



Marcos Felipe de Souza Pedreira

**Composição Química da Precipitação em Áreas Urbana e
Preservada no Estado do Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Profa. Adriana Gioda

Rio de Janeiro, dezembro de 2023



Marcos Felipe de Souza Pedreira

**Composição Química da Precipitação em Áreas Urbana e
Preservada no Estado do Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

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

Profa. Adriana Gioda

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Sérgio Machado Corrêa

Faculdade de Tecnologia - UERJ

Rio de Janeiro, 05 dezembro de 2023

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

Marcos Felipe de Souza Pedreira

O autor graduou-se em Química, bacharelado, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2022. Ainda em 2022, iniciou seu Mestrado na PUC-Rio, desenvolvendo projeto na área de Química Analítica/Ambiental.

Ficha Catalográfica

Pedreira, Marcos Felipe de Souza

Composição Química da Precipitação em Áreas Urbana e Preservada no Estado do Rio de Janeiro / Marcos Felipe de Souza Pedreira; orientador: Adriana Gioda. - 2023.

123 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Inclui bibliografia

1. Química - Teses. 2. Água de chuva. 3. Íons. 4. Metais. 5. Poluição do ar. I. Gioda, Adriana. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CCD: 540

Agradecimentos

À Deus, primeiramente, que me permitiu continuar os meus estudos de pós-graduação na mais bem conceituada universidade privada do país.

Aos meus pais e a todos os meus amigos e familiares pelo apoio e incentivo ao longo de toda essa trajetória.

À minha orientadora profa. Adriana Gioda por todas as oportunidades, ajudas e experiências na área científica.

À todos os integrantes do Laboratório de Química Atmosférica (LQA), em especial Luís Fhernando e Allan Vinícius.

À todos os professores e funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio pelo conhecimento fornecido, bem como pelas parcerias estabelecidas.

Ao CNPq e às demais agências de fomento pelos auxílios concedidos durante o final dessa jornada.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Pedreira, Marcos Felipe de Souza; Gioda, Adriana (Orientador). **Composição química da precipitação em áreas urbana e preservada no Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2023. 123p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Amostras de precipitação foram coletadas em dois locais distintos (Gávea e Parque Nacional da Serra dos Órgãos - PARNASO) no estado do Rio de Janeiro, no período de abril de 2022 a abril de 2023. As amostras foram analisadas quanto aos constituintes iônicos por cromatografia de íons (CI) e quanto aos elementos traço por ICP-MS para a determinação de suas concentrações e identificação das fontes potenciais. A concentração dos íons ($\mu\text{eq L}^{-1}$) das amostras da Gávea foi $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-} < \text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ e $\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$, enquanto nas do PARNASO foi $\text{Br}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{Cl}^-$ e $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. Já a concentração (mg L^{-1}) dos elementos traço na Gávea foi $\text{Cr} = \text{Ni} = \text{Sn} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{Pb} < \text{Zn}$, enquanto no PARNASO foi $\text{Cr} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Sn} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Zn}$. As amostras da Gávea apresentaram um pH médio de 5,73 e uma condutividade média de $21,9 \mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto as do PARNASO um pH de 6,05 e uma condutividade de $21,4 \mu\text{S cm}^{-1}$. Na^+ e Cl^- foram os íons mais abundantes na precipitação em ambos os locais, tendo sua origem fortemente associada ao *spray* marinho. Correlações significativas, fatores de enriquecimento, frações não marinhas e fracionamento de fontes foram realizados para sugerir a origem das espécies iônicas determinadas. A região urbana da Gávea sofreu um maior impacto das fontes antropogênicas (52 %), enquanto a região preservada do PARNASO das fontes naturais (62 %). Os elementos traço principais foram avaliados a partir da comparação com estudos anteriores presentes na literatura. Sn e Pb foram associados ao desgaste de componentes veiculares, aditivos de combustível e tráfego. As altas de Fe, Ni e Zn no PARNASO sugeriram a contribuição, respectivamente, do solo, dos combustíveis líquidos/carvão e dos materiais vegetais geológicos/micronutrientes. Assim, foi confirmada a eficácia da água da chuva como outra ferramenta de avaliação da qualidade do ar de uma região. Além disso, comprovou-se, conforme esperado, que a poluição na Gávea foi maior do que no PARNASO.

Palavras-chave

Água de chuva; íons; metais, poluição do ar

Abstract

Pedreira, Marcos Felipe de Souza; Gioda, Adriana (Advisor). **Chemical Composition of Precipitation in an Urban and Preserved Areas in the State of Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2023. 123p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Precipitation samples were collected in two different locations (Gávea and Serra dos Órgãos National Park - PARNASO) in the state of Rio de Janeiro, from April 2022 to April 2023. The samples were analyzed for ionic constituents by ion chromatography (IC) and to trace elements by ICP-MS to determine their concentrations and identify potential sources. The ion concentration ($\mu\text{eq L}^{-1}$) of the Gávea samples was $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-} < \text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ and $\text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$, while in PARNASO it was $\text{Br}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{Cl}^-$ and $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{SO}_4^{2-} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. The concentration (mg L^{-1}) of the trace elements in Gávea was $\text{Cr} = \text{Ni} = \text{Sn} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{Pb} < \text{Zn}$, while in PARNASO it was $\text{Cr} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Sn} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Zn}$. The samples from Gávea had an average pH of 5.73 and an average conductivity of $21.9 \mu\text{S cm}^{-1}$, while those from PARNASO had a pH of 6.05 and a conductivity of $21.4 \mu\text{S cm}^{-1}$. Na^+ e Cl^- were the most abundant ions in precipitation in both locations, having their origin strongly associated with sea spray. Significant correlations, enrichment factors, non-marine fractions and source fractionation were performed to suggest the origin of the determined ionic species. The urban region of Gávea suffered a greater impact from anthropogenic sources (52 %), while the preserved region of PARNASO from natural sources (62 %). The main trace elements were evaluated based on comparison with previous studies in the literature. Sn and Pb have been linked to wear on vehicle components, fuel additives, and traffic. The increases in Fe, Ni and Zn in PARNASO suggested the contribution, respectively, of soil, liquid fuels/coal and geological plant materials/micronutrients. Thus, the effectiveness of rainwater as another tool for assessing air quality in a region was confirmed. Furthermore, it was proven, as expected, that pollution in Gávea was greater than in PARNASO.

Keywords

Rainwater; ions; metals; air pollution

Sumário

1. Introdução.....	13
1.1. Atmosfera.....	13
1.2. A importância do MP na formação da água da chuva.....	18
1.3. Deposições atmosféricas.....	19
1.4. A importância do MP na composição química da água da chuva	20
1.5. Composição química da água da chuva.....	23
1.6. Estudos recentes no mundo.....	28
1.7. Estudos no Brasil	29
2. Objetivos.....	33
3. Materiais e Métodos	34
3.1. Região de estudo	34
3.2. Meteorologia.....	35
3.3. Preparação e instalação do coletor de precipitação.....	37
3.4. Procedimento experimental	39
3.5. Estatística	44
3.6. Cálculos e mensuração dos dados.....	45
4. Resultados e Discussão	50
4.1. Parâmetros físico-químicos.....	50
4.2. Íons.....	61
4.3. Elementos traço.....	83
5. Conclusão.....	99

6. Referências bibliográficas	101
7. Anexos	111
Anexo I - Temperaturas médias e extremas das estações analisadas na Região Metropolitana	111
Anexo II - Umidade Relativa: médias mensais e valores extremos das estações analisadas na Região Metropolitana.....	111
Anexo III - Rosas dos ventos sazonais da estação em Guapimirim ...	112
Anexo IV - Rosa dos ventos sazonais da estação Lagoa.....	113
Anexo V - Dados utilizados para os cálculos da Gávea.....	114
Anexo VI - Dados utilizados para os cálculos da Gávea.....	115
Anexo VII - Concentração, em mg L ⁻¹ , dos elementos traço majoritários na Gávea	116
Anexo VIII - Concentração, em mg L ⁻¹ , dos elementos traço majoritários no PARNASO.....	116
Anexo IX - Concentração, em μM, dos íons majoritários na Gávea....	117
Anexo X -Concentração,em μM,dos íons majoritários no PARNASO	118
Anexo XI - Índice pluviométrico, em mm, na Gávea registrada pelo pluviômetro	119
Anexo XII - Informações sobre os reagentes utilizados no projeto	119
Anexo XIII - Correlações e Dendrogramas para os resultados encontrados na Gávea	123

Lista de figuras

Figura 1. Fontes e mecanismos formadores do aerossol atmosférico

Figura 2. Localização geográfica das regiões estudadas no estado do Rio de Janeiro

Figura 3. Distribuição espacial da precipitação média na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (1970-2020)

Figura 4. Exemplo de montagem e instalação do coletor de precipitação

Figura 5. Fluxograma do procedimento experimental adotado

Figura 6. Índice pluviométrico, em mm, na região da Gávea entre abril de 2022 e abril de 2023

Figura 7. Índice pluviométrico, em mm, na região da Gávea entre abril de 2022 e abril de 2023 registrada pelo pluviômetro

Figura 8. Índice pluviométrico, em mm, na região do PARNASO entre abril de 2022 e abril de 2023

Figura 9. Valores de pH das amostras de precipitação coletadas na região da Gávea, RJ

Figura 10. Valores de pH das amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO

Figura 11. Valores de condutividade (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) das amostras de precipitação coletadas na região da Gávea, RJ

Figura 12. Correlação entre os valores de condutividade medida e calculada para 12 amostras de precipitação coletadas na Gávea, no período de abril de 2022 a abril de 2023

Figura 13. Valores de condutividade (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) das amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO, RJ

Figura 14. Correlação entre os valores de condutividade medida e calculada para 12 amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO, no período de abril de 2022 a abril de 2023

Figura 15. Correlação entre o somatório de cátions e de ânions para 12 amostras de precipitação coletadas na região da Gávea, no período de abril de 2022 a abril de 2023

Figura 16. Distribuição dos íons majoritários presentes nas amostras de precipitação da Gávea

Figura 17. Correlação entre o somatório de cátions e de ânions para 12 amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO, no período de abril de 2022 a abril de 2023

Figura 18. Distribuição dos íons majoritários presentes nas amostras de precipitação do PARNASO

Figura 19. Comparação entre as razões Cl^-/Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ encontradas na Gávea e no PARNASO

Figura 20. Concentração dos elementos traço majoritários (mg L^{-1}) na região da Gávea, RJ (abril/2022 - abril/2023)

Figura 21. Concentração dos elementos traço majoritários (mg L^{-1}) na região do PARNASO (abril/2022 - abril/2023)

Lista de tabelas

Tabela 1. Composição da atmosfera

Tabela 2. Composição química média, em mg L^{-1} , da água da chuva global

Tabela 3. Estudos da composição química da água da chuva em diferentes localidades do planeta

Tabela 4. Estudos da composição química da água da chuva em diferentes localidades do Brasil

Tabela 5. Estudos da composição química da água da chuva no estado do Rio de Janeiro (RJ)

Tabela 6. Condições operacionais do Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000

Tabela 7. Linearidade e limites de detecção e de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$) alcançados para a determinação dos íons por CI em amostras de precipitação

Tabela 8. Condições de operação do ICP-MS Agilent ce 5000

Tabela 9. Linearidade e limites de detecção e de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$) alcançados para a determinação dos metais por ICP-MS em amostras de precipitação

Tabela 10. Média, Desvio-Padrão, Máximos e Mínimos do Índice pluviométrico (mm) na Gávea e PARNASO entre abril de 2022 e de 2023.

Tabela 11. Média, Desvio-Padrão, Máximos e Mínimos de pH na Gávea e PARNASO entre abril de 2022 e de 2023

Tabela 12. Média, Desvio-Padrão, Máximos e Mínimos de condutividade na Gávea e PARNASO entre abril de 2022 e de 2023

Tabela 13. Composição iônica da precipitação (concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$; $n=12$) na Gávea, RJ

Tabela 14. Relações binárias entre as concentrações ($\mu\text{eq L}^{-1}$) dos íons das amostras de precipitação coletadas na região da Gávea

Tabela 15. Sal marinho ($[X]_{\text{mar}}$), sal não marinho ($[X]_{\text{excesso}}$) e fracionamento de fonte FSM (fracionamento de sal marinho), FC (fracionamento crustal) e FA (fracionamento antropogênico) dos principais íons na precipitação da Gávea

Tabela 16. Contribuição dos ácidos inorgânicos e orgânicos no potencial de acidez livre da precipitação na região da Gávea, RJ

Tabela 17. Composição iônica da precipitação (concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$; n=12) no PARNASO, RJ

Tabela 18. Relações binárias entre os íons das amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO

Tabela 19. Sal marinho ($[X]_{\text{mar}}$), sal não marinho ($[X]_{\text{excesso}}$) e fracionamento de fonte FSM (fracionamento de sal marinho), FC (fracionamento crustal) e FA (fracionamento antropogênico) dos principais íons na precipitação do PARNASO

Tabela 20. Contribuição dos ácidos inorgânicos e orgânicos no potencial de acidez livre da precipitação na região do PARNASO, RJ

Tabela 21. Correlação entre os elementos traço detectáveis nas amostras da Gávea

Tabela 22. Fatores de enriquecimento para os principais elementos traço das amostras de precipitação da Gávea.

Tabela 23. Correlação entre os elementos traço detectáveis nas amostras do PARNASO

Tabela 24. Fatores de enriquecimento para os principais elementos traço das amostras de precipitação do PARNASO

Tabela 25. Média, Desvio-Padrão, Mínimos e Máximos das concentrações dos metais, em mg L^{-1} , entre abril de 2022 e de 2023

1. Introdução

1.1. Atmosfera

A atmosfera terrestre pode ser definida como uma mistura de gases, na qual estão presentes partículas líquidas e sólidas em suspensão. Apesar da divisão em alguns estratos, a partir da variação da temperatura com a altitude, cerca de 90 % da sua massa total encontra-se confinada nos 20 km iniciais, marcadamente caracterizada por um regime térmico e uma composição química específica (OLIVEIRA, 2006).

De forma geral, a atmosfera é responsável por proteger a biosfera da radiação ultravioleta do sol e a Terra das variações excessivas de temperatura, oriundas da incidência direta dos raios solares. Além disso, fornece oxigênio (O₂) para a manutenção da vida dos seres aeróbicos e equaliza as temperaturas das camadas próximas da superfície terrestre, por meio da dinâmica das massas de ar (OLIVEIRA, 2006).

Com relação à sua composição, é possível dizer que a atmosfera é composta por constituintes permanentes, ou seja, aquelas substâncias que se apresentam constantes ao longo do tempo e espaço, e por constituintes variáveis, que são aqueles cujas concentrações vêm sendo alteradas com o passar dos anos. Essa segunda classe de substâncias é fundamental de ser estudada, tendo em vista que o aumento da concentração dessas moléculas é capaz de alterar diretamente a dinâmica de diferentes processos que acontecem no planeta Terra (CARVALHO, 2004).

A Tabela 1 apresenta a composição geral da atmosfera com os seus constituintes permanentes e variáveis, bem como as proporções em volume de cada um deles.

Tabela 1 - Composição da atmosfera

Constituintes permanentes	Porcentagem em volume	Constituintes variáveis	Porcentagem em volume
Nitrogênio (N ₂)	78,084	Vapor d'água	<4
Oxigênio (O ₂)	20,946	Água (líquida e sólida)	<1
Argônio (Ar)	0,934	Dióxido de carbono (CO ₂)	0,0345
Neônio (Ne)	0,001818	Metano (CH ₄)	0,00017
Hélio (He)	0,000114	Dióxido de enxofre (SO ₂)	<0,0001
Criptônio (Kr)	0,000114	Óxido nítrico (N ₂ O)	0,0000304
Hidrogênio (H ₂)	0,000050	Monóxido de carbono (CO)	0,00002
Xenônio (Xe)	0,0000087	Poeiras (cinzas, solo, sais)	<0,00001
		Ozônio (O ₃)	<0,000007
		Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	<0,000002
		Amônia (NH ₄)	Traços
		Radônio (Rn)	6 x 10 ⁻¹⁸

Fonte: Adaptado de DINGMAN, 1997

A emissão das substâncias agrupadas na classificação dos constituintes variáveis, ao longo dos anos, vem sendo intensificada com o crescimento de fontes emissoras dos mesmos, a grande maioria de origem antrópica. Sendo assim, essas substâncias passam a se tornar nocivas à saúde, de modo a causar danos aos seres humanos, à flora, à fauna e a todos os demais processos biogeoquímicos que ocorrem na biosfera.

Os principais poluentes presentes no ar, e que são a chave de compreensão do nível de poluição de determinada localização, são os compostos de enxofre, principalmente o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3), os compostos de nitrogênio (NO_x), os compostos orgânicos, o monóxido de carbono (CO), os compostos halogenados, o material particulado (MP), os oxidantes fotoquímicos, principalmente ozônio (O_3) e o dióxido de carbono (CO_2). Tais compostos podem ser emitidos diretamente pelas fontes, sendo classificados como poluentes primários, ou podem ser formados na atmosfera por meio de reações químicas entre os poluentes primários e certos componentes naturais que estão presentes na atmosfera local, sendo assim poluentes secundários (CARVALHO, 2004).

As fontes naturais, conseqüentemente responsáveis pela poluição natural, estão relacionadas com os fenômenos biológicos e geoquímicos. Como exemplo, aponta-se os oceanos, o solo, a vegetação, os vulcões, além de outras fontes naturais de líquidos, gases e vapores.

Os oceanos são vistos como grandes reservatórios, principalmente quando se tem uma absorção de aproximadamente um terço das emissões de dióxido de carbono dos seres-vivos e uma retenção de calor gerado pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa. Entretanto, as variações de temperatura na superfície do mar acabam modificando as concentrações dos principais gases

dissolvidos, como CO, CH₄, CO₂, N₂O, CS₂, SCO e ClCH₃ (LISBOA, 2014).

O solo, por outro lado, é capaz de emitir NH₃, fruto dos processos aeróbicos, N₂O, envolvido na etapa de desnitrificação, e gases redutores, como CH₄, NO e H₂S, a partir da fermentação anaeróbica em regiões úmidas, como pântanos, arrozais e bosques úmidos. A vegetação, contudo, emite muitos compostos orgânicos (LISBOA, 2014).

Apesar de existirem outras fontes de emissões naturais, destaca-se que a própria natureza apresenta mecanismos físicos e químicos que são suficientes para degradar as substâncias contaminantes liberadas (SEINFELD & PANDIS, 2006).

Entretanto, existem as chamadas fontes antrópicas, que são aquelas relacionadas com as atividades urbanas e industriais, as principais emissoras de poluentes para atmosfera.

Os processos de combustão, principalmente incompleta, de combustíveis fósseis, com finalidades de aquecimento, transporte ou produção industrial, são responsáveis pela emissão de 80 % dos poluentes gasosos encontrados na atmosfera, entre eles o MP, SO₂, CO, NO_x e os hidrocarbonetos (LISBOA, 2014).

As emissões industriais, por outro lado, estão muito relacionadas com o tipo do processo industrial, as matérias primas, os combustíveis envolvidos no processo, o produto fabricado e as suas operações. Apesar disso, os poluentes principais emitidos são o MP, por fumos, poeiras e névoas e o gases, SO₂, SO₃, CO, CO₂ e NO_x além dos hidrocarbonetos (LISBOA, 2014).

O crescimento da indústria automobilística, a baixa no preço do petróleo e a expansão da malha rodoviária e urbana, com o avanço dos tempos, proporcionou um aumento da frota de veículos e, conseqüentemente, uma emissão excessiva de CO. Os veículos

movidos a gasolina, diesel e álcool, assim como os aviões, motos, barcos e trens, são emissores de MP, NO_x, SO₂, hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos orgânicos (LISBOA, 2014). Vale destacar que a evaporação de produtos de petróleo, como os compostos orgânicos voláteis, são fontes de poluição.

A incineração ao ar livre, em equipamentos centrais e em dispositivos prediais, também, agrava a poluição do ar, com a emissão de gases e partículas livres, como SO₂, SO₃, NO_x. Por outro lado, a aplicação de inseticidas, por via aérea, em lavouras, as atividades de construção civil e as atividades de demolição e não pavimentação das ruas constituem outras fontes importantes de MP.

Uma consideração especial deve ser feita em relação ao CO₂. Essa substância química é um dos componentes principais da atmosfera, já que atua como reagente do processo fotossintético e produto da respiração, em materiais da crosta terrestre, envolvido na combustão e oxidação, nos oceanos, sob a forma de bicarbonato, e na dinâmica energética do sistema Terra-Atmosfera. Todavia, sua concentração vem aumentando devido à poluição atmosférica, impulsionada por práticas, como o desmatamento, a queima da madeira e dos combustíveis fósseis (TAN, 2014).

Por outro lado, o material particulado (MP, do inglês “particulate matter”) é considerado como a substância mais importante para estudo da dinâmica dos processos atmosféricos. Compreendido como uma mistura de partículas sólidas em suspensão no ar, o material particulado pode ser classificado de acordo com os diâmetros aerodinâmicos dos sólidos (MIRANDA, 2011). Segundo Pandis (2011), o MP_{2,5}, partículas inaláveis finas de diâmetro igual ou inferior a 2,5 µm, é proveniente de queimadas, indústrias/usinas termelétricas, veículos automotores e atividades de combustão em geral. Já o MP₁₀, partículas inaláveis grossas de diâmetro igual ou inferior a 10 µm, possui origem natural, ou seja, de material biológico

do solo, da crosta terrestre (Si, Ca, Mg, Fe, Al, ...) e de aerossóis marinhos (KCl, NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e CaSO_4 , por exemplo).

De acordo com Alves (2005), as origens desses materiais particulados na atmosfera estão diretamente relacionadas com seis categorias de fontes emissoras, as emissões gasosas terrestres, a eletricidade (descargas elétricas), as poeiras de meteoritos, as emissões vulcânicas, as poeiras transportadas pelos ventos e os processos de combustão. É importante destacar, entretanto, que há os materiais particulados secundários que são formados a partir de reações de poluentes primários com outras substâncias, como é o caso SOA e SIA.

Constata-se, então, que os aerossóis atmosféricos são de grande interesse nos estudos da atmosfera e do clima, além de importantes indicadores de poluição natural e/ou induzida pelas atividades antropogênicas.

1.2. A importância do MP na formação da água da chuva

Os processos climáticos, como o albedo terrestre, as trocas oceano-troposfera e a formação das nuvens, são modificados pela presença do material particulado (BERINGUI, 2021). Entretanto, a variabilidade na concentração dessa classe de compostos depende de diversos fatores, dos compostos (DUNEA, 2021). Além disso, as condições meteorológicas e as características físico-químicas, morfológicas e químicas do material particulado, devem ser avaliadas para compreensão do nível de dispersão do poluente, conforme descreve Ferreira (2011).

O material particulado também está diretamente relacionado com o sistema climático do planeta e com o ciclo hidrológico. As diferentes composições, concentrações e formatos, variando desde uma poeira do deserto até à poluição urbana, desses aerossóis causam diferentes impactos nessas dinâmicas naturais, por isso a

necessidade do uso de satélites e redes de monitoramento, em escala global, para a avaliação desses efeitos (TAN, 2014).

A presença dos aerossóis causa um resfriamento natural do clima, por conta da reflexão da luz solar promovida por eles. Por outro lado, dependendo da sua composição química é possível haver o processo de absorção da radiação solar, o que implica em um esfriamento da superfície da Terra, mas um aquecimento da própria atmosfera. Esses efeitos no perfil da temperatura, em conjunto com o papel na formação dos núcleos de condensação, impactam significativamente no funcionamento do ciclo da água (SEINFELD & PANDIS, 2006).

Os diferentes tipos e quantidades de partículas de aerossol na atmosfera alteram as propriedades e a dinâmica das nuvens. Essas partículas constituem os núcleos de condensação de nuvens (NCN), que em conjunto com o vapor de água formam as gotículas de nuvens. Com isso, uma atmosfera poluída reflete em um grande número de NCN e uma maior disputa pelo vapor d'água, implicando em um crescimento das gotas mais lento. Assim, o tempo de vida da nuvem é estendido, porém com uma intensidade maior no momento da precipitação (BRASSEUR, 1999). Em contrapartida, em uma atmosfera limpa há poucos NCN e um crescimento mais rápido das gotas, que logo irão colidir com outras menores e precipitar. Nesse caso, a formação das nuvens é rápida, com uma baixa intensidade (PRADO, 2012).

Um fator importante de ser mencionado é o fato de que a maioria dos aerossóis é regional por natureza, tendo em vista o seu tempo de vida curto, a distribuição regional das fontes e a variabilidade das suas propriedades. Além disso, as condições meteorológicas sazonais determinam as distâncias de transporte dessas partículas com relação às suas fontes e a distribuição vertical na atmosfera. O trajeto percorrido pelos aerossóis pode alterar as suas propriedades

por deposição seca e úmida, processos físicos no interior das nuvens e reações químicas na atmosfera (TAN, 2014).

1.3. Deposições atmosféricas

As deposições atmosféricas são mecanismos de remoção dos poluentes do ar para a superfície terrestre e se subdividem em deposição úmida e seca. A deposição úmida é um processo de remoção de partículas e gases da atmosfera pela incorporação direta às gotículas de nuvens e às gotículas das chuvas durante o trajeto entre a base das nuvens e as diversas superfícies da Terra (DE SOUZA, 2017). Entretanto, a presença de umidade não é um pré-requisito para a deposição de compostos atmosféricos, já que a deposição seca é marcada pela ação da gravidade ou pelo impacto resultante da ação do vento na ausência de chuva (CARVALHO, 2004). Nesse caso, fatores como a concentração das espécies químicas, nível de turbulência da atmosfera, características físicas e químicas das partículas e gases, velocidade de deposição e natureza da superfície receptora devem ser avaliados, de modo que se possa entender a complexidade da deposição seca (DE SOUZA, 2017).

A precipitação também é um instrumento natural de autolimpeza do ar, tendo em vista que as emissões gasosas são incorporadas aos componentes da água nas camadas abaixo das nuvens. A condensação da água e a nucleação em partículas de aerossol, mencionadas anteriormente, é compreendida dentro desse cenário, onde há a interação entre as substâncias presentes no ar e a dissolução de algumas delas (BARRANTES, 2021).

A deposição total, também conhecida como precipitação total, é atribuída ao conjunto das deposições úmida e seca simultaneamente. Apesar da susceptibilidade à evaporação de água ou de algum componente volátil da amostra em condições de altas temperaturas ou longos períodos de exposição, adota-se essa

metodologia quando o foco do estudo é estimar o aporte total atmosférico de uma determinada localidade (ARAUJO, 2008).

Por conta dos danos causados às florestas, à flora e fauna aquática, e aos materiais de construção adota-se, costumeiramente, a metodologia de estudo por deposição total.

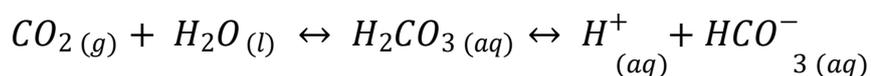
1.4. A importância do MP na composição química da água da chuva

De modo a entender os responsáveis pelas consequências mencionadas anteriormente é preciso se ter em mente que a distribuição espacial da química da precipitação reflete marcadamente a proximidade de uma dada determinada região com as várias fontes.

O material particulado em suspensão na atmosfera, por exemplo, exerce um papel fundamental na composição final da precipitação, independentemente de sua origem natural ou antropogênica. Isso porque essas partículas facilitam a condensação do vapor d'água e a coalescência das gotículas de chuva.

Além disso, variáveis como a acidez das águas naturais são essenciais para se compreender as mais diversas interações que ocorrem na atmosfera. A presença natural do CO₂ na atmosfera faz com que o pH da água de chuva seja naturalmente ácido, ao redor de 5,6. A Equação 1 apresenta a solução aquosa de ácido carbônico, bem como a sua dissociação em bicarbonato (HCO₃⁻).

Equação 1 - Dissolução do CO₂ atmosférico em água



A acidez da chuva na faixa esperada, contudo, não vem sendo encontrada em determinadas regiões do planeta, justamente pela contribuição de outros compostos químicos emitidos, principalmente por atividades humanas. O ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido nítrico

(HNO₃) são as principais substâncias ácidas inorgânicas responsáveis pela redução no valor de pH.

Os ácidos orgânicos, marcadamente representados pelo ácido fórmico (HCOOH) e o ácido acético (CH₃COOH), também devem ser considerados contribuintes nessa questão. Assim, a contribuição relativa de certos compostos químicos na acidez da precipitação irá depender do tipo de fase aquosa e do local de coleta, já que por exemplo as regiões tropicais e equatoriais são as mais ricas em ácidos orgânicos. Isso porque a vegetação é uma fonte natural emissora dessas substâncias ou de seus precursores. A emissão pelo tráfego veicular, mesmo que em menor quantidade, não deve ser desconsiderada. Além disso, as espécies HCHO e CH₃CHO são formados em atmosfera urbana via fotoquímica.

A diminuição no valor de pH das águas, ocasionada pela presença de determinados gases em uma concentração superior àquela encontrada naturalmente, marca um fenômeno conhecido como deposição ácida. As regiões com um nível de industrialização e urbanização elevados, intrinsecamente relacionados com a presença de enxofre, são as comumente acometidas por esse fenômeno. Locais mais distantes, entretanto, podem receber aporte de ácidos causadores de chuva ácida pelo transporte das massas de ar, as quais são ricas em poluentes primários (MARTINS, 2002).

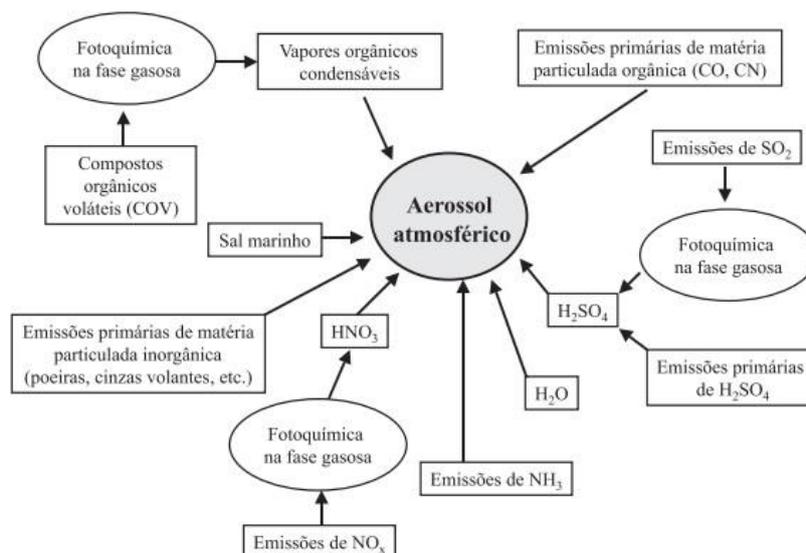
Curiosamente, os ácidos carboxílicos representam 65 % da acidez livre nas águas de chuva em áreas remotas e entre 16 e 35 % em ambientes urbanos. A presença em quantidades significativas dos ácidos acético e fórmico deve-se a boa solubilidade dos mesmos na fase aquosa, já que apresentam baixo peso molecular e alta polaridade. A quantidade do ácido na fase aquosa é função do coeficiente de partição gás/líquido e da taxa de precipitação da região estudada. Os níveis dessas espécies orgânicas costumam variar sazonalmente, de acordo com a estação do ano, com aumentos relativos em períodos precedentes ao verão.

O transporte de carbono orgânico dissolvido no ar da troposfera e das espécies iônicas pelas chuvas deve ser estudado, já que elas são consideradas sumidouros e importantes ferramentas de estudo de elementos químicos nas interfaces atmosfera-ecossistema (PEREIRA, 2021).

Para isso é essencial a compreensão dos diferentes tipos de condições, as quais os elementos químicos podem ser transportados na atmosfera. Sendo assim, os particulados podem ser soprados pelo vento, produtos de origem vulcânica, aerossóis biogênicos, cinzas de incêndios florestais, emissões de spray marinho, além daqueles emitidos por fontes marcadamente antropogênicas. Apesar de evidente, em algumas localidades, as origens desses aerossóis, tem-se que os mesmos são capazes de percorrer longas trajetórias na atmosfera, o que indiretamente acaba dificultando a determinação exata nas precipitações estudadas, por exemplo (HONÓRIO, 2010).

A Figura 1 apresenta um esquema com as fontes de emissão diretas e os mecanismos envolvidos na formação do aerossol atmosférico.

Figura 1 - Fontes e mecanismos formadores do aerossol atmosférico



Fonte: Adaptado de Alves (2005)

1.5. Composição química da água da chuva

O termo “berço reacional” incorporado à água da chuva deve-se ao poder de revelação, promovido por ela, de mecanismos químicos e físicos constantes na atmosfera, de identificação das fontes emissoras de poluentes, processos de transporte e de remoção dos mesmos, bem como as reações químicas atmosféricas características (LI, 2022).

A caracterização química nesse estudo é voltada, principalmente, para a identificação das principais espécies iônicas, entre elas o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ e PO_4^{3-} . A Tabela 2 apresenta o intervalo de concentração média, em mg L^{-1} , para essas espécies no mundo. A presença ou não desses compostos, em diferentes concentrações, está vinculada com as características geográficas e de desenvolvimento do local estudado. De forma geral, as principais forças motrizes envolvidas na emissão dessas substâncias e, conseqüentemente, no processo de alteração da química atmosférica são o uso da terra e as atividades industriais (LARA, 2001).

Tabela 2 - Composição química média, em mg L^{-1} , da água da chuva global

Parâmetros	Continental (mg L^{-1})	Marinha (mg L^{-1})
NH_4^+	0,1 - 0,5	0,01 - 0,05
Na^+	0,2 - 1,0	1,0 - 5,0
K^+	0,1 - 0,5	0,2 - 0,6
Ca^{2+}	0,2 - 4,0	0,2 - 1,5
Mg^{2+}	0,05 - 0,5	0,4 - 1,5
Cl^-	0,2 - 2,0	1,0 - 10,0

SO₄²⁻	1,0 - 3,0	1,0 - 3,0
NO₃⁻	0,4 - 1,3	0,1 - 0,5
pH	4,0 - 6,0	5,0 - 6,0

Fonte: Adaptado de Esteves (1998)

As medições da química da água da chuva, assim, variam de local para local e de região para região, justamente pelas diferentes fontes locais. Entretanto, desempenham um papel crítico na definição do nível de deposição ácida, do estado de importantes ciclos biogeoquímicos do sistema da atmosfera terrestre e da contribuição relativa das diferentes fontes (SALVE, 2008). A maioria dos elementos encontrados e medidos na água da chuva vem da fase aerossol e gasosa, incorporada diretamente nas nuvens (limpeza na nuvem) ou lavada pela precipitação (limpeza abaixo da nuvem) (TURKUM, 2008).

As tempestades oceânicas, por exemplo, transportam para o continente, na forma de *spray*, diversos íons de origem marinha, principalmente Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, SO₄²⁻ e K⁺. Os transportes a grandes distâncias de sedimentos finos, originários normalmente em regiões desérticas, são importantes fontes de minerais terrestres, como Ca e Si. O lançamento de grandes quantidades de poeira e gases na atmosfera podem ser atribuídos a vulcões em erupção. Além disso, as interações entre a biosfera e a atmosfera exercem notória influência na dinâmica das espécies iônicas, já que os organismos vivos atuam nas trocas gasosas de C, S e N (CARVALHO, 2004).

Em outras palavras, pode-se dizer que a grande maioria das amostras de precipitação coletadas em uma dada região contém tanto espécies naturais quanto antropogênicas. Os íons Na⁺ e Cl⁻ compõem o sal marinho, enquanto os íons Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ a poeira do solo. O SO₄²⁻ e NO₃⁻ são os principais constituintes ácidos originados da combustão de combustíveis fósseis. Já o NH₄⁺ é resultante do uso de fertilizantes na agricultura, queima de

biomassa, pecuária, dejetos animais e atividades naturais (ALVES, 2018). O amônio, juntamente com o cálcio, desempenha um papel importante na neutralização da acidez (GIODA, 2013).

As emissões por processos biológicos, vulcões ou pela transformação de compostos sulfurosos oriundos de atividades antropogênicas corroboram com a formação dos aerossóis de sulfato, a partir da oxidação a SO_2 e posteriormente a ácido sulfúrico de H_2S . Além disso, os aerossóis de sulfato podem ser constituídos por sais de enxofre formados nas gotículas das nuvens e nevoeiros, onde o ácido sulfúrico pode se encontrar parcial ou totalmente neutralizado por substâncias alcalinas solúveis em meio aquoso (ALVES, 2005).

As origens dos aerossóis de nitrato, por outro lado, estão relacionadas com a oxidação e neutralização dos compostos NO_x e NH_3 , os quais são liberados naturalmente ou por resultantes humanas. Os óxidos de nitrogênio são essenciais nas diversas reações químicas de competição que acontecem na atmosfera, dentre elas a que envolve o radical OH e a consequente origem do ácido nítrico. O aumento da acidez dessas gotículas, por sua vez, pode ser neutralizado pelo NH_3 de origem biogênica, já que se forma os sais de nitrato de amônio. Além disso, o NH_3 é capaz de neutralizar o ácido sulfúrico, através de sua transformação em sulfato de amônia (ALVES, 2005).

Os processos de condensação de compostos voláteis, provenientes das indústrias, dos transportes e da exsudação das plantas, são responsáveis pela formação dos aerossóis orgânicos. A oxidação dos COV de origem humana para formação de material particulado não é significativamente relevante quando comparada com os compostos aromáticos. Além disso, a formação de poluentes orgânicos secundários, como o nevoeiro fotoquímico a partir das reações entre os COV e os oxidantes atmosféricos, exercem grande

contribuição na deterioração da qualidade do ar de uma região (ALVES, 2005).

As pesquisas direcionadas à geoquímica da água da chuva têm relatado que os compostos PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} normalmente estão relacionados às emissões veiculares e industriais. Já as concentrações de Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ estão relacionadas a fontes naturais provenientes da ressuspensão da poeira do solo. A origem de NO_3^- , PO_4^{3-} e K^+ , também, pode estar associada ao uso de fertilizantes na agricultura. Por fim, as altas concentrações de Na^+ e Cl^- são características normalmente de áreas costeiras, devido à proximidade do mar, de onde se originam as chuvas (SANTOS & GASTMANS, 2016).

Por outro lado, os metais também constituem uma parcela significativa da composição da água da chuva, tornando-se um excelente meio de condução dos estudos de fontes emissoras.

Além disso, é fundamental avaliar a toxicidade de certos metais, como Cd e Pb por exemplo, a sua capacidade de biomagnificação e bioacumulação, e as suas propriedades carcinogênicas, tendo em vista que as altas concentrações são prejudiciais para os ecossistemas aquáticos e terrestres. Principalmente, quando se considera que em muitas regiões a única fonte sustentável de obtenção de água potável para usos diversos é a própria chuva (MAJUMDAR, 2020).

Em áreas industriais, por exemplo, é comum a presença de V, Ni, Mn, Fe, Zn e Cr. Particularmente, destaca-se o Pb e o Cu, na forma de Cu(I), cuja fonte é a poluição direta e/ou a lixiviação (SILVA, 2020). Por conta da possibilidade de formação de complexos em certas faixas de pH, esses elementos são estudados em função de sua estrutura eletrônica, carga e raio iônico.

As características geográficas das duas regiões desse estudo, em conjunto com a abundância natural e complexa da atmosfera ditarão

o balanço dessas espécies, com uma grande tendência de predomínio do Fe e Mn. Acompanhados, espera-se também uma presença de Co e Cd. Esses últimos possuem relações com as atividades antropogênicas de altas temperaturas, como o desgaste de peças de veículos e a queima de combustíveis fósseis. Uma eventual proximidade com a indústria de cimento e pigmentos ou atividade de incineração de resíduos, fundições, produção de aço e metais não ferrosos devem ser levantados em consideração (FONTELE & PEDROTTI, 2009).

Torna-se evidente, portanto, que o estudo da composição química, especificamente de íons e metais, das águas de chuva é necessário para a detecção e avaliação da qualidade do ar de uma determinada localidade e da contribuição relativa de diferentes fontes de poluentes atmosféricos.

1.6. Estudos recentes no mundo

Ao longo dos anos, diversos estudos relacionados com a química da água da chuva foram realizados em todo o mundo. O uso de diferentes técnicas analíticas instrumentais, acoplado com os avançados programas estatísticos, amplia o espectro de objetivos a serem atingidos e, conseqüentemente, permite a obtenção de mais resultados, amplamente detalhados, quanto às características da atmosfera da região. Assim, os estudos permeiam desde áreas como a química analítica e química orgânica, até a radioquímica, geoquímica, meteorologia, geologia, oceanografia, estatística, entre outras.

A Tabela 3 apresenta as pesquisas mais recentes e relevantes da área em vinte países.

Tabela 3 - Estudos da composição química da água da chuva em diferentes localidades do planeta

Localização	Autores
Turquia	<i>SACHIN, 2019 e GUZEL, 2021</i>
Malásia	<i>ABDULLAH, 2022</i>
Indonésia	<i>HASAN, 2019</i>
Irã	<i>PEIKAM, 2021</i>
China	<i>CHEN, 2022</i>
Argentina	<i>ORUÉ, 2019</i>
México	<i>GARCIA-MARTINEZ, 2020</i>
República Democrática do Congo	<i>KASEREKA, 2021</i>
Nigéria	<i>AKPAN, 2018</i>
Estados Unidos	<i>KERESZTESI, 2020</i>
Espanha	<i>MOREDA-PIÑERO, 2014</i>
Índia	<i>MAJUMDAR, 2020</i>
Itália	<i>FONTANELLA, 2021</i>
Chile	<i>CERECEDA-BALIC, 2020</i>
Romênia	<i>KERESZTESI, 2020</i>
Japão	<i>SANKODA, 2021</i>
Polônia	<i>MALECKI, 2022</i>
Porto Rico	<i>TORRES-DELGADO, 2021</i>

Kuwait	<i>SAMAYAMANTHULA, 2021</i>
Rússia báltica	<i>TOPCHAYA & KOTOVA, 2021</i>

Fonte: Autoria própria

1.7. Estudos no Brasil

No Brasil, também, foram realizados diferentes estudos dessa natureza. A Tabela 4 apresenta as pesquisas com a química da água da chuva mais recentes e relevantes de dez distintas localizações no Brasil.

Tabela 4 - Estudos da composição química da água da chuva em diferentes localidades do Brasil

Localização	Autores
	<i>MARTINS, 2019;</i>
São Paulo (SP)	<i>OLIVEIRA, 2012;</i> <i>VIEIRA, 2015</i>
	<i>DA CONCEIÇÃO, 2016;</i>
Minas Gerais (MG)	<i>MIMURA, 2016;</i> <i>PEREIRA, 2021</i>
Rio Grande do Sul (RS)	<i>MIGLIAVACCA, 2012</i>
Mato Grosso (MT)	<i>DIAS, 2012</i>
Goiás (GO)	<i>DA CONCEIÇÃO, 2016</i>
Paraná (PR)	<i>BATISTA, 2021</i> <i>SPATTI, 2019</i>

Pará (PA)	<i>PORFÍRIO, 2020</i>
Amazonas (AM)	<i>HONÓRIO, 2010</i>
Pernambuco (PE)	<i>LINS, 2020</i>
Caatinga brasileira	<i>DEUSDARÁ, 2017</i>

Fonte: Autoria própria

Como as regiões de estudo selecionadas desse trabalho pertencem ao estado do Rio de Janeiro, torna-se essencial, para efeito de comparação e de acompanhamento temporal, destacar todas as pesquisas desse tema existentes.

A Tabela 5 apresenta todas as contribuições científicas publicadas envolvendo a química da água de chuva no Rio de Janeiro.

Tabela 5 - Estudos da composição química da água da chuva no estado do Rio de Janeiro (RJ)

Localização	Autores
	<i>DA SILVA, 2020</i>
	<i>DE MELLO & DE ALMEIDA, 2004</i>
Rio de Janeiro (RJ)	<i>DE MELLO, 2001</i>
	<i>DE SOUZA, 2021</i>
	<i>DE SOUZA, 2015</i>
	<i>DE SOUZA, 2006</i>

Fonte: Autoria própria

Como se pode notar, os estudos envolvendo a água da chuva são bem escassos no Rio de Janeiro, o que aumenta ainda mais a relevância desse trabalho. Além disso, as publicações existentes

tratam majoritariamente da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, não se detendo a nenhum bairro da capital, o que conseqüentemente implica em comparações com apenas outros estados do país.

Na região da Gávea e do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) não há registros de avaliações da precipitação, sendo, então, este trabalho um primeiro estudo integrado dessa temática e, também, do grupo de pesquisa do Laboratório de Química Atmosférica.

2. Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é estudar a composição química da precipitação (chuva + deposição seca) em duas regiões distintas do estado do Rio de Janeiro (PUC-Rio, na Gávea e PARNASO, na Serra de Petrópolis). Com isso, será possível compreender os impactos das fontes emissoras, naturais e/ou antrópicas, sobre cada uma das localidades, bem como estabelecer comparações qualitativas e quantitativas entre elas no que se refere aos íons majoritários e elementos traço.

Os objetivos específicos, referentes às amostras de precipitação, estão discriminados a seguir.

1. Determinação dos parâmetros físico-químicos, como pH e condutividade;
2. Medição do volume para posterior conversão em altura de chuva precipitada (Índice pluviométrico);
3. Determinação da composição de íons, através dos valores de concentração;
4. Determinação da composição de elementos traço, através dos valores de concentração;
5. Avaliação do impacto antropogênico na composição química da água da chuva.

3. Materiais e Métodos

3.1. Região de estudo

O presente estudo compreende duas áreas localizadas no estado do Rio de Janeiro, a PUC-Rio, na Gávea e o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), em Petrópolis.

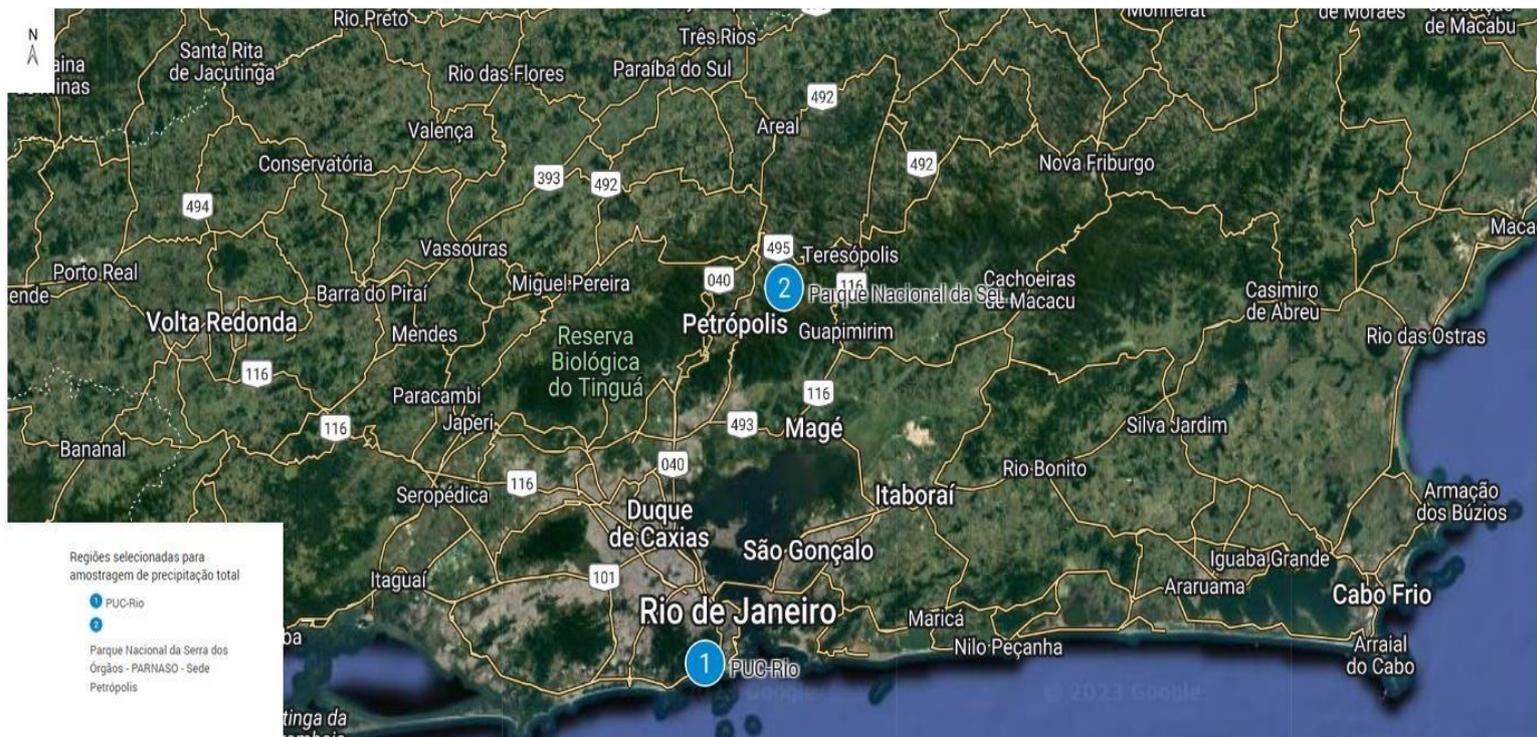
A Gávea (-22° 58' 59.99" S e -43° 13' 60.00" W) é um bairro da Zona Sul do município do Rio de Janeiro, que se encontra entre a encosta do Morro Dois Irmãos e a margem oeste da Lagoa Rodrigo de Freitas. Trata-se de uma região com acesso, ao sul, à Praia do Leblon, ao norte, ao Jardim Botânico e, a oeste, à Floresta da Tijuca.

O PARNASO (22° 29' 35" S e 43° 4' 24" W) é uma unidade de conservação localizada no maciço da Serra dos Órgãos, que abrange os municípios de Magé, Guapimirim, Petrópolis e Teresópolis.

Ambas as regiões selecionadas para o estudo são rodeadas, em diferentes proporções, por uma rica vegetação nativa. Especificamente, a região da Gávea é marcada por um intenso processo de urbanização e um alto fluxo veicular. Destaca-se, também, a influência dos ventos constantes predominantes de sul, característicos da costa, e de sudeste, típicos do dia e do início da noite. A passagem de frentes frias pode alterar a dinâmica dos ventos e o transporte de poluentes para cada uma das regiões (DE SOUZA, 2015).

A Figura 2 apresenta o mapa das localidades descritas anteriormente.

Figura 2 - Localização geográficas das regiões estudadas no estado do Rio de Janeiro



Fonte: Adaptado pelo autor do My Maps/Google Maps

3.2. Meteorologia

Os dados meteorológicos foram obtidos do Instituto Estadual do Ambiente (INEA), com base nas estações mais próximas de cada um dos locais desse estudo. Para a região da Gávea foi selecionada a estação da Lagoa ($-22,974491^{\circ}$ N e $-43,217642^{\circ}$ L), enquanto para a região do PARNASO foi escolhida a estação de Guapimirim ($-22,675750^{\circ}$ N e $-42,975640^{\circ}$ L).

As temperaturas médias e extremas das estações analisadas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro encontram-se demonstradas no Anexo I.

As informações relativas à umidade relativa em cada uma das estações analisadas podem ser visualizadas no Anexo II.

A direção e a velocidade do vento foram expressas por meio das rosas dos ventos sazonais, ou seja, em cada uma das quatro

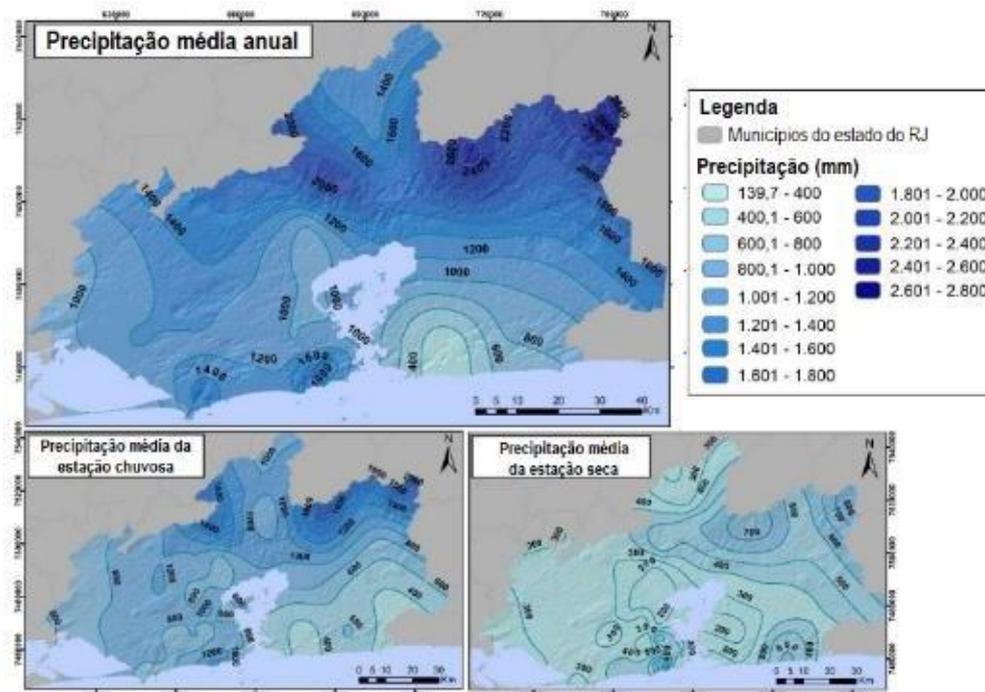
estações do ano, de modo a caracterizar a circulação atmosférica local.

Os ventos na estação de Guapimirim foram fracos no decorrer do ano, com calmaria variando entre 4,6 % no outono e 9,0 % no outono/inverno. Apesar da variação na direção dos ventos, predominou durante o verão e o outono os ventos entre SE-SO, enquanto durante o inverno e a primavera foram os ventos entre NO-NE. O Anexo III apresenta as rosas dos ventos sazonais para a estação de Guapimirim, próxima ao PARNASO.

Na estação da Lagoa, próxima a Gávea, os ventos foram fracos na maior parte do ano com as condições de calmaria variando entre 2,9 % no verão e 7,5 % no outono. Os ventos L-S e O-N foram predominantes, respectivamente, na primavera e no verão. Uma diminuição gradual na ocorrência dos ventos L-S foi observada durante o outono e o inverno. O Anexo IV apresenta a rosa dos ventos sazonais para a estação em questão.

A distribuição espacial da precipitação média na Região Metropolitana do Rio de Janeiro entre os anos de 1970 e 2020 pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 - Distribuição espacial da precipitação média na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (1970-2020)



Fonte: Adaptado de LIMA & ARMOND (2022)

3.3. Preparação e instalação do coletor de precipitação

Para a montagem do coletor de precipitação de polipropileno foi feito um furo central na tampa dos frascos de 2,0 L, no diâmetro da haste do funil de polipropileno, de modo a encaixá-lo à tampa do recipiente. Em seguida, fixou-se um anel de silicone à parte interna da tampa do frasco coletor, certificando-se que não havia vazamento, ou seja, uma garantia de vedação.

Antes da etapa de instalação, foi preciso realizar a descontaminação do material (funil e frascos), de acordo com o protocolo determinado. O protocolo consistia em preencher um recipiente de plástico de 5,0 ou 10 L com água Milli-Q (marca Millipore, modelo Milli-Q A10 gradiente, EUA) e emergir os frascos plásticos, a tampa e o funil acoplado à tampa, de modo a mantê-los submersos por 24 h. Ao final do tempo, o material foi retirado do recipiente, rinsado com água

Milli-Q três vezes e deixado para secar na estufa a 40 °C, em uma bandeja limpa com papel toalha, por um tempo mínimo de 6 h. Após a completa secagem, o material estava apto para uso.

A etapa final consistiu em instalar os coletores de precipitação em locais afastados de obstáculos, como construções, monumentos, árvores, entre outros. Para isso, fixou-se um tubo de PVC rígido no local desejado para a amostragem. O conjunto (funil + frasco) foi encaixado lateralmente ao tubo, por um conector, enquanto uma base de ferro foi anexada, também, lateralmente, como uma mão francesa, de modo a apoiar o fundo do frasco coletor.

É importante destacar que no interior do funil encontra-se uma tela de plástico para prevenir a entrada de material grosso (> 10 mm), como pequenos galhos, folhas e insetos, por exemplo. Além disso, o frasco foi envolto com papel alumínio, com o intuito de minimizar a formação de algas e transformações e/ou consumo biológico de ácidos orgânicos fracos e compostos nitrogenados.

A Figura 4 apresenta a montagem do sistema (funil + frasco), bem como a sua instalação, no caso exemplificado pela amostragem realizada no bairro da Gávea.

Figura 4 - Exemplo de montagem e instalação do coletor de precipitação



Fonte: Autoria própria

3.4. Procedimento experimental

Inicialmente, retirou-se o frasco coletor do suporte e realizou-se a substituição por um novo frasco coletor, limpo e descontaminado. Foi preciso ter atenção para verificar a presença de eventuais fragmentos de plantas, cinzas, insetos ou fezes de pássaros retidos no funil ou no próprio frasco coletor. O funil, de diâmetro de 12,70 cm, foi lavado com água Milli-Q antes de ser reconectado ao novo sistema. Assim, as amostras foram identificadas com local e data de coleta e, em seguida, transferidas para uma bolsa térmica contendo gelo. Essa amostragem foi realizada a cada 4 semanas (mensal) para cada uma das localidades estudadas.

As amostras do branco de campo consistiram em alíquotas de água Milli-Q, de volume entre 100 e 200 mL, que foram usadas para lavar o funil e recolhidas no frasco coletor para análise como amostra de precipitação. Os brancos de campo foram adquiridos durante a instalação do coletor de chuva, no início do período de amostragem e, após a coleta da última amostra. Após o recolhimento da última, inclusive, lavou-se o funil e o frasco coletor com água Milli-Q em abundância. Essas amostras eram identificadas como “branco de campo não filtrado”.

Em seguida, mediu-se o volume de chuva coletado. Para isso, colocou-se o frasco contendo a amostra sobre a bancada e marcou-se a altura do volume da amostra. Deste volume, retirou-se uma alíquota (tubo Falcon de 50 mL) não filtrada para determinação dos parâmetros físico-químicos (pH e condutividade) e uma outra alíquota (tubo Falcon de 50 mL) que foi filtrada para as análises químicas. Após a separação das alíquotas de interesse, descartou-se o restante da amostra e preencheu-se o frasco coletor com água destilada até a marcação. O volume foi transferido para uma proveta de plástico de 1000 mL e identificado. Esse valor foi anotado para a realização do cálculo posterior do índice pluviométrico, em mm.

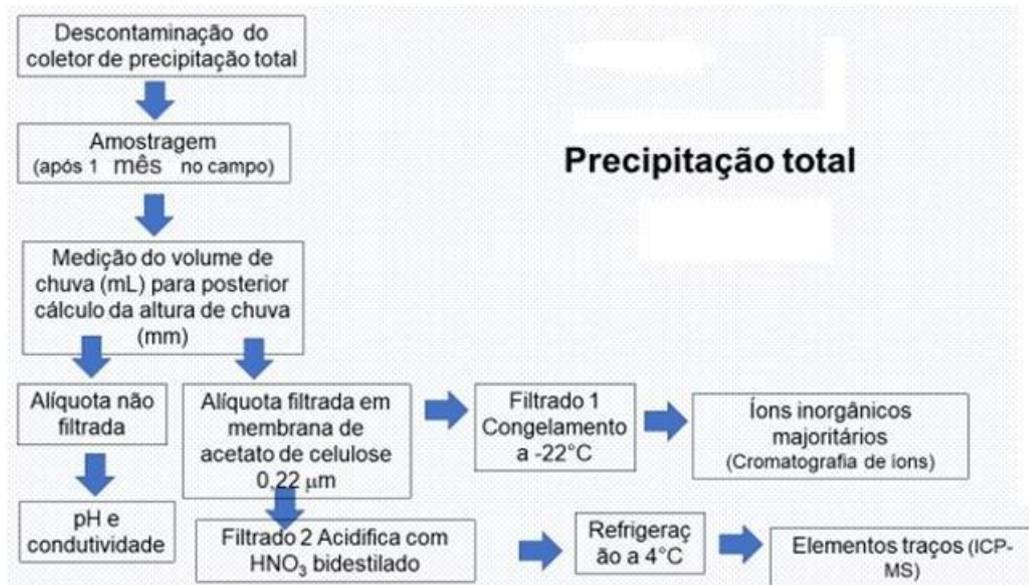
A alíquota não filtrada foi utilizada para as medições de condutividade e pH em amostras de precipitação. Essas medidas foram realizadas em tubos Falcon de 50 mL. O condutímetro (ALFAKIT AT 230) foi calibrado, previamente, com soluções de 0,01, 0,0001 e 0,0005 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de KCl (Merck, EUA), cujas condutividades são respectivamente 1413, 14,9 e 73,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$, a temperatura de 25°C. As soluções tampão (Vetec Química Ltda, BR) utilizadas para a calibração do pHmetro (Gehaka Digital PG 2000), de duas casas decimais, foram de pH 4,01 e 6,86, também a temperatura ambiente.

Com relação às alíquotas destinadas à avaliação química dos íons e dos metais, tornou-se necessário realizar a filtração prévia com unidades filtrantes de acetato de celulose 0,22 μm de poro e 13 mm de diâmetro (Kasvi, K18-2545AC, BR) e uma seringa de 5,0-10 mL. A seringa foi rinsada três vezes com água Milli-Q e o sistema seringa + unidade filtrante, apenas, uma vez. Após as rinsagens, os tubos tiveram que ser homogeneizados e preenchidos com o filtrado até a marcação mínima de 45 mL.

Após a filtração, as alíquotas contendo as amostras foram congeladas a uma temperatura de -22 °C até o momento da determinação dos íons. A técnica de cromatografia de íons (CI) (Dionex ICS 5000 – Thermo Scientific) foi utilizada para realizar a determinação dos principais ânions (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}), cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e ácidos orgânicos (CHOO^- e CH_3COO^-). A coluna de cátions utilizada foi a Dionex Ion Pac CS 12A com o eluente ácido metanossulfônico, enquanto para os ânions foi utilizada a coluna Dionex Ion Pac AS19 com o eluente hidróxido de potássio. Por outro lado, as alíquotas filtradas destinadas para determinação de metais foram acidificadas com 1,0 mL de ácido nítrico (HNO_3) bidestilado concentrado, antes de ter sido conduzida para a refrigeração a uma temperatura de 4 °C.

A Figura 5 apresenta um fluxograma descritivo e resumido do procedimento experimental adotado para a obtenção dos dados finais.

Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental adotado



As curvas analíticas, no formato $y = ax + b$ obtidas pelo método dos mínimos quadrados, utilizadas na técnica de cromatografia de íons e de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS (Agilent 7500 ce), foram construídas com base em uma amostra de concentração conhecida, previamente preparada, da espécie química que foi determinada, a qual foi diluída com o objetivo de produzir cinco ou seis pontos para a elaboração da curva. As soluções padrões para a cromatografia de íons foram preparadas na concentração de 1000 mg L^{-1} para os cátions e ânions. Após as diluições, as cruvas apresentaram concentrações entre $0,20$ e 40 mg L^{-1} para os ânions e entre $0,75$ e 40 mg L^{-1} para os cátions. Já as soluções do ICP-MS foram preparadas com padrões multielementares Perkin Elmer 29 (PE 29) (As, Ba, Be, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Ca, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, V, U, Zn, Se, Na, Ag, Sr, Tl), Perkin Elmer 17 (PE 17) (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Th, Tm, Y, Yb, Ho, Tb) e Perkin Elmer 12 (PE 12)

(Ge, B, Mo, Nb, P, Re, Si, Ta, Ti, W, Zr, S), todas de concentração $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, e alguns padrões Perkin Elmer 5 (PE 5) (Ca, Fe, Mg, K, Na) de concentração $10 \mu\text{g L}^{-1}$. As soluções padrão PE 29 e PE 12 apresentaram concentrações entre 1 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$, as PE 5 entre 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e as PE 17 entre $0,2$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Excepcionalmente, os padrões de Sn e Ti apresentaram concentrações entre 1 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$, os de Hg entre 1 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, os de Au entre $0,5$ e $15 \mu\text{g L}^{-1}$ e os de Br entre 10 e $800 \mu\text{g L}^{-1}$. Como padrão interno do equipamento foi utilizado uma solução de Rh 20mg L^{-1} . Os limites de detecção e de quantificação foram calculados com base no desvio padrão do branco, sendo três vezes o valor desse para o primeiro e dez vezes para o segundo. O branco preparado para o ICP-MS foi a partir de $0,5 \text{mL}$ de ácido nítrico e $9,5 \text{mL}$ de água destilada, enquanto para o Cl o branco foi composto apenas por água Milli-Q.

As condições operacionais do cromatógrafo de íons encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições operacionais do Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000

Parâmetro	Sistema de cátions	Sistema de ânions
Coluna	Dionex Ion Pac CS 12A	Dionex Ion Pac AS19
Pré-coluna	Dionex Ion Pac CS 12A	Dionex Ion Pac AS19
Eluente	KOH	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$
Vazão máxima	$0,300 \text{mL min}^{-1}$	$0,300 \text{mL min}^{-1}$
Pressão	200-3000 psi	200-3000 psi
Volume de injeção de amostra	$10 \mu\text{L}$	$10 \mu\text{L}$

Detector	Supressor de condutividade	Supressor de condutividade
Amostrador	AS-AP autosampler	AS-AP autosampler
Temperatura	10 °C	10 °C

A Tabela 7 apresenta os parâmetros analíticos para a técnica de cromatografia de íons, utilizada para determinação dos cátions e ânions nas amostras de precipitação.

Tabela 7 - Linearidade e limites de detecção e de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$) alcançados para a determinação dos íons por CI em amostras de precipitação

Íon	Linearidade (R^2)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Na^+	0,983	2,36	7,07
K^+	0,993	2,98	8,93
Ca^{2+}	0,995	20,3	60,9
Mg^{2+}	0,994	0,982	2,95
NH_4^+	0,999	4,88	14,6
Cl^-	0,979	1,75	5,24
NO_3^-	0,967	8,46	25,4
NO_2^-	0,999	0,582	1,75
SO_4^{2-}	0,998	2,51	7,53
PO_4^{3-}	0,993	28,6	85,9

CHOO⁻	0,995	64,9	194,7
CH₃COO⁻	0,994	6,98	20,9
CH₂(COO)₂²⁻	0,999	8,52	25,5
C₂O₄²⁻	0,999	2,94	8,81
F⁻	0,999	0,571	1,71
Br⁻	0,999	0,867	2,60

As condições operacionais do ICP-MS encontram-se descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições de operação do ICP-MS Agilent 7500 ce

Parâmetro	Valores
Potência de radiofrequência	1500 W
RF matching	1,82 V
Smpl depth	8,0 mm
Torch H	0,6 mm
Torch V	1,3 mm
Carrier gas	1,00 L min ⁻¹
Make up gas	0,15 L min ⁻¹
Nebulizer pump	0,10 rps
S/C Temp	2

A Tabela 9 apresenta os parâmetros analíticos para a técnica de ICP-MS, utilizada para determinação dos principais metais nas amostras de precipitação.

Tabela 9 - Linearidade e limites de detecção e de quantificação (mg L⁻¹) alcançados para a determinação dos metais por ICP-MS em amostras de precipitação

Metal	Linearidade (R²)	LD (µg L⁻¹)	LQ (µg L⁻¹)
Cr	0,999	0,28	0,95
Mn	0,999	0,22	0,73
Fe	0,999	4,9	6,5
Ni	0,999	3,7	4,2
Cu	0,999	0,13	0,42
Zn	0,999	0,23	0,35
Sn	0,999	0,61	2,0
Pb	0,999	2,2	11

3.5. Estatística

Os dados obtidos por CI e por ICP-MS foram previamente descontados do branco (água Milli-Q) e do branco de campo (coletado durante a amostragem). O teste de Grubbs, em relação aos máximos e mínimos de um total de 12 amostras, foi utilizado para avaliação de possíveis *outliers*. A interpretação e organização dos dados, através de tabelas, gráficos e figuras, foi realizada através do Microsoft Excel, QualiGraf e GraphPad Prism 5.00, bem como todos os cálculos estatísticos. A normalidade dos dados foi

avaliada através do teste de Shapiro-Wilk, enquanto a correlação por meio do teste de Spearman.

3.6. Cálculos e mensuração dos dados

Os cálculos apresentados nessa seção são baseados na literatura existente sobre o assunto (DE SOUZA, 2006; MARTINS, 2019; DE SOUZA 2021).

Primeiramente, os volumes (V) de precipitação coletados mensalmente foram convertidos em altura de chuva precipitada/ Índice pluviométrico, H (em mm). Os volumes amostrados foram divididos pela área da superfície da boca do funil do coletor (A, em cm²). A boca do funil foi considerada sendo igual a área da circunferência ($A = \pi r^2$, onde r é igual ao raio da boca do funil). O diâmetro de ambos os coletores era de 12,70 cm, ou seja, uma área circular de aproximadamente 126,6 cm². Os volumes de chuva, em mL, para a região da Gávea foram 2080, 755, 2100, 1825, 1840, 640, 2200, 2100, 1890, 930, 1120 e 1380, enquanto para a região do PARNASO foram de 1935, 1980, 350, 1950, 1750, 1850, 1950, 1860, 1770, 995, 1920 e 1550 mL.

A Equação 2 representa o cálculo realizado.

$$H \text{ (mm)} = \frac{V \text{ (mL)}}{A \text{ (cm}^2\text{)}} \times 10 \quad \text{Eq. 2}$$

A precipitação anual (H_t) foi calculada a partir do somatório dos montantes coletados mensalmente ao longo do período de estudo, conforme demonstrado na Equação 3. As alturas totais de chuva precipitada foram de 1488, 8 mm para Gávea e de 1567, 8 mm para o PARNASO.

$$H_t = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_n \quad \text{Eq. 3}$$

As concentrações iônicas em águas de chuvas foram apresentadas na forma de média ponderada pelo volume (MPV), de modo a limitar a influência de concentrações muito altas para o caso de chuvas

muito fracas, bem como os efeitos de diluição em chuvas muito intensas.

A Equação 4 apresenta o cálculo para diferentes espécies de concentração $[X]$ em um total de n amostras de águas de chuva, cada uma com um volume V .

$$[X]_{MPV} = \frac{\sum_{i=1}^n [X]_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad \text{Eq. 4}$$

O balanço iônico foi calculado com base no produto das cargas pela concentração ($\mu\text{eq L}^{-1}$) de cada íon. As equações 5 e 6 apresentam o cálculo do somatório para os cátions e ânions.

$$\sum_{\text{cations}} = [H^+] + [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [NH_4^+] \quad \text{Eq. 5}$$

$$\sum_{\text{anions}} = [Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [CHOO^-] + [CH_3COO^-] \quad \text{Eq. 6}$$

Os valores de pH e de condutividade das amostras foram extraídos diretamente da leitura no pHmetro e no condutímetro, respectivamente. A concentração hidrogeniônica livre (H^+) foi obtida por meio da conversão do valor de pH de cada amostra, conforme a Equação 7.

$$[H^+] (\text{mol L}^{-1}) = 10^{-\text{pH}} \quad \text{Eq. 7}$$

A Equação 8 apresenta o cálculo da contribuição relativa de cada ânion na acidez livre potencial (ALP) das amostras de precipitação coletadas.

$$\% ALP = \frac{[X]}{\sum_{\text{anions}}} \quad \text{Eq. 8}$$

onde $[X]$ representa a concentração MPV ($\mu\text{mol L}^{-1}$) do ânion multiplicada pelo número de átomos de hidrogênio ionizável e $\sum_{\text{anions}} = [Cl^-] + [NO_3^-] + 2 \times [SO_4^{2-}] + 3 \times [PO_4^{3-}] + [CHOO^-] + [CH_3COO^-]$.

A condutividade calculada (k_{calc}) de cada uma das amostras de água de chuva foi obtida conforme descrito na Equação 9.

$$k_{\text{calc}} = k^\circ y^2 \quad \text{Eq. 9}$$

onde k° representa a condutividade calculada para uma diluição infinita (descrita na Equação 10), enquanto y representa o coeficiente de atividade para íon monovalente (descrita na Equação 11).

$$k^\circ = \sum |z_i|(\lambda_{+i}^\circ) c_i10 + \sum |z_i|(\lambda_{-i}^\circ) c_i10 \quad \text{Eq. 10}$$

onde $|z_i|$ corresponde ao valor relativo da carga do íon i , enquanto λ_{+i}° e λ_{-i}° representam as condutâncias equivalentes, em $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$, de um cátion $+i$ e um ânion $-i$, bem como c_i é a concentração do íon i , em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

O coeficiente de atividade para um íon monovalente, y , é calculado e descrito pela Equação de Davies.

$$\log y = -Az^2 \left\{ \left[\frac{I^{0,5}}{1+I^{0,5}} \right] - 0,3I \right\} \quad \text{Eq. 11}$$

onde $A \sim 0,5$ e I é a força iônica em mol L^{-1} ($I = 0,5 \frac{(\sum c_i z_i^2)}{10^6}$).

A parcela de origem marinha dos íons Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} foi estimada com base no Na^+ , já que esse íon tem como origem exclusiva a água do mar em áreas próximas da costa. A Equação 12 apresenta a expressão utilizada para calcular $[\text{X}]_{\text{mar}}$, ou seja, a concentração dos íons mencionados na água de chuva cuja origem está associada à água do mar.

$$[\text{X}]_{\text{mar}} = \{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{analisado}} \quad \text{Eq. 12}$$

onde X equivale ao íon avaliado (Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-}), $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$ à razão entre as concentrações dos íons X e Na^+ na água do mar e $[\text{Na}^+]_{\text{analisado}}$ equivale à concentração do íon Na^+ determinada na água da chuva.

A concentração do íon X que é atribuída à outras fontes ($[\text{X}]_{\text{excesso}}$), sejam naturais e/ou antrópicas, foi obtida pela diferença entre a concentração do íon X determinada na água da chuva ($[\text{X}]_{\text{total}}$) e a

concentração associada à água do mar ($[X]_{mar}$), conforme descreve a Equação 13.

$$[X]_{excesso} = [X]_{total} - [X]_{mar} \quad \text{Eq. 13}$$

O valor relativo das contribuições de fontes marinhas, crustais e antropogênicas para a composição química total da água da chuva foi calculado com base nas equações 14, 15 e 16.

$$\%FSM = \frac{Na + [Cl]_{mar} + [SO_4]_{mar} + [Ca]_{mar} + [Mg]_{mar} \times 100}{\sum ions} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\%FC = \frac{[Ca]_{excesso} + [Mg]_{excesso} \times 100}{\sum ions} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\%FA = 100 - (FSM\% + FC\%) \quad \text{Eq. 16}$$

Onde FSM, FC e FA representam a fração de sal marinho, fração da crosta terrestre e fração antropogênica, respectivamente, enquanto $\sum ions$ se refere às concentrações médias de todos os íons estudados.

Os fatores de enriquecimento (FE) do solo e marinho foram calculados usando o íon Na^+ como referência para FE da água do mar e o íon Ca^{2+} para FE do solo (Equações 17 e 18).

$$FE_{\text{água do mar}} = [X/Na]_{\text{água de chuva}} / [X/Na]_{\text{água do mar}} \quad \text{Eq. 17}$$

$$FE_{\text{solo}} = [X/Ca]_{\text{água de chuva}} / [X/Ca]_{\text{solo}} \quad \text{Eq. 18}$$

onde X é a concentração do elemento de interesse na água da chuva, $[X/Na]_{\text{água de chuva}}$ e $[X/Ca]_{\text{água de chuva}}$ é a proporção da composição da água da chuva e $[X/Na]_{\text{água do mar}}$ e $[X/Ca]_{\text{solo}}$ é a proporção entre a água do mar e a composição do solo, respectivamente.

O fator de neutralização (FN), parâmetro de potencial indicador neutralizante de qualquer componente da água da chuva, também foi calculado, com base na equação 19. O referencial utilizado foram

os ácidos nítrico e sulfúrico, principais responsáveis pela acidez dessas amostras.

$$[FN_x] = \frac{[X]_{excesso}}{[NO_3^-] + [SO_4^{2-}]_{excesso}} \quad \text{Eq. 19}$$

onde X é o componente desejado na água da chuva.

O fator de enriquecimento para os metais em relação ao solo (FE_{solo}) foi calculado de acordo com a Equação 20. O Al foi utilizado como elemento de referência para o solo.

$$FE_{solo} = \frac{[M]_{chuva}/[Al]_{chuva}}{[M]_{solo}/[Al]_{solo}} \quad \text{Eq. 20}$$

Onde [M] é a concentração do metal de interesse e [Al] é a concentração do elemento alumínio.

A concentração dos íons solúveis obtidas por CI foi determinada por meio das curvas analíticas, sendo necessário, apenas, realizar testes rápidos para verificação da normalidade dos dados, bem como para eliminação de eventuais *outliers*. Os coeficientes de correlação foram obtidos para entender o ajuste dos dados pelo método de regressão linear simples e para avaliar a afinidade entre as duas espécies estudadas, respectivamente.

Todos os dados obtidos, direta ou indiretamente, foram tabelados e/ou representados na forma gráfica, com o objetivo de facilitar o entendimento e a compreensão dos resultados apresentados. Os Anexos V e VI apresentam as informações principais referentes aos cálculos dos íons majoritários para ambas as regiões.

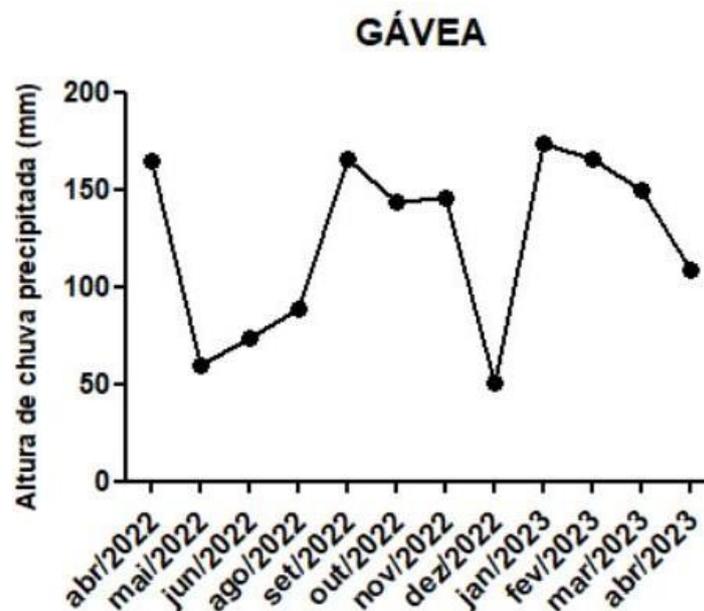
4. Resultados e Discussão

4.1. Parâmetros físico-químicos

- Índice pluviométrico

O índice pluviométrico na região da Gávea, calculado a partir dos volumes medidos, foi acompanhado por um gráfico temporal, conforme mostra a Figura 6.

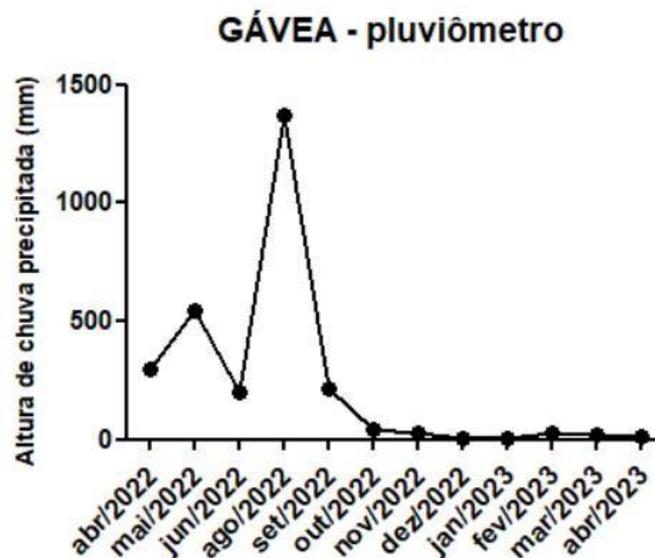
Figura 6 - Índice pluviométrico, em mm, na região da Gávea entre abril de 2022 e abril de 2023



Com base no gráfico, foi possível perceber que altura precipitada de chuva mínima foi registrada em dezembro de 2022, enquanto a máxima em janeiro de 2023. Além disso, o comportamento ao longo de todo o estudo não foi uniforme. Isso porque foram observadas duas quedas bruscas, a primeira entre abril e maio de 2022 e a segunda entre novembro e dezembro do mesmo ano. Por outro lado, entre os meses de maio e setembro de 2022 foram registrados valores crescentes de precipitação. Quedas graduais foram observadas ao final dos meses desse estudo.

Os dados de precipitação na região da Gávea também foram contabilizados, nesse período, de forma automática por um pluviômetro. A Figura 7 apresenta essas informações.

Figura 7 - Índice pluviométrico, em mm, na região da Gávea entre abril de 2022 e abril de 2023 registrada pelo pluviômetro

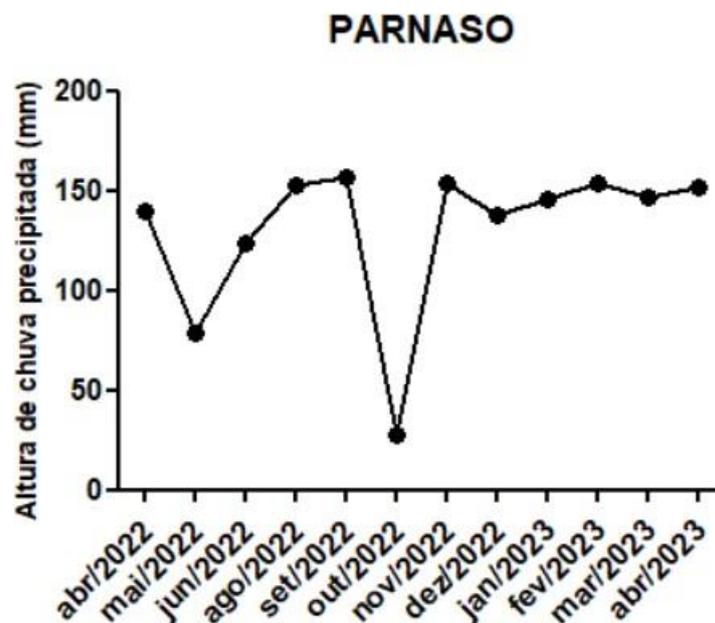


Entretanto, foi possível notar que houve discrepâncias significativas entre os resultados de altura de chuva calculados manualmente e os registrados pelo pluviômetro. Isso pode estar relacionado ao fato de que o coletor manual instalado na Gávea possuía uma capacidade máxima de 2000 mL. As perdas de amostra podem ter ocorrido, por exemplo, pelo transbordamento do recipiente ou pela evaporação gradual devido a exposição solar constante a qual o recipiente era submetido. A possibilidade de uma eventual falha na calibração do equipamento não pode ser descartada.

Para exemplificar, pode-se citar o fato de que o maior valor de precipitação registrado manualmente foi em janeiro de 2023, enquanto nesse mesmo período foi registrado pelo pluviômetro o menor valor dentre todo o conjunto. Altas de chuvas são esperadas e comuns nesse período em regiões do Rio de Janeiro, indicando que provavelmente há uma falha no pluviômetro.

De maneira similar, foi feito o registro dos dados do índice pluviométrico na região do PARNASO, também, na forma de um gráfico temporal, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Índice pluviométrico, em mm, na região do PARNASO entre abril de 2022 e abril de 2023



Com base no gráfico, foi possível notar que a altura máxima registrada no PARNASO foi em setembro de 2022, enquanto a mínima foi em outubro de 2022. Curiosamente, as duas regiões desse estudo apresentaram meses de mínimo e máximo consecutivos. Além disso, observou-se uma certa constância nos valores, com leves declínios e acréscimos, entre os meses de novembro de 2022 e abril de 2023. Uma queda considerável foi observada entre os dois primeiros meses do estudo, sendo acompanhada de um crescimento quase exponencial até ao máximo, em setembro de 2022.

Uma comparação entre os resultados das duas regiões pode ser feita com base na Tabela 10.

Tabela 10 - Média, Desvio-Padrão, Máximos e Mínimos do índice pluviométrico (mm) na Gávea e PARNASO entre abril de 2022 e de 2023.

	Índice pluviométrico (mm)			
	Média	DP	Max	Min
Gávea	124,1	43,5	173,7	50,5
PARNASO	130,7	37,3	156,3	27,6

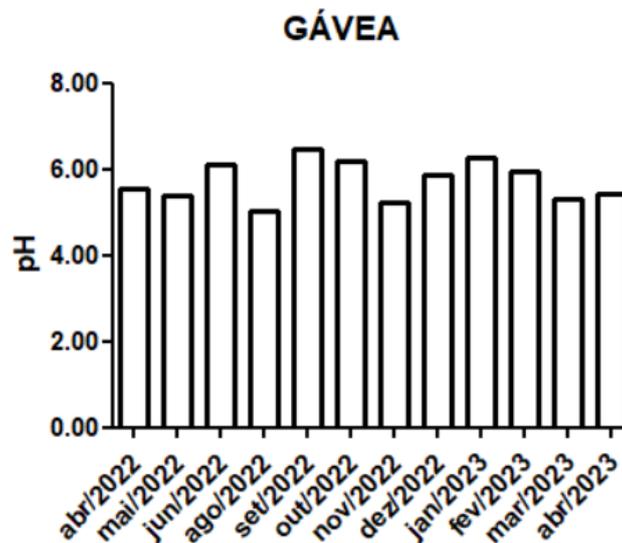
O valor médio de altura da precipitação no PARNASO ($130,7 \pm 37,3$) foi estatisticamente igual àquele encontrado para Gávea ($124,1 \pm 43,5$). Deve-se levar em consideração o fato de que a região do PARNASO possui uma ampla vegetação (característica mais natural) e é mais “isolada” da urbanização em relação a Gávea. Além disso, ambas as médias apresentaram uma distribuição normal, sem a presença de *outliers*.

Tanto o valor máximo quanto o valor mínimo foram maiores na região da Gávea em comparação com o PARNASO. A máxima em janeiro de 2023 na Gávea, bem como a constância de precipitação alta nos seis últimos meses do estudo no PARNASO, é condizente com as características meteorológicas e sazonais do estado do Rio de Janeiro, tendo em vista o típico verão chuvoso com ventos.

- **pH**

Após as medições dos valores de pH das doze amostras coletadas, tornou-se possível avaliar os seus comportamentos ao longo do tempo. A Figura 9 apresenta as medidas de pH das amostras na região da Gávea.

Figura 9 - Valores de pH das amostras de precipitação coletadas na região da Gávea, RJ

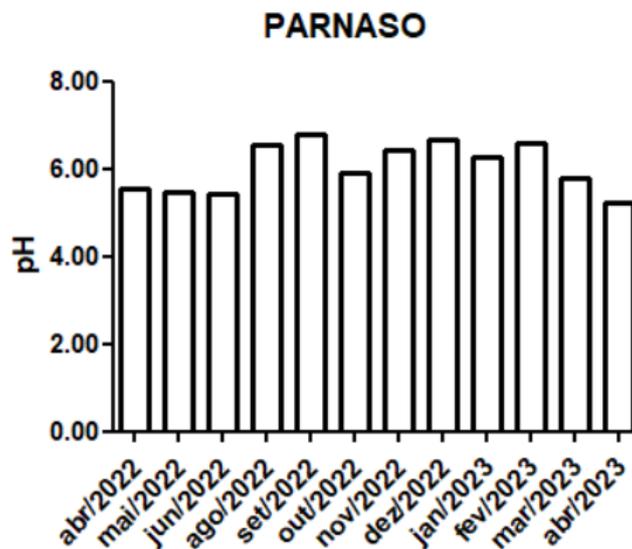


Com base no gráfico, foi possível perceber que a maioria das amostras apresentaram valores de pH na faixa de 5,00 a 6,50, com uma maior acidez sendo observada em agosto de 2022. A média ponderada pelo volume (MPV) foi de 5,77. Considerando a referência de pH de água de chuva natural na literatura como sendo 5,60 (DA CUNHA, 2009), devido ao equilíbrio da água pura com o CO₂ atmosférico, o pH médio das amostras da região da Gávea encontram-se próximo ao padrão natural.

Além disso, cerca de 50 % das amostras coletadas apresentaram uma acidez maior do que o esperado, provavelmente porque nesses meses a presença de componentes causadores de chuva ácida, como nitratos e sulfatos, tenha sido maior. Por outro lado, a outra metade das amostras apresentaram valores acima do referencial, proporcionando um equilíbrio na média.

A Figura 10, por sua vez, apresenta os valores de pH encontrados para a região do PARNASO.

Figura 10 - Valores de pH das amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO



As amostras da região do PARNASO apresentaram variações de pH ao longo do período de estudo mais significativas em comparação com a Gávea. Isso porque uma certa constância foi observada nos três primeiros meses, sendo seguida de diminuição e aumento de acidez consecutiva e respectivamente. A média ponderada pelo volume (MPV) foi de 6,24. O valor foi bem acima do esperado para um ambiente natural (pH = 5,60).

Além disso, cerca de 33 % das amostras apresentaram valores de pH < 5,60, demonstrando que apenas em meses específicos o impacto das emissões antropogênicas foi relevante. Por outro lado, as demais amostras, apesar de ligeiramente ácidas, indicaram que há componentes responsáveis pelo aumento da alcalinidade do meio, como por exemplo a poeira. Vale destacar, também, que o cálcio (Ca²⁺) é um dos principais íons responsáveis pelo controle do pH das águas de chuva (CONCEIÇÃO, 2013).

A comparação entre os dados de pH da Gávea e do PARNASO encontram-se dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Média, Desvio-Padrão, Máximos e Mínimos de pH na Gávea e PARNASO entre abril de 2022 e de 2023.

	pH			
	Média	DP	Max	Min
Gávea	5,73	0,45	6,47	5,30
PARNASO	6,05	0,53	6,65	5,21

O pH médio para as amostras da Gávea ($5,73 \pm 0,45$) foi estatisticamente igual ao encontrado no PARNASO ($6,05 \pm 0,53$). Ambos os dados apresentaram uma distribuição normal de resultados. Ambas as regiões apresentaram acidez em suas amostras, sendo a da Gávea mais ácida. Isso está de acordo com o esperado, tendo em vista que a Gávea é uma região urbana que sofre impactos diários e constantes das atividades humanas, as quais são diretamente relacionadas com o fenômeno da chuva ácida. Enquanto, o PARNASO é marcado por diversas fontes naturais e menores influências antrópicas.

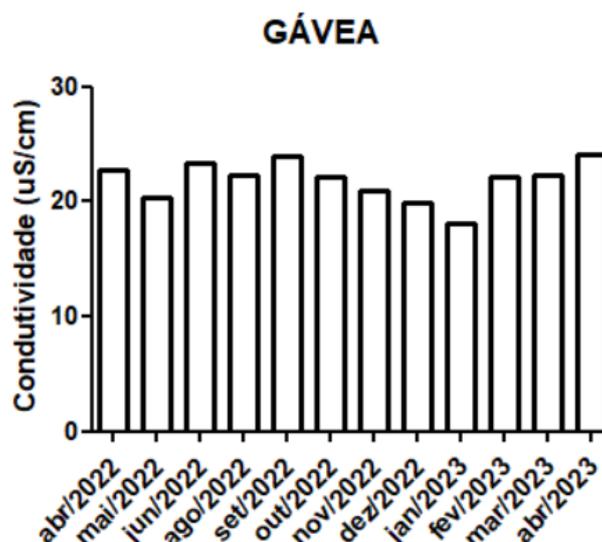
O maior valor de máximo foi registrado em dezembro de 2022 no PARNASO, enquanto o maior de mínimo em março de 2023 na Gávea. Uma comparação com outros estudos na região do Rio de Janeiro mostraram que o pH médio ponderado pelo volume da Gávea (5,77) se aproximou do encontrado nos bairros do Maracanã e Deodoro (DE SOUZA, 2021). Em Ilha Grande, no RJ, o pH médio encontrado foi de 5,22, um pouco mais abaixo dos demais (DE SOUZA, 2006). A média encontrada na Gávea foi exatamente a mesma registrada em um estudo na cidade de Juiz de Fora, em Minas Gerais (CERQUEIRA, 2014) e na cidade de Limeira, no estado de São Paulo (MARTINS, 2019). Por outro lado, na Região Metropolitana do Rio de Janeiro foi encontrado um nível de acidez ainda maior, de acordo com um estudo realizado no início do século XXI (DE MELLO, 2001).

É importante destacar que não existe na literatura nenhum outro tipo de estudo dessa temática voltado especificamente para a região da Gávea. Entretanto, um estudo de mesma natureza no PARNASO foi identificado (RODRIGUES, 2007), o que possibilitou uma comparação. De acordo com este, a MPV do pH encontrado foi de 5,30 para o período de, pelo menos, 16 anos atrás. Sabendo que o presente estudo registrou um valor médio de 6,24, conclui-se que significativamente ao longo dos anos a acidez da água da chuva foi modificada, provavelmente em função da dinâmica das emissões de poluentes pelas diferentes fontes. A redução da acidez pode ser entendida como uma contenção da formação dos ácidos nítrico e sulfúrico, principalmente, nessa região.

- **Condutividade**

As medidas de condutividade foram avaliadas ao longo de todo o período do estudo e interpretadas por gráficos. A Figura 11 apresenta os valores de condutividade para a região da Gávea.

Figura 11 - Valores de condutividade (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) das amostras de precipitação coletadas na região da Gávea, RJ

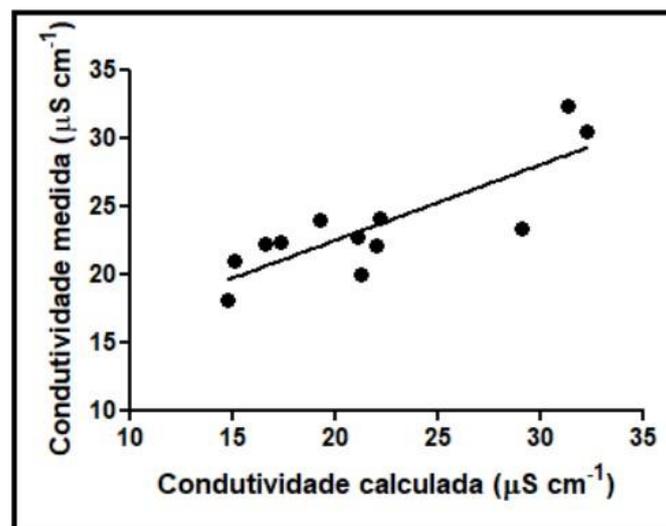


As medidas de condutividade variaram entre 18,1 e 24,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$, com uma média ponderada pelo volume de 21,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Nenhum

padrão foi encontrado para os resultados nesse período de estudo. Entretanto, a concentração de íons dissolvidos na água da chuva possui relação direta com o volume da precipitação daquele mês, já que o efeito da diluição deve ser considerado. Sendo assim, valores baixos de condutividade elétrica refletem a boa qualidade do ar ou um alto efeito de diluição nas amostras.

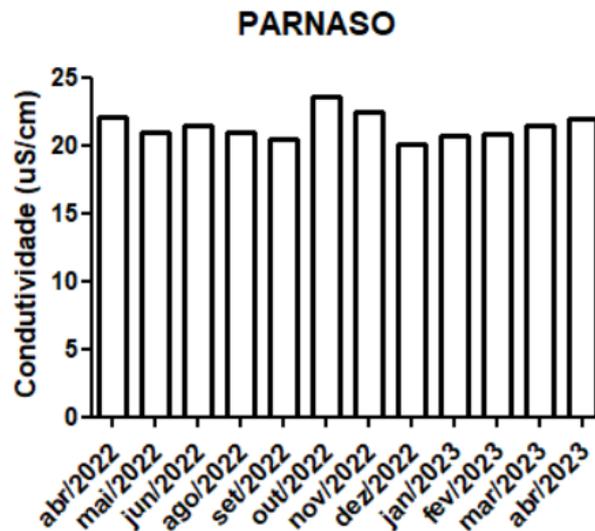
A Figura 12 apresenta a relação entre os valores de condutividade medida (k_{medida}) e a condutividade calculada ($k_{calculada}$), de modo a se verificar que a distribuição dos pontos foi bem próxima à razão 1:1. O coeficiente de determinação (R^2) obtido para essa relação, com um total de 12 amostras da Gávea, foi de 0,98.

Figura 12 - Correlação entre os valores de condutividade medida e calculada para 12 amostras de precipitação coletadas na Gávea, no período de abril de 2022 a abril de 2023



De igual modo, a Figura 13 apresenta os valores de condutividade referentes às amostras da região do PARNASO.

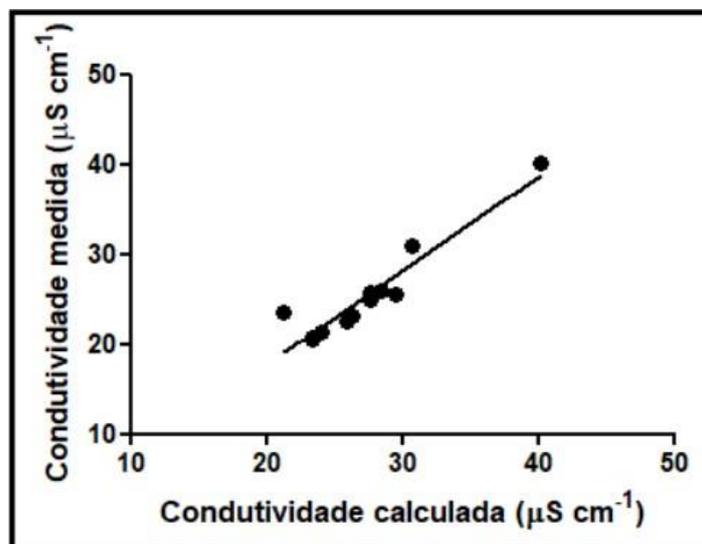
Figura 13 - Valores de condutividade (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) das amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO, RJ



Os valores de condutividade no PARNASO variaram de 20,1 a 23,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$, com uma média ponderada pelo volume de 21,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A variação entre os resultados obtidos não foi significativa ao longo de todo o período de estudo, excetuando-se os meses de outubro e novembro de 2022. Isso comprova que nenhum evento brusco acometeu a região com a capacidade de modificar a concentração dos íons no meio. Pelo contrário, os valores apresentaram uma certa constância e proximidade, sendo assim característico da região florestada do PARNASO.

A Figura 14 apresenta a relação entre os valores de condutividade medida (k_{medida}) e a condutividade calculada ($k_{calculada}$) para as amostras coletadas na região do PARNASO. A distribuição de pontos ($n=12$) também se manteve próxima da idealidade (1:1), tendo em vista que o coeficiente R^2 apresentou um valor de 0,99.

Figura 14 - Correlação entre os valores de condutividade medida e calculada para 12 amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO, no período de abril de 2022 a abril de 2023



A Tabela 12 apresenta as informações comparativas de condutividade entre as regiões da Gávea e do PARNASO.

Tabela 12 - Média, Desvio Padrão, Máximos e Mínimos de condutividade na Gávea e PARNASO entre abril de 2022 e de 2023.

	Condutividade (μS cm ⁻¹)			
	Média	DP	Max	Min
Gávea	21,9	1,7	24,1	18,1
PARNASO	21,4	0,9	23,6	20,5

A condutividade média na região da Gávea ($21,9 \pm 1,7 \mu\text{S cm}^{-1}$) foi estatisticamente igual àquela registrada na região do PARNASO ($21,4 \pm 0,9 \mu\text{S cm}^{-1}$). A distribuição dos resultados seguiu a normalidade, de acordo com os testes estatísticos. A maior condução de íons identificada nas amostras da Gávea foi condizente com o menor índice pluviométrico, ou seja, um menor efeito de diluição (124,1 mm na Gávea em relação a 130,7 mm no PARNASO).

Além disso, a discrepância entre máximos e mínimos foi maior na região da Gávea ($6,0 \mu\text{S cm}^{-1}$), indicando que as oscilações de condutividade das amostras nessa área do estudo foram mais significativas, principalmente quando se considera uma contribuição mais elevada de fontes antropogênicas.

4.2. Íons

A Tabela 13 apresenta a estatística descritiva referente às concentrações dos íons (orgânicos e inorgânicos majoritários) presentes nas amostras de precipitação da Gávea.

Tabela 13 - Composição iônica da precipitação (concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$; n=12) na Gávea, RJ

Íons majoritários		Max ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	Min ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	MPV ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	MA ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	Mediana ($\mu\text{eq L}^{-1}$)
n=12 amostras						
Cátions	NH₄⁺	12,0	0,0010	5,3 ± 5,2	4,3	1,0
	Na⁺	201	16,0	69,9 ± 69,3	85,4	60,2
	K⁺	6,2	0,60	2,8 ± 1,9	2,7	2,1
	Ca²⁺	10,0	1,4	6,5 ± 3,4	6,5	7,1
	Mg²⁺	23,0	1,6	4,8 ± 6,2	5,7	3,3
Ânions	NO₃⁻	26,7	2,4	12,6 ± 7,8	12	13,8
	SO₄²⁻	11,0	0,4	2,7 ± 3,4	3,0	1,7
	Cl⁻	210	16,6	81,4 ± 74,3	98,3	70,2
	CH₃COO⁻	1,0	0,001	0,41 ± 0,31	0,4	0,4
	CH₂(COO)₂²⁻	1,1	0,001	0,13 ± 0,31	0,1	0,001
	C₂O₄²⁻	0,10	0,001	0,037 ± 0,056	0,001	0,001
	F⁻	1,0	0,001	0,11 ± 0,28	0,1	0,001
	Br⁻	0,30	0,001	0,14 ± 0,12	0,2	0,1

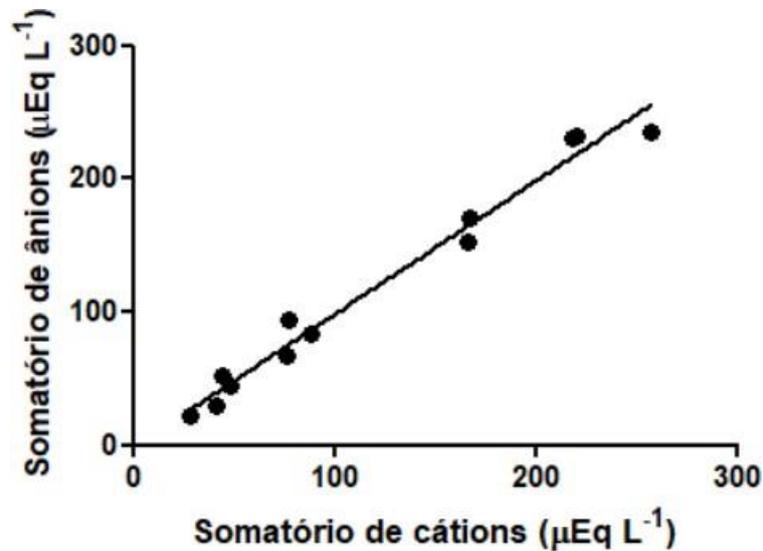
Max: máximo; Min: mínimo; MPV: média ponderada pelo volume; MA: média aritmética

As concentrações dos íons apresentaram variações consideráveis (entre 86 e 99 %), tendo em vista alguns valores com ordens de grandeza superiores nas razões entre máximos e mínimos. A maior variabilidade foi registrada para o íon Cl^- , enquanto a menor variação para o íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. A maioria das médias aritméticas foram superiores aos valores de mediana, assim indicando uma distribuição assimétrica positiva. Isso se deve ao fato de que os valores das concentrações, nas curvas de frequências dos dados, foram mais elevados em relação à maioria. As maiores concentrações MPV foram registradas para Na^+ e Cl^- , enquanto as menores para F^- .

A partir das concentrações em média ponderada pelo volume foi possível a obtenção do somatório de cátions ($\sum \text{cátions}$) e de ânions ($\sum \text{ânions}$) como sendo respectivamente 119,5 e 117,3 $\mu\text{eq L}^{-1}$. Um déficit, portanto, de 2,2 $\mu\text{eq L}^{-1}$ de ânions foi encontrado para as amostras de precipitação da Gávea. Em geral, o $\sum \text{cátions}$ é maior que $\sum \text{ânions}$, tendo em vista os baixos limites de detecção de determinadas espécies orgânicas. Os bicarbonatos não foram incluídos nessa observação, assim contribuindo nesse déficit de ânions. Entretanto, o balanço de carga final foi bem próximo do esperado, com uma distribuição de pontos ($n=12$) seguindo também a razão 1:1. O coeficiente R^2 foi de 0,99.

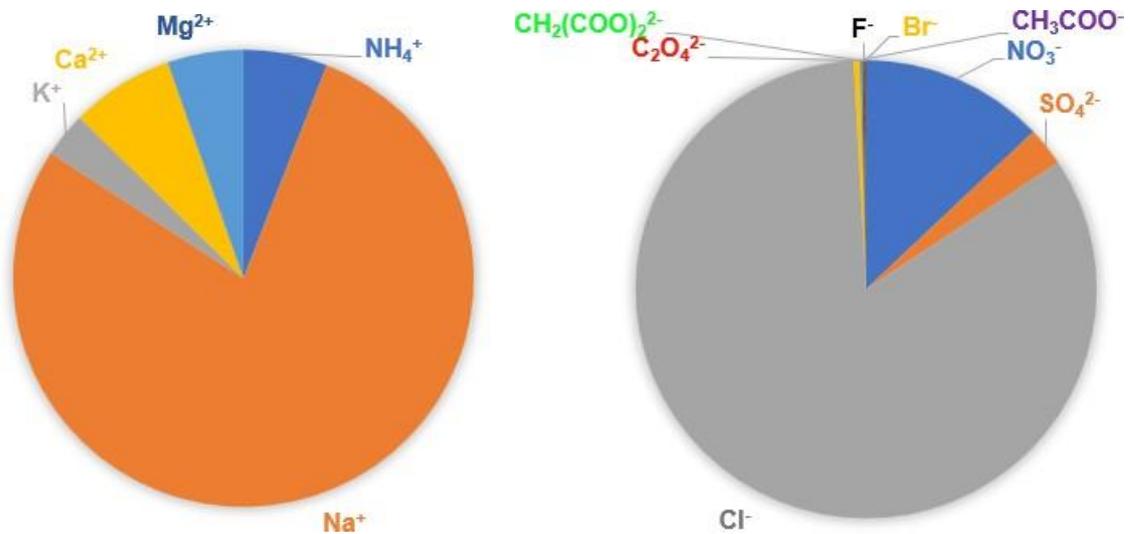
A Figura 15 apresenta a correlação entre o somatório de cátions e o somatório de ânions para as amostras analisadas na região da Gávea.

Figura 15 - Correlação entre o somatório de cátions e de ânions para 12 amostras de precipitação coletadas na região da Gávea, no período de abril de 2022 a abril de 2023



As concentrações MPV, em $\mu\text{eq L}^{-1}$, cresceram na seguinte ordem para os cátions K^+ (3 %) < Mg^{2+} (5 %) < NH_4^+ (6 %) < Ca^{2+} (7 %) < Na^+ (78 %), enquanto para os ânions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ < F^- < $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ < Br^- < CH_3COO^- < SO_4^{2-} (3 %) < NO_3^- (13 %) < Cl^- (83 %). A Figura 16 apresenta essa distribuição. Os cálculos foram realizados com base nas concentrações médias ponderadas pelo volume e em unidade de $\mu\text{eq L}^{-1}$.

Figura 16 - Distribuição dos cátions e ânions presentes nas amostras de precipitação da Gávea



Dentre os íons dissolvidos na água da chuva da Gávea, em média, 81 % da concentração total esteve atribuída aos íons Na⁺ e Cl⁻, como já esperado. Com exceção do íon NO₃⁻, cuja contribuição foi de aproximadamente 7 %, todas as espécies iônicas apresentaram contribuições de concentrações iguais ou inferiores a 4 %. Os cátions corresponderam a aproximadamente 47 % da composição total, enquanto os ânions 53 %.

A Tabela 14 apresenta as relações binárias entre todos os íons estudados nas amostras da Gávea.

Tabela 14 - Relações binárias entre as concentrações ($\mu\text{eq L}^{-1}$) dos íons das amostras de precipitação coletadas na região da Gávea

	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	CH_3COO^-	$\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	F^-	Br^-
NH_4^+	1												
Na^+	0,17	1											
K^+	0,21	0,13	1										
Ca^{2+}	0,12	0,04	0,64	1									
Mg^{2+}	0,23	0,57	0,00	0,027	1								
NO_3^-	0,02	0,03	0,1	0,23	0,0022	1							
SO_4^{2-}	0,27	0,29	0,00	0,051	0,82	0,0027	1						
Cl^-	0,16	0,98	0,18	0,06	0,49	0,027	0,22	1					
CH_3COO^-	0,01	0,28	0,001	0,0039	0,38	0,0077	0,26	0,29	1				
$\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$	0,13	0,08	0,11	0,17	0,05	0,1	0,07	0,055	0,16	1			
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,15	0,22	0,16	0,1	0,07	0,05	0,001	0,2	0,15	0,029	1		
F^-	0,18	0,03	0,017	0,0032	0,035	0,097	0,039	0,026	0,15	0,015	0,03	1	
Br^-	0,09	0,07	0,15	0,095	0,12	0,00	0,31	0,12	0,001	0,025	0,21	0,14	1

As relações binárias mais significativas ($p < 0,01$; $n=12$) foram identificadas para os pares Na^+ e Mg^{2+} , Na^+ e Cl^- , K^+ e Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , Mg^{2+} e Cl^- . Os resultados sugerem fortemente a influência dos aerossóis de sal marinho (*spray marinho*) na composição química das amostras na Gávea, tendo em vista a proximidade com a praia do Leblon. Os ventos periódicos em direção ao continente são responsáveis pelo transporte desses aerossóis.

A estimativa das fontes prováveis dos íons majoritários na água da chuva e a contribuição do sal marinho ($[\text{X}]_{\text{mar}}$) e do sal não marinho ($[\text{X}]_{\text{excesso}}$) para a precipitação foi avaliada a partir das razões equivalentes calculadas usando o Na^+ como referência. As fontes de íons podem ser reveladas através da comparação dos resultados com a água do mar, o que permite a identificação da influência exata sobre determinada região (MAJUMDER, 2022).

O fator de enriquecimento (FE) dos íons majoritários na composição da água da chuva foi estimado com o intuito de se avaliar como um determinado elemento é enriquecido ou diluído em relação à fonte de referência. Se os valores de FE forem próximos ou inferiores a 1 sugere-se que aquele elemento apresenta uma única fonte indicativa, no caso a água do mar ou o solo. Por outro lado, valores superiores à unidade indicam a influência de outras fontes.

A Tabela 15 apresenta o $[\text{X}]_{\text{mar}} \%$ e $[\text{X}]_{\text{excesso}} \%$, bem como os fatores médios de enriquecimento marinho e do solo dos elementos em relação às proporções marinhas e do solo para as amostras da Gávea.

Tabela 15 - Sal marinho ($[X]_{\text{mar}}$), sal não marinho ($[X]_{\text{excesso}}$) e fracionamento de fonte FSM (fracionamento de sal marinho), FC (fracionamento crustal) e FA (fracionamento antropogênico) dos principais íons na precipitação da Gávea

	Cl^-/Na^+	K^+/Na^+	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$
Razão água do mar	1,16	0,02	0,04	0,22	0,12
Amostra água de chuva	1,16	0,04	0,09	0,07	0,039
FE água do mar	1	2	2,32	0,31	0,32
$[X]_{\text{mar}}$ %	94,4	46,8	26	10,6	32,4
$[X]_{\text{excesso}}$ %	5,6	53,2	74	89,4	67,6
	$\text{Cl}^-/\text{Ca}^{+2}$	$\text{K}^+/\text{Ca}^{+2}$	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{+2}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{+2}$
Razão solo	0,0031	0,504	0,569	0,561	0,0188
Amostra água de chuva	12,5	0,431	10,8	0,738	0,415
FE solo	> 100	0,855	18,9	1,32	22,1
Fracionamento da fonte					
FSM	FC	FA			
43,2	5,33	51,5			

Nesta região, a razão Cl^-/Na^+ encontrada foi exatamente a mesma que o referencial teórico para água do mar (1,16) (WILSON, 1975), assim indicando a maior influência dos sais marinhos (94 % aproximadamente). A curta distância do mar e os ventos constantes transportam o íon cloreto para zona urbana. É importante destacar que a origem marinha indireta deve ser considerada, tendo em vista a possibilidade de ressuspensão do sal marinho do solo ou um possível enriquecimento de íons Na^+ .

Os demais íons (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-}) apresentaram contribuições não marinhas superiores. Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , por exemplo, foram observados em 74,0 % e 89,4 %, respectivamente. Sugere-se que a origem de ambos os íons seja no solo, apesar de o Ca^{2+} estar presente na poeira ressuspensa pelos veículos e atividades de construção civil (LEAL, 2004). Por outro lado, o íon SO_4^{2-} é característico de fontes antropogênicas e de efeitos da poluição, como os transportes mecanizados, o tráfego diário da região e, até mesmo, os barcos. Destaca-se também as fontes biogênicas como

possíveis emissoras de SO_4^{2-} , tais como o ácido sulfídrico de sedimentos, o dimetilsulfato (DMS) da produtividade dos fitoplânctons ou ainda a queima da biomassa. A queima de combustíveis fósseis é a provável fonte do excesso de SO_4^{2-} .

O íon Cl^- apresentou um fator de enriquecimento muito maior ($\text{FE} > 100$) em relação ao solo, indicando que a origem é certamente marinha, havendo uma baixíssima possibilidade de influência do solo. Por outro lado, o fator de enriquecimento do Mg^{2+} em relação ao solo foi de 1,32 e em relação ao ambiente marinho de 0,31, valor esse muito menor que a unidade. A provável origem então desse íon foi o *spray* marinho. O íon SO_4^{2-} apresentou um valor de FE cerca de 20 vezes superior em relação ao solo. Além disso, apresentou um percentual de excesso superior em relação ao da água do mar (aproximadamente o dobro).

O fracionamento da fonte calculado para os íons totais apresenta uma visão geral das influências sobre a região da Gávea. Por ser uma área urbana com alto impacto humano foi condizente que a fração antrópica fosse a predominante, nesse caso cerca de 52 %. Em seguida, a contribuição marinha (43 %) pela proximidade litorânea, e, finalmente, a baixa fração crustal como um indicativo de baixa significância do solo para a composição da água da chuva.

Um destaque importante deve ser feito para a razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, cujo valor foi de aproximadamente 0,42, com base nas concentrações em média ponderada pelo volume. Entretanto, estudos anteriores na Região Metropolitana do Rio de Janeiro e de São Paulo indicaram valores para essa razão entre 1,2 e 2,2 (DE SOUZA, 2006). Sendo assim, a Gávea apresentou um valor bem inferior a outros estudos, sugerindo provavelmente uma combinação de características, como os ventos e a baixa quantidade de fontes significativas de NH_3 . Apesar do despejo de esgoto na região e da presença de veículos, não houve uma emissão tão significativa NH_3 para a composição da água da chuva.

Os fatores de neutralização (FN) foram calculados com o objetivo de avaliar a neutralização de determinados íons pelos componentes crustais e amônia. Em geral, a neutralização das espécies ácidas acontece pelo carbonato de cálcio (CaCO_3) proveniente da poeira do solo e pela amônia (NH_3), cuja origem pode ser antrópica ou natural. O maior fator de neutralização foi encontrado para o Ca^{2+} (FN=0,54), assim evidenciando uma provável neutralização dos ânions por componentes crustais. Os demais íons apresentaram valores de FN bem baixos, sendo o do íon NH_4^+ na faixa de 0,10. Uma outra maneira de fazer essa avaliação é através do cálculo da proporção $(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, cujo valor encontrado foi de aproximadamente 0,8. Em conjunto, a relação $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ apresentou um valor de 1,36. Por ser superior à unidade, o resultado comprova a natureza ácida da precipitação na região da Gávea.

A Tabela 16 apresenta os valores de acidez livre potencial das espécies mais significativas presentes na água da chuva da Gávea. É importante destacar que a participação dos ácidos inorgânicos é superior (praticamente o dobro) em relação aos ácidos orgânicos.

Tabela 16 - Contribuição dos ácidos inorgânicos e orgânicos no potencial de acidez livre da precipitação na região da Gávea, RJ

Espécie	% ALP
CH_3COOH	0,4
HCl	83,5
HNO_3	12,9
H_2SO_4	2,7
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,04

A partir de todas as informações mencionadas anteriormente, foi possível concluir que os íons sódio e cloreto foram provenientes de emissões marinhas majoritariamente. O íon amônio, por sua vez, esteve associado com a decomposição da matéria orgânica (esgoto

liberado na Lagoa Rodrigo de Freitas, rio Rainha, emissário do Leblon, emissões veiculares) e eventuais contribuições de partículas dissolvidas de NH_4NO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Entretanto, existem estudos anteriores que evidenciaram a emissão de amônia por carros equipados com catalisadores de três vias e veículos a diesel que usam ARLA32. Dessa forma, como a região da Gávea apresenta um tráfego de veículos considerável não pode descartar essa possível contribuição. Os íons nitrato são emitidos pela queima de combustíveis fósseis usados na frota veicular, a partir da oxidação de óxidos de nitrogênio. Vale destacar, por meio dos dados de inventário dos poluentes do tipo NO_x , que a grande maioria se refere aos veículos com motor a diesel. O sulfato também está associado à queima de combustíveis a partir da oxidação de S(IV). A contribuição antrópica dos íons cálcio, magnésio e potássio foram associadas às atividades de construção civil da região e à ressuspensão da poeira do solo.

Os ácidos orgânicos oxalato e malonato, mesmo que em baixas concentrações, são contribuintes das fontes antropogênicas. A emissão direta via queima de combustíveis fósseis e a formação de ácidos carboxílicos por reações fotooxidativas, no caso do acetato, são característicos da região da Gávea.

A partir de agora, será avaliada a composição iônica das amostras coletadas na região do PARNASO.

A Tabela 17 apresenta a estatística descritiva referente às concentrações dos íons (orgânicos e inorgânicos majoritários) presentes nas amostras de precipitação do PARNASO.

Tabela 17 - Composição iônica da precipitação (concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$; n=12) no PARNASO, RJ

Íons majoritários		Max ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	Min ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	MPV ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	MA ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	Mediana ($\mu\text{eq L}^{-1}$)
n=12 amostras						
Cátions	Na⁺	188,8	7,5	39,4 ± 50,9	43,0	25,4
	K⁺	166,4	3,0	29,1 ± 44,8	26,6	7,2
	Ca²⁺	9,0	0,001	3,7 ± 2,4	3,5	3,2
	Mg²⁺	22,0	0,10	3,9 ± 6,0	4,4	1,5
Ânions	NO₃⁻	13,3	0,001	5,1 ± 4,1	5,1	3,6
	PO₄³⁻	114,2	0,001	16,1 ± 31,7	14,6	0,2
	SO₄²⁻	11,9	0,10	4,3 ± 3,8	4,2	2,6
	Cl⁻	190,7	3,9	42,9 ± 50,9	46,3	26,1
	CH₃COO⁻	2,3	0,001	0,63 ± 0,57	0,6	0,6
	C₂O₄²⁻	0,20	0,001	0,064 ± 0,087	0,1	0,001
	Br⁻	0,30	0,001	0,037 ± 0,071	0,001	0,001

Max: máximo; Min: mínimo; MPV: média ponderada pelo volume; MA: média aritmética

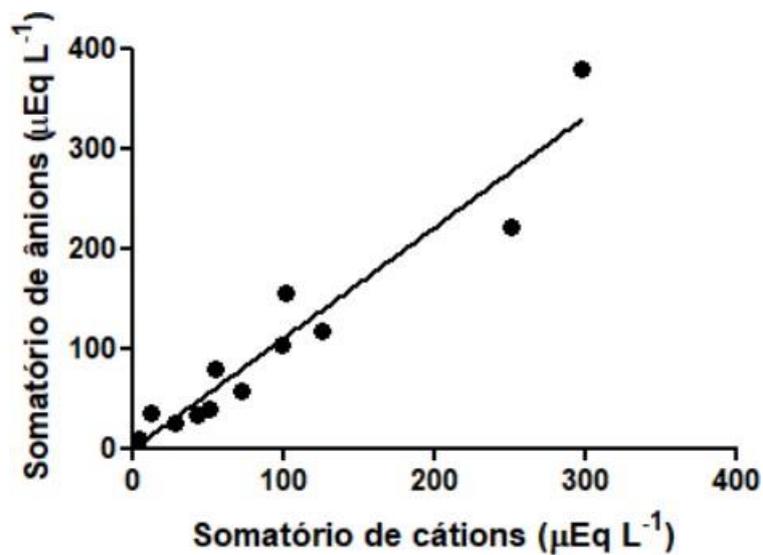
De igual modo, as amostras da região do PARNASO apresentaram variações bem acentuadas (entre 96 e 99 %) em termos de ordem de grandeza para as suas concentrações. A maior variabilidade também foi encontrada para o íon Cl^- , enquanto para os íons $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e Br^- foram encontradas as menores variações. Os valores das médias aritméticas foram todos iguais ou superiores aos da mediana, apresentando também uma distribuição assimétrica positiva dos dados. Em outras palavras, pode-se dizer que na curva de frequência, os valores das concentrações foram todos superiores em relação à maioria. As menores concentrações MPV foram encontradas para $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e Br^- , enquanto as maiores MPV corresponderam ao Na^+ e Cl^- .

Com relação ao total de espécies em termos de média ponderada pelo volume, obteve-se um somatório de cátions ($\sum \text{cátions}$) no valor de $95,4 \mu\text{eq L}^{-1}$ e um somatório de ânions ($\sum \text{ânions}$) no valor de $104,3 \mu\text{eq L}^{-1}$. Nesse caso, foi identificado um déficit de $8,9 \mu\text{eq L}^{-1}$ de cátions, o que normalmente não acontece. O baixo limite de detecção de determinados cátions, e a consequente dificuldade em quantificá-las, pode justificar essa ausência. Entretanto, é bem provável que as baixas concentrações pudessem alterar essa relação. O bicarbonato não foi determinado nessas amostras. De maneira geral, o balanço entre cátions e ânions ficou bem próximo, com um coeficiente R^2 de 0,96.

As discussões dos resultados encontrados para a região da Gávea são corroborados pelos valores de pH, condutividade e índice pluviométrico, conforme apresenta as correlações e os dendrogramas do Anexo XIII.

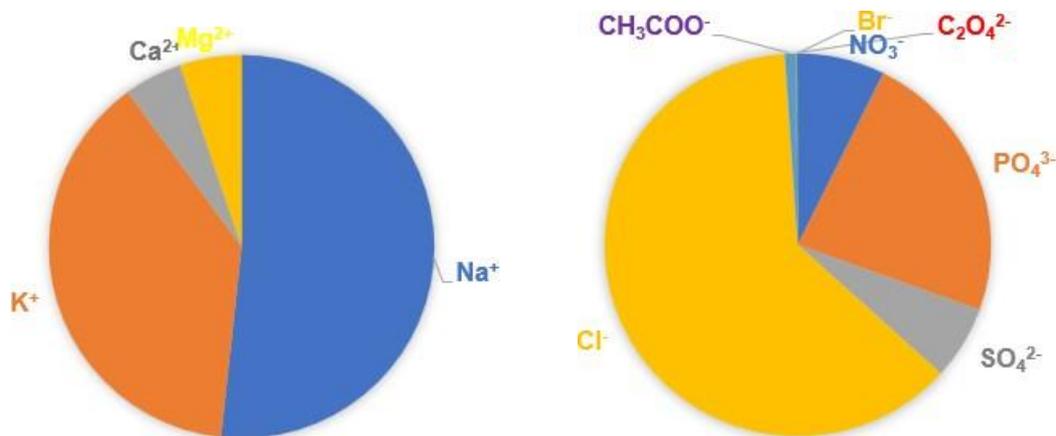
A Figura 17 apresenta a correlação entre o somatório de cátions e o somatório de ânions para as amostras analisadas na região do PARNASO.

Figura 17 - Correlação entre o somatório de cátions e de ânions para 12 amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO, no período de abril de 2022 a abril de 2023



As concentrações MPV, em $\mu\text{eq L}^{-1}$, cresceram na seguinte ordem para os cátions Ca^{2+} (5 %) < Mg^{2+} (5 %) < K^{+} (38 %) < Na^{+} (52 %), enquanto para os ânions foi Br^{-} < $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ < $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ (1 %) < SO_4^{2-} (6 %) < NO_3^{-} (7 %) < PO_4^{3-} (23 %) < Cl^{-} (62 %). A Figura 18 apresenta essa distribuição percentual de maneira visual.

Figura 18 - Distribuição dos cátions e ânions presentes nas amostras de precipitação do PARNASO



Com base nesses dados médios, mais da metade (57 %) da composição iônica das amostras do PARNASO são referentes às concentrações de Cl^- e Na^+ . Com exceção dos íons K^+ e PO_4^{3-} , que ficaram na faixa de concentração entre 10 e 20 %, todas as demais espécies iônicas apresentaram contribuições iguais ou inferiores a 4 %. O K^+ e PO_4^{3-} são as espécies principais que mostram a diferença com a região da Gávea. Os ânions corresponderam a aproximadamente 48 % da composição total, enquanto os cátions 52 %.

A Tabela 18 apresenta as relações binárias entre todos os íons determinados nas amostras do PARNASO.

Tabela 18 - Relações binárias entre os íons das amostras de precipitação coletadas na região do PARNASO

	Na⁺	K⁺	Ca⁺²	Mg⁺²	NO₃⁻	PO₄⁻³	SO₄⁻²	Cl⁻	CH₃COO⁻	C₂O₄²⁻	Br⁻
Na⁺	1										
K⁺	0,04	1									
Ca²⁺	0,18	0,011	1								
Mg²⁺	0,87	0,03	0,38	1							
NO₃⁻	0,42	0,11	0,027	0,44	1						
PO₄³⁻	0,04	0,99	0,012	0,026	0,09	1					
SO₄²⁻	0,22	0,009	0,75	0,43	0,08	0,0082	1				
Cl⁻	0,99	0,036	0,19	0,87	0,41	0,04	0,25	1			
CH₃COO⁻	0,19	0,82	0,016	0,19	0,28	0,8	0,06	0,18	1		
C₂O₄²⁻	0,13	0,05	0,019	0,056	0,22	0,039	0,07	0,14	0,0022	1	
Br⁻	0,003	0,008	0,014	0,00	0,01	0,019	0,25	0,011	0,0003	0,084	1

As mais significativas relações ($p < 0,01$; $n=12$) foram encontradas para os seguintes pares de íons: Na^+ e Mg^{2+} ($r=0,87$), Na^+ e Cl^- ($r=0,99$), K^+ e PO_4^{3-} ($r=0,99$), K^+ e CH_3COO^- ($r=0,82$), Ca^{2+} e SO_4^{2-} ($r=0,75$), Mg^{2+} e Cl^- ($r=0,87$). A grande maioria dessas relações apresentadas são sugestões da grande contribuição de fontes naturais da região, com destaque para o íon potássio e fosfato que foram indicativos fortes das emissões biogênicas, vegetação e solo. Além disso, a contribuição do *spray* marinho, mesmo que a longa distância, é significativa. A presença de ácidos orgânicos característicos de emissões naturais também é um indicativo das características atmosféricas da região de estudo. O transporte de aerossóis é facilitado também pelos constantes e periódicos ventos (direção média horária predominante norte).

A estimativa das fontes prováveis dos íons majoritários na água da chuva e a contribuição do sal marinho ($[\text{X}]_{\text{mar}}$) e do sal não marinho ($[\text{X}]_{\text{excesso}}$) para a precipitação foi avaliada a partir das razões equivalentes calculadas usando o Na^+ como referência. As fontes de íons podem ser reveladas através da comparação dos resultados com a água do mar, o que permite a identificação da influência exata sobre determinada região (MAJUMDER, 2022).

O fator de enriquecimento (FE) dos íons majoritários na composição da água da chuva foi estimado com o intuito de se avaliar como um determinado elemento é enriquecido ou diluído em relação à fonte de referência. Se os valores de FE forem próximos ou inferiores a 1 sugere-se que aquele elemento apresenta uma única fonte indicativa, no caso a água do mar ou o solo. Por outro lado, valores superiores à unidade indicam a influência de outras fontes.

A Tabela 19 apresenta o $[\text{X}]_{\text{mar}} \%$ e $[\text{X}]_{\text{excesso}} \%$, bem como os fatores médios de enriquecimento marinho e do solo dos elementos em relação às proporções marinhas e do solo para as amostras do PARNASO.

Tabela 19 - Sal marinho ($[X]_{\text{mar}}$), sal não marinho ($[X]_{\text{excesso}}$) e fracionamento de fonte FSM (fracionamento de sal marinho), FC (fracionamento crustal) e FA (fracionamento antropogênico) dos principais íons na precipitação do PARNASO

	Cl^-/Na^+	K^+/Na^+	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$
Razão água do mar	1,16	0,02	0,04	0,22	0,12
Amostra água de chuva	1,09	0,74	0,09	0,098	0,11
FE água do mar	0,94	36,9	2,35	0,45	0,91
$[X]_{\text{mar}}$ %	50,2	58,2	14,8	85,8	51,6
$[X]_{\text{excesso}}$ %	49,8	41,8	85,2	14,2	48,4
	$\text{Cl}^-/\text{Ca}^{+2}$	$\text{K}^+/\text{Ca}^{+2}$	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{+2}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{+2}$
Razão solo	0,0031	0,504	0,569	0,561	0,0188
Amostra água de chuva	11,6	7,86	10,6	1,05	1,16
FE solo	>100	15,6	18,7	1,88	61,8
Fracionamento da fonte					
FSM	FC	FA			
62,3	4,52	33,2			

A razão Cl^-/Na^+ encontrada para as amostras do PARNASO foi bem próxima do referencial adotado, que é a água do mar, assim indicando a relevância do *spray* marinho como fonte de aerossóis. Vale destacar, entretanto, que a outra metade significativa do íon Cl⁻ especialmente, é proveniente de outras fontes. O enriquecimento do íon Na⁺ e a ressuspensão do sal marinho do solo ajuda nessa contribuição da composição química (MAJUMDER, 2023). Os íons K⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻ também apresentaram contribuições marinhas significativas, assim confirmando novamente a relevância das fontes naturais na região do PARNASO. Por outro lado, a contribuição não marinha de K⁺ pode ser associada às emissões biogênicas e à vegetação. A outra parcela do íon SO₄²⁻ (48 %) pode estar vinculada com a contribuição antrópica sobre a região. O Ca²⁺, entretanto, foi o único que apresentou um percentual de contribuição não marinha bem superior, demonstrando que outras fontes são mais relevantes, dentre as quais sugere-se o solo.

O fator de enriquecimento em relação ao solo para o Cl^- foi muito alto ($\text{FE} > 100$), assim sugerindo fortemente que a origem desse íon é em parte marinha. Para o Mg^{2+} , o fator de enriquecimento em relação ao mar (0,45) foi bem menor quando comparado em relação ao solo (1,88). Por apresentar um valor menor que a unidade, espera-se também a provável origem pelo *spray* marinho desse íon. O SO_4^{2-} , por sua vez, apresentou um fator de enriquecimento de aproximadamente 60 vezes superior para o solo quando comparado ao encontrado para água do mar. Os demais valores de FE sugerem uma forte contribuição dos componentes do solo. Além disso, o SO_4^{2-} também é formado a partir das emissões de SO_2 .

O fracionamento das fontes foi calculado de modo a apresentar uma visão mais ampla das influências sobre a região do PARNASO. Como já era esperado, o maior percentual foi atribuído às fontes naturais, especificamente a emissão marinha, que apesar da distância relativa da costa, é facilitada pela dinâmica da circulação atmosférica. Os fatores crustais, como solo e componentes da crosta terrestre, corresponderam a 5 %. Por ser uma região preservada e com uma taxa de urbanização inferior aos grandes centros, o percentual de contribuição das fontes antropogênicas foi menor (33 %).

Os fatores de neutralização (FN) também foram calculados com o intuito de avaliar a neutralização promovida por componentes crustais e amônia de determinados íons. A acidez, comumente, é contraposta pela presença da amônia, cuja origem é variável, e pelo carbonato de cálcio da poeira do solo. Como a região apresentou uma maior contribuição de fontes naturais, era de se esperar que um dos maiores neutralizantes fosse o Ca^{2+} , com um $\text{FN} = 0,45$. Com exceção do K^+ , os demais íons apresentaram valores de FN pequenos. A razão $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ apresentou um valor de 1,22, inferior ao encontrado na Gávea, como já era esperado, já que a região apresentou uma acidez das amostras menor.

Entretanto, como o valor é superior à unidade, tem-se ainda uma natureza ácida da precipitação na região do PARNASO.

A Tabela 20 apresenta os valores de acidez livre potencial das espécies mais significativas presentes na água da chuva do PARNASO. A participação das espécies inorgânicas é superior em relação às orgânicas.

Tabela 20 - Contribuição dos ácidos inorgânicos e orgânicos no potencial de acidez livre da precipitação na região do PARNASO, RJ

Espécie	% ALP
CH ₃ COOH	0,9
HCl	62,2
HNO ₃	7,3
H ₂ SO ₄	6,2
H ₂ C ₂ O ₄	0,09

Com base em todos os resultados e informações descritas a respeito da precipitação do PARNASO, foi possível dimensionar a provável origem das espécies iônicas. A predominância dos íons cloreto e sódio é indicativa do aporte marinho sobre a região. O percentual significativo de potássio foi associado às emissões biogênicas e às contribuições da extensa cobertura vegetal. O fosfato, por sua vez, foi originado principalmente de componentes da crosta terrestre e do solo. Os íons sulfato e nitrato representaram a contribuição antropogênica, provavelmente associado ao tráfego de veículos pesados e pontuais fábricas. Os íons cálcio e magnésio apresentaram o mesmo percentual em termos de concentração, indicando uma origem conjunta dessas espécies, provavelmente natural.

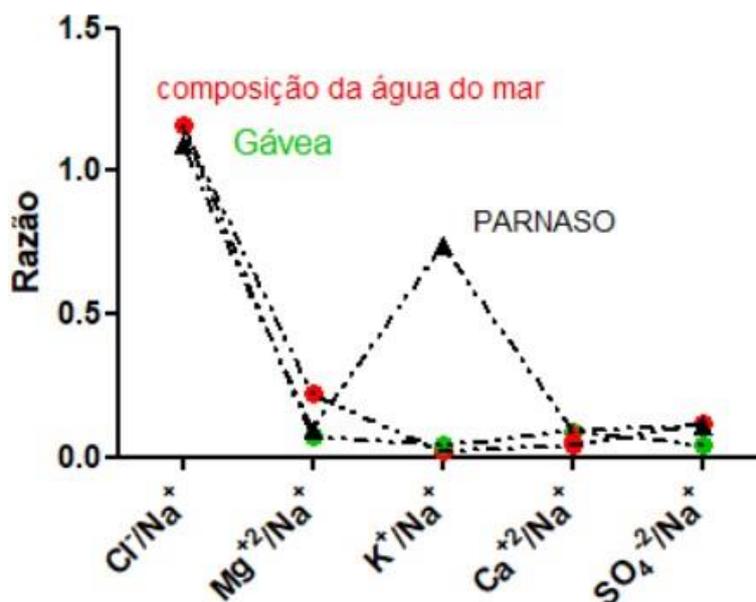
As fontes naturais mais prováveis dos ácidos orgânicos foram a vegetação e o solo (DE SOUZA & DE CARVALHO, 2001) por

emissão direta. A espécie oxalato, mesmo em baixa concentração, contribuiu tanto na fração natural quanto antrópica.

Finalmente, foi possível estabelecer uma comparação entre a composição iônica das duas regiões.

As concentrações MPV dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- e Br^- foram superiores na região da Gávea em relação ao PARNASO. Entretanto, isso não foi observado para os íons K^+ , NO_2^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. A distribuição percentual dos íons na Gávea foi dominada principalmente pelo Na^+ e Cl^- , enquanto no PARNASO pelos íons Na^+ , Cl^- , K^+ e PO_4^{3-} . Os fatores de enriquecimento em relação à água do mar e ao solo foram, em sua grande maioria, superiores para os resultados encontrados no PARNASO em relação a Gávea. As relações binárias entre os íons e as razões características entre os principais elementos (Figura 19) corroboraram as hipóteses do projeto em relação a cada umas das regiões do estudo.

Figura 19 - Comparação entre as razões Cl^-/Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ encontradas na Gávea e no PARNASO



O fracionamento de fontes entre as regiões comprovou as características diferentes. Isso porque a Gávea é uma área urbanizada, rica em fontes antropogênicas diversas, enquanto o PARNASO é uma área mais isolada dos centros urbanos e com uma diversidade natural maior. As fontes crustais ocuparam a mesma posição em nível de contribuição de aerossóis para as duas regiões.

A literatura apresenta pouquíssimos estudos desses locais, sendo assim difícil estabelecer uma comparação com as regiões em períodos anteriores. Sendo assim, foram utilizados para efeitos de comparação um estudo de Teresópolis para o PARNASO (RODRIGUES, 2007) e dois estudos, um de São Paulo e o outro do Rio de Janeiro, para a região da Gávea (MARTINS, 2018; DE SOUZA, 2021). Os estudos recentes selecionados para comparação com os resultados da Gávea foram baseados nas características mais próximas de um centro urbano, enquanto para o PARNASO foi selecionado o único sobre a própria região em questão.

O estudo entre novembro de 2004 e novembro de 2005 em Teresópolis apresentou concentrações MPV de Na^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} sendo, respectivamente, 6,0; 8,7 e 11,0 $\mu\text{eq L}^{-1}$. Já o presente trabalho (abril de 2022 a abril de 2023) apresentou as concentrações para os mesmos íons, respectivamente, em 39,4; 5,1 e 4,3 $\mu\text{eq L}^{-1}$. Assim, houve um aumento, apenas, da concentração de sódio e uma redução dos principais íons de origem antrópica.

O estudo realizado em Limeira, São Paulo, apresentou concentrações MPV de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- sendo, respectivamente, 54,9; 17,4; 22,4; 5,68; 34,4; 7,06; 15,6 e 14,7 $\mu\text{eq L}^{-1}$. Um outro estudo realizado nas regiões do Maracanã e Deodoro, ambos no Rio de Janeiro, apresentaram concentrações MPV de NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} sendo, respectivamente, 26,1 e 24,7; 52,9 e 33,6; 4,06 e 2,56; 13,4 e 6,71; 27,8 e 16,5; 17,2 e 16,4; 66,5 e 44,9; 33,3 e 23,7 $\mu\text{eq L}^{-1}$. A comparação com os resultados desse atual trabalho permitiu inferir

que apenas os íons de origem majoritariamente marinha, no caso Na^+ e Cl^- , apresentaram concentrações maiores em relação a Limeira, Maracanã e Deodoro, o que é justificável já que essas três localidades se encontram mais distantes da fonte.

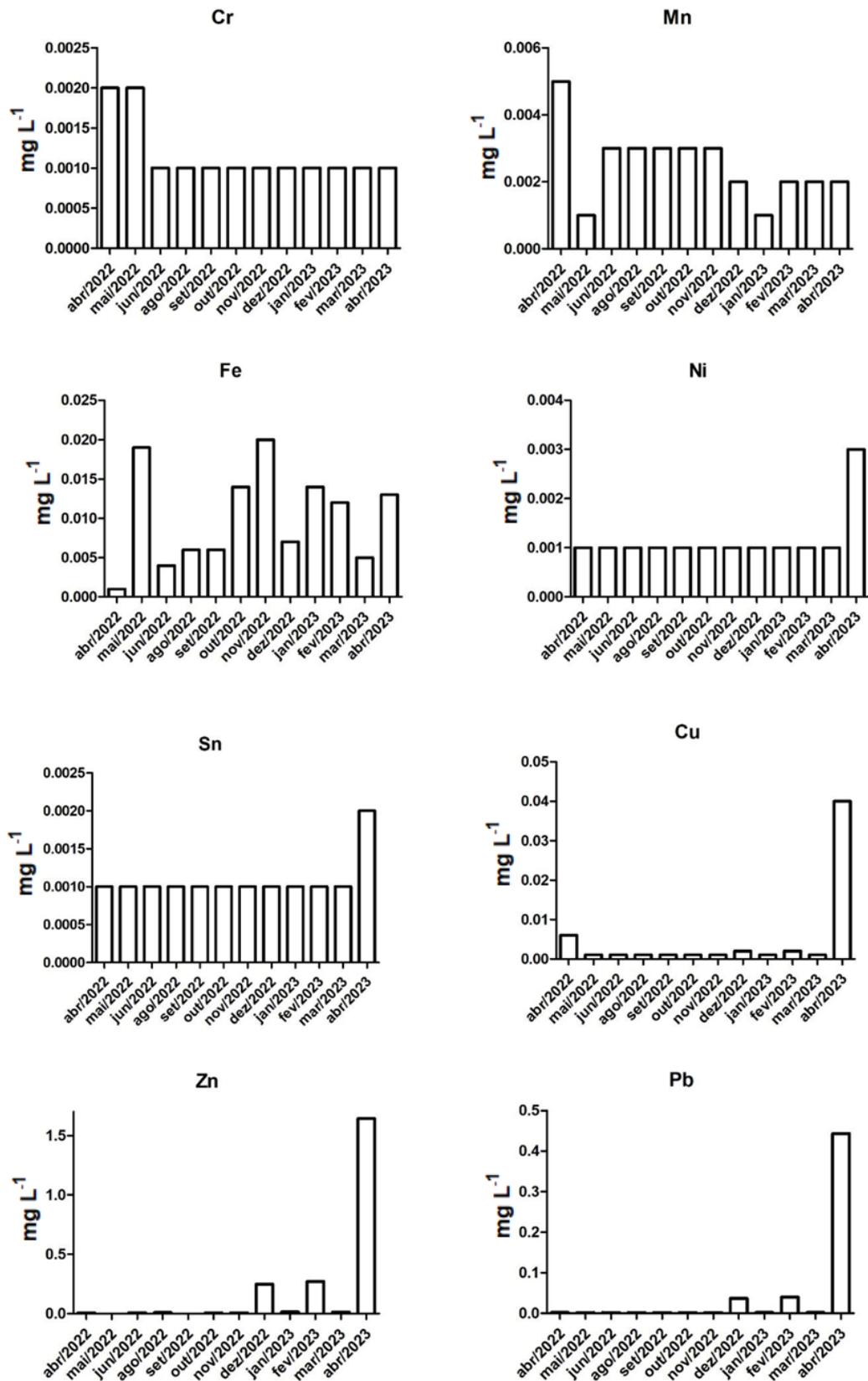
4.3. Elementos traço

Apesar de terem sido determinados 69 elementos nas amostras de precipitação, apenas 8 foram considerados por terem sido detectados com confiabilidade (valores acima do limite de quantificação).

Primeiramente, uma avaliação temporal de cada um dos elementos traço majoritários foi realizada, de modo a tentar entender o comportamento deles na transição do ano de 2022 para o de 2023.

A Figura 20 apresenta as concentrações, em mg L^{-1} , dos elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn e Pb obtidas na região da Gávea entre o mês de abril de 2022 e o mesmo mês em 2023.

Figura 20 - Concentração dos elementos traço majoritários (mg L^{-1}) na região da Gávea, RJ (abril/2022 - abril/2023)



Na região da Gávea, as concentrações mais elevadas de Cr foram observadas nos dois meses iniciais do estudo, com uma queda pela metade sendo detectada em seguida, permanecendo assim até o final do mês de abril de 2023.

Por outro lado, o Mn e o Fe apresentaram um padrão de distribuição aleatório de concentrações ao longo do tempo. A maior concentração de Mn foi registrada no mês inicial do estudo e a menor no mês seguinte. Entre os meses de junho e novembro de 2022, excetuando julho onde não houve coleta de amostra, a concentração de manganês permaneceu constante, bem como entre os três últimos meses do estudo. O Fe, por sua vez, apresentou um comportamento oscilante, com alternância entre aumentos e decréscimos nas concentrações em todo o período.

O perfil gráfico obtido para os elementos Ni e Sn foi muito similar, sendo identificado uma constância nos valores das concentrações ao longo dos 11 meses do estudo e um brusco aumento no mês de abril de 2023. A concentração de Ni nesse último mês foi superior à do Sn na mesma data.

As concentrações intermediárias e máximas de Cu, respectivamente, foram identificadas no mês de abril de 2022 e de 2023. No intervalo entre maio de 2022 e março de 2023 as concentrações foram baixas e proporcionais entre si, sendo inferiores a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

Os gráficos das espécies de Zn e Pb, também, foram similares, do ponto de vista comportamental das concentrações. Isso porque os valores encontrados foram considerados baixíssimos, com exceção dos meses de dezembro de 2022, fevereiro de 2023 e abril de 2023. As concentrações foram crescentes, respectivamente, para esses três meses mencionados anteriormente.

A correlação entre cada um dos elementos traço está disposta na Tabela 21.

Tabela 21 - Correlação entre os elementos traço detectáveis nas amostras da Gávea

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
Cr	1							
Mn	0,82	1						
Fe	0,68	0,48	1					
Ni	0,71	0,66	0,66	1				
Cu	0,14	0,13	0,16	0,58	1			
Zn	0,09	0,08	0,16	0,53	0,95	1		
Sn	0,83	0,78	0,73	0,96	0,39	0,35	1	
Pb	0,08	0,07	0,13	0,5	0,39	0,99	0,32	1

Os maiores valores de correlação foram identificados para os pares Cr e Mn ($r=0,82$), Cr e Ni ($r=0,71$), Mn e Sn ($r=0,78$), Fe e Sn ($r=0,73$), Ni e Sn ($r=0,96$), Cu e Zn ($r=0,95$) e Zn e Pb ($r=0,99$). As fortes correlações são bons indicadores das possíveis fontes desses metais.

Os fatores de enriquecimento (FE) em relação ao solo para os elementos traço presentes nas amostras da Gávea estão descritos na Tabela 22. O Al foi utilizado como elemento de referência, com origem exclusivamente do solo.

Tabela 22 - Fatores de enriquecimento para os principais elementos traço das amostras de precipitação da Gávea.

Elemento	FE _{solo}
Cr	731
Mn	5,82
Fe	4,78
Ni	167
Cu	183
Zn	1235

Pb	599
----	-----

Os metais com valores de FE < 10 têm origem crustal, nesse caso o Fe e Mn. Os demais valores (FE > 10) sugerem uma influência antrópica para os outros elementos.

De igual modo, foi feito para a região do PARNASO. A Figura 21 apresenta o comportamento das concentrações dos elementos traço selecionados ao longo do tempo desse estudo.

A concentração de Cr, na região do PARNASO, foi constante e igual a $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ao longo dos 12 meses de estudo, assim comprovando que não houve influências esporádicas diferentes daquelas a qual a região já é submetida comumente.

O comportamento do Mn ao longo do estudo pode ser considerado aleatório, tendo em vista que em determinados momentos as concentrações cresciam (entre outubro de 2022 e janeiro de 2023), em outros decresciam (abril de 2022 e fevereiro de 2023, por exemplo) e até permaneciam constantes (junho, agosto e setembro de 2022).

O Fe e o Ni, por sua vez, apresentaram um perfil gráfico muito parecido. Isso porque as concentrações de ambos os elementos foram baixas no início do estudo até atingirem um máximo no mês de janeiro de 2023, sendo acompanhadas por uma queda nos três meses seguintes.

De modo similar, pode ser estabelecido um comparativo entre o Sn e o Cu. Até o mês de setembro de 2022 as concentrações foram mínimas e quase imperceptíveis. Entretanto, em outubro de 2022 observou-se um crescimento ligeiramente acentuado das concentrações. Além disso, um pico máximo na região positiva foi registrado no mês de janeiro de 2023. As concentrações também decaíram em fevereiro, março e abril de 2023.

Os elementos Zn e Pb apresentaram, também, uma disposição gráfica muito similar, em termos de comportamento das concentrações no tempo. Entre abril e agosto de 2022, as concentrações foram muito baixas, praticamente não visíveis no gráfico. Entre setembro e dezembro do mesmo ano, as concentrações cresceram e decresceram em alternância. O valor máximo foi registrado em janeiro de 2023. Os três últimos meses do estudo foram marcados por uma atenuação das concentrações.

A correlação entre cada um dos elementos traço está disposta na Tabela 23.

Tabela 23 - Correlação entre os elementos traço detectáveis nas amostras do PARNASO

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
Cr	1							
Mn	0,69	1						
Fe	0,30	0,48	1					
Ni	0,26	0,41	0,98	1				
Cu	0,05	0,22	0,79	0,83	1			
Zn	0,16	0,32	0,95	0,98	0,91	1		
Sn	0,09	0,25	0,87	0,91	0,98	0,97	1	
Pb	0,25	0,25	0,97	0,98	0,79	0,96	0,88	1

Os maiores valores de correlação entre os elementos traço encontrados na região do PARNASO foram entre os pares Fe e Ni ($r=0,98$), Fe e Zn ($r=0,95$), Fe e Sn ($r=0,87$), Fe e Pb ($r=0,97$), Ni e Cu ($r=0,83$), Ni e Zn ($r=0,98$), Ni e Sn ($r=0,91$), Ni e Pb ($r=0,98$), Cu e Zn ($r=0,91$), Cu e Sn ($r=0,98$), Zn e Sn ($r=0,97$) e Zn e Pb ($r=0,96$), Sn e Pb ($r=0,88$). O Fe e o Ni foram as espécies que apresentaram excelentes correlações entre quase todos os metais do estudo.

Os fatores de enriquecimento (FE) em relação ao solo para os elementos traço presentes nas amostras do PARNASO estão descritos na Tabela 24. O Al foi utilizado como elemento de referência, com origem exclusivamente do solo.

Tabela 24 - Fatores de enriquecimento para os principais elementos traço das amostras de precipitação do PARNASO.

Elemento	FE_{solo}
Cr	975
Mn	5,17
Fe	19,1
Ni	891
Cu	64837

Zn	25133
Pb	6349

Apenas o Fe apresentou um valor de FE < 10, assim indicando sua origem crustal como majoritária. Para os demais elementos traço, por apresentarem um FE > 10, foi sugerido uma contribuição preferencialmente antropogênica.

Com o objetivo de estabelecer uma comparação entre os resultados dos elementos traço obtido em cada uma das duas regiões elaborou-se a Tabela 25.

Tabela 25 - Média, Desvio-Padrão, Mínimos e Máximos das concentrações dos metais, em mg L⁻¹, entre abril de 2022 e de 2023

	Gávea (n=12)				PARNASO (n=12)			
	Média	DP	Min	Max	Média	DP	Min	Max
Cr	0,0010	0,0004	0,0010	0,0020	0,0010	0,0001	0,0010	0,0010
Mn	0,0030	0,001	0,0010	0,0050	0,0020	0,001	0,0010	0,0040
Fe	0,010	0,006	0,0010	0,020	0,030	0,03	0,0010	0,116
Ni	0,0010	0,0006	0,0010	0,0030	0,0040	0,006	0,0010	0,022
Cu	0,0050	0,01	0,0010	0,040	1,33	3,67	0,0010	13,446
Zn	0,19	0,45	0,0010	1,643	2,90	4,9	0,0010	18,443
Sn	0,0010	0,0003	0,0010	0,0020	0,039	0,087	0,0010	0,321
Pb	0,044	0,12	0,0010	0,443	0,35	0,48	0,0010	1,729

DP - Desvio Padrão; Min - Mínimo; Max - Máximo

Inicialmente, foi possível perceber que o Cr foi o único elemento traço que apresentou a mesma concentração média em ambos os locais estudados (0,001 mg L⁻¹). Além disso, o Mn também foi o único que apresentou uma concentração média na Gávea superior àquela registrada no PARNASO, mesmo sendo próximas estatisticamente.

As concentrações médias de todos os demais elementos selecionados foram maiores na região do PARNASO em relação a da Gávea. Entretanto, apenas, o Fe e o Ni apresentaram a mesma ordem de grandeza nas duas regiões. As concentrações de Cu e de Zn no PARNASO foram significativamente superiores às encontradas na Gávea. Tanto o Sn quanto o Pb na região do PARNASO apresentaram uma concentração, pelo menos, dez vezes mais elevada do que a da região da Gávea.

Do ponto de vista estatístico, os elementos Cu, Zn e Pb na Gávea e Ni, Cu, Zn, Sn e Pb no PARNASO foram aqueles que não apresentaram uma distribuição normal dos dados ao longo do período, tendo em vista os valores de desvio padrão superiores às concentrações médias.

As concentrações médias de Cr iguais para as duas regiões mostraram que apesar de diferentes influências a que estão submetidas as mesmas, o balanço final se manteve. A maior parte do Cr nessa composição está na forma de particulados atmosféricos na porção solúvel, uma vez que possui relação com os processos de combustão, incineração de resíduos e queima de combustíveis fósseis. Vale destacar que um fluxo considerável de veículos está presente na região urbana da Gávea, já que o coletor se encontrava instalado próximo a um local com um túnel, bem como na região do PARNASO, que mesmo considerado isolado, em parte da urbanização, apresenta uma proximidade com estradas/rodovias. O vento constante nas regiões, com certeza, contribuiu com esses valores.

É importante destacar que o Cr está presente naturalmente em pequenas quantidades em rochas e solos, sendo liberado ao ambiente na forma de Cr(III), por processos de intemperismo e erosão. No entanto, mais de 70 % do Cr no ambiente é proveniente de fontes antropogênicas, como a ressuspensão de poeira rodoviária (CHEN, 2021).

Entretanto, uma comparação com um estudo realizado em amostras de água de chuva coletadas na Região Metropolitana de Porto Alegre mostrou uma diferença interessante. As concentrações de Cr, segundo estudo de Migliavacca (2012), variou entre 0,0004 e 0,0005 mg L⁻¹. Em outras palavras, pode-se dizer que as concentrações médias de cromo encontradas nos dois lugares do Rio de Janeiro foram cerca de dez vezes maiores que as encontradas em Porto Alegre, assim comprovando a maior intensidade das atividades antropogênicas. A mesma comparação foi realizada com cidades costeiras da Ásia. Os resultados comparativos e, conseqüentemente, as justificativas associadas foram as mesmas daquelas do estudo em Porto Alegre (KRISHNAN, 2021).

Apesar do Mn estar presente na forma de partículas suspensas na atmosfera oriundas de atividades erosivas do solo e microbiológicas, muito comum no PARNASO, a contribuição veicular por queima de gasolina contendo tricarbonil metilciclopentadienil manganês mostrou um diferencial, que pode justificar a maior concentração do elemento na Gávea.

A Região Metropolitana de Porto Alegre apresentou uma concentração média de Mn entre 0,005 e 0,013 mg L⁻¹ (MIGLIAVACCA, 2012). Assim, a menor concentração encontrada na região sul do país, mais especificamente em Canoas, foi a que mais se aproximou dos valores encontrados na região da Gávea e do PARNASO. Em concordância com o estudo de Halstead (2000), a região sul apresentou uma maior contribuição das fontes naturais emissoras de Mn, principalmente as vinculadas com a crosta terrestre. Um terceiro estudo, realizado no leste da Malásia, mostrou que as concentrações de Mn também foram bem elevadas em relação às regiões desse estudo, chegando ao máximo em 1,15 mg L⁻¹ (ABDULLAH, 2022).

Por outro lado, a comparação com um estudo realizado na região norte de São Paulo apresentou uma divergência (OLIVEIRA, 2012). Isso porque a concentração média anual de Mn em Araraquara foi igual a concentração média do estudo na região do PARNASO ($0,002 \text{ mg L}^{-1}$) e, conseqüentemente, inferior à da Gávea ($0,003 \text{ mg L}^{-1}$). Assim, os impactos de poluentes naturais ou antrópicos no PARNASO são equivalentes ao de São Paulo. Entretanto, por não estar na região central do estado de SP, mesmo com boa taxa de urbanização, a zona sul do RJ sofre maior influência da poluição.

A concentração na região do PARNASO foi superior à encontrada na Gávea em $0,02 \text{ mg L}^{-1}$, comprovando a predominância das fontes emissoras naturais, principalmente o solo. O PARNASO possui uma cobertura vegetal extensa e característica. Por outro lado, a Gávea, por ser uma área mais urbana com baixa vegetação, apresentou um percentual de Fe menor em sua composição química. Os pouquíssimos estudos existentes sobre o Fe em água de chuva não apresentaram valores no mesmo formato do quantificado nesse estudo, já que se vinculava mais a especiação. Assim, não foram feitas comparações.

Destaca-se, finalmente, os processos antropogênicos em ambientes urbanos produzem misturas de Fe com diferentes fases e estados de oxidação. Por exemplo, o desgaste das pastilhas de freio produz Fe(0) e óxidos de ferro estáveis, enquanto os veículos a combustão produzem Fe(III) e vestígios de Mn (CHEN, 2021).

Em relação ao Ni, as maiores fontes para atmosfera são o consumo de combustíveis líquidos e o carvão. O Ni é um marcador conhecido de combustão de óleo (CHEN, 2021). Uma contribuição menor é proveniente da fundição de metais não ferrosos, produção de cimento, fabricação de vidros e produção de tijolos (MAJUMDAR, 2020). Além disso, o Ni é abundante nos solos, sendo capaz de se aderir nas partículas de poeira (SILVA, 2019). A região serrana do Rio de Janeiro apresenta, em diferentes proporções, grande parte dessas fontes mencionadas, justificando as maiores concentrações médias de Ni no PARNASO em relação a Gávea (0,004 e 0,001 mg L⁻¹ respectivamente).

A concentração de Ni obtida na região do PARNASO foi praticamente a mesma encontrada em uma megacidade no leste da Índia, segundo estudo de Majumdar (2020). A comparação com um outro estudo (SILVA, 2019) realizado no bairro do Rio Comprido, RJ, mostrou que as concentrações médias de Ni entre 2022 e 2023 tanto na Gávea quanto no PARNASO foram bem inferiores às encontradas no Rio Comprido, cerca de duas ordens de grandeza.

O Cu foi um dos elementos mais abundantes entre os elementos traço da composição da precipitação no PARNASO. A concentração média foi muito mais alta quando comparado com o mesmo período na Gávea. Essa variação sazonal pode ter sido influenciada por fontes de massas de ar que possuem diferentes comportamentos ao longo das estações do ano ou por contaminações locais. O resultado encontrado no PARNASO esteve dentro do intervalo registrado no estudo de Silva (2019) no Rio de Janeiro.

Vale frisar que o Cu está naturalmente presente na crosta terrestre, sendo assim liberado no ar como poeira soprada pelo vento. Além de ser marcador para aerossóis, esse metal apresenta uma variedade de propósitos (aplicações elétricas, construção, equipamentos químicos e marítimos, produtos de consumo e nutriente traço em rações), que justificam as emissões antropogênicas (CHEN, 2021).

Além disso, outros estudos avaliaram as concentrações médias de Cu nas regiões de Florianópolis (SC), Candiota (RS), Porto Alegre (RS) e São Paulo (SP). Os valores foram, respectivamente: 0,0004; 0,002; 0,003 e 0,003 mg L⁻¹. Assim, a concentração média de Cu na Gávea foi equivalente à de Porto Alegre e São Paulo, mostrando que se trata de um centro urbano-industrial. O Cu está associado, principalmente, com as atividades antrópicas. No PARNASO, a concentração foi bem superior a todos esses estudos mencionados.

De igual modo ao Cu, o Zn foi um dos elementos químicos mais abundantes na composição da água do PARNASO. A explicação pode estar relacionada ao fato de que a vegetação local libera gradualmente o zinco, já que esse metal está presente em materiais vegetais geológicos e se constitui como micronutriente para o crescimento das plantas. Assim, a abundância de Zn nas rochas e no solo constitui a principal fonte natural.

Entretanto, uma análise dos resultados traço na composição da água na Gávea mostrou que o Zn também foi um dos elementos dominantes. Porém, por se tratar de uma área urbana espera-se uma origem diferente. Isso porque a região é marcada por atividades de construção civil, ressuspensão da poeira do solo e desgaste das peças veiculares (alto fluxo).

Um estudo da precipitação direta na região do Rio Comprido no Rio de Janeiro (SILVA, 2019) apresentou valores compatíveis tanto com a Gávea quanto ao PARNASO ($< 5 \text{ mg L}^{-1}$). Um outro estudo na região metropolitana de Porto Alegre (MIGLIAVACCA, 2012) apresentou concentrações entre 0,017 e 0,028 mg L^{-1} , bem abaixo daquelas da Gávea e PARNASO. A proximidade com estradas, pistas ou rodovias comuns contribui para elevados valores de zinco, já que um composto organometálico de Zn é resultante do desgaste de pneus e do óleo do motor.

A concentração de Sn no PARNASO foi bem superior àquela encontrada para o mesmo período na Gávea. Um estudo na região da Indonésia (HASAN, 2017) apresentou uma concentração de 0,004 mg L^{-1} , ou seja, intermediária a Gávea e ao PARNASO. Contudo, um outro estudo no noroeste da Turquia (GUZEL, 2021) mostrou concentrações médias bem inferiores aos locais desse estudo (0,0002 mg L^{-1}). As fontes principais envolvidas na emissão de Sn são as antropogênicas, principalmente o tráfego veicular.

As concentrações de Pb foram altas tanto na Gávea quanto no PARNASO. Geralmente, a presença do chumbo nessas amostras vem acompanhada do vanádio, já que possuem uma razão típica de emissões veiculares. Entretanto, a maioria das amostras durante o período desse estudo apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção. Porém, ambas as regiões são acometidas de contribuições antropogênicas, devido ao desgaste dos componentes dos veículos, presença como aditivo em combustível e acúmulo de resíduo no solo.

A comparação com o estudo do Rio Comprido no Rio de Janeiro (SILVA, 2019) permitiu observar que tanto a Gávea quanto o PARNASO apresentaram concentrações de Pb bem acima. Em Porto Alegre (MIGLIAVACCA, 2012), por exemplo, as concentrações de Pb ficaram entre 0,0007 e 0,001 mg L⁻¹. Já em São Paulo (FONTELE & PEDROTTI, 2009), as concentrações atingiram um máximo em 0,002 mg L⁻¹.

É importante destacar, também, que apesar de abaixo do limite de detecção, o Cd, com certeza, é um dos elementos traço constituintes das amostras de precipitação, tendo em vista a localização geográfica das fontes locais. Processos erosivos naturais e queima de combustíveis fósseis, em conjunto com o desgaste de componentes veiculares e do sistema de exaustão (álcool e diesel), são considerados emissores potenciais de cádmio.

Segundo Silva (2019), a proximidade de vias expressas e marginais de veículos e o transporte a curtas distâncias de poeira de edifícios em reforma colabora com a disposição do metal nas águas pluviais, mesmo tendo estado abaixo do limite de quantificação. Além disso, destaca que a queima de óleo e o uso de baterias de cádmio, mesmo com alta tendência de dispersão do ar desse poluente, não pode ser desconsiderada. Os fatores meteorológicos estão diretamente correlacionados com a concentração do metal nas amostras coletadas.

De forma geral, as emissões de metal relacionadas ao tráfego são compostas por três tipos de fontes distintas: tubos de escape do veículo, ressuspensão da poeira da estrada e outras fontes de partes do veículo, que não o tubo de escape, como abrasão do pneu, freio e desgaste do motor. A primeira é marcada pela emissão de Ca, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Cr e Ba, enquanto a terceira fonte é associada comumente com Fe, Mn e Mo (abrasão do motor) e Co e Sb (desgaste do freio) (CHEN, 2021).

5. Conclusão

Neste trabalho foi realizada a análise da composição química, durante um período de 12 meses, da precipitação de uma região urbana, a Gávea, e outra preservada, o PARNASO. As amostras foram coletadas entre abril de 2022 e abril de 2023 com o intuito de se verificar a influência das fontes emissoras de poluentes sobre cada uma das regiões em questão. Os objetivos do estudo foram alcançados através da medição do índice pluviométrico ($124,1 \pm 43,5$ mm para Gávea e $130,7 \pm 37,3$ mm para PARNASO), do pH ($5,73 \pm 0,45$ para Gávea e $6,05 \pm 0,53$ para PARNASO) e da condutividade ($21,9 \pm 1,67$ $\mu\text{S cm}^{-1}$ para Gávea e $21,4 \pm 0,95$ $\mu\text{S cm}^{-1}$ para PARNASO); da composição iônica ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-} < \text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{NO}_3^- < \text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ para Gávea e $\text{Br}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cl}^-$ para PARNASO); da composição dos elementos traço majoritários ($\text{Cr} = \text{Ni} = \text{Sn} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{Pb} < \text{Zn}$ para Gávea e $\text{Cr} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Sn} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Zn}$ para PARNASO) e dos cálculos de fator de enriquecimento da água do mar e do solo, da fração de sal marinho, da fração da crosta, da fração antrópica, das relações binárias e proporcionais, da acidez total livre dos ânions e do fator de neutralização.

As estatísticas comprovaram que a região da Gávea apresentou uma influência maior das fontes antrópicas, principalmente por conta das emissões de SO_4^{2-} e NO_3^- . As emissões veiculares, diárias, constantes e intensas, e as atividades de construção civil foram os fatores principais apontados. A predominância de Cl^- e Na^+ foi explicada pela proximidade com a Lagoa Rodrigo de Freitas/mar (região litorânea) e a obtenção da mesma razão de íons da água do mar. A presença do NH_4^+ é sugerida por fontes naturais e antrópicas. Os elementos traço em alta na região foram vinculados aos desgastes de peças dos veículos, queima de combustíveis fósseis e

ressuspensão da poeira do solo. A acidez das amostras corrobora com os demais resultados.

A região do PARNASO, por outro lado, apresentou uma maior contribuição das fontes naturais, sendo dominada pelos íons Na^+ , Cl^- , K^+ e PO_4^{3-} . A influência marinha já era conhecida, entretanto evidenciou-se as fortes emissões biogênicas/vegetação do potássio e o solo rico em fosfato. Os constituintes de origem preferencialmente antropogênica (SO_4^{2-} e NO_3^-) foram reduzidos à metade quando comparados com as emissões naturais. Os elementos traço mais significativos, como Fe por exemplo, estiveram diretamente relacionados com as características naturais da região. Os demais, como Pb, são característicos de veículos pesados, como caminhões e ônibus, que circulam a região. A acidez das amostras foi menor em comparação com a Gávea.

Sendo assim, foi possível concluir que a região da Gávea sofreu um maior impacto das fontes antropogênicas quando comparado com o mesmo período de estudo na região do PARNASO. Além disso, foi possível demonstrar que o estudo da composição da água da chuva é uma alternativa viável para avaliações do nível de poluição do ar.

6. Referências bibliográficas

ABDULLAH, S. N. F. et al. **Chemical composition of rainwater harvested in East Malaysia**. Environmental Engineering Research 27(2): 200508, 2022.

AKPAN, A. O. et al. **Rainwater chemistry within the vicinity of Qua Iboe Estuary, Nigeria**. Clean-Soil Air Water 46(3): 1700114, 2018.

ALVES, C. **Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica**. Química Nova, 28(5): 859-870, 2005.

ALVES, D. D. et al. **Chemical composition of rainwater in the Sinos River Basin, Southern Brazil: a source apportionment study**. Environmental Science and Pollution Research, 25(24): 24150-24161, 2018.

ARAUJO, T. G. **Deposição atmosférica total de nutrientes inorgânicos na baía de Paranaguá – Paraná, Brasil**. 2008. 72 f. Monografia (Oceanografia com habilitação em Pesquisa Oceanográfica), Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2008.

BARRANTES, J. C. M. et al. **Natural and anthropogenic sources of atmospheric pollution: State of the art of its impact on the physicochemical properties of rainwater and fog water**. Tecnologia em Marcha 34: 92-103, 2021.

BATISTA, C. E. et al. **Mudanças na deposição úmida em relação aos principais íons orgânicos e inorgânicos em região subtropical do Brasil**. Revista Brasileira de Geografia 14(7): 3968-3981, 2021.

BERINGUI, K. et al. **Avaliação da concentração e composição inorgânica do material particulado coletado no estado do Rio de Janeiro**. Química Nova, 44(6): 737-754, 2021.

BRASSEUR, G. P. et al. **Atmospheric Chemistry and Global Change**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1999.

CARVALHO, V. N. **Deposição atmosférica e composição química da água de chuva**. Revista Tecnologia 25(2): 61-71, 2004.

CERECEDA-BALIC, F. et al. **Spatial distribution, sources, and risk assessment of major ions and trace elements in rainwater at Puchuncavi Valley, Chile: The impact of industrial activities**. Atmospheric Pollution Research 11(6): 99-109, 2020.

CERQUEIRA, M. R. F. et al. **Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil**. Atmospheric Pollution Research 5(2): 253-261, 2014.

CHEN, D. & GUO, Z. **The source, transport and removal of chemical elements in rainwater in China**. Sustainability 14(19): 12439, 2022.

CHEN, L. C. Metals and air pollution. *In*: Nordberg, G. F. **Handbook on the Toxicology of Metals: Volume I**. United States: Academic Press, 2021. p. 137-182.

CONCEIÇÃO, F. T. et al. **Rainwater Chemical Composition and Annual Atmospheric Deposition in Sorocaba, (São Paulo State), Brazil**. Brazilian Journal of Geophysics 31(1): 5-15, 2013.

DA CONCEIÇÃO, F. T. et al. **The Influence of Phosphate Mining on the Chemical Composition of Annual Atmospheric Deposition in Catalão (GO) and Tapira (MG), Brazil**. Water, Air and Soil Pollution 227(3): 69, 2016.

DA CUNHA, G. R. et al. **Dynamics of rainfall pH in Passo Fundo, Rio Grande do Sul Brazil**. Pesquisa agropecuária brasileira 44(4): 339-346, 2009.

DA SILVA, G. N. et al. **An assessment of atmospheric deposition of metals and the physico-chemical parameters of a rainwater harvesting system in Rio de Janeiro, by means of statistical multivariate analysis.** Revista Ambiente & Água 15(4), 2020.

DE MELLO, W. Z. & DE ALMEIDA, M. D. **Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil.** Environmental Pollution 129(1): 63-68, 2004.

DE MELLO, W. Z. **Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil.** Environmental Pollution 114(2): 235-242, 2001.

DE SOUZA, P. A. et al. **Composition and sources of major inorganic constituents in rainwater from the city of Rio de Janeiro, southeastern Brazil.** Revista Desafios 8(1): 855-861, 2021.

DE SOUZA, P. A. et al. **Deposições atmosféricas úmida, seca e total de nitrogênio inorgânico dissolvido no estado do Rio de Janeiro.** Revista Virtual de Química, 9(5): 2052-2066, 2017.

DE SOUZA, P. A. et al. **Atmospheric organic and inorganic nitrogen inputs to coastal urban and montane Atlantic Forest sites in southeastern Brazil.** Atmospheric Research 160: 126-137, 2015.

DE SOUZA, P. A. et al. **Rainwater chemistry and atmospheric deposition at Ilha Grande, RJ.** Quimica Nova 29(3): 471-476, 2006.

DE SOUZA, S. R. & DE CARVALHO, L. R. F. **Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera.** Química Nova 24(1): 60-67, 2001.

DEUSDARÁ, K. R. L. et al. **Rainwater chemistry and bulk atmospheric deposition in a tropical semiarid ecosystem: the**

Brazilian Caatinga. Journal of Atmospheric Chemistry 74(1): 71-85, 2017.

DIAS, V. R. M. et al. **Spatio-temporal variability of anions in wet precipitation of Cuiabá, Brazil**. Atmospheric Research 107: 9-19, 2012.

DUNEA, D. et al. **Monitoring Rainwater Properties and Outdoor Particulate Matter in a Former Steel Manufacturing City in Romania**. Atmosphere 12(12): 1594, 2021.

FERREIRA, T. M. et al. **Caracterização morfológica e química do particulado atmosférico em uma região urbana: São José dos Campos**. 2011. 65 f. Trabalho científico (Química Atmosférica), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2011.

FONTANELLA, L. U. et al. **Characterization of Rome's rainwater in the early of 2018 aiming to find correlations between chemical-physical parameters and sources of pollution: a statistical study**. Journal of Atmospheric Chemistry 78(1): 1-16, 2021.

FONTELE, A. P. G. & PEDROTTI, J. J. **Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo**. Química Nova 32: 839-844, 2009.

GARCIA-MARTINEZ, R. et al. **Chemical composition of rainwater collected from 2006 to 2009 in Mexico City and at a rural site in Morelos State, south central Mexico**. Revista Mexicana de Ciências Geológicas 37(1): 1-8, 2020.

GIODA, A. et al. **Chemical constituents in clouds and rainwater in the Puerto Rican rainforest: Potential sources and seasonal drivers**. Atmospheric Environment 68: 208-220, 2013.

GUZEL, B. **Monitoring of the chemical composition of rainwater in a Semi-Urban Area in the Northern West of Turkey.** Gazi University Journal of Science 34(1): 1-17, 2021.

HALSTEAD, M. J. R. et al. **Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand.** Atmospheric Environment 34: 665-676, 2000.

HASAN, N. Y. et al. **Chemical composition and sources attribution of rainwater in Bandung area, Indonesia.** International Journal of GEOMATE 17(64): 131-138, 2019.

HASAN, N. Y. et al. **Composition of Ions and Trace Metals in Rainwater in Bandung City, Indonesia.** Regional Conference in Civil Engineering 3, 2017.

HEIMBURGER, A. et al. **Solubility of iron and other trace elements in rainwater collected on the Kerguelen Islands (South Indian Ocean).** Biogeosciences 10: 6617-6628, 2013.

HONÓRIO, B. A. D. et al. **Chemical composition of rainwater in western Amazonia – Brazil.** Atmospheric Research 98(3): 416-425, 2010.

KASEREKA, M. M. et al. **Baseline for rainwater chemistry and quality as influenced by Nyiragongo volcano permanent plume, East Africa.** Chemosphere 283: 130859, 2021.

KERESZTESI, A. et al. **Spatial and long-term analysis of rainwater chemistry over the conterminous United States.** Environmental Research 188: 109872, 2020.

KERESZTESI, A. et al. **Assessing the variations in the chemical composition of rainwater and air masses using the zonal and meridional index.** Atmospheric Research 237: 104846, 2020.

KIEBER, R. J. et al. **Iron speciation in coastal rainwater: concentration and deposition to seawater.** *Marine Chemistry* 73(2): 83-95, 2001.

KRISHNAN, N. et al. **Analysis of Trace Metal Concentration in Rainwater Samples Collected from Spatially Separated Coastal Cities Facing the South China Sea in Northern Sarawak, Borneo.** *Asian Journal of Atmospheric Environment* 15(4): 44-61, 2021.

LARA, L. B. L. S. et al. **Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil.** *Atmospheric Environment* 35(29): 4937-4945, 2001.

LEAL, T. F. M. et al. **Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo.** *Química Nova* 27(6): 855-861, 2004.

LI, J. et al. **Rainwater chemistry in a subtropical high-altitude mountain site, South China: Seasonality, source apportionment and potential factors.** *Atmospheric Environment* 268(1): 118786, 2022.

LIMA, S. S. & ARMOND, N. B. **Rainfall in Metropolitan Region of Rio de Janeiro: characterization, extreme events, and trends.** *Sociedade e Natureza* 34: 1982-4513, 2022.

LINS, E. A. M. et al. **Análise da qualidade da água de chuva no bairro da Boa Vista – estudo de caso.** *Brazilian Journal of Development* 6(1): 2257-2264, 2020.

LISBOA, H. M. Fontes de Poluição Atmosférica. *In*: LISBOA, H. M. **Controle da Poluição Atmosférica.** 2. ed. Santa Catarina: ASCES, 2014.

MAJUMDAR, A. et al. **Trace metal composition of rainwater and aerosol from Kolkata, a megacity in eastern India.** SN Applied Sciences 2(12): 2122, 2020.

MAJUMDER, N. et al. **Ionic composition, source identification of rainwater, and its contribution to nutrient deposition in monsoon, over Sundarban Mangrove forest.** Journal of Atmospheric Chemistry 80: 121-136, 2023.

MALECKI, J. J. et al. **Long-term trends and factors influencing rainwater chemistry in the Tatra Mountains, Poland.** Geology Geophysics and Environment 48(1): 19-38, 2022.

MARTINS, C. R. et al. **Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental.** Química Nova 25: 259-272, 2002.

MARTINS, E. H. et al. **Chemical composition of rainwater in an urban area of the southeast of Brazil.** Atmospheric Pollution Research 10(2): 520-530, 2019.

MIGLIAVACCA, D. M. et al. **Chemical composition of wet precipitation at metropolitan Porto Alegre, Brazil, 2005-2007.** Química Nova 35(6): 1075-1083, 2012.

MIMURA, A. M. S. et al. **Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year.** Atmospheric Research 169: 391-399, 2016.

MIRANDA, J. P. **Material particulado inorgânico atmosférico total e fracionado por tamanho em áreas de influência industrial no Recôncavo Baiano.** 2011. 144 f. Monografia (Especialização em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MOREDA-PIÑERO, J. et al. **Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of**

rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain). Atmospheric Environment 88: 30-38, 2014.

OLIVEIRA, A. S. A Atmosfera. *In*: OLIVEIRA, A. S. **Fundamentos de Meteorologia e Climatologia**. 1. ed. Bahia: Manole, 2006.

OLIVEIRA, P. L. et al. **Rainwater major and trace element contents in Southeastern Brazil: an assessment of a sugar cane region in dry and wet period.** Journal of the Brazilian Chemical Society 23(12): 2258-2265, 2012.

ORUÉ, M. R. et al. **Seasonal characteristics of the chemical composition of rainwaters from Salta city, NW Argentina.** Environmental Earth Sciences 78(1): 16, 2019.

PEREIRA, G. M. et al. **Physical and chemical characterization of the 2019 “black rain” event in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil.** Atmospheric Environment 248(1), 2021.

PEREIRA, J. N. et al. **Atmospheric deposition chemistry in a Brazilian rural area: alkaline species behavior and agricultural inputs.** Environmental Science and Pollution Research 28: 23448-23458, 2021.

PEIKAM, E. N. & JALALI M. **Chemical composition of rainwater at an urban and two rural stations in the west of Iran, Hamedan.** Environmental Earth Sciences 80(17): 605, 2021.

PORFÍRIO, D. M. et al. **Rainwater geochemistry inside the Barcarena power station at the mouth of the Tocantins River.** Environmental Technology 41(8): 981-996, 2020.

PRADO, N. V.; COELHO, S. S. C. **Estudo da relação entre queimadas, aerossóis atmosféricos e precipitação.** XVII Congresso Brasileiro de Meteorologia, 2012. Disponível em:
<https://queimadas.dgi.inpe.br/~rqueimadas/material3os/2012_Pra

do_Coelho_Estudo_XVIICBMET_DE3os.pdf.pdf>. Acesso em: 19 set. 2022.

RODRIGUES, R. A. R. et al. **Atmospheric Deposition of Ammonium, Nitrate and Sulfate on the Montane Dense Ombrophilous Forest in Serra dos Orgãos, RJ**. Química Nova 30(8): 1842-1848, 2007.

SACHIN U. A. et al. **Dew and rainwater chemistry in industrial and agricultural areas of Turkey**. Fresenius Environmental Bulletin 28(9): 6503-6515, 2019.

SALVE, P. R. et al. **Chemical Composition of Major Ions in Rainwater**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 80: 242-246, 2008.

SAMAYAMANTHULA, D. R. et al. **Trace elements and their variation with pH in rainwater in arid environment**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 80(2): 331-349, 2021.

SANKODA, K. et al. **Levels and Compositions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rainwater and Their Implication for Aquatic Environments in Urban Area in Saitama, Japan**. Polycyclic Aromatic Compounds 42(8): 5661-5670, 2021.

SANTOS, V. & GASTMANS, D. **Composição química da água de chuva em Rio Claro (SP)**. Revista do Instituto Geológico 37(2): 45-60, 2016.

SEINFELD, J. H. & PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change**. 3. ed. United States: Wiley, 2016.

SILVA, G. N. et al. **An assessment of atmospheric deposition of metals and the physico-chemical parameters of a Rainwater harvesting system in Rio de Janeiro Brazil, by means of statistical multivariate analysis**. Ambiente & Água, 15(4): 1, 2020.

SILBA, G. N. **Avaliação localizada de metais em águas pluviais na cidade do Rio de Janeiro**. 2019. 116 f. Monografia (Mestrado em Engenharia Ambiental com ênfase em Saneamento Ambiental), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

SPATTI, E. P. et al. **Chemical weathering rates of clastic sedimentary rocks from the Paraná Basin in the Paulista Peripheral Depression, Brazil**. *Journal of South American Earth Sciences* 96: 102369, 2019.

SPIRO, T. G. & STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.

TAN, Z. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. 1. ed. Canada: Springer, 2014.

TOPCHAYA, V. Y. & KOTOVA, E. I. **Composition of rainfall in the coastal zone of the Kaliningrad region of the Russian Federation (based on data from 2019)**. *Pure and Applied Chemistry* 94(3): 285-290, 2021.

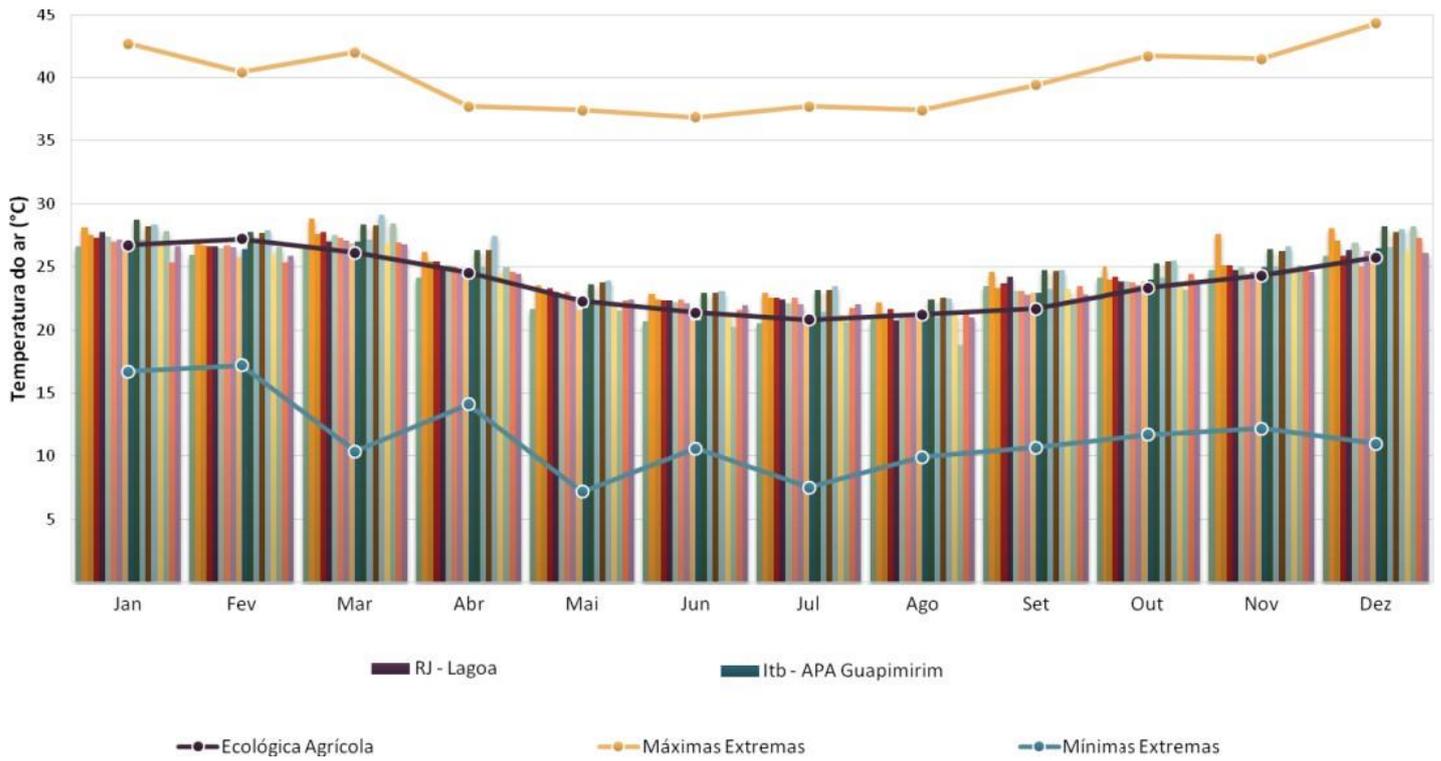
TORRES-DELGADO, E. et al. **A multiyear Record of Rainfall and Ionic Composition along an Elevation Gradient in Northeastern Puerto Rico**. *Aerosol and Air Quality Research* 21(6): 200582, 2021.

TURKUM, A. et al. **Investigating relationship between aerosol and rainwater compositions at different locations in Turkey**. *Atmospheric Research*, 89(4): 315-323, 2008.

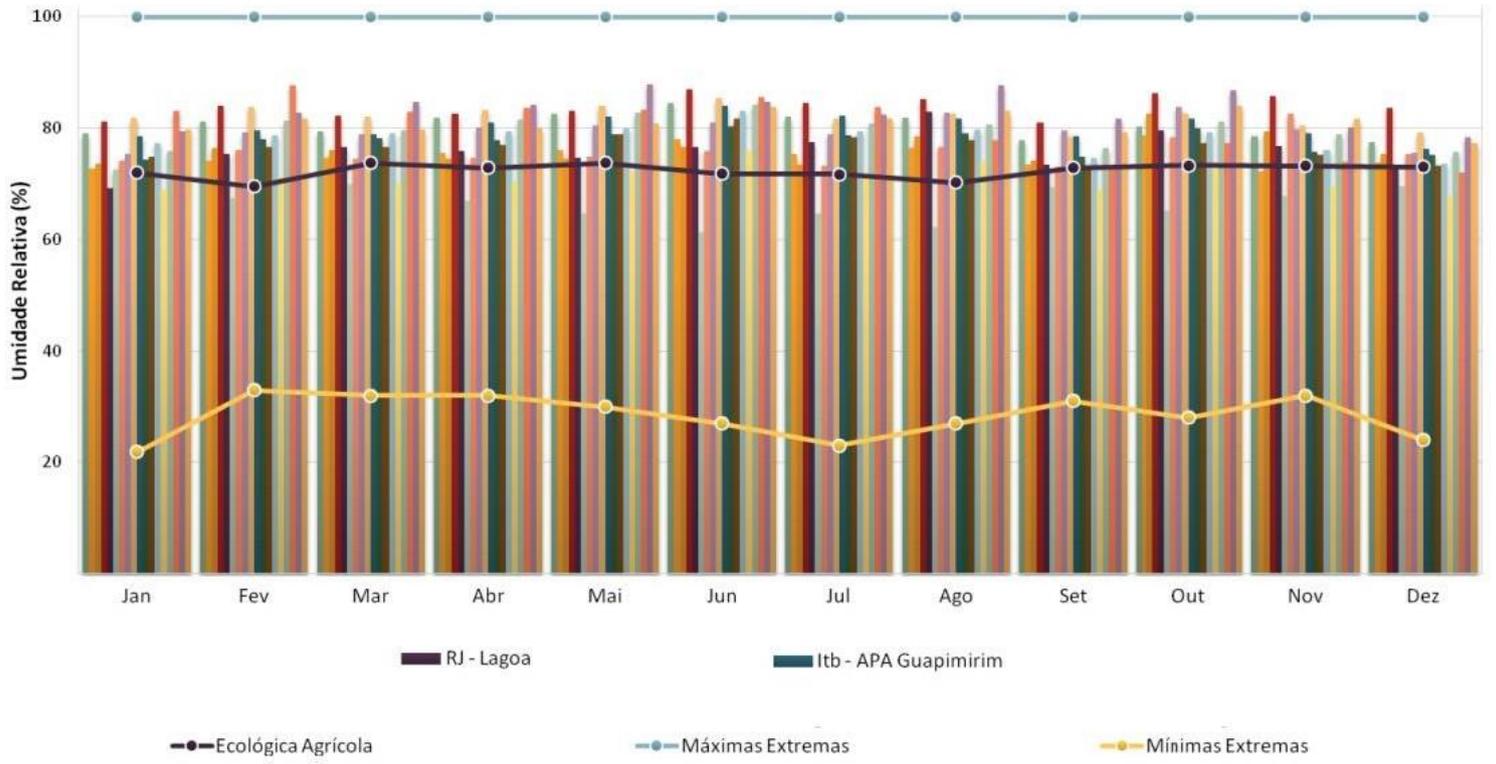
VIEIRA-FILHO, M. S. et al. **Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil**. *Atmospheric Environment* 101: 200-208, 2015.

WILSON, T. R. S. In *Chemical Oceanography*; Riley, J. P.; Skirrow, G., eds.; 2nd ed., Academic Press: Orlando, 1975, p. 365-413.

ANEXO I

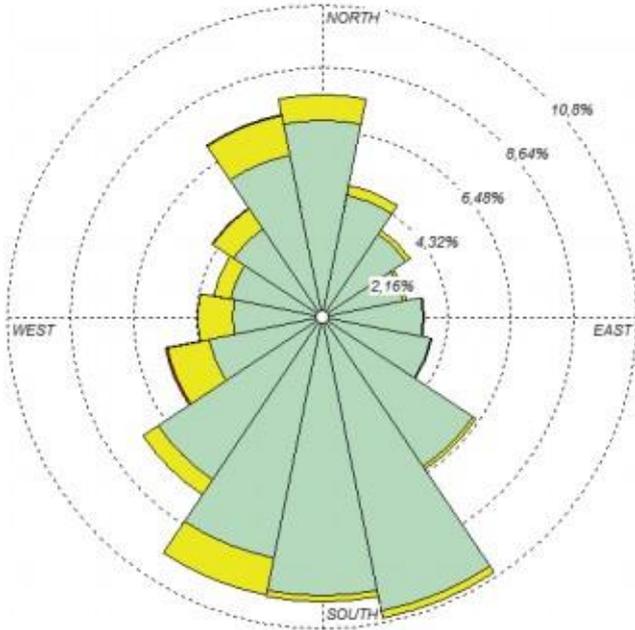


ANEXO II

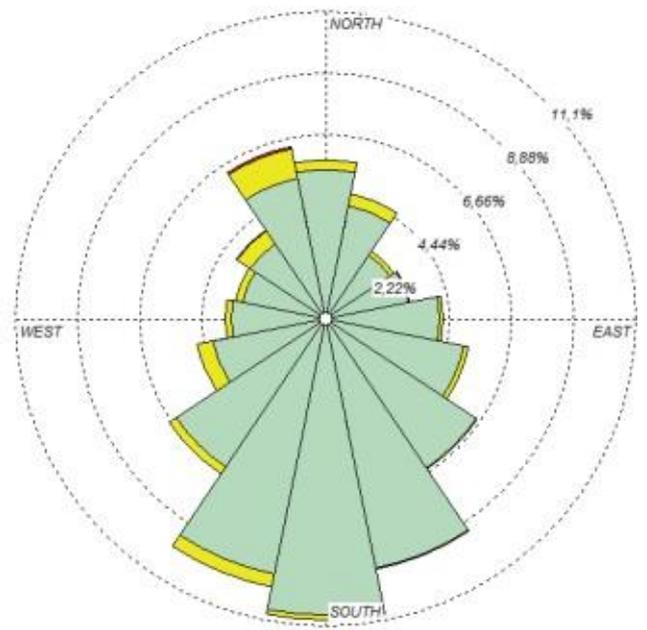


ANEXO III

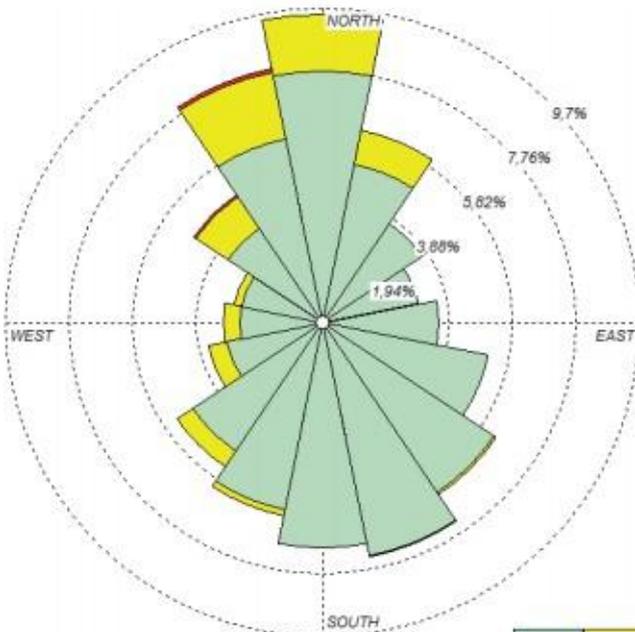
Verão



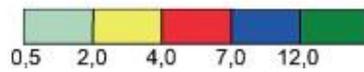
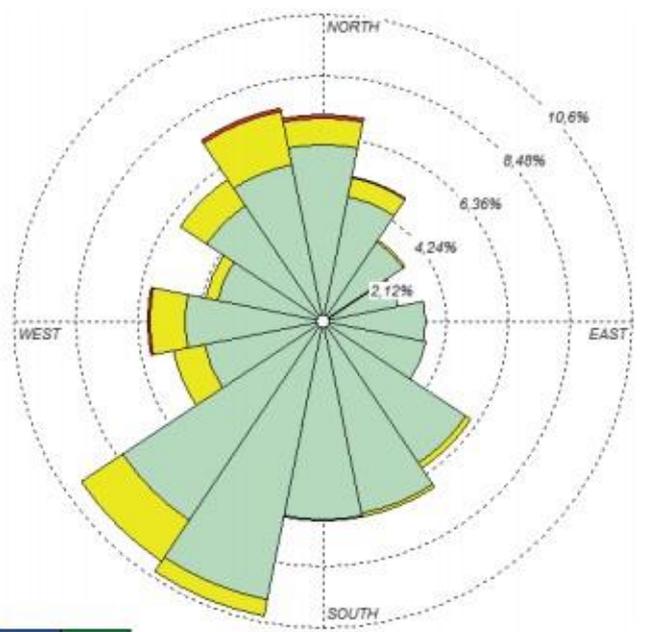
Outono



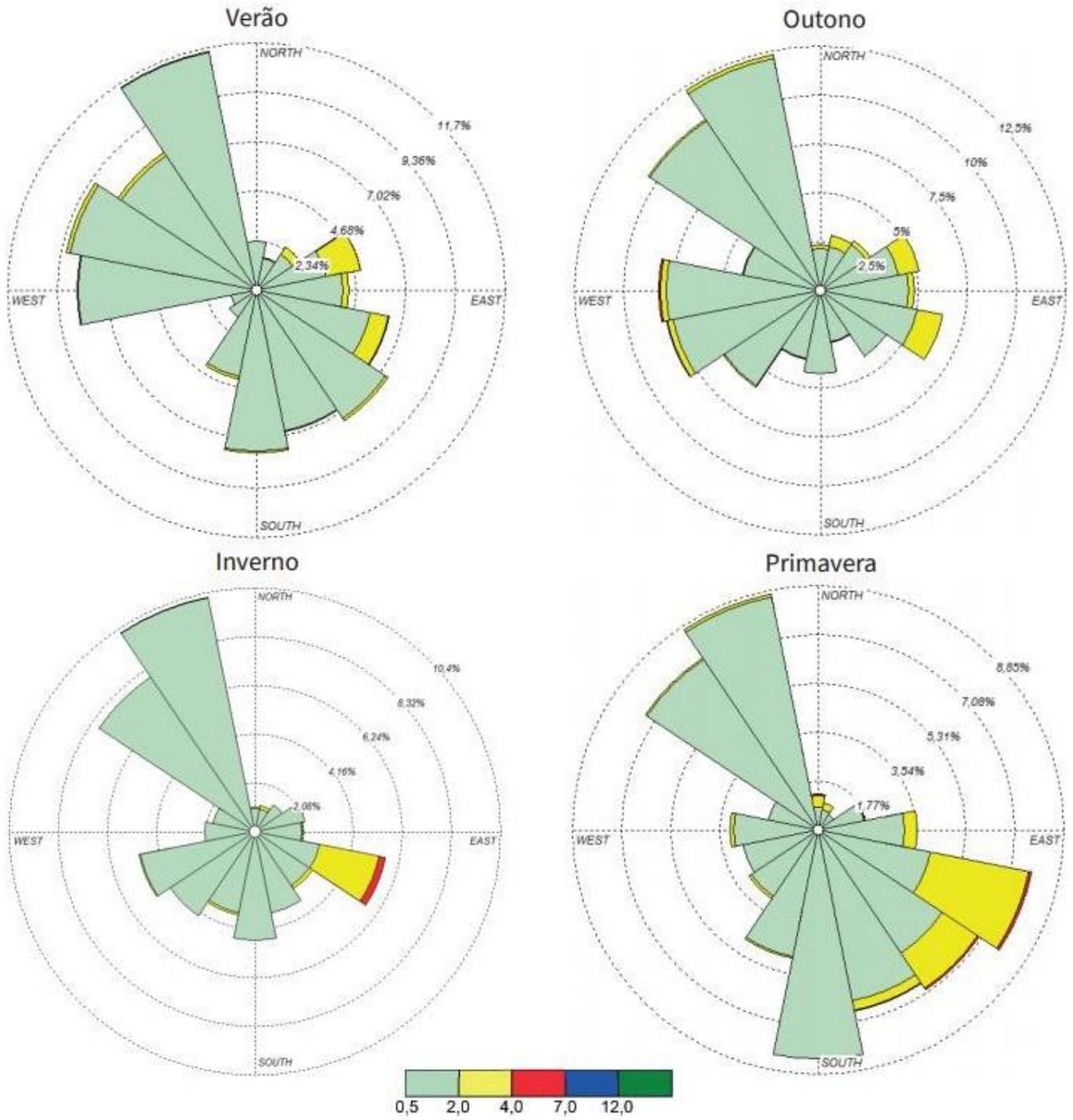
Inverno



Primavera



ANEXO IV



ANEXO V

Amostras da Gávea	Volume (mL)	Índice pluviométrico (mm)	Condutividade medida ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Condutividade calculada ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	[H ⁺] (mol L ⁻¹)
Abril/22	2080	164,2	22,7	21,1	5,56	$2,75 \times 10^{-6}$
Maio/22	755	59,6	30,4	32,3	5,40	$3,98 \times 10^{-6}$
Junho/22	930	73,6	23,3	29,1	6,11	$7,76 \times 10^{-7}$
Agosto/22	1120	88,4	22,3	17,4	5,02	$9,54 \times 10^{-6}$
Setembro/22	2100	165,8	23,9	19,3	6,47	$3,39 \times 10^{-7}$
Outubro/22	1825	144,1	22,1	22,0	6,17	$6,76 \times 10^{-7}$
Novembro/22	1840	145,3	20,9	15,1	5,24	$5,75 \times 10^{-6}$
Dezembro/22	640	50,5	19,9	21,3	5,88	$1,32 \times 10^{-6}$
Janeiro/23	2200	173,7	18,1	14,8	6,25	$5,62 \times 10^{-7}$
Fevereiro/23	2100	165,8	22,2	16,6	5,93	$1,17 \times 10^{-6}$
Março/23	1890	149,2	22,3	17,4	5,3	$5,01 \times 10^{-6}$
Abril/23	1380	108,9	24,1	22,2	5,42	$3,80 \times 10^{-6}$

ANEXO VI

Amostras do PARNASO	Volume (mL)	Índice pluviométrico (mm)	Condutividade medida ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Condutividade calculada ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	[H ⁺] (mol L ⁻¹)
Abril/22	1770	139,7	21,4	24,0	5,56	$2,75 \times 10^{-6}$
Mai/22	995	78,5	25,9	28,5	5,46	$3,47 \times 10^{-6}$
Junho/22	1550	123,2	23,6	21,3	5,44	$3,63 \times 10^{-6}$
Agosto/22	1935	152,8	25,8	27,7	6,54	$2,88 \times 10^{-7}$
Setembro/22	1980	156,3	20,5	23,4	6,80	$1,58 \times 10^{-7}$
Outubro/22	350	27,6	23,6	21,3	5,90	$1,26 \times 10^{-6}$
Novembro/22	1950	153,9	25,5	29,5	6,42	$3,80 \times 10^{-7}$
Dezembro/22	1750	138,1	40,1	40,2	6,65	$2,24 \times 10^{-7}$
Janeiro/23	1850	146	20,7	23,4	6,25	$5,62 \times 10^{-7}$
Fevereiro/23	1950	153,9	30,8	30,9	6,60	$2,51 \times 10^{-7}$
Março/23	1860	146,8	27,7	25,0	5,80	$1,58 \times 10^{-6}$
Abril/23	1920	151,6	22,5	25,9	5,21	$6,17 \times 10^{-6}$

ANEXO VII

Sample Id	Cr 53 (mg L ⁻¹)	Mn 55 (mg L ⁻¹)	Fe 57 (mg L ⁻¹)	Ni 60 (mg L ⁻¹)	Cu 65 (mg L ⁻¹)	Zn 66 (mg L ⁻¹)	Sn 118 (mg L ⁻¹)	Pb 208 (mg L ⁻¹)
Gávea abr/22	0,00200	0,00500	0,00100	0,001000	0,006000	0,003000	0,001000	0,002000
Gávea mai/22	0,00200	0,00100	0,01900	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000
Gávea jun/22	0,00100	0,00300	0,00400	0,001000	0,001000	0,008000	0,001000	0,001000
Gávea ago/22	0,00100	0,00300	0,00600	0,001000	0,001000	0,009000	0,001000	0,001000
Gávea set/22	0,00100	0,00300	0,00600	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000
Gávea out/22	0,00100	0,00300	0,01400	0,001000	0,001000	0,003000	0,001000	0,001000
Gávea nov/22	0,00100	0,00300	0,02000	0,001000	0,001000	0,004000	0,001000	0,001000
Gávea dez/22	0,00100	0,00200	0,007000	0,001000	0,002000	0,2480	0,001000	0,03700
Gávea jan/23	0,00100	0,00100	0,01400	0,001000	0,001000	0,01500	0,001000	0,002000
Gávea fev/23	0,00100	0,00200	0,01200	0,001000	0,002000	0,2700	0,001000	0,04000
Gávea mar/23	0,00100	0,00200	0,005000	0,001000	0,001000	0,01400	0,001000	0,002000
Gávea abril/23	0,00100	0,00200	0,01300	0,003000	0,04000	1,643	0,002000	0,4430

ANEXO VIII

Sample Id	Cr 53 (mg L ⁻¹)	Mn 55 (mg L ⁻¹)	Fe 57 (mg L ⁻¹)	Ni 60 (mg L ⁻¹)	Cu 65 (mg L ⁻¹)	Zn 66 (mg L ⁻¹)	Sn 118 (mg L ⁻¹)	Pb 208 (mg L ⁻¹)
Parnaso abr/22	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000
Parnaso maio/22	0,001000	0,002000	0,007000	0,001000	0,003000	0,006000	0,001000	0,001000
Parnaso junho/22	0,001000	0,001000	0,002000	0,001000	0,001000	0,003000	0,001000	0,001000
Parnaso agosto/22	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,001000	0,004000	0,001000	0,001000
Parnaso set/22	0,001000	0,001000	0,01200	0,001000	0,02400	0,5650	0,002000	0,09900
Parnaso out/22	0,001000	0,002000	0,03100	0,003000	0,7630	1,935	0,02200	0,3670
Parnaso nov/22	0,001000	0,004000	0,01400	0,002000	0,03800	0,7540	0,003000	0,1320
Parnaso dez/22	0,001000	0,002000	0,03400	0,005000	0,2190	2,924	0,01600	0,4590
Parnaso jan/23	0,001000	0,003000	0,1160	0,02200	13,446	18,443	0,3210	1,729
Parnaso fev/23	0,001000	0,001000	0,04300	0,009000	0,9650	5,999	0,06100	0,6940
Parnaso março/23	0,001000	0,002000	0,02200	0,004000	0,3190	2,479	0,02600	0,5630
Parnaso abril/23	0,001000	0,002000	0,02000	0,002000	0,1210	1,198	0,01000	0,1430

ANEXO IX

CONCENTRAÇÃO
($\mu\text{Eq L}^{-1}$)

Amostra	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	acetato	formiato	malonato	oxalato	fluoreto	brometo
Gávea abr/22	< LD	118,4	4,4	7,0	13,3	17,7	< LD	< LD	8,7	117,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Gávea mai/22	< LD	200,9	3,3	1,8	22,9	3,8	< LD	< LD	11,0	209,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Gávea set/22	11,8	45,1	1,9	7,1	1,8	3,9	< LD	< LD	0,8	58,4	0,5	0,8	< LD	< LD	1,0	0,3
Gávea out/22	11,8	125,7	2,3	9,4	4,1	20,8	0,1	< LD	1,6	146,0	0,2	0,7	< LD	< LD	< LD	0,2
Gávea nov/22	12,0	2,6	5,5	0,5	0,8	3,3	< LD	< LD	0,4	16,6	< LD	< LD	1,1	< LD	< LD	0,2
Gávea dez/22	1,4	66,3	3,9	6,4	1,6	4,7	< LD	< LD	0,8	75,8	0,7	1,1	< LD	< LD	< LD	0,2
Gávea jan/23	11,2	19,0	6,2	1,4	0,9	12,4	0,1	< LD	0,1	15,3	1,0	< LD	< LD	< LD	< LD	0,1
Gávea fev/23	2,1	16,0	1,2	9,9	2,0	26,7	0,1	0,2	2,0	19,2	0,6	0,5	< LD	0,1	< LD	< LD
Gávea mar/23	< LD	16,8	1,2	10,1	2,7	2,4	< LD	0,2	0,8	38,1	0,5	0,5	0,1	0,1	< LD	< LD
Gávea jun/22	0,6	183,7	0,6	10,0	7,3	17,3	0,3	< LD	1,9	210,0	0,3	< LD	0,3	< LD	< LD	0,3
Gávea ago/22	0,5	176,4	< LD	9,0	6,9	16,1	0,4	< LD	2,1	208,4	0,3	1,0	< LD	< LD	< LD	0,3
Gávea abr/23	< LD	54,1	1,7	5,0	3,8	15,3	< LD	0,2	5,8	64,7	0,6	1,0	< LD	0,1	< LD	0,1

ANEXO X

Amostra	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{Eq L}^{-1}$)															
	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{-3}	SO_4^{-2}	Cl^-	acetato	formiato	malonato	oxalato	fluoreto	brometo
ago/22	0,1	51,6	11,6	3,0	1,6	< LD	< LD	< LD	0,9	55,8	0,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
set/22	< LD	3,0	7,7	0,7	0,2	9,3	0,4	4,8	0,8	8,9	0,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
out/22	< LD	2,0	1,8	< LD	0,1	1,3	0,1	0,2	1,0	3,9	0,6	0,5	< LD	0,2	< LD	< LD
nov/22	< LD	7,5	40,7	2,2	1,4	3,5	0,7	20,5	1,1	11,1	0,8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
dez/22	< LD	23,4	166,4	3,1	1,0	2,0	0,7	114,2	1,4	28,4	2,3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
jan/23	< LD	67,8	14,1	3,2	4,9	5,3	0,1	0,2	8,8	78,7	0,6	0,5	0,2	0,1	< LD	0,3
fev/23	< LD	17,0	52,3	9,0	7,2	2,2	0,2	34,2	11,9	25,2	0,6	0,5	< LD	0,2	< LD	0,1
mar/23	< LD	10,9	5,0	4,4	1,5	2,6	0,1	0,2	4,9	11,4	0,7	0,4	0,1	0,2	< LD	< LD
abr/22	< LD	88,8	3,3	5,3	10,0	13,3	< LD	0,1	7,1	89,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
mai/22	< LD	188,8	3,0	6,1	22,0	12,3	< LD	0,3	8,4	190,7	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
abr/23	0,1	28,0	6,7	3,9	1,5	3,7	< LD	0,2	3,8	27,0	0,6	0,4	< LD	0,2	< LD	< LD
jun/22	< LD	27,4	6,6	1,5	1,3	6,1	0,1	0,3	0,1	25,0	0,6	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

ANEXO XI

PERÍODO DE ESTUDO	Índice pluviométrico (mm)	TEMPERATURA MÉDIA (° C)
Abril/2022	298,6	23,5
Maio/2022	544,8	23,4
Junho/2022	202,0	21,4
Agosto/2022	1373	21,5
Setembro/2022	216,4	21,4
Outubro/2022	42,8	24,3
Novembro/2022	24,0	23,6
Dezembro/2022	7,0	25,4
Janeiro/2023	2,6	26,6
Fevereiro/2023	29	26,9
Março/2023	21,2	28,1
Abril/2023	13,2	24,6

ANEXO XII

Informações extras sobre o procedimento experimental adotado

Reagentes	Quantidade	Toxicidade	Cuidados	Descarte	Pegada de carbono	Custo (R\$)
Água Milli-Q	variável	-	-	pia		-
Ácido Nítrico	1,0 mL	Aguda	* _b	* _c		450,00
Cloreto de potássio	* _a	Aguda	* _b	* _c	* _d	413,00
Hidróxido de potássio	variável	Aguda	* _b	* _c		221,00
Solução tampão de pH	* _a	-	* _b	* _c		250,00

*_a – As quantidades dos reagentes cloreto de potássio (KCl) e soluções tampão de pH não são descritas, posto que elas só foram utilizadas para a calibração do condutivímetro e do pHmetro, respectivamente, de acordo com as instruções do manual de cada equipamento. A utilização da água Milli-Q não era com um volume fixo, mas sim de acordo com a demanda da situação, posto que ela era usada para limpeza dos frascos e do funil e para a obtenção do branco de campo. O hidróxido de potássio (KOH) foi utilizado para a cromatografia de íons, de acordo com as especificidades do equipamento.

*_b – Para a realização do procedimento experimental e o manuseio dos reagentes é imprescindível a utilização de jaleco de manga longa, óculos de proteção e luvas. Em alguns casos, o uso do sistema de exaustão e da máscara de proteção respiratória. Entretanto, os reagentes dessa prática são relativamente seguros e com baixa toxicidade.

*_c – As soluções tampão de pH e o cloreto de potássio não eram descartados, posto que suas funções eram, apenas, de calibração dos equipamentos. Como os demais reagentes estariam incorporados às amostras, o descarte das mesmas era realizado para um coletor separado com destino adequado.

*_d – A quantificação da pegada de carbono para o experimento é um pouco complexa. Apesar disso, por se tratar de um projeto ambientalmente sustentável com uma baixa demanda de reagentes, um correto descarte deles, uma baixa, quase nula, geração de lixo e uma ausência de desperdícios é de se esperar uma pegada de carbono relativamente baixa quando comparada a outros projetos. Não se pode deixar de considerar a questão da energia necessária para os equipamentos das técnicas utilizadas, bem como para os demais eletrodomésticos do laboratório. A geração de dióxido de carbono, também, vai além dessas fronteiras, tendo em vista a utilização, por exemplo, de elevadores para chegar ao local de coleta da amostra, sem contar o uso de transporte público para chegar da residência/moradia ao local de estudo do projeto. São diversas as formas

