



Andréa Teixeira de Figueiredo Cintra

**Entradas atmosféricas de nutrientes e poluentes em um
ecossistema florestal urbano, Maciço da Pedra Branca - RJ**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadora: Carmem Lúcia Porto da Silveira

Co-Orientador: Rogério Ribeiro de Oliveira

Rio de Janeiro, agosto de 2004



Andréa Teixeira de Figueiredo Cintra

**Entradas atmosféricas de nutrientes e poluentes em um
ecossistema florestal urbano, Maciço da Pedra Branca - RJ**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Carmem Lúcia Porto da Silveira

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Rogério Ribeiro de Oliveira

Co-Orientador

Departamento de Geografia - PUC-Rio

Prof. Norbert Miekeley

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Evelton Alves Casartelli

Departamento de Química - UFRRJ

Prof. Ivo Lewin Kuchler

Departamento de Química Analítica - UFF

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de agosto de 2004

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Andréa Teixeira de Figueiredo Cintra

Graduou-se em Química (bacharelado e licenciatura) pela UFRRJ. Técnica em Química pela ETFQ.

Ficha Catalográfica

Cintra, Andréa Teixeira de Figueiredo

Entradas atmosféricas de nutrientes e poluentes em um ecossistema florestal urbano, Maciço da Pedra Branca - RJ / Andréa Teixeira de Figueiredo Cintra; orientadora: Carmem Lúcia Porto da Silveira; co-orientador: Rogério Ribeiro de Oliveira – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

133 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Precipitação atmosférica. 3. Floresta urbana. 4. Elementos-traço. 5. Cromatografia de íons. 6. ICPMS. 7. ICPOES. I. Porto da Silveira, Carmem Lúcia. II. Oliveira, Rogério Ribeiro de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Ao nosso **Mestre** maior, pela boa disposição sempre, pelo aprendizado pessoal,
intelectual e espiritual.

Aos meus pais queridos, pela presença e participação em todo o momento.

Ao meu querido irmão Alan

Aos queridos Reynan , Gabriel e a família de Brasópolis

Ao querido Rogério, meu companheiro de sempre, pela ajuda irrestrita e
compreensão.

Agradecimentos

Aos meus amigos e familiares pela ajuda recebida.

Aos Professores Dra. Carmem Lúcia Porto da Silveira do Depto de Química e Dr. Rogério Ribeiro de Oliveira do Departamento de Geografia, ambos da PUC-Rio, pela orientação com o trabalho de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Norbert Miekeley pela colaboração nos trabalhos envolvendo a técnica de ICPMS.

Ao Prof. Dr. Evelton Casartelli pelo apoio constante recebido.

Aos professores do Departamento de Química pela contribuição na minha formação profissional.

Aos colegas do Departamento de Geografia, Elisângela da Silva e Pedro Capella, pela ajuda em trabalhos de campo, sem a qual esse trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos colegas de laboratório, Álvaro Jorge Pereira e Ana Cristina, pelo fundamental apoio nas análises por ICPMS, e ao Maurício de Oliveira Dupin, nas análises por ICPOES.

Aos colegas, Norberto Justino de Lemos, Irael, Adriana dos Santos Silva e Taís Mansur pelo apoio geral no laboratório.

À secretária executiva, Fátima Almeida do nosso Departamento, sobretudo, pela dedicação profissional.

Aos colegas de grupo de trabalho, Tácito, Roberta, Flávia, Fernando e Heloísa pela convivência amigável .

À CAPES pela concessão de uma bolsa de mestrado.

Resumo

Cintra, Andréa Teixeira de Figueiredo. **Entradas atmosféricas de nutrientes e poluentes em um ecossistema florestal urbano, Maciço da Pedra Branca - RJ.** Departamento Química, 2004. 116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A ciclagem de nutrientes em ecossistemas florestais constitui um processo de troca dinâmica entre os componentes bióticos e abióticos. A precipitação pluviométrica é uma vertente do processo de ciclagem, representando uma importante fonte de entrada de nutrientes e de eventuais poluentes em ecossistemas localizados próximo a fontes poluidoras. O perfil de ciclagem e alocação de nutrientes de uma região influenciam a fisiologia, biologia de plantas e animais em florestas, além de auxiliar no entendimento de processos sucessionais. O presente estudo foi feito em área de Mata Atlântica na zona oeste do Rio de Janeiro. Os aportes atmosféricos de nutrientes e poluentes foram determinados pela análise da composição química da água da chuva incidente sobre a floresta e da que atravessou o dossel, coletadas por meio de pluviômetros espalhados aleatoriamente. Para as determinações químicas as técnicas empregadas foram espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICPMS). Para as análises de ânions empregou-se a técnica de cromatografia de íons com detecção condutimétrica após supressão química. A precipitação pluviométrica no período de estudo (de 21/11/02 a 7/11/03) foi de 1708 mm, sendo o valor médio de interceptação pelas copas das árvores de 28%. Quanto ao aporte de nutrientes, as maiores massas foram de K e Ca, com respectivamente 10,3 e 4,8 kg/ha/ano. Quanto ao aporte de metais, as maiores entradas foram de Zn (375 g/ha/ano) e Mn (46,2 g/ha/ano). Fatores de enriquecimento de até 18 foram encontrados. Atribui-se a presença de metais traço na precipitação total e na interna à proximidade da área de estudos em relação à metrópole do Rio de Janeiro.

Palavras-chave

Precipitação atmosférica; interceptação; CI; ICPMS; ICPOES; elementos traço.

Abstract

Cintra, Andréa Teixeira de Figueiredo. **Atmospheric inputs of nutrients and pollutants into urban forest ecosystem, Maciço da Pedra Branca - RJ.** Rio de Janeiro, 2004. 116p. Msc Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica Rio de Janeiro.

The cycling of nutrients in forest ecosystems is a dynamic exchange process between biotic and abiotic components. Pluviometric precipitation is one of the processes which affect cycling, representing one important source for the input of nutrients and potential pollutants in ecosystems situated close to polluting sources. The cycling profile and the availability of nutrients in a forest region influence the physiology, the biology of plants and help to understand seasonal processes. The present study was performed in a region of the Atlantic Forrest (Mata Atlântica) in the west zone of Rio de Janeiro. The atmospheric inputs of nutrients and pollutants were measured by the analysis of rainwater, incident to the forest and that fraction penetrating the dossel. Water samples were collected by means of randomly distributed pluviometers. Elemental determinations were performed by optical emission spectrometry (OES) and by mass spectrometry (MS), both using inductively coupled plasma (ICP) as excitation/ionization source. Determination of anions was made by ion chromatography with conductimetric detection after chemical suppression. Pluviometric precipitation, during the time period studied from 11/21/02 to 11/07/03, was in an average 1708 mm, being the mean value intercepted by the canopy about 14%. Considering the input of nutrients, the largest contributions are from K and Ca with 10.3 and 4.8 kg/ha/year, respectively. As regard to minor nutrients, Zn (375 g/ha/ano) and Mn (46.2 g/ha/ano) gave the major inputs. Calculated enrichment factors (EF) varied strongly from one element to the other. High values ($EF > 100$) were observed for some heavy metals (p.ex. Cd, Sb, Hg), indicating the proximity of polluting sources, as could be expected from the close vicinity of the studied area to the main city of do Rio de Janeiro.

Keywords

Atmospheric precipitation; urban forest; trace elements; ion chromatography; ICPMS; ICPOES.

Sumário

1 Introdução e objetivos	14
2 Revisão bibliográfica	18
2.1. A circulação de nutrientes em ecossistemas florestais	18
3 Técnicas analíticas empregadas	25
3.1. ICPOES	25
3.2. ICPMS	27
4 Materiais e métodos	32
4.1. Região de amostragem: Maciço da Pedra Branca	32
4.2. Amostragem	34
4.3. Análise de água de chuva por ICPOES	36
4.4. Análise de água de chuva por ICPMS	38
4.5. Análise de ânions em água de chuva por cromatografia de íons	40
5 Resultados e discussões	44
5.1. Análise da composição química das amostras de água de chuva por ICPOES.	44
5.2. Análise de ânions por cromatografia íons	47
5.3. Análise da composição química das amostras de água de chuva por ICPMS.	52
5.4. Entradas atmosféricas de nutrientes e metais – traço.	54
5.5. Balanço Iônico	60
5.6. Fatores de enriquecimento	63
6 Conclusões	69
7 Referências bibliográficas	70

Anexol	77
Anexoll	83
Anexolll	88

Lista de figuras

Figura 1- Representação esquemática do ciclo da água em um ecossistema florestal. Adaptada de <i>Dahlgren e Turner</i> , 2004.	18
Figura 2- Representação esquemática das fontes atmosféricas de nutrientes e poluentes.	20
Figura 3- Representação dos processos relacionados à disponibilidade de nutrientes na solução do solo. Adaptada de <i>Dahlgren e Turner</i> , 2004.	23
Figura 4- Fotografia mostrando vista panorâmica do Maciço da Pedra Branca	32
Figura 5- Localização da área de estudos no Maciço da Pedra Branca e no município do Rio de Janeiro.	32
Figura 6- Fotografia mostrando um ponto de coleta das amostras de água de chuva incidente sobre área aberta.	33
Figura 7- Fotografia mostrando um ponto de coleta das amostras de água de chuva que atravessam o dossel (área fechada).	34
Figura 8- Fotografia do instrumento Optima 4300 DV (Perkin – Elmer) da Puc-Rio.	36
Figura 9- Diagrama esquemático do sistema ótico do Optima 4300 DV, Perkin -Elmer.	36
Figura 10- Fotografia do instrumento Perkin – Elmer Sciex, Elan 6000.	37
Figura 11- Diagrama de blocos do aparelho Elan 6000 , Perkin – Elmer Sciex	37
Figura 12- Fotografia do cromatógrafo de íons , Metrohm, da PUC-Rio.	41
Figura 13- Curva analítica obtida para determinação de cálcio por ICPOES.	42
Figura 14- Curva analítica obtida para determinação de potássio por ICPOES.	42
Figura 15- Curva analítica obtida para determinação de magnésio por ICPOES.	43
Figura 16- Curva analítica obtida para determinação de sódio por ICPOES.	43

Figura 17- Curva analítica obtida para determinação de fósforo por ICPOES.	43
Figura 18- Curvas analíticas típicas obtidas para a análise de ânions comuns em água de chuva por cromatografia de íons.	46
Figura 19- Repetitividade em tempo de retenção para 11 injeções consecutivas de uma solução sintética contendo os ânions de interesse. Ordem de eluição: fluoreto, cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato. A concentração foi de 2 mg mL^{-1} para todos ânions. Esta superposição de 11 cromatogramas foi gerada pelo software IC Net 2.1, responsável pela aquisição e tratamento dos dados no cromatógrafo de íons utilizado.	49
Figura 20- Cromatograma de uma amostra de água de chuva (A20a) submetida a análise de ânions pela metodologia otimizada.	49
Figura 21- Perfil de distribuição de chuvas durante o período de estudo – dezembro de 2002 a novembro de 2003. Não foi registrado ocorrência de chuvas no mês de fevereiro.	53
Figura 22- Monitoramento do pH das amostras de água de chuva , analisadas neste trabalho. Os valores de pH são relativos aos valores médios mensais em cada área de coleta.	54
Figura 23- Entradas atmosféricas anuais de elementos - traço pela precipitação externa e pela precipitação interna.	56
Figura 24- Entradas médias mensais de cádmio pela precipitação interna e externa.	57
Figura 25- Entradas atmosféricas anuais para os elementos Mg, K, Ca, P e Na pela precipitação externa e pelo lixiviamento do dossel, no ecossistema investigado.	57
Figura 26- Contribuição em massa para os elementos catiônicos determinados por ICPOES (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}).	59
Figura 27- Contribuição em massa em termos dos principais ânions constituintes das amostras de água de chuva analisadas.	60
Figura 28- Relação entre Σ ânions e Σ cátions calculadas para as amostras de água de chuva.	61
Figura 29- Fatores de enriquecimento (com relação a crosta) para os elementos determinados na água da chuva.	64

Lista de tabelas

Tabela1- Parâmetros de medição do instrumento ajustados para as determinações	35
Tabela2- Parâmetros de operação/medição utilizados em ICPMS	38
Tabela 3- Parâmetros otimizados para o sistema cromatográfico utilizado	39
Tabela 4- Ânions analisados e respectivos tempos de retenção	40
Tabela 5- Apresentação de alguns parâmetros de desempenho analítico obtidos na análise de água de chuva e comparação dos limites de detecção com outro modo de observação (radial) e com outro instrumento de ICPOES.	45
Tabela 6- Coeficientes de correlação (linearidade) em função do procedimento de calibração adotado	48
Tabela 7- Repetitividades em tempo de retenção e área de pico para a metodologia otimizada. Todos os ânions em concentração de 2 mg L ⁻¹	49
Tabela 8- Limites de detecção e inclinações das curvas analíticas obtidas para a determinação de ânions	49
Tabela 9- Estatística descritiva relativa a determinação de ânions em água de chuva. O número total de amostras coletadas e analisadas durante o estudo foi 239	50
Tabela 10- Limites de detecção (µg L ⁻¹) e sensibilidades alcançados para determinação de elementos - traço por ICPMS em amostras de chuva	52
Tabela 11- Concentrações de elemento - traço em água de chuva em µg L ⁻¹	59
Tabela 12- Coeficientes de correlação entre parâmetros de medidas de água de chuva	63