

## 4

### Materiais e métodos

#### 4.1.

#### Região de amostragem: Maciço da Pedra Branca

Estendendo-se nos entornos de dois maciços litorâneos - Pedra Branca e Tijuca - a cidade do Rio de Janeiro apresenta especificidades ditadas justamente por esta vizinhança. A interação destes dois sistemas de natureza tão opostos - a cidade e a montanha - leva ao estabelecimento de uma rede de trocas entre ambos, que colabora para a construção de uma realidade geocológica ímpar. Como um claro produto destas trocas entre os dois sistemas, temos o fato de que a vegetação destes maciços apresenta características que a situa em plano distinto em relação a formações congêneres de Mata Atlântica.

Dada a extensão do Maciço da Pedra Branca, torna-se necessária, para a execução do presente projeto, a delimitação de uma área de trabalho. Optou-se assim por se concentrar esforços na Floresta do Camorim. Muito possivelmente, dentre as matas que compõem o maciço, esta floresta é a que apresenta maior diversidade, o que pode ser atribuído ao seu estado de conservação, gradiente altitudinal e à proximidade do litoral.

As matas que revestem o grande anfiteatro montanhoso do Camorim fazem parte da Floresta Ombrófila Densa Submontana (Velloso *et al.*, 1991) e, em termos legais, encontram-se protegidas pela criação, em 1974, do Parque Estadual da Pedra Branca, onde se localiza o Pico da Pedra Branca, com 1024 m, ponto culminante do município do Rio de Janeiro. Em seu interior encontram-se a Serra do Nogueira e Pedra da Rosilha com 648 e 480 m respectivamente. A represa do Camorim, um lago artificial construído na década de 30, é um dos pontos de destaque e está situada a 436 m.s.m., sendo a área de sua bacia de cerca de 350 ha.

A geologia da região é caracterizada nas partes mais baixas pela presença de ampla faixa de gnisso melanocrático, enquanto que nas mais elevadas por granitos de diversos tipos. O substrato rochoso é superficial e os afloramentos são relativamente comuns. A altura pluviométrica da região é de 1187 mm, ocorrendo deficiência hídrica episódica nos meses de julho a outubro. O tipo climático é sub-úmido, com pouco ou nenhum déficit de água, megatérmico, com calor uniformemente distribuído por todo o ano. A baixada de Jacarepaguá, segundo a classificação de Köppen, acha-se incluída no tipo Af, ou seja, clima tropical quente e úmido sem estação seca, com 60 mm de chuvas no mês mais seco, no caso, agosto (Oliveira *et al.*, 1980).

As informações sobre a história ambiental desta área podem ser obtidas na obra clássica *O Sertão Carioca*, de Magalhães Corrêa (1930) e nos estudos de Nogueira (1956) e de Galvão (1957). Ainda que atualmente a sua exploração econômica seja praticamente limitada à exploração de bananais, as roças de subsistência tiveram grande importância até a década de 60. Com a urbanização crescente do Rio de Janeiro e com implantação do Parque Estadual da Pedra Branca na década seguinte, estas foram praticamente extintas na vertente sul do Maciço e, com o tempo, a sucessão ecológica promoveu a cicatrização das clareiras. A resultante ambiental deste histórico de ocupação por agricultura de subsistência é a multiplicidade de antigas roças abandonadas em diferentes tempos no maciço, que parece ser a principal responsável pela fragmentação estrutural da paisagem florestada. A este processo de incremento e recomposição do tecido florestal, interpõem-se os incêndios florestais que, como visto, destrói periodicamente faixas consideráveis da Mata Atlântica.

O maciço da Pedra Branca vive atualmente um franco processo de desenvolvimento das atividades urbanas em seu entorno e de expansão da degradação no ecossistema florestal, através do crescimento da malha urbana, as cunhas de desmatamento que adentram suas bordas florestais e a expansão das atividades agrícolas em suas encostas, imprimem hoje na paisagem as modificações do arranjo espacial de seus elementos e definem, assim, sua nova dinâmica geocológica.



Figura 4- Fotografia mostrando vista panorâmica do Maciço da Pedra Branca

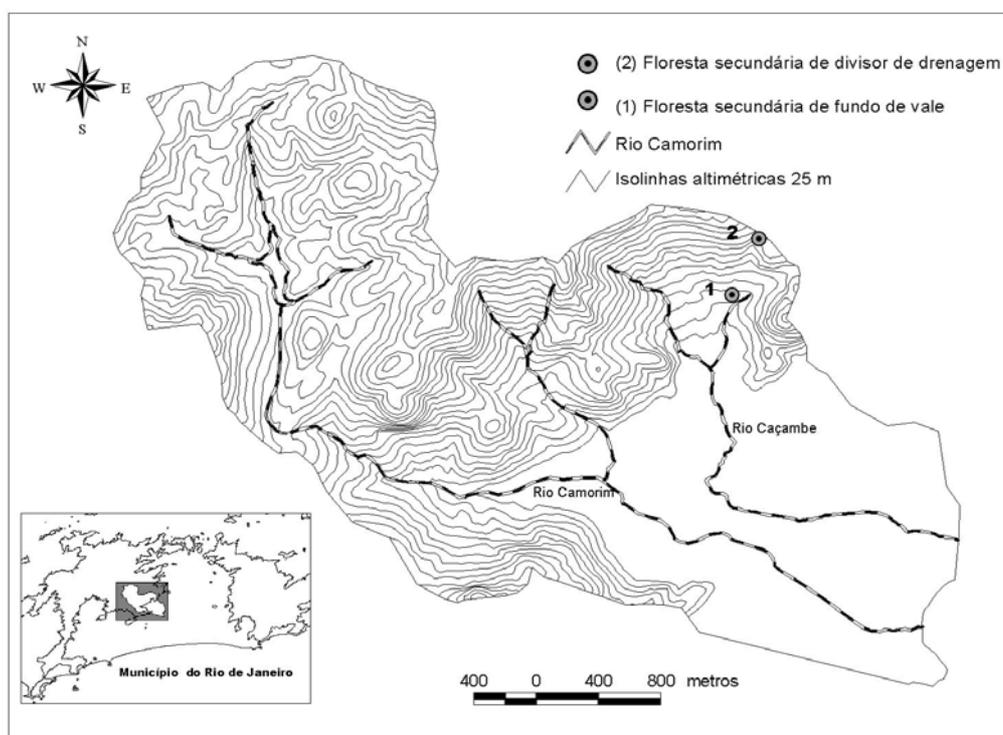


Figura 5- Localização da área de estudos no Maciço da Pedra Branca e no Município do Rio de Janeiro.

## 4.2. Amostragem

A avaliação da interceptação da água da chuva pela vegetação (*throughfall*) foi feita, com a utilização de 12 pluviômetros, confeccionados com garrafas plásticas descartáveis de água mineral natural de 2 litros. Aproximadamente 12 cm do gargalo foi feito um corte que secciona a garrafa em duas partes, sendo a referente ao gargalo colocada de forma invertida no interior da garrafa, formando assim um funil. Na tampa original da garrafa foi feito um orifício de 1,5cm de diâmetro, onde é afixada uma tela plástica com malha de um mm, destinada a impedir a entrada de insetos ou resíduos. Uma bola de *ping-pong* foi colocada na parte coletora do gargalo para reduzir perdas por evaporação. Em campo, os pluviômetros foram instalados de forma aleatória em cada área: dois em área aberta e 10 em área fechada; foram fixados ao piso florestal por meio de estacas dotadas de suporte, e a superfície coletora foi mantida a 60 cm do solo para evitar a entrada de respingos de chuva do solo.

Para cálculo de porcentagem de interceptação da chuva pela vegetação (precipitação interna) foram obtidos os dados correspondentes de precipitação total. Para tanto foram utilizados 10 pluviômetros em área fechada. A cada 15 dias foram feitas as medidas da chuva recolhida pelos pluviômetros com proveta durante 12 meses (1 ano). Após recolhimento de alíquotas destinadas às análises químicas, os dispositivos utilizados para a coleta de chuva foram substituídos por outros que sofreram lavagem prévia com ácido nítrico, água deionizada e rinsados com água MILLI-Q. Logo que chegavam ao laboratório todas as amostras tinham pH e condutividade medidos e eram conservadas sob refrigeração.



Figura 6- Fotografia mostrando um ponto de coleta das amostras de água de chuva incidente sobre área aberta.



Figura 7- Fotografia mostrando um ponto de coleta das amostras de água de chuva que atravessam o dossel (área fechada).

### 4.3. Análise de água de chuva por ICPOES

O equipamento utilizado para determinação de elementos presentes em maiores concentrações foi o espectrômetro de emissão óptica da marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 4300 DV. Os parâmetros de operação do instrumento otimizados para as determinações dos elementos P, K, Na, Ca, e Mg foram: vazões de ar; plasma 15 L min<sup>-1</sup>, auxiliar 0,2 L min<sup>-1</sup>, nebulizador 0,80 L min<sup>-1</sup>; Potência do ICP 1300W; observação do plasma no modo axial. Os demais parâmetros de medição encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros de medição do instrumento ajustados para as determinações

Elemento	$\lambda$	Janela de observação
Mg	279.553	0.070
K	766.490	0.070
Ca	422.673	0.070
Na	589.592	0.060
P	213.617	0.070

Foi utilizado o modo quantitativo de calibração. As curvas analíticas para os elementos Mg, K, Ca, e Na foram construídas a partir de 4 soluções mistas de calibração de concentrações de 0.100, 0.200, 0.500 e 1.000 mg L<sup>-1</sup>, utilizando-se diluições adequadas de um padrão multielementar de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merk-IV, prod. nr. 1.11355.0100, Merk, Darmstadt, Germany). Para o elemento P foi usado o padrão Certipur de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1000 mgL<sup>-1</sup>, do mesmo fabricante (prod. nr. 1.19898.0500).

As amostras foram introduzidas, sem prévia filtração, via nebulizador concêntrico do tipo *conikal* com câmara ciclônica da marca *Glass Expansion* (Austrália). A exceção foi o elemento fósforo; nesse caso, foi utilizado o nebulizador ultrassônico modelo AT 6000 da firma CETAC (EUA). A Figura 8

mostra uma fotografia do equipamento utilizado neste trabalho, e a Figura 9 apresenta um diagrama esquemático do sistema óptico deste equipamento.

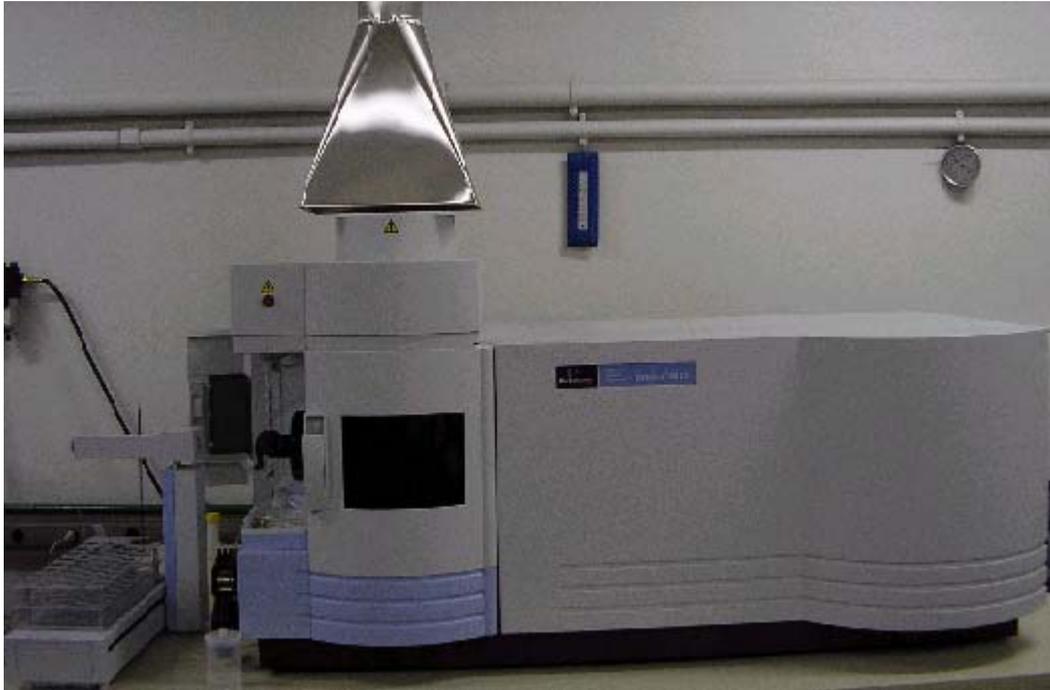


Figura 8- Fotografia do instrumento Optima 4300 DV (Perkin – Elmer) da Puc-Rio.

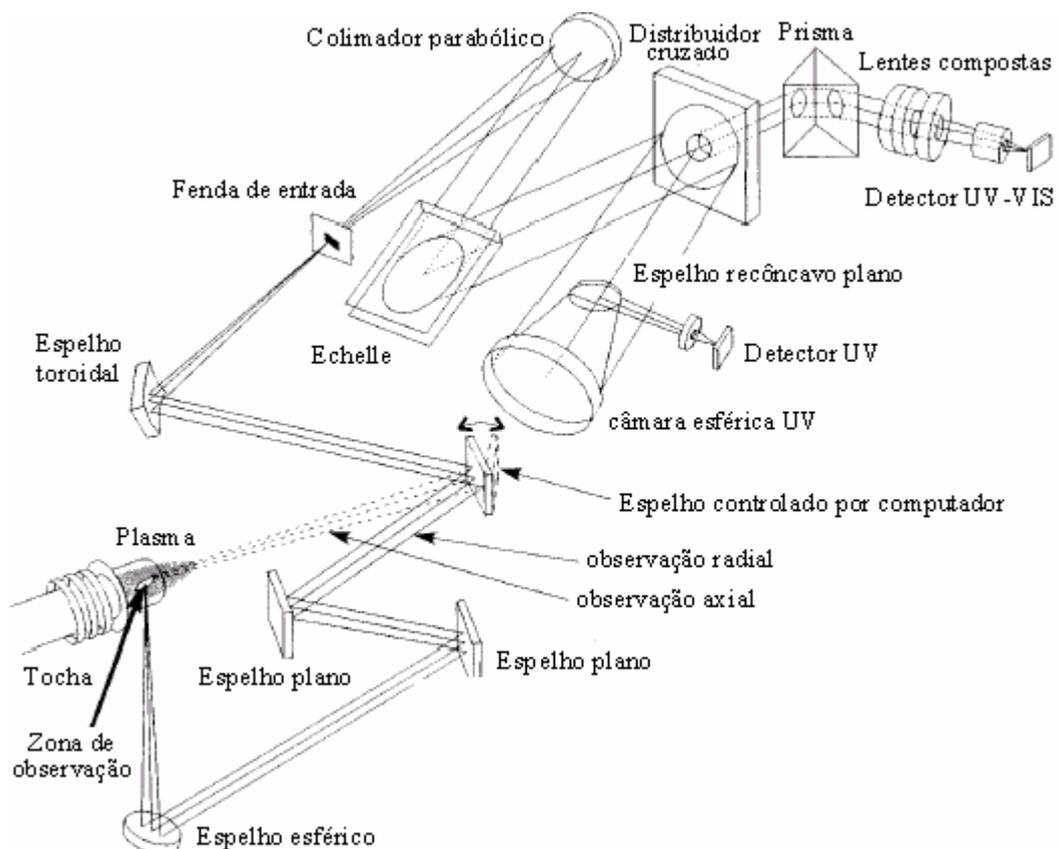


Figura 9- Diagrama esquemático do sistema óptico do Optima 4300 DV, Perkin -Elmer.

#### 4.4. Análise de água de chuva por ICPMS

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de massas, modelo ELAN 6000, marca Perkin – Elmer Sciex. O diagrama de bloco do equipamento pode ser visto na Figura 11, e uma fotografia do instrumento na Figura 10. Os parâmetros de medição ajustados para análise são mostrados na Tabela 2.



Figura 10- Fotografia do instrumento Perkin – Elmer Sciex, Elan 6000.



Figura 11- Diagrama de blocos do aparelho Elan 6000 , Perkin – Elmer Sciex.

Tabela 2- Parâmetros de operação/ medição utilizados em ICPMS

Equipamento	ELAN 6000, Perkin Elmer - Sciex
Potência	1200W
Vazão de argônio (L min <sup>-1</sup> )	1.0 auxiliar; 15.0 plasma
Nebulização	Meinhard/ câmara ciclônica- vazão 1.0 L min <sup>-1</sup>
Amostrador/ <i>Skimmer</i>	ambos de platina
Modo de varredura	“peak hopping”
Leituras por replicata	1
Tempo de parada	50 ms
Número de replicatas	3
Calibração	Quantitativa, externa
Padrão interno	Rh (m/z=103)
Massa (m/z)	Ag ( 107.109); Al (27); As (75); B (11); Ba (137); Be (9); Bi (209); Cd (111); Co (59); Cr (52); Cu (53); Fe (57); Hg (202); Li (7); Mn (55); Mo (95, 98); Ni (60, 62); Pb (206, 207, 208); Se (82); Sr (88); Sn (118, 120); Sb (123); Th (232); Ti (47); Tl (205); V(51); Zn (66)

As curvas de calibração foram preparadas a partir de solução – estoque (padrão misto), Multi – element Calibration Standart 3 PE ( Pure plus, E.U.A) de 100 mg L<sup>-1</sup>; as diluições foram feitas com água Milli-Q. O elemento ródio (0.1 mg L<sup>-1</sup>) foi usado como padrão interno. As amostras foram filtradas com auxílio de seringa estéril e descartável marca Plastipak, e filtro de membrana de acetato de celulose marca MFS com 0.45 µm de diâmetro de poro. Em seguida, eram colocadas no carrossel do amostrador da marca Autosampler AS – 60 do fabricante *Perkin Elmer*, e aspiradas automaticamente. Foi utilizado o modo quantitativo (*external calibration*) como procedimento de calibração e quantificação. Os elementos determinados por essa técnica foram : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Sn, Sb, Th, Ti, Tl, V e Zn.

#### 4.5.

#### Análise de ânions em água de chuva por cromatografia de íons

O cromatógrafo de íons utilizado foi o do fabricante Metrohm, do tipo modular. Composto pelos módulos :732 IC Detector, 709 IC Pump, 753 Supressor Module, VA Detector, 802 Autosampler, 733 IC Separation Center, 752 Pump Unite 762 IC interface. O software utilizado para aquisição e tratamento de dados foi o IC Net 2.1.

Para análise de ânions os parâmetros otimizados do sistema cromatográfico são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3- Parâmetros otimizados para o sistema cromatográfico utilizado

Coluna	Metrosep A Supp 4
Eluente	Carbonato 1,8 mM/ Bicarbonato 1,7 mM
Vazão do sistema	1,2 mL min <sup>-1</sup>
Pressão do sistema	6 MPa
Volume de amostra	100 µL
Volume morto	2,2 min
Detector	Condutimétrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Utilizado no sistema de supressão)	25 mM
Tempo de carregamento da alça de amostragem (amostrador automático)	2 min

Todas as amostras foram filtradas com auxílio de seringa estéril e descartável marca Plastipak, e filtro de membrana de acetato de celulose marca MFS com 0,45 µm de diâmetro de poros. Em seguida eram colocadas no carrossel do amostrador, e injetadas automaticamente através de uma alça de amostragem confeccionada de PEEK. O tempo total entre o carregamento da alça e injeção da amostra era de 2 minutos. O eluente foi preparado a partir de reagentes (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e

NaHCO<sub>3</sub>, Merck) de alto grau de pureza e água Milli-Q. Imediatamente após preparo da solução do eluente foi submetido a banho ultrassônico por cerca de 15 minutos (degaseificação).

A detecção condutimétrica foi feita após supressão química. Para regeneração da câmara de supressão foi utilizado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 mM. Os ânions analisados e tempo de retenção típicos otimizados são especificados na Tabela 4.

Tabela 4- Ânions analisados e respectivos tempos de retenção

Ânions	Tempo de retenção (min)
Fluoreto	3.5
Cloreto	4.6
Brometo	6.7
Nitrato	7.7
Fosfato	10.1
Sulfato	11.8

O procedimento de calibração empregado para quantificação foi a calibração externa. As faixas de trabalho investigadas foram 5, 10, 15, 20, 25, 30 µg L<sup>-1</sup> e 0.5, 1, 2, 5, 10 e 15 mg L<sup>-1</sup>. Para o processamento dos resultados foi usado a integração da área de pico. As soluções de calibração foram preparadas diariamente a partir de diluição de uma solução estoque contendo todos os ânions (Cl<sup>-1</sup>, Br<sup>-1</sup>, F<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), com concentração 100 mg L<sup>-1</sup> do fabricante Sol Rio, Indústria Brasileira.

Na Figura 12 pode ser visualizada uma fotografia do cromatógrafo de íons utilizado para as análises de ânions nas amostras de água de chuva.



Figura 12- Fotografia do cromatógrafo de íons , Metrohm, da PUC-Rio.