônia Central, o sítio de pesquisa neste local foi estrategicamente planejado devido à direção preferencial do vento de nordeste, a fim de se observar e estudar o transporte de poluentes atmosféricos advindos principalmente da cidade de Manaus, além de ser um local que representa a transição entre meio natural e urbano na região amazônica. Portanto, a coleta das amostras para este estudo foi realizada neste local, devido à facilidade de logística e também pela possibilidade de obtenção de dados meteorológicos e de concentração de outros poluentes atmosféricos.

FIGURA 1 - Mapa da extensão do município de Manacapuru indicando o local de amostragem.



FONTE: GEO EYE, 2015.

## 2.2. DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

Os poluentes no ar são, em sua maioria, divididos em dois grupos: os particulados e os gases. Tais poluentes são denominados poluentes primários quando são emitidos diretamente na atmosfera, por fontes antrópicas ou naturais, e poluentes secundários quando são formados na atmosfera por reações químicas envolvendo os poluentes primários (GALVÃO FILHO, 1990). A maioria desses poluentes presentes no ar provém de fontes antrópicas, podendo ser fixas, como indústrias, ou móveis, como os veículos. Alguns poluentes também são liberados por fontes naturais, como emissões biogênicas ou incêndios florestais.

Os particulados são os poluentes de interesse no presente estudo, uma vez que tais partículas possuem forte relação com o ciclo hidrológico, exercendo um papel fundamental na formação da precipitação, através da atuação como núcleos de condensação de nuvens, e devido aos mecanismos de deposição.

Os particulados ocorrem na atmosfera em várias formas e tamanhos, e consistem em uma mistura de componentes com características químicas e físicas diversificadas. Geralmente o MP é classificado pelo seu tamanho, pois é o que determina seu transporte, os processos de remoção e deposição, e seu potencial de atingir o trato respiratório humano. (EPA, 2012)

Na bacia amazônica, as principais contribuições do material particulado presente na atmosfera são emissões biogênicas da floresta, emissões de queimada e ressuspensão de partículas de poeira de solo, resultado da ação do vento. A intensidade de contribuição de cada uma destas fontes varia espacial e temporalmente. Por exemplo, as emissões de queimadas são maiores em regiões mais afetadas por atividades antrópicas, já em regiões mais remotas e preservadas a maior parte das partículas é proveniente de emissões da floresta, e em áreas desmatadas, a maior parcela é de partículas de solo (ARTAXO *et al.*, 1988, 1990, 1998; PAULIQUEVIS, 2005). A remoção dessas partículas da atmosfera ocorre através de processos de deposição.

A deposição seca pode acontecer por ação gravitacional das partículas maiores, ou por processos turbulentos que conduzem o MP para a superfície da Terra (WESELY e HICKS, 2000). Já a deposição úmida se refere à remoção

das partículas por hidrometeoros (gotas e gotículas de chuva, cristais de gelo, neve), ou seja, o MP é incorporado pelas gotas, e removido pela precipitação, no caso das regiões temperadas. Os processos que envolvem a precipitação são chamados *washout* quando ocorrem internamente às nuvens, pela incorporação do MP nas gotas de nuvem, ou *rainout*, quando o processo ocorre abaixo da nuvem, devido à interceptação do MP que está suspenso na atmosfera pelas gotas de chuva (SEINFELD e PANDIS, 1986).

A grande quantidade de precipitação em ambientes tropicais, principalmente durante a estação chuvosa, é a principal fonte de remoção de gases e partículas, praticamente “lavando” a atmosfera, o que representa um controle na concentração de partículas atmosféricas suspensas. Entretanto, tal deposição úmida pode carregar um significativo aporte de nutrientes, transpondo os elementos para ecossistemas aquáticos e/ou terrestres (ARTAXO *et al.*, 2005).

As deposições atmosféricas representam um dos principais mecanismos de ciclagem e redistribuição dos elementos químicos sobre a superfície da Terra. Portanto, o conhecimento quantitativo e qualitativo desse processo é significativo para a compreensão dos ciclos biogeoquímicos dos elementos e a influência antrópica nestes processos (SOUZA, MELLO e MALDONADO, 2006).

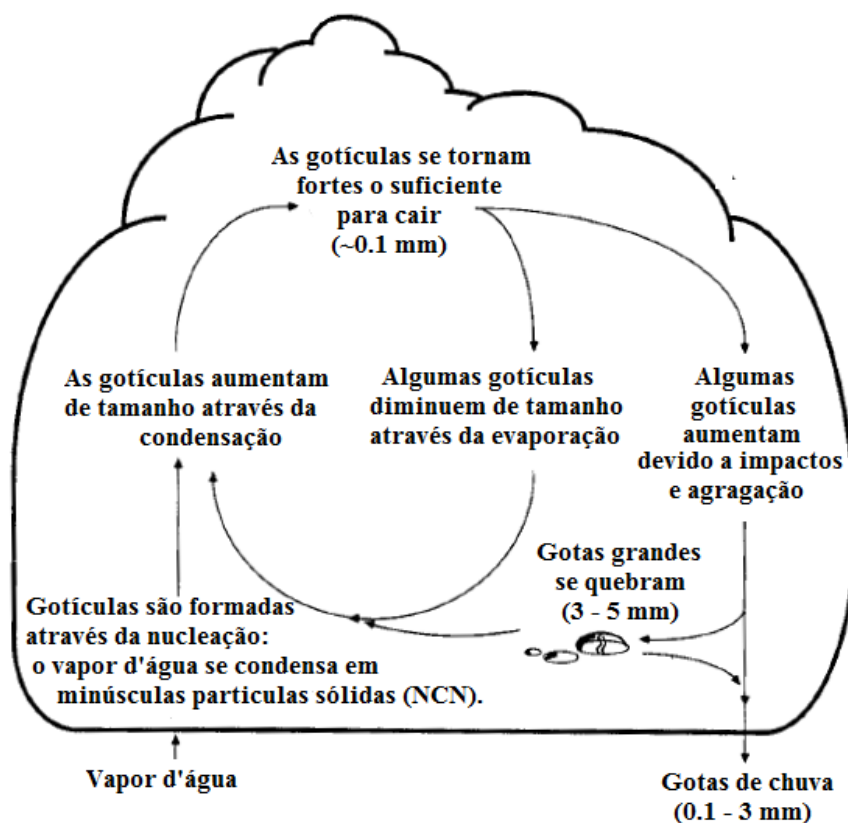
Sendo assim, a caracterização da água da precipitação, fornece informações sobre a composição química da atmosfera, podendo ser um indicador de influências antrópicas e naturais.

### 2.3. FORMAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO

Precipitação envolve todos os processos através do qual a água chega à superfície. A formação da precipitação requer a elevação de uma massa de ar na atmosfera, para que ela seja resfriada e condense a umidade. Isto pode acontecer através de três mecanismos: elevação frontal, a partir do encontro de duas massas de ar com diferentes temperaturas; elevação orográfica, que ocorre em regiões onde o relevo natural atua como barreiras que forcem o ar úmido a elevar-se; e elevação convectiva, onde o movimento das massas de ar ocorre devido a diferenças de densidade (CHOW, MAIDMENT e MAYS, 1988).

A formação de nuvens e precipitação é ilustrada na FIGURA 2. O ar sobe e esfria e o vapor d'água condensa para o estado líquido. Se a temperatura é menor que o ponto de congelamento, cristais de gelo são formados. Para que a condensação ocorra é necessária a presença dos núcleos de condensação (NCN), onde as partículas de água podem se agrupar. Partículas em suspensão no ar podem servir como NCN; partículas que contém íons são eficientes NCN porque as moléculas polares de água são atraídas eletrostaticamente pelos íons. Tais partículas consistem do MP de tamanho aerodinâmico entre  $10^{-3}$  e  $10 \mu\text{m}$  (CHOW, MAIDMENT e MAYS, 1988).

FIGURA 2 - Formação das gotas de chuva nas nuvens



Fonte: Adaptado de CHOW, MAIDMENT e MAYS (1988).

Os NCN são partículas microscópicas de MP que tem capacidade de condensar água em sua superfície. Aproximadamente entre 60 a 80% do MP de origem natural presente na Amazônia atua como NCN, devido à distribuição

de tamanho de partícula e suas propriedades higroscópicas. Na estação seca a concentração de NCN é cerca de cem vezes maior que na estação chuvosa, fazendo com que as propriedades das nuvens formadas sofram alterações de acordo com a composição desse particulado em suspensão na atmosfera (ROSENFELD, 2000; RIZZO, 2002; RISSLER *et al.*, 2004; SILVA-DIAS, 2002).

Depois que a gota é formada, ela cresce através de diversos fenômenos físicos, condensando mais vapor d'água ou pelo choque com gotículas menores que são agregadas ao seu volume inicial. Assim, entre o momento que a gota é formada até sua chegada à superfície, ela pode aumentar o seu volume em até 1 milhão de vezes. As correntes de ar ascendentes são originadas pelo aquecimento do ar em contato com a superfície durante o dia, e sustentam as gotas de chuva dentro da nuvem enquanto elas são pequenas. Enquanto a corrente ascendente predomina sobre a ação da gravidade, a nuvem vai crescendo, porém, à medida que as gotas crescem, se torna cada vez mais difícil sustentá-las, até que então elas caem como chuva (ARTAXO *et al.*, 2005).

#### 2.4. QUANTIFICAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO

A quantificação da chuva é realizada classicamente através do índice pluviométrico. Este índice refere-se à quantidade de chuva por metro quadrado em um determinado local e em determinado período, e é calculado em milímetros (mm). Para a determinação do índice pluviométrico várias estações meteorológicas espalhadas pelo país utilizam o pluviômetro, um instrumento que se constitui de um funil de captação e básculas que enviam sinais elétricos para uma estação meteorológica. Com base em todos os aparelhos instalados é possível calcular a média de precipitação observada no local. O resultado, em milímetros, indica qual seria a altura média alcançada pela água a partir da superfície na área total medida. Tal medida equivale à quantidade de litros de água precipitada por metro quadrado (INPE, 2015).

A quantidade de chuva em determinada região é afetada pela contribuição de diversos fatores. Dentre eles destacam-se a temperatura e a evapotranspiração da vegetação. Na Amazônia a evapotranspiração da floresta soma 8,4 trilhões de m<sup>3</sup> de água ao ano, representando 50% do total da

precipitação (MALHI *et. al.*, 2002), fator que pode ser seriamente comprometido pelo desmatamento, podendo diminuir significativamente a precipitação na região. As variações de temperatura também afetam a evapotranspiração, porém, médias de temperaturas mais altas exigem que as plantas necessitem de mais água para realizar a mesma taxa de fotossíntese. Desta forma, as mudanças climáticas e os efeitos do desmatamento afetam diretamente o ciclo hidrológico da região (FEARNSIDE, 2006; NOBRE, SAMPAIO e SALAZAR, 2007).

## 2.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO

A composição da precipitação é monitorada como uma medida da interferência da ação humana na atmosfera desde o século XVIII. Estudos realizados a partir de 1950 confirmaram que a composição química da precipitação é uma mistura de contribuições antrópicas e naturais, como por exemplo, emissões marinhas, do solo e da vegetação (PAULIQUEVIS, 2005).

Na América do Norte e Europa existem programas de monitoramento que contam com grandes redes de amostragem cobrindo um ou mais países que realizam avaliações espaciais e temporais da composição química das águas da chuva e seus efeitos em diferentes ecossistemas (COWLING, 1982). No entanto, no Brasil alguns poluentes são monitorados e regulamentados pelos órgãos competentes, para avaliação da qualidade do ar, mas o mesmo não acontece com a precipitação (não há monitoramento sistemático contínuo da composição química da água de precipitação), cujo conhecimento também é relevante, uma vez que a remoção úmida de muitos poluentes pode resultar em efeitos negativos nos corpos hídricos, na biota e aos materiais expostos a essa deposição (LEAL, FONTENELE e PEDROTTI, 2004). Os dados disponíveis sobre a caracterização química no Brasil originam-se de iniciativas isoladas ou grupos de pesquisas limitados a regiões específicas por um curto período de tempo. Alguns resultados de composição química de chuva em diferentes regiões do Brasil em períodos distintos estão mostrados na TABELA 1.

O efeito mais conhecido da presença de particulados na precipitação é a alteração da sua acidez, que pode ser causada pela presença de ácidos orgânicos, como acético e fórmico, originados a partir da oxidação do carbono,

proveniente de processos industriais e da queima de combustíveis fósseis (ARTAXO *et al.*, 2005; COWLING, 1982; FORNARO, 1991). Tal efeito já foi observado como um problema de larga escala em grande parte da Europa. As consequências ecológicas previstas desta acidificação da precipitação em longo prazo são a diminuição das populações de peixes, transferência de metais tóxicos dos solos para as águas superficiais e a diminuição do crescimento florestal (RODHE, 1988).

TABELA 1 - Comparação entre valores médios de pH e concentrações médias ponderadas por volume ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de alguns íons presentes na precipitação em diferentes regiões do Brasil.

Local	Vila Parisi Cubatão (SP)	São Paulo (SP)	Amazônia Central (AM)	Rio de Janeiro (RJ)	Belo Horizonte (MG)	Piracicaba (SP)	São Paulo (SP)	Figueira (PR)	Candiota (RS)	Ilha Grande (RJ)
Data	04/1984- 10/1985	10/1983- 10/1985	10/1988- 06/1990	09/1988- 08/1989	10/1993- 02/1994	08/1997- 07/1998	07/2002- 02/2003	06/1999- 06/2000	01/2001- 06/2001	03/2002- 09/2002
pH	> 5,5	5,0	4,7	4,8	5,1	4,5	5,0	5,0	5,3	5,0
Cl <sup>-</sup>	172	17	4,6	67	-	6,0	8,5	16	7,6	178
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71	30	4,2	16	12	14	21	13	5,2	12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	24	1,0	21	13	7,4	12	35	7,3	17
Na <sup>+</sup>	85	10	2,4	63	-	2,1	15	35	5,3	142
Ca <sup>2+</sup>	346	20	1,2	15	22	2,1	5,3	16	4,4	4,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	93	38	3,0	19	18	12	38	30	5,8	9,9
Ref.	Moreira- Nordemann <i>et al.</i> , 1986	Forti <i>et al.</i> , 1990	Williams <i>et al.</i> , 1997	Mello, 2001	Figueredo, 1999	Lara <i>et al.</i> , 2001	Leal <i>et al.</i> , 2004	Flues <i>et al.</i> , 2002	Migliavacca <i>et al.</i> , 2005	Souza <i>et al.</i> , 2006

FONTE: ADAPTADO DE FORNARO, 2006.

Outro fator que pode influenciar a química da precipitação é a atividade humana, como a queima de biomassa, que causa um aumento nas concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e ácidos orgânicos (PAULIQUEVIS, 2005).

A composição da precipitação em regiões remotas do planeta apresenta baixas concentrações de compostos de enxofre e nitrogênio, e apresenta valores de pH próximos de 5,0. Este valor é ligeiramente inferior ao pH característico da água pura em equilíbrio com o CO<sub>2</sub> presente na atmosfera (pH=5,6), o que indica que mesmo sem influências antrópicas significativas existem processos naturais que geram acidez na precipitação (GALLOWAY *et al.*, 1982; GALLOWAY, LIKENS, e HAWLEY, 1984; SEINFELD e PANDIS,

1986; PAULIQUEVIS, 2005). Portanto, é considerada “chuva ácida” aquela que apresentar valor de  $\text{pH} < 5$  e “chuva alcalina” aquela com  $\text{pH} > 6$  (FORNARO, 2006).

Na bacia amazônica, os estudos já realizados apontam que a composição natural da precipitação apresenta baixas concentrações iônicas e pouca variação sazonal. Durante a estação chuvosa, a composição da precipitação indica contribuições marinha e biogênica, com baixa influência antrópica (STALLARD e EDMOND, 1981; ANDREAE *et al.*, 1990; WILLIAMS, FISHER e MELACK, 1997). Já em períodos de maior emissões de queimadas na Amazônia, uma grande alteração foi observada na composição da precipitação na estação seca, apresentando menor  $\text{pH}$  (4,1) e altas taxas de deposição, mesmo com um volume de precipitação muito menor que na estação úmida (PAULIQUEVIS, 2005).

## 2.6 EFEITOS DA COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO

Tendo em vista que a região estudada é um ecossistema florestal de importância irrefutável, é importante conhecer os possíveis efeitos adversos que os elementos analisados no presente estudo, quando presentes na água da chuva, podem causar à vegetação e ao solo local.

A água da chuva pode conter alguns sais, geralmente em concentrações muito baixas. Porém a água presente na superfície do solo sofre evaporação, e os sais antes dissolvidos na água permanecem no solo. Isso pode causar problemas quando os sais se acumulam na região das raízes das plantas, impedindo que a cultura extraia água suficiente do solo, causando redução na produção e estresse hídrico. Quando a absorção de água é comprometida, a planta diminui sua taxa de crescimento. Os sintomas observados nas plantas são semelhantes aos de seca, como murchamento e coloração escura. Tais sintomas variam de acordo com o estágio de crescimento, sendo mais perceptíveis quando os sais afetam a planta durante os estágios iniciais de crescimento (SILVA, 2011).

A taxa de infiltração de água no solo pode variar de acordo com características do solo, como estrutura, compactação e teor de matéria orgânica. Quando reduzida a infiltração, a água proveniente da precipitação



permanece na superfície do solo, não suprindo suficientemente a cultura. Outro fator que contribui para a redução da taxa de infiltração é a característica química da água, como a salinidade, por exemplo. O sódio pode ser adsorvido pelo solo causando seu endurecimento e impermeabilização, porém a quantidade de sódio prejudicial é estabelecida em função dos teores conjuntos de cálcio e magnésio, pois estes elementos agem no sentido de deslocar o sódio contido no solo no processo conhecido como troca catiônica. Água com alta salinidade irá aumentar a infiltração, enquanto água alcalina ou com elevada relação sódio/cálcio irá diminuir a infiltração (BRITO e ANDRADE, 2010).

A vegetação pode sofrer problemas de toxicidade caso as plantas absorvam e acumulem, em concentrações elevadas, íons presentes no solo ou na água. Em culturas mais sensíveis podem ocorrer danos com concentrações relativamente baixas de íons, manifestados por queimaduras nas folhas e clorose entre as nervuras foliares. Se o acúmulo é grande o suficiente, pode levar a uma diminuição do rendimento. Tais danos ocorrem quando os íons potencialmente tóxicos são absorvidos junto com a água em quantidades significativas pelas raízes das plantas. Os íons são transportados para as folhas onde se acumulam durante a transpiração. A maior parte dos íons fica retida nas áreas onde a perda de água é maior, geralmente nas pontas e bordas das folhas. O grau dos danos depende da duração da exposição, da concentração dos íons, da sensibilidade da cultura e do volume de água exalado pela planta. Em regiões de clima quente a acumulação ocorre mais rapidamente que em climas mais frios, onde apresentam pouco ou nenhum dano. A toxicidade também pode ocorrer através da absorção direta dos íons presentes na água pelas folhas irrigadas. Sódio e cloreto são os principais íons absorvidos pelas folhas, e a toxicidade destes pode ser um problema para determinadas culturas, como citros (AYERS e WESTCOT, 1994).

O Comitê de Consultores da Qualidade da Água da Universidade da Califórnia, em colaboração com a equipe do Laboratório de Salinidade dos Estados Unidos, criaram, em 1974, diretrizes sobre a qualidade da água para irrigação, as quais ressaltam a influência da qualidade da água na agricultura. Tais diretrizes que incluem valores de salinidade, condutividade elétrica, níveis de sódio, cloro, boro, nitrogênio e bicarbonato, entre outros, publicadas por

Ayers e Westcot (1994), vêm sendo utilizadas em diversos estudos para avaliar a adequabilidade da água para fins de irrigação.

Alguns parâmetros necessitam ser determinados em laboratório e avaliados para o uso das diretrizes, e o intervalo de concentrações usualmente utilizadas para irrigação são apresentados na TABELA 2.

TABELA 2 - Parâmetros avaliados para água de irrigação

PARÂMETROS	UNIDADES	FAIXA COMUM DE USO EM ÁGUA DE IRRIGAÇÃO
<b>Cátions e ânions</b>		
Cálcio	meq L <sup>-1</sup>	0 – 20
Magnésio	meq L <sup>-1</sup>	0 – 5
Sódio	meq L <sup>-1</sup>	0 – 40
Carbonato	meq L <sup>-1</sup>	0 – 1
Bicarbonato	meq L <sup>-1</sup>	0 – 10
Cloreto	meq L <sup>-1</sup>	0 – 30
Sulfato	meq L <sup>-1</sup>	0 - 20
<b>Nutrientes</b>		
Nitrato – nitrogênio	meq L <sup>-1</sup>	0 - 10
Amônio – nitrogênio	meq L <sup>-1</sup>	0 - 5
Fosfato – fósforo	meq L <sup>-1</sup>	0 - 2
Potássio	meq L <sup>-1</sup>	0 - 2
<b>Diversos</b>		
Acidez/Basicidade	1,0 – 14,0	6,0 - 8,5

FONTE: AYERS e WESTCOT (1994).

\*Miliequivalente por litro (meq L<sup>-1</sup>) é calculado dividindo-se a concentração do constituinte em mg L<sup>-1</sup> pelo seu peso equivalente (peso molecular do constituinte dividido pela sua valência).

Os elementos traços, como por exemplo, o ferro e o zinco, em pequenas quantidades, podem ser essenciais para o crescimento das plantas. Já em concentrações elevadas, podem causar acumulação no tecido vegetal e reduções de crescimento. Alguns experimentos de campo têm sido realizados para estabelecer limites tóxicos de tais elementos (TABELA 3). Sabe-se que a maioria destes são facilmente fixados e acumulados no solo - aproximadamente 85% da quantidade aplicada acumula-se no solo, na maior parte a poucos centímetros da superfície - e como tal processo é em grande

parte irreversível, conseqüentes aplicações em quantidades excessivas podem tornar o solo improdutivo (SILVA *et al.*, 2011).

Estas diretrizes podem ser utilizadas para avaliar a composição química da precipitação, uma vez que a chuva é a principal fonte de água para uma área de floresta, e por esta perspectiva, sua qualidade pode ser avaliada comparando-se com os padrões indicados para irrigação por aspersão.

TABELA 3 - Concentrações máximas recomendadas para elementos traço em água de irrigação.

<b>Elemento</b>	<b>Concentração máxima recomendada (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Observações</b>
Cobre	0,20	Tóxico à algumas plantas de 0,1 a 1 mg L <sup>-1</sup> em solução.
Ferro	5,00	Não é tóxico para as plantas em solos aerados, mas podem contribuir para a acidificação do solo e perda de disponibilidade de fósforo essencial .
Fluoreto	1,00	Inativado por solos neutros e alcalinos
Lítio	2,50	Tolerado pela maioria das culturas até 5 mg L <sup>-1</sup> ; móvel no solo. Tóxico para os citrinos em concentrações baixas (<0,075 mg L <sup>-1</sup> ).
Níquel	0,20	Tóxico à algumas plantas a 0,5 a 1,0 mg L <sup>-1</sup> ; toxicidade reduzida a pH neutro ou alcalino.
Zinco	2,00	Tóxico para muitas plantas em concentrações variadas; toxicidade reduzida em pH> 6,0 e em solos finos ou orgânicos.

FONTE: Adaptado de AYERS e WESTCOT (1994).

### 3. METODOLOGIA

O estudo da composição química da precipitação no projeto *GoAmazon* é realizado numa parceria entre a USP (Universidade de São Paulo) e a UFPR (Universidade Federal do Paraná), onde a primeira é responsável pelo procedimento de amostragem em campo, e a segunda, pela análise química através da cromatografia de íons.

#### 3.1. AMOSTRAGEM

A metodologia da coleta da precipitação neste trabalho levou em conta os aspectos peculiares do local de amostragem. A região é caracterizada por altas temperaturas, em torno de 30 - 40°C, por este motivo a amostragem da precipitação necessita de um procedimento adequado de preservação das amostras até a análise química. Sem estes cuidados, devido à exposição ao calor, bactérias e algas metabolizariam vários compostos presentes na água, alterando seu perfil químico (PAULIQUEVIS, 2012).

Portanto, para que as amostras não fossem degradadas, foram utilizados frascos de polietileno de alta densidade pré-lavados com água ultrapura e o conservante Timol, um agente biocida, para evitar degradação química por ação bacteriana. O Timol (2-isopropil-5-metil fenol) é uma substância menos tóxica que outras utilizadas para preservação de amostras de precipitação, como o clorofórmio, pois é sólido em temperatura ambiente (GILLET e AYERS, 1991). Sua eficácia foi comprovada comparando-o com o clorofórmio e testada para diferentes regiões com características distintas (AYERS *et al.*, 1998). Para evitar degradação entre o evento da precipitação e a coleta da amostra, os frascos já continham Timol quando instalados no amostrador.

A amostragem foi feita com equipamento automático do tipo “*wet-only*” que possui um dispositivo eletrônico para a detecção das primeiras gotas de chuva, para então abrir uma tampa que expõe o funil de coleta da água de precipitação. O amostrador utilizado foi o Eigenbrodt modelo NSA181K (FIGURA 3), um instrumento de fácil manuseio, que conta com um funil coletor de aproximadamente 500 cm<sup>2</sup>. Ele pode ser configurado para dois tamanhos

diferentes de garrafas, dependendo da amostra que se deseja obter. Produzido por materiais quimicamente inertes, contém um sistema de controle automático de temperatura. Para este estudo o amostrador foi configurado para amostragem diária, ou seja, expõe cada garrafa de 1 litro pelo período de um dia, girando o carrossel no final deste período, expondo a próxima garrafa ao funil coletor. As garrafas que foram preenchidas, coletando alguma amostra de precipitação, foram encaminhadas para análise.

FIGURA 3 - Amostrador Eigenbrodt NSA 181K



Fonte: Disponível online em: [www.eigenbrodt.de](http://www.eigenbrodt.de)

Os resultados do presente projeto se referem somente ao primeiro período de amostragem, ou seja, eventos de precipitação ocorridos entre 26 de agosto de 2014 e 20 de dezembro de 2014, gerando um total de 39 amostras.

### 3.2. ANÁLISE

As análises realizadas seguiram procedimento otimizado do Standard Methods (1999). Antes das análises as amostras foram filtradas através de um filtro inerte com membrana de  $0,22\mu\text{m}$  (Merck Milipore), utilizando uma seringa com um encaixe para injeção da amostra. As amostras recebidas continham diferentes volumes, dependendo do volume de chuva em cada evento de precipitação. Cada amostra foi colocada em um *vial* de 1,5 mL para a análise de componentes inorgânicos. As amostras das quais restaram volume suficiente foram colocadas em *vials* de 5 mL para a análise de Fe, Cu, Ni, Zn e

acidificadas com a adição de 0,5  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado (65% m/m). Todo o material utilizado foi pré-lavado com água e acondicionado com a amostra.

As análises seguiram procedimento estabelecido na literatura e utilizado em estudos anteriores de análise de água de chuva (PAULIQUEVIS, 2005; LARA, 2000).

### 3.2.1. Determinação de pH

O pH de cada amostra foi medido inicialmente no local de amostragem, utilizando um equipamento portátil e posteriormente, no laboratório, usando um medidor de pH Tecnocon mPA210. Para calibração foram utilizadas soluções de calibração MS Tecnocon de pH 4,0 e 7,0.

### 3.2.2. Cromatografia de íons

A concentração dos constituintes inorgânicos das amostras (cátions metálicos: metais alcalinos, alcalinos terrosos e ânions: íons não metálicos), e metais de transição foi determinada pela técnica de cromatografia de íons, utilizando um cromatógrafo DIONEX-THERMOFISHER modelo ICS-5000.

A cromatografia de íons é uma técnica analítica que permite separar componentes similares de misturas complexas. Tal técnica é geralmente utilizada para análise de íons traço em meio líquido a partir da condutividade destes elementos com sistema de supressão de íons (LUCY e HATSIS, 2004).

A técnica é operada por eluição, ou seja, o sistema capilar (diâmetro interno de 2 mm) é continuamente preenchido por um eluente e quando a amostra é injetada ocorre o equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária. A separação dos analitos ocorre na coluna capilar e o intervalo entre a injeção e a detecção caracteriza o tempo de retenção de cada componente da amostra, resultando em picos intervalados e permitindo sua identificação no cromatograma (HADDAD, 1990). Após o eluente carregar a amostra pela pré-coluna e pela coluna capilar a solução passa pela supressora que retira os íons do eluente, resultando em melhor ajuste da linha de base e dos picos dos

analitos e posteriormente pelo detector de condutividade (LUCY e HATSIS, 2004).

Para todas as análises foram construídas curvas analíticas, preparando soluções padrões com concentrações conhecidas dos elementos de interesse. A preparação das soluções foi realizada em base mássica, utilizando micro balança Precisa Gravimetrics AG de precisão 0,001g. Para cada análise foram preparadas quatro soluções em diferentes concentrações, que quando injetadas foram diluídas automaticamente em até 10 vezes pelo amostrador, variando o volume das injeções e conseqüentemente das concentrações em até 40 valores diferenciados. Desta forma, foram obtidas as curvas de calibração para cada elemento analisado.

#### 3.2.2.1. Análise de ânions

A análise de ânions seguiu um método validado para análise de água e águas residuais (STANDARD METHODS, 1999). Utilizou-se água ultrapura e solução concentrada de hidróxido de potássio (Thermo Scientific) como eluente.

Utilizou-se a coluna capilar Dionex IonPac AS-19 (2x250 mm) e pré-coluna AG-19 (2x50 mm). Foram analisados os seguintes analitos: acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), brometo ( $\text{Br}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Para a preparação da curva de calibração foi utilizado uma solução padrão mix de sete ânions (Thermo Scientific) e soluções concentradas de acetato e formiato (Specsol). A faixa de concentração, o número de pontos e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de cada curva estão apresentados na TABELA 4. A variação nas faixas de concentrações se deu devido à diferença de concentração de cada elemento na solução mix de padrão.

TABELA 4 - Propriedades das curvas analíticas de calibração obtidas para os ânions.

Elemento	Faixa de Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Número de Pontos	R <sup>2</sup>
Fluoreto	1 - 2000	25	99,8953%
Acetato	1 - 2000	22	99,5832%
Formiato	1 - 2000	22	99,8397%
Cloreto	1 - 2000	28	99,9192%
Brometo	1 - 2000	24	99,9415%
Nitrato	1 - 2000	28	99,7714%
Nitrito	1 - 2000	27	99,9307%
Sulfato	1 - 3000	28	99,9173%
Fosfato	1 - 3000	22	99,8398%

FONTE: A autora.

Os padrões e as amostras foram injetadas em *loop* de 100  $\mu\text{L}$ , por um amostrador automático Dionex AS-AP, e conduzidos através de uma supressora de íons ASRS (2mm) até o detector de condutividade. O fluxo do sistema foi de 0,33  $\text{mL min}^{-1}$  com hidróxido de potássio (KOH) como eluente, em gradiente de concentração variando de 1 a 45 mM, permitido pelo sistema de geração de eluente. O tempo de corrida foi de 30 minutos para cada injeção. Cada amostra foi analisada em quadruplicata.

### 3.2.2.2. Análise de cátions metálicos

A análise dos metais alcalinos e alcalinos terrosos também foi realizada por cromatografia de íons com detecção por condutividade, seguindo o mesmo procedimento da análise de ânions.

O eluente utilizado foi ácido metanossufônico (MSA) em concentração de 20 mM, supressora CSRS (2 mm), coluna Dionex IonPac CS-12 (2x250 mm) e pré-coluna CG-12 (2x50mm). O fluxo do sistema foi de 0,33  $\text{mL min}^{-1}$  e o tempo de corrida de 14 minutos para cada injeção. Foram analisados os seguintes analitos: lítio ( $\text{Li}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

A curva de calibração foi construída a partir de uma solução padrão mix de seis cátions (Thermo Scientific), conforme descrito anteriormente, cujas



características são apresentadas na TABELA 5. Cada amostra foi analisada em quadruplicata.

TABELA 5 - Propriedades das curvas analíticas de calibração obtidas para os cátions metálicos

Elemento	Faixa de Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Número de Pontos	R <sup>2</sup>
Lítio	1 - 400	37	99,9291%
Sódio	1 - 2000	37	99,9493%
Amônio	1 - 2000	37	99,7177%
Potássio	1 - 4000	37	99,9430%
Magnésio	1 - 2000	37	99,9145%
Cálcio	1 - 4000	37	99,9244%

FONTE: A autora.

### 3.2.2.3. Análise de metais de transição

Para análise de metais utilizou-se a coluna capilar Dionex IonPac CS5A (2x250 mm) com pré-coluna CG5A (2x50 mm), o eluente PDCA (Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid) e o reagente pós-coluna PAR (4-(2-piridilazo) resorcinol), responsável pela coloração do complexado formado. Este método permite a especiação de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e também separa o cobre, níquel e zinco por meio de um detector multi-elementar espectrofotométrico UV-VIS, após pré-tratamento de acidificação para o intervalo de pH entre 2,0 e 3,0. O fluxo do sistema de  $0,30 \text{ mL min}^{-1}$  proporcionou um tempo de corrida de 26 minutos para cada injeção, com detecção de comprimento de onda em 530 nm.

A faixa de concentração, o número de pontos e o R<sup>2</sup> das curvas analíticas de calibração de cada analito estão apresentados na TABELA 6. Cada amostra foi analisada em quadruplicada.

TABELA 6 - Propriedades das curvas analíticas de calibração obtidas para os metais de transição.

Elemento	Faixa de Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Número de Pontos	R <sup>2</sup>
Ferro (II)	1 - 2000	24	99,9647%
Ferro (III)	1 - 2000	27	99,9907%
Níquel	1 - 2000	15	99,9448%
Cobre	1 - 2000	27	99,9963%
Zinco	1 - 2000	27	99,9720%

FONTE: A autora.

### 3.3. TRATAMENTO DE DADOS

A quantificação de todas as análises foi realizada através das curvas analíticas de calibração, por meio do cálculo da área sob os picos detectados a partir da curva padrão. O processamento dos cromatogramas foi feito usando o software Chromeleon® (versão 6.8, THERMO SCIENTIFIC).

As amostras que apresentaram resultados acima da faixa de trabalho foram diluídas e analisadas novamente. A média das réplicas de cada amostra apresentou desvio padrão relativo abaixo 5% para todos os analitos.

A água ultrapura foi utilizada para o ajuste da linha de base em todas as análises. Soluções de água com timol foram analisadas para subtração da contribuição do conservante em todas as amostras.

Em seguida, as concentrações, já corrigidas, quantificadas em cada amostra foram utilizadas para o cálculo da deposição, medida que indica a quantidade de cada analito que realmente foi depositada sobre a superfície. Tal valor é encontrado multiplicando-se a concentração da amostra pela quantidade de chuva observada no período amostrado.

Para a apresentação dos resultados foi utilizada a média ponderada pelo volume (MPV). O cálculo da MPV (UNECE, 2009) para as diferentes espécies de concentração [X], analisadas nas  $n$  amostras de águas de chuva com volume  $V$  cada, é:

$$[X]_{MPV} = \frac{\sum_{i=1}^n [X]_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad \text{Equação 1}$$

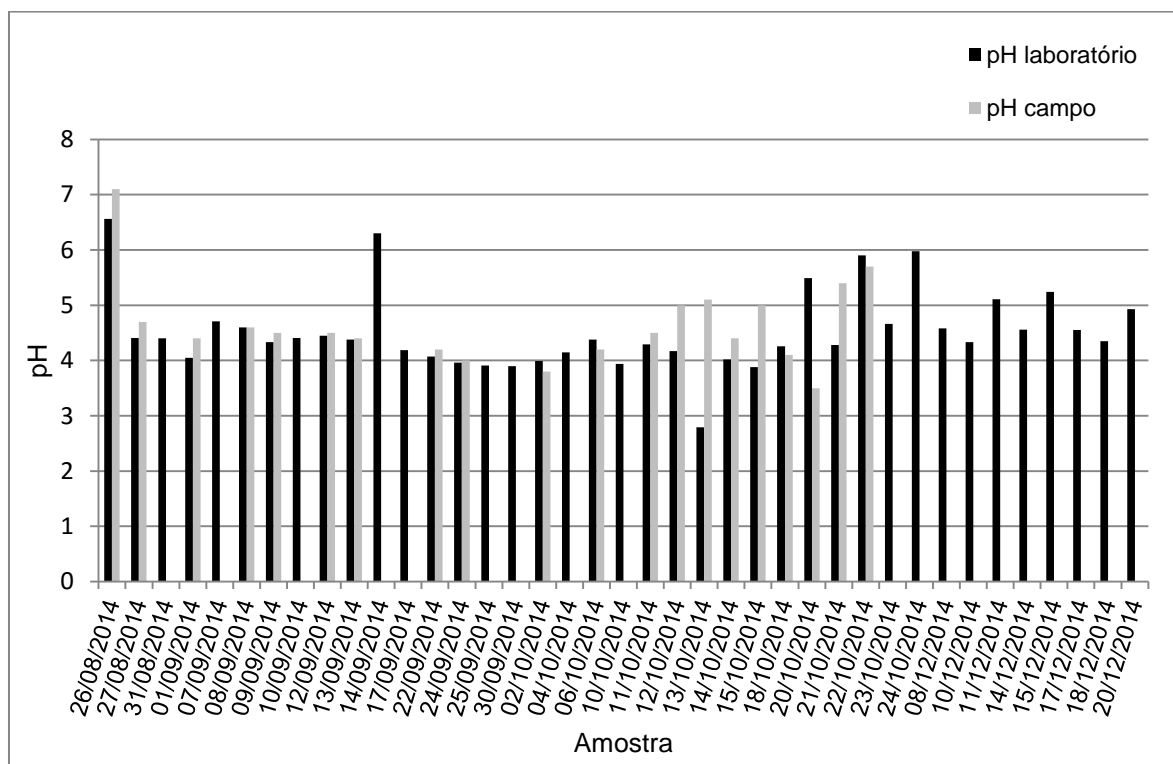
onde  $[X]_i$  é a concentração do elemento obtida pela cromatografia de íons na amostra  $i$  e  $V_i$  é o volume coletado da amostra  $i$ , com  $i$  variando de 1 a 39, que é o total de amostras analisadas. Portanto, o numerador da equação representa a soma da quantidade em massa (produto da concentração pelo volume) do elemento em todas as amostras, e o denominador, o volume total de água de chuva coletada no período de estudo. A MPV é usada para limitar a influência de concentrações muito altas que ocorrem em chuvas muito fracas, assim como efeitos de diluição em chuvas muito intensas, através da normalização da concentração obtida em amostras de diferentes volumes.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. ANÁLISE DO PH

Os resultados da medição do pH tanto no local de amostragem (logo após a coleta das amostras) quanto no laboratório (após o transporte), estão mostrados na FIGURA 4.

FIGURA 4 - Resultados da medição de pH no local de amostragem e no laboratório.



FONTE: A autora.

Pode-se notar por meio da FIGURA 4 que os valores de pH variam em cada evento de precipitação, e apresentam certa heterogeneidade no período amostrado, o que pode indicar uma diferenciação de fontes de substâncias que alterem o pH natural da precipitação. Evidencia-se a necessidade de continuidade de monitoramento, a fim de observar se ocorre uma estabilização do pH da precipitação ao longo da estação chuvosa, já que a variação das medidas ao longo do período pode estar relacionada com a variação sazonal, uma vez que o período de estudo abrange um período de transição.

A média do pH das amostras foi de  $4,5 \pm 0,7$ . O gráfico mostra que a maioria das amostras apresentou pH abaixo de 5,6, valor de referência para

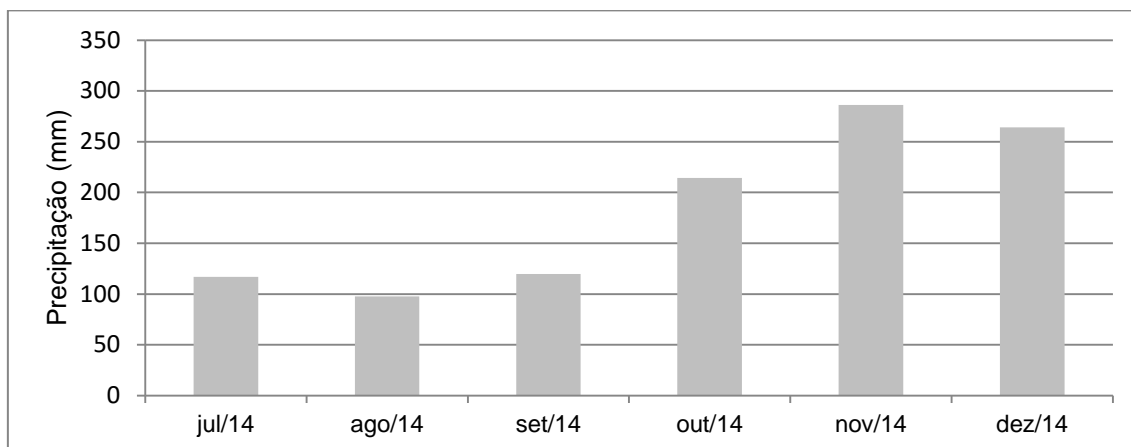
água pura em contato com o ar, com apenas 4 dentre as 39 amostras acima deste valor.

A amostra mais alcalina foi de pH 7,1 enquanto a mais ácida foi de pH 2,8. Porém, para as amostras que apresentaram os menores valores de pH (abaixo de 4,0) foi observada uma discrepância entre os valores medidos no local de amostragem e no laboratório.

De maneira geral, para 77,5% das amostras, os valores encontrados caracterizam o fenômeno da chuva ácida e para 5%, a chuva alcalina. Segundo Ayers e Westcot (1994), o valor adequado de pH na água para irrigação está na faixa de 6,5 à 8,5, de forma que o pH das amostras encontram-se em grande parte abaixo destes valores, podendo causar efeitos adversos às plantas e ao solo. Este resultado é condizente com o fato da grande maioria dos solos da Amazônia serem considerados ácidos (VIEIRA E SANTOS, 1987). Resultados anteriores obtidos para a região da Amazônia Central apresentaram média de pH, entre as estações seca e chuvosa, de 4,7 no início da década de 90, e 4,9 no fim da década de 90. (WILLIAMS, FISHER e MELACK, 1997; PAULIQUEVIS, 2005). Os resultados obtidos no presente estudo são ligeiramente mais baixos que os mencionados anteriormente, o que pode ser um indício de algum processo posterior a estes estudos que venha a estar reduzindo o pH da precipitação na região, como por exemplo, o aumento da frota veicular nas cidades emitindo maior concentração de compostos de enxofre, ou a implantação de usinas termoelétricas, embora seja uma diferença pequena em uma distância temporal na ordem de décadas. Portanto se mostra necessário um monitoramento contínuo para resultados mais conclusivos sobre a influência antrópica e de emissões de queimadas na variação do pH da chuva na região, uma vez que Galloway *et al.* (1982), atribuíram o valor de 5,0 como limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por substâncias de origem natural, sendo que mais de 80% das amostras analisadas estão abaixo deste valor. O presente resultado também se mostra inferior aos demais resultados mostrados na TABELA 1 para outras regiões do país.

A FIGURA 4 também apresenta um ligeiro aumento do pH a partir do final do mês de outubro (excluindo as amostras de 26 de agosto e 14 de setembro), período em que se intensificam os volumes de precipitação, conforme mostra a FIGURA 5.

FIGURA 5 - Dados de precipitação mensal acumulada para o local de amostragem no período de julho a dezembro de 2014.



FONTE: Dados obtidos junto ao ARM-DOE (Disponível em <http://www.arm.gov>).

Mesmo com intensas chuvas no mês de novembro não há nenhuma amostra do referido mês devido a problemas logísticos de amostragem, transporte e acondicionamento.

#### 4.2 Análise de componentes iônicos

As concentrações iônicas obtidas nas amostras de água de chuva analisadas, estão apresentadas na TABELA 7 utilizando a média ponderada pelo volume, calculada pela Equação 1.

Podemos observar que dentre os ânions analisados destacaram-se formiato, sulfato e nitrato, que apresentam uma ordem de magnitude maior que os demais. Em relação aos cátions, o cálcio apresenta a maior concentração, seguido do amônio. As concentrações observadas entre os metais de transição são em geral baixos, e com magnitude muito inferior em relação aos compostos iônicos, comportamento similar ao encontrado em composição química de material particulado na região (BARBOSA, 2014).

TABELA 7 - Média ponderada pelo volume ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) das concentrações obtidas na análise dos componentes iônicos.

Ânions								
F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>
0,80	6,8	0,28	0,28	16	25	1,3	8,8	29
Cátions metálicos								
Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>			
0,14	7,4	12	4,8	6,4	19			
Íons de transição								
Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>				
0,045	0,036	0,0005	0,03	0				

FONTE: A autora.

Os íons sulfato e nitrato têm sido associados a fontes predominantemente continentais e antrópicas. A principal fonte de sulfato são os processos de oxidação de enxofre, enquanto o íon nitrato é proveniente principalmente da oxidação de óxidos de nitrogênio, ambos emitidos pela queima de combustíveis fósseis, sendo assim indicadores da contribuição da frota veicular de grandes centros urbanos na composição química da água da chuva (LEAL, 2004).

Para o amônio, as fontes consideradas importantes na literatura são as emissões biogênicas, relacionada à decomposição de matéria orgânica, eliminação metabólica, agropecuária e queima de biomassa. Já o cálcio está relacionado à ressuspensão de poeira do solo. (FORTI *et al.*, 1990).

Os analitos destacados, comparados a resultados anteriores em diferentes regiões do Brasil constam na TABELA 8.

É possível verificar que os valores obtidos no presente trabalho estão dentro da faixa observada em estudos anteriores e assemelham-se aos resultados obtidos no Rio de Janeiro, São Paulo, Belo Horizonte e Piracicaba.

Já a concentração obtida para o íon formiato é superior aos resultados de estudos anteriores para a água de chuva na região amazônica, na faixa de 2,9 a 5,3  $\mu\text{eq L}^{-1}$  (WILLIAMS, 1997; ANDREAE, 1990, PAULIQUEVIS, 2005). Mesmo um estudo mais recente realizado na cidade de São Paulo, apresenta resultado de 4,7  $\mu\text{eq L}^{-1}$  para este analito (LEAL, 2004).

TABELA 8 - Resultados obtidos e resultados da literatura para os íons Nitrato, Sulfato, Cálcio e Amônio, em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ .

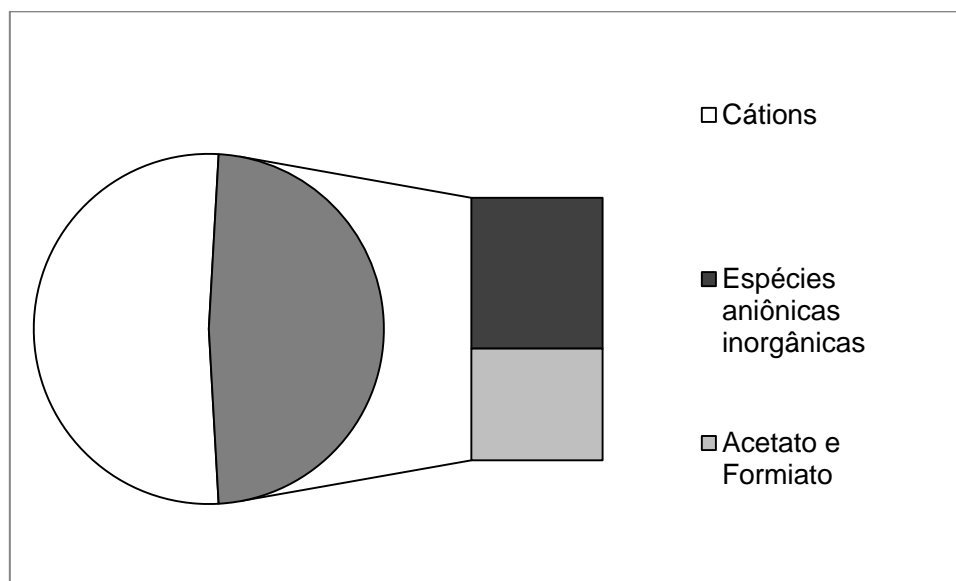
LOCAL	PERÍODO	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$
Manacapuru (AM)	2014	16	26	19	12
Vila Parisi Cubatão (SP)	1984-1985	71	500	692	94
São Paulo (SP)	1983-1985	30	48	40	38
Amazônia Central (AM)	1988-1990	4,2	2	2,4	3
Rio de Janeiro (RJ)	1988-1989	16	41	30	19
Belo Horizonte (MG)	1993-1994	12	25	44	18
Piracicaba (SP)	1997-1998	14	15	4,2	12
São Paulo (SP)	2002-2003	21	25	11	38
Figueira (PR)	1999-2000	13	70	32	30
Candiota (RS)	2001	5,2	15	8,8	5,8
Ilha Grande (RJ)	2002	12	35	9,2	9,9

FONTE: A autora, de acordo com referências citadas na TABELA 1.

A validação dos resultados da análise foi realizada obedecendo à condição de eletroneutralidade, a partir do balanço iônico, com base nas concentrações médias ponderadas pelo volume. No somatório de ânions, foram consideradas as espécies orgânicas e inorgânicas, assumindo a dissociação completa dos ácidos orgânicos acético e fórmico. Para o somatório de cátions, além das espécies de cátions metálicos obtidas através da cromatografia de íons, foi incluída a concentração hidrogeniônica livre ( $\text{H}^+$ ), obtidas através da conversão do valor de pH medido de cada amostra (UNECE, 2009 apud LEAL, FONTENELE E PEDROTTI, 2004). Desta forma, o resultado do balanço iônico é mostrado na FIGURA 6 a seguir:



FIGURA 6- Balanço iônico com base na MPV.



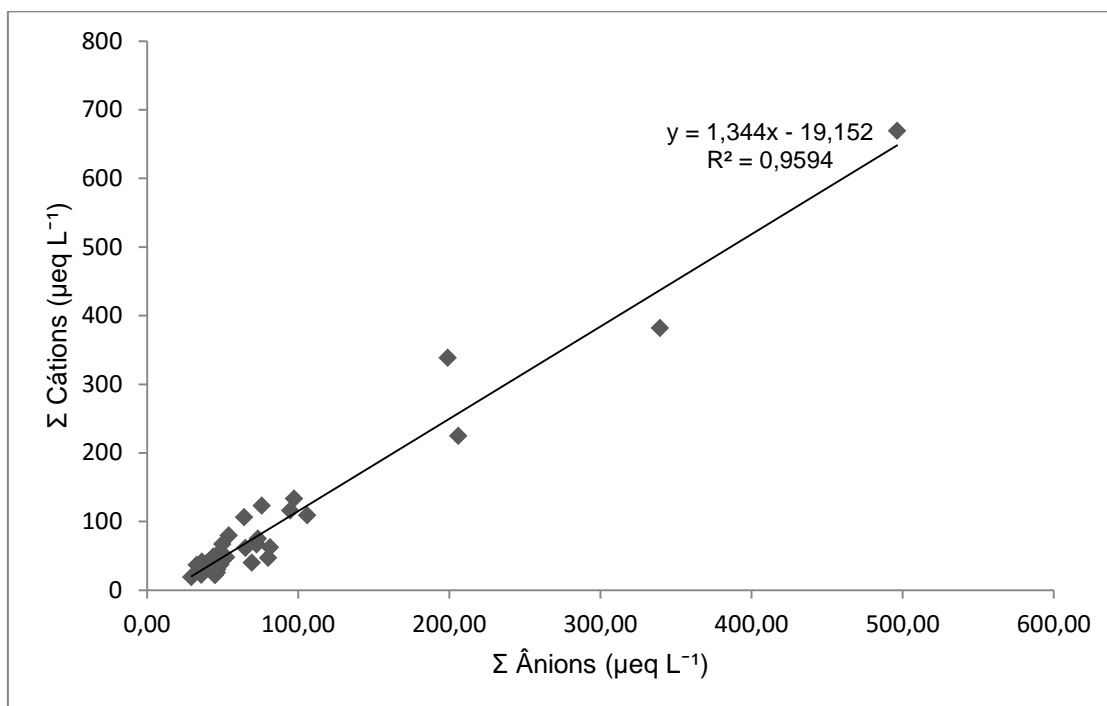
FONTE: A autora.

As somas dos cátions e ânions analisados foram, respectivamente, 95 e 88  $\mu\text{eq L}^{-1}$ . O déficit de ânions de 6,5  $\mu\text{eq L}^{-1}$  poderia ser explicado pela presença de íons não analisados, como o carbonato e bicarbonato. Porém tal déficit representa aproximadamente 7% da soma dos cátions e ânions, valor muito próximo da faixa de incerteza dos resultados apresentados (5%). Desta forma, não se considera possível fazer uma estimativa confiável, através do balanço iônico, da quantidade destes íons (carbonato e bicarbonato) nas amostras analisadas.

Além disso, a diferença apresentada na proporção de cátions e ânions equivale a um desvio de balanço iônico de 3,6%. Critérios rigorosos têm por norma considerar como ideais apenas análises com desvios do balanço iônico inferiores a 5%, porém valores abaixo de 10% são considerados aceitáveis para que a análise possa ser considerada válida (SCHOLLER, 1962; WEIGHT, 2000; FEITOSA E FILHO, 2000; HISCOCK, 2005).

Desta forma, a proporção entre cátions e ânions para as amostras em estudo apresenta uma boa correlação ( $R^2 = 0,95$ ) e boa distribuição em torno da correlação ideal, como mostrado no gráfico da FIGURA 7. Portanto estes resultados indicam que as espécies iônicas quantificadas por cromatografia de íons, além das concentrações de  $\text{H}^+$  obtidas através da medição de pH, compõe as espécies majoritárias nas amostras de água de chuva estudadas.

FIGURA 7 - Correlação linear entre cátions e ânions nas amostras de precipitação.



FONTE: A autora.

A fim de otimizar a visualização dos dados, e verificar a influência da variação sazonal, os resultados das análises serão apresentados em três períodos, conforme tabela a seguir:

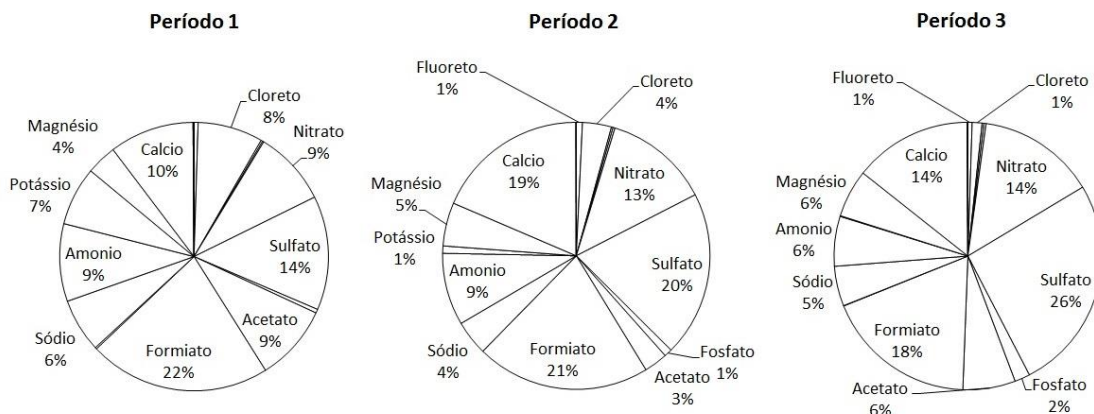
TABELA 9 - Divisão do período total de amostragem em três subperíodos.

<b>Período</b>	<b>Data</b>	<b>nº de amostras</b>
<b>1</b>	26/08/2014 a 30/09/2014	16
<b>2</b>	02/10/2014 a 24/10/2014	15
<b>3</b>	08/12/2014 a 20/12/2014	8

FONTE: A autora.

Os dados obtidos apresentados separadamente para cada período estão dispostos a seguir:

FIGURA 8 - Distribuição percentual dos elementos analisados nas amostras de água de chuva coletadas em cada período com base nas médias ponderadas por volume ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ).



\*Os analitos não rotulados no gráfico apresentaram percentual inferior a 1%.

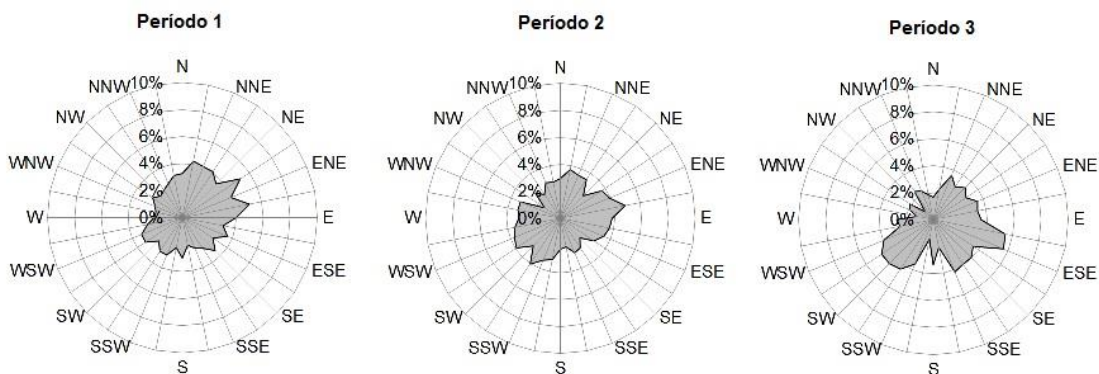
FONTE: A autora.

FIGURA 9 - Mapa de queimadas para a região de estudo nos três períodos de amostragem (focos de queimadas ocorridos em cada período em vermelho e local de amostragem em amarelo).



FONTE: INPE, 2014.

FIGURA 10 - Rosa dos ventos referente aos três períodos de amostragem.

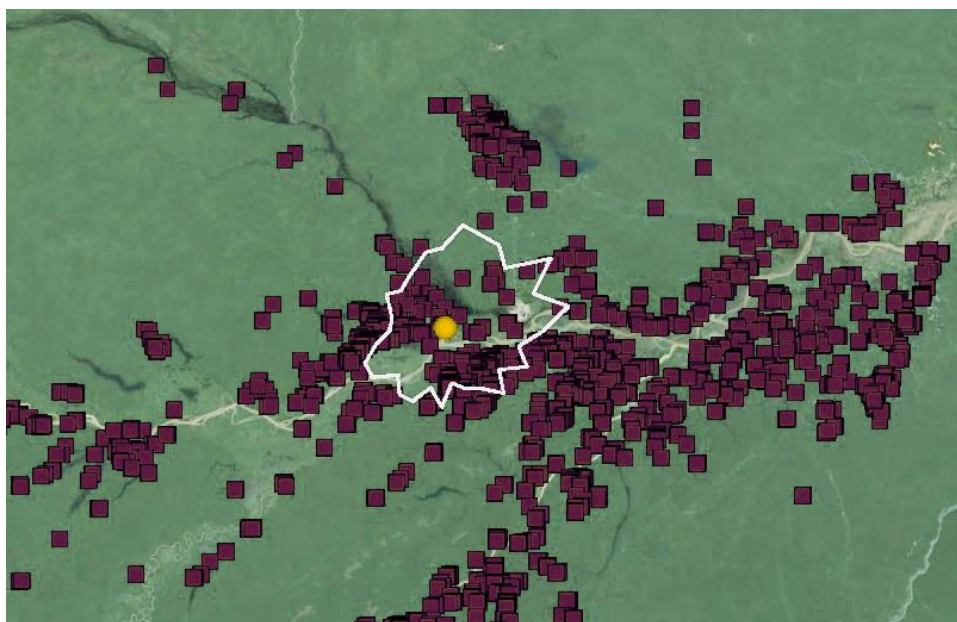


FONTE: A autora a partir de dados do equipamento AOSMET obtidos junto ao ARM-DOE.

Nos três períodos estudados observa-se um percentual consideravelmente alto do íon formiato em relação aos demais. Tal fato pode estar relacionado a emissões de queimadas, uma vez que emissões diretas de queima de biomassa são conhecidas fontes de ácidos carboxílicos na atmosfera (FALKOVICH *et al.*, 2005). Esta suposição é reforçada observando, pela FIGURA 9, que a quantidade de focos de queimada diminui do período 1 para o período 3, assim como a proporção do íon formiato nas amostras.

Além disso, uma imagem mais aproximada do ponto de amostragem no período 1, transposta com o contorno da rosa dos ventos para o mesmo período (FIGURA 11), mostra que encontra-se uma quantidade considerável de focos de queimadas em todas as direções ao redor do ponto de amostragem, assim como a direção preferencial do vento apresenta componentes bem distribuídas, com pequena predominância de ventos de nordeste. Desta forma, as nuvens que originaram a precipitação coletada neste período podem ter passado por plumas de emissões de queimadas, o que pode explicar a predominância de formiato no período 1.

FIGURA 11 - Aproximação do ponto de amostragem (em amarelo) no mapa de queimadas (em vermelho) e a representação da direção dos ventos (linha branca) no período 1.



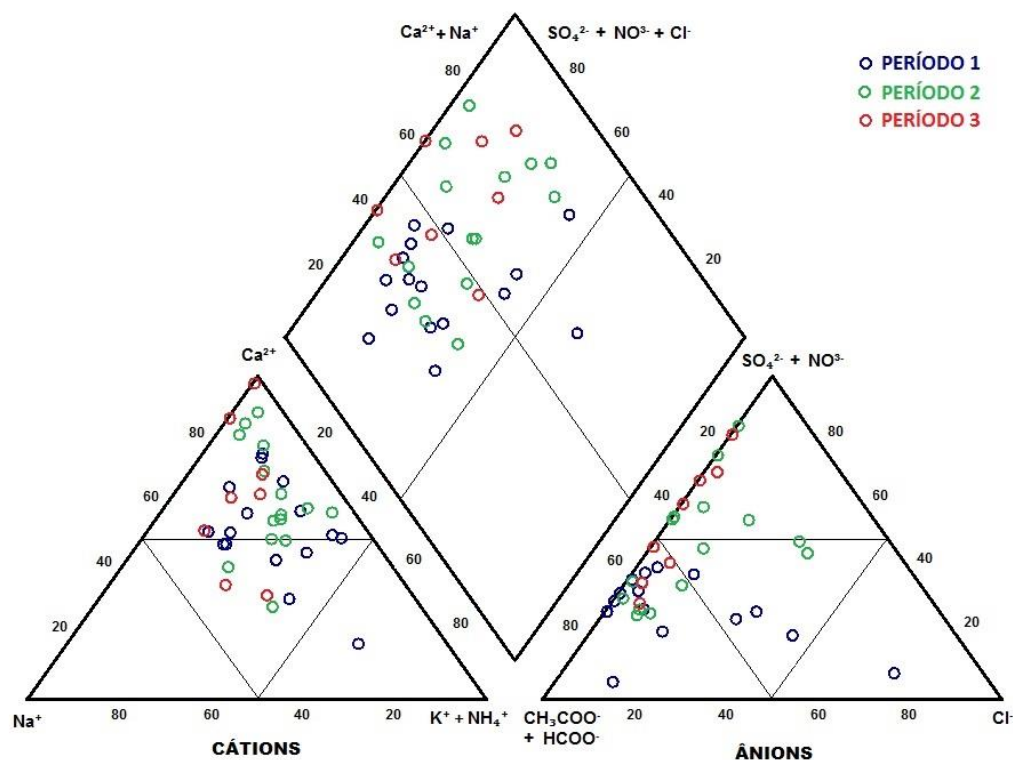
FONTE: INPE, 2014.

Semelhante ao que ocorre com o formiato, nota-se que o amônio, cloreto e potássio também diminuem significativamente no decorrer dos períodos de amostragem, sendo que o potássio também é um indicador de emissões de queimadas (YAMASOE, 2000) e o amônio pode estar associado à queima de biomassa, o que explica a variação na proporção destes elementos acompanhar a variação na quantidade de focos de queimadas. O cloro é indicativo de fonte marinha, e a redução da proporção deste elemento do período 1 para o período 3 pode ser explicado pela direção preferencial do vento, que no período 1 apresentou as maiores componentes advindos da direção da costa, enquanto no período 3, da direção do interior do continente.

Já o sulfato, nitrato, magnésio e fosfato apresentam comportamento contrário, aumentando sua proporção em relação aos demais íons do período 1 para o período 3. Como estes elementos são associados predominantemente a fontes de origem continental e antrópica, o aumento observado no período 3 pode ter ocorrido devido ao fato que a direção preferencial do vento neste período, com componentes de sudeste e sudoeste, favoreceu o transporte de elementos provenientes do interior do continente. Componentes de nordeste de menor intensidade também são observadas, indicando a possibilidade de transporte advindo de Manaus. Isto pode ocorrer porque em regiões onde a atmosfera encontra-se muito poluída, existe maior quantidade de NCN, de forma que o vapor de água disponível se distribui fazendo com que as gotas cresçam pouco e lentamente enquanto as nuvens aumentam, possibilitando o transporte destas pelo vento para regiões mais distantes antes de caírem como chuva.

O diagrama de Piper é frequentemente utilizado para a classificação e comparação de diferentes grupos de água quanto aos íons dominantes. Para as amostras analisadas no presente estudo, foi construído um diagrama de Piper modificado, levando em consideração os analitos que apresentaram maior contribuição e que são indicativos de fontes relevantes. Para tanto, foi utilizado o software Qualigraf, desenvolvido pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME, 2014).

FIGURA 12 - Diagrama de Piper modificado para as amostras de precipitação no período de agosto a dezembro de 2014.



FONTE: A autora.

Os diagramas inferiores apresentam a distribuição de cada amostra, representada por um círculo, em relação aos cátions e ânions respectivamente. Estes dois diagramas se somam, sendo refletidos no losango superior. Para o diagrama dos cátions foram escolhidos  $K^+ + NH_4^+$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$  em cada uma das extremidades. O  $K^+$  e  $NH_4^+$  podem ser traçadores de queimadas, já que são emitidos pela queima de biomassa, porém também são considerados elementos originados por processos biogênicos (ARTAXO *et al.*, 1988, 1990, 1994), enquanto  $Na^+$  é um indicador de fonte marinha, e o  $Ca^{2+}$  está associado principalmente à ressuspensão de solo. Para os ânions os eixos determinados foram  $Cl^-$ ,  $CH_3COO^- + HCOO^-$  e  $SO_4^{2-} + NO_3^-$ , indicando fonte marinha, emissões de queimadas e fonte antrópica (queima de combustíveis fósseis e atividades industriais, por exemplo), respectivamente.

Quanto aos cátions, observa-se que de forma geral existe uma predominância de  $Ca^{2+}$  em relação aos demais, o que se intensifica levemente do decorrer dos 3 períodos. Desta forma a fonte continental revela-se a

principal contribuição em relação aos cátions para todos os períodos, com baixa tendência para a soma  $K^+ + NH_4^+$ , enquanto a fonte marinha apresenta pouca contribuição.

Para os ânions é possível observar maior variação de acordo com cada período. As amostras referentes ao primeiro período mostram-se majoritariamente associadas à fonte de emissões de queimadas e leve contribuição marinha para algumas amostras, o que pode ser explicado pela grande quantidade de focos de queimadas ocorridos neste período, e pela direção preferencial do vento ter maiores componentes da direção da costa em relação aos demais períodos. A influência de  $Cl^-$  é claramente reduzida no decorrer dos períodos, uma vez que as amostras do período 2 e 3 se aproximam gradativamente do eixo  $CH_3COO^- + HCOO^- - SO_4^{2-} + NO_3^-$ , aumentando a contribuição da extremidade superior no período 3, que representa fontes antrópicas.

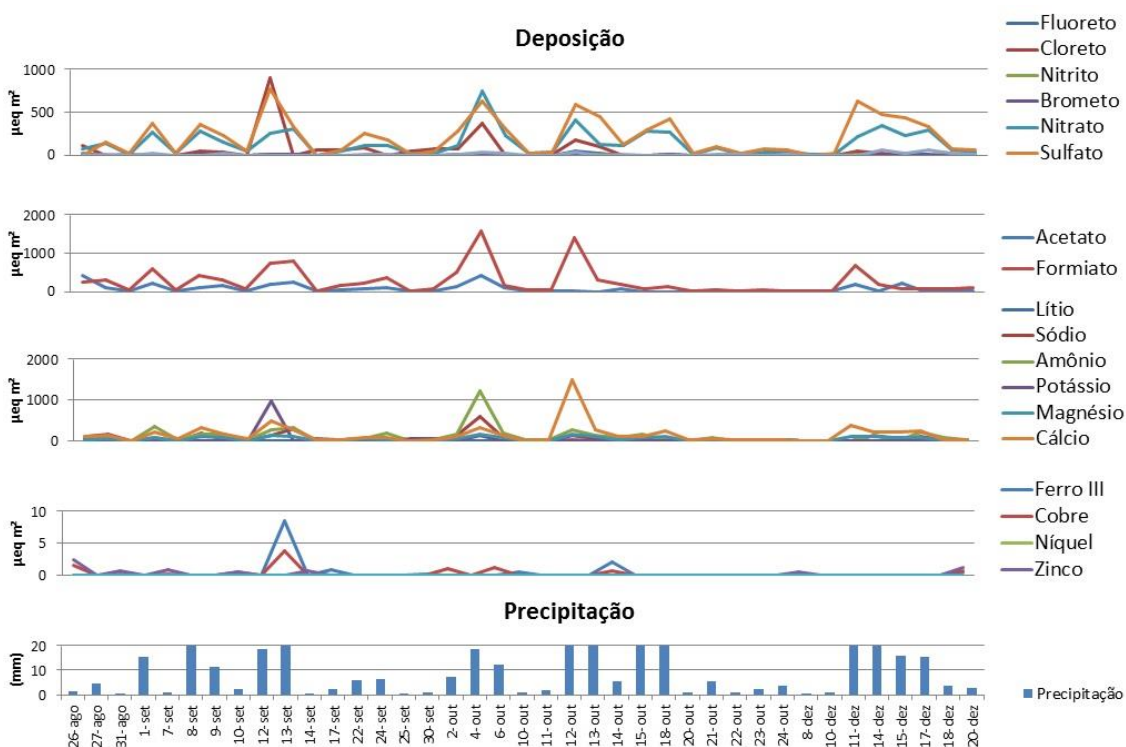
De forma geral, observa-se que mesmo o local de estudo estando situado em região próxima a costa, a influência marinha na água de chuva analisada é muito baixa, o que verifica-se através da fraca contribuição de  $Na^+$  e  $Cl^-$  na distribuição das amostras nos diagramas de cátions e ânions.

Desta forma, é possível visualizar através do diagrama central que a maioria das amostras analisadas encontra-se nos quadrantes superior e esquerdo do diagrama, indicando que as principais fontes que contribuem na composição química da água da chuva na região e período de estudo, são as fontes continentais, antrópicas e emissões de queimadas.

O cálculo da deposição dos íons e metais de transição estudados retrata de forma mais precisa a quantidade destes elementos que realmente foi depositada sobre a superfície. A unidade de estudo é massa/área, obtida pelo produto da concentração de cada analito nas amostras e da precipitação coletada.



FIGURA 13- Gráfico da deposição dos elementos e da precipitação.



FONTE: A autora.

Verifica-se que para os maiores eventos de precipitação, existem deposições associadas, resultando em picos de deposição que coincidem entre diversos elementos, como mostrado na FIGURA 13. Pode-se destacar nos dias 12/09/2014, 04/10/2014 e 12/10/2014 picos bem definidos dos ânions cloreto, sulfato, nitrato e formiato concomitantes a picos de diferentes intensidades de todos os cátions analisados. Para metais de transição também se verifica um pico máximo, de menor magnitude, de ferro III e cobre no dia 13/09/2014, o que pode indicar uma fonte pontual.

Dentre os íons inorgânicos analisados, a maior deposição total foi de sulfato. O enxofre é um elemento essencial para as plantas, sendo que o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  é a principal forma do elemento absorvido pela vegetação. As plantas, apesar de serem capazes de absorver S através das folhas, obtêm a maior parte deste elemento pelas raízes. A maioria do S encontrado nas células é absorvida do solo como sulfato.

Em casos onde a quantidade de S retirado do solo, através da exportação pelas culturas, lixiviação, erosão e emissões de gases sulfurados, não é repostada através do aporte atmosférico, pela água da chuva ou adsorção



direta, pode ocorrer uma deficiência na disponibilidade deste nutriente à vegetação, causando uma diminuição no rendimento das culturas. Na agricultura, quando isso ocorre, usualmente é realizada a adubação sulfatada a fim de suprir a necessidade das plantas a este elemento. Neste contexto, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de avaliar a contribuição da deposição de enxofre via água da chuva na dinâmica deste nutriente (OSORIO FILHO, 2006).

A deposição do íon sulfato quantificada no presente trabalho corresponde a uma quantidade média mensal de  $\text{SO}_4^{2-}$  que entra no sistema pela água da chuva de  $1,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$ , calculada a partir da taxa de deposição. Baseado na constituição molecular do ânion analisado (relação estequiométrica), para o elemento S calcula-se um aporte de  $0,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$  a partir do qual se estima uma taxa anual de  $5,9 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . Apesar da deposição de sulfato obtida no presente estudo ser alta em relação aos demais elementos analisados, este valor pode ser considerado baixo quando comparado a valores encontrados na literatura, conforme mostra a TABELA 10.

TABELA 10 - Valores de deposição de S encontrados na literatura.

Local	Referência	Deposição de S ( $\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ )
Minnesota (EUA)	Always <i>et al.</i> , 1937	6 - 112
Indiana (EUA)	Bertramson <i>et al.</i> , 1950	22,4 - 142,5
Sichuan (China)	Chen, 1993	17 - 397
Yingtán (China)	Wang <i>et al.</i> , 2004	16,4
Rio Grande do Sul (Brasil)	Guedes, 1985	39,4 - 99,2

FONTE: A autora.

Além disso, é conhecido que culturas de oleaginosas removem entre 20 a  $30 \text{ kg ha}^{-1}$  de S durante o ciclo, enquanto os cereais removem cerca de 10 a  $15 \text{ kg ha}^{-1}$  (WALKER & BOOTH, 1992 apud OSORIO FILHO, 2006), de forma que o valor de aporte de S de  $5,9 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  estimado a partir dos resultados obtidos não supriria as demandas do ciclo destas culturas.

Portanto, considerando tais questões, conclui-se que estudos mais aprofundados são necessários para o entendimento do aporte de nutrientes e dinâmica dos elementos na região amazônica, já que se sabe que os solos da

Amazônia Central, na sua maioria, são pobres em nutrientes (VIEIRA E SANTOS, 1987), e que a manutenção da floresta sobre esses solos é garantida pela ciclagem de nutrientes, na qual o aporte atmosférico, principalmente através da chuva tem papel fundamental, porém ainda não completamente compreendido.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi realizada a caracterização química da água de precipitação numa área semiurbana da região Amazônica, durante período de transição da estação seca para estação chuvosa no ano de 2014.

As amostras de água da chuva coletadas passaram por determinação pH resultando num valor médio de  $4,5 \pm 0,7$  para o período de interesse, o que se mostra um valor baixo de acordo com estudos anteriores na região.

Além disso, foi realizada a quantificação de compostos iônicos por meio de cromatografia de íons: cátions metálicos (lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio) e de transição (ferro II, cobre, níquel, zinco e Ferro III), e ânions (fluoreto, acetato, formiato, cloreto, brometo, nitrato, nitrito, sulfato, fosfato). Dentre esses foi encontrada maior abundância de nitrato, sulfato, formiato, cálcio e amônio, com concentrações médias ponderadas pelo volume de 15,7, 25,5, 28,8, 19,3 e 11,7  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , respectivamente. Os valores obtidos no presente trabalho estão dentro da faixa observada em estudos anteriores no Brasil, exceto a concentração obtida para o íon formiato, que é superior aos resultados de estudos anteriores para a água de chuva na região amazônica.

A distribuição percentual relativa dos elementos oscilou de acordo com a quantidade de focos de queimadas na região e a direção preferencial do vento durante o período amostrado.

As principais fontes consideradas contribuintes para a composição química da água da chuva na região e período de estudo foram as fontes continentais, antrópicas e emissões de queimadas.

A maior deposição entre os íons inorgânicos analisados foi de sulfato. No entanto, o aporte do elemento enxofre estimado a partir do valor de deposição de sulfato obtido, é inferior aos valores encontrados na literatura para outras regiões, de forma que se mostram necessários estudos com maior enfoque na ciclagem de nutrientes na região amazônica.

Os resultados aqui apresentados são apenas uma representação preliminar do estudo ainda em andamento. Um monitoramento periódico da caracterização da precipitação se faz necessário para melhor entendimento dos processos influentes na região, e do papel que a chuva exerce na manutenção do bioma.

## REFERÊNCIAS

ALWAYS, F. J.; MARSH, A. W.; METHLEY, W. J. **Sufficiency of atmospheric sulfur for maximum crop yields**. Soil Science Society American Proceeding, Madison, v.2, p. 229-238, 1937.

ANDREAE, M. O.; TALBOT, R. W.; BERRESHEIM, H.; BEECHER, K. M. **Precipitation Chemistry in Central Amazonia**. Journal of Geophysical Researchs – Atmospheres, 95. 1990.

ARTAXO, P.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; *et al.* **Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia**. Journal of Geophysical Research – Atmosphere, 103. 1998.

ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; STORMS, H.; VANGRIEKEN, R. **Aerosol characteristics and sources for the amazona basin during the wet season**. Journal of Geophysical Research – Atmosphere, 95. 1990.

ARTAXO, P.; STORMS, H.; BRUYNSEELS, F.; VANGRIEKEN, R.; MAENHAUT, W. **Composition and sources of aerosol from the amazon basin**. Journal of Geophysical Research – Atmosphere, 93. 1988.

ARTAXO, P.; GATTI, L. V.; LEAL, A. M. C.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; PROCÓPIO, A. S.; RIZZO, L. V. **Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica**. Acta Amazonica, 35. 2005.

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **Water quality for agriculture**. 3<sup>rd</sup>. ed. FAO. Irrigation and Drainage Paper, 29 Rev. 1. 1994.

AYERS, G. P.; FUKUZAKI, N.; GILLET, R. W.; SELLECK, P. W.; POWELL, J. C.; HARA, H. **Thymol as a biocide in Japanese rainwater**, Journal of Atmospheric Chemistry, 30, 310, 1998.

BARBOSA, C. G. G. **Monitoramento de material particulado fino na cidade de Manaus para avaliação de potenciais riscos a saúde da população e caracterização de material particulado em ambiente de floresta (ATTO – Amazonian Tall Tower Observatory) – Amazonas, Brasil**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2014.

BECKER, B. K. **Síntese do Processo de ocupação da Amazônia – Lições do passado e desafios do presente**. Em: Causas e Dinâmica do Desmatamento na Amazônia, 5. Ministério do Meio Ambiente. Brasília. 2001.

BERTRAMSON, B. R.; FRIED, M.; TISDALE, S. L. **Sulfur studies of Indiana soils and crops**. Soils Science, Baltimore, v.70, p. 27-41, 1950.

BRITO, R. A. L.; ANDRADE, C. L. T. **Qualidade da água na agricultura e no ambiente**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 31, n. 259, p.50-57, 2010.

CANOVA, C.; DUNSTER, C.; KELLY, F. J.; MINELLI, C.; SHAH, P. L.; CANEJA, C.; TUMILTY, M. K.; BURNEY, P. **PM10-induced Hospital Admissions for Asthma and Chronic Obstructive Pulmonary Disease The Modifying Effect of Individual Characteristics**. Epidemiology, v. 23, n. 4, p. 607-615, 2012.

CAO, J. J.; XU, H.; XU, Q. CHEN, B.; KAN, H. **Fine Particulate Matter Constituents and Cardiopulmonary Mortality in a Heavily Polluted Chinese City**. Environmental Health Perspectives, v. 120, n. 3, p. 373-378, Mar 2012.

CHEN, P. J. **Sulfur deposition and sulfur balance in Sichuan basin**. In: State Environment Protection Agency. Study of Air Pollution Prevention and Control Technology. Beijing: Science Press, p. 640-645, 1993.

CHOW, V. T.; MAIDMENT, D. R.; MAYS, L. W. **Applied Hidrology**. McGraw-Hill Book Company, 572 p. 1988.

CHRISTOPHER, S. A.; ZHANG, J.; HOLBEN, B. N.; YANG, S. K. **GOES-8 and NOAA-14 AVHRR retrieval of smoke aerosol optical thickness during SCAR-B**. International Journal of Remote Sensing. 2002.

COWLING, E. **Acid Precipitation in Historical Perspective**. Environmental Science Technology, v. 16(2), p. 110-123, 1982.

DAVIDSON, C. I.; PHALEN, R. F.; SOLOMON, P. A. **Airborne particulate matter and human health: A review**. Aerosol Science and Technology, v. 39, n. 8, p. 737-749, 2005.

DEPI. **Perfil da Região Metropolitana de Manaus**. Secretaria de Estado de Planejamento e Desenvolvimento Econômico. Amazonas, 2010.

EMBRAPA. **Banco de dados climáticos do Brasil**. Disponível em: <<http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br/>> Acesso: 25/09/2015.

EPA. **About Air Toxics**. United States: Environmental Protection Agency, 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/toxicair/newtoxics.html>> Acesso: 05/01/2015

FALKOVICH, A.H.; GRABER, E. R.; SCHKOLNIK, G.; RUDICH, Y.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P. **Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods**. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions (ACP), 4: 6.867–6.907. 2004.

FEARNSIDE, P. M. **Desmatamento na Amazônia: dinâmica, impactos e controle**. Acta Amazônica, Vol. 36. 2006.

FEITOSA, F.A.C. & FILHO, J.M. **Hidrogeologia. Conceitos e Aplicações**. Fortaleza: CPRM (Serviço Geológico do Brasil) e LABHID (Laboratório de Hidrogeologia da UFPE), 391 p., 2000.

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

FIGUEROA, S. N.; NOBRE, C. A.; **Precipitation distribution over Central and Western Tropical South America**. *Climanálise – Boletim de Monitoramento e Análise Climática*, 5(6). 1990.

FISCH G.; MARENGO J. A.; NOBRE C. A. **Clima da Amazônia: Climanálise**, edição comemorativa de 10 anos, seção 3, 1996.

FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. **Fundamentals of Air Pollution Engineering**. California Institute of Technology, Dover Publications Inc, 562 p. 2012.

FLUES, M.; HAMA, P. LEMES, M. J. L.; DANTAS, E. S. K.; FORNARO, A. **Evaluation of Rainwater Acidity of a Rural Region Due to a Coal Fired Power Plant in Brazil**. *Atmospheric Environmental*, 36. 2002.

FORNARO, A. **Chuva ácida em São Paulo: Caracterização Química de Amostras Integradas e Sequências de Deposição Úmida**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1991.

FORNARO, A. **Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil?** *Revista USP*, São Paulo, v.70. 2006.

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; ANDRADE, M. F.; ORSINI, C. Q. **Elements in the precipitation of S. Paulo city (Brazil)**. *Atmospheric Environmental*, 24B. 1990.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; SILVA-DIAS, M. A. F.; SILVA-DIAS, P. L. **Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul**. *Estudos Avançados* 19 (53). 2005.

FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS. **Qualigraf**. Governo do Estado do Ceará, 2014. Disponível em: <<http://www3.funceme.br/qualigraf/>> Acesso: 23/06/2016

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C.; MILLER, J. M. **The composition of precipitation in remote áreas of the world**. *Journal of Geophysical Researchs*, 87. 1982.

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; HAWLEY, M. E. Acid deposition: natural versus anthropogenic components. *Science*, 226. 1984.

GALVÃO FILHO, J. B. **Poluição do ar**. Em: Meio ambiente: aspectos técnicos e econômicos. Rio de Janeiro, IPEA: Brasília, IPEA/PNUD, 1990, 246 p., p.35-55.

GILLETT, R. W.; AYERS, G. P. **The use of thymol as a biocide in rainwater samples**, Atmospheric Environment, 25A, p. 2677–2681, 1991.

GUEDES, R. M. M. **Enxofre e nitrogênio na água da chuva e enxofre atmosférico na região metropolitana de Porto Alegre (RS), Brasil**. Dissertação (Mestrado em Ecologia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, 1985.

GREENPEACE. **The ecological importance of the Amazon**. 2001. Disponível em: < <http://www.greenpeace.org/usa/en/news-and-blogs/news/the-ecological-importance-of-the-amazon/>>. Acesso em: 28 de agosto de 2015.

HADDAD, P. R. **Ion Chromatography principles and applications**. Journal of Chromatography Library, 1990

HISCOCK, K.M. Q. **Hydrogeology: principles and practice**. Oxford: Blackwell Science Ltd., 398 p., 2005.

HOBBS, P. V. **Aerosol Cloud Interaction**. Em: Aerosol-Cloud-Climate Interactions. Academic Press. 1993.

INPE. **Portal de acesso à informação**. Disponível em: <<http://www.inpe.br/acessoainformacao/node/402>> Acesso em: 19 de outubro de 2015.

KOREN, I.; KAUFMAN, Y. J.; REMER, L. A.; MARTINS, J. V. **Measurement of the Effect of Amazon Smoke on Inhibition of Cloud Formation**. Science, v. 303. p. 1342-1345, 2004.

LANGRISH, J. P. et al. **Reducing Personal Exposure to Particulate Air Pollution Improves Cardiovascular Health in Patients with Coronary Heart Disease**. Environmental Health Perspectives, v. 120, n. 3, p. 367-372, 2012.

LARA, L. B. L. S. **Caracterização química da precipitação da bacia do rio Piracicaba: variabilidade espacial e temporal**. Tese de doutorado apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. **Chemical Composition of Rainwater and Anthropogenic Influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil**. Atmospheric Environmental 35. 2001.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; **Composição iônica majoritária da águas de chuva no centro da cidade de São Paulo**. Química Nova, v. 27. 2004.

LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; ANDREAE, M. O.; YOKELSON, R.; ARTAXO, P. **Biomass burning in Amazonia: Emissions, Long-range transport of smoke and its regional and remote impacts**. Amazonia and Global Change. Geophysical Monograph Series, 186. 2009.

LUCY C. A.; HATSIS, P. **Ion Chromatography in Chromatography**. Journal of Chromatography Library 69A, 2004.

MALHI, Y.; PEGORARO, E.; NOBRE, A. D.; PEREIRA, M. G. P.; GRACE, J.; CULF, A. D. **Energy and water dynamics of a central Amazonian rain forest**. Journal of Geophysical Research, 107 (D20), 8061, 2002.

MARTIN, S. T. (Coord.). **Brazil-USA Collaborative Research: Modifications by Anthropogenic Pollution of the Natural Atmospheric Chemistry and Particle Microphysics of the Tropical Rain Forest During the GoAmazon Intensive Operating Periods (IOPs)**. Cambridge: Harvard University – GoAmazon, 2013. (Office of Biological and Environmental Research - DE-FOA-0000919). Projeto Concluído.

MARTINS, J. V.; **O efeito de partículas de aerossol de queimadas na Amazônia no balanço radioativo da atmosfera**. Tese de doutorado. Instituto de Física da USP, Universidade de São Paulo. 1999.

MELLO, W. Z. de. **Precipitation Chemistry at the Coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil**. Environmental Pollution, 114. 2001.

MIGLIAVACCA, D. M.; TEIXEIRA, E. C.; MACHADO, A. C. M.; PIRES, M. R. **Composição Química da Precipitação Atmosférica no Sul do Brasil – Estudo Preliminar**. Química Nova, 38 (3). 2005.

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.

NEPSTAD, D.; CARVALHO, G.; BARROS, A. C.; ALENCAR, A.; CAPOBIANCO, J. P.; BISHOP, J.; MOUTINHO, P.; LEFEBVRE, P.; SILVA, U. L. **Road paving, fire regime feedbacks and the future of the Amazon forest**. Forest Ecology & Mgt, 154. 2001.

NOBRE, C. A.; SAMPAIO, G.; SALAZAR, L. **Mudanças climáticas e Amazônia**. Ciência e Cultura, Vol. 59. 2007.

OSORIO FILHO, B. D. **Dinâmica de enxofre no sistema solo e resposta das culturas à adubação sulfatada**. Dissertação de mestrado. Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2006.



PAULIQUEVIS, T. **Os efeitos de aerossóis emitidos por queimadas na formação de gotas de nuvens e na composição da precipitação na Amazônia.** Tese de doutorado. Instituto de Física da USP, Universidade de São Paulo. 2005.

PAULIQUEVIS T.; LARA L. L.; ANTUNES M. L.; ARTAXO P. **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.

POPE, C. A.; EZZATI, M.; DOCKERY, D. W. **Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States.** New England Journal of Medicine, v. 360, n. 4, p. 376-386, 2009.

PORTAL AMAZÔNIA. **Clima na Amazônia.** Disponível em: <<http://www.portalamazonia.com.br/secao/amazoniadeaz/interna.php?id=64>> Acesso em: 19 de outubro de 2015.

RISSLER, J.; SWIETLICKI, E.; ZHOU, J.; GATTI, L. V.; ROBERTS, G.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P. **Physical properties of the submicrometer aerosol over the Amazon rain forest during the wet-to-dry season transition – Comparison of modeled and measured CCN concentrations.** Atmospheric Chemistry and Physics, 4. 2004.

RISSLER, J.; VESTIN, A.; SWIETLICKI, E.; FISCH, G.; ZHOU, J.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. **Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia.** Atmos. Chem. Phys. Discuss., 5. 2005.

RIZZO, L. V. **Modelamento de propriedades físicas e químicas de aerossóis e suas interações com gases traços na Amazônia.** Dissertação de mestrado, Instituto de Física da USP, São Paulo. 2002.

RODHE, H. **Acidification in tropical countries.** John Wiley & Sons. 1988

ROSENFELD, D. **Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution.** Science, 287. 2000.

SALATI, E.; MARQUES, J. **Climatology of the Amazon region.** The Amazon – Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Junk Publishers. 1984.

SALATI, E.; RIBEIRO, M. N. G.; ABSY, M. L.; NELSON, B. W. **Clima da Amazônia: presente, passado e futuro.** Bases científicas para estratégias de preservação e desenvolvimento da Amazônia: Fatos e Perspectivas. Instituto de Pesquisa da Amazônia. 1995.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.** John Wiley & Sons Ltd. 1986.

SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; TAVELLA, L. B.; OLIVEIRA, J. B.; OLIVEIRA, A. C. **Qualidade de água na irrigação**. ACSA - Agropecuária Científica do Semi-Árido, Vol. 07. 2011.

SILVA-DIAS, M.A.F.; RUTLEDGE, S.; KABAT, P.; SILVA DIAS, P. L.; NOBRE, C.; FISCH, G.; DOLMAN, A.J.; ZIPSER, E.; GARSTANG, M.; MANZI, A.; FUENTES, J. D.; ROCHA, H.; MARENGO, J.; PLANA-FATTORI, A.; SÁ, L.; ALVALÁ, R.; ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; GIELOW, R.; GATTI, L. V. **Clouds and rain processes in a biosphere atmosphere interaction context in the Amazon Region**. Journal of Geophysical Research, 107. 2002.

SILVA-DIAS, M. A. F.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. **Aerosol impacts clouds in the Amazon Basin**. Gewex News, 14. 2004.

SCHOELLER, H. **Les Eaux Souterraines. Hydrologie dynamique et chimique. Recherche, exploitation et Évaluation des Ressources**. Paris: Masson & Cie, Éditeurs, 642 p., 1962.

SOARES-FILHO, B.; ALENCAR, A.; NEPSTAD, D.; CERQUEIRA, G.; DIAZ, M. C. V.; RIVERO, S.; SOLORZANO, L.; VOLL, E. **Simulating the response of land-cover changes to road paving and governance along a Major Amazon Highway: the Santarem-Cuiaba Corridor**. Global Change Biology, 10. 2004.

SORENSEN, M.; HOFFMANN, B.; HVIDBERG, M.; KETZEL, M.; JENSEN, S. S. **Long-Term Exposure to Traffic-Related Air Pollution Associated with Blood Pressure and Self-Reported Hypertension in a Danish Cohort**. Environmental Health Perspectives, v. 120, n. 3, p. 418-424, 2012.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. **Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ**. Quimica Nova, Vol. 29. 2006

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. **Geochemistry of The Amazon 1: precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved-load at the time of peak discharge**. Journal of Geophysical Researchs – Ocean and Atmospheres, 86. 1981.

STANDARD METHODS. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 4110 Determination of anions by ion chromatography, 1999.

SUDAM. Amazônia Legal: Demografia. Disponível em: <<http://www.sudam.gov.br/amazonia-legal/demografia>>. Acesso :20/07/2015

UNECE – United Nations Economic Commission for Europe. **Manual - Methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests, Part VI: Measurement of Deposition and Air Pollution**. 1999.

VIEIRA, L. S.; SANTOS, P.C.T.C. **Amazônia, seus solos e outros recursos naturais**. Ed. Agronômica Ceres. São Paulo. 416 pp. 1987.

WANG, T. J.; HU, Z. Y.; XIE, M.; ZHANG, Y.; XU, C. K.; CHAO, Z. H. **Atmospheric sulfur deposition on to diferent ecosystems over China.** Environmental Geochemistry and Health, v. 26, p. 169-177, 2004.

WALLACE J. M.; HOBBS P. V. **Atmospheric Science: An Introductory Survey.** 2<sup>nd</sup> edition. University of Washington: Elsevier. 2006.

WEIGHT, W.D. & SONDEREGGER, J.L. **Manual of applied field Hydrogeology.** New York: McGraw-Hill, 608 p., 2000.

WESELY, M. L.; HICKS, B. B. **A review of the current status of knowledge on dry deposition.** Atmospheric Environmental. 2000.

WHO. **Air quality guidelines global update.** World Health Organization. Bonn, Germany, 2005.

WILLIAMS, M. R.; FISHER, T. R.; MELACK, J. M. **Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil.** Atmospheric Environmental, 31. 1997.

WU, C. F.; LI, YR. KUO, IC.; HSU, SC.; LIN, LY. SU, TC. **Investigating the association of cardiovascular effects with personal exposure to particle components and sources.** Science of the Total Environment, v. 431, p. 176-182, 2012.

YAMASOE, M. A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A. H.; **Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water soluble species and trace elements.** Atmospheric Environment, v. 34(10), p. 1641-1653, 2000.