



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CARLA ESTEFANI BATISTA

**OCORRÊNCIA DE ÍONS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS
NAS PRECIPITAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS EM LONDRINA**

Londrina
2016

CARLA ESTEFANI BATISTA

**OCORRÊNCIA DE ÍONS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS
NAS PRECIPITAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS EM LONDRINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci.

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Batista, Carla Estefani.

Ocorrência de íons orgânicos e inorgânicos nas precipitações pluviométricas em Londrina / Carla Estefani Batista. - Londrina, 2016.
101 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Precipitação Pluviométrica - Teses. 2. Poluição do Ar - Teses. 3. Íons Majoritários - Teses. 4. Cromatografia Iônica - Teses. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CARLA ESTEFANI BATISTA

**OCORRÊNCIA DE ÍONS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NAS
PRECIPITAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS EM LONDRINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Jorge Alberto Martins
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 20 de Maio de 2016.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, único e suficiente em minha vida, que proporcionou-me a realização de um sonho.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho a **Deus**, único e suficiente em minha vida, que proporcionou-me a realização de um sonho. Agradecendo-lhe por sua imensa graça e misericórdia em minha vida. Pois creio, que se, Ele não houvesse permitido eu nunca teria conseguido.

À minha orientadora Doutora **Maria Cristina Solci** não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua compreensão, paciência, dedicação e amizade. Amizade esta que levarei por toda à vida.

As amigas **Alvina, Olga Maria, Rita Noêmia, Célia, Jacira e Olinda** que me auxiliaram quando decidi iniciar o mestrado e durante todo percurso.

Aos colegas de laboratório **Priscila Brugin, Ismael Amador, Vitor Pontes, Bruno, Bianca Fernandes de Lima, Alisson Mendonça de Jesus, Débora Rejane, Janaína e Filipe**, por todo apoio e auxílio.

Aos amigos **Ederson dos Santos Moretti e Agerdânio Andrade**, que estiveram ao meu lado me apoiando.

Aos amigos **Luiz Bispo Gonçalves, Everton Gustavo, Ghilliard Pinheiro, Nadir Jeremias, Claudinei, Hidalgo Almenara, Tiago, Dantea Ohashi Lopes Paz**, pelo apoio e paciência.

As minhas irmãs **Catiane Estefani Batista e Caroline Estefani Batista**, por cada uma da sua forma torcerem por mim e estarem ao meu lado.

Ao **Marcos Peres**, mestre em Bioestatística, pelo auxílio com gráficos, tabelas, programas e análises estatísticas.

À **Universidade Estadual de Londrina**, aos **professores e funcionários** do Departamento de Química, pela competência e dedicação para com os alunos.

À PROPPG/UEL, CNPq, CAPES e INCT de Energia e Ambiente pela parceria com o LACA.

Agradeço a **Deus** novamente e nunca me cansarei de agradecer, pois não aprendi e desenvolvi apenas um pouco mais de conhecimento científico, mas aprendi o que tem valor na vida de uma pessoa. A dar valor no que realmente merece valor e que para isso não é preciso me privar de sonhar, e, de acima de sonhar, realizar meus sonhos.

Porque o Senhor dá sabedoria, e da sua boca vem a inteligência e o entendimento. Ele reserva a verdadeira sabedoria para os retos; é escudo para os que caminham na sinceridade. Provérbios 2:6-7.

Bíblia Sagrada

BATISTA, Carla Estefani. **Ocorrência de íons orgânicos e inorgânicos nas precipitações pluviométricas em Londrina**. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

A precipitação pluviométrica ou chuva é a forma pela qual a água atmosférica volta ao solo. Sendo esta, indicadora da qualidade do ar, pois carrega em si componentes como os ácidos minerais fortes, fracos e orgânicos, originados da oxidação de compostos contendo enxofre, nitrogênio e hidrocarbonetos derivados da queima de biomassa, de combustíveis fósseis e processos industriais, agricultura, biossíntese por bactérias, fungos, insetos e plantas. Coletas de precipitação pluviométrica foram realizadas de maio/2014 à maio/2015, na cidade de Londrina – Paraná, Brasil. Para a amostragem foi utilizado coletor úmido automático com sensor de umidade, instalado no campus universitário da Universidade Estadual de Londrina. Após a amostragem foi realizada medida de volume, pH, condutividade e posteriormente análise por cromatografia iônica para acetato (CH_3COO^-), formato (HCOO^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}), e análise espectrofotométrica para amônio (NH_4^+). Os resultados de pH revelaram a ocorrência de precipitação levemente ácida em 41,4% das amostras. A média ponderada por volume (MPV) revelou uma concentração média anual dos íons inorgânicos de 0,82, 0,55, 0,24 e 0,19 mg L^{-1} para NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e NH_4^+ respectivamente e para os íons orgânicos de 1,14 e 0,30 mg L^{-1} para H_3CCOO^- e HCOO^- respectivamente. Os percentuais de incidência dos íons foram de 93%, 87%, 60%, 53%, 27% e 20% sendo eles respectivamente NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , H_3CCOO^- , HCOO^- e SO_4^{2-} . Todos os íons foram identificados concomitantemente nos meses de setembro e novembro de 2014 (primavera) e janeiro, fevereiro e março de 2015 (verão). Os ânions NO_3^- e CH_3COO^- foram os que apresentaram as concentrações médias mais elevadas durante todo o período de estudo. A análise da *correlação r de pearson*, apontou correlação moderada para o par de íon acetato e formato de 0,69 indicando a possível mesma fonte (frota veicular) e para o par de íons acetato e sulfato de 0,50, para os outros pares de íons a correlação foi fraca. A análise dos diagramas de dispersão apresentou correlação de 49% entre os pares de íons acetato e formato e ainda formato e nitrato, e de 81% para o par de íon formato e sulfato. A ACP explicou 80% da relação entre as variáveis, ficando perceptível no fator 1 (H^+ , H_3CCOO^- , Cl^- e NO_3^-) que a acidez tem contribuição de ácidos orgânicos inorgânicos e no fator 3 (H_3CCOO^- , HCOO^- e NO_3^-) a interferência antropogênica (processos de combustão) e após a análise de *cluster* a mesma evidência se aplica ao cluster 3 (pH, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_3^- e condutividade). A análise das trajetórias das massas de ar aponta que 56% das massas vêm do norte do país, 61% do oceano e 33% do sul do país e países vizinhos.

Palavras-chave: Precipitação pluviométrica. Poluição do ar. Íons majoritários. Cromatografia iônica.

BATISTA, Carla Estefani. **Íons occurring organic and inorganic in wet precipitation in Londrina**. 2016. 101 p. Dissertation (In Chemistry Master) – State University of Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

The precipitation or rain is the way in which atmospheric water back into the soil. As this, indicator of air quality because it carries itself components such as strong mineral acids, weak and organic, originating from the oxidation of compounds containing sulfur, nitrogen and hydrocarbons derived from biomass burning of fossil fuels and industrial processes, agriculture, biosynthesis by bacteria, fungi, insects and plants. Rainfall collection was performed from May/2014 to May/2015 in the city of Londrina - Paraná, Brazil. For sampling was used automatic wet collector with humidity sensor, installed on the campus of the State University of Londrina. After the sampling was conducted as volume, pH, conductivity and subsequently analyzed by ion chromatography for acetate (CH_3COO^-), formate (HCOO^-), chloride (Cl^-), nitrate (NO_3^-) and sulfate (SO_4^{2-}) and spectrophotometric analysis for ammonium (NH_4^+). The results pH revealed the occurrence of acid rain lightly in 41.4% of samples. The weighted average by volume (MPV) showed an annual average concentration of inorganic ions of 0.82, 0.55, 0.24 and 0.19 mg L^{-1} to NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- and NH_4^+ respectively and the organic ions of 1.14 and 0.30 U mg L^{-1} respectively to H_3CCOO^- and HCOO^- . The percentage of incidence of the ions were 93%, 87%, 60%, 53%, 27% and 20% respectively and they NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , H_3CCOO^- , HCOO^- and SO_4^{2-} . All ions were identified concomitantly in September and November 2014 (spring) and January, February and March 2015 (summer). The anions NO_3^- and CH_3COO^- showed the average concentrations higher throughout the study period. The *r* Correlation analysis *Pearson correlation* showed moderate to acetate ion pair and format indicating the possible 0.69 same source (vehicle fleet) and the pair of sulfate ions acetate and 0.50 for the other pairs ions was weak correlation. The analysis of scatter diagrams show correlation of 49% between the pairs of acetate ions and format, and format and nitrate, and 81% for the pair of formation and sulfate. The ACP explained 80% of the relationship between the variables, being noticeable in factor 1 (H^+ , H_3CCOO^- , Cl^- and NO_3^-) that the acidity has contribution of inorganic and organic acids in factor 3 (H_3CCOO^- , HCOO^- and NO_3^-) anthropogenic interference (combustion processes) and after the cluster analysis the same evidence applies to cluster 3 (pH, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , NO_3^- and conductivity). The analysis of the trajectories of air masses shows that 56% of the masses come from the north, 61% and 33% of the ocean south of the country and neighboring countries.

Key words: Rainfall. Air Pollution. Majority Ion. Ion Chromatography.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Comportamento do arraste de partículas pela gota de água na atmosfera.....	27
Figura 2	– Nucleação de compostos na atmosfera.....	28
Figura 3	– Modelo conceitual dos processos de remoção úmida na atmosfera.....	30
Figura 4	– Representação de alguns processos em uma gotícula de água na atmosfera.....	32
Figura 5	– Mapa do local de amostragem: Campus da Universidade Estadual de Londrina.....	39
Figura 6	– Coletor úmido automático (Eigenbrodt-D-2III-Königsmoor UNS 130).....	40
Figura 7	– Cromatograma e tempo de retenção: acetato (H_3CCOO^-) 4,7 minutos; formato (HCOO^-) 5,1 minutos; cloreto (Cl^-) 6,2 minutos; nitrato (NO_3^-) 9,7 minutos e sulfato (SO_4^{2-}) 13,9 minutos.....	42
Figura 8	– Mecanismo reacional de formação do indofenol, segundo a reação de Berthelot.....	43
Figura 9	– Mecanismo reacional de formação do indofenol, segundo a reação de Berthelot modificado com salicilato.....	44
Figura 10	– Curva de calibração para determinação de ânions majoritários por cromatografia iônica.....	47
Figura 11	– Soma e média mensal da precipitação pluviométrica entre maio/2014 à maio/2015 na estação de coleta da UEL.....	50
Figura 12	– Perfil dos valores de pH das precipitações pluviométricas no período de 05/2014 a 05/2015 na estação UEL, Londrina/Paraná.....	51
Figura 13	– Histograma de valores de pH da precipitação pluviométrica na estação UEL, Londrina/PR (05/2014 - 05/2015).....	52
Figura 14	– Perfil dos valores de condutividade das precipitações pluviométricas na estação UEL, Londrina/Pr (05/2014 à 05/2015).....	54
Figura 15	– Ocorrência do íon nitrato.....	56
Figura 16	– Ocorrência do íon sulfato.....	57
Figura 17	– Ocorrência do íon cloreto.....	58
Figura 18	– Ocorrência do íon amônio.....	59
Figura 19	– Ocorrência do íon acetato.....	60

Figura 20	– Ocorrência do íon formato	61
Figura 21	– Concentração média mensal dos íons nas precipitações pluviométricas de Londrina no período de 05/2014 a 05/2015	62
Figura 22	– Diagrama de Dispersão entre formato e acetato [mg L^{-1}]	79
Figura 23	– Diagrama de Dispersão entre cloreto e acetato [mg L^{-1}]	79
Figura 24	– Diagrama de Dispersão entre nitrato e acetato [mg L^{-1}]	80
Figura 25	– Diagrama de Dispersão entre sulfato e acetato [mg L^{-1}]	80
Figura 26	– Diagrama de Dispersão entre amônio e acetato [mg L^{-1}]	81
Figura 27	– Diagrama de Dispersão entre cloreto e formato [mg L^{-1}]	81
Figura 28	– Diagrama de Dispersão entre nitrato e formato [mg L^{-1}]	82
Figura 29	– Diagrama de Dispersão entre sulfato e formato [mg L^{-1}]	82
Figura 30	– Diagrama de Dispersão entre amônio e formato [mg L^{-1}]	83
Figura 31	– Diagrama de Dispersão entre nitrato e cloreto [mg L^{-1}]	83
Figura 32	– Diagrama de Dispersão entre sulfato e cloreto [mg L^{-1}]	84
Figura 33	– Diagrama de Dispersão entre amônio e cloreto [mg L^{-1}]	84
Figura 34	– Diagrama de Dispersão entre sulfato e nitrato [mg L^{-1}]	85
Figura 35	– Diagrama de Dispersão entre amônio e nitrato [mg L^{-1}]	85
Figura 36	– Diagrama de Dispersão entre amônio e sulfato [mg L^{-1}]	86
Figura 37	– Comparação de incidência dos íons acetato e formato	87
Figura 38	– Comparação de incidência dos íons acetato e cloreto	87
Figura 39	– Comparação de incidência dos íons acetato e nitrato	88
Figura 40	– Comparação de incidência dos íons acetato e sulfato	88
Figura 41	– Comparação de incidência dos íons acetato e amônio	89
Figura 42	– Comparação de incidência dos íons formato e cloreto	89
Figura 43	– Comparação de incidência dos íons formato e nitrato	90
Figura 44	– Comparação de incidência dos íons formato e sulfato	90
Figura 45	– Comparação de incidência dos íons formato e amônio	91
Figura 46	– Comparação de incidência dos íons cloreto e nitrato	91
Figura 47	– Comparação de incidência dos íons cloreto e sulfato	92
Figura 48	– Comparação de incidência dos íons cloreto e amônio	92
Figura 49	– Comparação de incidência dos íons nitrato e sulfato	93
Figura 50	– Comparação de incidência dos íons nitrato e amônio	93
Figura 51	– Comparação de incidência dos íons sulfato e amônio	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volumes e ordem de adição de soluções para construção de curva analítica para análise de amônia por espectrofotometria molecular (Método de Berthelot Modificado, em cubeta de 1 cm e λ de 694 nm).....	46
Tabela 2 – Equação da curva analítica, coeficiente de correlação, faixa de trabalho, LD e LQ dos íons majoritários	48
Tabela 3 – Pluviometria (mm) nas estações da UEL, IAPAR e INMET para o período de amostragem 05/2014-05/2015.....	49
Tabela 4 – Dados de pH das precipitações pluviométricas (05/2014 à 05/2015)	51
Tabela 5 – Média e média ponderada pelo volume dos íons majoritários (mg L ⁻¹)	55
Tabela 6 – Matrix de correlação entre os pares de íons majoritários identificados nas amostras de precipitação pluviométrica de Londrina (05/2014-05/2015)	63
Tabela 7 – Matriz dos componentes principais resultante da rotação varimax aplicada às amostras de precipitação pluviométrica.....	66
Tabela 8 – Concentração, condutividade e volume médio dos íons majoritários em cada cluster	68

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1** – Espécies químicas comumente encontradas em MP atmosférico e em precipitações pluviométricas.....27
- Quadro 2** – Coeficiente de Henry para alguns gases presentes na atmosfera.....37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

•HO ₂	Radical Peroxila
•OH	Radical Hidroxila
ACP	Análise de Componentes Principais
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Br	Bromo
C	Carbono
Ca ²⁺	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CFCs	Clorofluorcarbonetos
Cl ⁻	Cloreto
CO	Óxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₃ ²⁻	Carbonato
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
Fe	Ferro
FeCO ₃	Carbonato de Ferro
H ⁺	Hidrogênio
H ₂ CO ₃	Ácido Carbônico
H ₂ O	Óxido de Hidrogênio (água)
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₃	Ácido Sulfuroso
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₃ CCOO ⁻	Acetato
HCl	Ácido Clorídrico
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
HCOO ⁻	Formato
HNO ₂	Ácido Nitroso
HNO ₃	Ácido Nítrico
HPA	Hydrocarboneto Policíclico Aromático
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná

INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
K ⁺	Potássio
KMO	Kaiser-Meyer-Olkin
Mg ²⁺	Magnésio
MgCO ₃	Carbonato de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Mn	Manganês
MP	Material Particulado
N	Nitrogênio
Na ⁺	Sódio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH ₃ ⁺	Amônia
NH ₄ ⁺	Amônio
NH ₄ NO ₃	Nitrato de Amônio
NO	Óxido de Nitrogênio
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO ₃ ⁻	Nitrato
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
O ₂	Gás Oxigênio
O ₃	Ozônio
OH ⁻	Hidroxila
Pb	Chumbo
R(O)O ₂ [•]	Acetil Peroxila
RCO	Compostos Carboxílicos
RCO(OO)NO ₂	Nitrato de peróxi-acetila
RCOO [•]	Birradical
RCOONO ₂	Nitratos Orgânicos
RCOOOCR	Ozonida
RO ₂ [•]	Alquila
S	Enxofre
SiO ₂	Óxido de Silício
SO ₂	Dióxido de Enxofre

SO_4^{2-}	Sulfato
Ti	Titânio
UEL	Universidade Estadual de Londrina
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVO	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	ATMOSFERA.....	21
3.2	PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA E SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	24
3.3	PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA DE MP E GASES	27
3.4	CHUVA ÁCIDA	30
3.5	ASPECTOS GERAIS DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS	33
3.6	LEI DE HENRY	36
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
4.1	AMOSTRAGEM	38
4.2	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	40
4.2.1	Medidas de pH	40
4.2.2	Medidas de condutância	40
4.2.3	Determinação cromatográfica de ânions	41
4.2.4	Determinação espectrofotométrica do cátion amônio	42
4.2.5	Soluções empregadas na cromatografia iônica	44
4.2.5.1	Solução eluente (NaOH).....	44
4.2.5.2	Solução regenerante (H ₂ SO ₄).....	44
4.2.5.3	Solução padrão de acetato, formato, cloreto, nitrato e sulfato	45
4.2.6	Soluções empregadas na espectofotometria	45
4.2.7	Parâmetros analíticos e quantificação	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	VOLUME PLUVIOMÉTRICO	49
5.2	VALORES DE PH	50
5.3	VALORES DE CONDUTIVIDADE	53
5.4	MÉDIA PONDERADA POR VOLUME	55
5.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	62

5.5.1	Correlação de pearson	62
5.5.2	Análise de componentes principais	65
5.5.3	Análise de trajetória das massas de ar	69
6	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	72
	APÊNDICES	78
	APÊNDICE A – Diagrama de Dispersão	79
	APÊNDICE B – Comparação de Incidência entre os íons – Perfil Temporal	87
	APÊNDICE C – Análise de trajetória das massas de ar	95

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento sobre a composição química das precipitações pluviométricas, comumente conhecidas como águas de chuva, tem sido objetivo de muitos estudos (MIGLIAVACCA, et. al, 2012; SOLCI, et. al, 2002; PELICHO, et. al, 2006; OLIVEIRA, et. al, 2012; MIGLIAVACCA, et. al, 2005; FIA, et. al, 2013; FORNARO, 2006; FORNARO, et. al, 2003; TURCAT, et. al, 1994; GALLOWAY, et. al, 1984; KAWAMURA, et. al, 1996; TALBOT, et. al, 1992; e outros). Nos quais foram principalmente determinados pH, condutividade, concentração de espécies inorgânicas e orgânicas majoritárias de forma a caracterizar as precipitações e possíveis relações entre os poluentes de cada região.

As precipitações pluviométricas desempenham um papel importante no ciclo biogeoquímico do planeta, pois transportam as espécies químicas solúveis em água diretamente para os ecossistemas terrestres e aquáticos, os quais provocam impacto direto sobre estes e as cidades (SEINFELD, et. al, 1998).

A composição química das precipitações pluviométricas reflete os compostos em suspensão da atmosfera na qual a chuva ou outras formas de precipitações úmidas ocorrem (neblina, neve, hidrometeoros). A análise qualitativa destas auxiliam a avaliar a relativa importância dos diferentes gases e partículas presentes na atmosfera e sua interferência no meio (SOLCI, et. al, 2002).

No Brasil não existem redes de monitoramento das precipitações pluviométricas, mas apenas iniciativas isoladas de grupos de pesquisa, na busca do conhecimento dos processos químicos atmosféricos causadores da variação na composição química das águas de chuva.

Entretanto, em regiões da Europa e da Ásia já existem estas redes de monitoramento. Desde a revolução industrial vem sendo realizados estudos para desenvolver técnicas seguras e eficientes para o monitoramento da água atmosférica, de sua composição e verificar o impacto sobre cidades e ecossistemas, com o máximo de confiança nos dados obtidos. (FORNARO, et. al, 2006).

Assim alguns conhecimentos para a compreensão das precipitações pluviométricas são necessários e entre eles estão os ciclos biogeoquímicos, as reações de compostos do carbono, do enxofre e do nitrogênio, além, da formação da chuva ácida e dos ácidos inorgânicos na atmosfera. Rocha, et. al.(2004) relata estes

processos, inclusive a formação de óxidos, de reações fotoquímicas, de smog fotoquímico e amônia.

Baird (2002) explicou a formação da chuva ácida e discorreu sobre as fontes de poluição e o ozônio troposférico. Spiro, et. al, (2009) tratou dos óxidos de nitrogênio, ozônio estratosférico e da poluição do ar e seus efeitos. Seinfeld, et. al, (1998) abordou sobre os compostos orgânicos na atmosfera. A maioria dos trabalhos publicados quando se trata da caracterização das águas da chuva sempre deram uma maior importância para os compostos inorgânicos, e já se sabe que os compostos orgânicos também são causadores de impacto ambiental quando presentes na água atmosférica.

Souza, et. al, (2001a) apresentou referências de estudos na área de precipitação pluviométrica que identificaram ácidos orgânicos. Percebeu-se que o ácido fórmico e acético foram os ácidos predominantes e que chegaram a contribuir com mais de 35% de acidez em áreas urbanas e 65% de acidez em áreas remotas nas águas de chuva, segundo os trabalhos relacionados.

Souza, et. al, (2001b), Domingos, et. al, (2012), Souza, et. al, (1997) e Freitas, et. al, (2012), são alguns dos estudos que envolvem a investigação dos compostos orgânicos na atmosfera na fase particulada no Brasil. Dos compostos identificados estão presentes os ácidos monocarboxílicos alifáticos, como acético e fórmico, catalogados como poluentes primários provenientes de emissões diretas de fontes, ou como poluentes secundários originários de reações entre outras espécies na atmosfera. Sendo emitidos por veículos leves, por outras fontes antropogênicas e *in situ* através de reações fotoquímicas, implicando no aumento da acidez livre nas águas de chuva segundo os autores.

Em algumas regiões do mundo já se observa estudos sobre os compostos orgânicos nas precipitações pluviométricas com uma maior frequência. No Brasil estes estudos estão dando os primeiros passos.

Dentre as pesquisas que já caracterizaram as precipitações pluviométricas na atmosfera de Londrina realizados pelo Laboratório de Análises Cromatográficas e Ambientais – LACA/UEL, destacam-se o trabalho realizado durante o período de abril de 1998 à novembro de 2002, onde amostragens de precipitações pluviométricas foram feitas por meio de coletores total e úmido em Londrina, no Campus da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Os íons identificados e quantificados foram: sódio (Na^+), potássio (K^+), amônio (NH_4^+), cloreto

(Cl⁻), nitrato (NO₃⁻) e sulfato (SO₄²⁻). Os resultados mostraram diferença da composição iônica entre os dois coletores, e ainda revelou que a fonte causadora da acidez das precipitações (34% e 35%), foram de origem antrópica (agropecuária, queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis), e excluiu-se a fonte marítima (PELICO, et. al, 2006).

Também durante o ano de 2000, foram realizadas amostragens de precipitações pluviométricas por meio de coletor total e úmido em Londrina, no Campus da UEL. Os íons identificados e quantificados foram: sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), amônio (NH₄⁺), cloreto (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻) e sulfato (SO₄²⁻). Os resultados mostraram acidez nas precipitações, e ainda que o íon NH₄⁺ foi proveniente de emissões de amônia (NH₃), oriunda da atividade agropecuária da região, e o somatório dos cátions contribuíram para a condutividade (LOBO, 2000).

E durante o ano de 2001, foram realizadas amostragens de precipitações pluviométricas por meio de coletor total e úmido em Londrina, no Campus da UEL. Os íons identificados e quantificados foram o nitrato (NO₃⁻) e sulfato (SO₄²⁻), além dos metais ferro, titânio, manganês, chumbo, zinco e bromo (Fe, Ti, Mn, Pb, Zn e Br respectivamente). Os resultados apresentaram elevada correlação com emissões antrópicas (SOLCI, et. al, 2002).

A ocorrência de chuva ácida é de preocupação e interesse mundial, já que é causada principalmente pela deposição atmosférica de compostos de enxofre e nitrogênio originados de atividades humanas. É por este motivo que estudos são desenvolvidos para determinar a composição química das precipitações atmosféricas em várias áreas do globo terrestre. Até o momento não existe padrão único de pH nas águas das chuvas, já que existem contribuições para a atmosfera em grande escala, não havendo fronteiras geográficas para sua circulação.

2 OBJETIVO

Este projeto teve como objetivo geral avaliar a ocorrência de íons majoritários nas precipitações pluviométricas na atmosfera da cidade de Londrina – Paraná – Brasil.

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- ✓ Avaliar a composição química e acidez das precipitações pluviométricas na cidade de Londrina;
- ✓ Separar, identificar e quantificar os íons majoritários inorgânicos e orgânicos;
- ✓ Avaliar a contribuição relativa das diferentes espécies predominantes nas precipitações pluviométricas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ATMOSFERA

Embora a atmosfera do planeta apresente uma aparência estática em sua composição, a concentração dos elementos químicos dessa composição apresenta constante mudança ao longo do tempo, de tal forma que aquilo que se observa atualmente é completamente diferente do que predominava em épocas remotas (ROCHA, et. al, 2004).

A vida possui elevada influência na composição da atmosfera e o oxigênio é o elemento que gera a condição essencial para a existência de vida no planeta. Este é emitido por processo fotossintético e consumido no processo respiratório, entretanto, muitos outros compostos que são emitidos para a atmosfera possuem grande importância e destaque durante a ocorrência dos fenômenos naturais na atmosfera, litosfera e hidrosfera (ROCHA, et. al, 2004).

Sabe-se que a atmosfera é dividida em camadas e que estas possuem propriedades químicas e físicas bem definidas que interferem diretamente na mudança de temperatura da atmosfera em relação a sua altitude. A troposfera é a primeira camada da atmosfera e inicia-se ao nível do mar e estende-se por cerca de 16 quilômetros de altitude. Nesta primeira camada a temperatura diminui com o aumento da altitude, devido ao calor emanado da superfície do solo que dissipa-se na atmosfera (ROCHA, et. al, 2004; SPIRO, et. al, 2009).

Em seguida tem-se a tropopausa, esta camada possui uma temperatura relativamente constante. Na sequência inicia-se a estratosfera, nesta camada a temperatura eleva-se com o aumento da altitude, em virtude do ozônio que fica concentrado nesta faixa e absorve radiação ultravioleta. Na sequência, inicia-se a mesosfera onde a temperatura diminui com o aumento da altitude, depois na mesopausa a temperatura fica relativamente constante como ocorre na tropopausa e por fim, a termosfera onde a temperatura tende a aumentar com o aumento da altitude que compreende entre 100 e 200 quilômetros de altitude (ROCHA, et. al, 2004; SPIRO, et. al, 2009).

Existe ainda a exosfera que é classificada como o espaço, não fazendo parte da camada atmosférica que envolve e protege o planeta Terra. Entretanto, somente a troposfera tem contato direto com a crosta terrestre, sendo de

suma importância para a sobrevivência de todos os seres vivos e organismos aeróbicos, que usam oxigênio livre para sua respiração (ROCHA, et. al, 2004).

Por isto que os estudos sobre poluição atmosférica ou do ar, em sua maioria são realizados nesta primeira camada da atmosfera, pois é na troposfera que ocorrem a intensa movimentação e transformação dos componentes gasosos e partículas emitidas pelos oceanos (hidrosfera) e continentes (litosfera).

A atmosfera é composta por gases e também por material disperso na forma sólida (poeira em suspensão, pólen, microorganismos), líquidos dispersos da condensação do vapor d'água (nuvens, neblinas, chuvas), mas a sua maior massa relativa ainda é a gasosa. Esta porção gasosa é formada por nitrogênio, oxigênio e gases minoritários (argônio, neônio, xenônio, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ozônio, metano e gás hidrogênio), em condições de uma atmosfera limpa (ROCHA, et.. al, 2004).

Os gases da atmosfera passam por trocas constantes através de fenômenos físicos, químicos, biológicos e a concentração dos principais gases (nitrogênio e oxigênio) não tem mudado, mas sim a concentração dos gases minoritários que são tão relevantes quanto os macroconstituintes da atmosfera, uma vez que esta mudança ocorre nestes gases minoritários tem-se como resultado a poluição atmosférica (smog fotoquímico, chuva ácida, efeito estufa) (ROCHA, et. al, 2004; BAIRD, 2002).

Alterando-se a concentração destes gases na atmosfera, suas propriedades químicas e físicas são alteradas e as transformações químicas que mantem a composição da atmosfera em estado estacionário e propícia para a vida na terra, também é alterada (BAIRD, 2002).

Essa alteração ocorre devido a alta capacidade reacional do oxigênio presente na atmosfera, onde os compostos de baixa concentração atuam como reagentes ou catalizadores, e a luz solar como fonte de energia. Todos esses compostos na atmosfera sofrem reações químicas, e a velocidade dessas reações podem ser rápidas ou lentas, durando de segundos a minutos, de horas a dias ou até anos, e vão sofrendo interferência conforme mais compostos chegam ou saem da atmosfera. Fica evidente o grande meio reacional que a atmosfera é, sendo assim considerada um grande reator químico (BAIRD, 2002).

A maioria desses compostos foram estudados e tiveram a sua capacidade reacional estabelecida sendo conhecida como tempo de residência, que

é o tempo médio de permanência do composto na atmosfera. De posse dessa informação é possível conhecer o raio de ação de um composto, desde que se saiba o local em que ocorreu sua emissão e as trajetórias das massas de ar (ROCHA, et. al, 2004).

Rocha, et. al, (2004) apresentou informações sobre alguns compostos que já possuem o seu tempo de residência estabelecido. O ácido fórmico por exemplo possui um tempo de residência na atmosfera de cinco dias, o dióxido de carbono é de quatro anos, o sulfeto de hidrogênio é de apenas vinte e quatro horas e o dióxido de nitrogênio de oitenta e cinco anos.

Percebe-se que a atmosfera é alimentada por fontes diversas e estas fontes são classificadas como naturais ou antrópicas. As naturais compreendem as emissões provenientes de vulcões, da superfície do mar, da decomposição anaeróbica de matéria orgânica, da desnitrificação por bactérias e de queimadas (ROCHA, et. al, 2004; SPIRO, et. al, 2009; BAIRD, 2002).

As fontes antrópicas são decorrentes das intensas atividades humanas, que podem ser pontuais ou difusas, móveis e estacionárias. A fonte pontual é quando existe um ponto localizado onde ocorre a emissão, como lançamento de esgotos sanitários ou efluentes, já a fonte difusa, a emissão está espalhada em uma grande área, como o mar, a infiltração de agrotóxicos no solo de campos agrícolas e aporte de nutrientes em córregos e rios da drenagem urbana (ROCHA, et. al, 2004; SPIRO, et. al, 2009; BAIRD, 2002).

A fonte móvel geralmente advém de veículos automotores como trens, aviões, embarcações marítimas, veículos leves de passageiros, veículos leves comerciais e veículos pesados. Já fonte estacionária pode ser proveniente das atividades industriais e domésticas (ROCHA, et. al, 2004; SPIRO, et. al, 2009; BAIRD, 2002).

Os compostos emitidos para a atmosfera são classificados como primários e secundários. O composto primário é aquele que chega a atmosfera diretamente pela emissão natural ou antrópica. O composto secundário, é aquele formado como produto de uma reação que ocorre na atmosfera (ROCHA, et. al, 2004; SPIRO, et. al, 2009; BAIRD, 2002).

É importante lembrar que um grande número de compostos não implica necessariamente na emissão em grandes fluxos, e também não indica o impacto de uma fonte na química da atmosfera, ou na toxicidade do composto

(SPIRO, et. al, 2009).

Como a atmosfera é alimentada por diversas fontes, é necessário que existam processos que consumam os componentes nela presentes, e a natureza se encarrega disso a milhares de anos. Estes processos são chamados de sorvedouros e existem três ao todo.

Os compostos podem sair da atmosfera pela deposição úmida (sorvedouro úmido), mais conhecido como chuva que dissolve ou arrasta os gases solúveis e materiais dispersos nela presentes. Pela deposição seca (sorvedouro seco), que arrasta os materiais dispersos até o solo ou edificações. E pelas reações fotoquímicas (sorvedouro químico), mecanismo químico que transforma o composto em outra espécie química diferente, que se permanecer na atmosfera é um composto secundário (ROCHA, et. al, 2004; SPIRO, et. al, 2009; BAIRD, 2002).

Todo esse complexo conjunto de emissão, transformação, permanência e saída dos compostos da atmosfera, envolvendo reações químicas e mudanças de estados físicos, são comumente conhecidos como ciclos biogeoquímicos. Estes envolvem todos os seres vivos e os três compartimentos de matéria que formam o planeta terra (hidrosfera, litosfera e atmosfera). O princípio básico de funcionamento da atmosfera é este, e os compostos que recebem destaque para uma compreensão abrangente da atmosfera são o carbono, o nitrogênio e o oxigênio.

3.2 PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA E SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A precipitação pluviométrica ou chuva é a forma pela qual a água atmosférica volta ao solo. Ela origina-se nas nuvens e é formada pela expansão seguida do resfriamento do ar ascendente. O vapor de água se condensa formando gotículas que crescem e aglutinam-se chegando a tal dimensão que sua gravidade anula as forças ascendentes que são exercidas sobre si, dando início ao evento da precipitação (SPIRO, et. al, 2009; LENZI, et. al, 2012).

Como as gotas de chuva removem com facilidade gases e partículas presentes no ar através do arraste ou solubilização dos mesmos, a precipitação é tida como um agente depurador. Entretanto, a quantidade de gases e partículas presentes durante este processo altera a composição iônica das águas de chuva, provocando mudanças por vezes irreversíveis ao ambiente (ABBAS, 1989).

A composição da água da chuva representa um importante papel no ciclo dos componentes solúveis na atmosfera e auxiliam no entendimento da contribuição relativa de diferentes fontes de poluentes atmosféricos. A composição química das precipitações varia promovendo grandes diferenças entre as precipitações, pois esta é influenciada pelo tempo de residência dos compostos nela presentes na atmosfera e pelas massas de ar (KULSHRESTHA, et. al, 2003).

Aproximadamente 30% do aerossol atmosférico, maior que 4,5 μm (micrometros) de diâmetro, é solúvel o bastante para se dissolver em água atmosférica. A fração que é solúvel aumenta com o decréscimo da dimensão do aerossol, como íons, óxidos inorgânicos, materiais orgânicos provenientes da crosta terrestre, que são altamente variáveis (LENZI, et. al, 2012).

Sabe-se que os estudos de conversão do enxofre são predominantes, pois as reações de oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) são mais eficientes em meio aquoso do que em meio gasoso, ao contrário do que ocorre com os óxidos de nitrogênio (NO_x), dos quais em média, mais de 95% dos produtos de oxidação formam-se em meio gasoso (SEINFELD, et. al, 1998).

Na fase gasosa, o meio oxidante é proporcionado pela presença de oxigênio em excesso, que em processos de óxido-redução este tipo de reação recebe destaque. Na fase líquida, em função do mesmo oxigênio e demais oxidantes, o destaque também cabe aos processos de natureza oxidativa. Estes compostos estão envolvidos em um sistema complexo de equilíbrios, reações elementares, radicais livres neutros e iônicos, radicais iônicos não livres e não radicais além de espécies não iônicas como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) (SEINFELD, et. al, 1998).

Contudo, as espécies ácidas, principalmente o ácido sulfúrico e nítrico (H_2SO_4 , HNO_3) da atmosfera, podem reagir com a amônia (NH_3) formando sais de amônio parcial ou completamente neutralizados. A extensão dessa neutralização depende principalmente da velocidade de oxidação das espécies reduzidas (SO_2 , NO_x) e da concentração ambiente de NH_3 . No caso dos sais de nitrato de amônio (NH_4NO_3) pode ocorrer a volatilização de HNO_3 e NH_3 , o que depende da concentração de NH_3 , umidade relativa, temperatura e pH do meio (FORNARO, 1991).

Logo, a acidez de águas de chuva é derivada de uma mistura de ácidos minerais fortes, H_2SO_4 , HNO_3 , ácido clorídrico (HCl) e uma grande variedade

de ácidos fracos incluindo ácido sulfuroso, ácido nitroso, ácido carbônico (H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3) e ácidos orgânicos (acético, fórmico, succínico, malônico, propiônico). Esta acidez é controlada principalmente pelos ácidos fortes presentes na solução, mas também por NH_3 e CaCO_3 (carbonato de cálcio) que neutralizam em alguma extensão esta água de chuva (MARSH, 1978; ZAJICEK, 1985; STUMM, 1987; JOHNSON, 1990).

O formaldeído também aparece como constituinte da precipitação. Contudo, outros compostos que são frequentes na composição química do material particulado (MP) e que estão divididos em quatro grupos também são identificados nas precipitações, sendo estes minerais, alcanos (C16-C30), alcoóis e ácidos carboxílicos (SPIRO, et. al, 2009; LENZI, et. al, 2012).

Os minerais são provenientes da crosta terrestre, enquanto compostos orgânicos são atrelados às fontes naturais e antrópicas. O carbono elementar (fuligem) é também comum, assim como diversos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (SPIRO, et. al, 2009; LENZI, et. al, 2012).

Durante os períodos de precipitação, massas de ar podem chegar ao local de coleta, as quais somadas com os processos de deposição atmosférica causam modificações nos parâmetros físicos e químicos das precipitações. Assim, a qualidade das águas de precipitação de uma determinada região, é o resultado de um complexo sistema de misturas de espécies químicas, nas formas gasosa, iônica, ou como particulados oriundos de fontes naturais (aerossóis marinhos, materiais piroclásticos da intemperização das rochas) e de fontes antrópicas (industrialização, queima de combustíveis fósseis e biomassa, uso dos solos e do subsolo) (SILVA, et. al, 1991).

O Quadro 1 apresenta algumas das espécies mais comuns encontradas em material particulado (MP) e precipitações pluviométricas.

Quadro 1- Espécies químicas comumente encontradas em MP atmosférico e em precipitações pluviométricas.

	Espécies Químicas Encontradas
Aerossol Atmosférico	H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$
Águas de Chuva	H^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $HCOO^-$, H_3CCOO^- , HCO_3^- .

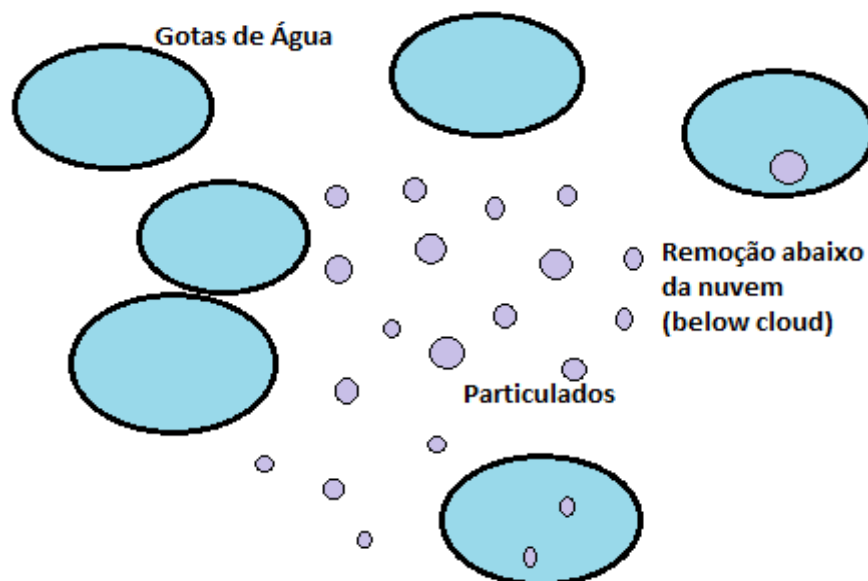
Fonte: Filho (2011).

3.3 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA DE MP E GASES

As espécies químicas encontradas na atmosfera estão presentes na forma de MP e gases traço. O termo MP é definido como qualquer substância com exceção da água pura, existente no estado líquido ou sólido em condições normais atmosféricas, com dimensões microscópicas ou submicroscópicas, e dimensões moleculares que vão de dezenas de Angströms à centenas de micrometros (μm).

A precipitação é um eficiente meio para a retirada da atmosfera dos constituintes traço, considerado mecanismo de remoção primário, através do arraste de partículas de aerossol com diâmetros entre 0,1 e 1 μm (Figura 1) (LENZI, et. al, 2012).

Figura 1- Comportamento do arraste de partículas pela gota de água na atmosfera.



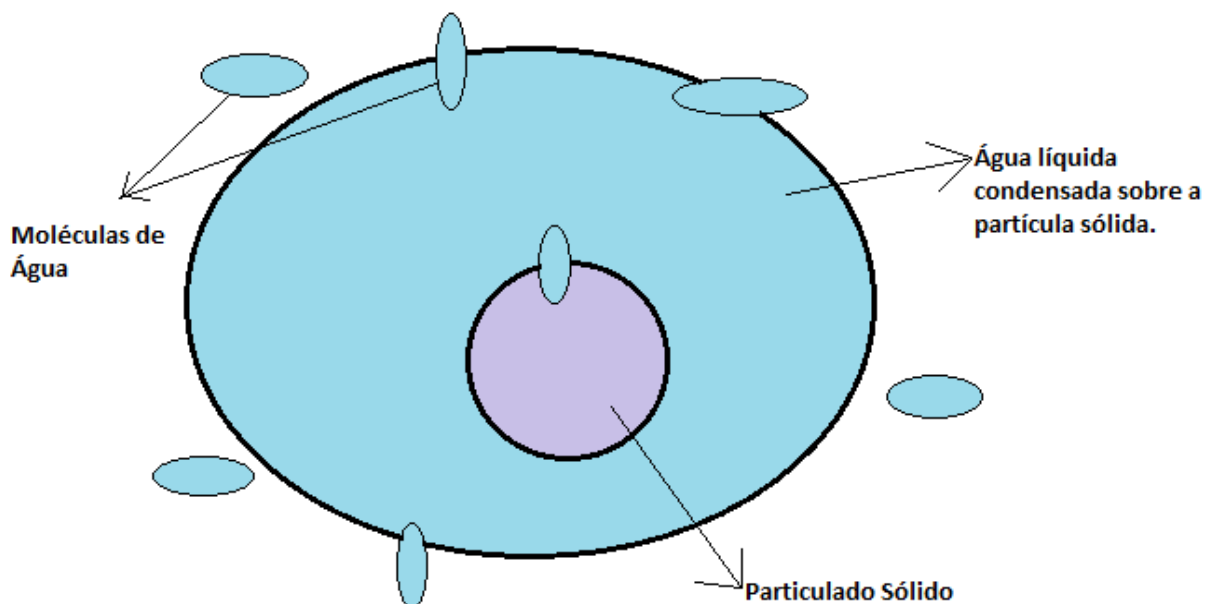
Fonte: O próprio autor, adaptado de Lenzi, et. al (2012).

Este processo é conhecido como *below-cloud scavenging* ou *washout*, onde, durante o percurso das gotas da chuva o que está presente na atmosfera é arrastado à superfície. A eficiência desta remoção é dependente da intensidade da chuva, do tamanho das gotas, do pH da chuva e da concentração de cada partícula no ar (LENZI, et. al, 2012).

Para uma mesma massa de água, as gotas grandes são menos efetivas na captura e dissolução de alguns componentes atmosféricos do que gotas pequenas. Precipitações pesadas caracterizadas por gotas grandes, portanto, têm uma concentração de gases menores do que precipitações leves através da mesma atmosfera (SOLCI, et. al, 2002). Isto ocorre, porque as gotas pequenas conseguem atingir um maior perímetro da atmosfera por precipitarem como uma malha fina e as gotas grandes precipitarem mais espaçadas umas das outras.

Além, do arraste de partículas a precipitação também pode promover a nucleação dos compostos na atmosfera, processo o qual as partículas são utilizadas como núcleo de condensação nas nuvens, quando o vapor de água encontra-se saturado. Para o MP com diâmetros entre 1 a 100 μm , o processo de nucleação torna-se muito eficiente (Figura 2) (LENZI, et. al, 2012).

Figura 2 - Nucleação de compostos na atmosfera.



Fonte: O próprio autor, adaptado de Lenzi, et. al (2012).

Este processo também é conhecido como *in-cloud scavenging* ou *rainout*. A nucleação dos compostos na atmosfera atua nas partículas pela

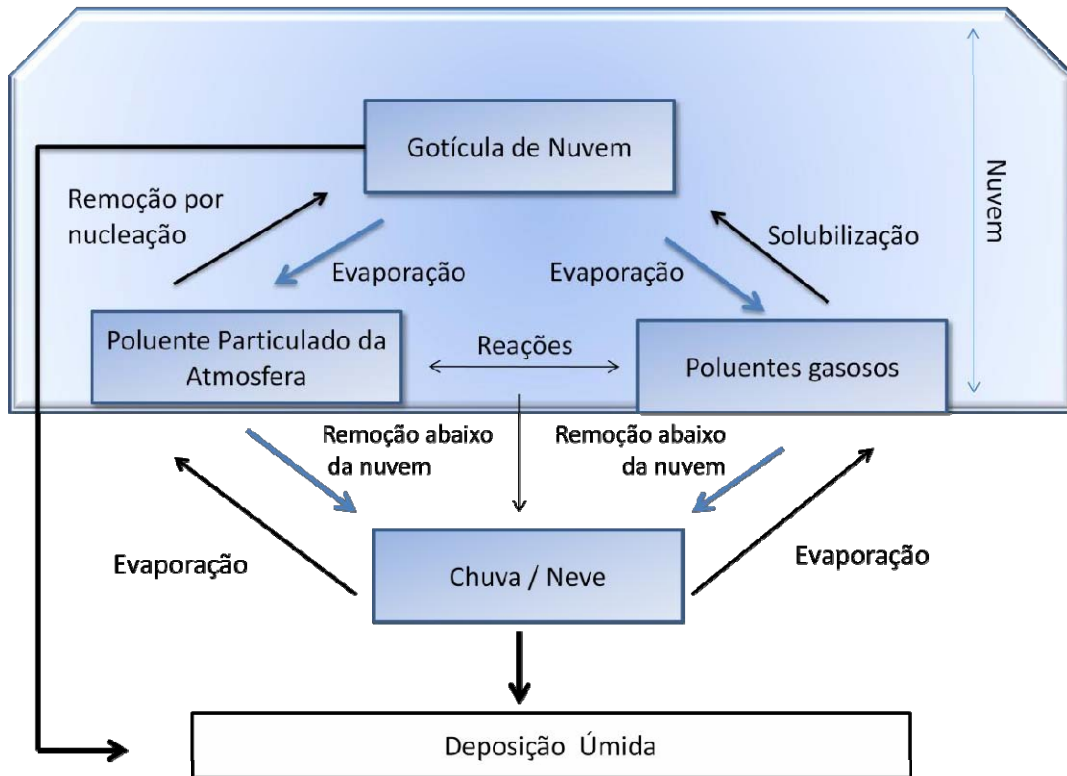
solvatação (as moléculas de água rodeiam o particulado, sem formar uma nova substância). Este processo só revela a composição química da atmosfera quando ocorre exclusivamente em atmosfera limpa, ou via amostragem direta, com o auxílio de aeronaves, por exemplo. O MP é mais prontamente removido do ar pelo processo de *in-cloud scavenging* como condensação, do que pelo processo *below-cloud scavenging* (LENZI, et. al, 2012).

O pseudo-coeficiente de primeira ordem (onde a velocidade da reação é proporcional a concentração do reagente), descreve a remoção do MP e dos gases solúveis pelas precipitações, onde, este coeficiente é função da taxa de precipitação na superfície, eficiência de captação, conteúdo de água líquida na nuvem e a fração liberada de chuva em um certo intervalo de tempo. A partir deste método de perda de primeira ordem, cálculos mostram que a remoção de espécies traços nos trópicos levam cerca de dois dias, e mais de uma semana em elevadas altitudes (SEINFELD, et. al, 1998).

Como o ciclo atmosférico alterna-se entre condições de céu claro e com a cobertura de nuvens na troposfera em escala de tempo de dois a três dias, a composição química da troposfera é significativamente afetada pelos processos químicos-meteorológicos das nuvens (SEINFELD, et. al, 1998).

A complexidade dos estudos sobre deposição úmida (Figura 3), vem da dificuldade de quantificar as relações entre as concentrações das espécies em suspensão, condições meteorológicas e taxas de remoção em poucos parâmetros (SEINFELD, et. al, 1998).

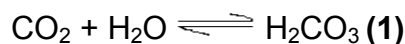
Figura 3 - Modelo conceitual dos processos de remoção úmida na atmosfera.



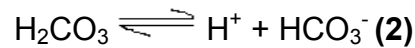
Fonte: Lenzi, et. al (2012).

3.4 CHUVA ÁCIDA

A água à 25°C tem um pH igual a 7,0, e a água da chuva é naturalmente ácida porque está em equilíbrio com o dióxido de carbono (CO₂). O CO₂ quando dissolvido em água (H₂O) forma um ácido fraco, o ácido carbônico (H₂CO₃) (SPIRO, et. al, 2009).



O H₂CO₃ pode ser medido com base em sua constante de equilíbrio, no entanto o CO₂ dissolvido é na maior parte não hidratado, onde apenas uma pequena fração existe como moléculas de H₂CO₃. Assim, a maioria das medições de equilíbrio é realizada em relação ao CO₂ dissolvido total, pois entende-se o H₂CO₃ como CO₂. Então, a água da chuva é uma solução diluída do H₂CO₃, que se dissocia parcialmente em íons hidrogênio (H⁺) e bicarbonato (HCO₃⁻) (SPIRO, et. al, 2009).

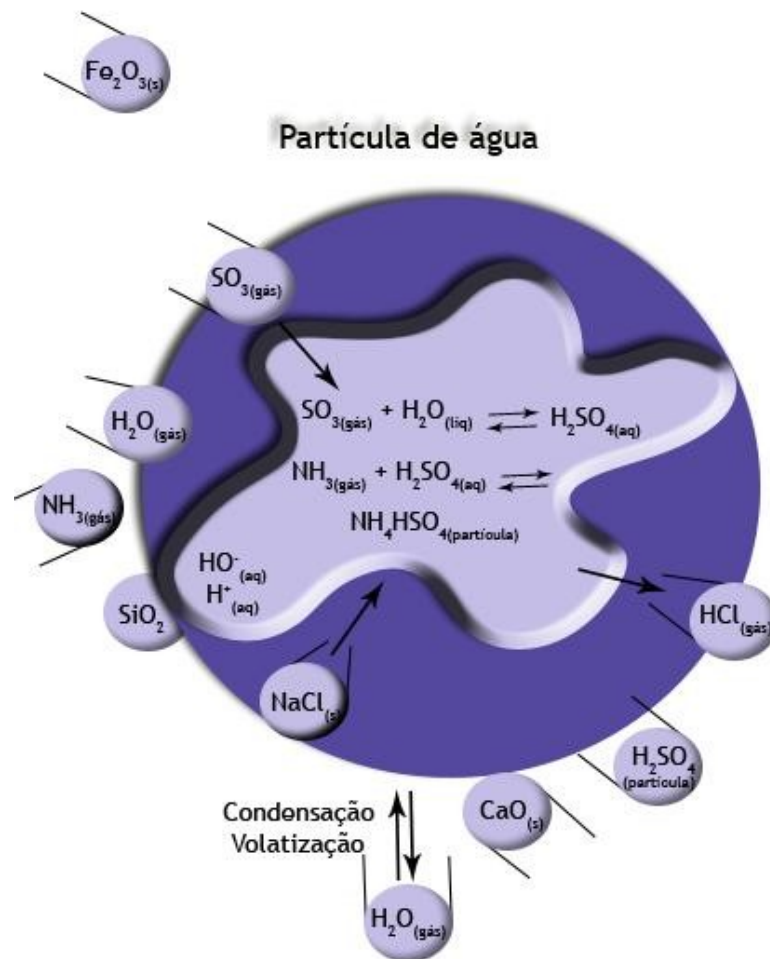


O CO₂ atmosférico diminui o pH da água da chuva em 1,3 unidade em relação à sua neutralidade, tornando-se assim, naturalmente ácida (mesmo com ausência de emissões antrópicas, a água da chuva pode ser neutra ou alcalina, em virtude do contato com os minerais alcalinos da poeira carregada pelo vento, como amônia e carbonato de cálcio) (SPIRO, et. al, 2009).

Ao efeito acidificante do CO₂ devem-se acrescentar as contribuições de outros componentes ácidos da atmosfera como o HNO₃ e o H₂SO₄, que podem se formar naturalmente, contudo em concentrações naturais esses ácidos raramente influenciam no pH da água da chuva (LENZI, et. al, 2012).

As concentrações desses ácidos podem ser bem elevadas e reduzir consideravelmente o pH da água da chuva em regiões poluídas, este fato é conhecido como chuva ácida. Na Figura 4, tem-se a representação de alguns processos em uma gotícula de água na atmosfera, que por meio da precipitação chegará a superfície, acarretando-lhe danos em virtude do pH em que se encontrar (LENZI, et. al, 2012).

Figura 4 - Representação de alguns processos em uma gotícula de água na atmosfera.



Fonte: Lenzi, et. al (2012).

As precipitações pluviométricas vêm sendo estudadas e monitoradas em algumas regiões do planeta desde o século XIX. Tem-se observado a elevação de sua acidez, que foi associada à presença de ácidos inorgânicos e orgânicos, originados da oxidação de compostos contendo enxofre, nitrogênio e hidrocarbonetos derivados da queima de combustíveis fósseis e processos industriais (MOZETO, 2001).

Os vários resultados divulgados desde então, mostram que o aumento da acidez da água da chuva causa danos aos ecossistemas (BAIRD, 2002; FORNARO, 2006; FIA, et. al, 2013; GALLOWAY, et. al, 1984; KAWAMURA, et. al, 1996; KHAN, et. al, 1995; MIGLIAVACCA, et. al, 2005; MIGLIAVACCA, et. al, 2012; OLIVEIRA, et. al, 2012; PELICHO, et. al, 2006; SOLCI, et. al, 2002).

A queima de carvão e de combustíveis fósseis, a direção dos ventos, proximidade ao mar e a decomposição de matéria orgânica influenciam na composição das precipitações, em sua frequência e quantidade (MOZETO, 2001).

Um dos mais importantes pesquisadores da área foi Robert Angus Smith, que monitorou as precipitações pluviométricas na Grã-Bretanha por 20 anos consecutivos (1852-1872) sendo o primeiro a usar o termo chuva ácida (FORNARO, 2006). Smith, através de seus estudos considerou que a fronteira natural da água da chuva seria na faixa do pH de 5,7 e classificou as precipitações com pH menores que 5,0 como ácidas, entre 5,0 a 5,6 como levemente ácidas. Precipitações com pH maiores que 6,0 são consideradas alcalinas e levemente alcalinas quando o pH varia de 5,8 a 6,0. Valores de pH diferentes da fronteira natural da água chuva (5,7) são decorrentes de atmosferas poluídas, por condições geográficas que proporcionam a interferência do ciclo do enxofre, nitrogênio e emissão de ácidos orgânicos (FORNARO, 2006; ZHANG, et. al, 2011).

As precipitações pluviométricas são um fenômeno de grande escala com fontes e receptores bem definidos, podem ser oriundas de outras regiões, pois os componentes presentes no ar são transportados por grandes distâncias que variam entre 100 e 2000 km. As precipitações ácidas ou alcalinas alteram o equilíbrio químico de lagos, rios e mares, lixiviam metais tóxicos dos solos, diminuem o crescimento de florestas, aumentam o número de doenças em plantas e aceleram os danos materiais (BAIRD, 2002; ROCHA, et. al, 2004).

3.5 ASPECTOS GERAIS DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos orgânicos vêm sendo estudados e identificados na atmosfera desde a caracterização química dos compostos oxigenados para se compreender as reações envolvidas no *smog* fotoquímico (ROCHA, et. al, 2009; SOUZA, et. al, 2001a).

Os ácidos orgânicos mais comuns na atmosfera são os ácidos carboxílicos, presentes no aerossol atmosférico e nas precipitações pluviométricas. São encontrados nas regiões urbanas, suburbanas, rurais, florestais, costas polares, marítimas e lugares remotos. São as principais espécies que elevam os níveis de poluição nas áreas urbanas, e participam ativamente das reações que envolvem o *smog* fotoquímico (SOUZA, et. al, 2001a).

Sua ocorrência e abundância dependem das condições meteorológicas e características do ambiente e podem ser derivados da emissão biogênica de biossíntese por bactérias, fungos, insetos, vegetação, pólen das plantas e solo, além da emissão antrópica da queima de biomassa, de combustíveis fósseis e processos industriais (TALBOT, et. al, 1992; TALBOT, et. al, 1990).

Os ácidos carboxílicos de baixa massa molar possuem alta volatilidade, são polares, solúveis em água e tem propriedades higroscópicas. Podem ser encontrados nas fases gasosa e líquida onde conseguem reduzir a tensão superficial das partículas e afetar a atividade no núcleo de formação da condensação das nuvens e conseqüentemente afetar o equilíbrio da radiação global por dispersar a radiação solar (SOUZA, et. al, 2001a; TALBOT, et. al, 1992; TALBOT, et. al, 1990). Em grandes concentrações influenciam em 35% na acidez das precipitações volumétricas em locais urbanos e 65% das mesmas em lugares remotos (SOUZA, et. al, 2001a; KAWAMURA, et. al, 1996).

Na fase particulada são encontrados os ácidos com baixa volatilidade e elevada massa molar, os dicarboxílicos, representando a maior fração de ácidos orgânicos no material particulado atmosférico (CARTER, 1990; CHEBBI, et. al, 1996; DOMINGOS, et. al, 2012; FREITAS, et. al, 2012; FORNARO, et. al, 2003; GROSJEAN, 1983; KUO, et. al, 2011; SOUZA, et. al, 1997; SOUZA, et. al, 2001b; TURCAT, et. al, 1994; TSAI, et. al, 2013; WANG, et. al, 2007). Estudos apontam que 70% dos diácidos do aerossol urbano são compostos por ácidos oxálico, malônico e succínico (SOUZA, et. al, 1997).

As reações envolvendo radicais peróxi-orgânicos, oxidação de olefinas, aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos e ácidos difuncionais são os principais processos responsáveis pela formação *in situ* dos ácidos orgânicos na fase gás/líquido e no aerossol atmosférico (FREITAS, et. al, 2012; SOUZA, et. al, 1997).

As olefinas são oxidadas pela adição eletrofílica do O_3 no carbono da dupla ligação, formando a ozonida (RCOOOCR) que se decompõe em compostos carbonílicos (RCO) e birradicais (RCOO \cdot). Os birradicais possuem alta energia e podem decompor-se em produtos estáveis como a H_2O , monóxido de carbono (CO), CO_2 , novos radicais como o radical hidroxila ($\cdot OH$) e o radical peroxila ($\cdot HO_2$). Podem sofrer colisões moleculares formando birradical estável devido ao tamanho da cadeia carbônica da olefina que o originou, podendo isomerizar-se ou

reagir com vapor d'água formando os ácidos carboxílicos (SOUZA, et. al, 2001a; FREITAS, 2008).

Os hidrocarbonetos aromáticos são oxidados através da adição do radical $\bullet\text{OH}$ no anel aromático produzindo vários compostos intermediários que reagem com O_3 e radicais $\bullet\text{OH}$ resultando em fenóis, aldeídos (glioal, metilglioal) e ácidos orgânicos (pirúvico, oxálico, maleico, metilmaleico e benzóico) (SOUZA, et. al, 2001a; FREITAS, 2008).

Os aldeídos, cetonas e dicarbonílicos são muito reativos e sofrem fotólise podendo reagir com os radicais livres e O_3 produzindo ácidos orgânicos. Não são reações que contribuem na sua formação *in situ*, mas são precursores importantes das reações que formam os ácidos fórmico e pirúvico. Na oxidação de ácidos difuncionais, os ácidos graxos insaturados são considerados precursores dos ácidos dicarboxílicos e oxo-carboxílicos entre 8 a 10 carbonos, que produzem pela ozonólise das olefinas os ácidos orgânicos (SOUZA, et. al, 2001a; GROSJEAN, 1983; ZUO, et. al, 1994; FREITAS, 2008).

Os radicais peróxi-orgânicos como as alquilas ($\text{RO}_2\bullet$) e alcelil peroxilas ($\text{R(O)O}_2\bullet$) são produzidos por fotodegradação dos compostos orgânicos voláteis. Estes radicais são derivados da fotólise parcial de compostos oxigenados com radicais livres seguido de adição de oxigênio (O_2). Os radicais peroxilas também reagem com espécies inorgânicas formando nitratos de peróxi-acetila (RCO(OO)NO_2) e nitratos orgânicos (RCOONO_2), contudo a reação dos radicais peroxilas entre si e radicais $\bullet\text{HO}$ também geram os ácidos orgânicos (SOUZA, et. al, 2001a; CARTER, et. al, 1990; FREITAS, 2008).

Os ácidos orgânicos podem ser removidos da atmosfera através da deposição seca e úmida, e o seu tempo de residência na atmosfera pode variar desde algumas horas até alguns dias. Este processo está diretamente relacionado com o grau de partição entre as espécies gasosas e a água presente no aerossol atmosférico, nas nuvens e nas chuvas. A partição gás/líquido é definida pela constante da Lei de Henry, dependendo da temperatura, umidade relativa, pH e concentração de sais dissolvidos. Entretanto, ácidos com pKa entre 3,5 e 5 conseguem interagir com uma maior facilidade com a fase gasosa do ar, sendo removidos pelas precipitações em virtude do seu alto grau de dissociação e solubilidade (KAWAMURA, et. al, 1996; KHAN, et. al, 1995; SOLCI, et. al, 2002; ZHANG, et. al, 2011).

3.6 LEI DE HENRY

A Lei de Henry, estabelece a característica de solubilização de gases em solução, onde o equilíbrio da espécie A entre a fase gasosa e aquosa, pode ser representada por:



O equilíbrio entre o estado gasoso e dissolvido da espécie A é expresso pelo coeficiente da Lei de Henry (H_A) (SEINFELD, et. al, 1998).

$$[A(aq)] = H_A p_A \quad (4)$$

Onde, p_A é a pressão parcial da espécie A na fase gasosa (atm) e $[A(aq)]$ é a concentração de A na fase aquosa (mol L^{-1}) em equilíbrio com p_A . A unidade habitual do coeficiente de Henry, H_A , é $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$. Assim, o coeficiente de Henry é diretamente proporcional a solubilidade do gás. Entretanto, pela definição, a concentração em fase aquosa da espécie A não depende da quantidade de água líquida disponível ou do tamanho das gotas (SEINFELD, et. al, 1998).

O Quadro 2, fornece os valores dos coeficientes de Henry para alguns compostos gasosos em água líquida a 298K. Estes valores refletem a solubilidade do gás, isto é, o equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa da espécie. É necessário lembrar que, a Lei de Henry é aplicável somente para soluções completamente diluídas. Se a solução não se encontrar nesta condição, a concentração do soluto $[A(aq)]$, em equilíbrio com p_A é diferente da Lei de Henry (SEINFELD, et. al, 1998).

Levando em consideração o comportamento dos gases da atmosfera em concentrações típicas em equilíbrio com as gotas de água nas nuvens, nevoeiros ou grandes corpos naturais de água, como lagos, a lei de Henry é, em geral, uma boa aproximação (SEINFELD, et. al, 1998).

Quadro 2 - Coeficiente de Henry para alguns gases presentes na atmosfera.

Espécie	H (mol L⁻¹ atm⁻¹) 298 K
HNO ₃ (ácido nítrico)	2,1 x 10 ⁵
H ₂ O ₂ (peróxido de hidrogênio)	1,0 x 10 ⁵
NH ₃ (amônia)	62
•OH (radical hidroxila)	25
HCl (ácido clorídrico)	1,1
CO ₂ (dióxido de carbono)	3,4 x 10 ⁻²
NO ₂ (dióxido de nitrogênio)	1,0 x 10 ⁻²
NO (óxido de nitrogênio)	1,9 x 10 ⁻³
HCOO ⁻ (fórmico)	5,530
H ₃ CCOO ⁻ (acético)	5,502

Fonte: Adaptação de Seinfeld, et. al (1998) e Souza, et. al (2001a).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 AMOSTRAGEM

O município de Londrina tem uma área territorial de 1.650,809 Km², ocupando cerca de 1% da área total do Estado do Paraná. Encontra-se entre os paralelos 23°08'47" e 23°55'46" Sul e os meridianos 50°52'23" e 51°19'11" Oeste. Londrina possui uma população de 548.249 habitantes estimada em 2015 e em sua área metropolitana uma estimativa de 1,067.249 habitantes. Possui uma frota veicular de 371.55 veículos estimados em 2014, 27.653 unidades de empresas, além de 2.696 indústrias estimadas em 2013. O município é constituído de extensa área de lavoura permanente e temporária, além de pecuária, extração vegetal, silvicultura, leguminosas, cereais e oleaginosas (IBGE, 2014; IBGE, 2015; LONDRINA, 2014a; LONDRINA, 2014b; LONDRINA, 2014c).

O local de amostragem foi escolhido levando em consideração recomendações internacionais para a instalação do coletor, segurança, assistência ao coletor e facilidades básicas de laboratório (WMO, 2008; MWD, 2000). Foram observadas as distâncias mínimas entre coletor, edificações e árvores.

As amostras de precipitação pluviométrica foram obtidas entre maio de 2014 e maio de 2015, compondo um ano de amostragem, utilizando-se de um coletor úmido, instalado no Campus da Universidade Estadual de Londrina - UEL (Figura 5). O coletor úmido automático (Eigenbrodt-D-2III-Königsmoor UNS 130) possui funil de 503 cm² e frasco coletor de 10,0 L em polietileno. Contém uma tampa articulável que é acionada por um sensor de umidade ao início e término do evento chuvoso (Figura 6).

As coletas foram efetuadas a cada 24 horas entre 12 e 13 horas, onde, funil e frasco foram lavados em triplicata com água deionizada após cada coleta. Imediatamente após a coleta foram realizadas medidas de volume, pH e condutividade. Volumes de 110 mL de cada amostra foram mantidos congelados até as determinações iônicas (WMO, 2008; MWD, 2000).

Figura 5 - Mapa do local de amostragem: Campus da Universidade Estadual de Londrina.



Fonte: Pelicho, et. al (2006).

Figura 6- Coletor úmido automático (Eigenbrodt-D-2III-Königsmoor UNS 130).



Fonte: Proprio Autor (2015).

4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

4.2.1 Medidas de pH

Foram utilizadas alíquotas de 10 mL das amostras e potenciômetro Tecnal TEC-2 com eletrodo de vidro combinado. O eletrodo foi calibrado com tampões Tecnal de pH 4,0 e 7,0 a 25°C.

4.2.2 Medidas de condutividade

Foram utilizadas alíquotas de 10 mL das amostras e condutivímetro HANNA modelo HI 8820 N com célula de condutividade. A calibração foi realizada com solução padrão Tecnal de KCl ($1412 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C).

4.2.3 Determinação cromatográfica dos ânions

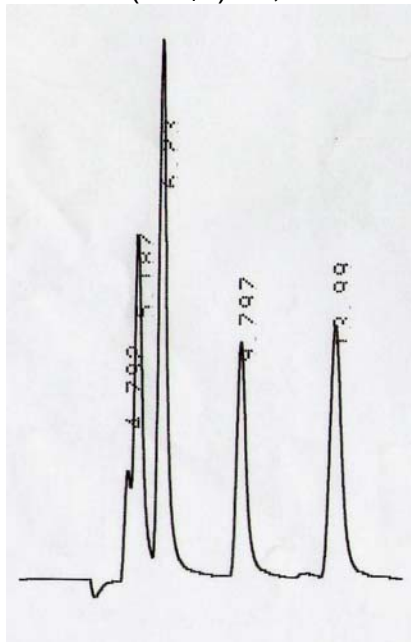
Para a separação e determinação dos ânions foi utilizado o cromatógrafo a líquido Sykam (modelo S-1100), equipado com detector de condutividade Shimadzu CDD-6A, usando coluna de separação Dionex Ionpac AS23 (4 x 250 mm), pré-coluna Dionex Ionpac AG23 (4 x 50 mm) e sistema de supressão de íons utilizando uma micro-membrana supressora Dionex AMMS 300 (4-mm) (FREITAS, et. al, 2012; PELICHO, et. al, 2006).

Como eluente foi utilizada solução de NaOH 10,0 mmol L⁻¹ na vazão de 0,8 mL min⁻¹. Para a regeneração do sistema supressor, foi utilizada solução de H₂SO₄ 9,0 mmol L⁻¹ na vazão de 2,0 mL min⁻¹. O regenerante foi transportado através de tubo de silicone pela bomba peristáltica MINIPULS 2 – ABIMED GILSON. Foi injetado o volume de 100 µL para os padrões e amostras. As colunas e cela de condutividade foram mantidas a 35°C. Os cromatogramas com as alturas dos picos foram obtidos através do registrador/integrador Sykam C-R6A Chromatopac, com velocidade do papel de 1,0 cm min⁻¹ (FREITAS, et. al, 2012; PELICHO, et. al, 2006).

A vidraria usada exclusivamente para a análise cromatográfica foi lavada apenas com água deionizada (Deionizador USF ELGA) (FREITAS, et. al, 2012; PELICHO, et. al, 2006).

Os padrões isolados dos ânions (Acetate and Formate Standard for IC – Fluka Analytical; Cloreto, Nitrato e Sulfato solução para cromatografia de íons – SpecSol) foram utilizados para obtenção de cromatogramas individuais e seus respectivos tempos de retenção (FREITAS, et. al, 2012; PELICHO, et. al, 2006). Na Figura 7 é apresentada a separação cromatográfica dos padrões em mistura, em concentrações que variaram de 0,05 a 6,0 mg L⁻¹ para todos os íons.

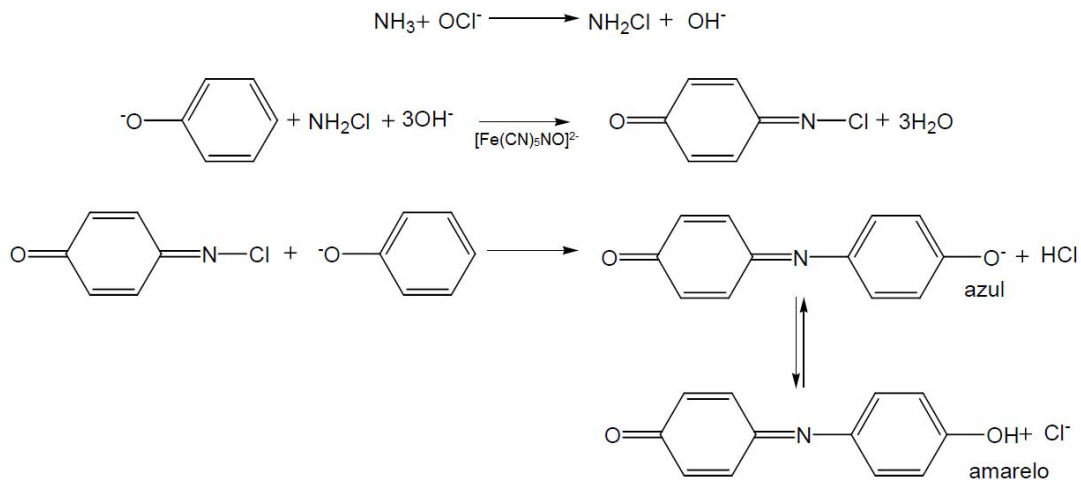
Figura 7 - Cromatograma e tempo de retenção: acetato (H_3CCOO^-) 4,7 minutos; formato (HCOO^-) 5,1 minutos; cloreto (Cl^-) 6,2 minutos; nitrato (NO_3^-) 9,7 minutos e sulfato (SO_4^{2-}) 13,9 minutos.



4.2.4 Determinação espectrofotométrica do cátion amônio

Uma das formas de quantificar o amônio é pelo método de Berthelot, que consiste em misturar soluções de amônia, fenol e hipoclorito. Esse método analítico ganhou popularidade depois da descoberta de que o nitropentacianoferrato de sódio acelerava esta reação. O mecanismo da reação (Figura 8) foi proposto em 1961 por Bolleter e seus colaboradores (SEARLE, 1984).

Figura 8 - Mecanismo reacional de formação do indofenol, segundo a reação de Berthelot.



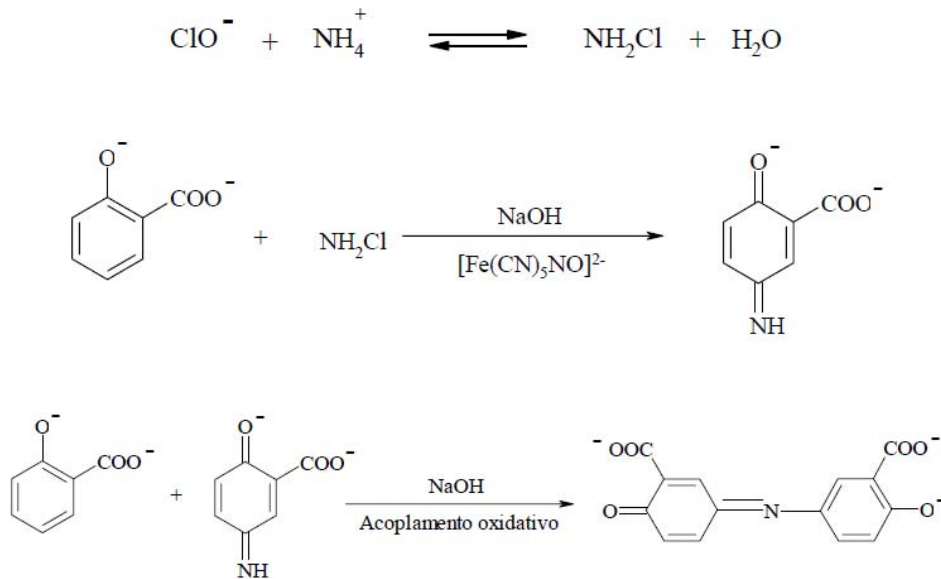
Fonte: Searle (1984).

No método de Berthelot cada molécula de amônia reage com duas moléculas de derivado fenólico na presença de hipoclorito de sódio, em meio alcalino, para formar indofenol, composto de cor azul. A intensidade de cor resultante da reação é proporcional à concentração de amônia (KANDA, 1995). Além do fenol se caracterizar como uma substância tóxica e volátil, há ainda a formação de um intermediário de forte odor e três vezes mais tóxico que o fenol, o orto-clorofenol (SCHEINER, 1976).

Devido à toxicidade do orto-clorofenol e do fenol utilizados nesse método, houve a modificação da reação, substituindo o fenol por outros derivados fenólicos como o timol e o salicilato, que são menos tóxicos (KANDA, 1995).

Na substituição de fenol por salicilato, a amônia é transformada em uma monocloroamina que reage com o salicilato, formando o 5-aminosalicilato, que sofre posterior oxidação formando um complexo verde (Figura 9). O mecanismo da reação de formação do indofenol é dependente da luz, temperatura, catalisador e pH (SCHEINER, 1976).

Figura 9 - Mecanismo reacional de formação do indofenol, segundo a reação de Berthelot modificado com salicilato.



Fonte: Ferreira (2007).

4.2.5 Soluções empregadas na cromatografia iônica

4.2.5.1 Solução eluente (NaOH)

a) Solução estoque de NaOH $9,0 \text{ mol L}^{-1}$: fora diluído 37,12 g de NaOH em água deionizada para 100 mL (solução saturada), e armazenado em frasco plástico.

b) Solução da fase móvel de NaOH $10,0 \text{ mmol}$: fora diluído 1,1 mL da solução estoque em água deionizada para 1 L.

4.2.5.2 Solução regenerante (H_2SO_4)

a) Solução estoque de H_2SO_4 $4,5 \text{ mol L}^{-1}$: fora diluído 25,3 mL de H_2SO_4 a 95% concentrado, em água deionizada para 100 mL.

b) Solução regenerante de H_2SO_4 9 mmol : fora diluído 2 mL da solução estoque em água deionizada para 1 L.

4.2.5.3 Solução padrão de acetato, formato, cloreto, nitrato e sulfato

a) Solução padrão estoque 6 mg L⁻¹: a partir de soluções padrões dos íons individuais na concentração de 1000 mg L⁻¹, diluiu-se 30 µL em água deionizada para 5000 µL (padrão misto).

b) Solução padrão diluída 0,05 a 6,0 mg L⁻¹: a partir da solução estoque foram diluídos respectivamente 1500, 875, 350, 200, 100, 20, 12,5 µL em água deionizada para 1500 µL.

4.2.6 Soluções empregadas na espectrofotometria

- a) Solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹:** foram dissolvidos 2,4820 g de Na₂S₂O₃.5H₂O P. A., em água deionizada para 100 mL.
- b) Solução de iodeto de potássio 10 % (m/v):** foram dissolvidos 10 g de KI P. A., em água deionizada para 100 mL.
- c) Solução de dicromato de potássio (padrão primário) 0,02 mol L⁻¹:** foi dissolvido 0,5884 g de K₂Cr₂O₇ P. A., em água deionizada para 100 mL.
- d) Solução de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹:** foram diluídos 49,7 mL de HCl a 37% concentrado, em água deionizada para 100 mL.
- e) Solução de hidróxido de sódio 0,35 mol L⁻¹:** foram dissolvidos 1,3999 g de NaOH P. A., em água deionizada para 100 mL.
- f) Solução de salicilato 1,25 % (m/v):** foram dissolvidos 1,25 g de C₇H₆O₃ P. A., em solução de hidróxido de sódio 0,35 mol L⁻¹ para 100 mL.
- g) Solução de nitroprussiato de sódio 0,5 % (m/v):** foi dissolvido 0,500 g de Na₂[Fe(CN)₅(NO)].2H₂O P. A., em água deionizada para 100 mL.
- h) Solução de hipoclorito de sódio 0,1 % (m/v):** foram diluídos 4,1 mL de solução de água sanitária (BRILMAX) 2,42 % (m/v), em água deionizada para 100 mL.
- i) Solução estoque 1 de cloreto de amônio 10 mmol L⁻¹:** foi diluído 0,0535 g de NH₄Cl P. A., em água deionizada para 100 mL.
- j) Solução estoque 2 de cloreto de amônio 0,1 mmol L⁻¹:** foi diluído 1,00 mL da solução estoque 1 em água deionizada para 100 mL.
- k) Solução de ácido fosfórico 0,01 mol L⁻¹:** foi diluído 0,30 mL de H₃PO₄ a 85 % concentrado, em água deionizada para 500 mL.

- l) Padronização da solução de tiosulfato de sódio:** a uma bureta foi adicionado solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como titulante, e a um erlenmeyer, foram adicionados 10 mL de solução de dicromato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, 10 mL de solução de iodeto de potássio 10 % (m/v) e 5 mL de solução de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} . Após a padronização, foi encontrada a concentração real de tiosulfato de sódio, a qual fora $0,0992 \text{ mol L}^{-1}$.
- m) Padronização da solução de hipoclorito de sódio:** a uma bureta foi adicionado solução de tiosulfato de sódio $0,0992 \text{ mol L}^{-1}$, como titulante, e a um erlenmeyer, foram adicionados 5 mL de solução de iodeto de potássio 10 % (m/v), 1 mL de solução de água sanitária (BRILMAX) e 3 mL de ácido acético glacial. Após a padronização, foi encontrada a concentração de hipoclorito de sódio de 2,42 % (m/v).
- n) Solução padrão de amônio para construção da curva analítica [4 a 28 $\mu\text{mol L}^{-1}$]:** após o preparo das soluções de salicilato 1,25 % (m/v) em hidróxido de sódio $0,35 \text{ mol L}^{-1}$, nitroprussiato de sódio 0,5 % (m/v), hipoclorito de sódio 0,1 % (m/v), cloreto de amônio $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e ácido fosfórico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, foi realizada as devidas diluições para construção da curva analítica, onde, os volumes e a ordem de adição das soluções estão dispostos na Tabela 3, para o volume final de 5 mL.

Tabela 1 - Volumes e ordem de adição de soluções para construção de curva analítica para análise de amônia por espectrofotometria molecular (Método de Berthelot Modificado, em cubeta de 1 cm e λ de 694 nm).

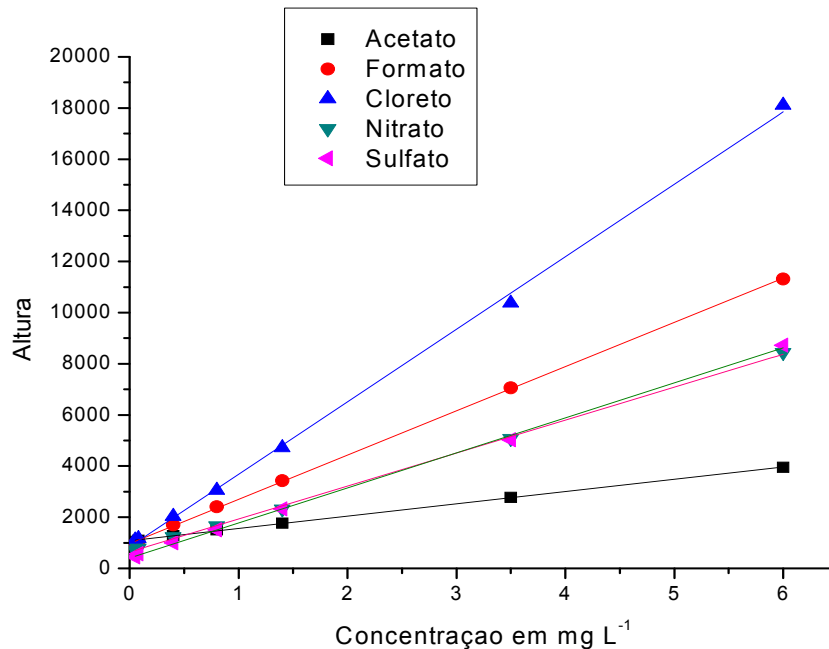
$[\text{NH}_4^+]$ ($\mu\text{Mol L}^{-1}$)	salicilato/NaOH (μL)	Nitroprussiato (μL)	Hipoclorito (μL)	NH_4Cl (μL)	H_3PO_4 (μL)
0	1000	1000	1000	0	2000
4	1000	1000	1000	200	1800
8	1000	1000	1000	400	1600
12	1000	1000	1000	600	1400
16	1000	1000	1000	800	1200
20	1000	1000	1000	1000	1000
24	1000	1000	1000	1200	800
28	1000	1000	1000	1400	600.

Fonte: Próprio Autor (2015).

4.2.7 Parâmetros analíticos e quantificação

A identificação dos ânions nas amostras foi obtida por comparação dos tempos de retenção dos padrões. A quantificação de cada espécie iônica foi realizada através de curvas analíticas obtidas com padrões em concentrações conhecidas (altura do pico cromatográfico x concentração em mg L^{-1}). As curvas analíticas para a determinação de cada espécie encontram-se na Figura 10.

Figura 10 - Curva analítica para determinação de ânions majoritários por cromatografia de íons.



Fonte: Próprio Autor (2016).

A linearidade equivale à capacidade de o método fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame e é obtida através da equação da curva analítica que foi estabelecida pela correlação do sinal medido em altura pela concentração das espécies de interesse. Apesar de somente dois pontos definirem uma reta, na prática deve ser definida por no mínimo cinco concentrações (pontos). Assim para os ânions foram utilizadas seis concentrações e para o cátion sete. Para garantir a qualidade da curva analítica o coeficiente de correlação foi calculado através de regressão linear que segundo a ANVISA deve ser de 0,99 e segundo o INMETRO deve ser acima de 0,90. Portanto,

neste estudo os valores dos coeficientes de correlação dos analitos atenderam ambas as exigências (RIBANI, et. al, 2004; DOMINGOS, et. al, 2012).

O limite de detecção (LD) e representa a menor concentração do analito em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada utilizando um determinado procedimento experimental. O LD pode ser calculado de três formas: método visual, método da relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI, et. al, 2004; DOMINGOS, et. al, 2012).

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito em exame que pode ser medido utilizando um determinado procedimento experimental. Como o LQ representa um compromisso entre a concentração, à precisão e exatidão exigidas, isto significa que, quanto mais baixa for à concentração do LQ, menos precisa será a medição. Assim, o LQ pode ser calculado da mesma forma que o LD, mas utilizando a relação de 10:1. O LD e LQ foram determinados pelo método visual (Tabela 2) (RIBANI, et. al, 2004; DOMINGOS, et. al, 2012).

Tabela 2 - Equação da curva analítica, coeficiente de correlação, faixa de trabalho, LD e LQ dos íons majoritários.

Íons	Curva Analítica ($y=a.x+b$)	Correlação (R^2)	Faixa Linear (mg L^{-1})	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})
H_3CCOO^-	$y = 481,8x + 1076,1$	0,999	0,05 – 6,0	0,01	0,05
HCOO^-	$y = 1731,5x + 963,1$	0,999	0,05 – 6,0	0,01	0,05
Cl^-	$y = 2835,9x + 839,9$	0,999	0,05 – 6,0	0,01	0,05
NO_3^-	$y = 1289,1x + 639,1$	0,999	0,05 – 6,0	0,01	0,05
SO_4^{2-}	$y = 1370,6x + 401,4$	0,999	0,05 – 6,0	0,01	0,05
NH_4^+	$y = 14797x+0,079$ (mol L^{-1})	0,998	0,072 – 0,504	0,0075	0,025.

Fonte: Próprio Autor (2016).

O teste de confirmação dos analitos nas amostras de precipitação foi realizado por fortificação, em que, após a realização das análises, foram selecionadas 10% das amostras e adicionado uma quantidade conhecida de uma mistura de padrões dos analitos em estudo, para que de tal modo a resposta se tornasse o dobro da resposta obtida em análise inicial (RIBANI, et. al, 2004; DOMINGOS, et. al, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VOLUME PLUVIOMÉTRICO

No período de maio de 2014 a maio de 2015, foram coletadas 70 amostras de precipitações pluviométricas. Foram registrados 85 eventos de precipitação no ponto de amostragem, contudo, em 15 eventos não foram realizadas coletas para o armazenamento das amostras.

As 70 amostras de precipitação pluviométrica apresentaram média de 14,04 mm, com mínimo de 0,36 mm e máximo de 82,0 mm de precipitação. O Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR, no mesmo período registrou 132 eventos, com média de 11,05 mm, com mínimo de 0,20 mm e máximo de 85,2 mm. O Instituto Nacional de Meteorologia – INMET registrou 135 eventos, com média de 10,10 mm, mínimo de 0,10 mm e máximo de 85,0 mm. Para efeito comparativo, os dados são apresentados na Tabela 3 (IAPAR, 2015a; IAPAR, 2015b; INMET, 2015).

Tabela 3 - Pluviometria (mm) nas estações da UEL, IAPAR e INMET para o período de amostragem 05/2014-05/2015.

	Precipitação (mm)		
	Média	Mínima	Máxima
Estação da UEL (70 eventos)	14,04	0,36	82,0
Estação do IAPAR (132 eventos)	11,05	0,20	85,2
Estação do INMET (137 eventos)	10,10	0,10	85,0.

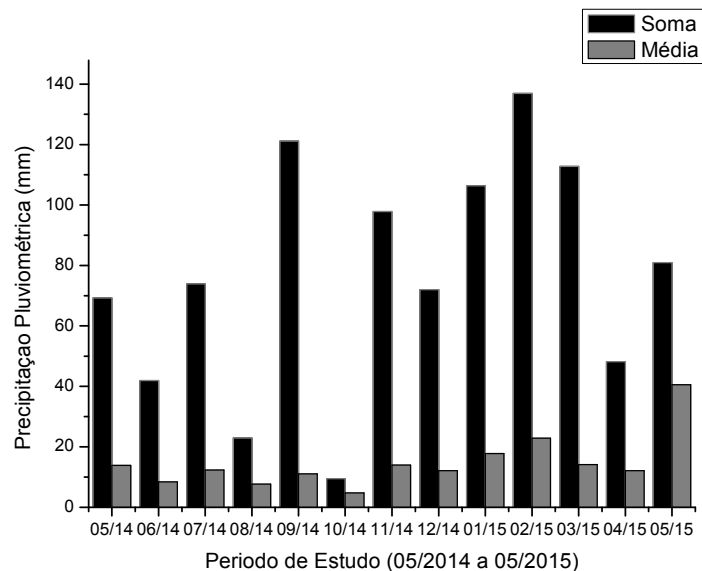
Fonte: Próprio Autor (2015).

A diferença no número de eventos da estação da UEL para as estações do IAPAR e INMET, deve-se ao fato de que, na estação da UEL não foram registrados e considerados no estudo, eventos inferiores a 0,36 mm, pois o volume não era suficiente para a realização de todas as análises subsequentes, como

determinação de pH, condutividade, ânions por cromatografia iônica e cátion por espectrofotometria.

A Figura 11, apresenta a soma e a média mensal de precipitação pluviométrica registrada na estação da UEL. É possível observar que a média pluviométrica aumenta nos meses de janeiro, fevereiro e março (verão) com as maiores médias e diminui nos meses de agosto e outubro (inverno e primavera).

Figura 11 - Soma e média mensal da precipitação pluviométrica entre maio/2014 a maio/2015 na estação de coleta da UEL.



Fonte: Próprio Autor (2016).

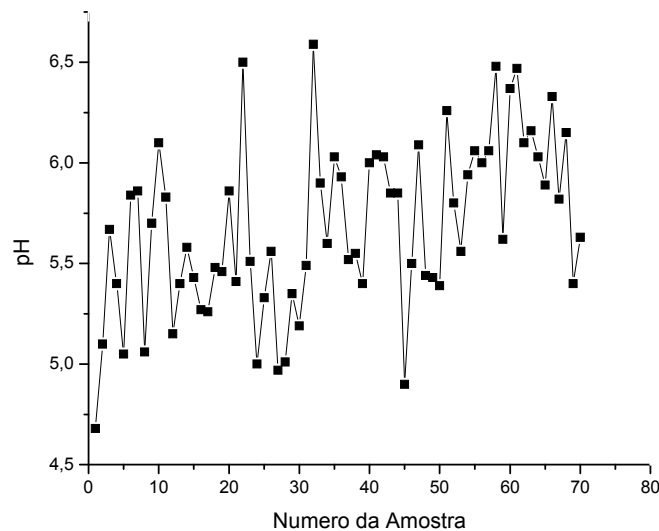
5.2 VALORES DE PH

Imediatamente após as coletas, foram realizadas medidas de pH, utilizando-se de uma pequena alíquota da amostra, e de posse desses valores, pode-se verificar que as precipitações apresentaram média de 5,60. Este valor de pH é considerado neutro para a água de chuva (5,60 à 5,80). O valor de pH mais elevado foi de 6,60 e o mais baixo de 4,70. Os dados podem ser visualizados na Tabela 4. A Figura 12 apresenta a variação do pH das precipitações pluviométricas no período de estudo.

Tabela 4 - Dados de pH das precipitações pluviométricas (05/2014 à 05/2015).

Dados de pH	
Média	5,70
Desvio Padrão	0,43
Máximo	6,60
Mínimo	4,70
Moda	5,40
Mediana	5,60

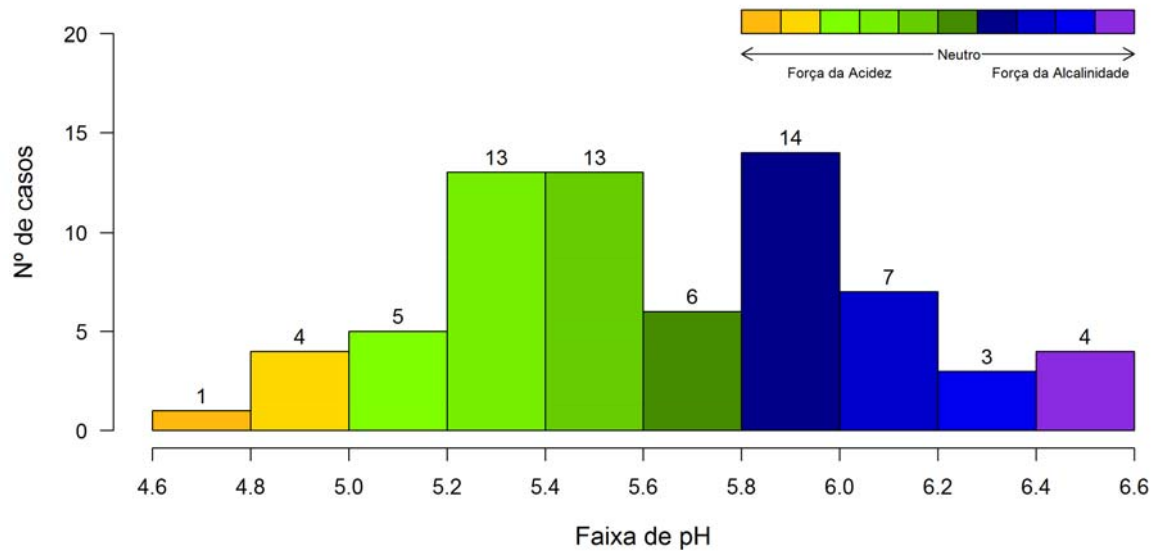
Fonte: Próprio Autor (2015).

Figura 12 - Perfil dos valores de pH das precipitações pluviométricas no período de 05/2014 a 05/2015 na estação UEL, Londrina/Paraná.

Fonte: Próprio Autor (2015).

Nota-se que 41,4% das amostras apresentaram valores de pH inferiores a 5,60 indicando leve acidez, sendo o menor valor de 4,70 determinado em maio de 2014. Contudo, 18,6% das amostras apresentaram valores dentro da faixa de neutralidade das águas de chuva e 40% apresentaram valores acima de 5,80 indicando leve alcalinidade. Observa-se que o maior valor de pH foi 6,60 em outubro de 2014. Na Figura 13 é apresentado um histograma de frequência de valores de pH da precipitação pluviométrica no período de estudo.

Figura 13 - Histograma de valores de pH da precipitação pluviométrica na estação UEL, Londrina/PR (05/2014 - 05/2015).



Fonte: Próprio Autor (2015).

Estudos sobre a composição da precipitação pluviométrica mostraram que no mesmo local em 2002, 41% e 38% das amostras coletadas em coletores total e úmido apresentaram caráter ácido. Os resultados demonstraram a contribuição da deposição seca no coletor total considerando altos valores de condutividade. Ficou evidenciada a baixa contribuição de ácidos fortes e a associação do SO_4^{2-} e NO_3^- com a diminuição do pH quando originados de sua neutralização na atmosfera. A NH_3 e o CaCO_3 presentes nas precipitações foram considerados derivados de material particulado em suspensão de trabalhos de construção civil na região (SOLCI, et. al, 2002).

Ainda no mesmo local em 2006, 34% e 35% das amostras de precipitação pluviométrica coletadas em coletores total e úmido apresentaram caráter ácido. Os resultados mostraram diferença da composição iônica entre os dois coletores, e ainda revelou que a fonte causadora da acidez das precipitações são de origem antrópica (agropecuária, queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis) (PELICHIO, et. al, 2006).

Na região de Candiota – RS em 2005, os estudos identificaram a ocorrência de precipitação levemente ácida em 42% das amostras analisadas. Foram utilizados dois tipos de coletores, o úmido e o total, onde se constatou que as amostras do coletor úmido encontravam-se mais ácidas que as amostras do coletor

total. Este fato foi relacionado com a presença de material particulado nas amostras contendo carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-) que ocasionam neutralização da acidez nas amostras (MIGLIAVACCA, et. al, 2005).

Em Porto Alegre – RS em 2012, 22% das amostras foram caracterizadas como ácidas e o restante das amostras foram caracterizadas como levemente alcalina ou alcalina. Segundo os autores este fato pode não estar relacionado à falta de acidez da precipitação, mas sim, ao processo de neutralização por espécies como NH_3 e HCO_3^- (MIGLIAVACCA, et. al, 2012).

Em Lavras – MG em 2013, as precipitações apresentaram caráter alcalino onde a média da medida do pH das duas estações de estudo foram de 6,4 e 6,8. Estes resultados foram atribuídos a grandes quantidades de íons HCO_3^- encontrados nas amostras de precipitação comparados aos de íons H^+ (FIA, et. al, 2013).

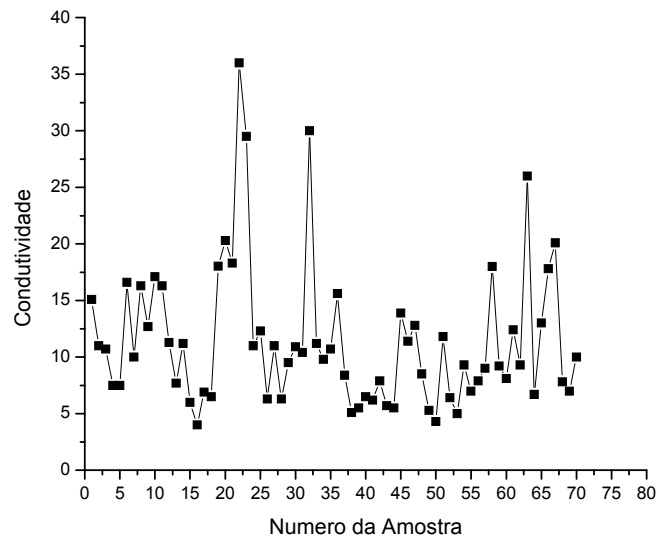
Estudos também mostraram a influência dos ácidos carboxílicos como acetato e formato, que podem contribuir em média com 40% da acidez das precipitações (podendo chegar até 70% de contribuição) tendo como principais fontes as emissões provenientes da queima de biomassa, de veículos automotores e de emissões biogênicas (MIGLIAVACCA, et. al, 2012; ZHANG, et. al, 2011; XU, et. al, 2009).

5.3 VALORES DE CONDUTIVIDADE

A condutividade é um parâmetro importante para se mensurar a quantidade de diferentes íons em amostras de precipitação pluviométrica. Este parâmetro não seletivo é função da quantidade de espécies iônicas contidas nas amostras, ou seja, de todos os íons que contribuem para a medida. A condutividade é função da temperatura e recomenda-se que seja realizada a 25°C (FILHO, 2011).

Na Figura 14, é apresentada a variação da condutividade das precipitações pluviométricas no período de estudo.

Figura 14 - Perfil dos valores de condutividade das precipitações pluviométricas na estação UEL, Londrina/Pr (05/2014 à 05/2015).



Fonte: Próprio Autor (2015).

As medidas de condutividade do coletor úmido apresentaram uma média de $11,43 \mu\text{S cm}^{-1}$, com valor máximo de $36,00 \mu\text{S cm}^{-1}$ que ocorreu em setembro de 2014 e o valor mínimo de $4,00 \mu\text{S cm}^{-1}$ que ocorreu em julho de 2014.

Solci, et. al, 2002, identificou no coletor total um mínimo de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ e um máximo de $176 \mu\text{S cm}^{-1}$, e no coletor apenas úmido um mínimo de $3 \mu\text{S cm}^{-1}$ e um máximo de $243 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Pelicho, et. al, 2006, apresentou uma média de $29,6 \mu\text{S cm}^{-1}$ no coletor total com uma condutividade mínima e máxima de 2 e $281 \mu\text{S cm}^{-1}$ respectivamente, e no coletor úmido os valores de condutividade apresentaram um mínimo e máximo de $2,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $243 \mu\text{S cm}^{-1}$ respectivamente com uma média de $24 \mu\text{S cm}^{-1}$.

A condutividade das precipitações do local de estudo ao decorrer do tempo (2002 à 2015) apresenta variação significativa entre os coletores úmido em relação ao valor máximo de condutividade identificado. Segundo a análise de Pelicho, et. al, 2006, as chuvas mais ácidas apresentaram elevada condutância indicando a importância dos ácidos fortes presentes na condutância iônica medida.

Neste estudo as condutâncias mais elevadas foram decorrentes de chuvas mais alcalinas indicando poeiras alcalinas (amônia e carbonato de cálcio),

mostrando que não são apenas os ácidos fortes que influenciam na condutância iônica medida. As chuvas mais ácidas apresentaram condutância na faixa da média total das amostras identificadas que foi de $11,43 \mu\text{S cm}^{-1}$.

5.4 MÉDIA PONDERADA POR VOLUME

Os eventos de precipitação amostrados foram caracterizados através de determinações analíticas que correspondem à composição média das espécies químicas encontradas nas precipitações.

Como o coletor utilizado não é um pluviômetro padrão como os das estações meteorológicas, se faz necessário a realização do cálculo das concentrações médias ponderadas pelo volume (MPV), de forma a se padronizar as concentrações, pois a variação na quantidade precipitada altera a concentração das espécies químicas avaliadas nas amostras. Assim, o MPV foi obtido através da Equação 3 (FIA, et. al, 2013).

$$C_M = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (3)$$

Onde, C_M é a concentração média ponderada da variável (mg L^{-1}), C_i é a concentração da variável na i-ésima amostra (mg L^{-1}), V_i é a altura da lâmina d'água referente à precipitação total durante o evento que antecedeu a coleta da i-ésima amostra (mm) (FIA, et. al, 2013).

Na Tabela 5 é apresentada a concentração média dos íons em estudo e a concentração média padronizada após a realização do MPV, ficando nítida a diferença entre ambas com um destaque maior para o íon inorgânico NO_3^- , onde para fins de comparação será utilizada a concentração média do MPV.

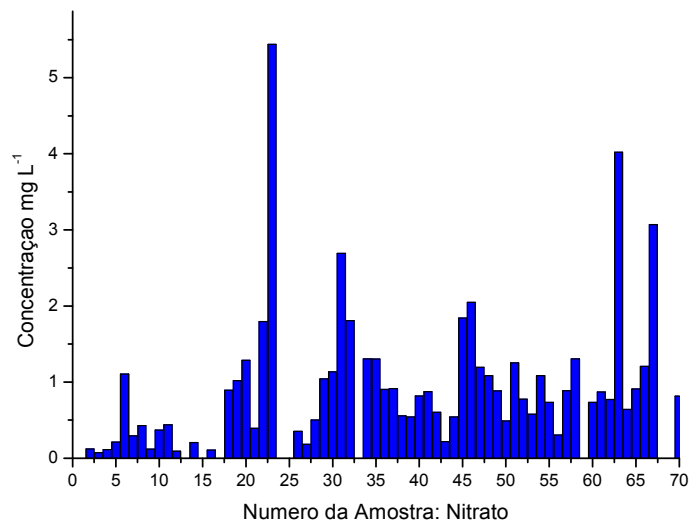
Tabela 5 - Média e média ponderada pelo volume dos íons majoritários (mg L^{-1}).

Variável	H_3CCOO^-	HCOO^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+
Média	1,11	0,35	0,27	0,97	0,53	0,22
MPV	1,14	0,30	0,24	0,82	0,55	0,19.

Fonte: Próprio Autor (2016).

Conforme os dados apresentados na tabela 5, verifica-se que o íon inorgânico em maior concentração de MPV foi NO_3^- com $0,82 \text{ mg L}^{-1}$, sua ocorrência foi de 87% o que implicou sua identificação em 61 amostras ao longo de todos os meses de estudo (Figura 15).

Figura 15 - Ocorrência do íon nitrato.



Fonte: Próprio Autor (2016).

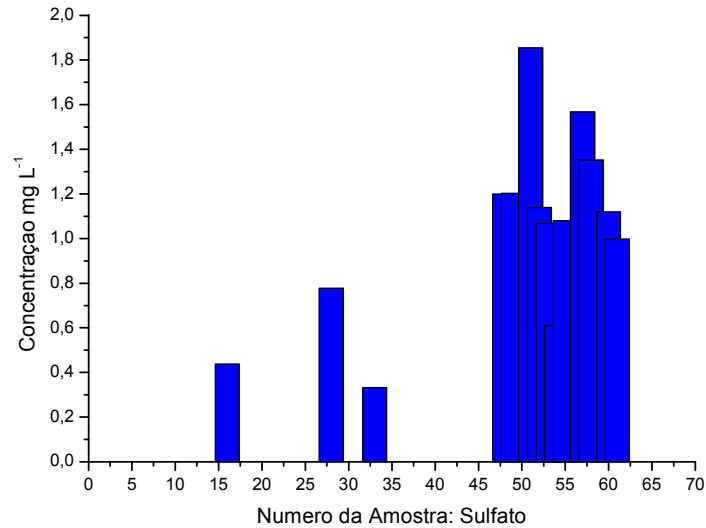
Os NO_x como o caso do íon NO_3^- que origina o HNO_3 , pode ser decorrente da reação entre o NO_2 e H_2O . Os NO_x podem atuar na condição de catalisador das reações fotocatalíticas, como seu tempo de residência é relativamente curto, durante o dia a presença de luz solar dá condições para o principal mecanismo de reação deste em fase gasosa pela oxidação do NO_2 com $\cdot\text{OH}$ formando HNO_3 (BAIRD, 2002; ROCHA, et. al, 2004).

Durante a noite essa transformação de NO_2 em HNO_3 ocorre via nitrato radical, as regiões de emissão de NO_x e proximidades tendem à um agravamento na poluição local. Os NO_x são emitidos à atmosfera por ação bacteriana, descargas elétricas, processos de combustão (cozimento de alimentos, transporte em veículos e produção industrial) e preparo de terrenos para a agricultura (BAIRD, 2002; ROCHA, et. al, 2004).

O íon inorgânico SO_4^{2-} foi identificado em somente 14 das 70 amostras estudadas, onde 9 destas foram referentes aos meses de fevereiro e

março de 2015 (Figura 16), com concentração de MPV de $0,55 \text{ mg L}^{-1}$, o que implicou em um percentual de 20% de ocorrência.

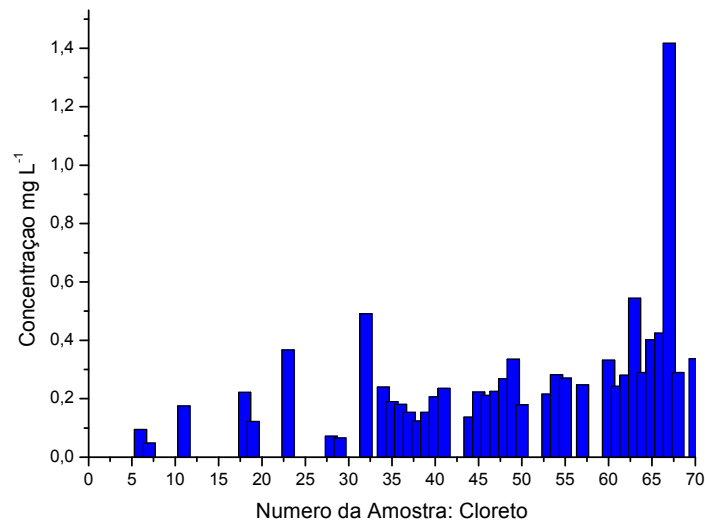
Figura 16 - Ocorrência do íon sulfato.



Fonte: Próprio Autor (2016).

O íon inorgânico Cl^- , apresentou uma concentração de MPV de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$, sua ocorrência (Figura 17) foi de 60% o que implicou sua identificação em 42 amostras durante todo o período de estudo.

Figura 17 - Ocorrência do íon cloreto.



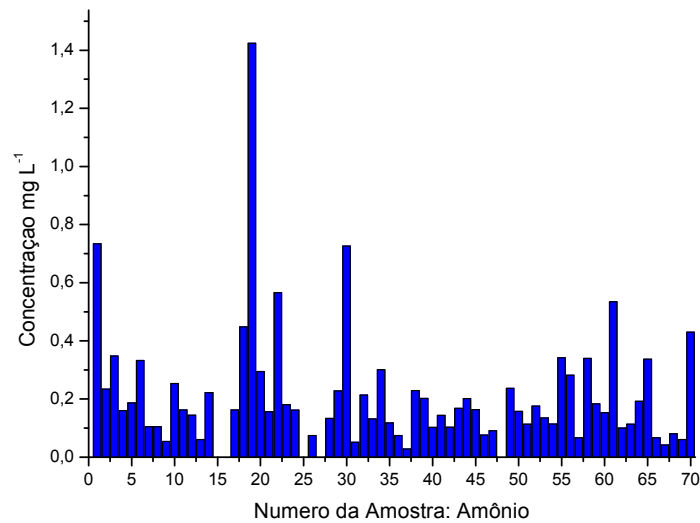
Fonte: Próprio Autor (2016).

O íon Cl^- pode ser originário de vulcões, spray marinho, sais, de indústrias que limpam, tratam e galvanizam metais, de empresas que curtem couro, de outras que produzem e refinam uma gama de produtos, da queima de plásticos, e de compostos orgânicos clorados e fluoretados (indústria de refrigeração, ar-condicionado, geladeiras e outros produtos) como o teflon, freon e CFCs (clorofluorcarbonetos) (BAIRD, 2002; ROCHA, et. al, 2004).

A forma mais comum na qual o cloreto chega à atmosfera é através de compostos orgânicos, que em contato com a luz ultravioleta na estratosfera sofre quebra nas ligações formando radicais e passando a atuar nas moléculas de O_3 , podem também ser incorporados na água da chuva e reagir com metano produzindo HCl (BAIRD, 2002; ROCHA, et. al, 2004).

O íon inorgânico NH_4^+ , foi identificado em 65 das amostras (Figura 18). A concentração de MPV foi de $0,19 \text{ mg L}^{-1}$, apresentando um percentual de ocorrência de 93%.

Figura 18 - Ocorrência do íon amônio.



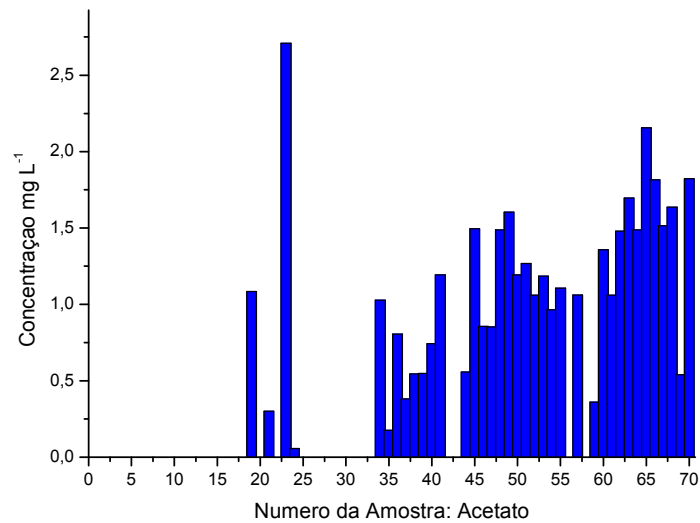
Fonte: Próprio Autor (2016).

A presença de NH_4^+ na atmosfera pode indicar a procedência de fontes como a queima de biomassa, fabricação de fertilizantes, gás de refrigeração em sistemas industriais, atividades de produção animal e emissões oriundas da queima de combustíveis fósseis (MIGLIAVACCA, et. al, 2012).

Pelicho, et. al, (2006) com estudo no mesmo local, construiu um histórico de cinco anos (1998 à 2002) para os íons inorgânicos NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e NH_4^+ , nas precipitações pluviométricas com o coletor úmido. Todos os íons apresentaram concentrações anuais superiores a deste estudo, que foram associadas a fontes antrópicas principalmente a veicular.

Como pode ser verificado na Tabela 7, o íon orgânico H_3CCOO^- , apresentou concentração de MPV de $1,14 \text{ mg L}^{-1}$. Das 70 amostras analisadas o H_3CCOO^- foi identificado em 37 delas (Figura 19), apresentando um percentual de 53% em ocorrência nas precipitações. Entretanto, nos meses de junho e julho (inverno) o H_3CCOO^- não foi identificado em nenhuma amostra. Em comparação com os outros ânions foi o que ocorreu com maior concentração média.

Figura 19 - Ocorrência do íon acetato.

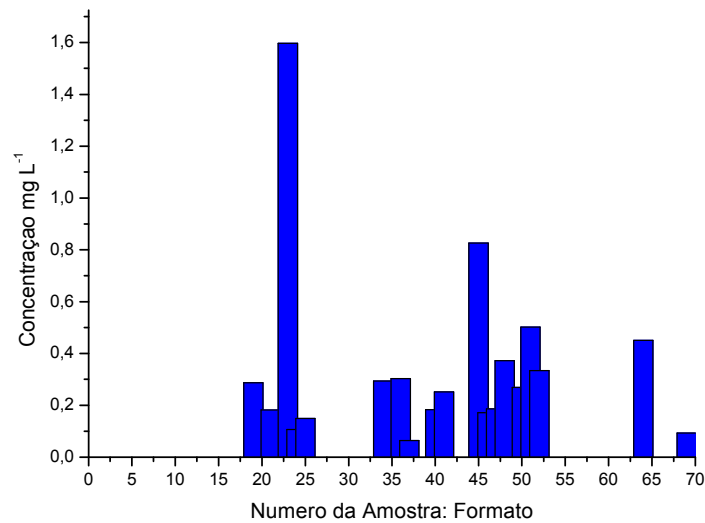


Fonte: Próprio Autor (2016).

O H_3CCOO^- , que origina o ácido etanóico ou acético é resultado do último estágio da oxidação aeróbica do álcool na formação do vinagre, pelo microorganismo *Mycorderma aceti*, é um reagente utilizado na síntese de produtos químicos, plásticos e borrachas, acidulante e preservativo de alimentos além de solvente para diversos materiais (LENZI, et. al, 2012).

E o íon orgânico HCOO^- apresentou concentração de MPV de $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, sendo identificado em 19 das amostras (Figura 20), representando 27% de ocorrência e especificamente nos meses de setembro e janeiro não sendo identificado.

Figura 20 - Ocorrência do íon formato.



Fonte: Próprio Autor (2016).

O HCOO^- , que origina o ácido fórmico ou metanóico é encontrado naturalmente em certos tipos de formigas e certos vegetais urticóides como as urtigas, que o usam como defesa quando atacadas. É um reagente utilizado na síntese de produtos químicos, curtimento de couros, acidulante orgânico para diversos fins e coagulante do látex na indústria da borracha (LENZI, et. al, 2012).

Os ácidos acético e fórmico por terem baixo peso molecular e polaridade relativamente alta são solúveis na fase aquosa, pois ácidos orgânicos com pKa na faixa de 3,5 e 5 interagem facilmente com a fase aquosa e devido ao seu alto grau de dissociação e elevada solubilidade acabam sendo removidos da atmosfera pelas precipitações pluviométricas (SOUZA, et. al, 2001a).

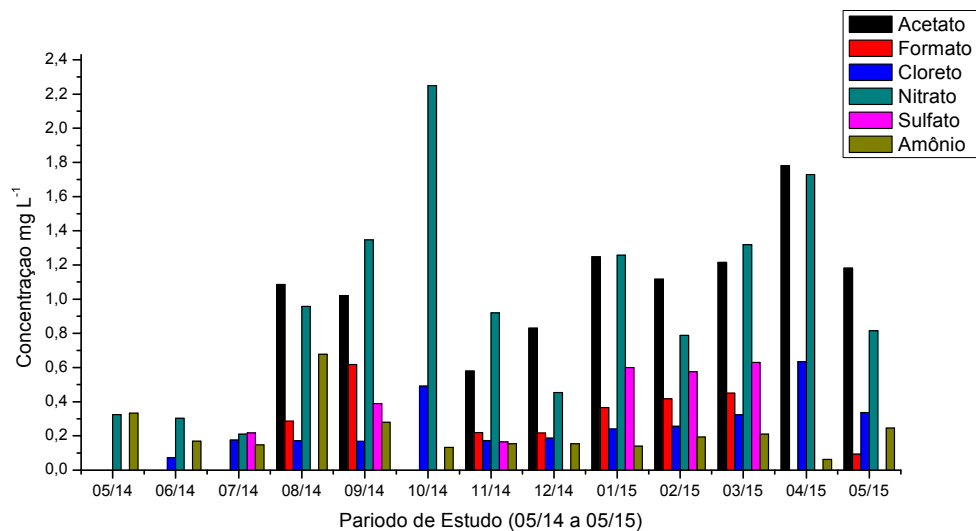
Eles são emitidos a atmosfera por fontes antropogênicas, naturais e podem ser formados *in situ* por reações químicas, e de um modo geral a emissão veicular libera para a atmosfera diferentes ácidos orgânicos, contudo 78% correspondem aos ácidos acético e fórmico. As olefinas, originadas das reações de ozonólise na atmosfera são precursoras dos ácidos acético e fórmico, o isopreno é precursor do ácido fórmico e o penteno dos ácidos acético e fórmico por exemplo (SOUZA, et. al, 2001a).

Resumidamente, as concentrações médias dos íons majoritários em mg L^{-1} (Tabela 5) nas amostras de precipitações pluviais em Londrina no período de

05/2014 à 05/2015 apresentaram a seguinte ordem: $\text{NH}_4^+ < \text{Cl}^- < \text{HCOO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{H}_3\text{CCOO}^-$.

Na Figura 21, é mais claro perceber que os seis íons são identificados concomitantemente nos meses de setembro e novembro de 2014 (primavera) e ainda nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2015 (verão). Na sequência da análise, também fica nítido que o íon H_3CCOO^- e NO_3^- possuem as maiores médias de concentração em relação aos outros íons, e que estes são identificados e quantificados em nove e treze meses, respectivamente. Já os íons HCOO^- , Cl^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ , tiveram um uma ocorrência de oito, doze, seis e treze meses, respectivamente.

Figura 21 - Concentração média mensal dos íons das precipitações pluviométricas de Londrina no período de 05/2014 a 05/2015.



Fonte: Próprio Autor (2016).

5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

5.5.1 Correlação de pearson

Denomina-se o relacionamento entre duas variáveis de correlação bivariada. Se duas variáveis estão associadas, diz-se que são correlacionadas. Isso significa que co-variam: quando os valores de uma variável mudam, valores na outra variável também mudam, de maneira previsível, logo, as duas variáveis não são independentes (DANCEY, et. al, 2006).

O propósito de se realizar uma análise de correlação é descobrir se existe uma correlação entre as variáveis, que é improvável de acontecer devido ao erro amostral (considerando a hipótese nula verdadeira). A hipótese nula é de que não existe correlação real entre as duas variáveis. Entretanto, essa não é a única informação que a análise de correlação oferece. Ela também permite determinar a direção do correlacionamento, se é positivo, negativo ou zero, e a força da magnitude do correlacionamento entre as duas variáveis. O teste estatístico, chamado de *coeficiente de correlação r de Pearson*, apresenta valores que variam de 0 (nenhuma relação entre as variáveis) a 1 (relação perfeita entre as variáveis) (Tabela 6) (DANCEY, et. al, 2006).

Tabela 6 - Matrix de correlação entre os pares de íons majoritários identificados nas amostras de precipitação pluviométrica de Londrina (05/2014-05/2015).

Íons		H ₃ CCOO ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
H ₃ CCOO ⁻	Pearson	1					
	Sig	--					
HCOO ⁻	Pearson	0,69985	1				
	Sig	8,516E-04	--				
Cl ⁻	Pearson	-0,02494	-0,0133	1			
	Sig	0,88349	0,9569	--			
NO ₃ ⁻	Pearson	0,08941	-0,18126	-0,07158	1		
	Sig	0,5987	0,45771	00,66936	--		
SO ₄ ²⁻	Pearson	-0,50935	-0,31577	0,15029	0,12504	1	
	Sig	0,06284	0,27143	0,60807	0,67018	--	
NH ₄ ⁺	Pearson	0,04253	0,13086	0,15178	-0,0675	-0,36176	1
	Sig	0,80264	0,59336	0,36299	0,60934	0,20374	--

Fonte: O próprio autor (2016). (Sig = nível de significância da correlação de cada par de íon).

Dancey, et. al, (2006), apresenta através de tabela demonstrativa (capítulo 5, página 195) a relação entre correlações e correlações ao quadrado. Baseando-se nesta tabela (Anexo A) após a análise do *coeficiente de correlação r de Pearson*, é possível considerar (lembrando que sempre aproximadamente) que em seis pares de íons não existiu variância entre eles, sendo estes pares: acetato e

cloreto, acetato e nitrato, acetato e amônio, formato e cloreto, cloreto e nitrato e nitrato e amônio, logo segundo a figura de intensidade do mesmo autor (capítulo 5, página 186) ela é zero.

Em sete pares de íons a intensidade de correlação foi fraca, onde os pares: formato e nitrato, formato e amônio, cloreto e sulfato, cloreto e amônio e nitrato e sulfato a variância foi de 0,01 significando 1%, e entre os pares de íons formato e sulfato e ainda sulfato e amônio esta variância foi de 0,09 significando 9%.

Em dois pares de íons a intensidade de correlação foi moderada, o par de íon acetato e sulfato apresentou variância de 0,25 significando 25%, e o par de íons acetato e formato apresentou variância de 0,47 significando 47%.

Para a *correlação r de Pearson* é utilizado para a análise todas as amostras em que os íons foram ou não identificados, já para a realização do diagrama de dispersão é utilizado para a análise somente as amostras em que os pares de íons foram identificados simultaneamente. Segundo os métodos estatísticos e baseados nos resultados da *correlação r de Pearson* o diagrama de dispersão só seria realizado para o par de íon que apresentou uma correlação igual ou maior que 0,6, que foi o caso do par de íon acetato e formato. Contudo a título de curiosidade foi realizado o diagrama de dispersão de todos os pares de íons que se encontram no Apêndice A (Figuras 22 à 36).

Analisando os diagramas de dispersão e os resultados das correlações ao quadrado (r^2) obtidas, pode-se considerar (lembrando que sempre aproximadamente), que o par de íon cloreto e acetato correlaciona-se em 1%, os pares de íons nitrato e acetato e ainda nitrato e cloreto correlacionam-se em 4%, o par de íon sulfato e nitrato correlaciona-se em 9%, o par de íon cloreto e formato correlaciona-se em 16%, os pares de íons formato e acetato e ainda nitrato e formato correlacionam-se em 49% e o par de íon sulfato e formato correlaciona-se em 81%.

Entretanto, é demonstrado as variâncias dos pares de íons que tiveram uma correlação ao quadrado maior que 0,1 totalizando 8 pares de íons (variáveis bidimensionais). Mas, restaram 7 pares de íons que apresentaram correlação ao quadrado menores que 0,01, logo, as correlações ao quadrado de 0,0 possuem variância de 0,00, assim, consideramos que estes pares de íons possuem correlação entre si de 0%, sendo totalmente independentes entre si. Estes pares

foram: sulfato e acetato, amônio e acetato, amônio e formato, sulfato e cloreto, amônio e cloreto, amônio e nitrato e amônio e sulfato.

Na análise dos diagramas de dispersão o íon amônio foi o único o qual após combinado com os outros íons para a correlação estatística, originou 100% de independência dos mesmos.

Essas porcentagens são a variância que podem ser explicadas em cada conjunto de pares de íons. Isso significa a porcentagem em que estes íons são dependentes entre si, e o que falta para completar os 100% em cada caso não é explicado, pois quer dizer que a variância nestes escores deve-se a outros fatores. Esta interpretação da análise é válida tanto para a *correlação r de Pearson* quanto para o diagrama de dispersão.

No Apêndice B as Figuras 37 à 51 apresentam através do perfil temporal a comparação da incidência dos pares de íons, onde é possível ver todas as amostras em que os íons foram identificados e a comparação entre si.

5.5.2 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica exploratória por natureza, que busca reduzir um grande número de variáveis a um número menor, denominado componentes. Na ACP a variância dos dados é analisada, tanto a compartilhada quanto a exclusiva, onde nesse procedimento supõe que não existe erro. Com a ACP exploram-se dados e confirmam-se hipóteses (DANCEY, et. al, 2006).

A hipótese a ser ou não confirmada é a da correlação entre o par de íon acetato e formato. Pois, os outros íons já são estudados com uma maior frequência.

Quando se aplicou a ACP ao conjunto de dados brutos das amostras de precipitação pluviométrica, considerando a sua variância total, foi possível explicar 80% dos dados obtidos, considerando 4 grupos – os componentes principais - decorrentes de oito fatores. Estes resultados são apresentados na Tabela 7, onde, o teste de adequação dos fatores de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO), apresentou resultado considerado adequado (valores aproximadamente maiores que 0.5) e o teste de esfericidade de Bartlett, apresentou resultado significativo (p -valor <

0.01). Contudo, o íon amônio foi retirado da análise por não apresentar correlação significativa com os outros fatores.

Tabela 7 - Matriz dos componentes principais resultante da rotação varimax aplicada às amostras de precipitação pluviométrica.

Fatores	Componentes Principais			
	1	2	3	4
H⁺	-0.52	0.31	0.34	-0.44
Acetato	0.76	0.15	0.48	0.22
Formato	0.11	-0.06	0.92	0.07
Cloreto	0.9	-0.13	0.07	-0.08
Nitrato	0.52	-0.51	0.57	-0.04
Sulfato	0.02	0.15	0.11	0.91
Condutividade	0.15	-0.72	0.33	-0.28
Volume	0.01	0.85	0.1	-0.03
Variância (%)	25	21	21	15.

Fonte: Próprio Autor, (2016). (Valores em negrito são os CPs > |0,40|, considerados significativos).

O componente principal 1, é representado pelos fatores H⁺, H₃CCOO⁻, Cl⁻ e NO₃⁻, sendo 25% da variância total em relação aos dados brutos. A correlação do íon hidrogênio com os íons acetato, cloreto e nitrato, está diretamente relacionada com os ácidos fraco e fortes que estes ânions originam, pois em solução aquosa tendem a ionizar-se facilmente, logo, liberam o íon hidrogênio.

O acetato que dá origem ao ácido acético que possui um pKa de 4,75, já o cloreto que origina o ácido clorídrico tem um pKa de -7,0 e o nitrato que origina o ácido nítrico tem um pKa de -1,4, tanto o ácido clorídrico e nítrico dissociam-se completamente em solução aquosa por se tratarem de ácidos fortes. (BAIRD, 2002; ROCHA, et. al, 2004).

No componente principal 2, a variância total é explicada por 21% dos fatores, sendo representado por NO₃⁻, condutividade e volume. Esta correlação pode estar associada à oxidação do óxido de nitrogênio que forma o ácido nítrico que é dissolvido pelas precipitações formando um meio ácido (LENZI, et. al, 2012).

Já o componente principal 3, a variância total é explicada por 21% dos fatores, sendo representado por H₃CCOO⁻, HCOO⁻ e NO₃⁻. Esta correlação está

associada em virtude dos NO_x e dos compostos orgânicos voláteis (COVs), serem os principais agentes de formação do *smog* fotoquímico, a névoa de cor marrom que cobre muitas cidades pelo mundo. Apesar do dano que o *smog* resulta ser da ação do ozônio e de outros oxidantes, estes não se acumulam sem a ação combinada com os NO_x e COVs. As maiores fontes de COVs são dos setores industrial, a utilização de solventes e os veículos rodoviários e não-rodoviários. Os NO_x são oriundos da queima de qualquer forma (seus derivados) de combustível fóssil (queima veicular e cozimento de alimentos) (SPIRO, et. al, 2009).

No componente principal 4 a variância total é explicada por 15% dos fatores, sendo representado por H^+ e SO_4^{2-} . Estes dois íons possuem a mesma correlação entre si descrita no fator 1, em relação a sua total ionização em solução aquosa na forma de ácido sulfúrico onde liberam íon hidrogênio e sulfato. O ácido sulfúrico possui um pKa de -3,9 e 1,96 (duas energias de ionização). Na atmosfera o dióxido de enxofre (SO_2) reage com radical hidroxila produzindo H_2SO_4 , em alguns casos as gotículas de H_2O atuando como recipiente para o SO_2 também produzem o H_2SO_4 . Pode ocorrer reação do ácido sulfuroso como oxigênio e quando combinado com íons metálicos aumenta a velocidade da reação entre 10 a 100 vezes para a formação do H_2SO_4 . Este demora até dois dias para ser formado na atmosfera, logo sua origem normalmente não é no local o qual foi emitido (ROCHA, et. al, 2004).

Na continuidade do estudo de relacionar os eventos de precipitação estudados, foi aplicada a análise de *cluster* ao conjunto de dados. Assim, foram selecionados previamente 4 *clusters*, a partir dos 4 componentes principais extraídos da ACP. A Tabela 8 apresenta a média dos fatores em cada *cluster* e a abundância de eventos para as amostras de precipitação pluviométrica estudadas.

Tabela 8 - Concentração, condutividade e volume médio dos íons majoritários em cada cluster.

	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4
Nº de eventos	11	51	5	3
Abundância (%)	16	73	7	4
Range pH	4.97 - 6.15	4.68 - 6.48	5.51- 6.59	5.4 - 5.8
H⁺	3.47E-06	3.51E-06	1.17E-06	2.67E-06
Acetato	0.99	0.44	1.18	0.65
Formato	0.10	0.07	0.32	0.14
Cloreto	0.19	0.11	0.56	0
Nitrato	0.52	0.70	3.23	0.26
Sulfato	0.11	0.11	0.00	1.90
Condutividade	6.88	10.99	28.32	7.53
Volume	30.61	8.70	2.69	62.86.

Fonte: Próprio Autor (2016).

No cluster 1, praticamente todas as amostras foram obtidas no verão, principalmente dezembro/2014 e janeiro/2015 e apenas 2 das 11 amostras eram de outra estação. Fica evidente o alto volume médio, quando comparado com os clusters 2 e 3, a condutividade média é a menor e a concentração média do íon acetato é a segunda maior dos 4 clusters.

No cluster 2, a maioria das amostras é do período de abril a setembro/2014, o qual, apresenta os valores mais altos de íons H⁺, conseqüentemente possui os níveis mais baixos de pH, e ainda possui os níveis de NO₃⁻ relativamente altos, quando comparados aos clusters 1 e 4.

O cluster 3, engloba amostras de épocas distantes do ano, é o que apresenta a menor quantidade média de íons H⁺, assim tem o maior valor de pH, além disso a concentração média dos outros íons são as maiores medidas, exceto a do íon SO₄²⁻. Nesse cluster nenhuma amostra apresentou este íon e ainda é o cluster com a maior condutividade média e menor volume médio.

Por fim, o cluster 4, possui duas amostras de Janeiro/2015 e uma amostra de Maio/2015, são as 3 amostras de maior volume de precipitação do período de estudo, apresentando a maior concentração média de SO₄²⁻. Fia, et. al, (2013), relata o mesmo em sua pesquisa e ainda que outros pesquisadores

obtiveram o mesmo resultado. Evidenciando que o ozônio é o agente oxidante predominante do SO_2 em SO_4^{2-} quando o pH da água é maior que 5.

5.5.3 Análise de trajetória das massas de ar

A análise de trajetória das massas de ar inicia-se com a utilização do NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration, através dele é possível conhecer o percurso das massas de ar de cada região, com os dados de latitude e longitude do local desejado. Foi realizado o trajeto das massas de ar das últimas 96 horas, medidas no intervalo de tempo de 6 em 6 horas, até que a massa de ar se encontrou no ponto de coleta as 00hrs e as 12hrs, foram investigadas também a altura das massas em 10, 100 e 500 metros (NOAA, 2013). Esta análise foi realizada para as 70 amostras utilizadas no presente estudo, e os gráficos/mapas originados estão no Apêndice C.

De todas as amostras estudadas, apenas na primeira amostra foi realizado o estudo da trajetória de massas de ar de 96hrs (4 dias), 120hrs (5 dias) e 240hrs (10 dias) e apresentado de duas formas os mesmos mapas, para se visualizar melhor a trajetória das massas de ar e compreender a amplitude do sistema utilizado.

Baseando-se na amostra 1 fica evidente para leigos em meteorologia e cartografia que o segundo mapa apresentado é de mais clara compreensão. Podendo ver por quais cidades a massa de ar passou até chegar ao ponto de coleta.

Analisando os mapas percebe-se que em 39 amostras as massas vem da região norte do país para a região sul (56%), especificamente da região de Minas Gerais e Goiás para o Paraná. Em 43 amostras as massas vem do oceano (61%), em 23 amostras as massas vem do sul para o norte (33%), especificamente Rio Grande do Sul, Santa Catarina, países vizinhos como da Argentina para o Paraná e em 4 amostras as massas mostraram-se em estado estacionário na região de estudo, considerando que a análise de sua trajetória é dos últimos 4 dias, fato ocorrido em janeiro e março de 2015.

Fica evidente que nos meses frios as massas de ar de 500 metros são todas próximas da região de estudo e as massas de 10 e 100 metros vem de

distâncias maiores. Nos meses quentes a partir de outubro essa peculiaridade se iguala entre as massas de advirem das mesmas regiões.

As amostras de precipitações pluviométricas analisadas apresentaram 36 amostras com caráter ácido (1, 2, 4, 5, 8, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23, 24, 25, 27, 26, 28, 29, 30, 31, 34, 37, 38, 39, 45, 46, 48, 49, 50, 53, 59, 69 e 70). Percebe-se que as quatro amostras (24, 27, 28 e 45) com o menor pH (menor que 4,9) apresentaram massas de ar com característica estacionária nas últimas 24h que antecederam o evento precipitacional.

Entretanto, 32 amostras apresentaram características alcalinas, percebe-se que 14 amostras (10, 22, 32, 47, 51, 55, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 66 e 67) com o maior pH (maior de 6,1) apresentaram massas de ar com características oceânicas e apenas 2 amostras (3 e 9) encontraram-se dentro da faixa natural do pH da água de chuva e suas massas de ar vem do norte do país.

6 CONCLUSÃO

Os resultados de pH revelaram a ocorrência de precipitação levemente ácida em 41,4%, e de levemente alcalina em 40% dos eventos, onde somente 18,6% das precipitações foram naturais. O MPV revelou uma concentração média anual dos íons inorgânicos de 0,82, 0,55, 0,24 e 0,19 mg L⁻¹ para NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ e NH₄⁺ respectivamente e para os íons orgânicos de 1,14 e 0,30 mg L⁻¹ para H₃CCOO⁻ e HCOO⁻ respectivamente.

Os percentuais de incidência dos íons foram de 93%, 87%, 60%, 53%, 27% e 20% sendo eles respectivamente NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻, H₃CCOO⁻, HCOO⁻ e SO₄²⁻. Todos os íons foram identificados concomitantemente nos meses de setembro e novembro de 2014 (primavera) e janeiro, fevereiro e março de 2015 (verão). Os ânions NO₃⁻ e CH₃COO⁻ foram os que apresentaram as concentrações médias mais elevadas durante todo o período de estudo.

A análise da *correlação r de pearson*, apontou correlação moderada para o par de íon acetato e formato de 0,69 e para o par de íons acetato e sulfato de 0,50, para o restante dos pares de íons a correlação foi fraca. A análise dos diagramas de dispersão apresentou correlação de 49% entre os pares de íons acetato e formato e ainda formato e nitrato, e de 81% para o par de íon formato e sulfato.

A ACP confirmou a hipótese de correlação entre o par de íon acetato e formato e explicou 80% da variância entre os íons, pH, condutividade e volume, ficando perceptível no fator 1 (H⁺, H₃CCOO⁻, Cl⁻ e NO₃⁻) e 3 (H₃CCOO⁻, HCOO⁻ e NO₃⁻) a interferência antrópica e após a análise de *cluster* a mesma evidência se aplica ao cluster 3 (pH, H₃CCOO⁻, HCOO⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e condutividade). Logo, 80% dos fatores envolvidos no estudo são dependentes entre si e apenas 20% independentes.

As análises das trajetórias das massas de ar mostram que 56% das massas vêm do norte do país, 61% do oceano e 33% do sul do país e países vizinhos, além de ficar evidente que nos meses frios as massas de ar de 500 metros são todas próximas da região de estudo e as massas de 10 e 100 metros vem de distâncias maiores e nos meses quentes a partir de outubro essa peculiaridade se iguala entre as massas de advirem das mesmas regiões.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. Z. M. Técnicas quimiométricas na avaliação da água das chuvas em Cubatão, SP. Piracicaba, 1989. **Dissertação** (Mestrado em Agronomia) – USP. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BAIRD, Collins. **Química Ambiental**. 2ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- CARTER, P. L. Willian. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. **Atmospheric Environment**. Vol. 24A, No. 3, pp. 481-518, 1990.
- CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, Sources, and sinks: a review. **Atmospheric Environment**. Vol. 30, No. 24, pp. 4233-4249, 1996.
- DANCEY, Christine P.; REIDY, John. **Estatística sem Matemática para Psicologia – Usando SPSS para Windows**. 3ª Edição. Porto Alegre: Artmed, 2006.
- DOMINGOS, José S. S.; REGIS, Ana Carla D.; SANTOS, João V. S.; ANDRADE, Jailson B.; ROCHA, Gisele O. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. **Journal of Chromatography A**, 1266 (2012) 17-23.
- FERREIRA, Flávia Alves. Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S (IV). 2007. 106 p. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- FIA, Ronaldo; FRIZZARIM, Sthefanny Sanchez; FIA, Fátima Rezende Luiz. Análise Qualitativa de Poluentes na Água das Chuvas em Lavras – MG. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Vol. 18, No. 2 – Abr./Jun. 2013, 269-278.
- FILHO, Marcelo Vieira da Silva. Avaliação dos Efeitos Locais na Composição Química de Águas de Chuva nas Cidades de São Paulo e Cubatão. **Dissertação** (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.
- FORNARO, Adalgiza. Chuva ácida em São Paulo: caracterização química de amostras integradas e seqüenciais de deposição úmida. 119 p. **Dissertação** (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 1991.
- FORNARO, Adalgiza; GUTZ, Ivano G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part II. Contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, 37 (2003) 117-128.
- FORNARO, Adalgiza. Águas de Chuva: conceitos e breve histórico. Há “Chuva Ácida” no Brasil? **Revista USP – Dossiê Água**, São Paulo, n.70, p. 78-87, Junho/Agosto. 2006.
- FREITAS, Adriana. de M.; MARTINS, Leila. D.; SOLCI, Maria Cristina. Size-Segregated Particulate Matter and Carboxylic Acids over Urban and Rural Sites in Londrina City, Brazil **Journal Braz. Chem. Soc**. Vol. 23, No. 5, 921-930, 2012.

FREITAS, Adriana de Marques. Estudo sobre a presença de ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico em ambiente urbano e rural. 60 p. **Dissertação** (Mestre em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná. 2008.

GALLOWAY, J. N.; GAUDRY, A. The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean. **Atmospheric Environment**. Vol. 18, No. 12, 2649-2656, 1984.

GALLOWAY, J. N., SAVOI, D. L., KEENE, W. C., PROSPERO, J. M. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean. **Atmospheric Environment**. 27, 235, 1993.

GROSJEAN, Daniel. Atmospheric reactions of pyruvic acid. **Atmospheric Environment**. Vol. 11, No. II, pp. 2379-2382, 1983.

IAPAR, Instituto Agronômico do Paraná. **Agrometeorologia: dados diários de Londrina**. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=2085>>. Acesso em: Out. 2015. (a)

IAPAR, Instituto Agronômico do Paraná. **Agrometeorologia: dados diários de Londrina**. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=2015>>. (2014). Acesso em: Out. 2015. (b)

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades – Paraná – Londrina**. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=411370&search=parana|londrina|infograficos:-informacoes-completas>>. Acesso em: Nov. 2015.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades – Paraná – Londrina: Frota 2014**. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=411370&idtema=139&search=parana|londrina|frota-2014>>. Acesso em: Nov. 2015.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. **Gráficos**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=tempo/graficos>>. Acesso em: Out. 2015.

JOHNSON, P. A., REDDY, M. M. A monitor for continuous measurement of temperature, pH, and conductance of wet precipitation: preliminary results from the Adirondack Mountains, New York. **Atmospheric Environment**, 24 (1), p.233-236, 1990.

KANDA, Jota. Determination of Ammonium in seawater based on the indophenols reaction with o-phenylphenol (OPP). **Water Research**, v.29, n.12, p.2746–2750, 1995.

KAWAMURA, Kimitaka; SPENCER, Steinberg; KAPLAN, Isaac R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional

changes during scavenging. **Atmospheric Environment**. Vol. 30, No. 7, pp. 1035-1052, 1996.

KHAN, I.; BRIMBLECOME, P.; CLEGG, S. L.; Solubilities of Pyruvic Acid and the Lower (C1-C6) Carboxylic Acids. Experimental Determination of Equilibrium Vapour Pressures Above Pure Aqueous and Salt Solutions. **Journal of Atmospheric Chemistry**. 22: 285-302 (1995).

KULSHRESTHA, U. C., KULSHRESTHA, M. J., SEKAR, R., SASTRY, G. S. R., VAIRAMANI, M. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India. **Atmospheric Environment**, 37, p. 3019-3026, 2003.

KUO, Su Ching; TSAI, Ying I.; TSAI, Cheng Hsien; HSIEH, Li Ying. Carboxylic acids in PM_{2.5} over Pinus morrissonicola forest and related photoreaction mechanisms identified via Raman spectroscopy **Atmospheric Environment**. 45 (2011) 6741 - 6750.

LENZI, Ervim; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti. **Introdução a Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência**. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

LONDRINA, Prefeitura. **Londrina em dados – 2014 (ano de base 2013) 1 Coordenadas Geopolíticas**. Disponível em: <http://www1.londrina.pr.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=543%3Alondrina-em-dados-2014-ano-base-2013&catid=21%3Aplanejamento-&Itemid=558&limitstart=1>. Acesso em: Nov. 2015. (a)

LONDRINA, Prefeitura. **Londrina em dados – 2014 (ano de base 2013) 2 Aspectos Demográficos**. Disponível em: <http://www1.londrina.pr.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=543%3Alondrina-em-dados-2014-ano-base-2013&catid=21%3Aplanejamento-&Itemid=558&limitstart=2>. Acesso em: Nov. 2015. (b)

LONDRINA, Prefeitura. **Londrina em dados – 2014 (ano de base 2013) 3 Aspectos Socioeconômicos**. Disponível em: <http://www1.londrina.pr.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=543%3Alondrina-em-dados-2014-ano-base-2013&catid=21%3Aplanejamento-&Itemid=558&limitstart=3>. Acesso em: Nov. 2015. (c)

MWD (Manual for Wet Deposition). **Technical Manual of Wet Deposition Monitoring in East Asia**. 2000. Adopted at: The Second Interim Scientific Advisory Group Meeting of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia.

MARSH, A. R. W. Sulfur and nitrogen contributions to the acidity of rain. **Atmospheric Environment**, 12, p. 401-406, 1978.

MIGLIAVACCA, Daniela Montanari; TEIXEIRA, Elba Calesso; MACHADO, Andrea Cassia de Melo; PIRES, Marçal Rodrigues. Composição Química da Precipitação Atmosférica no Sul do Brasil - estudo preliminar. **Química Nova**, Vol. 28, No. 3, 371-379, 2005.

MIGLIAVACCA, Daniela Montanari; TEIXEIRA, Elba Calessio; RODRIGUEZ, Maria Teresa Raya. Composição Química da Precipitação Úmida da Região Metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005- 2007. **Química Nova**, Vol. 35, No. 6, 1075-1083, 2012.

MOZETO, Antônio A.; Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. **Química Atmosférica**. Edição Especial – Maio 2001.

NOAA ARL – Draxler, RR e Rolp, GD, 2013. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Trajetória Integrado de Lagrange) Acesso via modelo NOAA ARL site pronto (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). **NOAA AIR Resources Laboratory**, Collece Park, MD. Acesso em: Fev. e Abr. 2016.

OLIVEIRA, Patrícia; FIGUEIREDO, Bernardino R.; CARDOSO, Arnaldo A. Rainwater Major and Trace Element Contents in Southeastern Brazil: an Assessment of a Sugar Cane Region in Dry and Wet Period. **Journal Braz. Chemical Soc.** Vol. 23, No. 12, 2258-2265, 2012.

PELICHIO, Aléscio F.; MARTINS, Leila D.; NOMI, Sonia N.; SOLCI, Maria Cristina. Integrated and Sequential bulk and wet-only Samplings of Atmospheric Precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). **Atmospheric Environment**. 40 (2006) 6827–6835.

RIBANI, Marcelo; BOTTOLI, Carla Beatriz Grespan; COLLINS, Carol. H.; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes; MELO, Lúcio Flávio Costa. Validação de Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.

ROCHA, Júlio César; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alves. **Introdução à Química Ambiental**. 2ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2004.

SCHEINER, Dora. Determination of Ammonia and Kjeldahl Nitrogen by Indofenol Method. **Water Research**, v.10, p.31-36, 1976.

SEARLE, Philip L. The Berthelot or Indophenol Reaction and Its Use in the Analytical Chemistry of Nitrogen. **Analyst**, v.109, p.549-568, May/1984.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. John Wiley, New York, 1998.

SPIRO, Thomas G.; STIGLIANI, William M. **Química Ambiental**. 2ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

SILVA, J. L. S., CALARGE, L. M., SILVA, M. A. Ocorrência de chuvas ácidas em São Leopoldo – RS, no período entre 1989/1991. In: **Anais do 3º Encontro Nacional de Estudos sobre o Meio Ambiente**. Londrina: UEL, NEMA, v. 2, 1991.

SOLCI, Maria Cristina; PELICHIO, Aléscio Fachim; ARAGÃO, Pedro Henrique Arruda; FILHO, Virgílio Franco Nascimento. Aplicação da Fluorescência de Raio-X na Determinação de Componentes Insolúveis nas Águas de Precipitação em Região Continental Subtropical. **Revista Brasileira Pesquisa**. Des. Vol. 14, No. 3, parte 2, Setembro 2002.

SOUZA, Silvia Ribeiro; CARVALHO, Lilian R. Franco. Origem e Implicações dos Ácidos Carboxílicos na Atmosfera. **Química Nova**. Vol. 24, No. 1, 60-67, 2001. (a)

SOUZA, Silvia Ribeiro; CARVALHO, Lilian R. Franco. Seasonality influence in the distribution of formic and acetic acids in the urban atmosphere of São Paulo city, Brazil. **Journal Braz. Chemical Soc.**, Vol. 12, No. 6, 755-762, 2001. (b)

SOUZA, Silvia Ribeiro; CARVALHO, Lilian R. Franco. Determinação de Ácidos Carboxílicos na Atmosfera Urbana de São Paulo. Uma Abordagem Analítica e Ambiental. **Química Nova**. 20 (3) (1997).

STUMM, W., SIGG, L., SCHNOOR, J. L. Aquatic chemistry of acid deposition. **Environmental Science Technology**, 21 (1), p.8-13, 1987.

TALBOT, R. W.; VIJGEN, A. S.; HARRISS, R. C. Soluble Species in the Arctic Summer Troposphere: Acidic Gases, Aerosols, and Precipitation. **Journal of Geophysical Research**. Vol. 97, No. D15, Pages 16,531-16,543, October 30, 1992.

TALBOT, R. W.; ANDREASE, M. O.; BERRESHEIM, H. Sources and Sinks of Formic, Acetic, and Pyruvic Acids Over Central Amazonia 2. Wet Season. **Journal of Geophysical Research**. Vol. 95, No. D10, Pages 16,799-16,811, September 20, 1990.

TSAI, Ying I.; KUO, Su Ching. Contributions of low molecular weight carboxylic acids to aerosols and wet deposition in a natural subtropical broad-leaved forest environment **Atmospheric Environment**. 81 (2013) 270 e 279.

TURCAT, Stéphane; MASCET, Pierre; LISSOLO, Thierry. Use of capillary electrophoresis to monitor concentrations of organic acids in snow and rain water **The Science of the Total Environment**. 158 (1994) 21-29.

WANG, Ying; ZHUANG, Guoshum; CHEN Shuang; AN, Zhisheng; ZHENG, Aihua Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China **Atmospheric Research**. 84 (2007) 169-181.

WMO (World Meteorological Organization). **Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation**. WMO n-8. Seventh Edition, Geneva2, Switzerland: Chairpearson Publications Board. 2008.

XU, Gang; LEE, Xinquing; LV, Yingechun. Urban and rural observations of carboxylic acids in rainwater in Southwest of China: the impact of urbanization. **Journal Atmospheric Chemistry**. (2009), 62: 249-260.

ZAJICEK, O.T. Why isn't my rain as acids as yours?. **Journal Chemical Education**, 62 (2), p. 158-159, 1985.

ZHANG, Y. L.; LEE, X. Q.; CAO, F. Chemical characteristics and sources of organic acids in precipitation at a semi-urban site in Southwest China. **Atmospheric Environment**. 45 (2011) 413-419.

ZUO, Yuegang; HOIGNÉ, Jurg. Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalysed by iron in atmospheric waters. **Atmospheric Environment**. Vol. 28, No. 7, pp 1231-1239, **1994**.

APÉNDICES

APÊNDICE A

Diagramas de Dispersão

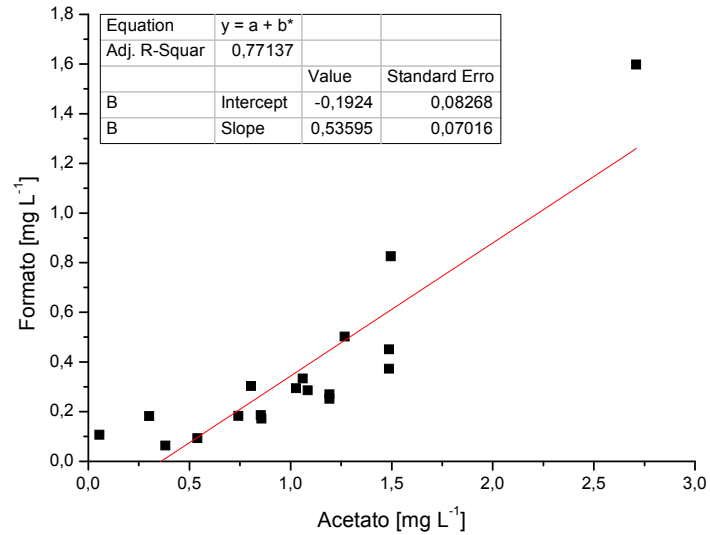


Figura 22: Diagrama de dispersão entre formate e acetato [mg L^{-1}]. Fonte: Próprio Autor (2016).

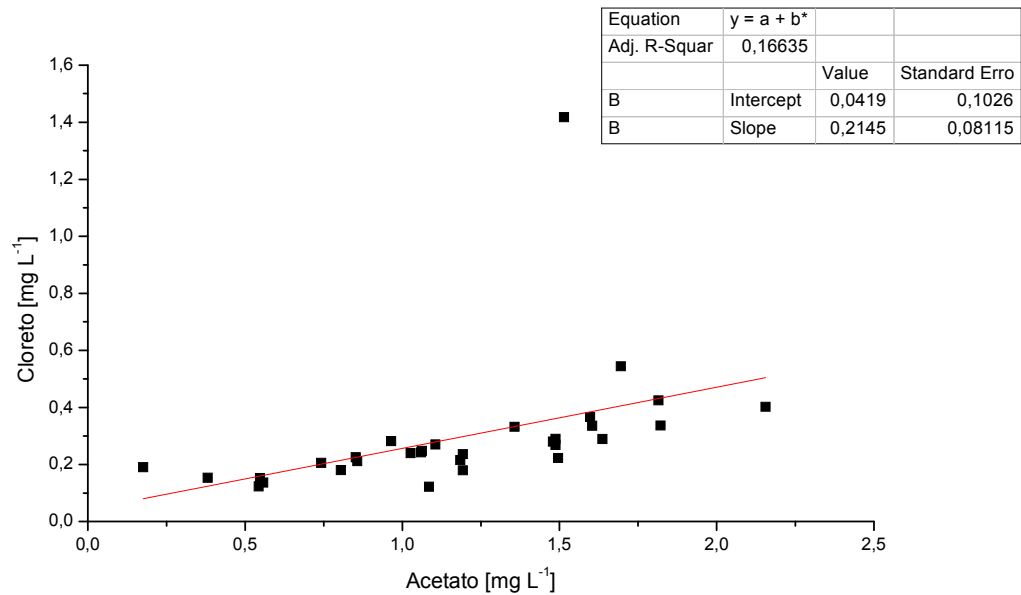


Figura 23: Diagrama de dispersão entre cloreto e acetato [mg L^{-1}]. Fonte: Próprio Autor (2016).

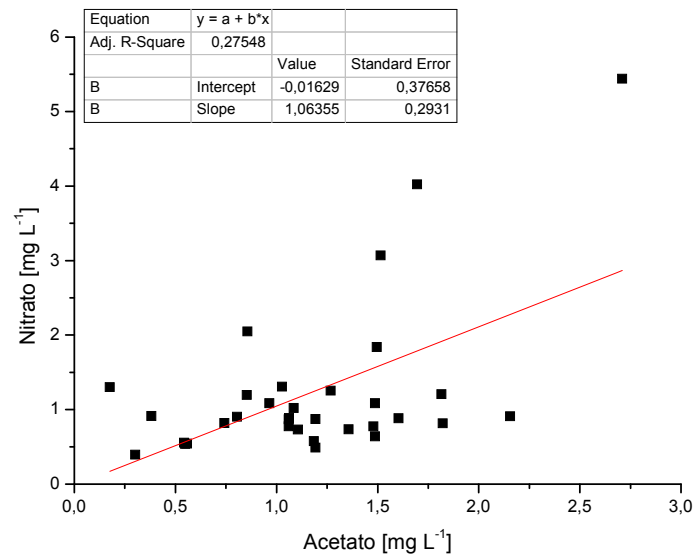


Figura 24: Diagrama de dispersão entre nitrato e acetato [mg L⁻¹]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

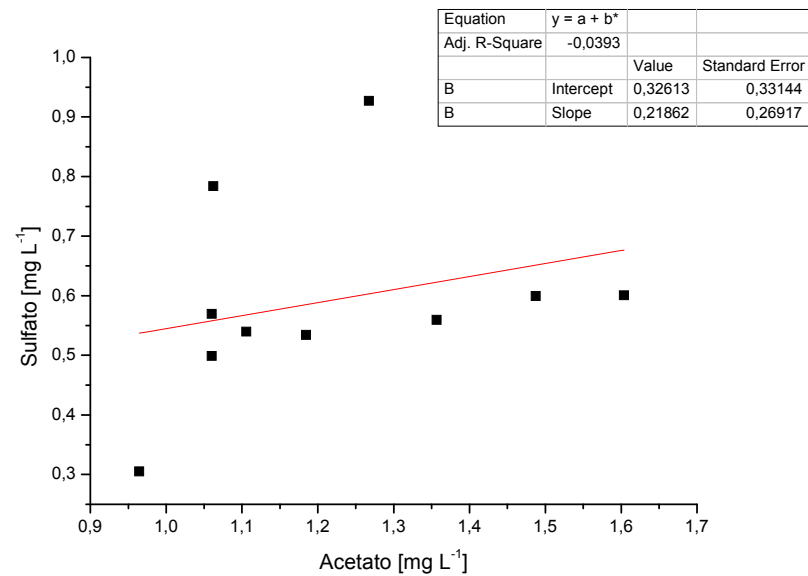


Figura 25: Diagrama de dispersão entre sulfato e acetato [mg L⁻¹]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

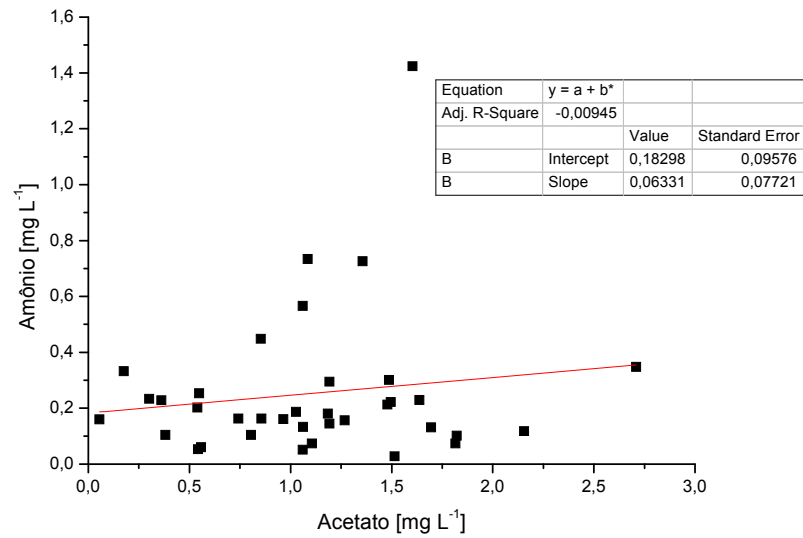


Figura 26: Diagrama de dispersão entre amônio e acetato [mg L^{-1}]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

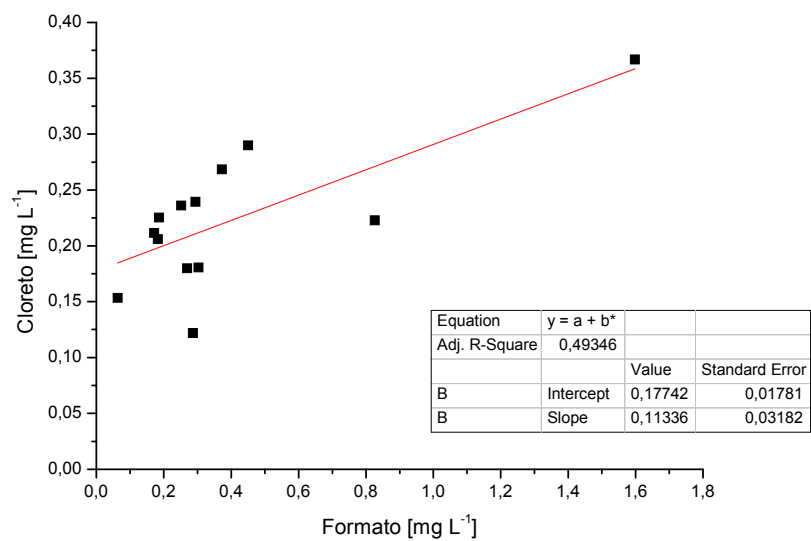


Figura 27: Diagrama de dispersão entre cloreto e formato [mg L^{-1}]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

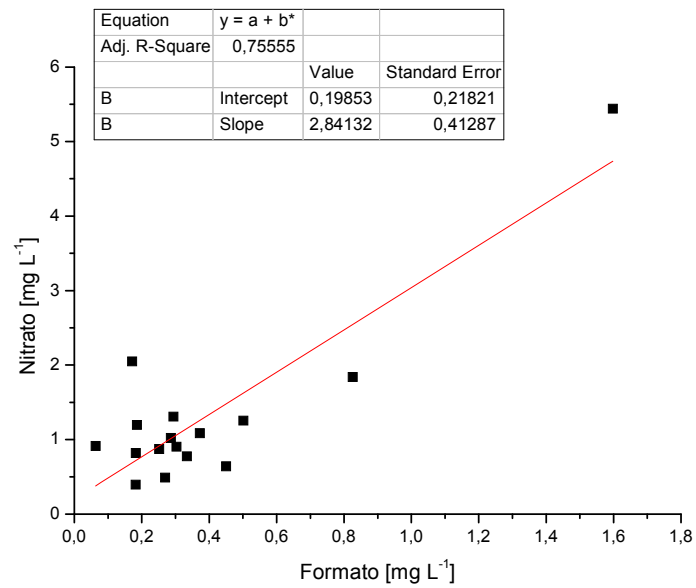


Figura 28: Diagrama de dispersão entre nitrato e formato [mg L⁻¹]. Fonte: Próprio Autor (2016).

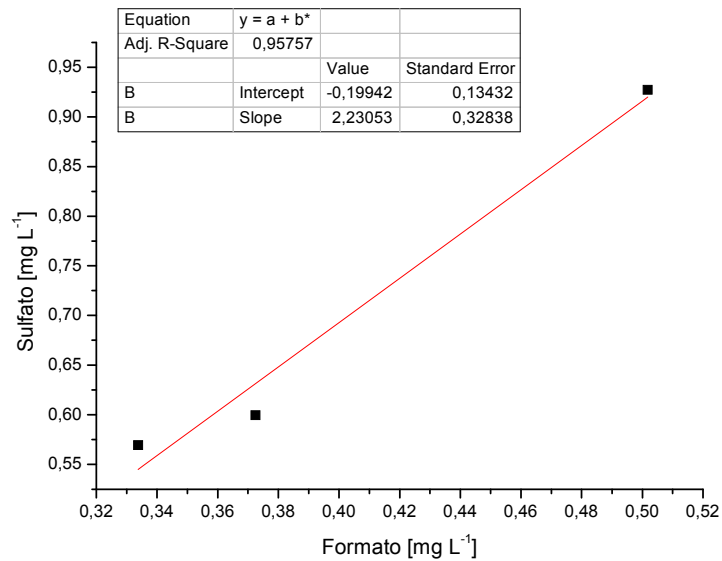


Figura 29: Diagrama de dispersão entre sulfato e formato [mg L⁻¹]. Fonte: Próprio Autor (2016).

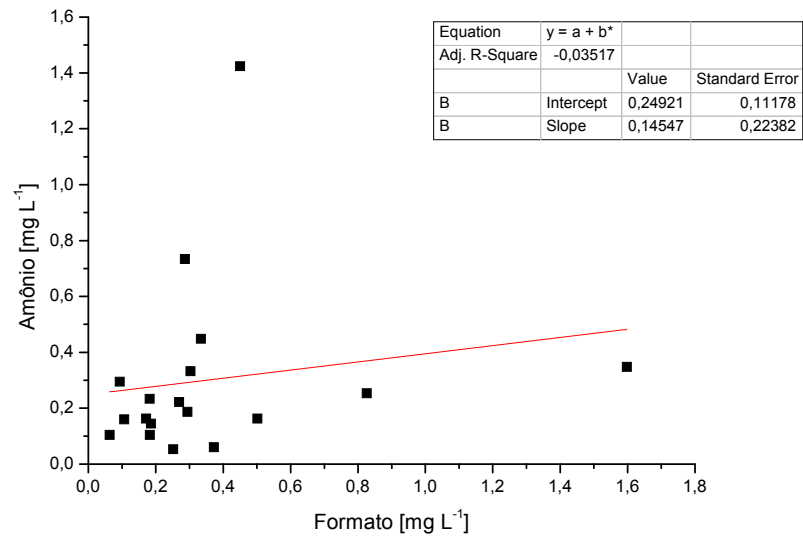


Figura 30: Diagrama de dispersão entre amônio e formato [mg L⁻¹]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

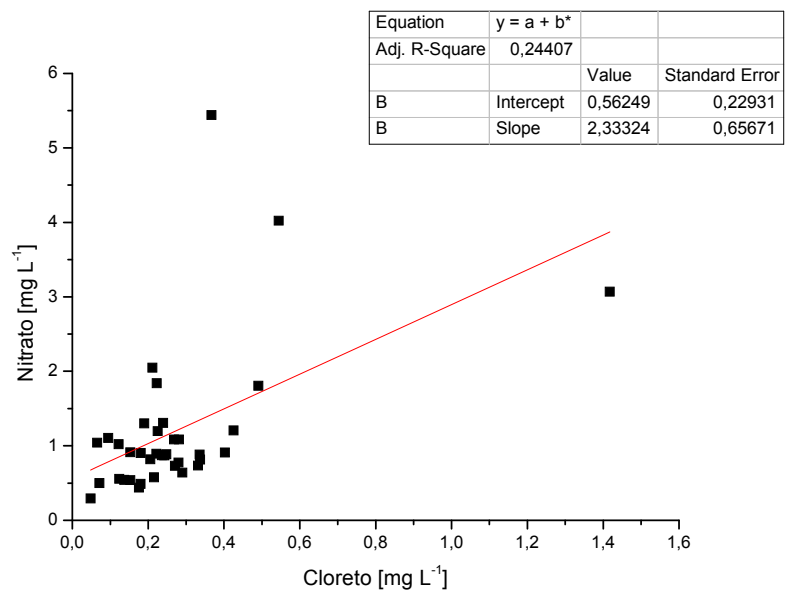


Figura 31: Diagrama de dispersão entre nitrato e cloreto [mg L⁻¹]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

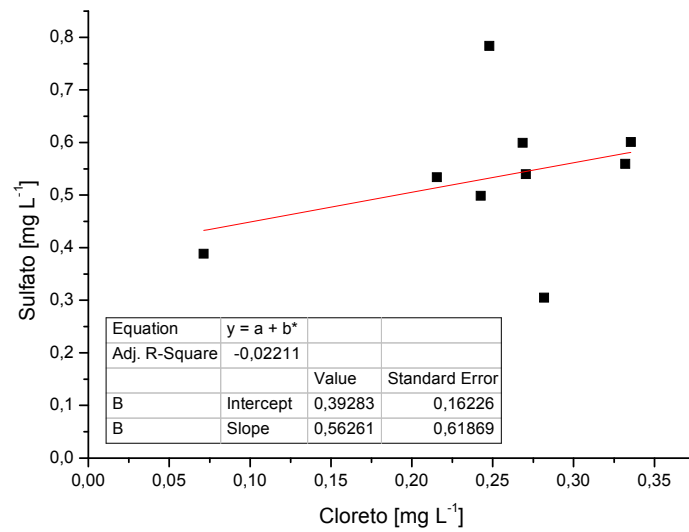


Figura 32: Diagrama de dispersão entre sulfato e cloreto [mg L^{-1}]. Fonte: Próprio Autor (2016).

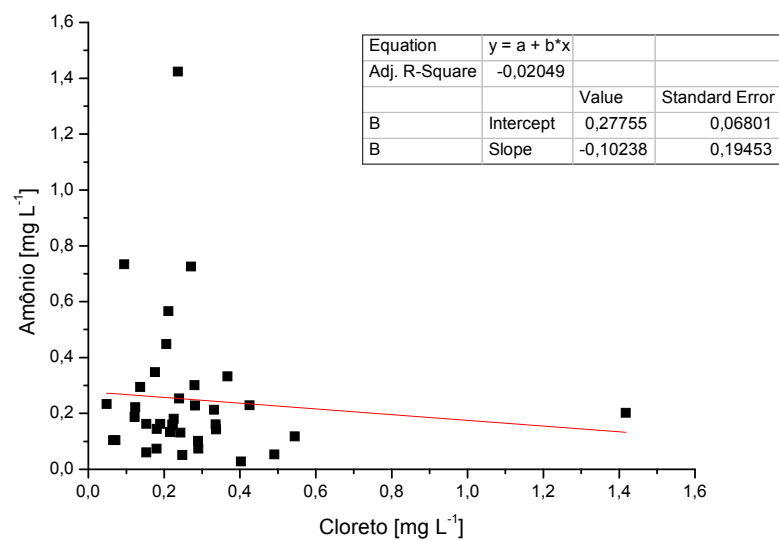


Figura 33: Diagrama de dispersão entre amônio e cloreto [mg L^{-1}]. Fonte: Próprio Autor (2016).

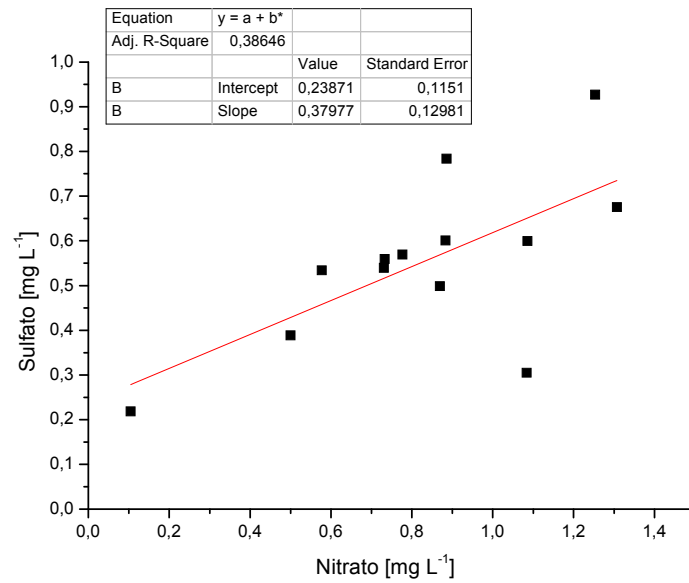


Figura 34: Diagrama de dispersão entre sulfato e nitrato [mg L^{-1}]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

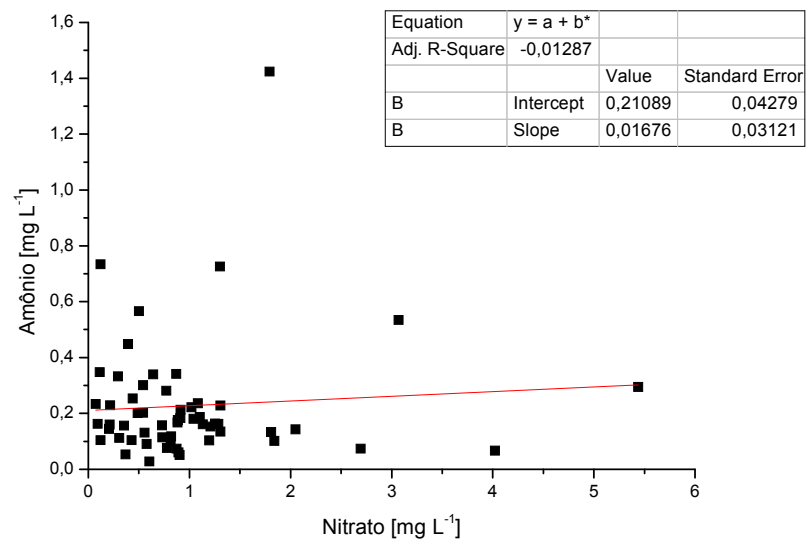


Figura 35: Diagrama de dispersão entre amônio e nitrato [mg L^{-1}]. **Fonte:** Próprio Autor (2016).

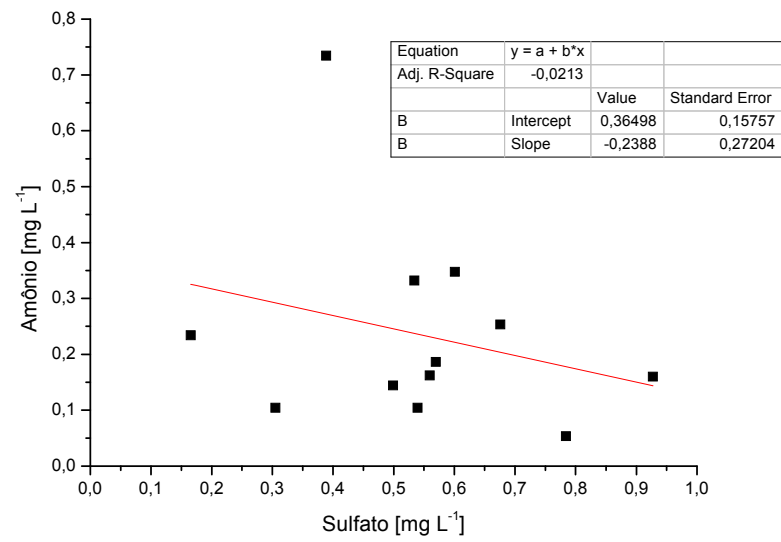


Figura 36: Diagrama de dispersão entre amônio e sulfato [mg L⁻¹]. Fonte: Próprio Autor (2016).

APÊNDICE B

Comparação de Incidência entre os íons - Perfil Temporal

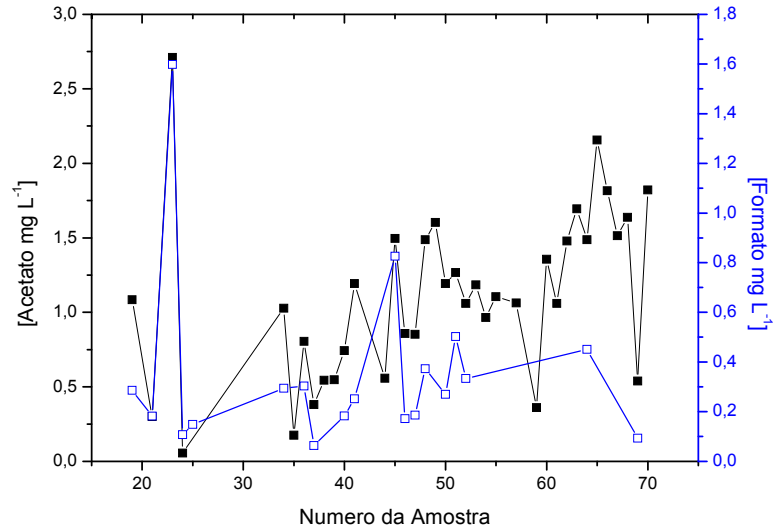


Figura 37: Comparação de incidência dos íons acetato e formato. (Fonte: o próprio autor, 2016). (OBS: sempre o íon do lado esquerdo é representado pelo símbolo preenchido e o íon a direita é representado pelo símbolo vazio).

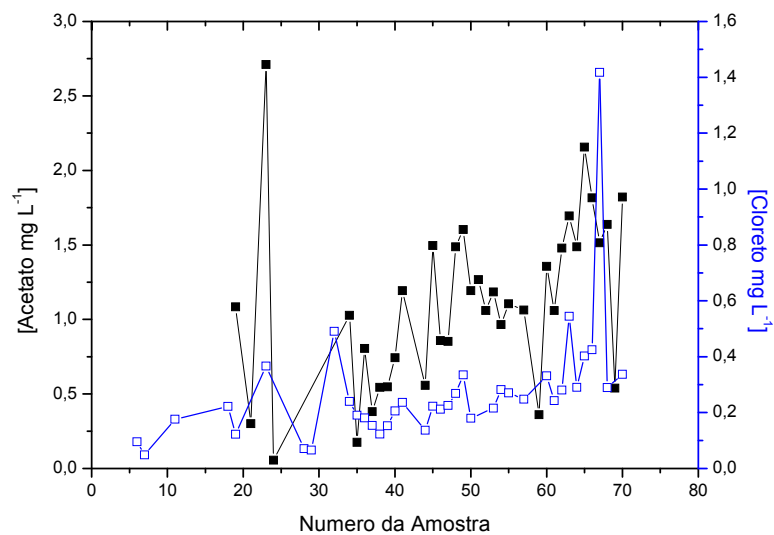


Figura 38: Comparação de incidência dos íons acetato e cloreto. (Fonte: o próprio autor, 2016).

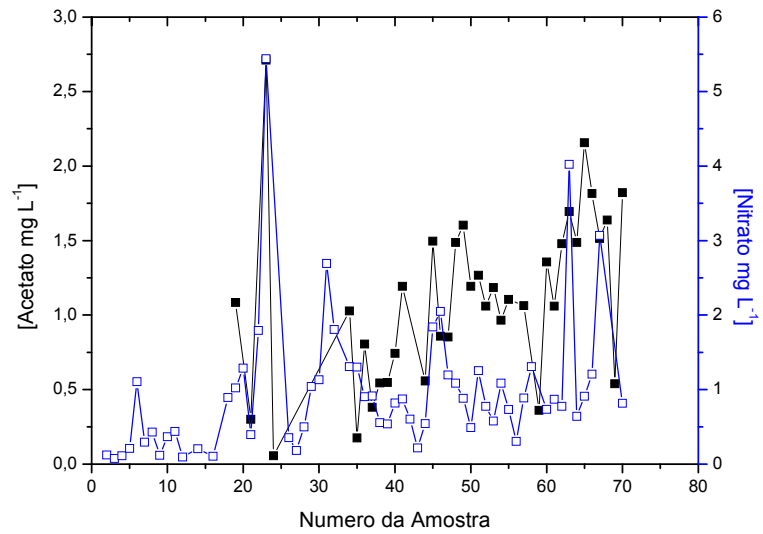


Figura 39: Comparação de incidência dos íons acetato e nitrato. (Fonte: o próprio autor, 2016).

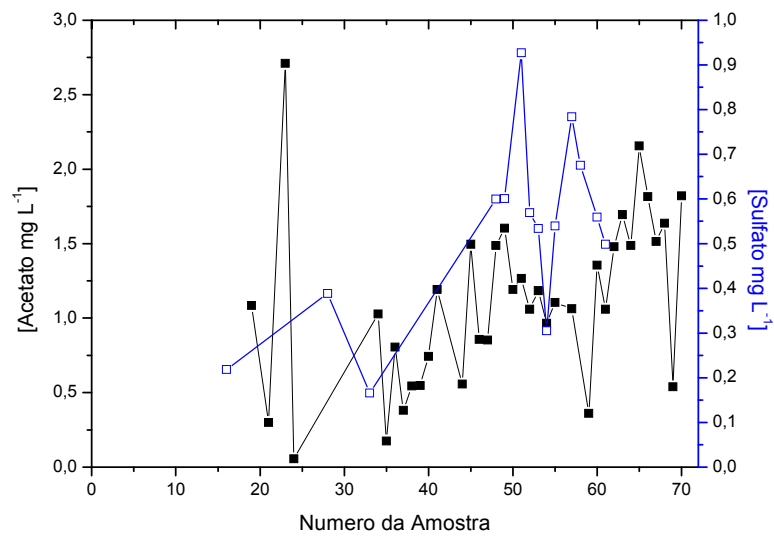


Figura 40: Comparação de incidência dos íons acetato e sulfato. (Fonte: o próprio autor, 2016).

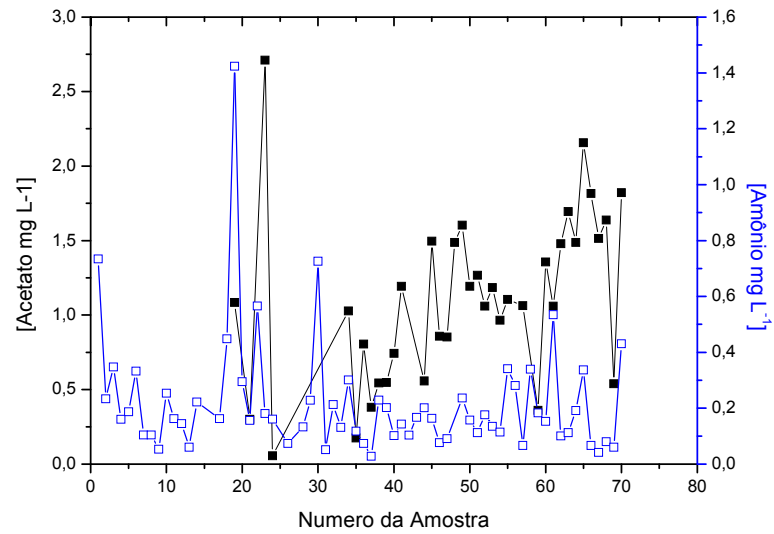


Figura 41: Comparação de incidência dos íons acetato e amônio. (Fonte: o próprio autor, 2016).

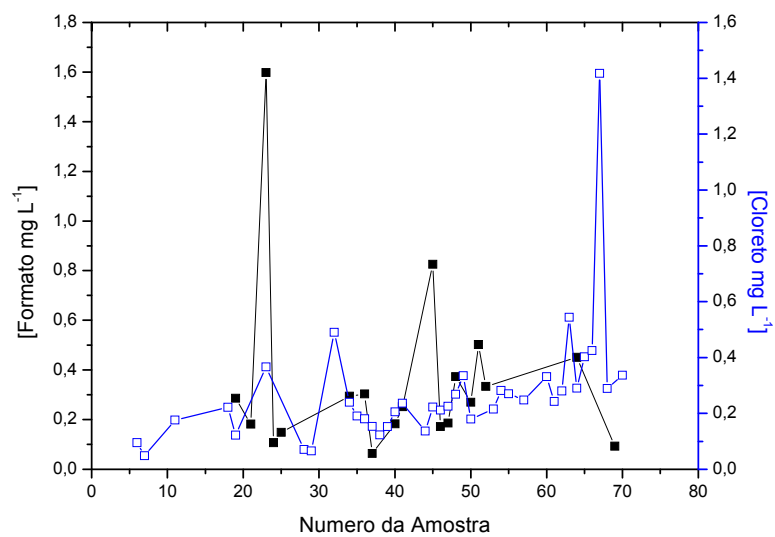


Figura 42: Comparação de incidência dos íons formato e cloreto. (Fonte: o próprio autor, 2016).

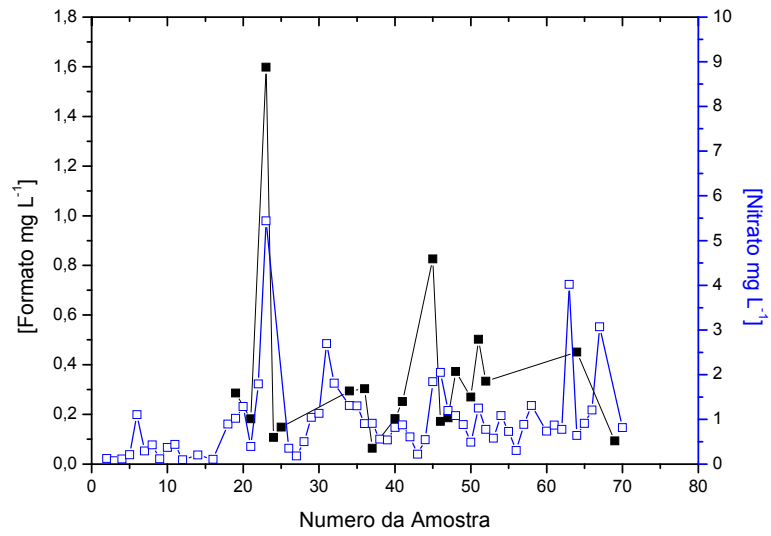


Figura 43: Comparação de incidência dos íons formato e nitrato. (Fonte: o próprio autor, 2016).

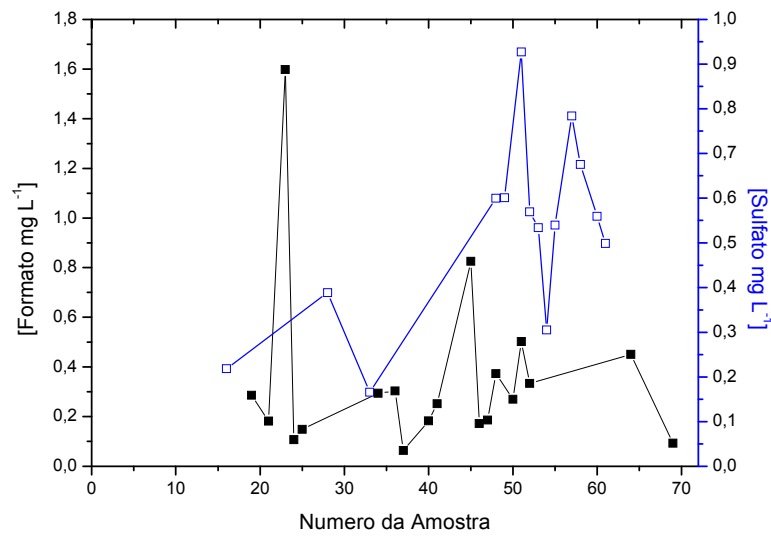


Figura 44: Comparação de incidência dos íons formato e sulfato. (Fonte: o próprio autor, 2016).

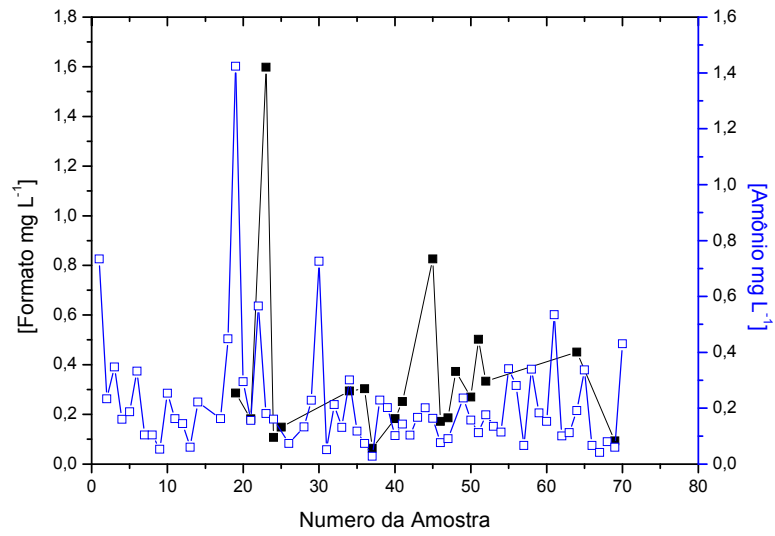


Figura 45: Comparação de incidência dos íons formato e amônio. (Fonte: o próprio autor, 2016).

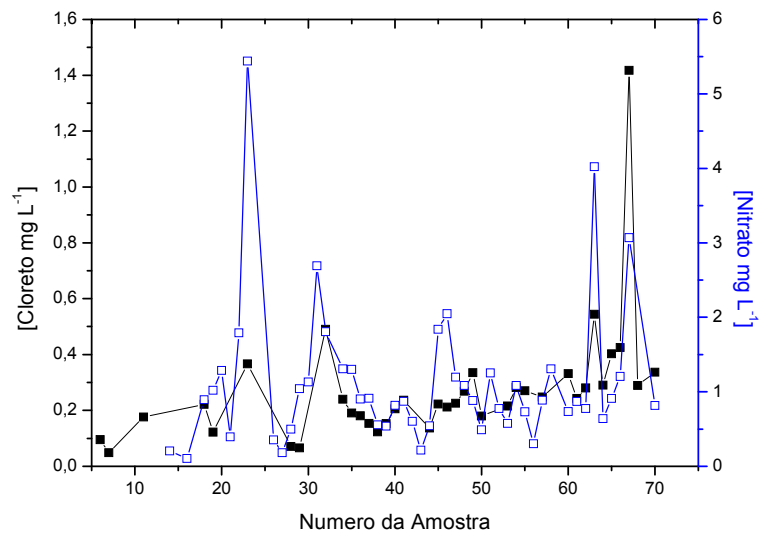


Figura 46: Comparação de incidência dos íons cloreto e nitrato. (Fonte: o próprio autor, 2016).

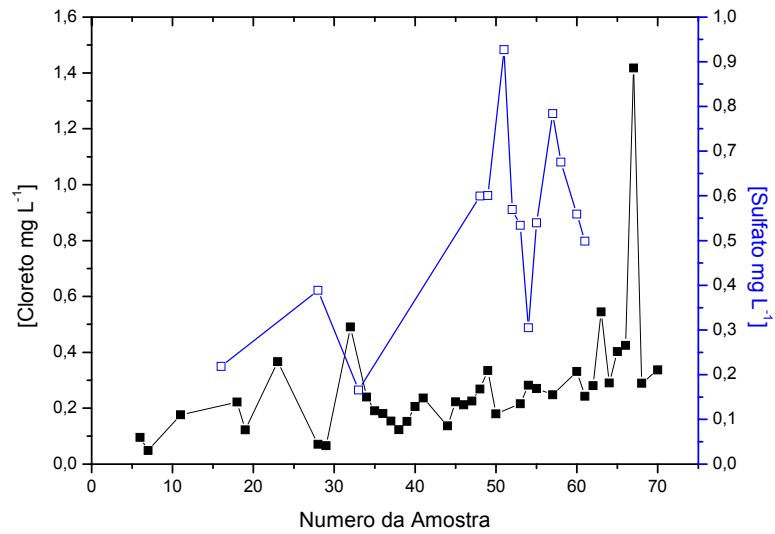


Figura 47: Comparação de incidência dos íons cloreto e sulfato. (Fonte: o próprio autor, 2016).

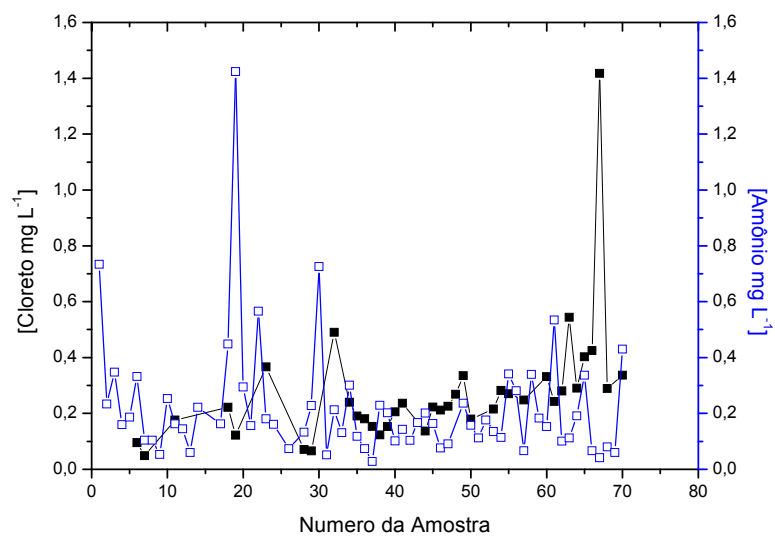


Figura 48: Comparação de incidência dos íons cloreto e amônio. (Fonte: o próprio autor, 2016).

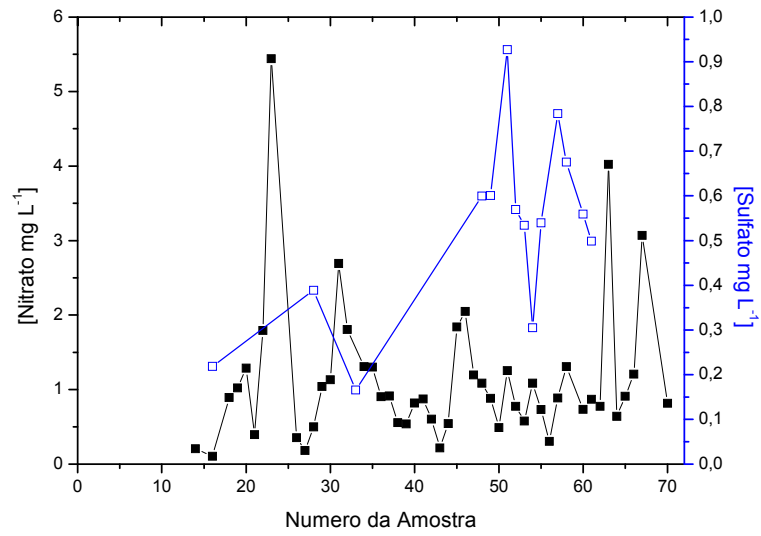


Figura 49: Comparação de incidência dos íons nitrato e sulfato. (Fonte: o próprio autor, 2016).

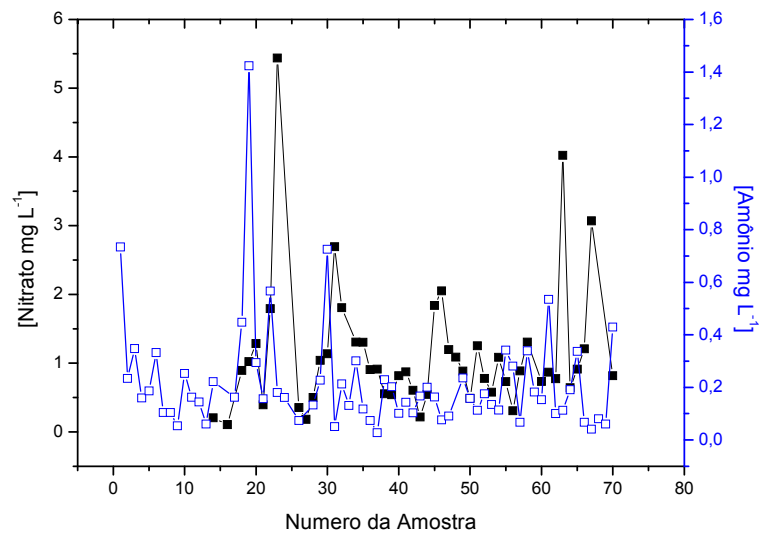


Figura 50: Comparação de incidência dos íons nitrato e amônio. (Fonte: o próprio autor, 2016).

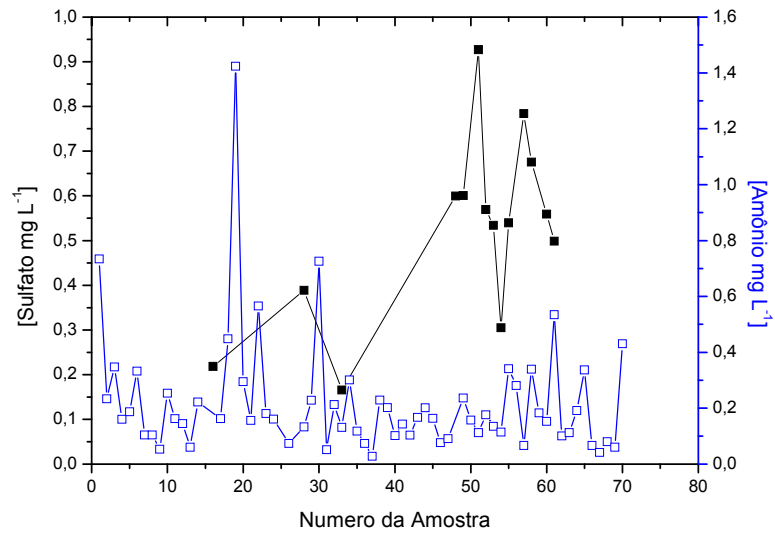
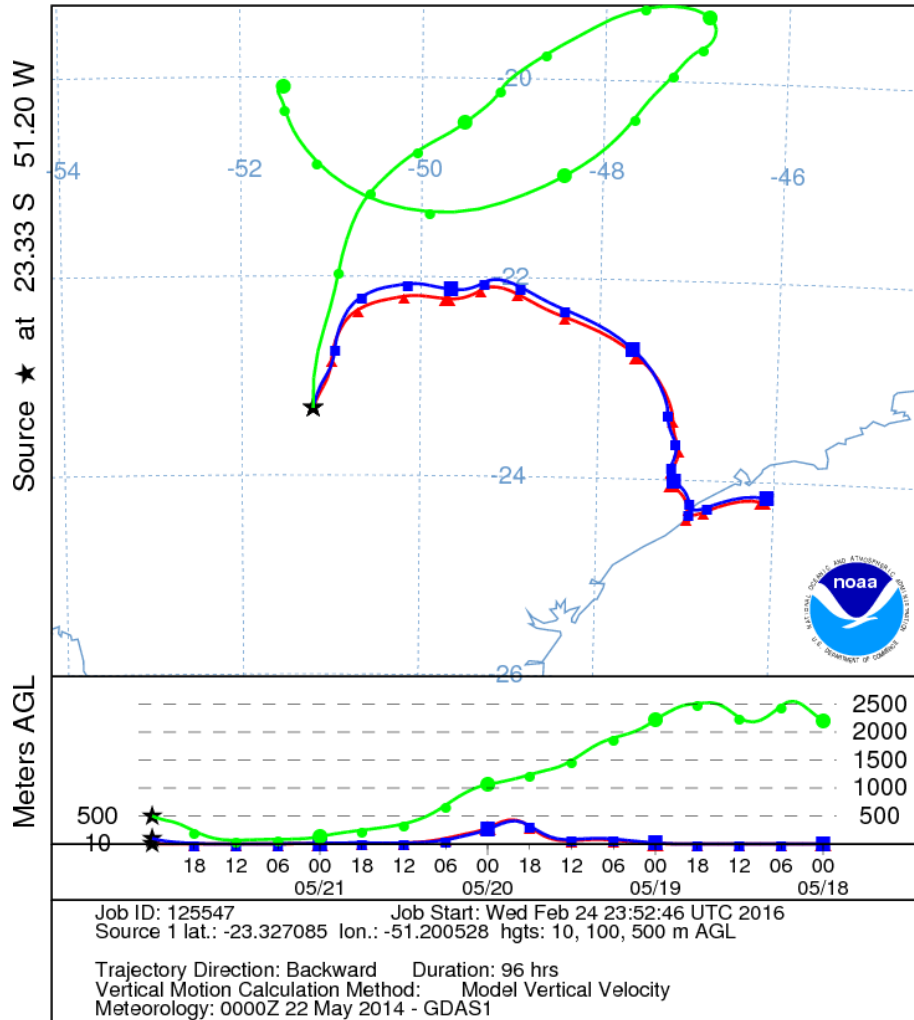


Figura 51: Comparação de incidência dos íons sulfato e amônio. (Fonte: o próprio autor, 2016).

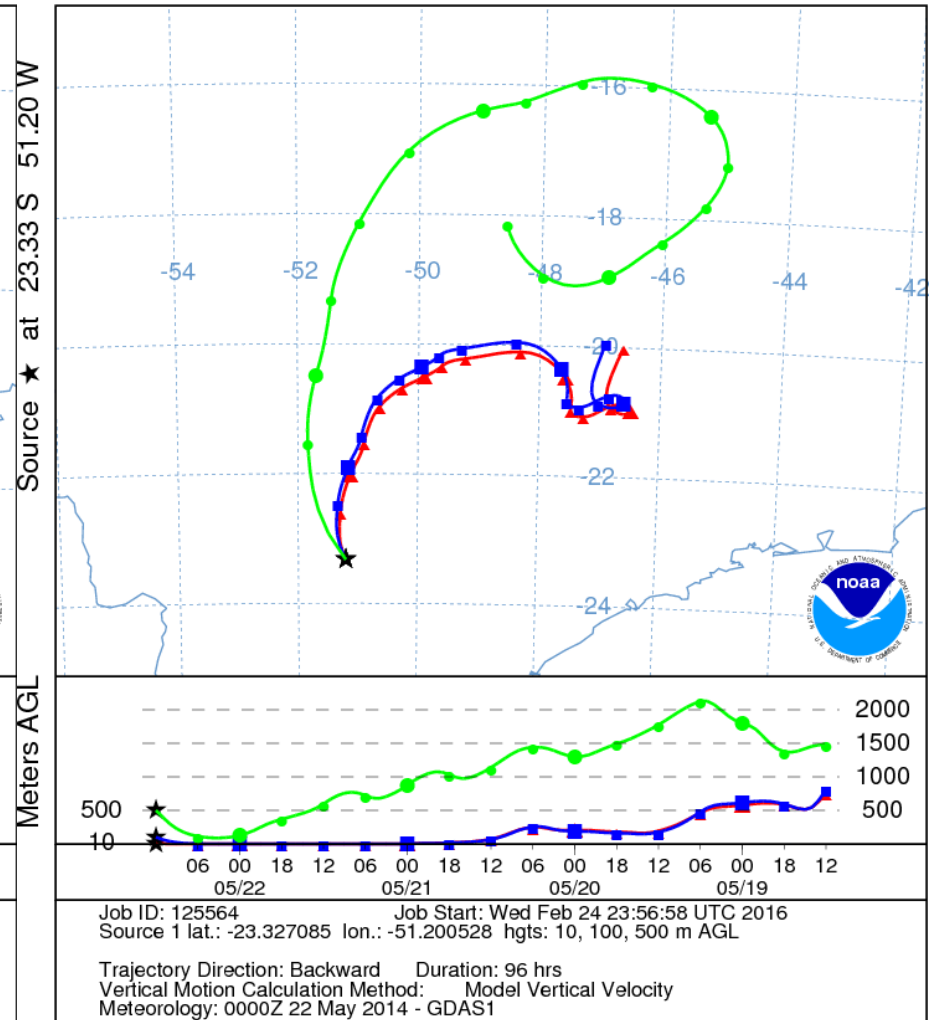
APÊNDICE C
Análise de Trajetória das Massas de Ar

Amostra 1 – 22/05/2014

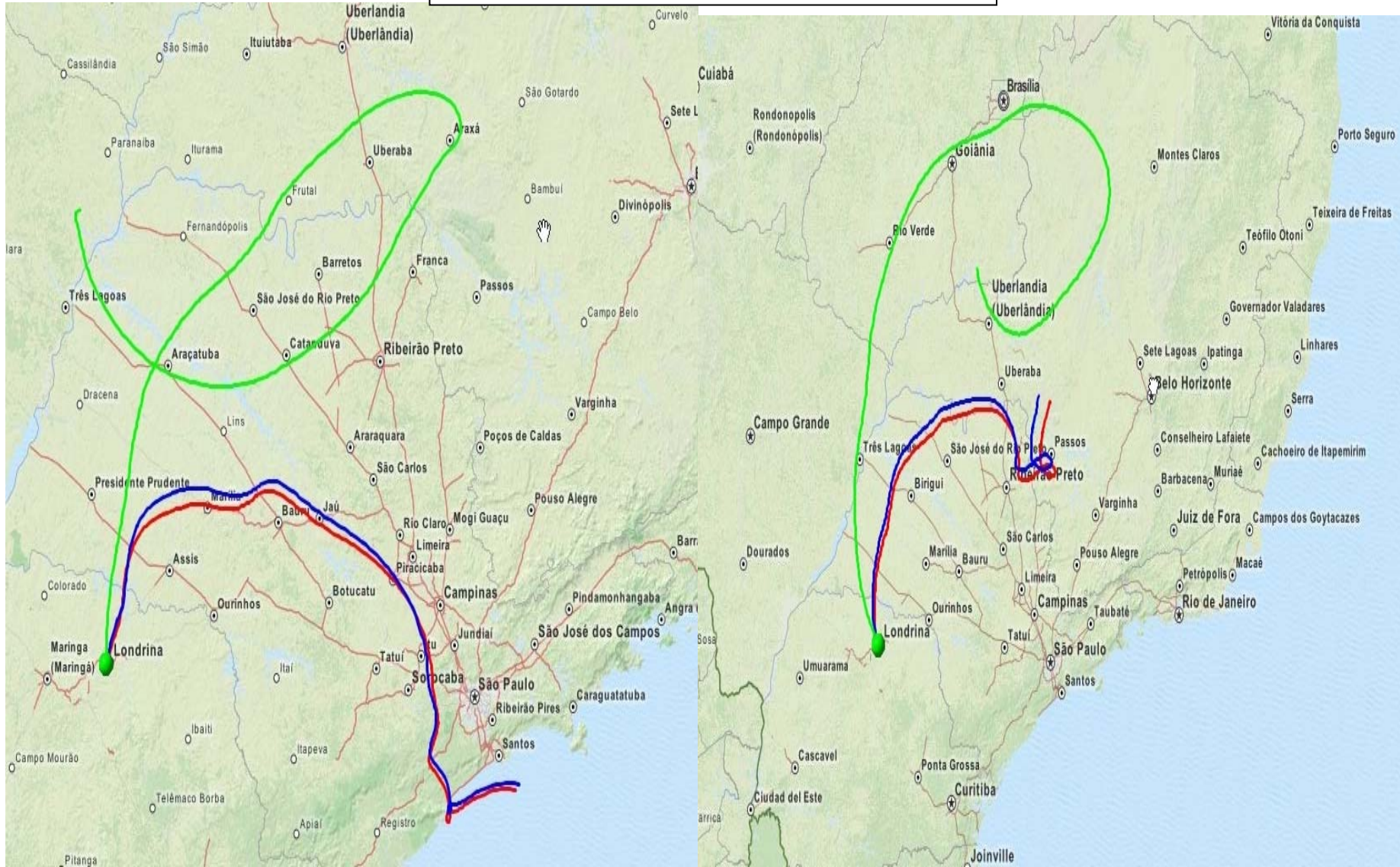
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0000 UTC 22 May 14
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 22 May 14
GDAS Meteorological Data



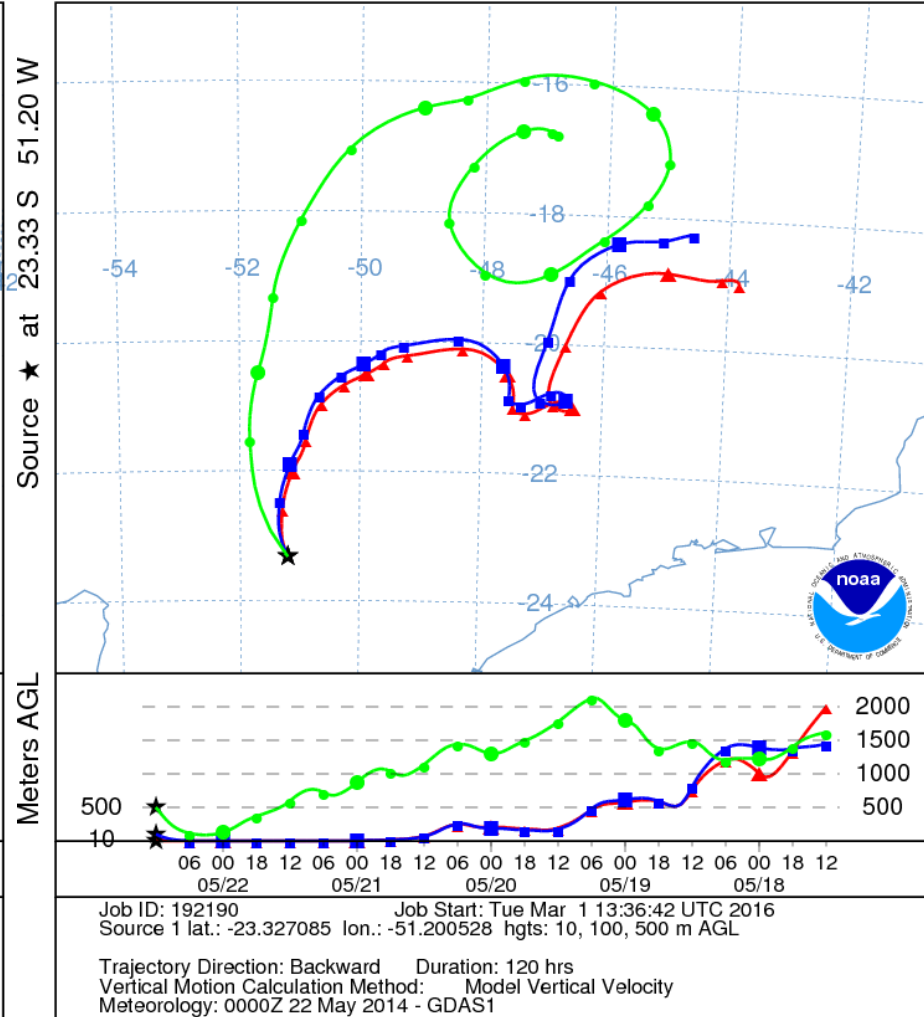
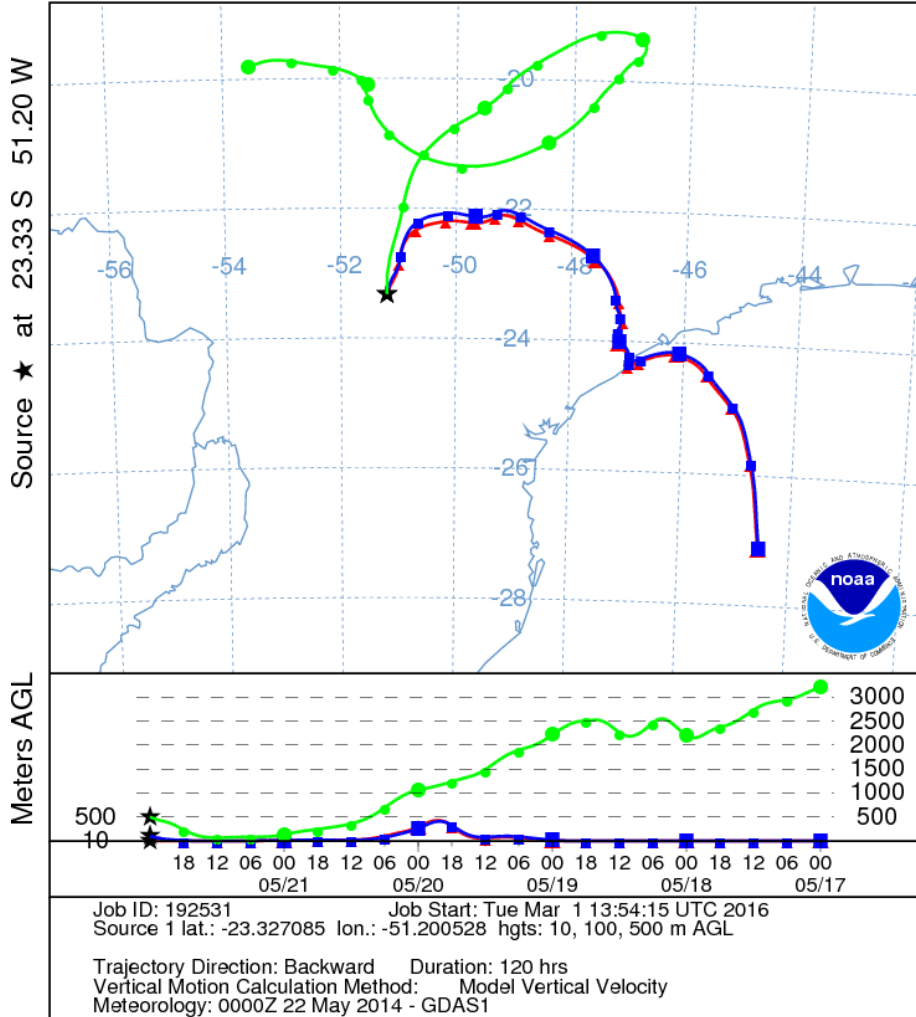
Amostra 1 – 22/05/2014



Amostra 1 - 22/05/2014

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0000 UTC 22 May 14
GDAS Meteorological Data

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 22 May 14
GDAS Meteorological Data



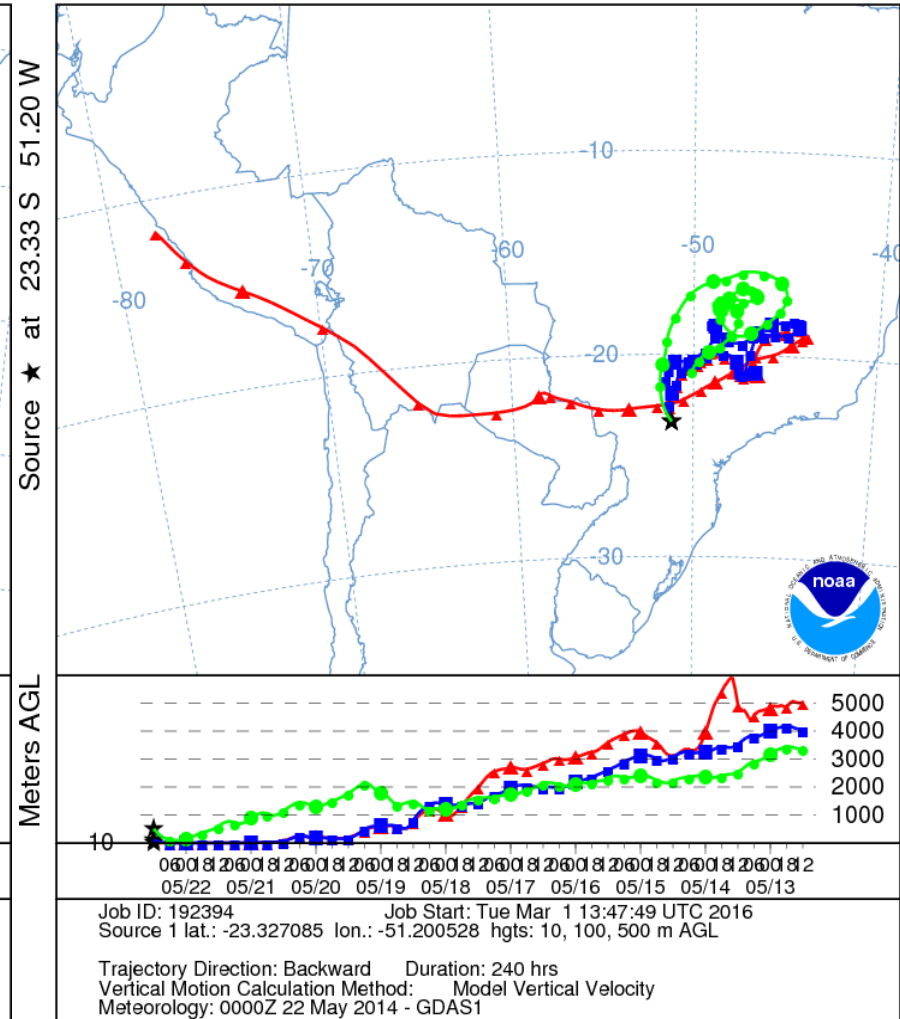
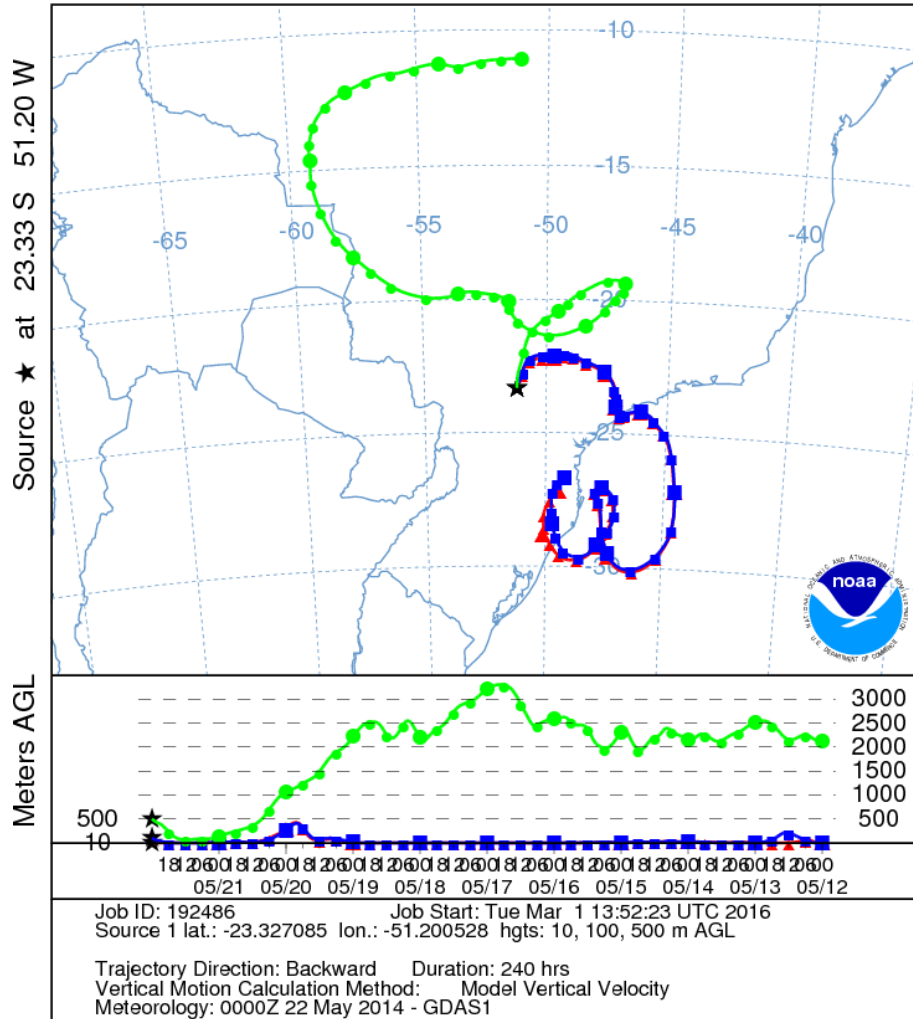
Amostra 1 – 22/05/2014



Amostra 1 – 22/05/2014

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0000 UTC 22 May 14
GDAS Meteorological Data

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 22 May 14
GDAS Meteorological Data



Amostra 1 – 22/05/2014

