



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Vítor Debatin Vieira

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS E NOVAS
ESTRATÉGIAS EM ELETROFORESE CAPILAR NO ESTUDO DA
DEPOSIÇÃO ÚMIDA DE CONSTITUINTES ATMOSFÉRICOS.**

Florianópolis
2021

Vítor Debatin Vieira

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS E NOVAS
ESTRATÉGIAS EM ELETROFORESE CAPILAR NO ESTUDO DA
DEPOSIÇÃO ÚMIDA DE CONSTITUINTES ATMOSFÉRICOS.**

Tese submetido(a) ao Programa de Pós
graduação em Química da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Doutor (a) em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo A. Micke
Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Hoinaski

Florianópolis
2021

**Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.**

DEBATIN VIEIRA, VITOR
UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS E NOVAS
ESTRATÉGIAS EM ELETROFORESE CAPILAR NO ESTUDO DA DEPOSIÇÃO
ÚMIDA DE CONSTITUÍNTES ATMOSFÉRICOS. / VITOR DEBATIN VIEIRA
; orientador, GUSTAVO AMADEU MICKE, coorientador,
LEONARDO HOINASKI, 2021.
111 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. Calibração em plugue externo. 3.
Eletroforese capilar. 4. Deposição úmida. 5. Análise de
componentes principais. I. AMADEU MICKE, GUSTAVO . II.
HOINASKI, LEONARDO . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Vítor Debatin Vieira

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS E NOVAS ESTRATÉGIAS EM
ELETROFORESE CAPILAR NO ESTUDO DA DEPOSIÇÃO ÚMIDA DE CONSTITUINTES
ATMOSFÉRICOS.**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Marcone Augusto Leal de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Eduardo Carasek da Rocha, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Eduardo Sidinei Chaves, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Leonardo Hoinaski, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para a obtenção do título de doutor em química analítica.

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.
Coordenador do Curso

Prof.^a Gustavo A. Micke, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 10 de dezembro de 2021.

Dedico este trabalho à minha esposa Camila,
e filhos, Benício e Vicente.

AGRADECIMENTOS

A Deus, à minha esposa e filhos, pais e amigos que estiveram ao meu lado.

“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda reflexão.”

Max Planck

RESUMO

O ar puro é um recurso fundamental para a sobrevivência humana. No entanto, a poluição atmosférica é um problema de saúde pública que atingiu proporções críticas. Em escala local, pouco se sabe a respeito da qualidade do ar no Estado de Santa Catarina devido à falta de programas de monitoramento de espécies atmosféricas. Sabendo que a deposição úmida é o principal mecanismo de remoção de contaminantes da atmosfera, um total de 82 amostras foi coletado em 2 pontos de coleta na cidade de Florianópolis/SC (27°35'57.87"S 48°31'9.39"O e 27°43'35.45"S 48°30'29.95"O). As amostras foram quantificadas quanto aos teores de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Si, Mn, Ni, Co, Mg, Ba, Al, Cu, Zn, Pb, V, Ti, Cd, Fe, Cr, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, pH e PM₁₀. Neste processo, a CZE foi utilizada na apresentação da Padronização em Plugue Externo – OPS (do inglês, *Outer Plug Standardization*), uma nova estratégia em padronização utilizando injeções múltiplas. Esta técnica foi aplicada em um novo método para a determinação de Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ em amostras de água de chuva. Depois que a precisão da injeção foi testada e provou ser uma baixa fonte de erro (média de 1,26% RSD), a OPS foi aplicada e responsabilizada pela melhora da precisão intra-dia (0,7 – 5,3%) e inter-dia (2,2 – 13,7%). Utilizando um capilar com comprimento efetivo de 23,5 cm, a separação eletroforética dos três ânions inorgânicos pôde ser realizada em menos de 1 min, com limites de detecção de 0,05, 0,09 e 0,11 mg L⁻¹ para cloreto, nitrato e sulfato, respectivamente. Além disso, o teste-*t* estatístico foi aplicado aos resultados obtidos para 82 amostras de água da chuva que foram coletadas e analisadas aplicando o método desenvolvido neste estudo e o método oficial APHA 4140, onde nenhuma diferença estatística significativa foi observada dentro de um nível de confiança de 95% (2 graus de liberdade). O modo CZE também foi o modo responsável por permitir a quantificação de NH₄⁺ nas amostras coletadas – com limite de detecção de 0,012 mg L⁻¹ e percentuais de recuperação que variaram de 98,9% a 104,9% em diferentes níveis da faixa de trabalho (0,15 – 1,5 mg L⁻¹) – juntamente com a identificação de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e NO₃⁻ na mesma corrida eletroforética com duração inferior a 3 minutos. Os resultados foram utilizados para uma análise exploratória de dados incluindo Matriz de Dispersão de Pearson e Análise de Componentes Principais (PCA), indicando que a qualidade do ar da cidade alvo do estudo possui grande influência dos aerossóis marinhos, ressuspensão do solo e emissões veiculares.

Palavras-chave: eletroforese capilar, injeções múltiplas, padrão interno, deposição úmida, íons, chuva, precipitação.

ABSTRACT

Clean air is a fundamental resource for human health. However, air pollution is a public health problem that has reached critical proportions. At a local scale, little is known about the quality of the State of Santa Catarina due to the lack of monitoring programs. Knowing that wet deposition is the main mechanism for removing contaminants from the atmosphere, a total of 82 were collected at 2 collection points in the city of Florianópolis/SC and were quantified for their levels of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and other 14 metals, NH_3 , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , pH e PM_{10} . In this process, CZE was used in the presentation of the Outer Plug Standardization – OPS, a novel technique as an alternative for the classic internal standardization using multiple injection in capillary zone electrophoresis is proposed herein. This technique was applied in a new method for the determination of chloride, nitrate and sulfate in rainwater samples. After the injection accuracy was tested and proved to be a minor error source (average 1.26% RSD), the OPS was applied and it improved the intra-day and inter-day precision of the analytical method by 32.5% and 24.7%, respectively. Using a capillary with effective length of 23.5 cm the electrophoretic separation of the three inorganic anions could be achieved in < 1 min, with detection limits of 0.05, 0.09 and 0.11 mg L^{-1} for chloride, nitrate and sulfate, respectively. Also, the statistical *t*-test was applied to the results obtained for 82 rainwater samples that were collected and analyzed applying both the method developed in this study and the official APHA 4140 method where no statistical difference was noted within a 95% confidence level. CZE was also the technique responsible for allowing the quantification of ammonia in atmospheric precipitation in less than 2 minutes with a detection limit of 0.012 mg L^{-1} and recovery percentages ranging from 98.9% to 104.9% at different levels of the working range (0.15 - 1.5 mg L^{-1}). This same method also enabled the identification of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NO_3^- in the same electrophoretic run with a duration of less than 3 minutes. The FAAS and ICP-MS techniques were also used in the analysis of wet deposition of metals in 45 samples. The results were used for an exploratory data analysis including Pearson Scatter Matrix and Principal Component Analysis (PCA), indicating that the air quality of the target city of the study has great influence of marine aerosols, soil resuspension and vehicular emissions.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS.	24
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTRUMENTAÇÃO DE ELETROFORESE CAPILAR.	39
FIGURA 3: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO FLUXO ELETROSMÓTICO.	43
FIGURA 4: MISERGRAMA DA ANÁLISE DE CAFÉINA EM DIFERENTES BEBIDAS.....	48
FIGURA 5: DUAS INJEÇÕES DISTINTAS REPRESENTADAS EM UM MESMO ELETROFEROGRAMA NA DETERMINAÇÃO DE PROPRANOLOL (A) E NITRATO E TIOCIANATO COM CORREÇÃO DO VOLUME DE AMOSTRA (B).	49
FIGURA 6: CLIMOGRAMA MÉDIO (1970-2010) DE FLORIANÓPOLIS/SC.....	58
FIGURA 7: MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA (PC) DE ÁGUA DE CHUVA NO CAMPUS DA UFSC NO BAIRRO TRINDADE E NO PERI NO BAIRRO ARMAÇÃO, AMBOS SITUADOS NO MUNICÍPIO DE FLORIANÓPOLIS.....	59
FIGURA 8: COLETOR PLUVIOMÉTRICO LOCALIZADO NA UFSC, FLORIANÓPOLIS/SC.	60
FIGURA 9: COLETOR PLUVIOMÉTRICO LOCALIZADO NO PARQUE MUNICIPAL DA LAGOA DO PERI, FLORIANÓPOLIS/SC.....	60
FIGURA 10: AGV-MP ₁₀ LOCALIZADO NA UFSC, FLORIANÓPOLIS/SC.	63
FIGURA 11: ELETROFEROGRAMA DA MISTURA DE PADRÕES A 1 MG L ⁻¹ CORRIDA EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 60 CM COMP. X 75 μM D.I., BGE PH 8, TENSÃO -15 kV, INJEÇÃO 50 MBAR POR 5 S, DETECÇÃO DIRETA EM 254 NM (AZUL) E INDIRETA EM 210 NM (VERMELHO); EM ORDEM DE ELUIÇÃO, 1- BR ⁻ , 2- CL ⁻ , 3- SO ₄ ²⁻ , 4- NO ₃ ⁻ , 5- HCO ₃ ⁻ E 6- F ⁻	66
FIGURA 12: ELETROFEROGRAMA PREVISTO PELO MÉTODO APHA 4140B PARA ANÁLISE QUÍMICA DE ÂNIONS POR CZE.	67
FIGURA 13: ELETROFEROGRAMA DA MISTURA DE PADRÕES A 1 MG L ⁻¹ CORRIDA EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 60 CM COMP. X 75 μM D.I., BGE PH 9, TENSÃO -15 kV, INJEÇÃO 50 MBAR POR 5 S, DETECÇÃO DIRETA EM 254 NM (AZUL) E INDIRETA EM 210 NM (VERMELHO).	68
FIGURA 14: ELETROFEROGRAMA DA MISTURA DE PADRÕES A 2,5 MG L ⁻¹ CORRIDA EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 60 CM COMP. X 75 μM D.I., 1:1 H ₂ O:BGE PH 9, TENSÃO -15 kV, INJEÇÃO 50 MBAR POR 5 S, DETECÇÃO DIRETA EM 254 NM (AZUL) E INDIRETA EM 210 NM (VERMELHO); EM ORDEM DE ELUIÇÃO, 1- CL ⁻ , 2- SO ₄ ²⁻ E 3- NO ₃ ⁻	69
FIGURA 15: ELETROFEROGRAMA DE UMA AMOSTRA DE ÁGUA DA CHUVA CORRIDA EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 60 CM COMP. X 75 μM D.I., 1:1 H ₂ O:BGE PH 9, TENSÃO -15 kV, INJEÇÃO 50 MBAR POR 5 S, DETECÇÃO DIRETA EM 254 NM (AZUL) E INDIRETA EM 210 NM (VERMELHO).; EM ORDEM DE ELUIÇÃO, 1- CL ⁻ , 2- SO ₄ ²⁻ E 3- NO ₃ ⁻	69
FIGURA 16: ELETROFEROGRAMAS DE UMA CURVA DE CALIBRAÇÃO EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 60 CM COMP. X 75 μM D.I., 1:1 H ₂ O:BGE PH 9, TENSÃO -15 kV, INJEÇÃO 50 MBAR POR 5 S, DETECÇÃO INDIRETA EM 375 NM (1- CL ⁻ , 2-SO ₄ ²⁻ ; 3- NO ₃ ⁻	70
FIGURA 17: ESQUEMA QUE REPRESENTA AS ETAPAS ENVOLVIDAS NO PROCEDIMENTO DE INJEÇÃO CLÁSSICO (A) E PROCEDIMENTO DE INJEÇÃO MÚLTIPLA DE OPS (B) AO LADO DE SEUS RESPECTIVOS ELETROFEROGRAMA; OPS A 5 MG L ⁻¹ E ANALITOS A 6,7 MG L ⁻¹	73
FIGURA 18: GRÁFICO DE BARRAS COMPARANDO O RSD% PARA A) TESTES DE PRECISÃO INTRA-DIA REALIZADOS EM TRÊS NÍVEIS DE FORTIFICAÇÃO PARA CLORETO, NITRATO E SULFATO COM E SEM CORREÇÃO OPS, E B) PRECISÃO INTER-DIA NAS MESMAS CONDIÇÕES.	77
FIGURA 19: GRÁFICO DE BARRAS COMPARANDO O RSD% PARA A) TESTES DE PRECISÃO INTRA-DIA REALIZADOS EM TRÊS NÍVEIS DE FORTIFICAÇÃO PARA CLORETO, NITRATO E SULFATO COM CORREÇÃO DO TEMPO DE MIGRAÇÃO E CORREÇÃO OPS, E B) PRECISÃO INTER-DIA NAS MESMAS CONDIÇÕES.	79
FIGURA 20: ELETROFEROGRAMA DE UMA AMOSTRA DE ÁGUA DA CHUVA CORRIDA EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 52 CM COMP. X 75 μM D.I., TENSÃO +30 kV, INJEÇÃO 100 MBAR POR 10 S, DETECÇÃO INDIRETA EM 350 NM; EM ORDEM DE ELUIÇÃO, 1- NH ₄ ⁺ , 2- K ⁺ , 3- Ca ²⁺ , 4- Na ⁺ E 5- Mg ²⁺	81
FIGURA 21: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA COMPLEXAÇÃO DO POTÁSSIO PELO ÉTER 18-COROA-6.	82
FIGURA 22: ELETROFEROGRAMA DE UMA AMOSTRA DE ÁGUA DA CHUVA CORRIDA EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 52 CM COMP. X 75 μM D.I., TENSÃO +30 kV, INJEÇÃO 100 MBAR POR 10 S, DETECÇÃO DIRETA EM 210 NM E INDIRETA EM 350 NM; EM ORDEM DE ELUIÇÃO, 1- NO ₃ ⁻ (~0,5 MIN), 2- NH ₄ ⁺ (~2 MIN) E Na ⁺ (~2,6 MIN).	83
FIGURA 23: ELETROFEROGRAMA DE UMA AMOSTRA DE ÁGUA DA CHUVA CORRIDA EM CAPILAR DE SÍLICA FUNDIDA DE 52 CM COMP. X 75 μM D.I., TENSÃO +30 kV, INJEÇÃO 100 MBAR POR 10 S, DETECÇÃO INDIRETA EM 350 NM.	84

FIGURA 24: MATRIZ DE DISPERSÃO CORRELACIONANDO PARÂMETROS RELEVANTES NAS AMOSTRAS ANALISADAS.	90
FIGURA 25: MATRIZ DE DISPERSÃO COM TRANSFORMAÇÃO BOX-COX.	91
FIGURA 26: MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON DOS PARÂMETROS RELEVANTES.	92

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DO GRAU CARCINOGENÉTICOS DE ALGUNS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS E SEUS COMPOSTOS ASSOCIADOS DE ACORDO COM O IARC.	34
TABELA 2: MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS, CÁTIOS E ÂNIOS.	36
TABELA 3: TABELA DE CORRESPONDÊNCIA ENTRE DATAS DE COLETAS DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA E MATERIAL PARTICULADO.	65
TABELA 4: VALORES DE DESVIO PADRÃO RELATIVO (%) PARA 10 INJEÇÕES EM SEIS DIFERENTES MODOS DE INJEÇÃO HIDRODINÂMICA.	75
TABELA 5: FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO COM CALIBRAÇÃO OPS.	76
TABELA 6: RESULTADOS DO TESTE- <i>t</i> ESTATÍSTICO UTILIZADO PARA COMPARAR OS RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE ÂNIOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA (N = 82) PELO MÉTODO APHA 4140 B E O PROCEDIMENTO DESENVOLVIDO NESTE ESTUDO.	80
TABELA 7: PARÂMETROS DE MÉRITO PARA A DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA POR CZE 84	84
TABELA 8: PARÂMETROS DE MÉRITO PARA ANÁLISE POR FAAS DE Na, K, Ca, Mn e Si.	85
TABELA 9: LOD E LOQ DAS CURVAS ANALÍTICAS DAS ANÁLISES DE METAIS MINORITÁRIOS POR ICP-MS.	86
TABELA 10: MEDIANA, CI E VALORES DE MÍNIMO E MÁXIMO DE pH E VOLUMES DE PRECIPITAÇÃO DAS AMOSTRAS DA TRINDADE E LAGOA DO PERÍ, FLORIANÓPOLIS/SC.	87
TABELA 11: COMPOSIÇÃO TÍPICA DE PRECIPITAÇÕES DE REGIÕES ACIDIFICADAS (EUROPA), MEGACIDADE CHINESA, ÁREA RURAL CHINESA, ÁREA LITORÂNEA, REGIÃO EMPOEIRADA, CIDADE CONTINENTAL BRASILEIRA DE IBIÚNA/SP E UMA ILHA BRASILEIRA (ILHA GRANDE/RJ) (HOINASKI ET AL., 2014) EM COMPARAÇÃO COM ALGUNS VALORES OBTIDOS NESTE TRABALHO.	88
TABELA 12: COMPONENTES PRINCIPAIS EXTRAÍDAS RESPONSÁVEIS POR UM TOTAL DE 85,6% DA VARIÂNCIA TOTAL.	93
TABELA 13: AUTOVETORES DOS PARÂMETROS ANALISADOS EM CADA COMPONENTE PRINCIPAL.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV – Amostrador de Grande Volume;

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

APHA – Associação de Saúde Pública Norte Americana, do inglês *American Public Health Association*;

BGE – Eletrolito de fundo, do inglês *Background Electrolyte*;

CE – Eletroforese capilar, do inglês *Capillary Electrophoresis*;

CI – Intervalo de confiança, do inglês *Confidence Interval*;

CHES – Ácido 2-[N-ciclohexilamino]-etanossulfonato;

CRM – Material de Referência Certificado, do inglês *Certified Reference Material*;

CZE – Eletroforese capilar de zona, do inglês *Capillary Zone Electrophoresis*;

EMD – Migração por eletrodispersão, do inglês *Electromigration Dispersion*;

EOF – Fluxo eletrosmótico, do inglês *Electroosmotic Flow*;

FAAS – Espectrometria de absorção atômica em chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*;

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*;

HTE/HTA – *High Throughput Experimentation / High Throughput Analysis*

IC – Cromatografia de íons, do inglês *Ion Chromatography*;

ICP – Plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma*;

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia;

IS – Padrão interno, do inglês *Internal Standard*;

MS – Espectrometria de massas, do inglês *Mass Spectrometry*;

NIOSH – Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional, do inglês *National Institute for Occupational Safety and Health*;

OPS – Padronização em plugue externo, do inglês *Outer Plug Standardization*;

PC – Ponto de coleta;

PCA – Análise de componentes principais, do inglês *Principal Component Analysis*;

PM – Material particulado, do inglês *Particulate Matter*;

RSD – Desvio padrão relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*;

SMEWW – Métodos Padronizados para a Avaliação de Águas e Efluentes, do inglês *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*;

TFA – Ácido trifluoroacético, do inglês *Trifluoroacetic Acid*;

TTAB/TTAOH – tetradeciltrimetilamônio brometo ou hidróxido;

USEPA – Agência de Proteção Ambiental Norte Americana, do inglês *United States Environmental Protection Agency*;

USP – Farmacopéia Norte Americana, do inglês *United States Pharmacopeia*;

UV-VIS – Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1. QUALIDADE DO AR	21
2.1.1 Deposição ácida	22
2.1.2 Deposição de poluentes atmosféricos	23
2.1.3 Poluentes atmosféricos e métodos analíticos	26
2.1.3.1 Material particulado	26
2.1.3.2 Ânions inorgânicos	27
2.1.3.3 Amônia	30
2.1.3.4 Cátions metálicos	32
2.1.3.5 Metais pesados	33
1.2. ELETROFORESE CAPILAR	37
2.2.1 ASPECTOS INSTRUMENTAIS DA ELETROFORESE CAPILAR	38
2.2.2 ASPECTOS TEÓRICOS DA ELETROFORESE CAPILAR	41
2.3 TÉCNICAS DE CALIBRAÇÃO	44
2.3.1 PADRONIZAÇÃO INTERNA	46
2.3.2 INJEÇÕES MÚLTIPLAS	47
2. OBJETIVOS	50
2.1. OBJETIVO GERAL	50
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 Potenciometria	52
4.2 Eletroforese capilar de zona (CZE)	52
4.2.1 Condições eletroforéticas para análise de ânions	52
4.2.1.1 Determinação de ânions inorgânicos pelo método APHA 4140B	53
4.2.1.2 Determinação de Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} por CZE	54
4.2.1.3 Teste de precisão do injetor da CE	55
4.2.1.4 Validação do método para determinação de Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} em CZE	55
4.2.2 Condições eletroforéticas para análise de NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}	56
4.2.3 Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)	57
4.2.4 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	57
4.2.5 Caracterização da área de estudo	57
4.2.6 Amostragem de eventos de chuva	61
4.2.7 Amostragem de material particulado (MP_{10})	62
4.2.8 Análise estatística exploratória dos dados de deposição úmida	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 Amostragem de eventos de chuva e material particulado	65
5.2 Determinação de ânions inorgânicos por CZE	66
5.2.1 Determinação de ânions inorgânicos pelo método APHA 4140B	66
5.2.2 BGE, modo de operação e padronização	70
5.2.3 O procedimento de padronização em plugue externo (OPS)	71
5.2.4 Precisão do injetor	74
5.2.5 Comparação e validação dos métodos	75
5.3 Determinação de cátions inorgânicos por CZE	81
5.4 Análise elementar de metais em água da chuva por FAAS e ICP-MS	85
5.5 Análise exploratória dos parâmetros analisados na precipitação	87
5.5.1 Correlações dos parâmetros analisados em precipitação	89
5.5.2 Análise de Componentes Principais (PCA) das deposições úmidas	93
5. CONCLUSÕES	96
6. REFERÊNCIAS	97
7. APÊNDICE I – RESUMO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS 01 – 50	109

8. APÊNDICE II – RESUMO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS ENTRE 01 – 50 UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO	110
9. APÊNDICE II – RESUMO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS 51 – 87 UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO	111

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Qualidade do ar*

O ar limpo é fundamental para a sobrevivência humana. No entanto, a poluição atmosférica se tornou um problema de saúde pública que já atingiu proporções críticas (WORLD HEALTH ORGANIZATION. OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL HEALTH, 2000). Em adição, a má qualidade do ar também está associada à depreciação de infraestruturas, desequilíbrio de ecossistemas e perturbação nos equilíbrios energéticos regionais e globais, alterando a proporção entre a energia solar absorvida pela Terra e irradiada de volta para o espaço (LIU et al., 2015).

A industrialização, a ampliação das frotas veiculares, o aumento na geração de resíduos levou a humanidade a uma forte dependência para com os combustíveis fósseis, corroborando para a emissão atmosférica de poluentes como óxidos de enxofre, nitrogênio e carbono, compostos orgânicos, metais pesados, amônia e material particulado (TEIXEIRA et al., 2008). No entanto, fontes biogênicas de emissão – como queimadas naturais e *spray* marinho – também são significantes na introdução de espécies químicas na atmosfera.

Com este avanço populacional em áreas urbanas surge também a necessidade de ampliação das demandas energéticas (SANTOS, 2018). Em contrapartida, a urgência pelo *progresso* e o crescimento desenfreado precederam o aumento nos níveis de poluentes atmosféricos como material particulado (PM) e óxidos de enxofre (SO_x), nitrogênio (NO_x) e carbono (CO e CO₂) (SANTOS, 2018). Segundo a Autoridade de Proteção Ambiental de Victoria, Austrália (EPA VIC), em Melbourne – cidade mais populosa do estado com 4,44 milhões de habitantes em 2014, segundo a Organização das Nações Unidas – que também é o segundo maior centro industrial do país, os motores veiculares são apontados como responsáveis pelas emissões de 72% do CO, 70% do NO_x, 31% do PM_{2,5}, 27% do PM₁₀, 6% do SO₂ e 28% da emissão total de compostos orgânicos voláteis.

Nesses grandes conglomerados urbanos as emissões do setor de transporte automotivo apresentam uma contribuição fundamental e o estado de Santa Catarina, que possui a 6ª maior frota veicular do país – segundo último levantamento realizado pelo DENATRAN, em 2008 – conta também com a terceira maior densidade de veículos e o maior número de veículos por habitante. Em Florianópolis, capital do estado de Santa Catarina, localidade influenciada diretamente pelo oceano como fonte emissora de aerossol marinho, pouco se sabe sobre a qualidade do ar em nível local. No entanto, a entrada de poluentes na atmosfera também

pode ter origem em fontes naturais, como ressuspensão de poeira, queima de biomassa e pulverização marinha (SARTELET et al., 2012).

Com o início do programa nacional de incentivo ao uso de etanol como combustível veicular passou a tornar-se obrigatória a mistura de uma parte do álcool na gasolina comercial, sendo denominada *gasool*. Além da emissão de compostos já emitidos pela queima de gasolina e diesel, passa a ser emergente a preocupação com a transição de poluentes devido à mudanças na matriz do combustível, como é visto na redução das emissões veiculares de NO_x em decorrência do aumento nas entradas atmosféricas de NH_3 após a implementação de medidas de controle, como a redução catalítica seletiva (LI et al., 2016).

Os processos de limpeza da atmosfera que removem poluentes em fases gasosa e particulada ocorre por meio das deposições úmida e seca (TSAI et al., 2014). A deposição úmida – fenômeno que ocorre durante a precipitação atmosférica e formação de nuvens – conhecida por ser a modalidade mais significativa de lavagem de poluentes atmosféricos, desempenhando um papel importante na manutenção da qualidade do ar. (AKKOYUNLU; TAYANÇ, 2003; HARA, 1998; SAXENA, A.; KULSHRESTHA, U. C.; KUMAR, N.; KUMARI, K. M.; SRIVASTAVA, 1996; VÁZQUEZ et al., 2003; WAI et al., 2007). Quando a precipitação adquire um caráter ácido por consequência deste processo lavagem tem-se a formação da chuva ácida (BARRIE; SIROIS, 1986; FURINESS et al., 1998; GLASS; GLASS; RENNIE, 1979).

Em um estudo realizado na cidade de Florianópolis/SC, foram investigadas as fontes de contaminação das chuvas locais, mas a falta de dados de composição química atmosférica impossibilitou o avanço dos estudos (HOINASKI et al., 2014).

2.1.1 *Deposição ácida*

Cientificamente, o termo deposição ácida – popularmente conhecido por chuva ácida – faz referência a qualquer tipo de deposição atmosférica úmida com um pH inferior a 5,6, que é o pH de equilíbrio do CO_2 atmosférico (E.K. BERNER, 2012; SANTOS et al., 2007). Compostos gasosos inorgânicos de nitrogênio (NO_x), de enxofre (SO_x) e vapor de ácido clorídrico (HCl) são exemplos de espécies químicas reativas e solúveis em água precursoras da *chuva ácida* (BARRIE; SIROIS, 1986; FURINESS et al., 1998; GLASS; GLASS; RENNIE, 1979). Foi ainda no início do século XVII que Robert Boyle relatou a presença de compostos

sulfurados na chuva. Mais tarde, em meados do século XIX, Robert Smith correlacionou as emissões atmosféricas antrópicas ao aumento da acidez da chuva (ROCHA et al., 2003).

Considerando exclusivamente o equilíbrio atmosférico com dióxido de carbono, a água da chuva deve apresentar valores de pH próximos a 5,6; mas mesmo em regiões de poluição negligenciável são encontrados valores de pH mais próximos a 5,0, variando como função da eficiência da chuva como mecanismo de lavagem atmosférica e pelas emissões naturais de ácidos carboxílicos (ATTAR, 2013; FLUES et al., 2002; SAXENA, A.; KULSHRESTHA, U. C.; KUMAR, N.; KUMARI, K. M.; SRIVASTAVA, 1996). Em contrapartida, até mesmo atmosferas altamente contaminadas podem apresentar valores de pH próximos ao do equilíbrio ideal com CO₂ (5,6) em decorrência da presença de espécies alcalinas.

Atualmente a acidez das chuvas é mais fortemente correlacionada à presença de ácidos fortes, ácidos orgânicos, compostos sulfurados, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos, majoritariamente oriundos da queima de combustíveis fósseis (NICOLAI MIRLEAN, ARGEU VANZ, 2000; ROCHA et al., 2003). Sabe-se também que tanto a deposição úmida quanto a seca são capazes de contribuir na causa de efeitos comumente associados à chuva ácida, como a corrosão de materiais e sintomas adversos à saúde humana – como dificuldades em respirar e maior susceptibilidade a bronquites e pneumonias. Efeitos indiretos resultam da ingestão de água ou alimentos contaminados; como exemplo, pescados tem maior chance de estarem contaminados com metais pesados em localidades com incidência de chuvas ácidas (LONGHURST, J. W. S.; RAPER, D. W.; LEE, D. S.; HEATH, B. A.; CONLAN, B.; KING, 1993).

2.1.2 *Deposição de poluentes atmosféricos*

A remoção de poluentes da atmosfera, que é um fenômeno dependente de fatores meteorológicos – como incidência de ventos, temperatura, radiação solar e chuvas – pode ocorrer por dois tipos de processos: *diretos* e *indiretos*. Os processos *indiretos* são aqueles correlacionados à transformação de espécies por reações químicas; dentre os processos *diretos*, aqueles que tem maior contribuição para a remoção de poluentes da atmosfera são os mecanismos de *deposição*. Este termo faz referência aos processos nos quais espécies químicas e partículas em aerossol se acumulam em superfícies sólidas ou líquidas, diminuindo a concentração de poluentes no ar. (ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, 2004).

A deposição de constituintes químicos da atmosfera ocorre pelos subprocessos de a) *deposição seca*, e b) *deposição úmida*. Enquanto a *deposição seca* consiste na sedimentação direta de material particulado transportado pelo ar, na *deposição úmida* partículas e gases são removidos do ar a partir do contato com hidrometeoros atmosféricos (p.e., gotas de chuva, flocos de neve e gotículas de neblina). A lavagem do ar atmosférico por esses hidrometeoros pode ainda ser dada através de dois fenômenos (Figura 1):

- Efeito *Rainout*: onde as espécies químicas, gasosas ou particuladas, são incorporadas diretamente nas nuvens;
- Efeito *Washout*: quando os poluentes atmosféricos são arrastados ou dissolvidos por gotas de chuva ou flocos de neve durante seu trajeto entre a base da nuvem e a superfície terrestre (SEINFELD, J. H., PANDIS, 2016).

Figura 1: Processos de deposição úmida de poluentes atmosféricos.



Fonte: (AIKAWA et al., 2014)

Atualmente, sabe-se que a chuva é o mais importante processo de transporte de gases solúveis e partículas da atmosfera para o solo (DRAAIJERS, G., ERISMAN, J., LÖVBLAD, G., SPRANGER, T., VEL, 1998; DUHANYAN; ROUSTAN, 2011).

Gases e vapores presentes na atmosfera podem ser removidos por sua dissolução nas gotas de chuva. No equilíbrio, a concentração química nas gotas de chuva é dada pela Lei de Henry (Equação 1), onde C_w (mol m^{-3}) é a concentração da espécie química dissolvida na água, C_a (mol m^{-3}) é sua concentração no ar e H a constante da lei (adimensional) (HEMOND, H. F., FECHNER, 2015).

$$C_w = C_a/H \quad \text{Equação 1}$$

Dado o caráter polar da molécula da água, pode-se esperar um favorecimento da lavagem de gases também mais polares que, conseqüentemente, tendem a ter menores valores de H por se distribuírem mais prontamente no meio aquoso. Na prática, o equilíbrio pode ser assumido quando a chuva se forma em contato com o ar (*rainout*) ou percorre pelo menos algumas dezenas de metros em contato com uma massa de ar (*washout*). Neste contexto, a constante H da Lei de Henry, que é matematicamente igual à razão C_w/C_a , é conhecida também pelo termo *taxa de lavagem* (W_r) onde, para uma determinada taxa de chuva (I), a densidade do fluxo do contaminante gasoso associado à chuva é igual a J, expresso em $\text{mol m}^{-3} \text{min}^{-1}$ (Equação 2) (HEMOND, H. F., FECHNER, 2015).

$$J = C_w \cdot I \quad \text{Equação 2}$$

Em alguns casos, a elevada solubilidade ou reatividade de uma espécie química pode resultar no não-atendimento do equilíbrio. Estas situações exigem atenção para melhor entendimento das condições do desequilíbrio – como dissolução nas gotas de água, hidratação, oxidação, etc. – e proposta de soluções para o ajuste da modelagem. (BOUBEL, RICHARD W.; FOX, DONALD L.; STERN, ARTHUR C.; TURNER, 1994).

No caso da remoção atmosférica de material particulado, existem dois mecanismos principais pelos quais este pode ser incorporado à precipitação:

- Agindo como um campo de nucleação para a condensação de água na formação de gotas de chuva ou cristais de gelo;
- Sendo incorporado por gotas de chuvas formadas no interior de uma nuvem por colisão, removendo-as do ar em uma taxa proporcional à sua concentração.

Atualmente, poucos estudos têm avaliado os processos de *rainout* e *washout* acima descritos em cidades brasileiras. Estudos decorridos na Região Metropolitana de São Paulo, Porto Alegre e em algumas cidades da região Norte realizaram simulações da composição da deposição úmida. Foi relatado que a eficiência de lavagem por *washout* é diretamente proporcional à altura da base das nuvens, sendo este processo responsável pela deposição de 10-30% dos poluentes atmosféricos (MIGLIAVACCA et al., 2010). Em adição, estudos

sugerem que a maior parte dos íons presentes em aerossol são incorporados durante a precipitação (DE SOUZA et al., 2006).

Apesar de estes processos de deposição serem um importante mecanismo de remoção de poluentes da atmosfera e, para muitos ecossistemas, a principal fonte de introdução de espécies químicas no solo (PELICHO et al., 2006), há casos em que a deposição de espécies químicas se mostra prejudicial ao meio ambiente devido ao aumento na entrada de poluentes na atmosfera em decorrência das atividades antropogênicas. Recentemente constatou-se forte evidência de que o aumento antrópico nas entradas de espécies de nitrogênio está diminuindo a diversidade da flora (SIMKIN et al., 2016).

2.1.3 *Poluentes atmosféricos e métodos analíticos*

2.1.3.1 *Material particulado*

Material particulado é o termo geral utilizado para a mistura de partículas sólidas – que consistem em uma variedade de componentes inorgânicos e orgânicos – com gotículas líquidas encontradas no ar que são produzidas por fontes naturais e antrópicas (KUMAR; ELIZABETH; GAWANE, 2006).

Algumas partículas, como poeira e fuligem, por exemplo, são grandes o suficiente para serem vistas a olho nu e pesadas o bastante para sedimentarem sobre superfícies (i.e., deposição sólida), já outras são pequenas a ponto de serem vistas apenas com o auxílio de um microscópio eletrônico. Estas partículas, que vêm em diferentes tamanhos e formatos, podem ter centenas de espécies químicas em sua composição. Por mais que elas possam ser emitidas em sua forma final diretamente da fonte – como canteiros de obras, campos, estradas não-pavimentadas, chaminés ou incêndios – a maioria delas é formada por uma série de reações complexas desencadeadas na atmosfera a partir de compostos químicos emitidos por fontes naturais e antrópicas (USEPA, 2018). Estudos na Índia e em outros países indicam que cerca de 70-80% do PM atmosférico é de origem inorgânica, enquanto que os 20-30% remanescentes pertencem à fração orgânica (NEERI, 2000).

Partículas finas no ar, de tamanho menor que 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$), são responsáveis pela formação de névoa, redução de visibilidade e também afetam o balanço radiativo atmosférico, além de terem impacto adverso na saúde. O aumento nos níveis de mortalidade e morbidade humana tem sido associado à poluição particulada respirável, especialmente as partículas finas secundárias antropogênicas, que tem cada vez mais se provado causadoras de efeitos adversos

à saúde humana, como doenças cardiovasculares, doenças respiratórias e câncer de pulmão (POPE; DOCKERY, 2005; PUETT et al., 2011).

2.1.3.2 Ânions inorgânicos

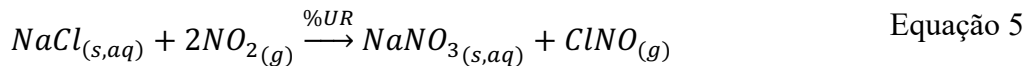
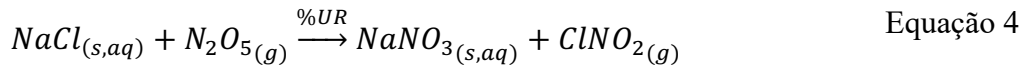
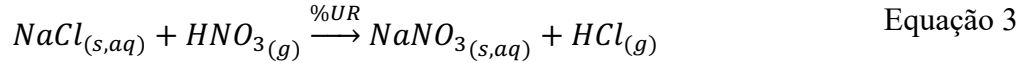
A queda no pH das chuvas é causada basicamente pela presença dos ácidos sulfúrico, nítrico e carboxílicos, sendo seus principais precursores os óxidos de enxofre, nitrogênio, hidrocarbonetos e compostos carboxílicos. Contudo, estes processos de transformação envolvem reações químicas complexas (CHESTER et al., 1993; LOSNO et al., 1991). Íons ácidos de origem antropogênica presentes nas chuvas também podem contribuir fortemente para a acidificação e eutrofização de ecossistemas aquáticos (LUO et al., 2011).

Uma vez lavados pela água da chuva, estes ácidos dissociam-se no meio aquoso para a formação de H_3O^+ e seu respectivo contra-íon aniônico. SO_4^{2-} e NO_3^- são dois ânions usualmente presentes em precipitações. Apesar de variáveis, estima-se que as contribuições para a redução do pH das chuvas sejam de aproximadamente 60 – 70% para o H_2SO_4 e 30 – 40% para o HNO_3 (AL-MOMANI et al., 1995; TOPCU; INCECIK; ATIMTAY, 2002). A razão calculada $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ pode ser utilizada para indicar as fontes antropogênicas nas precipitações atmosféricas de áreas industriais; como exemplo, estudos apontaram um decréscimo de 50% na razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ que pode estar relacionado ao uso de óleo diesel com baixo teor de enxofre nos ônibus do transporte público a partir de 1996 (LUCA; MILANO; IDE, 1991; MIGLIAVACCA et al., 2005)

Partículas de SO_4^{2-} em aerossol também funcionam como centros de nucleação para condensação de nuvens (CCN – do inglês, *cloud condensation nuclei*) (QUINN; BATES, 2011). Além disso, estas partículas são também altamente associadas aos processos de envelhecimento da pele à medida que aparecem como *aerossóis inorgânicos secundários* (SEINFELD, J. H., PANDIS, 2016). Além disso, o sulfato inorgânico pode reagir com espécies de aerossóis orgânicos para formar organosulfatos (CHEN; ZHAO, 2020).

Na medida em que os aerossóis – p.e., sal marinho e poeira mineral – são transportados pela atmosfera estes são submetidos a uma série de reações heterogêneas com óxidos de nitrogênio (p.e., NO_x , HNO_3 e N_2O_5) para a formação de sais de nitrato, que podem ter propriedades físico-químicas substancialmente diferentes das originais em termos de impacto climático, química heterogênea e fotoatividade. Como exemplo, são apresentadas nas Equações 3, 4 e 5 as reações desses óxidos com o NaCl, que é um componente principal do sal

e aerossol marinho (onde o estado do aerossol – *s*, para sólido; *aq*, para aquoso líquido – é dependente da umidade relativa do ar, %UR) (GIBSON; HUDSON; GRASSIAN, 2006).



Já há muito sabe-se que o sal atmosférico pode ter um efeito deletério na vegetação (WELLS; SHUNK, 1938). Até o final dos anos 80 já haviam tido muitos relatos de cloreto como causador de danos em culturas hortícolas; no entanto, estes estudos pareciam ignorar o ar como potencial fonte de impacto (MCWILLIAMS; SEALY, 1987)

Estudos de diferentes lugares ao redor do mundo descobriram que os níveis de cloreto são altos ao longo da costa, decaem logaritmicamente em amostragens continentais interioranas e passam a ser constantes a partir de certa distância (ERIKSSON, 1952; JUNGE, 1956; JUNGE; GUSTAFSON, 1957; LODGE, 1955). Estes estudos concluíram que a maior parte do cloreto atmosférico, pelo menos aquele de origem não-antrópica, é de origem marinha.

Para a análise química de misturas de ânions inorgânicos – em amostras de água potável, superficiais, subterrâneas, mistas, purificadas, efluentes, sólidos (após extração) e lixiviados (isentos de ácido acético) – o método de separação mais difundido ainda atualmente é cromatografia iônica (IC), apresentado como metodologia oficial pela Agência de proteção Ambiental Norte Americana (USEPA, 1996). Nesta norma, volumes de 2 a 3 mL de amostra são introduzidos no cromatógrafo, separados em uma coluna analítica e detectados por condutividade elétrica com coluna de supressão. O método contempla a determinação de brometo, cloreto, fluoreto, nitrato, nitrito, ortofosfato e sulfato ou, com uma coluna diferente, borato, clorato e clorito. O tempo esperado para separação dos analitos é de 7 a 8 minutos.

O Instituto Nacional Norte Americano de Segurança Ocupacional e Saúde (NIOSH, 2014) traz um método para medição de ácidos inorgânicos em ar ambiente também por cromatografia iônica, sendo que a amostragem é realizada de modo ativo pela sucção da amostra através de um tubo de adsorção recheado com sílica e filtro de fibra de vidro para posterior dessorção e separação cromatográfica.

Ainda em relação à cromatografia de íons, em 1985 a literatura apresentou uma metodologia para a medição dos Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} em material particulado atmosférico coletado em filtros após extração aquosa a 40 °C em banho ultrassônico (BALTENSBERGER; HERTZ, 1985). Mais tarde, foi desenvolvido um método para a determinação de sulfato, tiosulfato, cloreto, ortofosfato, brometo, nitrato, nitrito, iodeto, fluoreto, formiato e acetato, simultaneamente com amônio (NH_4^+) e alguns cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), em amostras de água da chuva (XU et al., 2000). Por último, em 2005 a capacidade da detecção por condutimetria com supressão foi investigada na determinação de F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} em material de referência certificado para material particulado urbano (SRM-1648) com extração ultrassônica aquosa assistida por surfactantes (TALEBI; ABEDI, 2005).

A eletroforese capilar (CZE) também é apresentada como uma alternativa à determinação de ânions inorgânicos em matrizes aquosas e conta com sua versão normalizada através do método 6500 da USEPA para a análise de água potável, subterrânea, superficial e efluentes (USEPA, 2007).

Como vantagens, além de possibilitar análises rápidas, a eletroforese CZE é capaz de fornecer informações adicionais sobre a composição da amostra (p.e., ácidos orgânicos), o que não é possível em IC isocrática; isso quer dizer que a CZE é capaz de detectar todos os compostos aniônicos da amostra, fornecendo uma espécie de “impressão digital”. Além disso, os custos operacionais são significativamente menores frente às técnicas cromatográficas; a seletividade é substancialmente diferente e é capaz de solucionar dificuldades aparentes na porção inicial do cromatograma iônico. Por exemplo, componentes da matriz como espécies orgânicas neutras, água e cátions não interferem na análise; ainda, o pico do fluoreto fica bem resolvido em relação aos ácidos orgânicos monovalentes (p.e., CH_3COO^- e HCOO^-). O preparo da amostra pode ser feito apenas com uma etapa de diluição e/ou filtração simples para remoção de partículas suspensas (APHA; AWWA; WEF, 2018a)

Outros métodos eletroforéticos para a determinação de ânions inorgânicos também foram desenvolvidos. Em 1998, Deng publicou uma metodologia para medição de sulfato, cloreto e nitrato em amostras de água da chuva. Mais adiante, condições eletroforéticas análogas às do método oficial foram aplicadas para avaliação de Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , HPO_4^{2-} e HCO_3^- em amostras de granizo (SANTOYO et al., 2002)

2.1.3.3 Amônia

Ainda mais que os compostos ácidos, a amônia (NH_3) já é há muito reconhecida como o principal poluente atmosférico contribuinte para o fenômeno de eutrofização de ecossistemas aquáticos (ERISMAN et al., 2008; SHEPPARD et al., 2011; SUTTON et al., 2008; SUTTON; FOWLER, 2002).

A NH_3 é o gás básico mais abundante da troposfera e assume um papel importante como neutralizador de espécies atmosféricas ácidas, como sulfato e nitrato, para formação de sais inorgânicos – como NH_4SO_4 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ e NH_4NO_3 – presentes em aerossol; contudo, a formação desses sais particulados de sulfato e nitrato é dependente do estado termodinâmico dos seus precursores tal qual das condições meteorológicas, podendo afetar o pH do aerossol como consequência (NAH et al., 2018). Um exemplo foi apresentado nas condições do verão do sudeste norte-americano: na medida que o pH do aerossol aumenta, as frações de SO_4^{2-} e HCO_3^- aumentam e decaem, respectivamente (GUO; NENES; WEBER, 2018).

Mais recentemente foi demonstrado que o gás amônia desempenha um papel primário na geração de material particulado secundário pela reação com espécies ácidas, como SO_2 e NO_x ; estes aerossóis particulados de amônio, que constituem a fração majoritária do $\text{PM}_{2.5}$ (KIM; NGUYEN; NIZKORODOV, 2012; MIGLIAVACCA et al., 2010), também tem parte na degradação da qualidade do ar, diminuição da visibilidade e no balanço radiativo atmosférico (PARK et al., 2013; XU et al., 2000; YE et al., 2011). Também é importante mencionar que o $\text{PM}_{2.5}$ coloca em risco a saúde pública ao viajar através do sistema respiratório e depositar-se nos pulmões e regiões alveolares, elevando a mortalidade prematura (LELIEVELD et al., 2015).

As fontes antrópicas dominantes de NH_3 atmosférica em áreas rurais são de natureza agrícola, incluindo a aspersão de fertilizantes e a volatilização de rejeitos animais, muito embora a queima de biomassa – natural ou controlada – também seja apontada com significância (BOUWMAN et al., 1997; PAULOT et al., 2014; VAN DAMME et al., 2014).

Em centros urbanos as atividades industriais como fabricação de nitrato de amônio e ureia, fluidos e processos térmicos de craqueamento catalítico em refinarias de petróleo são apontadas como as fontes principais. Contudo, as emissões veiculares podem vir a compreender uma fração considerável em cidades que possuam uma significativa frota de veículos (IANNIELLO et al., 2010; LAMARQUE et al., 2010; PANDOLFI et al., 2012; REIS et al., 2009; SUN et al., 2017). Acredita-se que a amônia de origem veicular seja decorrente da reação

de óxidos de nitrogênio com hidrogênio na presença de monóxido de carbono dos automóveis leves movidos à gasolina (BARBIER; DUPREZ, 1994; LIVINGSTON; RIEGER; WINER, 2009; SUAREZ-BERTOIA; ZARDINI; ASTORGA, 2014; WHITTINGTON; JIANG; TRIMM, 1995). Em adição, foi apontado que em três cidades europeias – Zurique (Suíça), Tartu e Talim (Estônia) – os veículos chegam a contribuir com até 61% da amônia atmosférica (ELSER et al., 2018). Estima-se que a entrada atmosférica anual de amônia esteja na ordem de $9,3 \times 10^6$ mol e com perspectiva de aumento (ZHOU; TIAN; YIN, 2011).

A inalação de amônia, que infelizmente ainda não se encontra entre os parâmetros de monitoramento de qualidade do ar na maioria dos países e conta com poucas medições e estudos até o momento, pode causar sintomas como irritação nos olhos e trato otorrinolaringológico, dispneia, dor torácica, edema pulmonar e expectoração (CDC, 2018; IANNIELLO et al., 2010; REIS et al., 2009). Ainda recentemente, autores reforçam a escassez de dados de medição ambiente enquanto comprovam o aumento de amônia atmosférica em áreas agrícolas ao redor do mundo a partir de observações por satélites (WARNER et al., 2017).

No que diz respeito aos métodos analíticos para a medição de amônia, o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) – o compilado de metodologias normalizadas da Associação de Saúde Pública Norte Americana – apresenta algumas alternativas, sendo um método titulométrico, duas abordagens potenciométricas com eletrodo íon-seletivo e duas espectrofotométricas colorimétricas (APHA; AWWA; WEF, 2018b).

Com relação à cromatografia iônica, foi apresentado um método para determinação de amônia e metilaminas em soluções aquosas (BOUYOUCOS, 1977). A técnica também foi aplicada na quantificação de amônia simultaneamente à identificação de K^+ , Li^+ e Na^+ em amostras de água do mar (HUANG; MOU; RIVIELLO, 2000). Uma pesquisa recente relatou que os autores conseguiram identificar e quantificar Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} juntamente com NH_3^+ em amostras de água (PACHACHI; ABDUL; ALLAWI, 2016).

Pouco se encontra acerca da determinação de amônia na matriz de água de chuva por eletroforese capilar. Em 2001, um estudo apontou sucesso ao utilizar a técnica na identificação e quantificação de espécies inorgânicas de nitrogênio em água da chuva com detecção – direta e indireta – por absorção UV-Vis e injeção pelos dois lados do capilar (do inglês, *dual opposite end injection*) (PADARAUSKAS; PALIULIONYTE; PRANAITYTE, 2001). Um ano depois, pesquisadores obtiveram sucesso em separar e quantificar uma mistura de 22 ânions e cátions – NH_4^+ dentre eles – com injeção também por ambas extremidades do capilar e detector de condutimetria sem contato (do inglês, *contactless conductometric detector*)

em amostras de água da torneira, água da chuva, águas superficiais e efluentes em menos de 3 minutos (KUBÁŇ; KUBÁŇ; KUBÁŇ, 2002).

Para outras matrizes, Qin e Li utilizaram de um capilar com paredes internas revestidas de líquido iônico para detectar – por gradiente potencial (do inglês, *gradiente potencial detection*) – amônio e cátions metálicos (QIN; LI, 2004). Fukushi foi capaz de determinar amônio em águas de rio e efluentes por CZE e detecção UV-Vis direta em 190 nm a partir da conversão parcial do cátion em amônia em eletrólito alcalino durante a migração eletroforética (FUKUSHI et al., 2006). Já em 2012, Jaakkola e colaboradores trabalharam no desenvolvimento de uma metodologia para determinação de amônia em simultâneo com potássio, cálcio e magnésio em rejeitos animais utilizados para produção de biogás (JAAKKOLA et al., 2012). Como uma alternativa para matrizes complexas – como sangue, água do mar e leite – outro estudo utilizou a técnica de preparo de amostra de microextração em gota única no modo *headspace* para quantificar amônia por detecção UV em modo indireto (PRANAITYTĖ et al., 2007).

2.1.3.4 Cátions metálicos

Em regiões litorâneas, onde a influência marinha é mais proeminente, alguns parâmetros como SO_4^{2-} , Mg^{2+} e Ca^{2+} e Na^+ – com a relação Na^+/Cl^- – são úteis para avaliação de influências natural ou antrópica (SANTOS et al., 2007).

As razões entre íons podem ser utilizadas para correlacionar a composição da água das chuvas com àquelas comumente encontradas em sais marinhos e na crosta terrestre; enquanto o Na^+ é o cátion dominante em chuvas formadas em atmosfera sob influência oceânica o Ca^{2+} toma seu lugar nas chuvas de origem continental, já que em sais marinhos a razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ equivale a apenas 4% da razão Na^+/Cl^- . Em adição, o cálcio é um elemento mais proeminente que o sódio na composição da crosta terrestre: o CaCO_3 componente de grânulos do solo ressuspenso dissolve-se na chuva para a formação de HCO_3^- e Ca^{2+} ; ainda, o íon bicarbonato reage para neutralização da chuva em decorrência da formação de CO_2 e ânions ácidos. O cátion bivalente de cálcio também pode ter origem natural fundamentada no sal de sulfato (CaSO_4) ou ainda, mesmo que raramente, no cloreto de cálcio (CaCl_2). Indústrias de fabricação de cimento, queima de combustíveis fósseis e de biomassa são aceitas como fontes antrópicas de cálcio atmosférico. Na Bacia Amazônica – local de mínima poluição e baixa poeira de solo – onde os ventos predominantes são advindos do Oceano Atlântico, mesmo a uma distância próxima a

2.000 km do mar, foram encontradas nas chuvas locais razões iônicas próximas às proporções dos sais marinhos, evidenciando a eficiência do transporte à longa distância (ATTAR, 2013).

Apesar de estar presente no aerossol marinho, o potássio atmosférico, em sua forma catiônica K^+ , pode ser encontrado também em chuvas continentais, e sua origem pode ser tanto natural – dissolução de partículas do solo, pólen e sementes, aerossóis biogênicos – quanto antrópica – pulverização de fertilizantes, queima de biomassa – mas sua relevância é relativa e deve ser localmente analisada (ATTAR, 2013). Visto que o K^+ é um macronutriente presente no citoplasma vegetal, o mesmo pode ser usado como traçador de queima, natural ou antrópica, de biomassa (ANDREAE, 1983).

Existem duas técnicas instrumentais já amplamente divulgadas e consolidadas para a determinação de metais em matrizes aquosas: a absorção atômica e o plasma indutivamente acoplado (ICP). Estas técnicas, em suas variações – como absorção atômica, em chama ou forno de grafite, e o ICP, com espectrometria de massas ou emissão ótica – são incorporadas pelos compêndios oficiais para abranger a determinação de metais em altas e baixas concentrações, após o devido preparo de amostra. Além disso, a técnica de fotometria de chama fornece bons resultados para os elementos dos grupos 1 e 2 da tabela periódica em concentrações mais altas (APHA; AWWA; WEF, 2018c). Em 1999, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana publicou metodologias oficiais para a determinação de metais em material particulado ambiente por ICP-OES, ICP-MS e AA (USEPA, 1999a, 1999b, 1999c)

Contudo, conforme mencionado anteriormente, existe uma variedade de metodologias publicadas na literatura acerca da medição de cátions metálicos – principalmente alcalinos e alcalinos terrosos – por técnicas de separação como a cromatografia de íons e a eletroforese capilar de zona (HUANG; MOU; RIVIELLO, 2000; JAAKKOLA et al., 2012; KUBÁŇ; KUBÁŇ; KUBÁŇ, 2002; PACHACHI; ABDUL; ALLAWI, 2016; QIN; LI, 2004).

2.1.3.5 Metais pesados

Os metais pesados podem ser definidos por suas diferentes propriedades, como número atômico, peso atômico, toxicidade ou densidade. Apesar da dificuldade de agrupamento por estas características, o significado de um metal pesado pode ser resumido enquanto um metal ou metaloide com importância biológica, perigoso e cumulativo em plantas e animais (SUVARAPU; SEO; BAEK, 2014).

Baseado em sua toxicidade e importância biológica do ponto de vista ambiental, os metais/metaloides de maior relevância são cromo (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), arsênio (As), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), zinco (Zn), e prata (Ag) (SUVARAPU; SEO; BAEK, 2014).

Em estudos sobre sua carcinogenicidade em humanos, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC – do inglês, *International Agency for Research on Cancer*) classifica os metais pesados em três categorias: Grupo 1, para aqueles já comprovadamente carcinogênicos; Grupo 2, para os provavelmente (subgrupo A) e possivelmente (subgrupo B) carcinogênicos; e Grupo 3, para os metais pesados que não se apresentam cancerígenos em humanos. A Tabela 1 elenca alguns desses metais e metaloides em relação ao seu grau de mutagenicidade associada a cânceres de pulmão, fígado, nariz e rins obtidos pela exposição de vias inalatórias e de ingestão. Acredita-se também que a presença de metais pesados adsorvidos no material particulado seja crucial para sua toxicidade e insalubridade (BOLLATI et al., 2010).

Tabela 1: Classificação do grau carcinogênicos de alguns elementos potencialmente tóxicos e seus compostos associados de acordo com o IARC.

Grupo 1	<i>As, e seus compostos</i> <i>Cd, e seus compostos</i> <i>Ni, e seus compostos</i> <i>Cr (VI)</i>	(IARC, 2012)
Grupo 2A	<i>Pb metálico</i>	(IARC, 2006)
Grupo 2B	<i>Pb metálico</i> <i>CH₃Hg⁺</i>	(IARC, 1993)
Grupo 3	<i>Cr metálico</i> <i>Cr (III)</i> <i>Hg metálico</i> <i>Pb orgânico</i>	(IARC, 1990) (IARC, 1993) (IARC, 2006)

Processos antrópicos como atividades industriais e queima de combustíveis fósseis e biomassa estão relacionados a um aumento no teor atmosférico de espécies como Pb, Cd, Zn e Cu (DEBOUDT, 2004). Uma vez presentes na atmosfera os metais traços estão sujeitos ao transporte em massas de ar e migração através de diferentes ecossistemas, podendo causar

perturbação nos ciclos biogeoquímicos em escala local, regional ou global (PACYNA; PACYNA, 2001).

Por ser aceito que as atividades humanas sejam a maior fonte emissora desses metais – principalmente em partículas finas – na atmosfera, é comum utilizar de um fator de enriquecimento, levando em conta as devidas aproximações, para estimar a contribuição de uma fonte para um metal na atmosfera. Para isso deve ser adotado um elemento de referência cuja fonte seja bem específica; como exemplo, alumínio e ferro são geralmente utilizados como traçadores para inferir a contribuição referente à ressuspensão do solo (CHESTER, 1990).

Contudo, a eficiência do transporte de contaminantes por massas de ar a longas distâncias pode resultar no enriquecimento de concentrações de elementos longe das fontes emissoras. Em determinadas regiões, a deposição de metais pesados na circunvizinhança das emissões ou em áreas de deposição ao longo do transporte tem atingido níveis que chegam a ultrapassar os limites máximos permissíveis regionais para solos e águas naturais (PACYNA; PACYNA, 2001).

Na determinação de elementos potencialmente tóxicos em matrizes aquosas, o SMEWW traz a absorção atômica de chama para a determinação de metais em concentrações entre 0,1 e 10 mg L⁻¹ e métodos com atomização eletrotérmica para aumento da sensibilidade quando os constituintes da matriz não causarem interferências; enquanto os métodos pela técnica de ICP-OES são aplicáveis em uma ampla faixa linear e especialmente sensíveis para elementos refratários, a ICP-MS oferece um ganho considerável, até limites tão baixos quanto 0,01 µg L⁻¹ (APHA; AWWA; WEF, 2018c). Em 2010 foi feito um estudo acerca da determinação por ICP-MS de terras raras em água da chuva coletada no subúrbio de Tóquio (IWASHITA et al., 2011); dois anos depois, utilizou-se de uma nova técnica de preparo de amostra juntamente com a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite para medir Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Pb, and Bi a nível sub-ppb em amostras de água da chuva (INUI, 2012). Após o bombardeamento de Gaza em novembro de 2012, foi realizada a medição de elementos traço (Ba, Cu, Zn, Co, Mn, V, Al, Pb, Cr, Ni, As, U e Cd) em amostras de água da chuva por ICP-MS (M. et al., 2016).

A Tabela 2 é apresentada para sumarizar alguns dos métodos analíticos citados na determinação de metais, ânions e cátions.

Tabela 2: Métodos analíticos para determinação de metais, cátions e ânions.

Analitos	Matriz	Preparo da amostra	Instrumentação	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
13 cátions 8 ânions	Água de chuva	Nenhum	CZE-CCD	7,5 a 250	Kubán <i>et al.</i> , 2002.
8 ânions inorgânicos 37 ácidos orgânicos	Água de chuva e Material particulado	Extração aquosa ultrassônica + filtração	CZE-UV	315 a 3960	Noblitt <i>et al.</i> , 2007.
NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+	Água de chuva	Nenhum	CZE-UV	14	Padaruskas <i>et al.</i> , 2001.
5 cátions 7 ânions	Água de chuva	Nenhum	IC-CD	0,01 a 0,30	Xu <i>et al.</i> , 2000.
Cs^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ni^+ , Li^+	Padrão	Diluição com BGE	CZE-PGD	0,27 a 7,3	Qin & Li, 2004.
Br^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- -N, NO_2^- -N	Água potável, água subterrânea, água de rio, efluentes e lixiviados	Extração (amostras sólidas) Diluição (efluentes)	IC-EC	260 a 2850	EPA Method 300
Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HCO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , CH_3COO^-	Água potável, água de rio, água subterrânea, efluentes e lixiviados	Diluição	CE-UV	100	SMEWW 4140B
21 metais traço	Água potável, água de rio, água subterrânea e efluentes	Refluxo com HNO_3 (amostras heterogêneas)	ICP-MS	0,005 a 0,2	EPA Method 200.8
25 metais	Água potável, água de rio, água subterrânea e efluentes	Solubilização e digestão (amostras heterogêneas)	FAAS	1 a 800	EPA Method 7000B
NH_4^+	Água de rio e efluentes líquidos	Filtração	CZE-UV	240	Fukushi <i>et al.</i> , 2006.
NH_4^+	Água do mar, sangue e leite	SDME	CZE-UV	26	Pranaitytė <i>et al.</i> , 2007.

1.2. Eletroforese capilar

Diversas metodologias estão disponíveis para a análise química de ânions inorgânicos em matrizes aquosas e, a este respeito, cromatografia de íons (IC) e eletroforese de zona capilar (CZE) podem ser encontradas no compêndio de métodos oficial da EPA dos EUA (GRIEND, 2008; KUNKEL et al., 1997), sendo a primeira a instrumentação mais difundida. Por esta razão, métodos alternativos de IC foram desenvolvidos por mais de 50 anos especificamente para a determinação de ânions inorgânicos atmosféricos (BOONE et al., 2001; NOWAK; WOŹNIAKIEWICZ; KOŚCIELNIAK, 2018). Por outro lado, e diferentemente da IC, a American Public Health Association refere-se à CE como capaz de detectar todos os ânions presentes na matriz da amostra, fornecendo uma “impressão digital” aniônica (APHA; AWWA; WEF, 2018a).

Métodos de análise química pertencentes a compêndios oficiais, no entanto, costumam demandar de etapas laboriosas de amostragem e preparo de amostras, elevado consumo de solventes orgânicos e instrumentação analítica e de amostragem de elevado custo e especificidade. Neste âmbito, a eletroforese capilar de zona apresenta-se como uma técnica altamente eficiente – com determinações multiparamétricas com corridas de duração inferior a 1 minuto – capaz de reduzir custos operacionais e ambientalmente amigável. Além disso, os custos operacionais de CE e a geração de resíduos são significativamente menores; adicionalmente, os volumes de amostra injetados não são mais do que apenas alguns nanolitros, enquanto as técnicas cromatográficas são mais caras e maiores volumes de amostra são necessários em uma análise equivalente. A seletividade também difere substancialmente e dificuldades aparentes podem ser resolvidas na porção inicial do cromatograma de íons, uma vez que alguns constituintes da matriz como compostos orgânicos neutros, cátions e água não interferem nos resultados apresentados no eletroferograma (KUNKEL et al., 1997).

A eletroforese foi pioneiramente introduzida pelo sueco Arne W. K. Tiselius no início da década de 30. Na ocasião, a eletroforese havia sido aplicada à separação parcial de proteínas do soro sanguíneo. Em 1948 Arne Tiselius foi laureado com Prêmio Nobel de Química pela relevância da sua descoberta na invenção da técnica, mas foi apenas 31 anos depois que surgiu a modificação para a utilização da eletroforese com tubos de Teflon® de pequeno diâmetro; curiosamente, a aplicação foi dada justamente na separação ânions. Foi a partir da década de 80, juntamente com o desenvolvimento

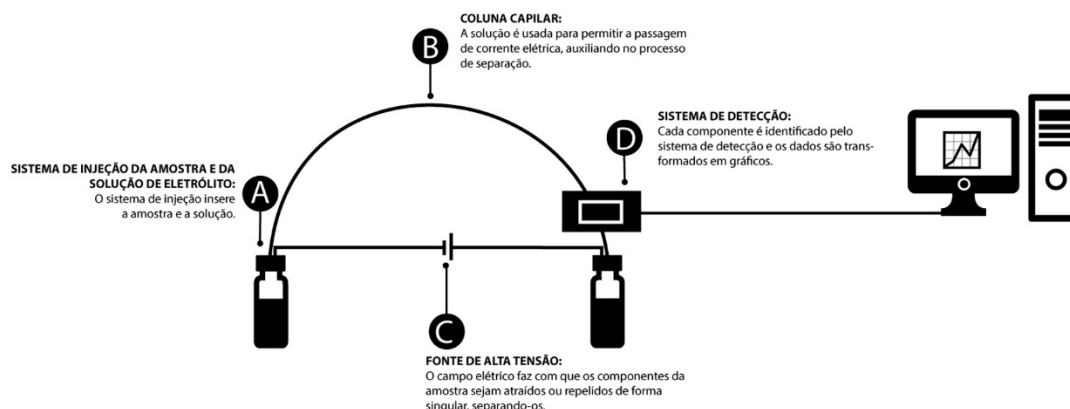
tecnológico, que esforços foram empenhados na atualização da eletroforese capilar para uma técnica analítica (TAVARES, 1995). Desde então deu-se a introdução de diferentes modalidades de eletroforese capilar a partir de modificações instrumentais e operacionais (ÁLVAREZ-RIVERA; CIFUENTES; CASTRO PUYANA, 2018; SIEGEL; SAUKKO, 2012). Em sua modalidade mais simples, a eletroforese capilar de zona (CZE), os analitos migram em zonas discretas através de um capilar preenchido com solução eletrolítica em velocidades diferentes regidas pelas suas mobilidades eletroforéticas.

Instrumentações de eletroforese capilar estão comercialmente disponíveis desde 1988, mas em alguns casos a precisão atingida nas determinações quantitativas simplesmente não é satisfatória. No entanto, pesquisadores e especialistas nem sempre estão de acordo quanto às fontes dessa perda de precisão analítica. À medida que as tecnologias de detecção e *software* melhoraram, a etapa de injeção foi sugerida como uma das principais fontes de erro (VITALI; FÁVERE; MICKE, 2011). Por outro lado, estudos relataram que a precisão da injeção chega a oscilar por volta de apenas 1% em equipamentos automatizados quando os parâmetros de injeção são cuidadosamente controlados (FALLER; ENGELHARDT, 1999). Mudanças no fluxo eletrosmótico (EOF) também foram propostas como a principal causa da não reprodutibilidade, uma vez que a área do pico está positivamente correlacionada com a migração do analito (ALI; ABOUL-ENEIN; GUPTA, 2006; MAYER, 2001).

2.2.1 *Aspectos instrumentais da eletroforese capilar*

Em sua configuração mais recente, a instrumentação da eletroforese capilar é composta, essencialmente, por uma fonte de alta tensão (0 a 30 kV), dois eletrodos de material inerte (platina, usualmente), um tubo capilar de material variável (sendo sílica fundida o mais comum), detector (p.e., UV-VIS, condutividade, espectrometria de massas, fluorescência) e um sistema de inserção de amostras e eletrólito (p.e., sifonagem, injeção hidrodinâmica ou eletrocinética) (SIEGEL; SAUKKO, 2012; TAVARES, 1995). A Figura 2 apresenta uma representação esquemática desta instrumentação.

Figura 2: Representação esquemática da instrumentação de eletroforese capilar.



Fonte: Laboratório de Grupo de Química Analítica e Quimiometria, UFJF (2015).

O capilar de sílica fundida é posicionado dentro de um cartucho onde a temperatura pode ser controlada e suas extremidades alocadas no interior de dois frascos de pequeno diâmetro (tipo *vial*) passando por dentro dos eletrodos, que ficam parcialmente submersos em solução (amostra, no momento da injeção; e eletrólito, no momento da corrida eletroforética). Estas extremidades são denominadas *inlet* e *outlet*; convencionalmente, o *inlet* faz alusão à extremidade mais distante do detector, enquanto o *outlet* seria a extremidade mais próxima. Uma vez que a amostra é introduzida, a fonte de alta tensão aplica uma diferença de potencial entre os dois eletrodos que permite que os analitos migrem pelo capilar e atravessem a janela de detecção. Ao final, o *software* de tratamento de dados é responsável pela conversão das informações do detector em um eletroferograma (PAPETTI; COLOMBO, 2019).

Dentre os diferentes detectores e sistema de introdução de amostras, os mais habituais são a espectrometria ultravioleta-visível e a injeção hidrodinâmica (respectivamente). Em termos de detecção, a resposta instrumental é fundamentada nos princípios da espectrometria de absorção molecular de UV-VIS. Moléculas que apresentam grupos cromóforos em sua estrutura tem por característica a capacidade de absorver radiação em algum comprimento de onda, sendo prontamente detectadas pelo UV-VIS através da presença de um pico positivo no eletroferograma. Compostos que não apresentam esta característica, no entanto, também podem ser analisados pelo mesmo detector a partir da introdução de um componente capaz de absorver a radiação diretamente no eletrólito preenchendo o capilar; desta forma, no momento em que o

composto não-absorvente passa através da janela de detecção o resultado é um pico negativo no eletroferograma (MARINA; ROS; VALCRCEL, 2005).

Quando utilizado em modo hidrodinâmico, o injetor do equipamento opera por uma diferença de pressão aplicada entre as extremidades do capilar. O volume de injeção – V_{inj} , a quantidade de solução introduzida no capilar – obedece à equação de Hagen-Poiseuille (Equação 6) (PAPETTI; COLOMBO, 2019; PERRETT, 2002).

$$V_{inj} = \frac{\Delta P \pi d_{int}^4 t_{\Delta P}}{128 \eta L_{tot}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

ΔP : é a diferença de pressão, em Pascal;

d_{int} : é o diâmetro interno do capilar, em metros;

$t_{\Delta P}$: é o tempo de aplicação da diferença de pressão, em segundos;

η : é a viscosidade, em Pascal vezes segundo;

L_{tot} : é o comprimento total do capilar, em metros.

Como toda instrumentação analítica, no entanto, diversas dificuldades são encontradas e seus usuários buscam por estratégias para contornar estes problemas e potencializar a aplicabilidade da técnica a partir da redução das fontes de erro e melhoria na reprodutibilidade (ALI; ABOUL-ENEIN; GUPTA, 2006; ALTRIA, 2002; FALLER; ENGELHARDT, 1999; MAYER, 2001; VITALI; FÁVERE; MICKE, 2011). Dentre as estratégias utilizadas está a padronização interna (ALTRIA; FABRE, 1995; ALTRIA; FILBEY, 1993; NOWAK et al., 2017; THOMAS; GHODBANE, 1993), que apesar das conhecidas vantagens também conta com algumas dificuldades, tendo em vista que a escolha do padrão interno deve ser realizada estrategicamente levando em conta uma série de fatores, como semelhança com o analito (ALI; ABOUL-ENEIN; GUPTA, 2006; FALLER; ENGELHARDT, 1999; MAYER, 2001; VITALI; FÁVERE; MICKE, 2011).

2.2.2 Aspectos teóricos da eletroforese capilar

Como já comentado anteriormente, a eletroforese capilar é uma técnica de separação onde os íons presentes em uma solução migram com diferentes velocidades na presença de um campo elétrico formado pela aplicação de uma diferença de potencial entre as extremidades do capilar (PAPETTI; COLOMBO, 2019; TAVARES, 1995). Na presença do campo elétrico, a migração dos íons ocorre em determinada direção com velocidade dependente da sua mobilidade. A mobilidade iônica μ_{ion} de uma espécie química pode ser calculada através da Equação 7 (TAVARES, 1995).

$$\mu_{ion} = \frac{|z_A|e}{6\pi\eta r_{ion}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

z_A : é a magnitude da carga do íon;

e : é a carga elementar;

η : é a viscosidade do meio;

r_{ion} : é o raio iônico efetivo do íon.

Também é importante considerar sobre as diferentes formas iônicas possíveis de determinada espécie como da necessidade de se levar em conta as frações molares (α) de cada forma ionizada (f) do analito. A partir destes dados calcula-se então a mobilidade efetiva μ_{eff} do analito A através da Equação 8 (TAVARES, 1995).

$$\mu_{eff} = \sum \mu_f \alpha_f \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

μ_f : é a mobilidade iônica de cada forma carregada do analito;

α_f : é a fração molar de cada forma carregada do analito;

A Equação 9 apresenta a velocidade eletroforética do analito (v) como sendo o produto da mobilidade efetiva do íon pela magnitude do campo elétrico E ($V\ m^{-1}$) (WUETHRICH; QUIRINO, 2017).

$$v = \mu_{eff} E \quad \text{Equação 9}$$

O termo mobilidade aparente também é comumente encontrado na literatura com duas diferentes formas de se calcular seu valor. Na primeira delas (Equação 10), tem-se a mobilidade aparente como sendo a razão entre o produto da *distância percorrida pelo analito até o detector* (L_{det}) pelo *comprimento total do capilar* (L_{tot}) e o produto do *tempo de migração do analito até o detector* (t_m) pela *diferença de potencial aplicada* (V).

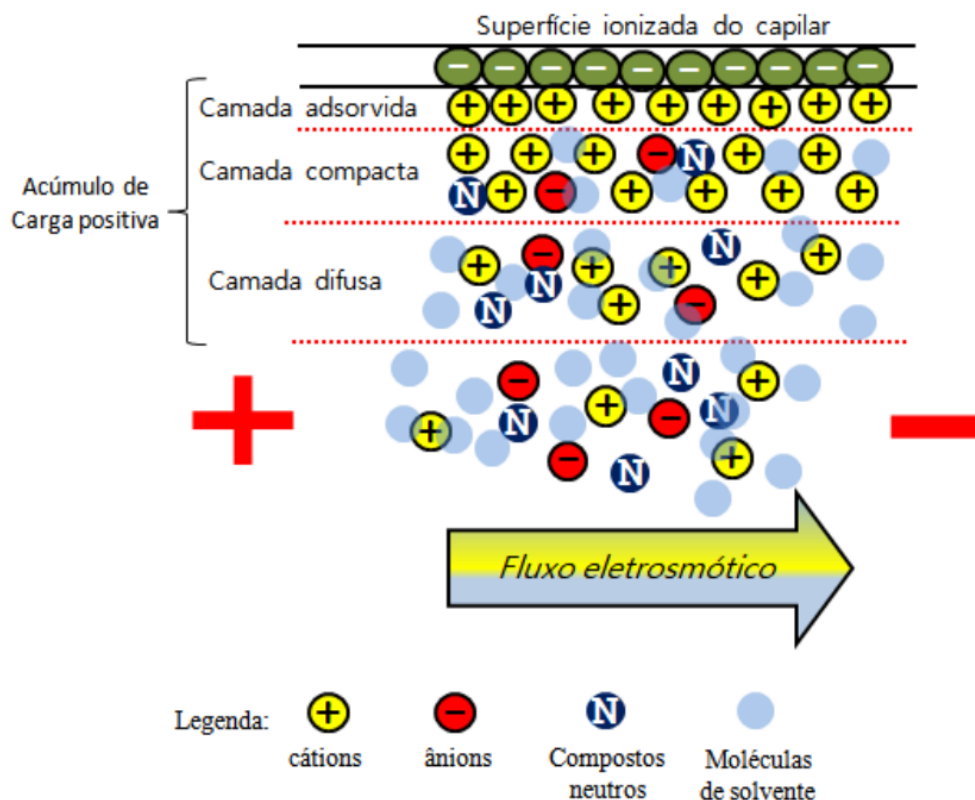
$$\mu_{ap} = \frac{L_{det} L_{tot}}{t_m V} \quad \text{Equação 10}$$

O segundo método é simplesmente o somatório da mobilidade efetiva μ_{eff} e da mobilidade do fluxo eletrosmótico μ_{EOF} (Equação 11) (SIEGEL; SAUKKO, 2012)

$$\mu_{ap} = \mu_{eff} + \mu_{EOF} \quad \text{Equação 11}$$

O fenômeno conhecido como fluxo eletrosmótico (EOF, do inglês *Electroosmotic Flow*) ocorre quando dois eletrodos, colocados nos reservatórios em cada uma das duas extremidades de um capilar – normalmente feito de sílica fundida – e preenchido com uma solução eletrolítica aquosa, são submetidos a uma diferença de potencial elétrico (Figura 3). Ao aplicar o potencial elétrico, os íons presentes em solução, que estão solvatados por moléculas de água, são atraídos pelo eletrodo de carga oposta, gerando um movimento de fluxo na solução contida no interior do capilar.

Figura 3: Esquema representativo do fluxo eletrosmótico.



Fonte: SAKO, 2019.

Tratando de um capilar de sílica fundida, sua superfície interna – composta por grupos silanóis de baixa acidez – adquire carga negativa quando em contato com soluções eletrolíticas de $\text{pH} > 2$ (POOLE, 2003; SIEGEL; SAUKKO, 2012). Íons carregados positivamente presentes no eletrólito são então atraídos por esta superfície e ficam fortemente adsorvidos junto à parede interna do capilar, conhecida como dupla camada elétrica, ou camada adsorvida (POOLE, 2003; SAKO, 2019).

Uma segunda camada denominada compacta está presente adjacente à dupla camada elétrica; nesta, as forças eletrostáticas ainda são suficientemente fortes para não se moverem à aplicação da diferença de potencial. Ainda na camada compacta, fazem-se presentes fortes interações do tipo dipolo-dipolo entre as moléculas de água do eletrólito no momento da aplicação do campo elétrico; nesta região a viscosidade do fluido torna-se tão alta a ponto de ser considerada virtualmente imóvel (POOLE, 2003).

A partir da camada compacta encontra-se a região da camada difusa, onde os cátions presentes em excesso são pouco influenciados por atrações intermoleculares fortes e podem se movimentar livremente sob influência do campo elétrico gerado. Na medida em que se distancia da camada difusa em direção ao eixo do capilar os cátions do

eletrólito já não estão mais em excesso e possuem plena liberdade para se movimentarem na direção do eletrodo de carga negativa juntamente com suas respectivas camadas de hidratação associadas a partir do momento da aplicação do potencial (POOLE, 2003). O EOF é o fenômeno responsável por possibilitar a análise simultânea de ânions e cátions em uma mesma corrida eletroforética, além de ter uma participação efetiva em outras modalidades de eletroforese capilar como a MEKC – cromatografia eletrocínética micelar – para a determinação de moléculas neutras (SCHUETZNER; KENNDLER, 1992).

O EOF, contudo, é facilmente suscetível a variações que podem agregar prejuízos à reprodutibilidade dos métodos analíticos. Variações de temperatura, ausência de equilíbrio entre o eletrólito e a superfície interna do capilar, eletrólise ou degradação dos componentes do eletrólito, volume injetado de amostra e efeitos de matriz estão entre as possíveis causas de diminuição da reprodutibilidade do (SCHAEPER; SEPANIAK, 2000). Sobre esta hipótese, Vitali e colaboradores revestiram um capilar de sílica fundida com quitosana desacetilada, resultando em um EOF controlado que permitiu a determinação de tiocianato e nitrato em saliva humana em menos de 0,36 minuto com excelentes valores de precisão (VITALI; FÁVERE; MICKE, 2011). Outra pesquisa observou que o campo elétrico é capaz de formar um fluxo de líquido adjacente à parede do capilar carregada negativamente e propôs uma modificação para que se obtenha maior controle de EOF (BOONE et al., 2001).

2.3 Técnicas de calibração

Para que se possa realizar uma análise química quantitativa é imprescindível a etapa de calibração. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o termo *calibração* é definido como um “conjunto de operações que estabelecem, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados por um instrumento de medida, sistema, ou valores apresentados por um material de medida, comparados àqueles obtidos com um padrão de referência correspondente” (ANVISA, 2001).

Para análises cromatográficas e eletroforéticas existem diferentes estratégias de calibração que atendem à esta definição da ANVISA. A relação mencionada na definição é normalmente realizada pela associação de uma quantidade conhecida do analito ao respectivo sinal fornecido pelo detector. Como sinal, normalmente é utilizada a área sob o pico e, menos usualmente, sua altura (USP, 2006). Dentre as estratégias

clássicas de calibração em cromatografia estão: calibração externa, superposição de matriz e adição de analito. Uma curva de calibração, ou curva analítica, constitui em uma regressão linear (Equação 6) da concentração do padrão, no eixo das abcissas, por sua resposta relativa, eixo das ordenadas (NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002). Na equação, a é o coeficiente angular enquanto b é o coeficiente linear; aos termos y e x são associadas a resposta e a quantidade de analito, respectivamente.

$$y = a \cdot x + b \qquad \text{Equação 12}$$

Embora apenas dois pontos sejam o suficiente para definir uma reta, uma curva de calibração não deve ser elaborada com menos do que cinco pontos – não incluindo o zero da curva, por motivo dos devidos erros associados (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002).

A técnica de padronização externa consiste na comparação da área do analito em uma amostra com a equação de regressão linear da curva analítica construída a partir da medição de soluções do padrão, preparadas em um solvente de trabalho, em diferentes concentrações. Mesmo sendo este o método mais difundido, é suscetível a interferentes provindos da matriz, erros de preparo da amostra e dos padrões e de injeção (e neste caso, inferindo na necessidade do preparo de uma nova curva a cada análise). Contudo, devido a sua simplicidade, este método pode ser utilizado se o analista possui pleno conhecimento das condições experimentais e de contribuição de interferência por parte da matriz da amostra (CUADROS-RODRÍGUEZ et al., 2001).

Para que uma curva de calibração seja considerada confiável é imprescindível que seja avaliada sua linearidade, isto é, sua capacidade em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito (ICH, 2005; USP, 2021). Para verificação da linearidade é comumente utilizado o coeficiente de correlação R (CHUI; ZUCCHINI; LICHTIG, 2001) entre os pontos utilizados para a construção da regressão linear da curva de calibração. Para R , na medida em que se aproxima de 1, menor a dispersão do conjunto de pontos; conseqüentemente, menores os erros associados aos coeficientes linear e angular calculados a partir da regressão linear da reta. Para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa podem ser efetuados os testes de ajuste do modelo linear, validade da regressão, eficiência e eficiência máxima

(BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação maior ou igual a 0,99 enquanto, o INMETRO, valor superior a 0,90 (ANVISA, 2003; INMETRO, 2007).

Também é comum que o analista escolha uma faixa de trabalho com não menos que cinco pontos, compreendendo mínimos e máximos (valores inferior e superior da reta, respectivamente) dentro de uma faixa linear. A faixa linear indica o intervalo dos pontos que responde linearmente à faixa de aplicação corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância em exame, que atenda aos requisitos de precisão e exatidão (SWARTZ; KRULL, 2005). Embora seja feita de modo empírico por muitos analistas, várias recomendações podem ser encontradas na literatura.

Independentemente da técnica de quantificação adotada, método final selecionado deve fornecer a melhor exatidão possível e um alto nível de precisão. A metodologia escolhida para quantificação deve atingir estes objetivos em um menor tempo possível, com um mínimo de envolvimento do operador, além de utilizar pouca quantidade de amostra (RIBANI et al., 2004).

2.3.1 Padronização interna

A técnica de padronização interna é uma estratégia popular usada para contornar as desvantagens anteriormente mencionadas. Como o tempo de migração do analito e a área do pico são referidos aos da substância conhecida adicionada à amostra (o referido *padrão interno* – IS, do inglês, *internal standard*), os erros relacionados à evaporação da amostra, alterações nos parâmetros ópticos capilares e repetibilidade da injeção, entre outros fatores, são minimizados (ALI; ABOUL-ENEIN; GUPTA, 2006; ALTRIA, 2002; FALLER; ENGELHARDT, 1999; MAYER, 2001).

Em alguns casos, entretanto, não apenas não houve melhora, mas uma diminuição na precisão foi relatada quando os padrões internos são usados (ALTRIA; FABRE, 1995; ALTRIA; FILBEY, 1993; THOMAS; GHODBANE, 1993). No entanto, em CE existe um consenso geral quanto à seleção de um padrão interno, ou seja, deve ter mobilidade semelhante à do analito para evitar os efeitos das alterações no EOF (BOONE et al., 2001; GRIEND, 2008; KUNKEL et al., 1997; NOWAK; WOŹNIAKIEWICZ; KOŚCIELNIAK, 2018). Além disso, as mudanças no tempo de migração e taxas de área de pico devem ser mais proeminentes em pares IS-analito com uma diferença maior em

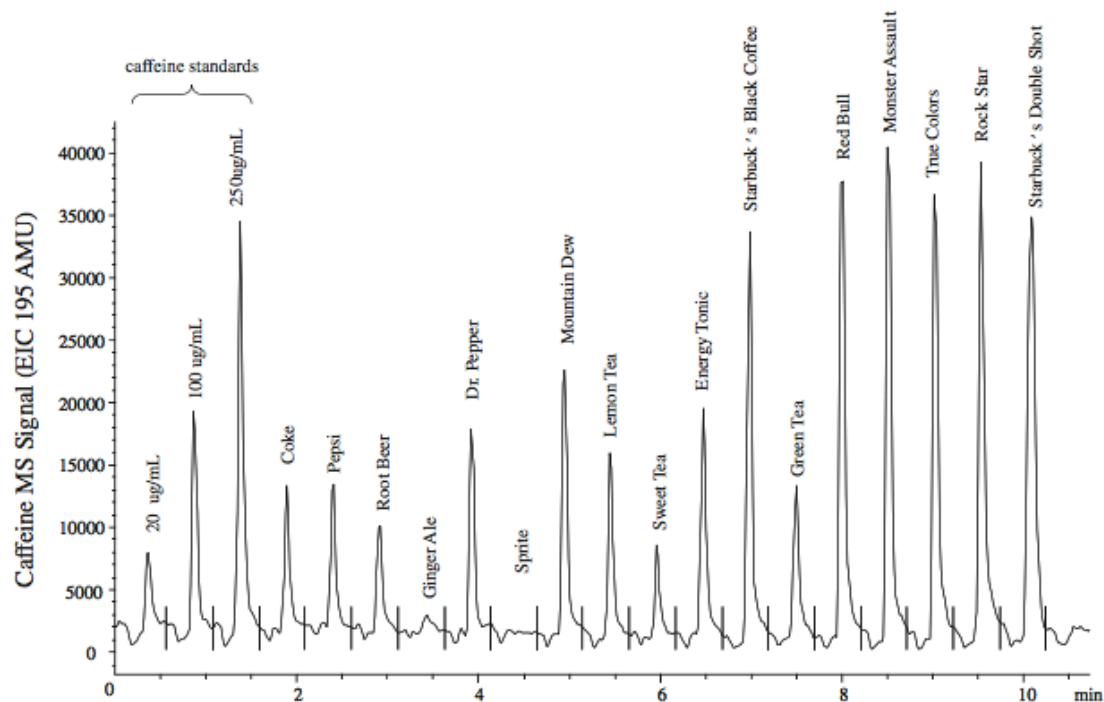
termos de mobilidade eletroforética (BOONE et al., 2001). Contudo, encontrar uma substância com propriedades físico-químicas semelhantes às do analito pode ser uma tarefa difícil, ou mesmo impossível. O uso de padrões marcados com isótopos estáveis ou deuterados são provavelmente a melhor solução para este problema, mas, além de serem muito caros, difíceis de obter ou mesmo indisponíveis, os padrões isotópicos internos podem ter propriedades físico-químicas ligeiramente diferentes que pode levar a diferenças cromatográficas. Além disso, para aproveitar esta categoria de padrão interno, o uso de detecção de espectrometria de massa é obrigatório.

2.3.2 Injeções múltiplas

Na busca por uma alternativa para resolver um problema semelhante, foi apresentada a técnica denominada *echo-peak* (POWLEY et al., 2000). Conforme detalhado adiante (ALDER et al., 2004; ZROSTLÍKOVÁ et al., 2002), com esta técnica duas injeções são realizadas em cada corrida em um curto período de tempo, sendo uma a amostra e a outra o padrão (o *echo-peak*). Como principal vantagem, a capacidade de controlar o tempo em que o padrão elui permite que ambos os picos (amostra e padrão) eluam de forma tão próxima que ambos sejam afetados pelas mesmas interferências.

Desta forma, a utilização do *echo-peak* é dependente de outra técnica emergente nas instrumentações de separação denominada *injeções múltiplas*. Em cromatografia, Welch propôs pela primeira vez o termo *MISER Chromatography* (*Multiple Injections in a Single Experimental Run*) na sondagem da concentração de cafeína em diferentes bebidas por HPLC (WELCH et al., 2010). O método consiste na injeção de três soluções de cafeína, a 20 – 100 – 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$, seguida da injeção das amostras; a quantificação foi feita por comparação de picos. Para evitar que os picos de cafeína de diferentes injeções coeluem, calcula-se o tempo necessário de espaçamento entre as injeções; logo, em MISER, os picos pertencentes a um mesmo analito são separados temporalmente ao invés de cromatograficamente. Para a representação gráfica desta análise o autor nomeou-a *misergrama*, originalmente *misergram* em inglês, conforme apresentado na Figura 4.

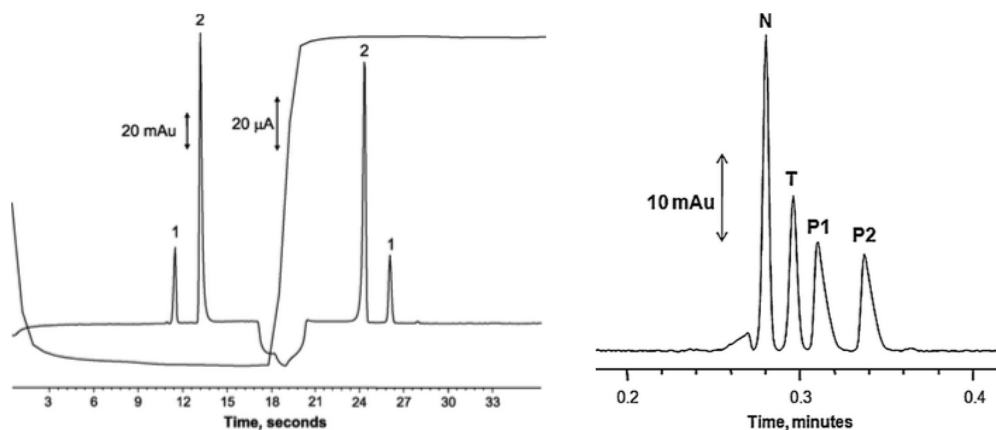
Figura 4: Misergrama da análise de cafeína em diferentes bebidas.



Fonte: (WELCH et al., 2010)

Em eletroforese capilar, foram feitas algumas modificações operacionais ao modo convencional a fim de proporcionar uma redução do tempo total de análise na determinação de propranolol por eletroforese capilar (MICKE et al., 2009). Utilizou-se também da técnica para quantificação de nitrato e tiocianato em saliva com coleta por *swab* e correção do volume de amostra por comparação entre os picos do padrão interno injetados em duas situações: antes e após a coleta; a visualização dos analitos e do padrão interno em duas situações P1 (antes) e P2 (depois) fica representada em um único eletroferograma, como apresentado na Figura 5 (VITALI; FÁVERE; MICKE, 2011).

Figura 5: Duas injeções distintas representadas em um mesmo eletroferograma na determinação de propranolol (a) e nitrate e tiocianato com correção do volume de amostra (b).



Fonte: (VITALI et al., 2011; VITALI; FÁVERE; MICKE, 2011)

Também em 2011, foi proposta a determinação de iodeto por injeções múltiplas em eletroforese capilar; o método possibilitou a análise simultânea de quatro amostras corrigidas por padrão interno (VITALI et al., 2011).

É válido mencionar que a característica que todos estes trabalhos em eletroforese capilar têm em comum, além do emprego de injeções múltiplas, é o reduzido tempo de análise com determinações completas em menos de 1 minuto. Viu-se, nos últimos anos, um aumento na necessidade por experimentos de alto rendimento (HTE, do inglês, *High Throughput Experimentation*) na descoberta, investigação e otimização de reações orgânicas (CAVELL; GOLUNSKI; MILLER, 2010; NASRULLAH; WEBSTER, 2009). Estas técnicas experimentais, possíveis devido aos avanços na automação, são apreciados por ambos nichos acadêmico e industrial. Enquanto o HTE continua a expandir há uma constância na necessidade pelas técnicas de análise de alto desempenho (HTA, do inglês, *High Throughput Analysis*), que possibilitem aos analistas a manter o ritmo no tratamento de dados experimentais (WANG, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo Geral*

Desenvolver uma nova estratégia de padronização empregando injeções múltiplas em uma única corrida experimental e utilizar de metodologias analíticas como eletroforese capilar de zona, absorção atômica em chama e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado na determinação da deposição úmida de íons inorgânicos, encaminhando os resultados obtidos para tratamento estatístico e análise exploratória dos dados.

2.2. *Objetivos Específicos*

- Desenvolver um método em eletroforese capilar de zona (CZE) na quantificação de cloreto, nitrato e sulfato como alternativa aos métodos oficiais, visando menor consumo de tempo, reagentes e amostra;
- Utilizar de injeções múltiplas independentes para aplicar a técnica de padronização em plugue externo (OPS) no método desenvolvido para a determinação de ânions inorgânicos, visando o aprimoramento da precisão em eletroforese capilar;
- Fazer uso de absorção atômica em chama e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado na determinação da deposição úmida de Na, K, Ca, Mg, Si, Mn, Ni, Co, Mg, Ba, Al, Cu, Zn, Pb V, Ti, Cd, Fe e Cr;
- Utilizar de um amostrador de grande volume para coleta e determinação de material particulado (PM₁₀) atmosférico;
- Utilizar da Potenciometria para determinação do pH das amostras de precipitação atmosférica;
- Utilizar de ferramentas estatísticas comparativas para avaliar a aplicação da OPS no método desenvolvido;

- Desenvolver um método em eletroforese capilar de zona (CZE) na determinação de amônia, sódio, potássio, cálcio e magnésio como alternativa aos métodos oficiais, visando menor consumo de reagentes e amostra;
- Utilizar os métodos desenvolvidos na quantificação de amostras de água da chuva coletadas em Florianópolis/SC para posterior análise estatística exploratória dos dados;
- Coletar uma quantidade de amostras de precipitação grande o bastante para proporcionar significativa confiabilidade estatística no processo de validação das metodologias desenvolvidas e também na análise estatística exploratória dos resultados;
- Utilizar das ferramentas estatísticas de correlação, matriz de Pearson e análise de componentes principais para levantar hipóteses quando à poluição e origem dos constituintes presentes na atmosfera da cidade de Florianópolis/SC.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 *Potenciometria*

Para as medições de pH foi utilizado um potenciômetro DM-23, marca Digimed (Brasil) com calibração em 2 pontos (soluções tampão pH 4,00 e 7,01) e compensação automática de temperatura para 25 °C. Para as amostras analisadas a medição foi realizada no momento mais curto possível entre a coleta no amostrador e seu transporte até o laboratório.

4.2 *Eletroforese capilar de zona (CZE)*

Um equipamento de eletroforese capilar CE 7100 da Agilent Technologies (EUA) – equipado com detector de arranjo de diodos (DAD) e software ChemStation® – para controle, processamento e aquisição de dados – foi utilizado na determinação de ânions inorgânicos, cátions metálicos e amônia em amostras de água da chuva.

4.2.1 *Condições eletroforéticas para análise de ânions*

Primeiramente, um método oficial para a determinação de ânions inorgânicos por CZE em matrizes aquosas – APHA 4140 B, presente na última edição do compêndio internacionalmente reconhecido *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – foi selecionado para a caracterização inicial da amostra, uma vez que este método é descrito como capaz de fornecer uma “impressão digital aniônica” (APHA; AWWA; WEF, 2018a). No entanto, apenas cloreto, nitrato e sulfato foram encontrados em concentrações superiores ao limite de detecção do método ($LOD = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) na análise de amostras reais e, portanto, selecionados como analitos alvo para fins de estudo.

Uma vez selecionados os analitos do estudo, deu-se procedência ao desenvolvimento de um método que apresentasse ganho em termos de eficiência e precisão, sendo este apresentado em duas formas de calibração: a) clássica, ou seja, curva de calibração externa sem padronização interna, e b) OPS, utilizando injeções múltiplas para a adição de uma solução de nitrato para padronização em plugue externo. Realizou-

se também a verificação da precisão do injetor da instrumentação de eletroforese capilar com a finalidade de assegurar boa repetibilidade e adequação do mesmo para aplicação da calibração por injeções múltiplas. Todas as amostras coletadas foram quantificadas pelas três metodologias: APHA 4140B, calibração externa sem IS e calibração externa com OPS.

4.2.1.1 *Determinação de ânions inorgânicos pelo método APHA 4140B*

Na medição de ânions foi utilizado o método 4140B do SMEWW com modificações. Novos capilares foram condicionados durante 30 minutos de NaOH 1 M e água ultrapura. Antes de cada corrida eletroforética o capilar lavado com NaOH 100 mM por 5 minutos e com o eletrólito de fundo (BGE) por 3 minutos a 950 mbar.

A separação eletroforética foi realizada em um capilar de sílica fundida com revestimento externo de poli-imida de 60 cm de comprimento por 75 µm de diâmetro interno (Polymicro Technologies, EUA) mantido a 25 °C, onde foi aplicado um potencial de -15 kV. A corrente elétrica prevista é de 13 a 15 µA.

A injeção das amostras e padrões foi realizada em modo hidrodinâmico com aplicação de 50 mbar de pressão por 5 segundos no *vial* da amostra, localizado na extremidade mais distante do detector (51,5 cm). A detecção dos ânions cromóforos (Br^- , NO_2^- e NO_3^-) foi realizada no modo direto, em 210 nm; os demais analitos foram detectados indiretamente em 375 nm.

Cromato de sódio tetra-hidratado, brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB), CHES (traduzindo do inglês, ácido N-ciclohexil-2-aminoetanossulfônico), gluconato de cálcio e hidróxido de sódio foram obtidos da Sigma-Aldrich e preparados seguindo as diretrizes do método padrão. Soluções padrão de calibração certificadas de cloreto, nitrato e sulfato (1.000 mg L⁻¹) também foram obtidas da Sigma-Aldrich, a partir da qual uma única solução de trabalho contendo todos os analitos (cada um a 100 mg L⁻¹) em água ultrapura (18,2 MΩ cm⁻¹) estava preparado. Todas as soluções foram preparadas usando água obtida de um Millipore System (Milli-Q System, Millipore, Bedford, MA, EUA).

Um volume de 100 mL do BGE foi preparado pela mistura de 4 mL de TTAOH 100 mM, utilizado como modificador de fluxo; 4,7 mL de Na₂CrO₄ 100 mM, servindo como cromóforo para a detecção indireta; 10 mL de CHES, com função

tamponante; e 10 mL de gluconato de cálcio 1 mM. O TTAOH foi preparado a partir da passagem lenta de 4 mL de uma solução concentrada de TTAB a 100 mM através de um cartucho de troca aniônica forte Phenomenex Strata SAX (EUA) previamente ativado com 10 mL de NaOH 100 mM e enxaguado com 10 mL de água ultrapura; após a eluição do TTAOH 10 mL de água ultrapura foram passados pelo cartucho e incrementados nos 4 mL de modificador de fluxo. A composição final do BGE utilizado em todas as corridas é de TTAOH 4 mM, Na₂CrO₄ 4,7 mM, 10 mM CHES 10 mM e de gluconato de cálcio 0,1 mM. O pH final da solução é ajustado para 9,0 com pequenos NaOH 1 M.

4.2.1.2 *Determinação de Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ por CZE*

Neste estudo, foram utilizados capilares de sílica fundida com 32 cm de comprimento x 75 µm de diâmetro interno, revestidos externamente com poliimida. Os novos capilares foram lavados por lavagem sob pressão com água ultrapura por 30 min e solução eletrolítica por 30 minutos antes do uso. Entre as corridas, o capilar foi lavado com solução eletrolítica (40 s, descarga de pressão). O condicionamento inter-dias foi realizado com água ultrapura por 5 minutos e solução eletrolítica por 10 minutos antes da primeira execução.

A composição do eletrólito de fundo (BGE) usado neste estudo foi 20 mmol L⁻¹ de tiocianato de sódio e 5 mmol L⁻¹ de ácido trifluoroacético em água ultrapura. O BGE apresentou pH final de 2,4, condutividade elétrica de 3,72 mS cm⁻¹ e capacidade tamponante de 11,6 mmol L⁻¹.

Ácido trifluoroacético de grau analítico (TFA) e tiocianato de sódio (NaSCN), adquirido da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, EUA), foram usados na preparação de soluções aquosas únicas contendo TFA a 250 mg L⁻¹ e SCN⁻ a 1000 mg L⁻¹. A solução de mistura padrão de calibração mencionada anteriormente foi usada para construir as curvas de calibração (variando de 0,15 a 20 mg L⁻¹).

O método proposto foi desenvolvido com dois procedimentos distintos de injeção: um com uma única etapa de injeção de amostra e outro adotando a técnica de múltiplas injeções, a fim de avaliar a técnica proposta. No procedimento OPS, três injeções consecutivas foram realizadas para cada execução. Primeiramente, a solução de IS (nitrito 5 mg L⁻¹) foi injetada hidrodinamicamente a 100 mbar por 6 s, seguida da injeção de um tampão de BGE a 100 mbar por 7 segundos e, por último, a amostra foi

injetada em um terceiro tampão. O procedimento de injeção única foi realizado a 100 mbar por 6 segundos na extremidade de entrada do capilar. Para ambos os modos de injeção, o comprimento de separação efetivo foi de 23,5 cm a partir da aplicação de uma tensão igual a -25 kV (negativo no eletrodo de introdução da amostra). O capilar foi mantido a 25 °C e a detenção foi realizada no comprimento de onda de 210 nanômetros para todos os analitos (modo indireto para cloreto e sulfato, modo direto para nitrato).

4.2.1.3 *Teste de precisão do injetor da CE*

A fim de determinar a precisão da injeção do sistema, acetona (grau HPLC) 10% em água deionizada foi colocada em dez frascos e hidrodinamicamente injetada sob seis diferentes condições de injeção (n = 10 para cada): 100 mbar por 10 s, 50 mbar por 20 s, 100 mbar por 5 s, 50 mbar por 10 s, 100 mbar por 3 s e 50 mbar por 6 s. Uma vez injetada, a corrida foi realizada apenas com pressão (tensão 0 kV) aplicando 10 mbar na extremidade de entrada do capilar. Para cada modo de injeção, a área total abaixo do pico de acetona detectado a 260 nm foi determinada e o RSD% foi calculado.

4.2.1.4 *Validação do método para determinação de Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} em CZE*

O método proposto foi avaliado com base nos seguintes parâmetros de validação: exatidão, reprodutibilidade do tempo de migração, faixa linear, limite de quantificação, limite de detecção, especificidade e precisão instrumental intra-dia / inter-dia. As curvas de calibração externas foram elaboradas com 9 níveis (em triplicata) na faixa de 0,15 a 20 mg L⁻¹ para todos os analitos. A correlação foi observada considerando os valores do coeficiente de correlação (R). Foi avaliada a precisão intra-dia e inter-dia (n = 3 em n = 9, respectivamente) por meio do preparo e injeção dos analitos a 0,6, 2,5 e 10,0 mg L⁻¹ (concentrações utilizadas para obtenção da curva de calibração). A precisão instrumental foi avaliada por dez injeções consecutivas (n = 10) da solução padrão de calibração de analito 5,0 mg L⁻¹ e o RSD% foi determinado. A exatidão e a especificidade foram avaliadas com base na recuperação usando um Material de Referência Certificado - CRM (n = 3) e amostras de água da chuva fortificadas (n = 3), respectivamente, ambas nas concentrações de 0,6, 2,5 e 10,0 mg L⁻¹ para todos os três analitos. Os limites de

detecção e quantificação do método foram estimados considerando relações sinal-ruído de 3: 1 e 10: 1, respectivamente. O ruído foi estimado a partir do desvio padrão para uma seção de eletroferograma em 210 nm, no tempo de migração para os analitos em uma execução de amostra em branco. A estabilidade da migração para todos os três analitos foi avaliada considerando o RSD% dos tempos de migração para dez execuções consecutivas. Esses parâmetros de validação foram determinados aplicando ambas as etapas de injeção mencionadas acima (injeção única e injeção múltipla OPS) e as figuras de mérito foram comparadas. Por fim, os resultados da determinação dos ânions em amostras de águas pluviais foram comparados com os obtidos pelo método oficial APHA e foi realizado tratamento estatístico com o teste-*t*.

4.2.2 *Condições eletroforéticas para análise de NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺.*

Neste método, foi utilizado um capilar de sílica fundida com revestimento externo em poliimida com 52 cm de comprimento e 75 µm de diâmetro interno (Polymicro Technologies, EUA), mantido a 25 °C durante toda a corrida. Anteriormente a cada corrida eletroforética os mesmos foram lavados com eletrólito de fundo por 60 segundos a 950 mbar.

A solução do BGE é constituída por uma mistura aquosa 1:1:1 de ácido acético 180 mM, imidazol 45 mM e éter 18-coroa-6 15 mM, resultando em uma composição final de 60:15:5 mM, respectivamente, e um pH igual a 4,2.

A injeção das amostras e padrões foi realizada pela aplicação de 100 mbar de pressão por 10 segundos no *vial* no *inlet* (extremidade mais distante do detector). Após a injeção a separação eletroforética é dada pela aplicação de uma tensão igual a 30 kV. Após percorrer um caminho efetivo de 43,5 cm, a amônia foi detectada em modo indireto no comprimento de onda de 350 nm.

O uso das mesmas condições possibilitou também a avaliação da presença de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺ em uma amostra de água da chuva. As condições eletroforéticas e instrumentais puderam ser mantidas na identificação destes cátions sem a necessidade de adaptações.

4.2.3 *Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS)*

Um espectrômetro ContrAA 700 da AnalytikJena (Alemanha) foi utilizado na quantificação de sódio, potássio, cálcio, manganês e sílica. Após a atomização em chama, os cátions metálicos foram quantificados, respectivamente, nos comprimentos de onda 589,0 nm, 766,5 nm, 422,7 nm, 279,5 nm e 251,6 nm.

Previamente à introdução das amostras e padrões, os mesmos foram adicionados de HNO₃ 1% (v/v) e supressor de ionização Cs 0,1% (m/v). Não foi necessário que as amostras passassem por uma etapa de preparo, sendo apenas submetidas à diluição com água ultrapura quando necessário. As faixas de trabalho selecionadas foram de 0,025 – 0,90 mg L⁻¹ para Na, K, Ca e Mn e de 10 – 100 mg L⁻¹ para Si.

4.2.4 *Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)*

Um equipamento ELAN 6000 da Perkin-Elmer Sciex (EUA) foi utilizado na sondagem da composição de metais das amostras de deposição úmida. O equipamento consta com cones amostrador e *skimmer* em platina, medida de sinal *peak hooping* a 50 leituras por replicata, modo *autolens*, radiofrequência de 1000 W, vazões dos gases principal, auxiliar e nebulizador a 15, 1,0 e 1,03 L min⁻¹, respectivamente, tempo morto de 60 ns, modo dual de operação do detector com *dwel time* de 25 ms.

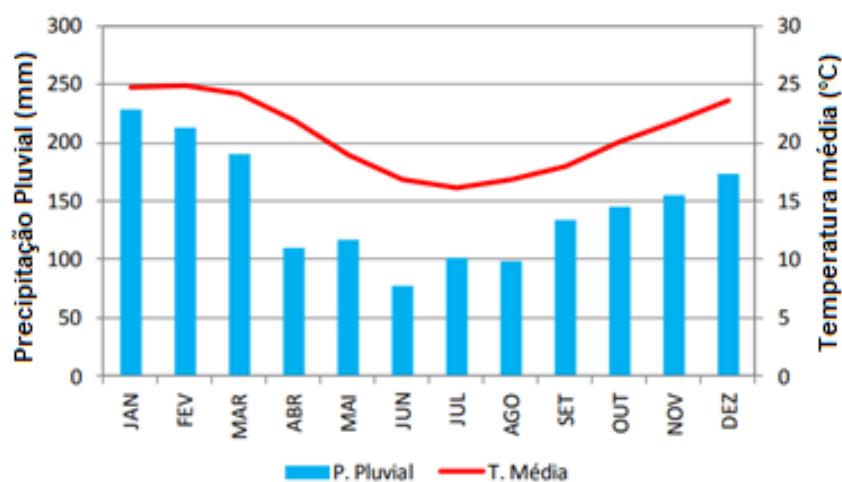
Os metais escolhidos para quantificação por ICP-MS foram Ni, Co, Mg, Ba, Al, Cu, Zn, Pb, V, Ti, Cd, Fe e Cr. Previamente à introdução das amostras e padrões, os mesmos foram adicionados de HNO₃ 1% (v/v) e supressor de ionização Rd 0,1% (m/v). A etapa de preparo da amostra consistiu em diluições na grandeza de 2 ou 10 vezes, conforme necessário para obtenção dos sinais analíticos.

4.2.5 *Caracterização da área de estudo*

Localizado na região Sul do Brasil, no litoral leste do estado de Santa Catarina, o município de Florianópolis possui população de 485.838 habitantes (conforme o último levantamento do IBGE, em 2017) e uma frota veicular de 346.736 automóveis (de acordo com informações de 2018 do DETRAN/SC).

A capital catarinense – que é banhada pelo Oceano Atlântico e possui um relevo diversificado contendo morros, dunas, restingas e manguezais – apresenta características climáticas típicas do litoral sul-brasileiro: a ausência de estação seca e dependência para com as Massas Polar Atlântica e Tropical Atlântica para as mudanças de temperatura e estação, o clima regional pode ser classificado como *mesotérmico úmido* (SANTOS, 2018). A Figura 6 disponibiliza de forma ilustrada o climograma médio de 40 anos da cidade de Florianópolis.

Figura 6: Climograma médio (1970-2010) de Florianópolis/SC.



Fonte: Disponibilizado pelo CIRAM (2018)

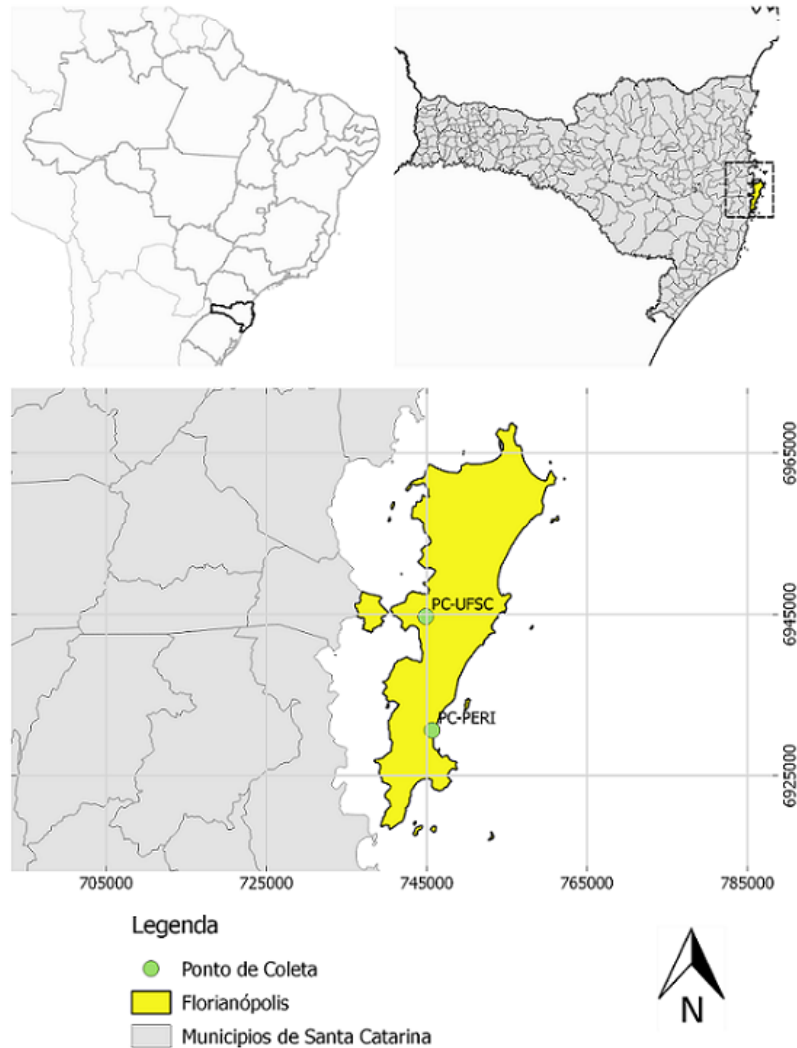
No gráfico acima é possível observar o aumento nos totais pluviais com início por volta de setembro a outubro até o mês de março, apresentando média máxima no mês de janeiro. No período entre abril e agosto as chuvas diminuem, com um período de pluviosidade mínima (SANTOS, 2018).

Segundo um estudo de caracterização da predominância dos ventos no litoral catarinense entre 1996 e 2012, o município de Florianópolis apresenta os ventos nortenhos como aqueles de maior incidência, estando o vento sul como o segundo de maior ocorrência. Contudo, apesar destas duas maiores incidências, o regime dos ventos na região apresenta características bastante diversificadas quanto os ventos de predominância coadjuvante (SILVEIRA et al., 2012).

Os pontos de coleta (PC) de água da chuva estão localizados em dois bairros da cidade de Florianópolis, Santa Catarina. Para melhor visualização desses pontos um

mapa de localização foi elaborado para que seja possível sua identificação, tal qual a cidade de Florianópolis e o Estado de Santa Catarina (Figura 7) (SANTOS, 2018).

Figura 7: Mapa de localização dos pontos de coleta (PC) de água de chuva no campus da UFSC no bairro Trindade e no Peri no bairro Armação, ambos situados no município de Florianópolis.



Fonte: (SANTOS, 2018).

O primeiro coletor pluviométrico encontra-se instalado na estação meteorológica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Trindade ($27^{\circ}35'57.87''S$ $48^{\circ}31'9.39''O$), conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8: Coletor pluviométrico localizado na UFSC, Florianópolis/SC.



Fonte: (SANTOS, 2018)

Porção central da cidade conhecida por receber grandes fluxos de pessoas e automóveis (leves e pesados) durante a maior porção do ano, o Censo 2010 realizado pelo IBGE relatou cerca de 18.812 habitantes na Trindade, fazendo do bairro o segundo mais populoso da cidade. A Reserva de Proteção Ambiental do Parque Municipal da Lagoa do Peri ($27^{\circ}43'35.45''S$ $48^{\circ}30'29.95''O$ – há 150 metros do mar) foi escolhida como local para instalação do segundo coletor, ilustrado na Figura 9:

Figura 9: Coletor pluviométrico localizado no Parque Municipal da Lagoa do Peri, Florianópolis/SC.



Fonte: (SANTOS, 2018).

A reserva encontra-se endereçada no bairro Armação da cidade de Florianópolis/SC – que possui população próxima a 2.837 habitantes segundo o Censo 2010 – afastada do centro e de fontes antropogênicas de emissão de poluentes atmosféricos.

4.2.6 *Amostragem de eventos de chuva*

As coletas foram realizadas através de dois procedimentos distintos, sendo o primeiro um amostrador de composto (amostragem de volume total) e, o segundo, um amostrador unitário (amostragem volume fracionado). A diferença entre eles consiste no segundo equipamento ser capaz de fracionar um evento de chuva em porções conhecidas de tempo – por exemplo, uma amostra para cada hora de chuva; desta forma um evento de chuva com duração de 5 horas forneceria o equivalente a 5 amostras. Já o primeiro amostrador, incapaz de realizar este fracionamento, forneceria apenas 1 (uma) amostra para este evento de chuva.

Todas as amostras de água da chuva foram coletadas com equipamentos desenvolvidos pelo laboratório parceiro LCQAr, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

A estrutura do equipamento de amostragem composta consiste em um recipiente de polipropileno em forma de funil com 21,6 cm de diâmetro e capacidade para 20 litros. A porção inferior do amostrador é conectada a um frasco coletor, também de polipropileno, através de uma mangueira de silicone. A metodologia de coleta utilizada foi adaptada (NICOLAI MIRLEAN, ARGEU VANZ, 2000), com a transferência da chuva coletada para apenas um frasco coletor. O recipiente é mantido apoiado sobre uma base de madeira à 1,5 metros de altura do solo objetivando reduzir a deposição de material particulado ressuspendido do solo (SANTOS, 2018). Os coletores foram instalados em áreas abertas e sem a presença de obstáculos que pudessem influenciar na amostragem e no regime de ventos. Previamente a cada evento de chuva os coletores são higienizados com água potável comum seguido de 5 enxágues com água deionizada. Após cada evento de chuva, as amostras de deposição úmida são encaminhadas para o laboratório, onde tem seu volume medido em proveta graduada de 500 mL, são fracionadas (em frascos de vidro e polipropileno) e acondicionadas sob refrigeração até o momento da análise química. As

amostras com numeração compreendida entre 1 e 50 foram coletadas por este método de amostragem.

O sistema de amostragem fracionada consiste em quatro vasilhames de polipropileno (PP) com capacidade para 20 L (21,6 cm de diâmetro) montados juntos na parte inferior, onde a água é automaticamente transferida – de acordo com um programa selecionado – para uma série de frascos de armazenamento (PP) de 24x300 mL mantidos acondicionados no interior de uma caixa térmica personalizada. O hardware principal consiste em um *data logger* montado com um cartão micro-SD, um módulo de relógio de tempo real (RTC), um pluviômetro e dois motores de passo (ULN2003 e NEMA 17). Considerando uma precipitação mínima de 1 mm h⁻¹, o sistema tem uma capacidade mínima de amostragem de 30 mL. A coleta de amostras seguiu as diretrizes WMO-GAW para amostragem de deposição úmida (WMO, 2004). Esta metodologia foi utilizada na coleta das amostras com numeração entre 51 e 87.

4.2.7 *Amostragem de material particulado (MP₁₀)*

Os dados utilizados referentes às concentrações de material particulado são obtidos através do projeto de pesquisa iniciada em 2012 no LCQAr – UFSC. As amostragens de MP₁₀ são decorridas conforme a ABNT NBR 9547, utilizando um Amostrador de Grande Volume (Energética, Hi-Vol) com seleção para material particulado respirável (AGV-MP₁₀) – conforme apresentado na Figura 10 – situado na estação meteorológica da UFSC, Campus Trindade, em Florianópolis/SC.

Figura 10: AGV-MP₁₀ localizado na UFSC, Florianópolis/SC.



Fonte: (SANTOS, 2018).

Após a análise gravimétrica de material particulado respirável os filtros são armazenados envoltos em papel alumínio – de modo a evitar fotólise dos analito orgânicos susceptíveis (WANG et al., 2016) – para posterior análise química de ânions inorgânicos, metais, amônia e compostos orgânicos subsequente ao respectivo preparo de amostra.

4.2.8 *Análise estatística exploratória dos dados de deposição úmida*

Uma abordagem de análise exploratória estatística foi utilizada para investigar e caracterizar as tendências para os vários elementos da água da chuva obtidos através das determinações químicas por pHmetria, CZE, ICP-MS e FAAS. Os dados originais foram transformados usando uma extensão da transformação Box-Cox para se aproximar da normalidade.

Uma correlação paramétrica de Pearson foi empregada para definir as possíveis fontes de certos elementos e verificar as relações meteorológicas da composição da água de chuva em Florianópolis. Uma Análise de Componentes Principais – PCA (do inglês, *Principal Component Analysis*) foi aplicada a um conjunto de variáveis

(elementos e parâmetros analisados da água da chuva), tanto para reduzir sua dimensionalidade quanto para investigar a relação entre os elementos da água da chuva e as características das fontes de poluição (CRAWFORD et al., 2007; HOPKE, 2003; LIU et al., 2012).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Amostragem de eventos de chuva e material particulado

As 50 primeiras amostras de eventos de chuva na cidade de Florianópolis/SC, coletadas conforme a metodologia anteriormente descrita, equivalem a 29 amostras pertencentes ao ponto de amostragem da Trindade e as outras 21 oriundas das coletas realizadas na Lagoa do Peri. A diferença de 8 amostras entre os dois pontos de coleta foi dada por um hiato de 10 dias nas amostragens, de 16/01/2018 a 26/01/2018, em razão de um evento de furto do coletor pluviométrico.

O mesmo número de amostras de PM₁₀ foi obtido do AGV da estação meteorológica da UFSC sendo que, para os casos em que a data coleta do filtro não foi coincidente com um evento de chuva, a coleta do dia mais próximo foi considerada. Na Tabela 3 é possível visualizar as datas de coleta e verificar a correspondência entre as amostras de deposição úmida e material particulado.

Tabela 3: Tabela de correspondência entre datas de coletas de deposição úmida e material particulado.

Data da coleta de deposição úmida	Data da coleta de material particulado	Data da coleta de deposição úmida	Data da coleta de material particulado
02/10/2017	21/10/2017	17/01/2018	16/01/2018
07/10/2017	21/10/2017	21/02/2018	21/02/2018
08/11/2017	07/11/2017	25/02/2018	23/02/2018
12/11/2017	10/11/2017	27/02/2018	23/02/2018
19/11/2017	20/11/2017	28/02/2018	23/02/2018
29/11/2017	5/12/2017	01/03/2018	23/02/2018
04/12/2017	5/12/2017	04/03/2018	13/03/2018
07/12/2017	8/12/2017	12/03/2018	13/03/2018
11/12/2017	10/12/2017	14/03/2018	13/03/2018
18/12/2017	20/12/2017	20/03/2018	21/03/2018
19/12/2017	20/12/2017	21/03/2018	21/03/2018
20/12/2017	20/12/2017	26/03/2018	24/03/2018
16/01/2018	16/01/2018	28/03/2018	29/03/2018

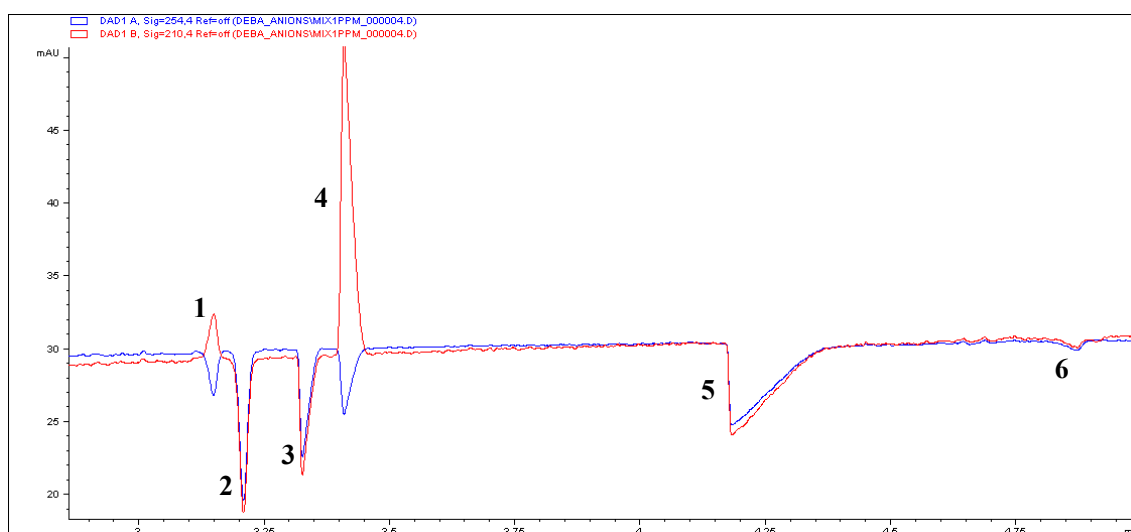
5.2 Determinação de ânions inorgânicos por CZE

5.2.1 Determinação de ânions inorgânicos pelo método APHA 4140B

Antes de selecionar os analitos para o estudo de ânions, um total de 82 amostras de água da chuva coletadas foram submetidas à triagem de ânions inorgânicos aplicando o método APHA 4140 B do SMEWW por ser internacionalmente reconhecido como capaz de identificar ânions inorgânicos comuns: fluoreto, cloreto, brometo, nitrito, nitrato, ortofosfato e sulfato. Quando determinado nas condições padrão do método, cloreto, nitrato e sulfato foram os três ânions identificados em cada amostra em concentrações acima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, que é a concentração mínima detectável com as condições padrão de injeção. O tempo total de execução foi de cerca de 5 a 6 min, com o último analito (nitrato) sendo detectado após 3,5 min.

Apesar o método ter sido reproduzido em sua íntegra, a esperada facilidade em se utilizar uma metodologia normalizada não foi alcançada, sendo necessárias algumas modificações. Na primeira tentativa, após o preparo do eletrólito de fundo uma mistura de padrões contendo Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- e F^- na concentração de 1 mg L^{-1} foi separada com êxito. Abaixo, na Figura 11, é apresentada o eletroferograma.

Figura 11: Eletroferograma da mistura de padrões a 1 mg L^{-1} corrida em capilar de sílica fundida de 60 cm comp. x $75 \text{ }\mu\text{m}$ d.i., BGE pH 8, tensão -15 kV, injeção 50 mbar por 5 s, detecção direta em 254 nm (azul) e indireta em 210 nm (vermelho); em ordem de eluição, 1- Br^- , 2- Cl^- , 3- SO_4^{2-} , 4- NO_3^- , 5- HCO_3^- e 6- F^- .

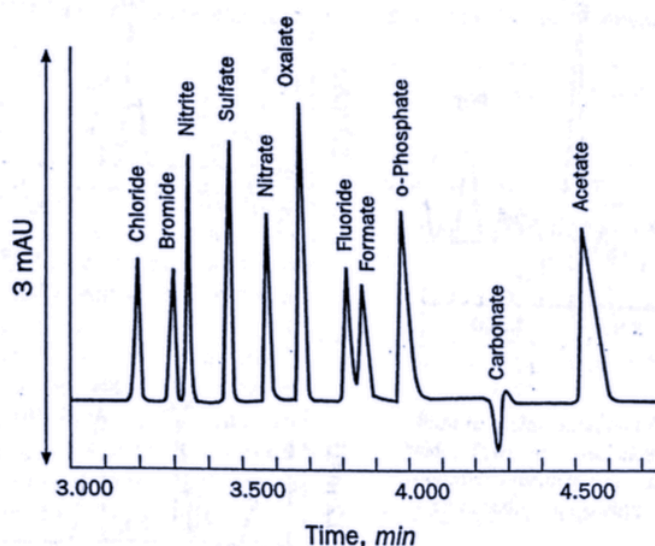


Nas mesmas condições, padrões individuais dos mesmos analitos mais NO_2^- e CH_3COO^- também foram corridos juntamente com algumas amostras reais utilizadas

na sondagem do perfil aniônico da deposição úmida. Nas amostras de sondagem apenas os ânions Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- puderam ser detectados.

Quando comparado com o eletroferograma modelo do método da APHA (Figura 12), o resultado ilustrado no eletroferograma da Figura 14 passa a apresentar algumas diferenças na ordem de migração daquelas previstas na norma utilizada. Como pode ser observado, o pico referente ao cloreto deveria migrar mais rapidamente do que brometo assim como pico do fluoreto deveria migrar entre o nitrato e o bicarbonato. Outro ponto observado foi a dificuldade em manter a corrente elétrica dentro do valor previsto ($14 - 16 \mu\text{A}$) apesar de as condições eletroforéticas serem mantidas constantes entre todas as corridas (chegando a serem observadas correntes abaixo de $10 \mu\text{A}$ e se aproximando de $30 \mu\text{A}$).

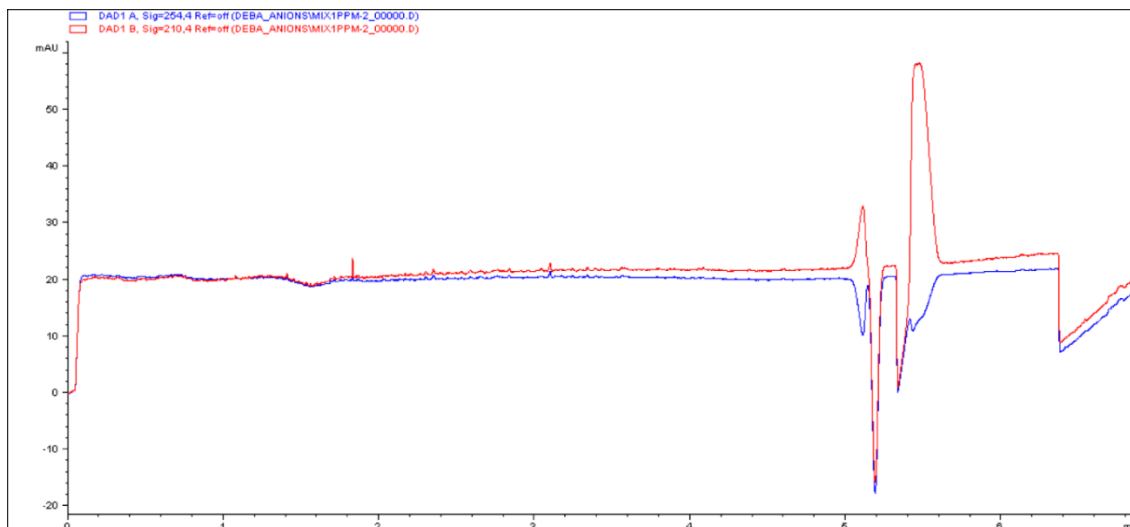
Figura 12: Eletroferograma previsto pelo método APHA 4140B para análise química de ânions por CZE.



Fonte: (APHA; AWWA; WEF, 2018a).

Objetivando o esclarecimento das divergências as etapas de preparo das soluções e condições instrumentais foram revisadas. Nesse processo foi constatado que o pH medido do BGE (8,0) diferia do valor esperado (9,0). Após a correção, a mistura de padrões foi novamente injetada sob as mesmas condições eletroforéticas. O eletroferograma obtido é apresentado na Figura 13, onde a co-migração de analitos pode ser observada juntamente com um aumento de aproximadamente 2 minutos no aparecimento do pico do brometo.

Figura 13: Eletroferograma da mistura de padrões a 1 mg L^{-1} corrida em capilar de sílica fundida de 60 cm comp. x $75 \text{ } \mu\text{m}$ d.i., BGE pH 9, tensão -15 kV, injeção 50 mbar por 5 s, detecção direta em 254 nm (azul) e indireta em 210 nm (vermelho).



Por motivos de dificuldade em restaurar o BGE às condições iniciais e limitações no preparo de uma nova solução de TTAOH, outros parâmetros analíticos foram modificados de forma univariada de modo a alcançar a separação analítica dos ânions constituintes das matrizes de sondagem. Abaixo estão elencadas condições analíticas que foram variadas:

- Tensão (10 – 20 – 30 kV)
- Tamanho do capilar (50 cm)
- Diluição do BGE (60%, 50%, 40%)

Uma separação satisfatória foi alcançada quando na aplicação de uma diluição 1:1 do BGE com água ultrapura. Desta forma, a condutividade elétrica do eletrólito é reduzida pela metade, e com ela, o campo elétrico resultante é aumentado e o efeito Joule reduzido. O íon sulfato, por ser bivalente, tem seu tempo de migração afetado na ordem de 4 vezes, sendo então separado do nitrato, que é monovalente. Foi constatado também que a detecção indireta apresenta maior sensibilidade no comprimento de onda de 375 nm nas condições otimizadas.

Um eletroferograma das condições adotadas para a determinação de cloreto, sulfato e nitrato é apresentado na Figura 14, seguido de um eletroferograma de amostra de água da chuva na Figura 15. Já na Figura 16 é apresentada a sobreposição dos

eletroferogramas de uma das curvas de calibração realizadas, com faixa de trabalho de $0,15 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ para o Cl^- ; $0,30 - 5 \text{ mg L}^{-1}$ para e SO_4^{2-} ; e $0,15 - 5 \text{ mg L}^{-1}$ para o NO_3^- . Na sequência (Tabela 5) são apresentadas as figuras de mérito para a curvas médias dos 3 analitos.

Figura 14: Eletroferograma da mistura de padrões a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ corrida em capilar de sílica fundida de 60 cm comp. x $75 \mu\text{m}$ d.i., 1:1 H_2O :BGE pH 9, tensão -15 kV, injeção 50 mbar por 5 s, detecção direta em 254 nm (azul) e indireta em 210 nm (vermelho); em ordem de eluição, 1- Cl^- , 2- SO_4^{2-} e 3- NO_3^- .

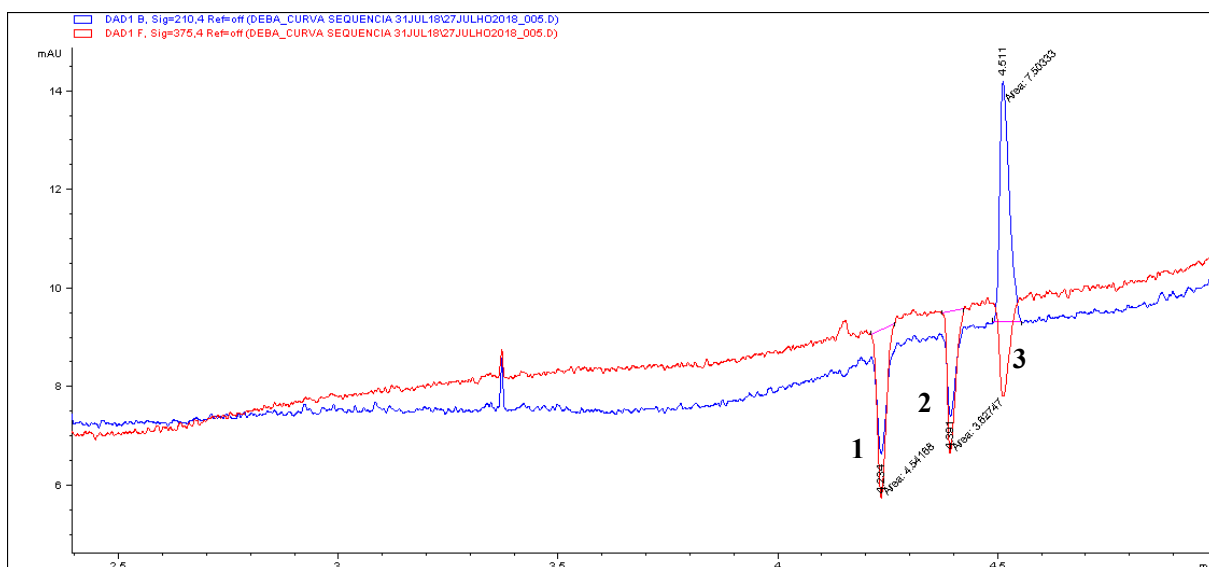


Figura 15: Eletroferograma de uma amostra de água da chuva corrida em capilar de sílica fundida de 60 cm comp. x $75 \mu\text{m}$ d.i., 1:1 H_2O :BGE pH 9, tensão -15 kV, injeção 50 mbar por 5 s, detecção direta em 254 nm (azul) e indireta em 210 nm (vermelho); em ordem de eluição, 1- Cl^- , 2- SO_4^{2-} e 3- NO_3^- .

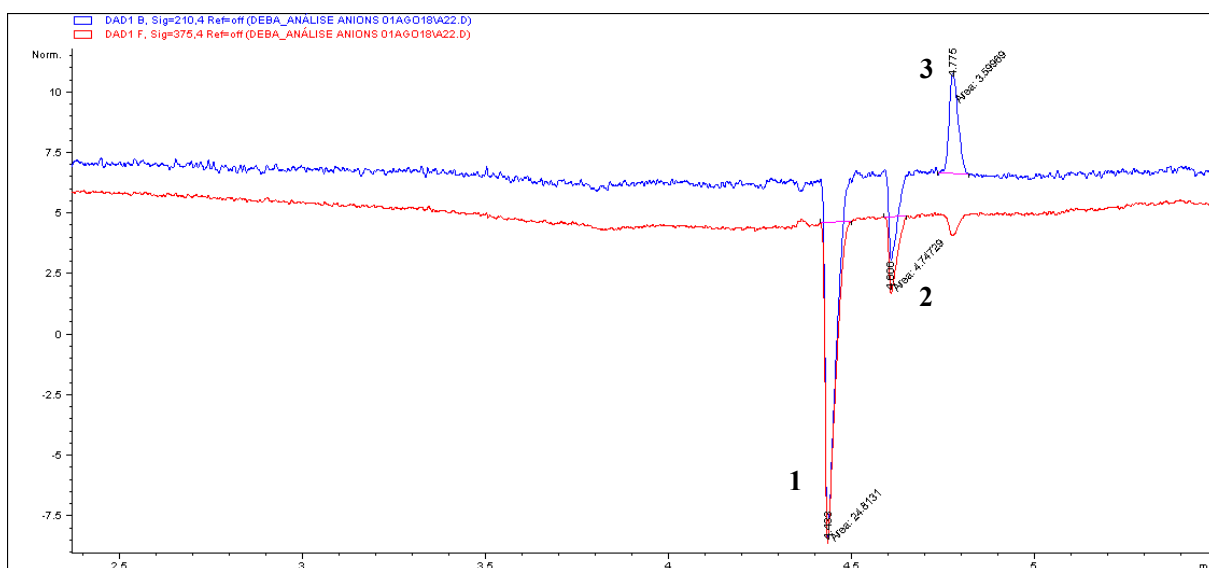
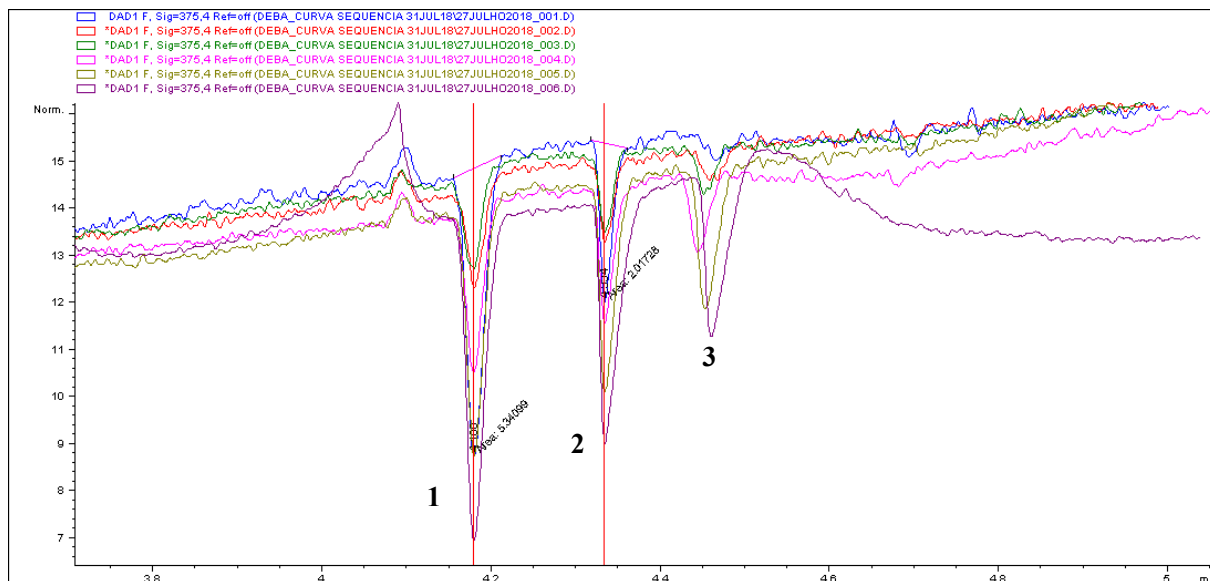


Figura 16: Eletroferogramas de uma curva de calibração em capilar de sílica fundida de 60 cm comp. x 75 μm d.i., 1:1 H₂O:BGE pH 9, tensão -15 kV, injeção 50 mbar por 5 s, detecção indireta em 375 nm (1- Cl⁻, 2-SO₄²⁻; 3- NO₃⁻).



5.2.2 BGE, modo de operação e padronização

A seleção do co-íon do BGE (SCN⁻) foi realizada com base nas características do analito. Primeiramente, os ânions cloreto, sulfato e nitrato apresentam alta mobilidade eletroforética. A mobilidade do co-íon deve ser próxima a estes valores para que a dispersão da eletromigração (EMD) seja minimizada para todos os três picos, uma vez que todos os constituintes do BGE e os analitos são eletrólitos fortes (GAS et al., 2005). Em segundo lugar, como o cloreto e o sulfato não possuem absorvidade no UV; desta forma, algum dos constituintes do BGE deve ter essa propriedade para permitir o uso da detecção indireta.

Embora capaz de fornecer as características acima mencionadas, o íon tiocianato por si só não forneceria ao BGE capacidade tamponante. Isso pode ser alcançado aumentando ou diminuindo o pH de BGE para regiões mais extremas, onde os íons H⁺ em excesso garantem a estabilidade da solução. Porém, em pH alto a mobilidade do EOF também aumenta, tornando a determinação inviável tanto no modo coeletrosmótico – a menos que o EOF seja modificado – como no modo contra eletrosmótico – porque a corrida seria muito longa, uma vez que os analitos estariam migrando contra um EOF com maior mobilidade.

No entanto, em pH abaixo de 3 a mobilidade do EOF é baixa e a dos analitos é alta, possibilitando a aplicação em modo contra-eletoosmótico. Embora o pH pudesse ser facilmente reduzido com ácido tiociânico enquanto mantendo o tiocianato como único co-íon, sua falta de disponibilidade comercial não tornou isso possível e o BGE precisou da adição de dois constituintes distintos para cumprir as funções de i) fonte de co-íon cromóforo com mobilidade próxima aquela dos analitos; e ii) redução do pH, fornecendo capacidade tamponante e reduzindo a mobilidade do EOF. Cumprindo o primeiro quesito, o tiocianato de sódio, um reagente comumente utilizado em laboratório, foi adotado como fonte de tiocianato.

Em contrapartida, com outro ácido tendo que ser escolhido para a redução do pH do BGE dá-se o aparecimento de um pico de sistema (*eigenpeak*) (GAS et al., 2005) referente à presença de um segundo co-íon em solução.

Conforme calculado no software Peakmaster 5.3, usando o TFA para diminuir o pH para 2,4, a mobilidade do pico do sistema é igual a $\mu = -41,2e^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto a mobilidade do analito mais lento (sulfato) é $\mu = -63 \text{ e}^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, não interferindo na análise. O resultado foi um BGE simples com absorvidade UV para detecção indireta, boa capacidade tamponante ($11,6 \text{ mmol L}^{-1}$) para estabilidade, um co-íon com alta mobilidade ($\text{SCN}^- \mu_{\text{eff}} = -37,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) para reduzir os analitos EMD ($\text{Cl}^- \mu_{\text{eff}} = -72,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\text{NO}_3^- \mu_{\text{eff}} = -67,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\text{SO}_4^{2-} \mu_{\text{eff}} = -63,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, com EMD variando de -3,013 a -1,649), e um EOF virtualmente inexistente que permitiu a separação dos três analitos em menos de 1 minuto usando o modo contra-eletoosmótico.

O nitrato foi selecionado como OPS por apresentar as seguintes características: i) mobilidade próxima à dos analitos, ii) absorvidade no UV, iii) não reação com analitos e iv) eletrólito forte. Deve-se observar que o nitrato também é um dos analitos, e só é possível utilizá-lo como IS devido à injeção em múltiplas etapas.

5.2.3 O procedimento de padronização em plugue externo (OPS)

No procedimento de calibração OPS, múltiplas injeções foram aplicadas em uma única corrida experimental (MICKE et al., 2009; SAKO et al., 2018; VITALI et al., 2011; VITALI; FÁVERE; MICKE, 2011; WELCH et al., 2010), introduzindo assim a

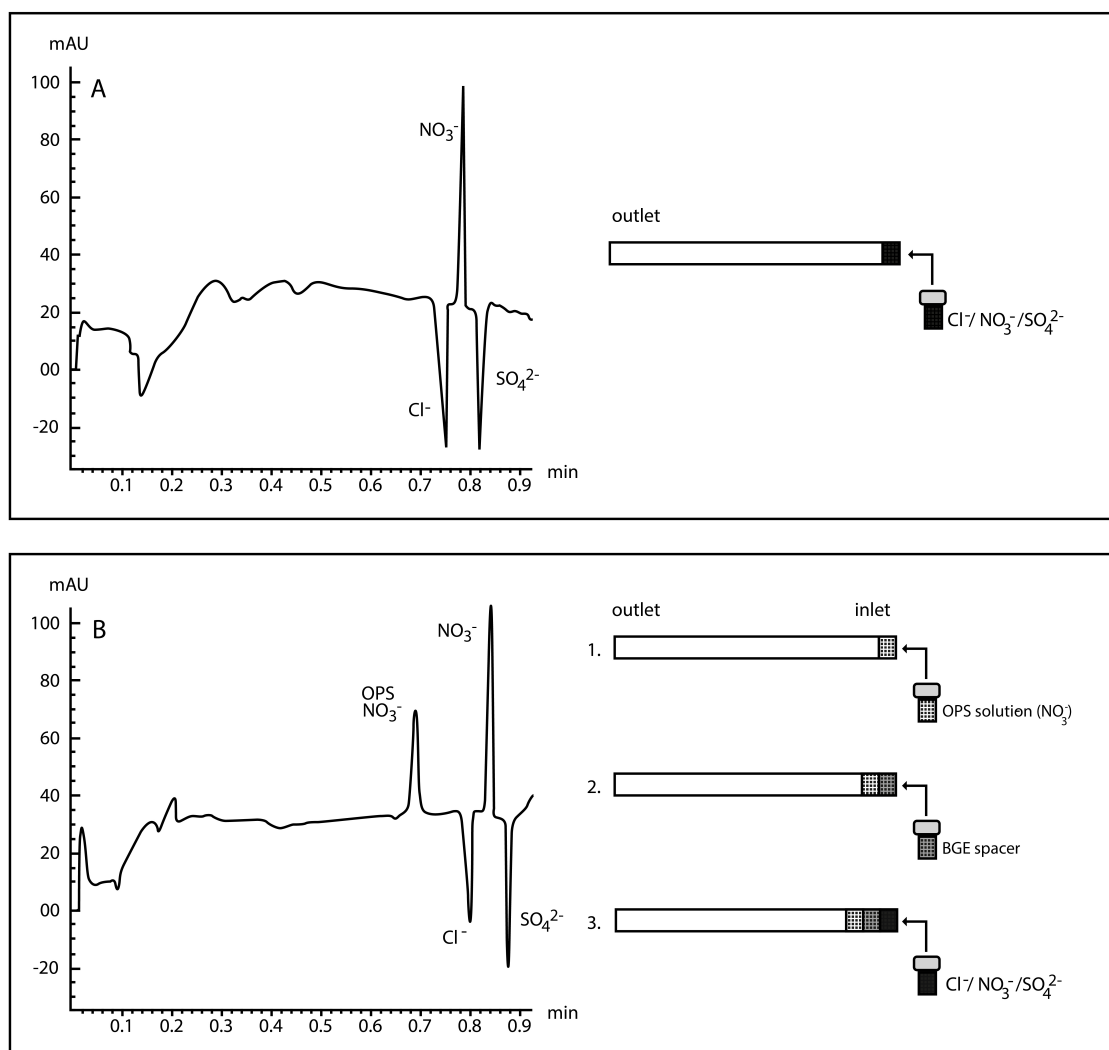
solução padrão diretamente no capilar em vez de adicioná-la à amostra e nas soluções de calibração.

O uso de padrões internos para melhorar a calibração em técnicas de separação é um procedimento amplamente utilizado e bem estabelecido onde a razão entre a área sob o pico do analito e o pico do IS é plotada *versus* os valores de concentração nominal dos padrões de calibração em um plano cartesiano. O procedimento de calibração OPS consiste em aplicar o mesmo princípio, mas com a solução do IS sendo injetada em um segundo plugue de amostra – ao invés da habitual adição no *vial* contendo a amostra ou solução de calibração em uma etapa *off-line*. Após as injeções, a voltagem é aplicada e todos os ânions podem migrar rapidamente no modo contra-eletrosmótico. Finalmente, a área sob cada pico do analito é dividida pela área sob o pico padrão obtido de uma injeção diferente, mas que aparece no mesmo eletroferograma.

Como visto no esquema da Figura 17A, o procedimento de injeção consiste em três etapas: i) injeção da amostra ou solução de calibração, ii) injeção de um espaçador BGE e iii) injeção da solução padrão, tudo antes a aplicação de tensão. O espaçador de BGE é responsável por separar o plugue da amostra daquele do OPS e, quanto menor o espaçador, mais próximo o pico do OPS estará dos analitos (até o momento de uma co-migração indesejável); contrariamente, quanto maior o espaçador, mais distantes eles estarão ser um do outro. Para o método proposto, o tamanho do espaçador foi escolhido (7 segundos) como o menor possível antes que a co-migração fosse observada. A Figura 17B mostra um exemplo de um eletroferograma OPS típico.

Uma vez que o procedimento de padronização visa minimizar os erros instrumentais (por exemplo, injeção e detecção) e o método OPS proposto consiste na introdução de mais duas etapas de injeção, foi necessário garantir que a instrumentação utilizada fosse capaz de reproduzir várias etapas de injeção adicionando o mínimo de erro possível.

Figura 17: Esquema que representa as etapas envolvidas no procedimento de injeção clássica (A) e procedimento de injeção múltipla de OPS (B) ao lado de seus respectivos eletroferograma; OPS a 5 mg L^{-1} e analitos a $6,7 \text{ mg L}^{-1}$.



Os erros em eletroforese capilar são amplamente causados pelo alargamento do pico, que está diretamente relacionado à dispersão. A própria dispersão pode ter uma série de contribuintes além da difusão longitudinal, mas entre os mais importantes estão o comprimento do plugue de injeção, gradientes de temperatura induzidos por aquecimento do Efeito Joule, interações de soluto com paredes capilares, tamanho da célula do detector, dispersão de eletromigração, *vials* de BGE em desnível e condutividades incompatíveis de amostra e buffer, conforme respectivamente mostrado na Equação 13 (GRUSHKA; MCCORMICK; KIRKLAND, 1989; HJERTÉN, 1990;

HUANG; COLEMAN; ZARE, 1989; LUKACS; JORGENSON, 1985; MCMANIGILL; SWEDBERG, 1989; VANORMAN et al., 1990).

$$\sigma_{Total}^2 = \sigma_{INJ}^2 + \sigma_{TEMP}^2 + \sigma_{SOL}^2 + \sigma_{DET}^2 + \sigma_{EMD}^2 + \sigma_{RES}^2 + \sigma_{EC}^2 \dots \quad \text{Equação 13}$$

Desta forma, o OPS estando presente dentro do capilar o mais próximo possível de um plugue de amostra ele também estará sujeito a todos esses efeitos, com exceção de um: a variação no volume do plugue injetado, justamente por ser adicionado em uma etapa adicional de injeção. Por consequência deste efeito surgiu a necessidade da verificação da precisão do injetor da instrumentação de CZE.

5.2.4 *Precisão do injetor*

Recapitulando a abordagem clássica de padronização, uma solução de padrão interno é colocada no mesmo *vial* da amostra, introduzida no capilar com uma única injeção e então separada eletroforéticamente de outros picos quando a tensão é aplicada. Considerando a lei de propagação do erro, neste procedimento **uma** etapa de injeção pode ser considerada como uma fonte de erro.

Como o procedimento OPS consiste no padrão sendo injetado em um plugue diferente, ou seja, em uma segunda injeção, o injetor CE foi testado para verificar sua reprodutibilidade e garantir que uma segunda fonte de erro relativamente considerável não esteja associada à esta técnica, que é focada justamente em melhorar a precisão.

Para então verificar a precisão do injetor, três volumes diferentes de acetona foram injetados variando a pressão aplicada e o tempo de injeção. Depois de introduzida no capilar, a corrida era realizada apenas aplicando pressão na entrada, ou seja, sem tensão elétrica (0 kV) e, portanto, sem EOF. Para cada eletroferograma, o pico da acetona foi integrado e o RSD% calculado para cada configuração de injeção. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de desvio padrão relativo (%) para 10 injeções em seis diferentes modos de injeção hidrodinâmica.

	100 mbar/10 s	50 mbar/20 s	100 mbar/5 s	50 mbar/10 s	100 mbar/3 s	50 mbar/6 s
RSD%	1.61	2.98	0.63	0.46	0.49	1.42

Os desvios padrão relativos foram tão baixos quanto 0,46% e não maiores que 2,98% (com modos de injeção de 50 mbar por 10 segundos, e 50 mbar por 20 segundos, respectivamente). Ao considerar todas as 60 injeções, o RSD% médio para toda a população foi de apenas 1,26%, verificando que a etapa de introdução da amostra não é uma fonte de erro relativamente alta. Observou-se também que ao se considerar apenas as injeções de 10 segundos ou menos, o RSD% médio diminuiu consideravelmente, atingindo valor igual 0,92%.

Assim, para manter um melhor compromisso da relação entre o volume injetado e a precisão, foi utilizada a combinação de 100 mbar por 10 segundos. Uma vez que um maior volume de injeção leva a uma área de pico maior e, conseqüentemente, menor erro de integração, a condição escolhida também foi aquela que forneceu os melhores valores de LOD e LOQ para determinação de cloreto, nitrato e sulfato.

5.2.5 *Comparação e validação dos métodos*

Os parâmetros de validação do método foram calculados utilizando os resultados de cloreto, nitrato e sulfato contidos nos Apêndices II e III e são apresentados da Tabela 5. A correlação das curvas de calibração forneceu coeficientes de $R \geq 0,999$ para os três analitos. Como pode ser visto nas inclinações da equação linear, não houve complicações referentes a efeito de matriz; além disso, os interceptos apresentaram bons resultados devido à sua proximidade com o zero estatístico – sendo o pior deles o sulfato ($b = 0,019$). O efeito de matriz da técnica proposta foi medido pelo método de adição padrão e os resultados para três concentrações diferentes ficaram na faixa de 82,9 – 113,1%, indicando boa seletividade na presença de constituintes da matriz.

A precisão foi avaliada usando brancos fortificados em três níveis de concentração e bons resultados (87,9 – 105,6% de recuperação) foram obtidos. Os limites

de detecção e quantificação do método mostraram-se adequados para a determinação de cloreto, nitrato e sulfato em águas pluviais, uma vez que a maioria das amostras analisadas apresentou concentrações acima desses limites e da menor concentração utilizada para a calibração.

Tabela 5: Figuras analíticas de mérito do método proposto com calibração OPS.

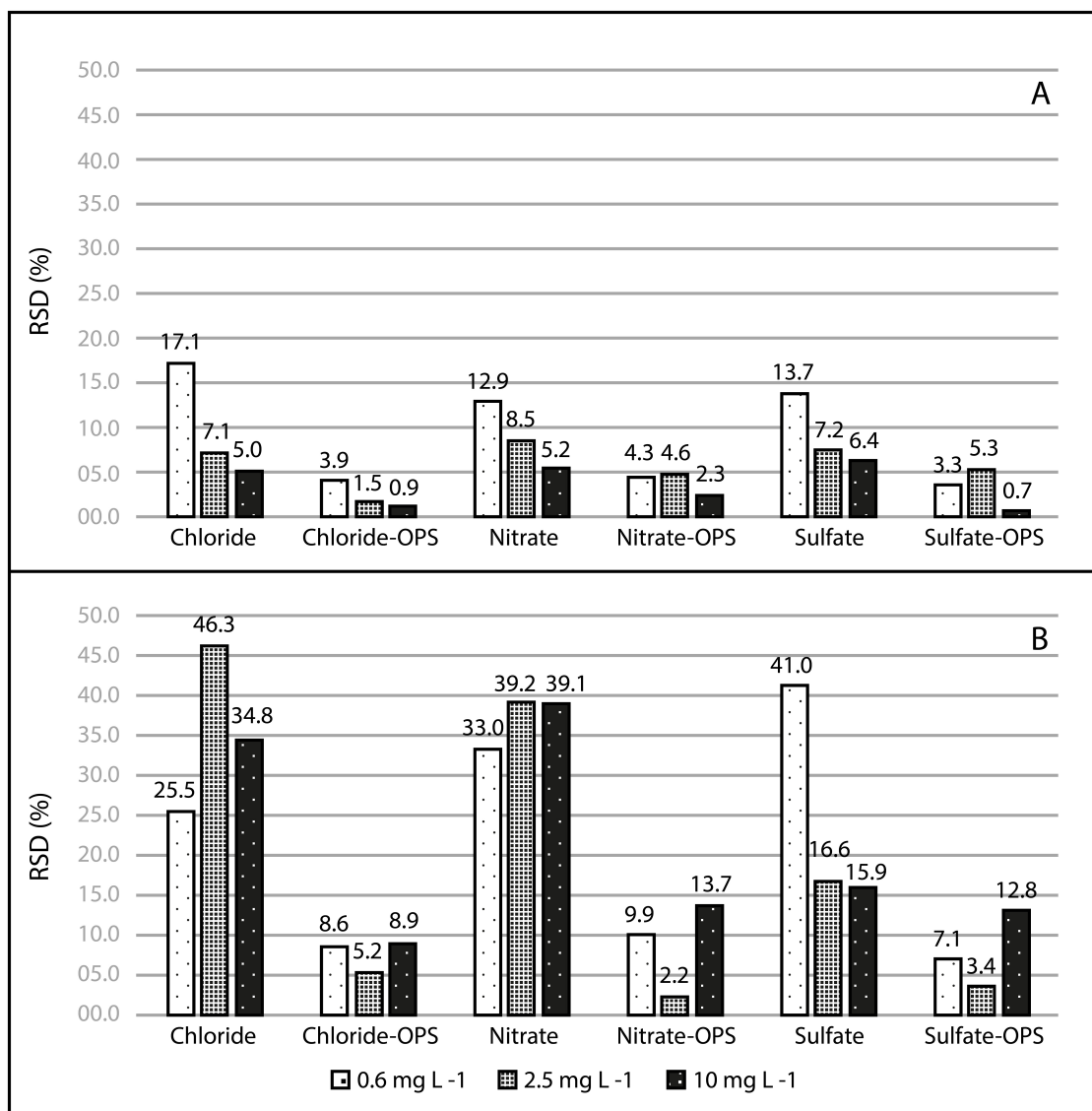
Figura de Mérito	Cloreto	Nitrato	Sulfato
Faixa de calibração (mg L⁻¹)	0,30 – 20	0,15 – 20	0,30 – 20
Equação linear	$y = 0,17x - 0,005$	$y = 0,22x + 0,003$	$y = 0,14x + 0,019$
Correlação (R)	0,9997	0,9995	0,9994
Limite de detecção (mg L⁻¹)	0,10	0,05	0,10
Limite de quantificação (mg L⁻¹)	0,30	0,15	0,30
Precisão instrumental (RSD%)	5,1	4,1	6,6
Precisão de migração (RSD%)	3,3	3,4	3,7
	Fortificação (mg/L)	Fortificação (mg/L)	Fortificação (mg/L)
	0,6 2,5 10,0	0,6 2,5 10,0	0,6 2,5 10,0
Precisão (%)	91,2 102,7 104,1	105,6 104,3 91,1	87,9 95,8 103,4
Seletividade (%)	113,1 94,8 101,5	110,7 101,5 91,5	82,9 89,2 111,3
Precisão intra-dia (RSD%)	3,9 1,5 0,9	4,3 4,6 2,3	3,3 5,3 0,7
Precisão inter-dia (RSD%)	8,6 5,2 8,9	9,9 2,2 13,7	7,1 3,4 12,8

Os parâmetros de precisão são especialmente importantes neste estudo considerando que o objetivo no desenvolvimento do OPS foi melhorá-los. Por esta razão, testes de precisão intra-dia e inter-dia foram realizados com soluções padrão analíticas em três concentrações diferentes, aplicando o método proposto com e sem a calibração OPS.

Conforme apresentado na Figura 18, os testes intra-dia e inter-dia mostraram que a correção OPS resultou em significativa melhora na precisão. Para o teste intra-dia sem a correção, os valores de RSD% variaram de 5,0% a 17,1%, enquanto o uso da

correção por OPS levou a valores correspondentes de 0,7 a 5,3%, apontando uma melhora de 32,5% na precisão.

Figura 18: Gráfico de barras comparando o RSD% para A) testes de precisão intra-dia realizados em três níveis de fortificação para cloreto, nitrato e sulfato com e sem correção OPS, e B) precisão inter-dia nas mesmas condições.



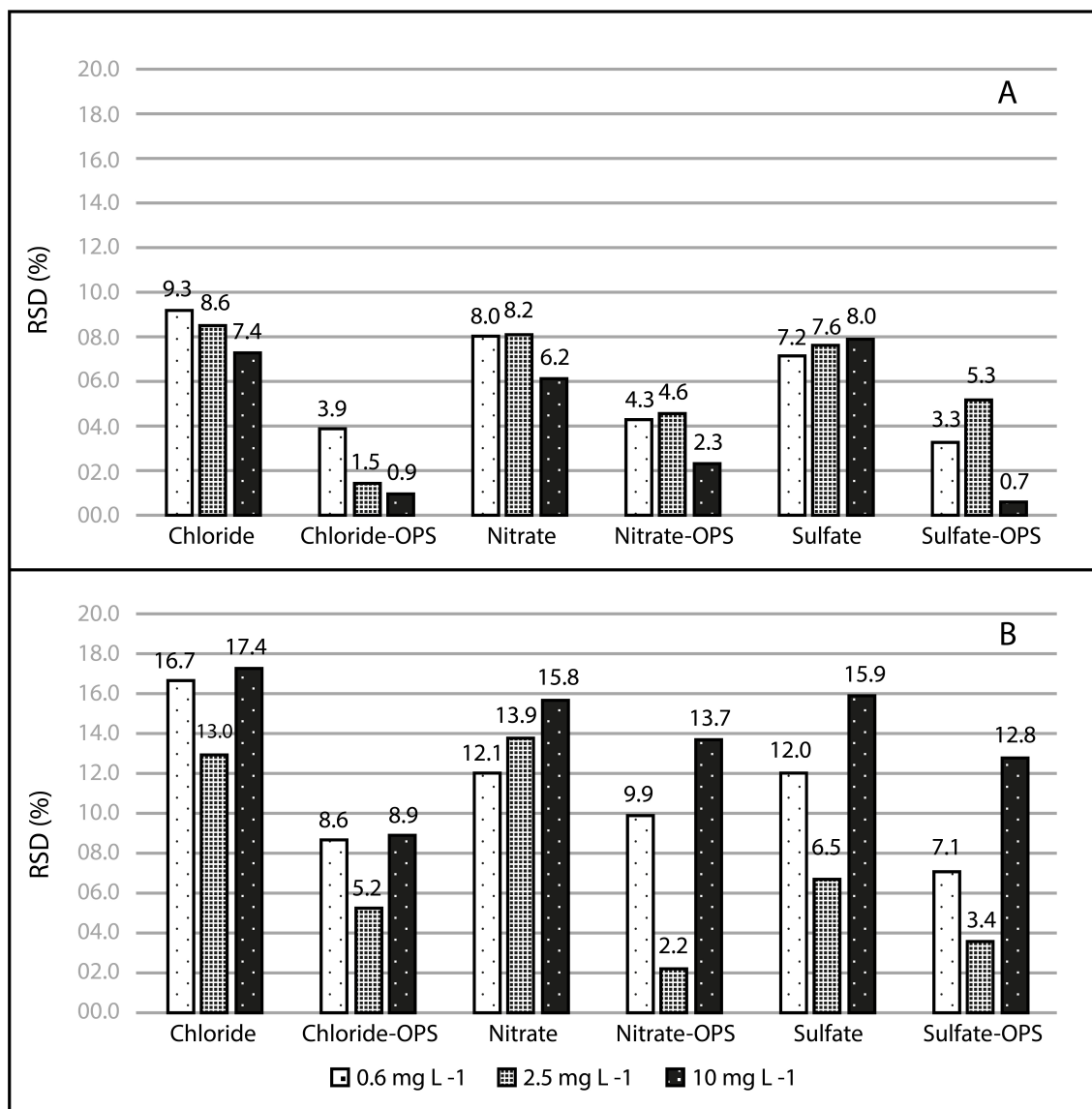
Com relação à precisão inter-dia, embora o percentual de melhora tenha sido ligeiramente menor (24,7%), a diferença nos valores foi mais proeminente. Enquanto os valores de RSD% sem a correção ficaram dentro do intervalo de 15,9% a 46,3%, o uso

do OPS possibilitou a diminuição para 2,2% a 12,8%, sendo este último melhor do que os valores para a precisão intra-dia sem correção OPS.

Com relação aos outros parâmetros de precisão, bons resultados foram observados tanto para a precisão instrumental (4,1% a 6,6%) quanto para a variação no tempo de migração dos analitos (3,3% a 3,7%).

Outra prática comum para minimizar erros no CE é a divisão matemática da área do pico analítico por seu tempo de migração. Este é um procedimento coerente pois a velocidade com a qual o analito atravessa a janela de detecção, que pode ser considerada uma das principais fontes de erros na eletroforese capilar, causa variação no tempo de migração. Por esse motivo, o mesmo procedimento comparativo de precisão intra-dia e inter-dia adotado entre os testes de recuperação com e sem OPS foi utilizado para verificar se a correção pelo OPS é de fato mais significativa do que a divisão pelo tempo de migração, conforme mostrado na Figura 19.

Figura 19: Gráfico de barras comparando o RSD% para A) testes de precisão intra-dia realizados em três níveis de fortificação para cloreto, nitrato e sulfato com correção do tempo de migração e correção OPS, e B) precisão inter-dia nas mesmas condições.



Conforme mencionado anteriormente, enquanto o OPS teria o potencial de corrigir todas as fontes de erro apresentadas na Equação 13 (novamente, com exceção do erro de injeção), a correção do tempo de migração estaria apenas corrigindo o efeito de difusão longitudinal. A partir desse teste comparativo, constatou-se que a correção pelo OPS foi cerca de 38,2% melhor do que a correção pelo tempo de migração na precisão intra-dia e 58,3% melhor na precisão inter-dia, corroborando com o argumento apresentado anteriormente.

Na sequência, as amostras de água de chuva ($n = 82$) foram analisadas quanto à concentração de cloreto, nitrato e sulfato tanto pela metodologia desenvolvida neste estudo quanto pelo método APHA 4140 B e os resultados foram comparados. Os dados foram tratados por meio do teste- t estatístico, com nível de confiança de 95% (" $n - 2$ " graus de liberdade) e estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados do teste- t estatístico utilizado para comparar os resultados obtidos na determinação de ânions em amostras de água de chuva ($n = 82$) pelo método APHA 4140 B e o procedimento desenvolvido neste estudo.

	t calculado	t crítico
Cloreto	0,980	
Nitrato	0,751	1,9901
Sulfato	0,849	

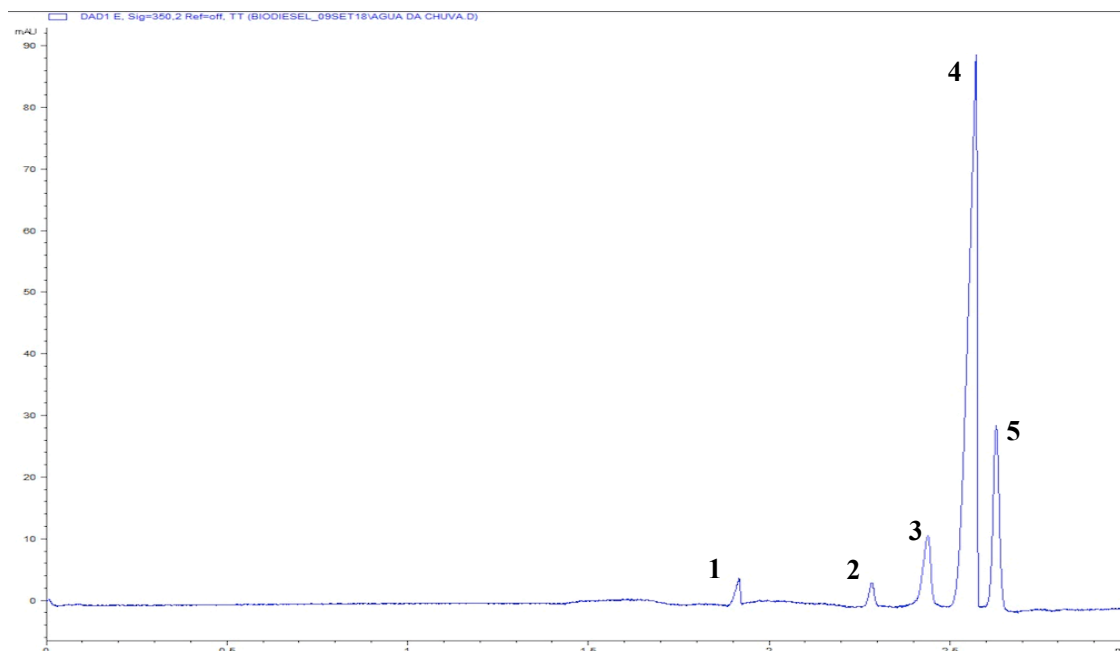
Os resultados indicaram uma boa exatidão do método, uma vez que os valores de t calculados (0,980, 0,751 e 0,849 para Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} respectivamente) estavam abaixo do t crítico (1.9901) para todos os três analitos.

5.3 Determinação de cátions inorgânicos por CZE

A análise é executada através da injeção da amostra por ambas as extremidades do capilar; com a aplicação de uma tensão de +30 kV no *vial* localizado na extremidade mais distante do detector, os cátions percorrerão o caminho mais distante até serem detectados em modo indireto, enquanto os ânions devem migrar por uma distância de 8,5 cm em sentido contra-eletrosmótico – onde os cátions serão detectados indiretamente (SAKO et al., 2018).

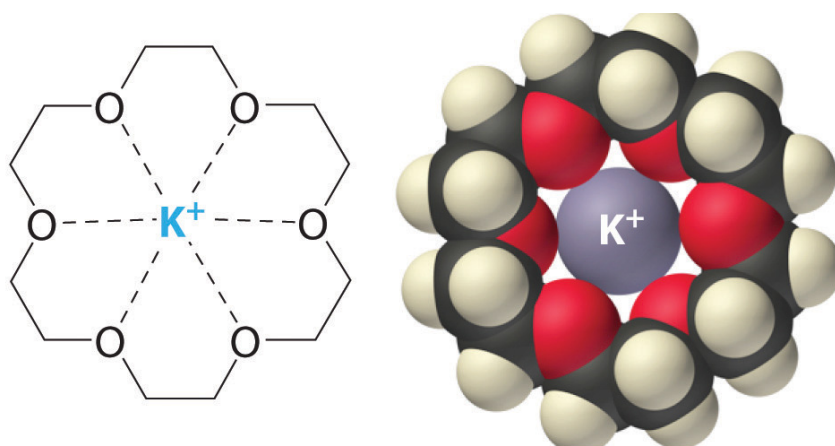
Com a redução das etapas de injeção para apenas uma – no lado mais distante da janela de detecção – e mantendo as demais condições eletroforéticas foi possível realizar a identificação dos cátions NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em amostras de água da chuva. O eletroferograma de uma amostra é apresentado na Figura 20, onde os picos da amônia, do potássio, do cálcio, do sódio e do magnésio, respectivamente, podem ser identificados em ordem de migração crescente.

Figura 20: Eletroferograma de uma amostra de água da chuva corrida em capilar de sílica fundida de 52 cm comp. x 75 μm d.i., tensão +30 kV, injeção 100 mbar por 10 s, detecção indireta em 350 nm; em ordem de eluição, 1- NH_4^+ , 2- K^+ , 3- Ca^{2+} , 4- Na^+ e 5- Mg^{2+} .



O imidazol é um bom co-íon para a determinação indireta de cátions inorgânicos porque tem uma alta mobilidade iônica. No entanto, a mobilidade iônica do K^+ é $76,0e^{-9} m^2V^{-1}s^{-1}$, enquanto para imidazol protonado é igual a $52 e^{-9} m^2V^{-1}s^{-1}$ (dados do Peakmaster). Para alcançar alta eficiência na obtenção de picos, a mobilidade efetiva de um analito e seu co-íon deve ser semelhante (SIEGEL; SAUKKO, 2012). Portanto, para aumentar a eficiência do pico de K^+ , o éter 18-coroa-6 foi adicionado ao BGE. Sabe-se que o 18-coroa-6 e o íon K^+ formam um complexo de equilíbrio pela interação do íon metálico com os seis átomos de oxigênio da coroa (BOYCE, 1999; FRANCOIS; MORIN; DREUX, 1995), conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Esquema representativo da complexação do potássio pelo éter 18-coroa-6.

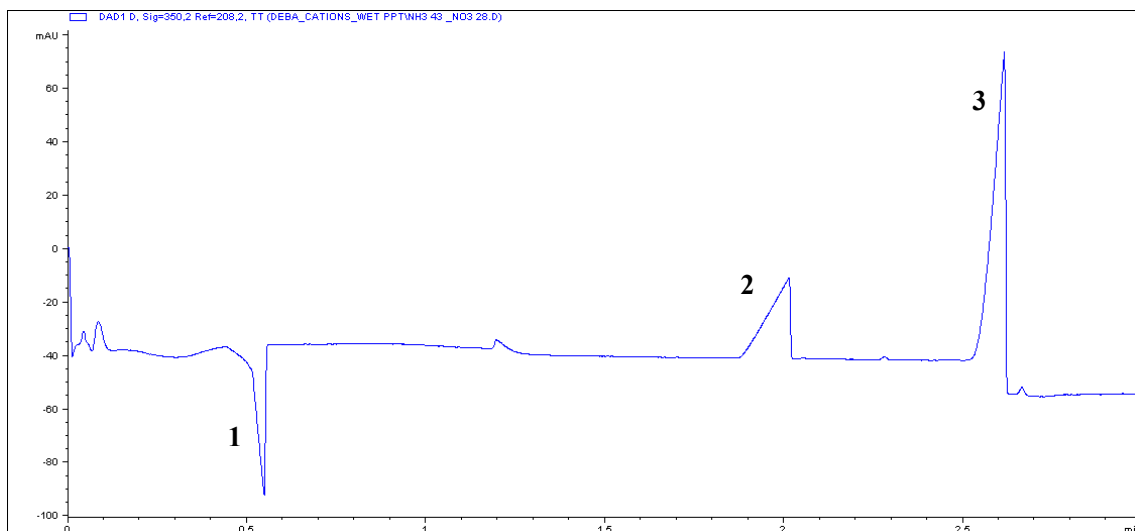


É interessante mencionar que amônia e potássio possuem mobilidade efetiva idêntica nas condições adotadas ($67,7e^{-9} m^2V^{-1}s^{-1}$) e, normalmente, constata-se co-migração dos cátions. O que viabiliza a separação dos dois analitos é justamente a presença 18-coroa-6 no BGE, já que o então formado complexo tem sua mobilidade efetiva reduzida dado o aumento do tamanho. Adicionalmente, o tradicional formato triangular do pico do potássio é substituído por um pico com maior simetria devido à redução da EMD (BOYCE, 1999), melhorando a relação sinal-ruído e, consequentemente, levando a menores limites de quantificação e detecção.

Esta aplicação também possibilitou a identificação multiparamétrica de ânions e cátions pela injeção nas duas extremidades do capilar (SAKO et al., 2018). Pela injeção de uma solução padrão mista em ambas extremidades, e mantendo constantes

as demais condições da análise, foi possível promover a separação e identificação de NO_3^- e NH_4^+ , conforme apresentado abaixo (Figura 22).

Figura 22: Eletroferograma de uma amostra de água da chuva corrida em capilar de sílica fundida de 52 cm comp. x 75 μm d.i., tensão +30 kV, injeção 100 mbar por 10 s, detecção direta em 210 nm e indireta em 350 nm; em ordem de eluição, 1- NO_3^- (~0,5 min), 2- NH_4^+ (~2 min) e Na^+ (~2,6 min).



No eletroferograma é possível observar o pico referente ao nitrato migrando logo após a marca de 30 segundos enquanto a amônia é identificada pouco antes de a corrida atingir duração de 2 minutos. O pico anterior aos 2,5 minutos é referente a sódio contaminante no sistema analítico, evidenciando a necessidade de cuidado adicional ao utilizar o método por injeção dupla na identificação simultânea de nitrato e cátions metálicos. Apesar de mais testes não terem sido realizados, há fundamentos para crer que as condições apresentadas possibilitem uma eventual separação entre NO_2^- e NO_3^- , já que nas mesmas condições eletroforéticas os dois ânions possuem mobilidades efetivas próximas, mas diferentes ($-60,5 \text{e}^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ e $-65,4 \text{e}^{-9} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente).

A abordagem por injeção única no *inlet*, contudo, foi utilizada para construção de curvas de calibração e quantificação de amônia nas amostras de água da chuva. A Figura 23 apresenta um eletroferograma de um padrão de amônio em solução aquosa, tal qual o procedimento realizado na construção das curvas de calibração, cuja figura de méritos é apresentada adiante (Tabela 7).

Figura 23: Eletroferograma de uma amostra de água da chuva corrida em capilar de sílica fundida de 52 cm comp. x 75 µm d.i., tensão +30 kV, injeção 100 mbar por 10 s, detecção indireta em 350 nm.

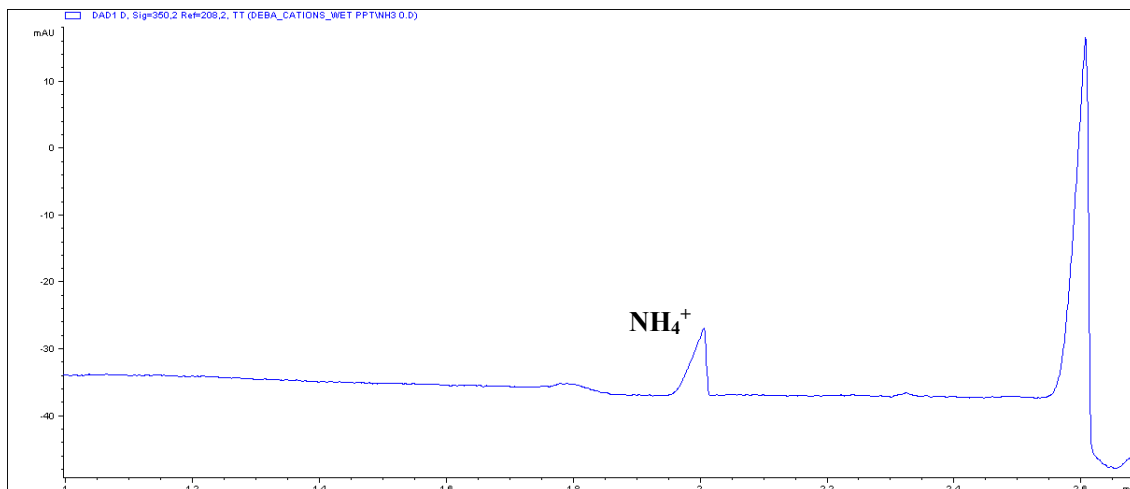


Tabela 7: Parâmetros de mérito para a determinação de amônia por CZE

Figura de Mérito	Amônia
Faixa de calibração (mg L ⁻¹)	0,15 – 1,5
Equação linear	$y = 4,5548x + 0,1784$
Correlação (R)	0,9997
Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,012
Limite de quantificação (mg L ⁻¹)	0,039
	Fortificação (mg/L)
	0,1 0,5 1,0 1,5
Recuperação (%)	101,3 101,9 104,9 98,9

Um total de 45 amostras de água da chuva foi quantificado quando ao seu teor de amônia pelo método apresentado e teve seus resultados tabelados no Apêndice 1. Apesar de uma validação mais completa não ter sido empregada neste método, bons resultados foram obtidos nos parâmetros avaliados. A faixa de calibração adotada foi capaz de compreender a maioria das amostras sem a necessidade de diluição prévia fazendo uso de uma regressão linear com boa correlação entre os pontos. Os limites de

quantificação e detecção também se mostraram coerentes com o resultado médio obtido pela quantificação das amostras, igual a 0,4337 com um desvio padrão de 0,7902.

5.4 *Análise elementar de metais em água da chuva por FAAS e ICP-MS*

Todas as amostras de água da chuva foram avaliadas quanto a presença de metais, tanto em níveis majoritários quanto minoritários. Depois de uma sondagem das espécies químicas metálicas presentes e quantificação dos metais em nível traço por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), as amostras foram encaminhadas para a instrumentação de espectrometria de chama para quantificação das espécies metálicas mais abundantes.

Dessa maneira, os elementos Na, K, Ca, Mn e Si foram quantificados em todas as amostras conforme os parâmetros apresentados na Tabela 8. Os resultados destas medições podem ser encontrados no Apêndice 1.

Tabela 8: Parâmetros de mérito para análise por FAAS de Na, K, Ca, Mn e Si.

	LOD (mg L⁻¹)	LOQ (mg L⁻¹)	R	Faixa de trabalho (mg L⁻¹)
Na	0,0024	0,0072	0,9993	0,025 – 0,90
K	0,0018	0,0054	0,9991	0,025 – 0,90
Ca	0,0264	0,0792	0,9986	0,025 – 0,90
Mn	0,0019	0,0057	0,9996	0,025 – 0,90
Si	0,3268	0,9804	0,9979	10 – 100

Na análise química dos metais minoritários, realizada em triplicata por ICP-MS devido a maior sensibilidade frente a espectrometria de chama, os elementos Ni, Co, Mg, Ba, Al, Cu, Zn, Pb V, Ti, Cd, Fe e Cr foram analisados e os resultados estão apresentados no Apêndice 1. Os limites de detecção e quantificação são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: LOD e LOQ das curvas analíticas das análises de metais minoritários por ICP-MS.

	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ni	0,21	0,63
Co	0,003	0,009
Mg	0,08	0,24
Ba	0,56	1,68
Al	0,13	0,39
Cu	0,05	0,15
Zn	0,26	0,78
Hg	0,24	0,72
Pb	0,01	0,03
V	0,3	0,9
Ti	0,03	0,09
Cd	0,003	0,009
Fe	0,1	0,3
Cr	0,1	0,3

Enquanto em nenhuma das amostras foi detectada presença de vanádio em concentração superior a 0,3 ppb, houve apenas um evento de cromo, a 0,718 ppb. No caso do níquel 5 das amostras analisadas o detectaram, com valores de mínimo e máximo iguais a 1,832 ppb e 11,516 ppb. Com um valor médio parecido com o do níquel (~ 4,5 ppb), bário foi detectado em 19 eventos de chuva. As medições também indicaram valores de cobalto tão baixos quanto 0,004 ppb e tão altos quanto 3 ppm, com um valor médio de aproximadamente 0,5 ppb. Assim como o cobalto, em todas os eventos de chuva foi constada a deposição úmida de magnésio, alumínio, zinco e titânio, apresentados em ordem crescente de abundância média. Com um valor médio de 0,131 ppb, mercúrio também foi detectado em 100% das chuvas coletadas. Por fim, a presença de cobre foi constada em 88% das amostras; assim como 90% para o chumbo, 93% para o cádmio e 81% no caso do ferro.

5.5 *Análise exploratória dos parâmetros analisados na precipitação*

Devido ao baixo volume de amostra algumas medições não foram possíveis. Além disso, em alguns casos em que o volume de amostra foi suficiente as concentrações ainda assim se mostraram abaixo dos limites de detecção. Como o valor igual a zero impossibilita algumas das funções utilizadas no tratamento estatístico, para estes casos foi considerada a metade do limite de detecção.

Todas as amostras de água da chuva tiveram seu pH determinado (os valores individuais por amostra podem ser visualizados no Apêndice 1). A Tabela 10 apresenta os valores de mediana, intervalo de confiança (CI = 95%) da mediana e os valores de mínimo e máximo do conjunto amostral.

Tabela 10: Mediana, CI e valores de mínimo e máximo de pH e volumes de precipitação das amostras da Trindade e Lagoa do Peri, Florianópolis/SC.

Parâmetros	Lagoa do Peri		Trindade	
	pH	Volume (mm)	pH	Volume (mm)
Mediana	5,44	17,5	5,53	18,3
IC	5,18	12,8	5,32	12,4
	5,69	22,1	5,73	24,1
Mínimo	4,95	4,2	4,28	4,1
Máximo	7,15	43,3	6,93	70,4

Comparando-se os valores de pH apresentados para as amostras de água da chuva coletadas em dois pontos da cidade de Florianópolis/SC é possível observar uma semelhança considerável entre as duas localidades. Com medidas de pH entre 4,95 – 7,15 e 4,28 – 6,93 é possível observar uma leve predominância de chuvas ácidas em ambos os bairros.

A partir dos resultados obtidos através análise gravimétrica de PM₁₀ do ar ambiente amostrado do Campus Trindade da UFSC (apresentados no Apêndice 1), conduzidas pelo LCQAr, foi feita a correlação entre os valores de material particulado e pH nas respectivas amostras de água da chuva. Foi diagnosticada existência de correlação significativa entre as concentrações de PM₁₀ e o número de dias secos, com os dois

umentando proporcionalmente (SANTOS, 2018). As informações obtidas sugerem que a constituição química do material particulado corrobora para o aumento do pH das chuvas, indicando que o PM₁₀ coletado na Trindade apresente caráter básico. Dado que o ponto amostral é localizado em local com intenso fluxo de automóveis leves e pesados, suspeita-se de grande participação da ressuspensão do solo e presença de NH₃ atmosférica oriunda das emissões veiculares. Além de reagir com ânions ácidos para a formação de material particulado fino solúvel em meio aquoso, como sulfatos, a amônia pode também atuar desprotonando uma molécula de água para liberação de um cátion amônio e um radical hidroxila.

Cloreto e sódio foram os íons majoritários encontrados, com concentrações médias iguais a 7,59 mg L⁻¹ e 4,74 mg L⁻¹, respectivamente. Considerando as massas molares iguais a 35,45 g mol⁻¹ para Cl⁻ e 22,99 g mol⁻¹ para o Na⁺, obtém-se os valores iguais a 0,214 mmol de cloreto e 0,206 mmol de sódio. O balanço entre estes íons – mol Na⁺ / mol Cl⁻ = 0,95 – mostrou que o sal marinho do aerossol salino provavelmente contribuiu para os valores elevados destes elementos nas precipitações de Florianópolis. A Tabela 11 traz um comparativo de valores de deposição úmida obtidos neste trabalho com algumas regiões geográficas distintas, como uma cidade com chuva acidificada europeia, uma megacidade chinesa, uma área rural chinesa afastada, um litoral francês, uma cidade empoeirada indiana, uma região continental brasileira do estado de São Paulo e uma ilha do Rio Janeiro – nesta comparação não foram levados em consideração fatores meteorológicos como ventos e sazonalidade.

Tabela 11: Composição típica de precipitações de regiões acidificadas (Europa), megacidade chinesa, área rural chinesa, área litorânea, região empoeirada, cidade continental brasileira de Ibiúna/SP e uma ilha brasileira (Ilha Grande/RJ) (HOINASKI et al., 2014) em comparação com alguns valores obtidos neste trabalho.

Parâmetro ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ácida	Mega	Rural	Poeira	Ibiúna	Ilha Grande	Florianópolis (este trabalho)
Na ⁺	15	25	11	13	38	142	206
K ⁺	3	18	9	2	8	7	14
Ca ²⁺	12	304	78	20	57	5	25
Mg ²⁺	5	20	2	5	5	20	19
Cl ⁻	15	104	14	15	21	178	214
SO ₄ ²⁻	70	158	76	20	31	17	20
NO ₃ ⁻	30	109	17	10	22	12	14
pH	4,3	5.1	5.7	6.2	6,2	5.2	5,7

Os valores de Cl^- e Na^+ encontrados neste trabalho, ainda que acima do local comparado, apresentaram semelhança com aqueles da Ilha Grande. Já os valores de K^+ e Mg^{2+} ficaram mais próximos daqueles encontrados na megacidade. Ainda que o K^+ tenha tido maior similaridade com a zona urbana altamente populosa, a segunda do ranque foi a área rural chinesa, que também apresentou proximidade no valor de NO_3^- e sofre menor influência das plumas industriais – fonte do precursor NO_x . Os valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , por sua vez, ficaram mais próximos aos encontrados na cidade indiana, que possui alta influência da ressuspensão do solo.

Com relação à cidade de Ibiúna – localizada há aproximadamente 70 km de distância do oceano e à 450 km de Florianópolis – diferenças claras podem ser observadas, como a maior concentração de Ca^{2+} e pH na cidade continental.

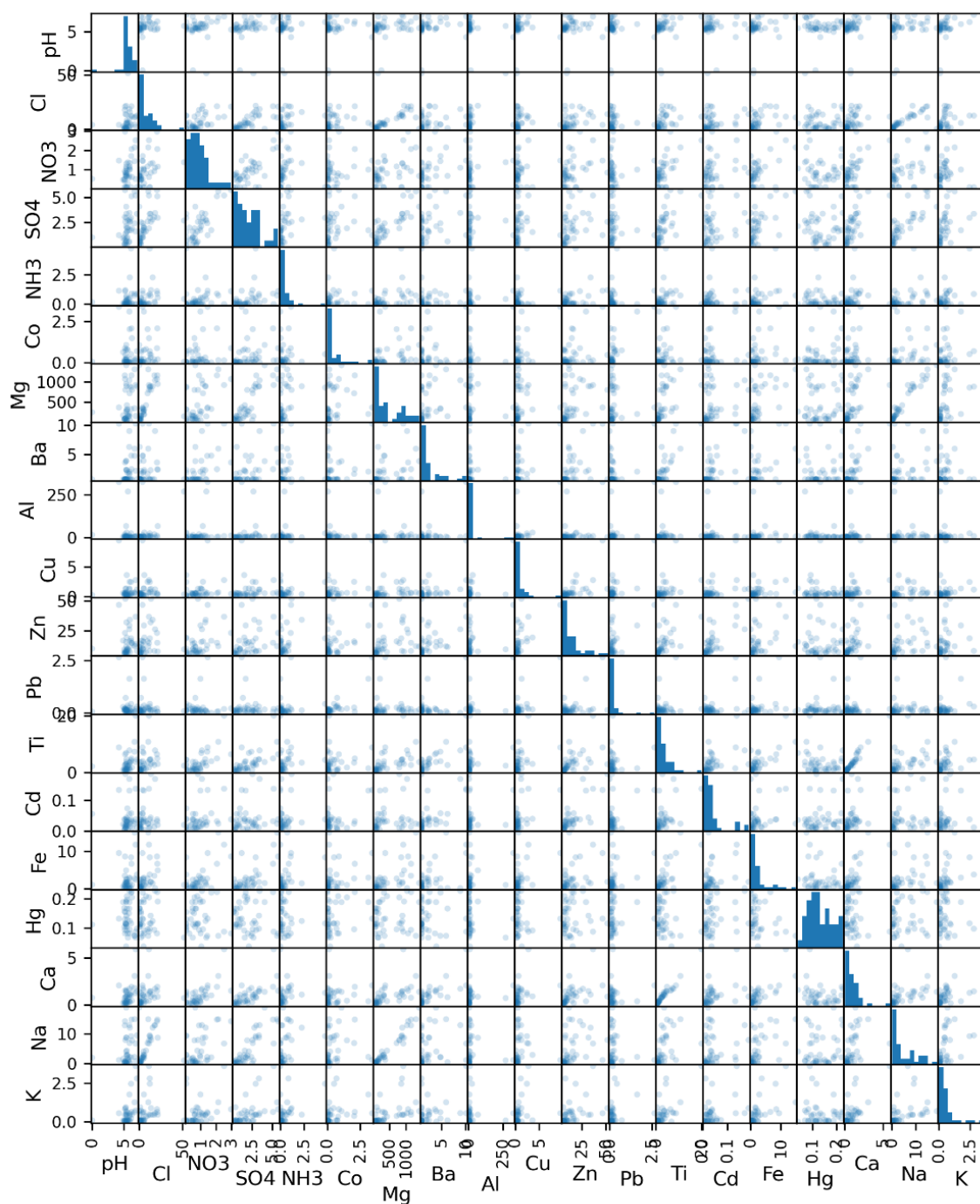
Tendências mais parecidas com as de Florianópolis foram encontradas em Ilha Grande; apesar de separadas por 700 km, as duas ilhas possuem condições ecológicas e geográficas semelhantes. Em ambos os lugares a lavagem atmosférica dos aerossóis marinhos foi a principal fonte de íons Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} e, possivelmente, NO_3^- e SO_4^{2-} .

Dentre os oligoelementos analisados as quantidades mais altas ficaram entre Al ($0,805 \mu\text{mol L}^{-1}$) e Zn ($0,223 \mu\text{mol L}^{-1}$), seguidos de Ti ($0,072 \mu\text{mol L}^{-1}$), Fe ($0,057 \mu\text{mol L}^{-1}$), Ba ($0,017 \mu\text{mol L}^{-1}$), Cu ($0,015 \mu\text{mol L}^{-1}$), Ni ($0,014 \mu\text{mol L}^{-1}$), Co ($0,008 \mu\text{mol L}^{-1}$), Pb ($0,0013 \mu\text{mol L}^{-1}$), Hg ($0,0007 \mu\text{mol L}^{-1}$) e Cd ($0,0004 \mu\text{mol L}^{-1}$). Destes elementos, Pb, Ni, Cd e Hg são tóxicos mesmo em nível traço (LIU et al., 2012; ZHANG et al., 2021).

5.5.1 *Correlações dos parâmetros analisados em precipitação*

As relações entre os parâmetros medidos e as concentrações de elementos (pH, íons e traços de metais – Apêndice 1) foram examinadas por meio de uma análise de correlação paramétrica. As variáveis com muitos valores abaixo do LOD do método foram removidas da análise. Já para as variáveis com apenas algumas medições abaixo, a metade do LOD foi considerada nos cálculos. A Figura 24 apresenta estas correlações em uma matriz de dispersão de forma visual, onde cada quadrado remete ao primeiro quadrante cartesiano do parâmetro X pelo parâmetro Y.

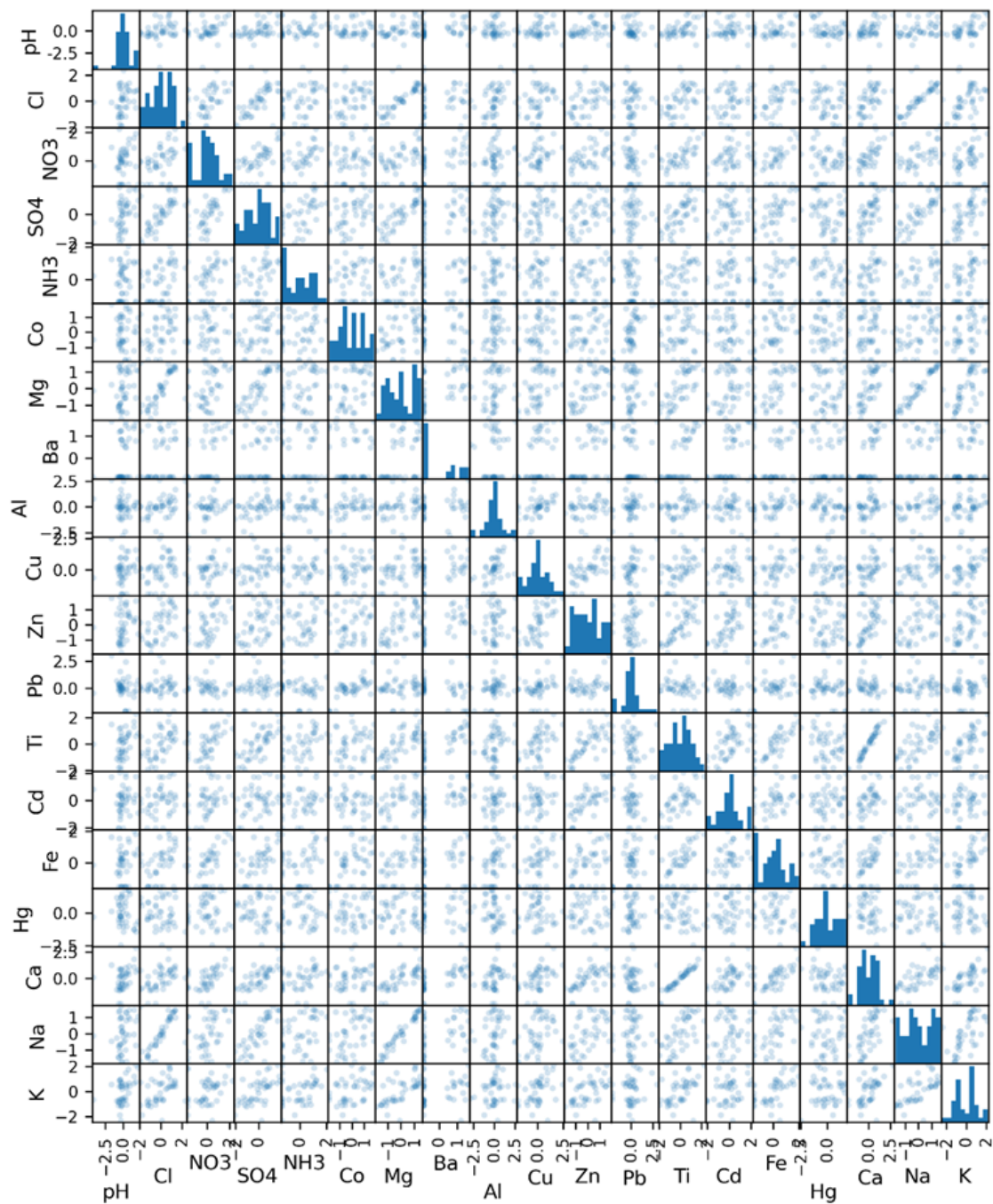
Figura 24:Matriz de Dispersão correlacionando parâmetros relevantes nas amostras analisadas.



Na diagonal encontra-se o *plot* de dado parâmetro por ele mesmo, onde (aparentemente) visualiza-se um perfil dos dados com distribuição *Log-normal*. Para os demais pares de variáveis, alguns deles estão visivelmente correlacionados, como Na-Cl, Na-Mg e Ca-Ti.

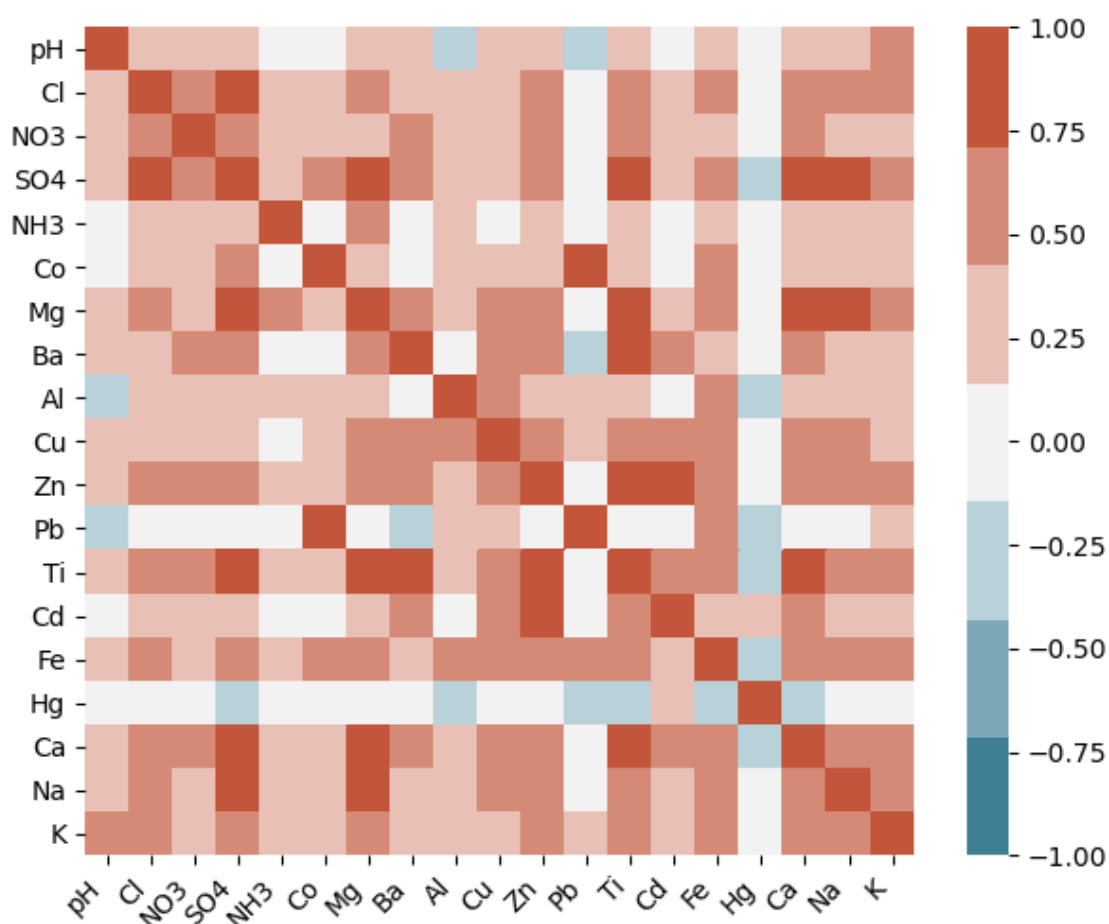
Para facilitar a análise visual os mesmos dados foram tratados por uma transformação Box-Cox. A interpretação gráfica também foi utilizada para verificar as relações significativas (Figura 25).

Figura 25: Matriz de Dispersão com transformação Box-Cox.



Após a aplicação da transformação, as correlações entre Na-Cl, Na-Mg e Ca-Ti ficaram ainda mais evidentes e novos pares de parâmetros passaram a indicar correlacionamento dos dados, como K-Na, K-Mg, K-pH, Na-pH, Ca-pH, Mg-Cl, Mg-SO₄, Ti-Zn, Fe-Ti. Ressalta-se, contudo, que esta avaliação tem por limitação a não consideração da bimodalidade dos dados, influência da época do ano e diferentes fontes emissoras. A Figura 26 apresenta a Matriz de Pearson para análise numérica das correlações encontradas.

Figura 26: Matriz de Correlação de Pearson dos parâmetros relevantes.



Pela Matriz de Pearson mais uma vez é possível constatar as correlações anteriormente apontadas. Algumas delas puderam ficar ainda mais claras, como os pareamentos Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻, provavelmente provenientes do aerossol marinho. Uma correlação válida também foi encontrada entre NO₃⁻ e SO₄²⁻ (> 0,5), mostrando que ambos são provavelmente emitidos de uma fonte comum, como

combustíveis fósseis, processos industriais ou combustão de biomassa, sugerindo que o aerossol marinho não seja a única fonte de sulfatos em Florianópolis.

Em adição, esta análise permitiu também a visualização de algumas correlações negativas – ou inversamente proporcionais – entre oligoelementos, como Al-pH, Pb-pH, Pb-Ba, Hg-NH₃, Hg-Al, Hg-Pb, Hg-Cd, Hg-Fe e Hg-Ca.

5.5.2 *Análise de Componentes Principais (PCA) das deposições úmidas*

Um total de 24 espécies químicas foi avaliado neste trabalho. No entanto, este número foi reduzido para 19 (pH, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₃, Co, Mg, Ba, Al, Cu, Zn, Pb, Ti, Cd, Fe, Hg, Ca, Na e K), sendo que os demais parâmetros foram desconsiderados devido à grande quantidade de valores abaixo do LOD. A PCA foi aplicada ao banco de dados e 5 componentes foram extraídas (Tabela 12), respondendo por 85,6% da variância total. Na Tabela 13 são apresentados os autovetores de cada componente.

Tabela 12: Componentes principais extraídas responsáveis por um total de 85,6% da variância total.

Componente principal	Variância
PC0	0.40725
PC1	0.21834
PC2	0.10123
PC3	0.07516
PC4	0.05368

Tabela 13: Autovetores dos parâmetros analisados em cada componente principal.

	PC0	PC1	PC2	PC3	PC4
pH	0.467117	-0.8294	0.148987	-0.12591	0.125206
Cl ⁻	0.341674	0.161143	-0.16568	-0.04363	-0.17834
NO ₃	0.098811	0.042954	-0.06873	0.036268	0.086446
SO ₄ ²⁻	0.226702	0.050931	-0.03615	-0.00488	-0.06754
NH ₃	0.218767	0.172749	-0.502	-0.63873	0.310003
Co	0.21538	0.268389	0.638611	-0.31704	-0.19099
Mg	0.360226	0.156074	-0.12358	0.113128	-0.28542
Ba	0.060104	-0.00982	-0.03626	0.152241	0.053527
Al	0.114669	0.265215	0.112501	-0.07211	0.559889
Cu	0.159005	0.100911	0.130107	0.300398	0.287973
Zn	0.022379	0.011966	-0.00615	0.030402	0.013649
Pb	0.025928	0.132814	0.384459	-0.07819	0.099467
Ti	0.164252	0.030675	-0.08067	0.197214	0.10853
Cd	0.108416	0.080328	-0.14286	0.461857	0.196451
Fe	0.248505	0.144203	0.210415	0.10984	0.252142
Hg	-0.00258	0.002403	-0.01028	0.004035	-0.02947
Ca	0.18932	0.023466	-0.06884	0.249171	0.100889
Na	0.366789	0.168255	-0.11478	0.086572	-0.43701
K	0.256526	-0.00216	0.035525	0.009881	0.033483

Como pode ser visto, o primeiro fator (PC0) compreendeu mais de 40% da variância e teve *scores* altos (34 – 46%) para pH, Cl⁻, Mg²⁺ e Na⁺, sugerindo uma componente com origem marinha. Este estudo, que havia mostrado os íons Cl⁻ e Na⁺ em proporção próxima a 1 constata com a PCA uma alta frequência destes parâmetros para uma componente, o que pode ser um forte indicador de aerossóis marinhos (HOINASKI et al., 2014; MIHAJLIDI-ZELIĆ et al., 2006; MÖLLER, 2002; WANG et al., 2008). No entanto, este primeiro fator também possui *loadings* expressivos (19 – 26%) de K⁺, Ca²⁺ e Fe, abrindo a possibilidade para influência de ressuspensão do solo.

Íons SO₄²⁻ (*score* de 23% junto ao primeiro fator) são formados na atmosfera por processos de conversão de partículas de gás provenientes da reação do ácido sulfúrico com espécies alcalinas como amônia, sal marinho ou poeira. Em outras palavras, além dos processos de combustão, os sulfatos também podem ser originários de fontes naturais, como aerossol marinho e PM ressuspensão, como pode ser verificado no PCA e também

pela correlação entre os elementos (HOINASKI et al., 2014; MIHAJLIDI-ZELIĆ et al., 2006).

Apesar de meramente especulativo, não pode ser descartada a possibilidade de contribuição por emissões veiculares devido à contribuição do autovetor da NH₃ (*score* de 22% em PC0). Esta interpretação é coerente com os locais de amostragem que possuem estas características de influência do aerossol marinho, alto tráfego de veículos (no PC da UFSC em 37 das amostras – por se tratar de coletas durante o período letivo) e vias não pavimentadas com alta contribuição para ressuspensão do solo por atividade dos ventos (PC da Lagoa do Peri).

A componente 2, responsável por explicar 21,8% da variância total no conjunto de dados, teve *loadings* significativos para os amônia e metais – principalmente Al e Co – sugerindo uma componente de emissão veicular. As componentes 3, 4 e 5 contribuem com 10%, 7% e 5% da variância total, respectivamente. Nestes casos, seria necessário um estudo comparativo mais elaborado para agregar confiabilidade à especulação destas componentes. Uma possível ferramenta para esta análise de dados seria o SPECIATE 5.1 da US EPA, que consiste em um repositório de perfis de especiação de contaminantes atmosféricos e fontes de poluição do ar.

5. CONCLUSÕES

Com o auxílio das técnicas de CZE, FAAS e ICP-MS, um total de 25 parâmetros foi analisado no estudo das deposições úmidas em amostras de 87 eventos de precipitação ocorridos na cidade de Florianópolis/SC, dentre eles pH, PM₁₀, ânions e cátions inorgânicos. Os valores resultantes foram então utilizados em uma análise explanatória dos dados incluindo um estudo de correlacionamento dos dados e análise de componentes principais básica. Através destas foi possível estabelecer a influência do aerossol marinho e da ressuspensão do solo além de especular a contribuição das emissões veiculares sobre a qualidade do ar.

Um novo método de alto rendimento aplicando a nova estratégia de padronização por plugue externo (OPS) foi desenvolvido com sucesso para a determinação de cloreto, nitrato e sulfato em amostras de água da chuva. Usando um BGE simples e etapas de injeção adicionais no procedimento OPS, o método apresentou parâmetros de precisão muito satisfatórios e bons resultados para os outros testes de validação. O foco principal da padronização interna está na melhora da precisão do método e o OPS alcançou este objetivo com excelentes resultados, aumentando significativamente a precisão intra-dia e inter-dia (em 32,5% e 24,7%, respectivamente). O OPS também se mostrou melhor que a correção do tempo de migração em 38,2% e 58,3% nos mesmos parâmetros, respectivamente. Em comparação com o método APHA padrão para a determinação de ânions inorgânicos por eletroforese capilar, a estratégia recém apresentada fornece uma abordagem de alto rendimento para estudar a deposição úmida de cloreto, nitrato e sulfato. O método APHA tem um tempo de execução de 5 min sem usar padronização interna, enquanto com a nova técnica todos os três analitos podem ser separados em menos de 1 minuto. Em contrapartida, o método normalizado possibilita a quantificação de analitos não abrangidos por este estudo. As vantagens também são claras em termos de custo e meio ambiente, pois o tempo de execução da nova técnica é 5 vezes mais rápido e faz uso de um BGE muito simples.

A eletroforese capilar também foi utilizada na determinação de amônia atmosférica nas precipitações. O método foi capaz de quantificar o contaminante em menos de 2 minutos com boas figuras de mérito além de possibilitar a identificação com potencial quantificação dos cátions Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em menos de 3 minutos. Este método também permitiu, através de uma injeção adicional, a identificação simultânea de NO₃⁻ na mesma corrida eletroforética.

6. REFERÊNCIAS

- AIKAWA, M. et al. The contribution of site to washout and rainout: Precipitation chemistry based on sample analysis from 0.5 mm precipitation increments and numerical simulation. **Atmospheric Environment**, v. 95, p. 165–174, 1 out. 2014.
- AKKOYUNLU, B.; TAYANÇ, M. Analyses of Wet and Bulk Deposition in Four Different Regions of Istanbul, Turkey. **Atmospheric Environment - ATMOS ENVIRON**, v. 37, p. 3571–3579, 1 ago. 2003.
- AL-MOMANI, I. F. et al. Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 10, p. 1131–1143, 1995.
- ALDER, L. et al. The ECHO technique - The more effective way of data evaluation in liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. **Journal of chromatography. A**, v. 1058, p. 67–79, 1 dez. 2004.
- ALI, I.; ABOUL-ENEIN, H. Y.; GUPTA, V. K. Precision in Capillary Electrophoresis. **Analytical Letters**, v. 39, n. 11, p. 2345–2357, 1 ago. 2006.
- ALTRIA, K. D. Improved Performance in Capillary Electrophoresis using Internal Standards. **LC GC Europe**, v. 15, p. 588–594, 1 jan. 2002.
- ALTRIA, K. D.; FABRE, H. Approaches to optimisation of precision in capillary electrophoresis. **Chromatographia**, v. 40, n. 5, p. 313–320, 1995.
- ALTRIA, K. D.; FILBEY, S. D. Quantitative Pharmaceutical Analysis by Capillary Electrophoresis. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 16, n. 11, p. 2281–2292, 1 ago. 1993.
- ÁLVAREZ-RIVERA, G.; CIFUENTES, A.; CASTRO PUYANA, M. Chapter 16 - Electrophoretic Technique: Capillary Zone Electrophoresis. In: SUN, D.-W. B. T.-M. T. FOR F. A. (SECOND E. (Ed.). . [s.l.] Academic Press, 2018. p. 659–685.
- ANDREAE, M. O. Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. **Science**, v. 220, n. 4602, p. 1148–1151, 10 jun. 1983.
- ANVISA. **RESOLUÇÃO RDC No 134 DE 13 DE JULHO DE 2001**. [s.l.] D.O.U. de 16/07/01, 2001.
- ANVISA. **RESOLUÇÃO-RE Nº 899, DE 29 DE MAIO DE 2003**. [s.l.: s.n.].
- APHA; AWWA; WEF. 4140 INORGANIC ANIONS BY CAPILLARY ION ELECTROPHORESIS. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. [s.l.] American Public Health Association, 2018a.
- APHA; AWWA; WEF. 4500-NH3 NITROGEN (AMMONIA). In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. [s.l.] American Public Health Association, 2018b.
- APHA; AWWA; WEF. 3010 INTRODUCTION. In: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. [s.l.] American Public Health Association, 2018c.
- ATTAR, A. Global environment: water, air and geochemical cycles. **International Journal of Environmental Studies**, v. 70, n. 1, p. 155–156, 1 fev. 2013.
- BALTENSPERGER, U.; HERTZ, J. Determination of anions and cations in atmospheric aerosols by single column ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 324, n. C, p. 153–161, 1985.
- BARBIER, J.; DUPREZ, D. Steam effects in three-way catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 4, n. 2, p. 105–140, 1994.
- BARRIE, L. A.; SIROIS, A. Wet and dry deposition of sulphates and nitrates in Eastern Canada: 1979-1982. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 30, n. 1–2, p. 303–310,

1986.

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. [s.l.] Editora da Unicamp, 2001.

BOLLATI, V. et al. Exposure to Metal-Rich Particulate Matter Modifies the Expression of Candidate MicroRNAs in Peripheral Blood Leukocytes. **Environmental health perspectives**, v. 118, p. 763–768, 1 jun. 2010.

BOONE, C. M. et al. Dynamically coated capillaries improve the identification power of capillary zone electrophoresis for basic drugs in toxicological analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 927, n. 1, p. 203–210, 2001.

BOUBEL, RICHARD W.; FOX, DONALD L.; STERN, ARTHUR C.; TURNER, D. B. **Fundamentals of Air Pollution**. 3a edição ed. [s.l.] Academic Press, 1994.

BOUWMAN, A. et al. A global high-resolution inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 561-587. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 11, 1 dez. 1997.

BOUYOUCOS, S. A. Determination of ammonia and methylamines in aqueous solutions by ion chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 3, p. 401–403, 1 mar. 1977.

BOYCE, M. Separation and Quantification of Simple Ions by Capillary Zone Electrophoresis. A Modern Undergraduate Instrumentation Laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 6, p. 815, 1 jun. 1999.

CAVELL, K.; GOLUNSKI, S.; MILLER, D. “Handbook of Green Chemistry - Green Catalysis”. **Platinum Metals Review**, v. 54, p. 233–238, 1 out. 2010.

CDC. **NIOSH Pocket guide to chemical hazards: ammonia**. [s.l.: s.n.].

CHEN, K.; ZHAO, J. Theoretical investigation of a potentially important formation pathway of organosulfate in atmospheric aqueous aerosols. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 6299, 2020.

CHESTER, R. The transport of material to the oceans: the river pathway. In: CHESTER, R. (Ed.). **Marine Geochemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990. p. 14–82.

CHESTER, R. et al. Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the ‘dry’ deposition mode. **Marine Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 107–126, 1993.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. **Qualidade de medições em Química Analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama** *Química Nova*, 2001.

CRAWFORD, J. et al. Receptor modelling using Positive Matrix Factorisation, back trajectories and Radon-222. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 6823–6837, 1 out. 2007.

CUADROS-RODRÍGUEZ, L. et al. Calibration in chemical measurement processes. II. A methodological approach. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 11, p. 620–636, 2001.

DE SOUZA, P. A. et al. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471–476, 2006.

DRAAIJERS, G., ERISMAN, J., LÖVBLAD, G., SPRANGER, T., VEL, E. **Quality and uncertainty aspects of forest deposition estimation using throughfall, stemflow and precipitation measurements**. [s.l.] TNO-MEP report 98/093, 1998.

DUHANYAN, N.; ROUSTAN, Y. Below-cloud scavenging by rain of atmospheric gases and particulates. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 39, p. 7201–7217, 2011.

E.K. BERNER, R. A. B. **al Environment: water, air and geochemical cycles**. 2a edição ed. [s.l.] Princeton University Press, 2012.

ELSER, M. et al. High contributions of vehicular emissions to ammonia in three European cities derived from mobile measurements. **Atmospheric Environment**, v. 175, n. September 2017, p. 210–220, 2018.

ERIKSSON, E. Composition of Atmospheric Precipitation. **Tellus**, v. 4, n. 4, p. 280–303, 1952.

ERISMAN, J. W. et al. How a century of ammonia synthesis changed the world. **Nature Geoscience**, v. 1, n. 10, p. 636–639, 2008.

FALLER, T.; ENGELHARDT, H. How to achieve higher repeatability and reproducibility in capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 853, n. 1, p. 83–94, 1999.

FENG, Y.; LI, Y.; CUI, L. Critical review of condensable particulate matter. **Fuel**, v. 224, n. February, p. 801–813, 2018.

FLUES, M. et al. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2397–2404, 1 maio 2002.

FRANCOIS, C.; MORIN, P.; DREUX, M. Effect of the concentration of 18-crown-6 added to the electrolyte upon the separation of ammonium, alkali and alkaline-earth cations by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 706, n. 1, p. 535–553, 1995.

FUKUSHI, K. et al. Determination of ammonium in river water and sewage samples by capillary zone electrophoresis with direct UV detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1106, n. 1–2, p. 61–66, 2006.

FURINESS, C. et al. Comparison of emissions of nitrogen and sulfur oxides to deposition of nitrate and sulfate in the USA by state in 1990. **Environmental Pollution**, v. 102, n. SUPPL. 1, p. 313–320, 1998.

GALVÃO, E. S. et al. Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundamentals and applications. **Chemosphere**, v. 199, p. 546–568, 2018.

GAS, B. et al. PeakMaster - A freeware simulator of capillary zone electrophoresis. **LC-GC Europe**, v. 18, p. 282–288, 1 maio 2005.

GIBSON, E. R.; HUDSON, P. K.; GRASSIAN, V. H. Physicochemical properties of nitrate aerosols: Implications for the atmosphere. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 42, p. 11785–11799, 2006.

GLASS, N. R.; GLASS, G. E.; RENNIE, P. J. Effects of acid precipitation. **Environmental Science & Technology**, v. 13, n. 11, p. 1350–1355, 1979.

GRIEND, C. E. S. DE. 6 General considerations to improve performance of CE methods. In: AHUJA, S.; JIMIDAR, M. I. B. T.-S. S. AND T. (Eds.). . **Capillary Electrophoresis Methods for Pharmaceutical Analysis**. [s.l.] Academic Press, 2008. v. 9p. 123–144.

GRUSHKA, E.; MCCORMICK, R. M.; KIRKLAND, J. J. Effect of temperature gradients on the efficiency of capillary zone electrophoresis separations. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 3, p. 241–246, 1 fev. 1989.

GUO, H.; NENES, A.; WEBER, R. J. The underappreciated role of nonvolatile cations in aerosol ammonium-sulfate molar ratios. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 23, p. 17307–17323, 2018.

HARA, H. Acid deposition chemistry in Asia, Europe, and North America. **Progress Nuclear Energy**, v. 32, p. 331–338, 1998.

HEMOND, H. F., FECHNER, E. J. **Chemical fate and transport in the environment**. 3a edição ed. [s.l.: s.n.].

HJERTÉN, S. Zone broadening in electrophoresis with special reference to high-

performance electrophoresis in capillaries: An interplay between theory and practice. **ELECTROPHORESIS**, v. 11, n. 9, p. 665–690, 1 jan. 1990.

HOINASKI, L. et al. Investigation of rainwater contamination sources in the southern part of Brazil. **Environmental Technology**, v. 35, n. 7, p. 868–881, 3 abr. 2014.

HOPKE, P. Recent developments in receptor modeling. **Journal of Chemometrics**, v. 17, p. 255–265, 24 jun. 2003.

HUANG, X.; COLEMAN, W. F.; ZARE, R. N. Analysis of factors causing peak broadening in capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 480, p. 95–110, 1989.

HUANG, Y.; MOU, S.; RIVIELLO, J. Determination of ammonium in seawater by column-switching ion chromatography. **Journal of chromatography. A**, v. 868, p. 209–216, 1 mar. 2000.

IANNIELLO, A. et al. Occurrence of gas phase ammonia in the area of Beijing (China). **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 10, 7 out. 2010.

IARC. Chromium, nickel and welding. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer**, v. 49, p. 1–648, 1990.

IARC. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer**, v. 58, p. 119–130, 1993.

IARC. Inorganic and organic lead compounds. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer**, v. 87, p. 1–471, 2006.

IARC. Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer**, v. 100, n. Arsenic, metals, fibres, and dusts, p. 407–443, 2012.

ICH. **VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES: TEXT AND METHODOLOGY Q2(R1)**. [s.l: s.n.].

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**. [s.l: s.n.].

INUI, T. Determination of Heavy Metals at Sub-ppb Levels in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using a Direct Introduction Technique after Preconcentration with an Iminodiacetate Extraction Disk. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 03, p. 683–692, 1 jan. 2012.

IWASHITA, M. et al. Determination of rare earth elements in rainwater collected in suburban Tokyo. **GEOCHEMICAL JOURNAL**, v. 45, n. 3, p. 187–197, 2011.

JAAKKOLA, M. et al. A capillary electrophoresis method for the simultaneous analysis of ammonium and metals in animal wastes used in biogas production. **Analytical Methods**, v. 4, n. 8, p. 2278–2282, 2012.

JUNGE, C. E. Recent Investigations in Air Chemistry. **Tellus**, v. 8, n. 2, p. 127–139, 1 jan. 1956.

JUNGE, C. E.; GUSTAFSON, P. E. On the Distribution of Sea Salt over the United States and its Removal by Precipitation. **Tellus**, v. 9, n. 2, p. 164–173, 1957.

KIM, K.; NGUYEN, T.; NIZKORODOV, S. Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors. **Atmospheric Environment**, v. 63, p. 22–31, 1 dez. 2012.

KUBÁŇ, P.; KUBÁŇ, P.; KUBÁŇ, V. Simultaneous determination of inorganic and organic anions, alkali, alkaline earth and transition metal cations by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection. **Electrophoresis**, v. 23, n. 21,

p. 3725–3734, 2002.

KUMAR, R.; ELIZABETH, A.; GAWANE, A. G. Air Quality Profile of Inorganic Ionic Composition of Fine Aerosols at Two Sites in Mumbai City. **Aerosol Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 477–489, 1 jul. 2006.

KUNKEL, A. et al. Performance of instruments and aspects of methodology and validation in quantitative capillary electrophoresis an update. **Journal of Chromatography A**, v. 768, n. 1, p. 17–27, 1997.

LAMARQUE, J.-F. et al. Historical (1850-2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 7017–7039, 19 fev. 2010.

LELIEVELD, J. et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature**, v. 525, n. 7569, p. 367–371, 2015.

LI, Y. et al. Increasing importance of deposition of reduced nitrogen in the United States. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 21, p. 5874 LP – 5879, 24 maio 2016.

LIU, C. et al. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 6205, 2015.

LIU, X. et al. Evaluation of trace elements contamination in cloud/fog water at an elevated mountain site in Northern China. **Chemosphere**, v. 88, n. 5, p. 531–541, 2012.

LIVINGSTON, C. G.; RIEGER, P.; WINER, A. M. Ammonia emissions from a representative in-use fleet of light and medium-duty vehicles in the California South Coast Air Basin. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 3326–3333, 2009.

LODGE, J. P. a Study of Sea-Salt Particles Over Puerto Rico. **Journal of Atmospheric Sciences**, v. 12, n. 5, p. 493–499, out. 1955.

LONGHURST, J. W. S.; RAPER, D. W.; LEE, D. S.; HEATH, B. A.; CONLAN, B.; KING, H. J. Acid deposition: A select review 1852-1990: 2. Effects on materials and health; abatement strategies and programs. **Fuel**, v. 72, p. 1363–1380, 1993.

LOSNO, R. et al. Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 25, n. 3, p. 763–770, 1991.

LÜ, H. et al. The state of particulate matter contamination, particulate matter-bound heavy metals, and persistent organic pollutants (POPs) in megacities, China. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 8, p. 15–22, 2019.

LUCA, S. J.; MILANO, L. B.; IDE, C. N. Rain and urban stormwater quality. **Water Science and Technology**, v. 8, p. 15–22, 1991.

LUKACS, K. D.; JORGENSON, J. W. Capillary zone electrophoresis: Effect of physical parameters on separation efficiency and quantitation. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 8, n. 8, p. 407–411, 1 ago. 1985.

LUO, J. et al. Atmospheric phosphorus in the northern part of Lake Taihu, China. **Chemosphere**, v. 84, p. 785–791, 1 fev. 2011.

M., Q. et al. Determination of trace metals in harvested rain water after the November 2012 bombing in Gaza by using ICP/MS. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 7, p. 3477–3488, 17 set. 2016.

MARINA, M. L.; ROS, A.; VALCRCEL, M. B. T. **Analysis and Detection by Capillary Electrophoresis, Volume 45**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Science, 2005.

MAYER, B. X. How to increase precision in capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 907, n. 1, p. 21–37, 2001.

MCMANIGILL, D.; SWEDBERG, S. A. Factors affecting plate height in high performance zonal capillary electrophoresis. In: **Tech. In Protein Chemistry**. [s.l.] Academic Press, 1989. p. 468–477.

MCWILLIAMS, E. ~L.; SEALY, R. ~L. Atmospheric chloride: Its implication for foliar uptake and damage. **Atmospheric Environment**, v. 21, n. 12, p. 2661–2665, jan. 1987.

MICKE, G. A. et al. Development of a fast capillary electrophoresis method for the determination of propranolol—Total analysis time reduction strategies. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 45, p. 7957–7961, 2009.

MIGLIAVACCA, D. et al. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 10, p. 1829–1844, 2005.

MIGLIAVACCA, D. M. et al. Analysis of the sulfate aerosol scavenging processes in the metropolitan area of Porto Alegre (MAPA), RS, Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, v. 1, n. 2, p. 82–93, 2010.

MIHAJLIDI-ZELIĆ, A. et al. Contribution of marine and continental aerosols to the content of major ions in the precipitation of the central Mediterranean. **Science of The Total Environment**, v. 370, n. 2, p. 441–451, 2006.

MÖLLER, D. The Na/CL ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. **Tellus B**, v. 42, p. 254–262, 4 nov. 2002.

NAH, T. et al. Characterization of aerosol composition, aerosol acidity, and organic acid partitioning at an agriculturally intensive rural southeastern US site. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 15, p. 11471–11491, 2018.

NASRULLAH, M. J.; WEBSTER, D. C. Macromol. Chem. Phys. 8/2009. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 210, n. 8, 22 abr. 2009.

NEERI. **Report on Ambient Air Quality Status of Ten Cities in India**. [s.l.: s.n.].

NETO, B. DE B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. RECOMENDAÇÕES PARA CALIBRAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA - PARTE I. FUNDAMENTOS E CALIBRAÇÃO COM UM COMPONENTE (CALIBRAÇÃO UNIVARIADA). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856–865, 2002.

NICOLAI MIRLEAN, ARGEU VANZ, P. B. NÍVEIS E ORIGEM DA ACIDIFICAÇÃO DAS CHUVAS NA REGIÃO DO RIO GRANDE, RS. **QUÍMICA NOVA**, v. 23, n. 5, p. 590–593, 2000.

NIOSH. NMAM 7907: VOLATILE ACIDS by Ion Chromatography. **NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition**, p. 6, 2014.

NOWAK, P. et al. Improving repeatability of capillary electrophoresis—a critical comparison of ten different capillary inner surfaces and three criteria of peak identification. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 409, 8 maio 2017.

NOWAK, P. M.; WOŹNIAKIEWICZ, M.; KOŚCIELNIAK, P. Flow variation as a factor determining repeatability of the internal standard-based qualitative and quantitative analyses by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1548, p. 92–99, 2018.

PACHACHI, K.; ABDUL, M.; ALLAWI, A. A. A study of cations and ammonium by ion chromatography in water samples. **International Journal of Chemical and Biochemical Engineering**, v. 2, p. 19–26, 2016.

PACYNA, J. M.; PACYNA, E. G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. **Environmental Reviews**, v. 9, p. 269–298, 15 fev. 2001.

PADARAUSKAS, A.; PALIULIONYTE, V.; PRANAITYTE, B. Single-run capillary electrophoretic determination of inorganic nitrogen species in rainwater. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 267–271, 2001.

PANDOLFI, M. et al. Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 12, 1 abr.

2012.

PAPETTI, A.; COLOMBO, R. High-performance capillary electrophoresis for food quality evaluation. In: [s.l: s.n.]. p. 301–377.

PARK, R. et al. Contribution of ammonium nitrate to aerosol optical depth and direct radiative forcing by aerosols over East Asia. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 13, 1 jul. 2013.

PAULOT, F. et al. Ammonia emissions in the United States, European Union, and China derived by high-resolution inversion of ammonium wet deposition data: Interpretation with a new agricultural emissions inventory (MASAGE_NH3). **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 119, 16 abr. 2014.

PELICHIO, A. F. et al. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998-2002). **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 35, p. 6827–6835, 2006.

PERRETT, D. Capillary electrophoresis for food analysis: Method development. **Chromatographia**, v. 55, 1 jan. 2002.

POOLE, C. F. Chapter 8 - Capillary-Electromigration Separation Techniques. In: POOLE, C. F. B. T.-T. E. OF C. (Ed.). . Amsterdam: Elsevier Science, 2003. p. 619–717.

POPE, C.; DOCKERY, D. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. **Journal of Air & Waster Management Association**, v. 56, p. 709–742, 30 nov. 2005.

POWLEY, C. R. et al. **Application of quantitative LC/MS and LC/MS/MS to the determination of pesticide residues in agriculture**. Proceedings of the 3rd European Pesticide Residue Workshop. **Anais...2000**

PRANAITYTĖ, B. et al. Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 48–52, 1 jun. 2007.

PUETT, R. C. et al. Particulate matter exposures, mortality, and cardiovascular disease in the health professionals follow-up study. **Environmental health perspectives**, v. 119, n. 8, p. 1130–1135, ago. 2011.

QIN, W.; LI, S. F. Y. Determination of ammonium and metal ions by capillary electrophoresis- potential gradient detection using ionic liquid as background electrolyte and covalent coating reagent. **Journal of Chromatography A**, v. 1048, n. 2, p. 253–256, 2004.

QUINN, P. K.; BATES, T. S. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. **Nature**, v. 480, n. 7375, p. 51–56, 2011.

REIS, S. et al. Reactive nitrogen in atmospheric emission inventories. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, 15 out. 2009.

RIBANI, M. et al. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, p. 771–780, 1 out. 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. [s.l: s.n.].

ROCHA, F. et al. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 105–115, 31 jan. 2003.

SAKO, A. V. F. et al. Dual-opposite end multiple injection method applied to sequential determination of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ions and free and total glycerol in biodiesel by capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1570, p. 148–154, 2018.

SAKO, A. V. F. Desenvolvimento de métodos para determinação de múltiplos

parâmetros de qualidade de biodiesel por eletroforese capilar por detecção por UV. **Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química**, 2019.

SANTOS, O. N. DOS. Avaliação da qualidade da água de chuva do município de Florianópolis/SC. **Universidade Federal de Santa Catarina Graduação, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2018.

SANTOS, M. et al. Acid Rain in Downtown São Paulo City, Brazil. **Acid Rain - Deposition to Recovery**, p. 85–92, 1 jan. 2007.

SANTOYO, E. et al. Capillary electrophoretic analysis of inorganic anions in atmospheric hailstone samples. **Journal of Chromatography A**, v. 956, n. 1, p. 279–286, 2002.

SARTELET, K. N. et al. Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America. **Atmospheric Environment**, v. 53, p. 131–141, 2012.

SAXENA, A.; KULSHRESTHA, U. C.; KUMAR, N.; KUMARI, K. M.; SRIVASTAVA, S. S. Characterization of precipitation at Arga. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 3405–3412, 1996.

SCHAEPER, J.; SEPANIAK, M. Parameters affecting reproducibility in capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, v. 21, p. 1421–1429, 1 abr. 2000.

SCHUETZNER, W.; KENNDLER, E. Electrophoresis in synthetic organic polymer capillaries: variation of electroosmotic velocity and zeta potential with pH and solvent composition. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 17, p. 1991–1995, 1 set. 1992.

SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. **John Wiley & Sons Inc.**, n. 3a edição, p. 1120 p., 2016.

SHEPPARD, L. et al. Dry deposition of ammonia gas drives species change faster than wet deposition of ammonium ions: Evidence from a long-term field manipulation. **Global Change Biology**, v. 17, p. 3589–3607, 15 jul. 2011.

SIEGEL, J.; SAUKKO, P. **Encyclopedia of Forensic Sciences**. 2nd Editio ed. [s.l.] Academic Press, 2012.

SILVEIRA, R. B. et al. Estudo de Caracterização da Direção Predominante dos Ventos no Litoral de Santa Catarina. **Anais do X Simpósio Brasileiro de Climatologia Geográfica**, p. 380–392, 2012.

SIMKIN, S. M. et al. Conditional vulnerability of plant diversity to Atmospheric nitrogen deposition across the United States. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 113, n. 15, p. 4086–4091, 2016.

SUAREZ-BERTO, R.; ZARDINI, A. A.; ASTORGA, C. Ammonia exhaust emissions from spark ignition vehicles over the New European Driving Cycle. **Atmospheric Environment**, v. 97, p. 43–53, 2014.

SUN, K. et al. Vehicle Emissions as an Important Urban Ammonia Source in the United States and China. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 4, p. 2472–2481, 21 fev. 2017.

SUTTON, M. et al. Ammonia in the environment: From ancient times to the present. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 156, p. 583–604, 1 jun. 2008.

SUTTON, M. A.; FOWLER, D. Introduction: fluxes and impacts of atmospheric ammonia on national, landscape and farm scales. **Environmental Pollution**, v. 119, n. 1, p. 7–8, 2002.

SUVARAPU, L.; SEO, Y.-K.; BAEK, S.-O. Heavy metals in the Indian atmosphere: A review. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 18, p. 99–110, 1 dez. 2014.

SWARTZ, M.; KRULL, I. Developing and validating stability-indicating methods. **LC-GC North America**, v. 23, p. 586–593, 1 jun. 2005.

TALEBI, S. M.; ABEDI, M. Determination of atmospheric concentrations of inorganic anions by ion chromatography following ultrasonic extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, n. 1–2, p. 118–121, 2005.

TAVARES, M. M. F. Eletroforese Capilar: Conceitos Básicos. **Química Nova**, v. 19, n. 2, p. 173–181, 1995.

TEIXEIRA, E. C. et al. Study of wet precipitation and its chemical composition in South of Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 2, p. 381–395, jun. 2008.

THOMAS, B. R.; GHODBANE, S. Evaluation of a Mixed Micellar Electrokinetic Capillary Electrophoresis Method for Validated Pharmaceutical Quality Control. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 16, n. 9–10, p. 1983–2006, 1 jul. 1993.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM**, v. 74, p. 835–855, 31 jan. 2002.

TOPCU, S.; INCECIK, S.; ATIMTAY, A. Chemical Composition of Rainwater at EMEP Station in Ankara, Turkey. **Atmospheric Research**, v. 65, p. 77–92, 1 nov. 2002.

TSAI, Y. I. et al. Atmospheric dry plus wet deposition and wet-only deposition of dicarboxylic acids and inorganic compounds in a coastal suburban environment. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 696–706, 1 jun. 2014.

USEPA. **Determination of Inorganic Anions By Ion Chromatography Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples**. [s.l: s.n.].

USEPA. CHEMICAL SPECIES ANALYSIS OF FILTER-COLLECTED SUSPENDED PARTICULATE MATTER (SPM). In: **IO Compendium Method IO-3.4: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air**. Cincinnati: [s.n.].

USEPA. Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS). In: **IO Compendium Method IO-3.4: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air**. Cincinnati: [s.n.].

USEPA. Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy. In: **IO Compendium Method IO-3.4: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air**. Cincinnati: [s.n.].

USEPA. **METHOD 6500: DISSOLVED INORGANIC ANIONS IN AQUEOUS MATRICES BY CAPILLARY ION ELECTROPHORESIS**. [s.l: s.n.].

USEPA. **Particulate matter basics**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pm-pollution>>.

USP. General Chapter <621> Chromatography—System Suitability. In: **United States Pharmacopeia**. [s.l: s.n.].

USP. General Chapter <1225> VALIDATION OF COMPENDIAL PROCEDURES. In: **United States Pharmacopeia**. [s.l: s.n.].

VAN DAMME, M. et al. Global distributions, time series and error characterization of atmospheric ammonia (NH₃) from IASI satellite observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, 28 fev. 2014.

VANORMAN, B. B. et al. Effects of buffer composition on electroosmotic flow in capillary electrophoresis. **Journal of Microcolumn Separations**, v. 2, n. 4, p. 176–180, 1 jul. 1990.

VÁZQUEZ, A. et al. A rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, v. 51, n. 5, p. 375–386, 2003.

VITALI, L. et al. Using multiple short-end injections to develop fast electrophoretic separations—Applications in iodide analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 28, p. 4586–4591, 2011.

VITALI, L.; FÁVERE, V. T.; MICKE, G. A. A new method to determine biological sample volume by short end multiple injection capillary electrophoresis: Application in determination of nitrate and thiocyanate in human saliva. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 16, p. 2327–2333, 22 abr. 2011.

WAI, K.-M. et al. A dual site study of the rainwater chemistry within the Western Pacific region. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 57, p. 85–103, 1 maio 2007.

WANG, P. G. **High-Throughput Analysis in the Pharmaceutical Industry**. [s.l.] CRC Press, 2019.

WANG, Q. et al. Dry and wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and comparison with typical media in urban system of Shanghai, China. **Atmospheric Environment**, v. 144, p. 175–181, 2016.

WANG, Y. et al. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in North-eastern China. **Atmospheric Environment - ATMOS ENVIRON**, v. 42, p. 2959–2970, 1 abr. 2008.

WARNER, J. et al. Increased atmospheric ammonia over the world's major agricultural areas detected from space: Global Atmospheric NH₃ 14 Year Trends. **Geophysical Research Letters**, v. 44, 1 mar. 2017.

WELCH, C. J. et al. MISER chromatography (multiple injections in a single experimental run): the chromatogram is the graph. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 21, n. 13, p. 1674–1681, 2010.

WELLS, B. W.; SHUNK, I. V. Salt Spray: An Important Factor in Coastal Ecology. **Bulletin of the Torrey Botanical Club**, v. 65, p. 485, 1938.

WHITTINGTON, B. I.; JIANG, C. J.; TRIMM, D. L. Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions. **Catalysis Today**, v. 26, n. 1, p. 41–45, 1995.

WMO. Manual for the GAW precipitation chemistry programme. Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures. **WMO report**, n. 160, p. 159–160, 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL HEALTH. **Guidelines for air quality** Geneva PP - Geneva World Health Organization, 2000. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/66537>>

WUETHRICH, A.; QUIRINO, J. P. Chapter 17 - Capillary Electrophoresis as a Green Alternative Separation Technique. In: PENA-PEREIRA, F.; TOBISZEWSKI, M. B. T.-T. A. OF G. S. IN S. P. (Eds.). . [s.l.] Elsevier, 2017. p. 517–532.

XU, Q. et al. Continuous and simultaneous determination of anions and cations in rainwater by ion chromatography. **Analyst**, v. 125, n. 6, p. 1065–1069, 2000.

YE, X. et al. Important role of ammonia on haze formation in Shanghai. **Environmental Research Letters**, v. 6, p. 24019, 17 jun. 2011.

ZHANG, Y. et al. Global health effects of future atmospheric mercury emissions. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, 2021.

ZHOU, W.; TIAN, Y. H.; YIN, B. A comparative study on two methods for determination of ammonia volatilization. **Acta Pedologica Sinica**, v. 48, p. 1090–1095, 2011.

ZROSTLÍKOVÁ, J. et al. Alternative calibration approaches to compensate the effect of co-extracted matrix components in liquid chromatography–electrospray ionisation tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues in plant materials.

Journal of Chromatography A, v. 973, n. 1, p. 13–26, 2002.

7. APÊNDICE I – RESUMO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS 01 – 50

ID AMOSTRA	MÊS	PM10	T (oC)	V (mL)	pH	Cl ppm	NO3 ppm	SO4 ppm	NH3 ppm	Ni ppb	Co ppb	Mg ppb	Ba ppb	Al ppb	Cu ppb	Zn ppb	Pb ppb	V ppb	Ti ppb	Cd ppb	Fe ppb	Cr ppb	Hg ppb	Ca ppm	Na ppm	K ppm	Mn ppm	Si ppm
1	10	15,43	24,1	13,8	5,26																							
2	10		23,8	15,5	5,95	5,609	0,995	1,695	0,006	4,28	3,11	203,808	2,126	6,424	1,344	29,238	1,63	<0,9	1,522	0,132	2,94	<0,3	0,188	0,3936	2,23	1,76	<0,0056	<0,326
3	10		24,1	7,1	5,54	8,039	0,795	1,583	0,020	0,3	0,82	421,116	0,85	1,162	0,14	6,724	0,256	<0,9	1,388	0,032	1,492	<0,3	0,208	0,4078	4,337	0,331	<0,0056	<0,326
4	10	15,43	23,9	7,3	5,53	5,363	0,960	1,919	0,378	0,3	0,054	280,824	0,85	5,37	0,25	8,782	0,068	<0,9	1,608	0,03	1,676	<0,3	0,196	0,5144	2,698	0,634	<0,0056	<0,326
5	10		23,4	7,2	6,28	21,061	2,069	5,106	0,896	0,3	2,082	1162	2,534	4,338	0,536	14,586	0,056	<0,9	4,996	0,032	6,632	<0,3	0,222	1,919	14,734	0,632	0,0093	<0,326
6	10		23,3	7,4	6,24	4,096	1,704	1,701	0,094	0,3	0,004	329,58	4,822	3,096	0,354	16,312	<0,03	<0,9	4,014	0,058	<0,3	<0,3	0,22	1,012	2,098	0,211	<0,0056	<0,326
7	10		23,4	7,6	6,35	11,439	0,606	1,889	0,046	0,3	1,486	800,914	0,85	1,288	0,606	14,364	0,21	<0,9	1,824	0,01	0,98	<0,3	0,204	0,4432	7,77	0,466	<0,0056	<0,326
8	10		22,8	7,4	5,87	2,308	0,575	0,480	0,451	0,3	0,004	155,906	1,798	0,2	0,252	8,118	<0,03	<0,9	1,328	0,036	<0,3	<0,3	0,15	0,3476	1,278	0,128	<0,0056	<0,326
9	11		23,3	20,5	5,42	21,531	1,148	2,945	0,553	0,3	0,192	948,268	2,446	67,76	0,258	7,172	0,052	<0,9	3,046	0,02	4,878	<0,3	0,19	0,8738	8,651	0,456	0,0079	<0,326
10	11		23,3	31,5	5,92	0,693	0,667	0,571	0,105	0,3	0,004	148,02	6,296	1,278	0,546	11,086	<0,03	<0,9	2,662	0,056	<0,3	<0,3	0,166	0,825	0,476	0,091	<0,0056	<0,326
11	11		24	7	5,44	0,070	0,662	4,057	0,295	0,3	1,074	1414,37	3,892	4,936	0,532	11,394	0,16	<0,9	3,744	0,022	1,492	<0,3	0,188	1,3896	18,716	0,683	<0,0056	<0,326
12	11	33,31	23,7	4,8	5,94	18,432	1,093	3,428	0,114	0,3	0,012	1040,5	8,976	3,572	1,212	26,008	<0,03	<0,9	7,84	0,17	<0,3	<0,3	0,226	1,713	12,868	0,558	<0,0056	<0,326
13	11		23,8	24,4	4,95	2,455	0,460	0,885	0,066	0,3	0,634	170,428	0,85	5,394	0,564	16,422	0,284	<0,9	0,902	0,022	0,53	<0,3	0,188	0,1974	1,598	0,078	<0,0056	<0,326
14	11	33,31	23,8	31,5	5,14	0,687	0,489	0,999	0,006	0,3	0,032	83,35	0,85	4,732	0,468	8,98	0,174	<0,9	1,576	0,038	1,118	<0,3	0,168	0,4376	0,211	0,042	<0,0056	<0,326
15	11		23,7	74,9	5,37	1,226	0,748	0,421	0,006	0,3	0,03	103,916	0,85	5,03	0,636	5,51	0,16	<0,9	0,566	0,01	1,582	<0,3	0,112	0,1872	0,837	0,936	<0,0056	<0,326
16	11	51,4	23,9	65,2	5,54	0,070	0,720	0,226	0,173	0,3	0,05	57,17	0,85	5,71	0,49	7,364	0,128	<0,9	1,066	0,03	2,51	<0,3	0,166	0,2106	0,117	0,043	<0,0056	<0,326
17	11	29,3	23,1	70,4	5,45																							
18	11	18,3	4,9	5,3	0,208	0,070	0,150	0,051	0,3	0,034	92,678	0,85	0,99	0,272	6,632	0,096	<0,9	1,296	0,014	1,014	<0,3	0,154	0,2402	0,401	9E-04	<0,0056	<0,326	
19	12	23	37,8	5,22	17,682	0,909	3,016	0,208	0,3	0,186	1160,49	0,85	20,134	0,638	7,668	0,184	<0,9	2,652	0,014	3,438	<0,3	0,094	0,7722	12,778	0,446	<0,0056	<0,326	
20	12	29,3	23,4	37,3	5,62	4,623	0,070	0,984	0,020	0,3	0,042	318,984	1,956	0,122	0,21	9,692	0,126	<0,9	2,408	0,074	1,802	<0,3	0,13	1,0616	2,972	0,11	<0,0056	<0,326
21	12	16,34	23,5	13,1	5,22	0,949	0,378	0,736	0,006	0,3	0,024	89,254	0,85	8,022	0,572	5,674	0,2	<0,9	0,806	0,02	0,41	<0,3	0,13	0,1742	0,643	0,065	<0,0056	<0,326
22	12	23,95	23,4	7,6	5,5																							
23	12	23,6	12,4	5,31	13,778	0,836	2,539	1,194	11,516	0,46	800,398	0,85	3,638	1,278	51,746	0,138	<0,9	2,954	0,186	1,82	<0,3	0,116	0,8874	7,885	0,878	<0,0056	<0,326	
24	12	25,18	23,9	6,5	6,01	15,703	1,335	2,775	2,278	0,052	892,926	0,85	2,168	0,386	34,034	0,122	<0,9	3,514	0,028	1,418	<0,3	0,124	1,0934	12,02	0,457	<0,0056	<0,326	
25	12	25,18	23,7	5,7	5,47	13,327	1,308	3,352	0,696	2,998	0,31	896,476	2,368	12,444	0,754	31,852	0,112	<0,9	4,752	0,044	1,784	<0,3	0,142	1,4718	8,718	0,439	<0,0056	<0,326
26	12	23,8	14,7	5,18	2,243	0,472	0,251	0,081	0,3	0,1	79,318	0,85	5,718	0,354	5,96	0,09	<0,9	0,534	<0,009	<0,3	<0,3	0,156	<0,0264	0,751	0,086	<0,0056	<0,326	
27	12	25,18	23,4	14,5	5,42	0,662	0,828	0,535	0,280	0,3	0,156	53,444	0,85	3,756	0,176	5,81	0,086	<0,9	0,484	0,012	<0,3	<0,3	0,114	<0,0264	0,255	0,044	<0,0056	<0,326
28	12					3,882	0,512	0,975	0,173	0,3	0,054	247,91	0,85	16,464	0,246	9,624	0,064	<0,9	2,222	0,056	1,036	<0,3	0,112	0,7642	1,969	0,092	<0,0056	<0,326
29	1	13,3	23,3	31,2	5,17	0,584	0,070	0,366	0,006	0,3	0,05	64,526	0,85	1,314	0,162	6	0,116	<0,9	1,05	<0,009	0,614	<0,3	0,104	0,3092	0,193	0,067	<0,0056	<0,326
30	1	13,3	23,2	11,3	5,47	1,069	0,070	0,637	0,006	0,3	0,014	34,622	0,85	2,128	<0,15	4,73	0,118	<0,9	0,86	0,02	<0,3	<0,3	0,112	0,2356	0,1056	0,036	<0,0056	<0,326
31	2	17,83	23,1	18,3	5,5	0,649	0,638	0,894	0,221	0,3	0,018	63,596	0,85	0,886	<0,15	8,212	0,102	<0,9	1,32	0,016	<0,3	<0,3	0,104	0,3962	0,25	0,479	<0,0056	<0,326
32	2	24	7,2	6,21	12,374	0,070	2,942	4,759	0,3	0,51	860,498	0,85	25,384	2,438	18,354	0,43	<0,9	4,48	0,038	8,356	<0,3	0,116	1,2866	9,174	2,452	0,0086	<0,326	
33	2	15,93	23,4	12,7	5,52	6,073	0,070	1,511	0,020	0,3	0,04	315,982	2,382	30,216	3,606	19,062	0,166	<0,9	3,072	0,04	0,982	<0,3	0,092	0,913	2,906	0,093	<0,0056	<0,326
34	2	23,8	9,8	5,98	9,818	1,160	2,575	0,020	0,3	2,034	717,912	1,75	13,222	2,47	15,776	0,254	<0,9	3,528	0,024	2,712	<0,3	0,096	1,0874	6,873	0,37	<0,0056	<0,326	
35	2	15,93	23,5	10	5,71	51,686	1,381	2,662	0,437	0,3	0,042	145,616	0,85	269,81	0,332	9,064	0,088	<0,9	2,46	0,02	0,978	<0,3	0,068	0,7356	1,054	0,079	<0,0019	<0,326
36	2	15,93	24,1	4,1	4,28	3,839	1,465	1,197	1,143	1,832	3,4	366,964	10,212	325,42	9,43	46,618	2,658	<0,9	8,886	0,134	9,5	0,718	0,132	2,068	1,188	0,55	<0,0056	<0,326
37	3	24	38,2	5,35	2,230	0,666	1,349	0,006	0,3	0,742	106,94	0,85	4,362	0,466	6,28	0,718	<0,9	1,012	0,008	0,512	<0,3	0,116	0,2824	0,876	0,098	<0,0056	<0,326	
38	3	15,93	23,6	32,2	5,27	1,418	0,518	0,725	0,251																			
39	3	15,93	26,7	34,7	5,7																							
40	3	27,7	29,1	5,67	5,852	0,272	1,967	0,136	0,3	0,758	189,614	0,85	5,68	<0,15	5,786	0,356	<0,9	0,798	<0,009	<0,3	<0,3	0,082	0,2118	1,819	0,083	<0,0056	<0,326	
41	3	26,2	4,2	5,25	20,671	2,980	5,731	1,106	0,3	0,872	1072,35	3,674	12,338	0,422	22,906	0,212	<0,9	6,482	0,038	8,578	<0,3	0,082	1,51	14,176	0,805	0,0094	<0,326	
42	3	48,84	26,3	23,3	6,03	2,222	1,010	2,514	0,546	0,3	0,2	52,852	0,85	4,306	<0,15	6,452	0,104	<0,9	0,94	0,014	0,596	<0,3	0,082	0,2948	0,113	0,046	<0,0056	<0,326
43	3	26,4	2,2	6,77	10,628	2,155	5,599	0,738	0,3	0,14	1312,61	5,998	6,226	0,698	11,676	0,078	<0,9	10,85	0,024	14,996	<0,3	0,074	3,06	14,858	1,256	<0,0056	<0,326	
44	3	48,84	26,1	4,2	6,76	4,237	1,438	2,398	0,893	0,3	0,014	345,638	4,788	5,74	0,59	12,482	0,036	<0,9	7,378	0,03	2,68	<0,3	0,074	1,793	2,213	0,616	<0,0056	<0,326
45	3					6,93	11,396	2,529	5,185	0,006	0,3	0,13	922,878	10,23	9,782	2,754	36,606	0,186	<0,9	20,09								

8. APÊNDICE II – RESUMO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS ENTRE 01 – 50 UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO

	SMEWW			SCN/TFA			OPIS SCN/TFA		
	CHLORIDE	NITRATE	SULFATE	CHLORIDE	NITRATE	SULFATE	CHLORIDE	NITRATE	SULFATE
A2	5,162	0,858	1,573	5,317	0,915	1,635	5,609	0,995	1,695
A3	8,048	0,681	1,500	7,43	0,725	1,553	8,03926	0,795	1,583
A4	5,196	0,822	1,766	5,04	0,88	1,839	5,363064	0,96	1,919
A5	20,384	2,012	4,983	18,855	1,989	5,076	21,061035	2,069	5,106
A6	4,821	1,186	1,594	4,662	1,624	1,651	4,09570686	1,704	1,701
A7	11,414	0,484	1,720	10,558	0,526	1,799	11,43874836	0,606	1,889
A8	1,931	0,471	0,400	2,221	0,505	0,34	2,307619	0,575	0,48
A9	21,257	1,031	2,812	19,556	1,068	2,915	21,531156	1,148	2,945
A10	0,687	0,544	0,517	0,893	0,587	0,451	0,69342	0,667	0,571
A11	ND	0,547	3,876	ND	0,592	3,987	ND	0,662	4,057
A12	18,322	0,953	3,487	16,874	1,013	3,398	18,43214516	1,093	3,428
A13	2,377	0,342	0,759	2,381	0,38	0,725	2,454811	0,46	0,885
A14	0,582	0,367	0,987	0,762	0,409	0,919	0,68666106	0,489	0,999
A15	1,176	0,624	0,330	1,341	0,668	0,251	1,22630427	0,748	0,421
A16	< LOQ	0,604	0,183	< LOQ	0,65	0,156	< LOQ	0,72	0,226
A18	0,168	< LOQ	< LOQ	0,202	< LOQ	< LOQ	0,208035053	< LOQ	< LOQ
A19	17,546	0,792	2,865	16,142	0,839	2,986	17,6819468	0,909	3,016
A20	4,538	< LOQ	0,979	4,356	< LOQ	0,924	4,6232406	< LOQ	0,984
A21	0,897	0,351	0,612	1,094	0,298	0,586	0,9491544	0,378	0,736
A23	13,941	0,715	2,364	12,826	0,756	2,449	13,7776892	0,836	2,539
A24	15,706	1,190	2,640	14,559	1,265	2,745	15,70275504	1,335	2,775
A25	13,559	1,175	3,149	12,515	1,238	3,302	13,327	1,308	3,352
A26	2,142	0,346	0,191	2,153	0,402	0,163	2,2427801	0,472	0,251
A27	0,657	0,719	0,441	0,847	0,758	0,425	0,662354	0,828	0,535
A28	3,577	0,386	0,962	3,648	0,432	0,905	3,8818368	0,512	0,975
A29	0,579	< LOQ	0,292	0,752	< LOQ	0,246	0,583552	< LOQ	0,366
A30	1,011	< LOQ	0,552	1,168	< LOQ	0,527	1,0689536	< LOQ	0,637
A31	0,646	0,525	0,821	0,82	0,568	0,764	0,649112	0,638	0,894
A32	12,361	< LOQ	2,698	11,446	< LOQ	2,852	12,37372206	< LOQ	2,942
A33	5,927	< LOQ	1,640	5,688	< LOQ	1,481	6,0725088	< LOQ	1,511
A34	9,934	1,036	2,422	9,127	1,09	2,515	9,81782263	1,16	2,575
A35	54,596	1,251	2,497	50,064	1,311	2,602	51,6860736	1,381	2,662
A36	3,195	1,321	1,067	3,706	1,385	1,157	3,839416	1,465	1,197
A37	2,159	0,546	1,111	2,168	0,586	1,289	2,2295712	0,666	1,349
A38	1,338	0,396	0,627	1,536	0,438	0,595	1,4179584	0,518	0,725
A40	5,783	0,184	1,759	5,546	0,202	1,877	5,8521392	0,272	1,967
A41	20,242	2,972	6,040	19,606	2,91	5,671	20,6706058	2,98	5,731
A42	2,136	0,897	2,273	2,145	0,93	2,384	2,22222	1,01	2,514
A43	10,080	2,117	5,891	9,828	2,085	5,559	10,6279992	2,155	5,599
A44	4,054	1,307	2,266	3,961	1,368	2,368	4,2374778	1,438	2,398
A45	11,395	2,471	5,407	10,822	2,449	5,125	11,395566	2,529	5,185
A46	12,428	< LOQ	3,562	11,982	< LOQ	3,301	12,3031176	< LOQ	3,341
A47	2,048	0,379	1,275	2,071	0,42	1,523	2,137272	0,5	1,573
A48	0,961	0,243	0,299	1,076	0,271	0,269	0,994224	0,341	0,389
A49	5,107	0,928	1,849	4,845	0,974	1,992	5,121	1,054	2,092

9. APÊNDICE II – RESUMO DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS 51 – 87 UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO

	SMEWW			SCN/TFA			OPIS SCN/TFA		
	CLORETO	NITRATO	SULFATO	CLORETO	NITRATO	SULFATO	CLORETO	NITRATO	SULFATO
51	0,845	1,632	0,996	0,960	1,813	1,119	0,864	1,940	1,342
52	2,124	2,598	1,738	2,260	2,855	1,869	2,147	3,084	1,925
53	0,687	0,209	0,690	0,772	0,290	0,719	0,640	0,261	0,826
54	2,022	0,237	0,500	2,222	0,240	0,544	2,266	0,261	0,603
55	1,628	0,650	0,529	1,732	0,657	0,569	1,472	0,696	0,677
56	8,185	0,252	15,283	7,722	0,240	14,021	8,185	0,254	15,003
57	0,560	0,189	0,671	0,659	< LOQ	0,819	0,586	0,257	0,974
58	0,864	0,406	0,482	0,960	0,427	0,519	0,854	0,466	0,586
59	2,629	0,356	0,697	2,655	0,374	0,719	2,575	0,397	0,841
60	1,469	2,784	1,900	1,563	3,026	1,919	1,313	3,268	1,957
61	3,925	2,004	2,000	3,635	1,927	1,869	3,417	2,062	1,944
62	1,799	0,262	1,254	1,977	0,270	1,394	1,878	0,289	1,603
63	4,811	0,398	1,126	4,671	0,365	1,094	4,671	0,394	1,192
64	1,993	0,472	0,981	2,034	0,524	1,044	1,973	0,571	1,231
65	0,680	0,989	0,873	0,809	1,150	0,919	0,761	1,219	1,112
66	10,655	0,270	5,097	9,775	0,250	4,719	10,459	0,265	6,529
67	1,292	1,331	1,006	1,469	1,548	1,144	1,292	1,656	1,281
68	4,111	0,568	9,548	3,842	0,562	9,270	3,727	0,596	9,548
69	0,830	0,299	0,459	0,922	0,336	0,494	0,821	0,360	0,563
70	3,722	0,466	0,833	3,446	0,448	0,794	3,274	0,475	0,857
71	0,505	0,418	0,271	0,640	0,486	< LOQ	0,544	0,520	0,363
72	0,918	0,233	0,430	0,998	0,240	0,444	0,838	0,254	0,519
73	1,663	0,237	0,386	1,808	0,240	< LOQ	1,591	0,259	0,449
74	0,442	1,061	0,515	0,527	1,415	0,644	0,437	1,542	0,747
75	4,380	0,306	1,262	4,294	0,297	1,169	4,165	0,320	1,274
76	34,973	18,417	37,422	31,793	17,375	34,650	33,701	18,417	35,690
77	2,429	0,685	0,825	2,504	0,714	0,869	2,429	0,771	0,982
78	1,491	0,277	0,477	1,657	0,289	0,519	1,441	0,309	0,596
79	9,397	1,932	6,725	8,701	1,756	6,345	9,397	1,897	6,662
80	35,833	2,766	9,270	33,489	2,514	8,745	35,833	2,741	8,920
81	1,044	2,196	2,694	1,111	2,495	3,169	1,000	2,645	3,359
82	1,559	0,284	1,974	1,695	0,316	2,269	1,390	0,335	2,246
83	3,227	0,312	0,576	3,164	0,312	0,544	2,879	0,334	0,625
84	3,449	1,798	3,529	3,484	1,680	3,494	3,379	1,832	3,459
85	4,591	0,575	1,101	4,501	0,581	1,069	4,636	0,627	1,154
86	1,659	0,587	0,929	1,864	0,638	1,044	1,622	0,682	1,169
87	3,309	0,789	5,090	3,277	0,789	4,669	3,113	0,837	4,903