Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Espécies nitrogenadas em água de chuva de Ribeirão Preto (SP)”

Cristina Penna Crispim

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2018

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Espécies nitrogenadas em água de chuva de Ribeirão Preto (SP)”

Versão Corrigida

Cristina Penna Crispim

Orientadora: Prof^ª Dr^a Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Crispim, Cristina Penna
Espécies nitrogenadas em água de chuva de Ribeirão Preto (SP). Ribeirão Preto, 2018.

143 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Versão corrigida.

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura.

1. Processo foto-Fenton. 2. TiO₂. 3. Água de chuva. 4. Nitrogênio orgânico. 5. Nitrogênio inorgânico. 6. Deposição úmida de nitrogênio. 7. Aminoácidos livres dissolvidos. 8. Ureia.

Nome: CRISPIM, Cristina Penna

Título: “**Espécies nitrogenadas em água de chuva de Ribeirão Preto (SP)**”

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____
Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____
Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____
Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____
Prof. Dr. _____	Instituição: _____
Julgamento: _____	Assinatura: _____

Dedico este trabalho ao meus pais, Myriam e Silvio, pelo amor incondicional e por me mostrar que sonhos se concretizam, sendo forte o bastante para acreditar e lutar por eles.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por colocar obstáculos que me fizeram ser uma pessoa mais forte a cada dia e ver que sempre posso ser uma pessoa melhor e evoluída.

À minha família, perfeita e, ao mesmo tempo, nada perfeita, por acompanharem até meus menores passos, por nunca me impedirem de sonhar e de alcançar voos altos.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Lúcia A. M. Campos, por me ensinar coisas que não se aprende em livros ou artigos, me fazendo enxergar o tipo de profissional que eu quero ser. Além de me mostrar que é possível ter ética, respeito, crítica, companheirismo e amizade em qualquer lugar. Desejo que o grupo de Andorinhas se multiplique, sabendo que existe um ponto de pouso disponível e amigável ao seu dispor.

Aos amigos que a vida me proporcionou e por estarem ao meu lado nos momentos em que eu nem sabia que precisava tanto deles.

Aos amigos de laboratório, presentes e passados: André, Angélica, Caroline, Dayane, Fernanda, Fernando, Giuliana, Gisdélia, Roberta e Victor. Obrigado por toda a comida compartilhada, pelas risadas, confraternizações e pelo apoio a qualquer hora.

Meu carinho especial ao bando de Andorinhas, principalmente às companheiras fiéis de coleta de chuva. Muito trabalho e muitas histórias para contar, incluindo os banhos de chuva.

À Prof^a. Dr^a. Raquel F. Pupo Nogueira, pelos elogios, críticas e incentivos ao longo desses anos e, principalmente, à todas as discussões produtivas que enriqueceram meu trabalho e meu lado pessoal.

Ao Prof. Dr. José Carlos Toledo, mais conhecido como vizinho de laboratório, pelo empréstimo dos equipamentos espectrofotômetro e espectrofluorímetro, bem como pelo seu humor incomparável.

À Metrohm Brasil por gentilmente ceder seu equipamento, modelo 909 UV Digester.

À CAPES pela bolsa concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico de laboratório Cláudio por ser uma pessoa tão solícita, gentil e amigável. Pelo auxílio desde a construção do foto-reator até com as questões práticas de rotina de um laboratório.

A todos os funcionários da instituição que facilitam nosso trabalho.

Grata por todas as oportunidades, ensinamentos, convivências e vivências que presenciei durante esse processo de conhecimento e auto-conhecimento chamado doutorado.

“...Não há pedra em teu caminho
Não há ondas no teu mar
Não há vento ou tempestade
Que te impeçam de voar...”

Música “Dona”, interprete: grupo Roupa Nova

RESUMO

CRISPIM, Cristina Penna. **Espécies nitrogenadas em água de chuva de Ribeirão Preto (SP)**. 2018. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química/Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2018.

Espécies nitrogenadas vem sendo adicionadas ao meio ambiente de forma intensa desde o desenvolvimento do processo Haber-Bosch para transformação de N_2 em NH_3 , alterando significativamente o ciclo biogeoquímico do nitrogênio no ambiente. Uma vez na atmosfera, o nitrogênio reativo é depositado de volta à superfície da Terra por processos de deposição úmida e seca. A importância de levar em conta as formas orgânicas de nitrogênio para estimar a deposição de nitrogênio atmosférico pela chuva (úmida) já é conhecida, no entanto, ainda há poucos trabalhos que avaliam essa fração devido às dificuldades e incertezas impostas pelos métodos analíticos disponíveis. Este trabalho traz o desenvolvimento de um novo método, simples e de baixo custo, para a determinação de nitrogênio orgânico (N-org) em água de chuva utilizando o processo foto-Fenton e um foto-reator construído de forma artesanal. Por meio da adição de solução de Fenton ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ e $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$) e 90 min de radiação UV (85°C) foi possível obter em média $106 \pm 8\%$ de recuperação de nitrogênio para soluções contendo $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$ das moléculas modelos: ureia, serina, glicina e histidina. No caso da arginina, 90 min de radiação foi suficiente para degradar soluções contendo $10 \mu\text{mol N L}^{-1}$. O reator comercial se mostrou mais eficiente na degradação dos compostos testados (30 min), no entanto, com um tempo de 75 min, o reator artesanal atingiu os mesmos resultados. Com o uso de $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{TiO}_2$ e 120 min de radiação UV, também foi possível obter resultados satisfatórios. Porém, esse método possuiu valores de branco elevados, havendo necessidade de filtrar as amostras irradiadas antes da análise, adicionando tempo e custo ao procedimento analítico. O método desenvolvido utilizando foto-Fenton foi aplicado para a determinação de N-org em amostras de água de chuva coletadas na cidade de Ribeirão Preto (SP) de 2013 a 2017. A concentração de N-org variou de $3,5$ a $195 \mu\text{mol N L}^{-1}$ com concentração média ponderada pelo volume (MPV) de $17,7 \pm 1,0 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n=236$). Essa média foi maior que aquelas obtidas em água de chuva de várias partes do mundo, podendo ser atribuída a elevada queima de biomassa na região de estudo. As concentrações de aminoácidos livres dissolvidos (AA) representaram em média $15 \pm 12\%$ ($n=144$) em relação à fração orgânica de nitrogênio na chuva, enquanto as concentrações de ureia foram próximas ou inferiores ao limite de quantificação do método ($0,5 \mu\text{mol N L}^{-1}$). Considerando toda série temporal iniciada no mesmo sítio amostral desde 2005, as concentrações MPV calculadas para os íons NH_4^+ foi de $22,2 \pm 1,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=460$), NO_3^- de $13,3 \pm 0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=466$), sendo que a concentração de NO_2^- foi irrelevante. Foram obtidas concentrações significativamente mais elevadas (teste-t, $P=0,05$) de NH_4^+ , NO_3^- , N-org e AA no período de safra da cana (seco) com relação à entressafra (chuvoso), para todos os anos avaliados. Apesar da colheita manual da cana ter sido drasticamente reduzida, o fato de manter a mesma tendência sazonal desde 2005, demonstra que a prática da queima de biomassa ainda é intensa na região. O uso de fogo para manejo na área rural ainda é comum, além de haver grandes áreas queimadas de forma acidental. A deposição úmida de nitrogênio (N-org + NH_4^+ + NO_3^-) para Ribeirão Preto foi de $10,5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo que a fração orgânica representou 33% dessa deposição, demonstrando a importância de se determinar N-org para melhor estimar os fluxos atmosféricos de deposição. A massa estimada de nitrogênio depositada pela chuva é cerca de 16% do nitrogênio aplicado por meio de fertilizantes em culturas de cana. Somando as deposições de nitrogênio pelo material particulado, pela fase gasosa, e úmida, esta última representa 71% do fluxo atmosférico de nitrogênio. Nesse contexto, a fração orgânica corresponde a 24% da deposição total, sendo que este valor ainda pode estar sendo subestimado, pois as concentrações de N-org no material particulado não foram determinadas. A simplicidade e exatidão do método aqui proposto pode facilitar a aquisição de dados de N-org na chuva de outras partes do mundo, melhorando assim o conhecimento sobre o ciclo biogeoquímico global do nitrogênio.

Palavras-chave: processo foto-Fenton, TiO_2 , água de chuva, nitrogênio orgânico, nitrogênio inorgânico, deposição úmida de nitrogênio, aminoácidos livres dissolvidos, ureia.

ABSTRACT

CRISPIM, Cristina Penna. **Nitrogen species in rainwater of Ribeirão Preto (SP)**. 2018. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química/Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2018.

Nitrogen species have been intensively added to the environment since the development of Haber-Bosch process for N_2 transformation to NH_3 , significantly altering the biogeochemical cycle of nitrogen. Once in the atmosphere, reactive nitrogen is deposited back to the Earth's surface by wet and dry deposition processes. The importance of taking into account the organic forms of nitrogen to estimate atmospheric nitrogen deposition by rain is already known. However, few studies evaluated this fraction due to the difficulties and uncertainties imposed by the available analytical methods. This work presents the development of a new, simple and low-cost method for the determination of organic nitrogen (N-org) in rainwater using photo-Fenton process and a homemade photo-reactor. By adding Fenton solution ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ and $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$) and keeping the reaction under UV radiation for 90 min (85°C), it was possible to obtain an average of $106 \pm 8\%$ nitrogen recovery for solutions containing $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$ of the model molecules: urea, serine, glycine and histidine. In the case of arginine, 90 min of radiation was sufficient to degrade solutions containing $10 \mu\text{mol N L}^{-1}$. A commercial reactor showed to be more efficient in degradation of the tested compounds (30 min). However, with a time of 75 min, the homemade reactor achieved the same results. With $0.2 \text{ g L}^{-1} \text{TiO}_2$ and 120 min of UV radiation, it was also possible to obtain satisfactory results. Nevertheless, this method had high blank values, and filtration of irradiated samples before the analysis was necessary, which increased time and cost to the analytical procedure. The developed method using photo-Fenton was applied to determine N-org in rainwater samples collected in Ribeirão Preto city (SP) from 2013 to 2017. N-org concentrations ranged from 3.5 to $195 \mu\text{mol N L}^{-1}$ with a volume-weighted mean concentration (VWM) of $17.7 \pm 1.0 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 236$). This value was higher than those reported for rainwater from different parts of the world, and this fact can be attributed to the high biomass burning in the study region. Dissolved free amino acids (AA) mean concentrations represented $15 \pm 12\%$ ($n = 144$) of the organic nitrogen fraction in rain, while urea concentrations were close to or below the limit of quantification of the method ($0.5 \mu\text{mol N L}^{-1}$). Considering all temporal series, initiated in 2005 at the same sampling site, the VWM concentration calculated for NH_4^+ ions was $22.2 \pm 1.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 460$) and for NO_3^- was $13.3 \pm 0.6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 466$), while NO_2^- mean concentration was irrelevant. Significantly higher concentrations (t-test, $P = 0.05$) of NH_4^+ , NO_3^- , N-org and AA were obtained during the harvest period (dry season) in relation to the non-harvest one (rainy season), for all evaluated years. Although manual harvesting was drastically reduced, the fact that the same seasonal trend has been maintained since 2005 demonstrates that the practice of biomass burning is still intense in the region. In rural area, using fire for land management is still common, in addition to large areas burned by unintentional fires. Nitrogen deposition (N-org + NH_4^+ + NO_3^-) in Ribeirão Preto was $10.5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$, and the organic fraction represented 33% of this deposition, demonstrating the importance of determining N-org to better estimate the atmospheric deposition fluxes. The estimated mass of nitrogen deposited by rain represents approximately 16% of the nitrogen introduced by fertilizers in sugarcane crops. Summing up the nitrogen deposition by particulate matter, by gas phase, and by rain, the latter represents 71% of the atmospheric nitrogen flux. In this context, the organic fraction corresponds to 24% of the total deposition, and this value may still be underestimated, since N-org concentrations in particulate matter were not determined. The simplicity and accuracy of the method proposed here may facilitate acquisition of N-org data in rainwater from other parts of the world, thus improving the knowledge on the global biogeochemical cycle of nitrogen.

Keywords: photo-Fenton process, TiO_2 , rainwater, organic nitrogen, inorganic nitrogen, wet nitrogen deposition, dissolved free amino acids, urea.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema simplificado do ciclo biogeoquímico do nitrogênio	7
Figura 2 – Massa de nitrogênio mundialmente utilizado para a composição dos fertilizantes ureia, nitrato de amônio, sulfato de amônio e nos formulados NP e NPK, para os anos de 1975 e 2002	10
Figura 3 – Exemplificação do ciclo biogeoquímico do nitrogênio com as influências das emissões biogênicas e antropogênicas.....	12
Figura 4 – Localização das regiões brasileiras com produção de cana-de-açúcar	14
Figura 5 – Produção de cana no Brasil e no estado de São Paulo durante as safras dos anos de 2005/2006 a 2017/2018. A linha contínua representa o percentual da produção do estado de São Paulo em relação à produção brasileira	15
Figura 6 – Área cultivada com cana-de-açúcar no estado de São Paulo e no município de Ribeirão Preto, com destaque para a área representada pelo cultivo de cana planta e cana-soca	15
Figura 7 – Percentual de colheita mecanizada de cana-de-açúcar para as regiões Norte/Nordeste e Centro-Sul durante as safras de 2007/2008 a 2017/2018	16
Figura 8 – Percentual de colheita mecanizada de cana-de-açúcar para o Estado de São Paulo durante as safras de 2007/2008 a 2017/2018.....	17
Figura 9 – Esquema representativo do bandgap entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC) de um semicondutor responsável pela promoção do elétron	30
Figura 10 – Percentual de distribuição de espécies de ferro de acordo com a faixa de pH de 0 a 14 para uma solução de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro (III) a 25 °C	32
Figura 11 – Mapa de localização da cidade de Ribeirão Preto – SP com destaque da localização do campus da Universidade de São Paulo (USP-RP).....	39
Figura 12 – Foto do coletor de chuva automático aberto (A) e fechado (B).....	40
Figura 13 – Reações envolvidas no processo de formação do complexo indofenol	42
Figura 14 – Visão externa e interna do foto-reator artesanal produzido no campus da USP-RP	43
Figura 15 – Visão frontal e interna do foto-reator comercial da Metrohm (909 UV Digestor).....	44
Figura 16 – Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Philips): (A) média pressão; (B) alta pressão	45
Figura 17 - Estrutura molecular dos compostos orgânicos nitrogenados selecionados para este estudo.....	47

Figura 18 – Estrutura molecular dos (A) reagentes e (B) produto de reação sugeridos para a determinação de ureia por espectrofotometria.....	50
Figura 19 – Curvas analíticas de calibração obtidas para os ânions orgânicos determinados por cromatografia iônica em água de chuva	54
Figura 20 – Curvas analíticas de calibração obtidas para os ânions inorgânicos determinados por cromatografia iônica em água de chuva.....	55
Figura 21 – Curvas analíticas de calibração obtidas para os cátions determinados por cromatografia iônica em água de chuva	56
Figura 22 – Cromatograma de ânions referentes às concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de: $\text{F}^- = 0,176$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- = 1,219$; $\text{H}_3\text{CCOO}^- = 1,799$; $\text{HCOO}^- = 1,685$; $\text{Cl}^- = 2,683$; $\text{NO}_2^- = 0,862$; $\text{NO}_3^- = 0,200$; $\text{PO}_4^{3-} = 0,618$; $\text{SO}_4^{2-} = 0,990$ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 0,972$. Destaque em zoom para F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- e PO_4^{3-}	57
Figura 23 – Cromatograma de cátions referente às concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de: $\text{Na}^+ = 0,435$; $\text{NH}_4^+ = 1,868$; $\text{K}^+ = 1,239$; $\text{Ca}^{2+} = 2,628$ e $\text{Mg}^{2+} = 1,393$	57
Figura 24 – Concentrações de amônio em água de chuva ($n = 13$) determinadas por cromatografia iônica (CI) e espectrofotometria (espec). A linha tracejada representa a reta ideal com coeficiente angular igual a unidade. A equação da reta é resultado do melhor ajuste linear entre os pontos.....	60
Figura 25 – Curva analítica de calibração de amônio por espectrofotometria	61
Figura 26 – Recuperação de nitrogênio orgânico de soluções de moléculas modelos após 2h de irradiação a diferentes condições usando um foto-reator artesanal (A) e um comercial (C). A concentração de cada solução foi $50 \mu\text{mol L}^{-1}$. (Δ - $\blacktriangle$) Recuperação média de arginina (Arg); ($\square$ - $\blacksquare$) média dos valores de recuperação individuais para cada uma das soluções: ureia (U), serina (Ser), glicina (Gli) e histidine (His); ($\circ$ - $\bullet$) solução de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ contendo uma mistura de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos 5 compostos (U + Ser + Gli + His + Arg).....	64
Figura 27 – Recuperação de nitrogênio para as soluções de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$, para cada molécula modelo (U, Ser, Gli, His e Arg), com a adição de $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ após os tempos de irradiação de 2, 3 e 4 h utilizando reator comercial.....	65
Figura 28 – Recuperação de nitrogênio de acordo com o tempo de irradiação usando solução de Fenton e ambos os foto-reatores: artesanal (A) e commercial (C). As soluções irradiadas foram: ($\square$ - $\blacksquare$) ureia $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$; e ($\circ$ - $\bullet$) uma mistura de soluções de ureia, serina, glicina, histidine e arginina, com concentração final de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$	67

Figura 29 – Recuperação de nitrogênio para mistura das soluções das moléculas modelos na concentração de $100 \mu\text{mol N L}^{-1}$, após 90 minutos de irradiação com solução de Fenton nas concentrações de $50 \mu\text{mol Fe L}^{-1}/2 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $100 \mu\text{mol Fe L}^{-1}/4 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$	68
Figura 30 – Concentrações relativas de cada espécie de nitrogênio inorgânico das soluções de moléculas modelos ($50 \mu\text{mol N L}^{-1}$: U, Ser, Gli, His e Arg) após 2h de irradiação (reator artesanal) usando $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ e solução de Fenton	68
Figura 31 – Concentração de amônio em água de chuva de Ribeirão Preto filtradas e preservada a -22°C em função do tempo de armazenamento	73
Figura 32 – Concentração de nitrogênio orgânico em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto filtradas e preservadas a -22°C em função do tempo de armazenamento.....	73
Figura 33 – Concentração de nitrato em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, discriminadas entre os períodos de safra/seco e entressafra/chuvoso	75
Figura 34 – Concentração de amônio em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, discriminadas entre os períodos de safra/seco e entressafra/chuvoso	76
Figura 35 – Média ponderada pelo volume para os íons NO_3^- (A) e NH_4^+ (B) para os anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, discriminados entre o período de safra/seco e entressafra/chuvoso	78
Figura 36 – Correlação entre as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- determinadas em água de chuva de Ribeirão Preto durante o período de 2005 a 2007 e 2011 a 2016.....	80
Figura 37 – Concentração de nitrogênio total e nitrogênio orgânico para as amostras de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 a 2017 ($n = 236$).....	83
Figura 38 – Volume de chuva coletado versus concentração de nitrogênio orgânico nas amostras de água de chuva ($n = 236$) dos anos de 2013 a 2016 em Ribeirão Preto	84
Figura 39 – Representatividade percentual das espécies iônicas e nitrogênio orgânico determinados nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 (A), 2014 (B), 2015 (C) e 2016 (D), onde: ânions inorg = $\text{F}^- + \text{Cl}^- + \text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$; ânions org = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{HCOO}^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; cátions inorg = $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	85
Figura 40 – Média ponderada pelo volume (MPV) para nitrogênio orgânico para os anos de 2013 a 2016, discriminados entre o período de safra/seco e entressafra/chuvoso	86
Figura 41 – Concentração de nitrogênio orgânico pela concentração de nitrogênio inorgânico determinados em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 a 2017	87

Figura 42 – Concentração de nitrogênio orgânico pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 a 2017	88
Figura 43 – Curva analítica de calibração do aminoácido glicina por fluorescência	102
Figura 44 – Concentrações de nitrogênio orgânico e aminoácidos livres dissolvidos em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de 2014 a 2017 (n = 144).....	103
Figura 45 – Curvas analíticas de calibração para ureia pelo método espectrofotométrico utilizando caminho ótico de: (A) 1 cm e (B) 2,5 cm	105
Figura 46 – Percentual de deposição de nitrogênio: seca via material particulado (MP) e via fase gasosa e úmida para a cidade de Ribeirão Preto (SP)	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de moléculas e íons de nitrogênio de acordo com o número de oxidação de nitrogênio	3
Tabela 2 – Potencial padrão de algumas espécies	27
Tabela 3 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) determinados para os ânions e cátions determinados em soluções padrões por cromatografia iônica	58
Tabela 4 – Concentrações dos íons determinadas experimentalmente (n = 5) por cromatografia iônica e as concentrações certificadas para a amostra WMO/GAW LIS nº 54.....	59
Tabela 5 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o íon NH_4^+ por cromatografia iônica (CI) e por espectrofotometria (espec)	62
Tabela 6 – Recuperação de nitrogênio orgânico de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$ de soluções de ureia e aminoácidos irradiados por 90 minutos usando o foto-reator artesanal, após adição de solução de Fenton ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, $2 \text{mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, pH aproximadamente 2,5), com o desvio padrão relativo (dpr%) determinado.....	70
Tabela 7 – Razão entre as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- determinados em água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, discriminadas por período.....	79
Tabela 8 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) período de safra/seco (n = 115) para as amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017	91
Tabela 9 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) período de entressafra/chuvoso (n = 116) para as amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017.....	92
Tabela 10 – Análise de componentes principais para o conjunto de dados no período seco, totalizando 115 amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017	93
Tabela 11 – Análise de componentes principais para o conjunto de dados no período chuvoso, totalizando 116 amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017	93
Tabela 12 – Concentração média de nitrogênio orgânico ($\mu\text{mol N L}^{-1}$) determinada em amostras de deposição úmida e total de diversas localidades de 1993 a 2017, onde MPV é a média ponderada pelo volume e MA é a média aritmética. Os métodos de degradação de nitrogênio orgânico utilizados foram: foto-Fenton – solução de Fenton na presença de radiação UV; UV – somente radiação UV; OP – oxidação por persulfato; UV+OP – radiação UV com solução de persulfato; HTCO – oxidação catalítica por alta temperatura	95

LISTRA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – aminoácidos livres dissolvidos

Arg – arginina

CIIAGRO – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas

COD – carbono orgânico dissolvido

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

COVs – compostos orgânicos voláteis

EDTA – etilenodiaminotetracético

EPA – *Environmental Protection Agency*

F_{úmida} – fluxo de deposição úmida

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

GAW – *Global Atmosphere Watch*

Gli – glicina

Gmol – giga mol (10^9 mol)

His - histidina

HTCO – *High temperature catalytic oxidation*

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IPNI – *International Plant Nutrition Institute*

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

MA – média aritmética

MP – material particulado

MP_{fino} – material particulado fino

MP_{grosso} – material particulado grosso

MPV – média ponderada pelo volume

N – nitrogênio

N-inorg – nitrogênio inorgânico

N-org – nitrogênio orgânico

Nr – nitrogênio reativo

OP – oxidação por persulfato

ORTOPLANA – Organização de Plantadores de Cana da Região Centro-Sul do Brasil

PAN - peroxiacetilnitrato

RP – Ribeirão Preto

SAA – Secretaria de Agricultura e Abastecimento

SAPCANA – Sistema de Acompanhamento da Produção Canavieira

Ser - serina

SMA – Secretaria do Estado do Meio Ambiente

SP – estado de São Paulo

Tg – tera grama (10^{12} grama)

U – ureia

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar

USP – Universidade de São Paulo

UV – ultravioleta

WMO – *World Meteorological Organization*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO NITROGÊNIO	2
1.2 EMISSÕES DE ORIGEM ANTROPOGÊNICA	7
1.2.1 Óxidos de nitrogênio (NO _x)	7
1.2.2 Amônia	9
1.3 CULTIVO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	12
1.3.1 Influência do cultivo de cana-de-açúcar na região de Ribeirão Preto	17
1.4 NITROGÊNIO ORGÂNICO EM ÁGUA DE CHUVA	19
1.5 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO	21
1.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	26
2. OBJETIVOS	35
3. PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	38
3.2 LAVAGEM DO MATERIAL DE COLETA E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS.....	38
3.3 COLETA E TRATAMENTO DA ÁGUA DE CHUVA	40
3.4 DETERMINAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS	41
3.5 DEGRADAÇÃO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO	43
3.5.1 Foto-reator	43
3.5.2 Lavagem do material para radiação	46
3.5.3 Métodos para degradação de nitrogênio orgânico.....	46
3.6 IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA E CÁLCULO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO	48
3.7 DETERMINAÇÃO DE AMINOÁCIDOS LIVRES DISSOLVIDOS	48
3.8 DETERMINAÇÃO DE UREIA.....	49
3.9 CÁLCULOS UTILIZADOS PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS APRESENTADOS PARA CHUVA	51
3.9.1 Média ponderada pelo volume.....	51
3.9.2 Fluxo de deposição úmida	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53

4.1 ASPECTOS ANALÍTICOS	54
4.1.1 Cromatografia iônica para determinação de íons.....	54
4.1.2 Intercomparação de métodos para determinação de amônio.....	60
4.2 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PARA A DEGRADAÇÃO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO .	62
4.3 ESTABILIDADE DE NITROGÊNIO INORGÂNICO E ORGÂNICO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA	71
4.4 NITROGÊNIO INORGÂNICO EM ÁGUA DE CHUVA.....	74
4.5 NITROGÊNIO ORGÂNICO EM ÁGUA DE CHUVA	81
4.6 NITROGÊNIO ORGÂNICO EM ÁGUA DE CHUVA EM DIFERENTES LOCALIDADES	94
4.7 AMINOÁCIDOS LIVRES DISSOLVIDOS EM ÁGUA DE CHUVA DE RIBEIRÃO PRETO	101
4.8 UREIA DISSOLVIDA.....	104
4.9 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE NITROGÊNIO	107
5. CONCLUSÕES.....	110
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APÊNDICE A – EXEMPLO DE CÁLCULO DE FLUXO DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA	126
APÊNDICE B – RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS WMO/GAW LIS Nºs 52 E 55	128
APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS MAJORITÁRIOS DETERMINADAS EM ÁGUA DE CHUVA DE RIBEIRÃO PRETO NOS ANOS DE 2013 A 2017	131
ANEXO – ARTIGO NO PRELO (REVISTA ATMOSPHERIC ENVIRONMENT)	137

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio orgânico tem se mostrado uma fração importante dentro do fluxo global de deposição úmida de nitrogênio, no entanto, o número de dados dessa fração em amostras atmosféricas no mundo é muito insipiente. Isso se deve, pelo menos parcialmente, às dificuldades analíticas na determinação de nitrogênio orgânico (CAPE et al., 2011; CORNELL, 2011). Até o momento, não existe um protocolo de coleta e análises estabelecidos globalmente para as espécies orgânicas nitrogenadas, sendo que muitos dos métodos propostos na literatura dependem de equipamentos de custo elevado. Como consequência, há poucos trabalhos que relatam a concentração de nitrogênio orgânico em amostras de água de chuva, se comparado com a fração inorgânica.

No Brasil, há apenas 3 artigos que determinaram nitrogênio orgânico em água de chuva (amostragem por evento) datados dos anos de 1995, 1997 e 1999 (CORNELL; RENDELL; JICKELLS, 1995; WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997; FILOSO; WILLIAMS; MELACK, 1999), contabilizando 19 anos sem publicações sobre essa temática.

Nesse contexto, este trabalho visa desenvolver um novo método simples e de baixo custo para a quantificação de nitrogênio orgânico em água de chuva, e assim avaliar o fluxo de deposição úmida de nitrogênio em uma cidade brasileira localizada em uma região agroindustrial, em que a prática de queima de biomassa é comum. Com a disponibilização desse novo método, espera-se também que haja um maior número de trabalhos a serem publicados no assunto, contribuindo para melhor compreensão do ciclo biogeoquímico do nitrogênio na esfera regional e global.

1.1 Ciclo biogeoquímico do nitrogênio

O nitrogênio tem configuração eletrônica na camada de valência de $2s^2 2p^3$, sendo capaz de formar compostos com números de oxidação inteiros de -3 a +5, como também o número de oxidação fracionado de -1/3 para o íon azoteto (N_3^-) (Tabela 1; BROWN, 2005; ATKINS, 2006).

O gás nitrogênio foi descoberto pelo botânico escocês Daniel Rutherford em 1772, quando observou em seus experimentos em câmara fechada a presença de um gás que não era capaz de sustentar a vida e não era capaz de entrar em combustão, sendo este gás hoje conhecido como o gás nitrogênio, N_2 (BROWN, 2005).

O nitrogênio pode ser encontrado em maior abundância na atmosfera na sua forma gasosa, N_2 , que representa 78% em volume da quantidade de gases presentes na atmosfera em condições ambientes, enquanto 21% é composto pelo gás oxigênio (O_2) e o 1% restante é

composto pela soma dos demais gases, que compreendem: gás carbônico (CO₂), metano (CH₄), hidrogênio (H₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), ozônio troposférico (O₃) e gases nobres, como argônio (Ar) (ROCHA, 2009).

Tabela 1 – Exemplos de moléculas e íons de nitrogênio de acordo com o número de oxidação de nitrogênio

Número de oxidação	Compostos/íons
-3	NH ₃ , NH ₄ ⁺ , NH ₂ ⁻
-2	N ₂ F ₄
-1	NH ₂ OH, NH ₂ F
0	N ₂
+1	N ₂ O, HNF ₂ , H ₂ N ₂ O ₂ , N ₂ O ₂ ²⁻
+2	NO
+3	N ₂ O ₃ , NF ₃ , HNO ₂ , NO ₂ ⁻
+4	NO ₂ , N ₂ O ₄
+5	N ₂ O ₅ , HNO ₃ , NO ₃ ⁻

Fonte: Própria autora.

O N₂ é um gás incolor, inodoro e inerte, sendo sua estabilidade devida a tripla ligação formada entre os átomos de nitrogênio, que exige uma quantidade elevada de energia (932 kJ mol⁻¹) para que a ligação seja quebrada (ROCHA, 2009).

A transformação de nitrogênio molecular em nitrogênio reativo (Nr) é conhecida por processo de fixação natural de nitrogênio. Apenas alguns tipos de bactérias, como do gênero *Rhizobium*, são capazes de utilizar o N₂ atmosférico transformando-o em espécies de nitrogênio reativo, como nitrato e amônia, de modo a tornar o nitrogênio biodisponível às plantas. Essas bactérias podem estar presentes livres no solo ou em simbiose em nódulos de raízes de algumas leguminosas, como ervilha e feijão, por exemplo (ROCHA, 2009).

Outra forma natural de fixação de nitrogênio é a ação de relâmpagos, que pode formar óxido nítrico (NO) a partir da reação dos gases N₂ e O₂ (Equação 1). Essa reação é endotérmica, necessita de elevada temperatura para que ocorra e possui entalpia de reação de 90,4 kJ. Desse modo a faísca do relâmpago é capaz de elevar a temperatura de uma determinada área da atmosfera e assim promover a reação na atmosfera (SPIRO, 2009).

O NO é um gás incolor e inodoro, possuindo tempo de residência na atmosfera de cerca de um dia (ROCHA, 2009). Esse gás pode participar de diversas reações na própria atmosfera ou pode ser depositado por via úmida, isto é, pela ação da chuva ou neve.

As principais reações que ocorrem na atmosfera na presença de NO são as reações de formação do gás dióxido de nitrogênio (NO₂). Um exemplo é a oxidação do NO pelo ozônio (Equação 2) (GARCIA; CARDOSO; DOS SANTOS, 2013).

O NO₂ é um gás marrom, com odor irritante e nocivo à saúde. Na atmosfera esse gás pode ser precursor de outras reações, como a reação com o radical hidroxila e água para a formação de espécies ácidas (Equação 3 e 4), que contribuem para o aumento da acidez da chuva. O dióxido de nitrogênio, na presença de luz solar é capaz de absorver energia em comprimentos de onda < 420 nm e se degradar a óxido nítrico e oxigênio atômico (Equação 5). Essa última espécie reage com o oxigênio molecular formando o ozônio (Equação 6), que é um gás de elevada toxicidade para as plantas e para a saúde humana (JACOBSON, 2002; ROCHA, 2009).

Além dos óxidos de nitrogênio (NO_x = NO + NO₂), outros gases como a amônia (NH₃) estão presentes em concentrações relevantes na atmosfera. Esta espécie é emitida naturalmente por alguns tipos de plantas e também é produto da decomposição da ureia (CO(NH₂)₂), composto que pode ter origem natural nas fezes e urina de animais e seres humanos (Equação 7) (BAIRD, 2011).

A amônia é um gás incolor com odor irritante, possui alta solubilidade em água e têm papel importante na atmosfera por contribuir para o equilíbrio ácido/base. Esse gás é capaz de reagir com moléculas de espécies ácidas, como H₂SO₄ e HNO₃, neutralizando a acidez da

atmosfera. As partículas sólidas formadas podem sofrer deposição seca, que ocorre pela ação da gravidade (Equação 8 e 9), como também serem solubilizadas durante o evento de chuva. (ROCHA, 2009).

Os sais de amônio formados com os íons cloreto e nitrato podem voltar para a forma gasosa por meio da volatilização em elevadas temperaturas ambiente e baixa umidade relativa do ar. Os sais de amônio são finos ($\leq 2,5 \mu\text{m}$) e, devido ao seu pequeno tamanho, possuem elevados tempo de residência na atmosfera, sendo, portanto, capazes de percorrer longas distâncias (ROCHA, 2009).

As espécies de nitrogênio depositadas por via úmida e seca vão interagir com o solo e com a água de lagos, rios e oceanos. No caso do solo, os sais de NH_4^+ formados sofrem o processo de nitrificação, que ocorre por meio da ação de bactérias que são capazes de catalisar a oxidação do nitrogênio ao íon nitrato (NO_3^-). Esse processo de nitrificação é realizado por dois tipos de bactérias presentes no solo, as *Nitrosomonas* e as *Nitrobacter*, de modo que o processo sempre ocorre na presença de oxigênio. As *Nitrosomonas* são responsáveis pela oxidação de NH_4^+ ao íon NO_2^- (Equação 10), enquanto as *Nitrobacter* oxidam o NO_2^- a NO_3^- (Equação 11), disponibilizando nitrogênio na forma em que as raízes das plantas podem absorver (SPIRO, 2009).

O nitrogênio é um macronutriente para as plantas, pois é absorvido em grandes quantidades por suas raízes e folhas. Esse elemento é essencial na formação de proteínas, que são compostas por aminoácidos. Essas proteínas são responsáveis pela composição dos tecidos vegetais, ou seja, constituem a parte orgânica da planta. O nitrogênio faz parte da composição de muitos hormônios, vitaminas, enzimas e, também, compõem a clorofila, que é necessária para que ocorra a fotossíntese (BREDEMEIER; MUNDSTOCK, 2000).

Quando alguma parte da planta morre e entra em contato com o solo ocorre o processo de decomposição da matéria orgânica que pode ocorrer por meio de bactérias, fungos e protozoários. Esse processo faz com que o nitrogênio, agora em sua forma orgânica, retorne

para o solo como inorgânico, principalmente como NH_4^+ , que sofrerá o processo de nitrificação, e também como gás NH_3 que pode ser volatilizado para atmosfera. Essa decomposição da matéria orgânica ocorre tanto para a matéria de origem vegetal quanto para a matéria de origem animal (ZOPPAS; BERNANDES; MENEGUZZI, 2016).

No solo, em condições anaeróbias, pode ocorrer o processo de desnitrificação, que é quando NO_3^- , em presença de matéria orgânica, retorna ao estado de nitrogênio inerte (N_2) (Equação 12), além de formar gases como óxido nitroso (N_2O) e monóxido de nitrogênio (NO) que também podem ser formados durante o processo de redução (ROCHA, 2009). As bactérias responsáveis pela desnitrificação são as *Alcaligenes*, *Paracoccus*, entre outras (ZOPPAS; BERNANDES; MENEGUZZI, 2016).

O N_2O formado como subproduto no processo de desnitrificação é um gás com tempo de residência na atmosfera de 85 anos, sendo que seu principal mecanismo de remoção ocorre na estratosfera por meio da reação com oxigênio excitado gerando NO (Equações 13) que contribui para a degradação da camada de ozônio estratosférico, mesma reação que ocorre na troposfera (Equação 2) (ROCHA, 2009; GARCIA; CARDOSO; DOS SANTOS, 2013). Este gás, assim como o CO_2 e CH_4 são capazes de absorver energia na região do infravermelho contribuindo para o efeito estufa. O óxido nitroso está presente na atmosfera em baixas concentrações, representando cerca de 0,09% da concentração de CO_2 . No entanto, o N_2O é 296 vezes mais efetivo que o CO_2 em termos de retenção de calor (BAIRD, 2011).

Parte do NO_3^- e NH_4^+ presentes no solo podem sofrer ação de lixiviação e percolação, principalmente o NO_3^- , por ser a espécie predominante no solo. Por meio da percolação o nitrogênio dissolvido é carregado para camadas mais profundas do solo, podendo atingir aquíferos e lençóis freáticos, como também pode ser carregado pelo processo de lixiviação a ambientes aquáticos, como rios e lagos (SPIRO, 2009).

Nos ambientes aquáticos, as espécies nitrogenadas passam pelos mesmos processos que ocorrem no solo, como nitrificação, desnitrificação e decomposição da matéria orgânica. O diferencial é a fonte da matéria orgânica, que inclui os detritos de animais aquáticos. Nesses ambientes também existem espécies orgânicas e inorgânicas que tiveram origem no processo de lixiviação dos solos.

No ciclo natural do nitrogênio, o N_2 que não é reativo, é transformado em espécies reativas (NO , NO_2), que por sua vez podem gerar outras espécies reativas como NO_2^- , NO_3^- , NH_3 e NH_4^+ , que irão sofrer reações na atmosfera, nos sistemas terrestres e aquáticos (Figura 1).

Figura 1 – Esquema simplificado do ciclo biogeoquímico do nitrogênio

Fonte: GARCIA; CARDOSO, 2005 (modificado).

Em um ciclo biogeoquímico em equilíbrio ocorre a formação de espécies reativas, que ao longo do tempo tornam a reagir, de modo que o balanço entre as concentrações das espécies formadas e consumidas durante o ciclo entre atmosfera, ambiente aquático e ambiente terrestre sejam iguais. Esse equilíbrio no ciclo do nitrogênio começou a ser modificado pela atividade humana, devido à necessidade de gerar energia, e produzir alimento para a população, tanto com a prática da agricultura quanto com a pecuária (CAPE et al., 2011).

1.2 Emissões de origem antropogênica

1.2.1 Óxidos de nitrogênio (NO_x)

A atividade humana tem introduzido na atmosfera diversos tipos de poluentes, sendo eles classificados como poluentes primários, que são emitidos diretamente, e os poluentes

secundários, que são gerados por meio de reações. O NO é um poluente primário que é gerado principalmente devido a produção de energia, por meio de vários processos como a queima de biomassa, como carvão, ou por queima de combustíveis, como gasolina, etanol e diesel (BAIRD, 2011).

É conhecido que o processo de queima que ocorre em ambiente natural leva a formação de NO_x, pois o calor produzido durante a combustão é capaz de fornecer a energia necessária para que ocorra a reação entre os gases N₂ e O₂ atmosféricos, como a reação já mostrada na Equação 1. Esse NO_x presente na atmosfera será capaz de reagir com outras espécies também emitidas ou formadas na atmosfera devido às atividades antrópicas, como por exemplo os compostos orgânicos voláteis (COV) de cadeias curtas como hidrocarbonetos e aldeídos. Esses compostos podem ser principalmente formados por meio do processo de combustão incompleta de combustíveis, como gasolina e etanol, por exemplo. Alguns compostos orgânicos voláteis também têm origem biogênica como os terpenos emitido por plantas (BAIRD, 2011).

Os COVs e o NO_x estão ativamente presentes na formação de ozônio troposférico (O₃). Isso ocorre devido às reações de radicais orgânicos formados a partir dos COVs com o NO atmosférico, formando o NO₂ que sofre fotólise regenerando o NO e gerando oxigênio atômico (Equação 5). Por sua vez, esse oxigênio atômico reage com o oxigênio molecular, como já foi mostrado na Equação 6 (JACOBSON, 2002).

A formação de radicais orgânicos ocorre por meio da reação de COVs com o radical HO• presente na atmosfera. Na Equação 14 é mostrado como exemplo a reação do metano (CH₄) com radical HO• para formação do radical metil (CH₃•), de modo que esse novo radical reage com O₂, gerando o radical metilperoxi (CH₃O₂•; Equação 15). O radical metoxi (CH₃O•) e NO₂ são formados pela reação de NO e CH₃O₂• (Equação 16) (JACOBSON, 2002).

Os radicais orgânicos formados podem participar de outras reações na atmosfera, gerando novos compostos orgânicos e radicais, como por exemplo, a reação do radical metoxi (CH₃O•) com O₂ gerando formaldeído (H₂CO) e radical hidroperoxila (HO₂•; Equação 17). Esse último radical também tem papel importante na formação de ozônio e de radicais orgânicos, pois ao reagir com NO contribui para a formação de NO₂ e HO• (Equação 18) (JACOBSON, 2002).

Outro importante radical orgânico é o peroxiacetil ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}_2^\bullet$), que é formado a partir das reações de acetaldeído ($\text{CH}_3\text{CH}(=\text{O})$) com $\text{HO}^\bullet$ gerando um radical acetil ($\text{CH}_3\text{C}^\bullet(=\text{O})$; Equação 19), seguido por reação com O_2 para formar o radical peroxiacetil (Equação 20). Esse último radical juntamente com o NO_2 participa da formação do peroxiacetilnitrato (PAN; Equação 21), um composto tóxico e de potencial cancerígeno, que causa irritação às mucosas e trato respiratório (BAIRD, 2011).

Uma atmosfera rica em compostos orgânicos voláteis, NO_x e radiação solar, favorecem a formação de O_3 , que somado à presença de partículas finas, causam uma aparência de nevoeiro, que é conhecido como o fenômeno de *smog* fotoquímico. Isso ocorre principalmente em grandes centros urbanizados e industrializados, sendo que no Brasil, esse fenômeno vem sendo observado na cidade de São Paulo, principalmente durante o inverno (ROCHA, 2009; SHI et al., 2016; POTT; ESTRELA, 2017).

1.2.2 Amônia

A emissão de NH_3 está vinculada principalmente à queima de biomassa, ao desenvolvimento da agricultura e emissões veiculares. De acordo com Cameron, Di e Moir (2013), 50% da amônia volatilizada no mundo é proveniente da agricultura.

A produção de fertilizantes foi impulsionada por meio da síntese de NH_3 em escala industrial, pelo processo conhecido como Haber-Bosch. Esse processo foi desenvolvido por volta dos anos 1900, e devido sua tamanha significância, seus autores receberam o prêmio Nobel em Química, sendo que Haber recebeu em 1918 e Bosch foi contemplado em 1931 (LEE, 1999).

A produção de NH_3 ocorre por meio da reação dos gases N_2 e H_2 elevando a pressão (200 atm) e a temperatura (380-450 °C; Equação 22). Ferro ativado é utilizado como catalisador (LEE, 1999).

Por meio da NH_3 são fabricados outros produtos químicos, que podem ser utilizados como fertilizantes, como ureia, nitrato e sulfato de amônio e formulações do tipo NPK, que possuem em sua fórmula compostos de nitrogênio, fósforo e potássio (PETROBRAS, 2014 – www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/entenda-por-que-investimos-em-fertilizantes.htm).

De acordo com Prochnow e Abdalla (2017) em boletim de informações agronômicas nº120 (*International Plant Nutrition Institute - IPNI*), a ureia é o fertilizante nitrogenado mais usado mundialmente. Na Figura 2 é apresentado o uso de nitrogênio na composição de fertilizantes nitrogenados como ureia, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e nas formulações de NP (nitrogênio e fósforo) e NPK para os anos de 1975 e 2002. Isso mostra que em 2002 o uso mundial de fertilizante na forma de ureia foi 4,3 vezes mais elevado que no ano de 1975.

No Brasil, de acordo com *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO - <http://www.fao.org/faostat/en/#country>), dado mais recente encontrado, o uso de fertilizante nitrogenado por área plantada foi em média de 26,64 kg (N) ha^{-1} no ano de 2002 e 44,23 kg (N) ha^{-1} no ano de 2015, havendo um aumento de 66% no uso de fertilizante nitrogenado.

Figura 2 – Massa de nitrogênio mundialmente utilizado para a composição dos fertilizantes ureia, nitrato de amônio, sulfato de amônio e nos formulados NP e NPK, para os anos de 1975 e 2002

Fonte: PROCHNOW; ABDALLA, 2017 (modificado).

O elevado uso de ureia como fertilizante acarreta elevadas emissões de NH_3 para a atmosfera devido sua volatilização, como já mostrado na Equação 7. O processo de volatilização da ureia é favorecido em solos com $\text{pH} \geq 8$, radiação solar e umidade. No entanto, existem outros fatores que influenciam esse processo, como a textura do solo e sua capacidade de realizar os processos de nitrificação/desnitrificação (CAMERON; DI; MOIR, 2013).

Tasca e colaboradores (2011) observaram que a volatilização da ureia foi favorecida principalmente quando esta foi aplicada na superfície do solo, sob condições de pH elevado, temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$ e teor de umidade moderada, sendo que quanto maior a quantidade de ureia aplicada, maior foi sua volatilização. Esses autores observaram que 50% da ureia aplicada na superfície do solo foi volatilizada em menos de uma semana após a aplicação do fertilizante quando a temperatura ambiente foi de $35\text{ }^\circ\text{C}$.

Como alternativa para diminuir a volatilização da ureia, estudos apontam o procedimento de incorporação da ureia nos primeiros centímetros do solo, bem como a utilização de ureia formulada com inibidores da enzima urease, ou até mesmo com a adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que é menos susceptível à volatilização (TASCA et al., 2011; CAMERON; DI; MOIR, 2013; PROCHNOW; ABDALLA, 2017).

A amônia emitida irá participar de reações atmosféricas para a formação de sais de amônio e de processos de nitrificação no solo, como anteriormente mencionado nas Equações 8 – 11.

O total de N_2O emitido para atmosfera no processo de nitrificação varia de 12,4 a 19,6 Tg N ano^{-1} , sendo que as emissões de origem biogênica contribuem de 7,2 a 13,6 Tg N ano^{-1} , enquanto as emissões de origem antropogênica compreendem de 5,2 a 6,0 Tg N ano^{-1} . As emissões provenientes da agricultura correspondem de 76,7 a 88,5% das emissões antropogênicas (SPIRO, 2009).

O elevado aporte de espécies reativas como NH_3 e NO_x , na atmosfera devido a atividade humana, não tem efeito apenas nas reações atmosféricas, mas também na deposição atmosférica de nitrogênio no ambiente terrestre e aquático. Elevadas concentrações de nitrogênio introduzidas nos sistemas aquáticos podem acelerar o processo de eutrofização. De modo geral, nesse processo ocorre o aumento da produtividade primária, com consequente aumento da sedimentação de matéria orgânica e espécies inorgânicas, diminuição da incidência de luz nesses corpos d'água, e diminuição do processo de fotossíntese, podendo tornar esses ambientes inóspitos (GARCIA; CARDOSO; DOS SANTOS, 2013; MARTÍNEZ-GARCÍA et al., 2015; LI et al., 2017).

Com o aumento da concentração de nitrogênio reativo na atmosfera e nos rios haverá um aumento no aporte de nitrogênio nos oceanos. Jickells e colaboradores (2017) sugerem que a deposição de nitrogênio atmosférico pode resultar na elevação da produção primária nos oceanos e absorver 150 Tg (C) ano⁻¹.

Existem estudos que apontam a associação dos impactos da poluição por espécies nitrogenadas em vegetações, causando perda na biodiversidade de florestas, por exemplo, devido às elevadas concentrações de nitrogênio depositadas por via úmida (GARCIA; CARDOSO; DOS SANTOS, 2013; PARDO et al., 2015).

Na Figura 3 é ilustrado o ciclo biogeoquímico do nitrogênio envolvendo as principais espécies nitrogenadas emitidas por fontes biogênicas e antropogênicas.

Figura 3 – Exemplificação do ciclo biogeoquímico do nitrogênio com as influências das emissões biogênicas e antropogênicas

Fonte: PIDWIRNY, 2006 (modificado).

1.3 Cultivo da cana-de-açúcar

O etanol produzido no Brasil é derivado da cana-de-açúcar, sendo este principalmente utilizado como combustível, podendo ser hidratado ou anidro, sendo o último utilizado na mistura com a gasolina (CONAB, 2017).

O plantio da cana-de-açúcar ocorre durante os meses de fevereiro a novembro, sendo que de fevereiro a maio ocorre o plantio da chamada cana de ano e meio, com tempo de maturação da planta de 13 a 20 meses. Nos meses de junho a agosto ocorre o plantio da cana de inverno, pois o plantio ocorre no período em que as temperaturas são amenas e necessita de maior atenção quanto a umidade do terreno para que o crescimento da cana ocorra entre 12 a 14 meses. Existe também o plantio da cana de ano, que ocorre durante os meses de setembro a novembro, com florescimento da planta em 12 meses (VITTI; MAZZA, 2002).

O mês em que ocorre o plantio da cana não influencia na maneira com que adubação e calagem deve ser realizada, e sim a idade da planta. No caso da cana-planta, que se trata da muda de cana ainda não germinada, é necessária uma adubação junto ao sulco de plantio, sendo recomendado a adição de 30 a 40 kg de adubo nitrogenado por hectare plantado. Quando a cana já floresceu e sofreu processo de corte, ela recebe o nome de cana-soca, que necessita de uma adubação com concentrações de nitrogênio mais elevadas que a cana-planta. Neste caso, a recomendação de adubação nitrogenada é de 80 a 120 kg de nitrogênio por hectare (SPIRONELLO et al, 1997; JORIS, 2015).

O período de colheita da cana, período de safra, tipicamente se inicia no mês de abril e finaliza no mês de novembro. O corte da cana de inverno ocorre entre os meses de maio a novembro, enquanto a colheita da cana de ano é realizada de setembro a novembro. A cana de ano e meio é colhida durante todo o período de safra. Nos meses de dezembro a março, período de entressafra, não ocorrem colheitas de cana (VITTI; MAZZA, 2002).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com produção prevista de 635,6 milhões de toneladas de cana para a safra 2017/2018. Estima-se que a partir dessa produção serão obtidos 39,46 milhões de toneladas de açúcar e 27,05 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2017). Na Figura 4 é encontrado o mapa do Brasil com destaque para as localizações em que ocorre o plantio de cana-de-açúcar (KOHLHEPP, 2010).

O estado de São Paulo se destaca com a maior área de plantio de cana, sendo equivalente a 52,1% de toda área plantada no Brasil, considerando os dados de 2017/2018. A produção de cana no estado de São Paulo é estimada em 76.204 kg ha⁻¹ em uma área plantada de 4.553,6 mil hectares (safra 2017/2018), o que corresponde a 59,7% da produção brasileira de cana. A produção de cana no estado de São Paulo para as safras dos anos de 2005/2006 até 2017/2018 variaram de 69.938 a 89.040 kg ha⁻¹, representando de 55,5 a 62,8% da produção nacional (Figura 5; CONAB, 2017).

De acordo com o Sistema de Acompanhamento da Produção Canavieira (SAPCANA, 2018 – sistemasweb.agricultura.gov.br/sapcana/downloadBaseCompletaInstituicao.action), no

Brasil existem 367 usinas sucroenergéticas cadastradas, sendo que aproximadamente 43% dessas usinas estão localizadas no estado de São Paulo.

Figura 4 – Localização das regiões brasileiras com produção de cana-de-açúcar

Fonte: KOHLHEPP (2010).

A região administrativa de Ribeirão Preto é composta por 25 municípios, sendo que 51,3% de sua extensão territorial foi destinada ao cultivo de cana-de-açúcar para a safra de 2012/2013, o que representou 8,7% da produção do estado de São Paulo (EMBRAPA, 2017 - <https://www.embrapa.br/gite/fiesp/resultados/tabelas.html>).

A cidade de Ribeirão Preto contribuiu com áreas de cultivo de cana variando de 23,7 a 29,8 mil hectares para as safras dos anos de 2005/2006 a 2013/2014, o que representou de 2,5 a 3,2% da extensão territorial da região administrativa de Ribeirão Preto (EMBRAPA, 2017; INPE, 2018 – www.dsr.inpe.br/laf/canasat/colheita.html). De todo o território cultivado na cidade de Ribeirão Preto, a cana-soca (aquela que já sofreu corte) é predominante, com áreas

de 20,7 a 26,8 mil hectares, que representa de 84,0 a 91,9% da cana colhida nos anos de 2005 a 2013. Na Figura 6 é apresentada as áreas de cultivo para o estado de São Paulo e município de Ribeirão Preto com destaque para a área contendo cana-soca (INPE, 2018).

Figura 5 – Produção de cana no Brasil e no estado de São Paulo durante as safras dos anos de 2005/2006 a 2017/2018. A linha contínua representa o percentual da produção do estado de São Paulo em relação à produção brasileira

Fonte: Própria autora.

Figura 6 – Área cultivada com cana-de-açúcar no estado de São Paulo e no município de Ribeirão Preto, com destaque para a área representada pelo cultivo de cana planta e cana-soca

Fonte: Própria autora.

Até por volta do ano de 2005, o processo de colheita da cana-de-açúcar era principalmente realizado manualmente, após a cana ser despalhada a fogo. Porém no Estado de São Paulo iniciou-se a implementação da mecanização na colheita da cana crua sem a necessidade de queima. Hoje o processo de mecanização abrange várias partes do Brasil, mas nas regiões Norte e Nordeste ainda é predominante a atividade de queima da palha da cana para colheita, com 76,8% de queima (Figura 7; CONAB, 2017).

Figura 7 – Percentual de colheita mecanizada de cana-de-açúcar para as regiões Norte/Nordeste e Centro-Sul durante as safras de 2007/2008 a 2017/2018

Fonte: CONAB, 2017.

No Estado de São Paulo, a mecanização da colheita foi motivada pela lei nº 11.241 de 19 de setembro de 2002, do Governo do Estado de São Paulo, e pelo Protocolo Agroambiental. Esse último foi assinado em 2007 pelo Governo do Estado de São Paulo, pela Secretaria do Estado do Meio Ambiente (SMA) e de Agricultura e Abastecimento (SAA) juntamente com a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA) e a Organização de Plantadores de Cana da Região Centro-Sul do Brasil (ORPLANA). Neste Protocolo foi estabelecido que áreas de plantio possuindo declive $\leq 12\%$ deveriam ter colheita 100% mecanizada em 2014, já para áreas com declive $> 12\%$, o prazo seria a partir do ano de 2017 (UNICA, 2017 - <http://www.unica.com.br/protocolo-agroambiental/>). A lei nº 11.241 de 19 de setembro de 2002, do Governo do Estado de São Paulo, determina que a colheita da cana deve ser 100% mecanizada em áreas de declive $\leq 12\%$ até 2021, no caso de áreas com declive $> 12\%$, até 2031 (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO - <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2002/lei-11241-19.09.2002.html>).

Atualmente o Estado de São Paulo atingiu a marca de 95,9% de colheita de cana-de-açúcar de maneira mecanizada (safra 2017/2018) para uma área de 4.553,6 mil hectares, sendo

que antes da implementação do Protocolo Agroambiental, na safra de 2007/2008, a colheita mecanizada foi realizada em apenas 33% da área total (Figura 8, CONAB, 2017).

Figura 8 – Percentual de colheita mecanizada de cana-de-açúcar para o Estado de São Paulo durante as safras de 2007/2008 a 2017/2018

Fonte: CONAB, 2017.

1.3.1 Influência do cultivo de cana-de-açúcar na região de Ribeirão Preto

O impacto do cultivo da cana-de-açúcar sobre as emissões atmosféricas de nitrogênio inorgânico vem sendo amplamente estudado, principalmente quando ocorria o processo de queima da palha da cana para colheita.

Foi realizado um estudo com amostras de material particulado (MP) grosso e fino amostrados na cidade de Araraquara (SP), cidade localizada em uma região canavieira, e coletados durante os anos de 1999 e 2001. Os resultados mostraram que no MP grosso, íons K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , foram provenientes da ressuspensão de solo, de fonte natural ou veicular, e ainda pode haver uma pequena fração de material depositado no solo de origem da queima de biomassa. No caso do MP fino, a inter-correlação entre NH_4^+ , $HCOO^-$ e $C_2O_4^{2-}$ sugeriu que ácidos orgânicos foram gerados por produção *in situ* e que foram subsequentemente neutralizados por reação com NH_3 . Moderada correlação entre NO_3^- e SO_4^{2-} com K^+ indicou que essas espécies foram formadas no aerossol proveniente da queima de biomassa. Os autores destacam que a queima da cana-de-açúcar contribuiu para elevar as concentrações de Na^+ , NH_4^+ , $HCOO^-$, H_3CCOO^- , Cl^- e NO_3^- no MP fino, e de Mg^{2+} e Ca^{2+} no MP grosso (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004).

A análise de material particulado fino amostrado em Araraquara de agosto a setembro de 2009 (período de safra) e de janeiro a fevereiro (período de entressafra), mostrou que houve um aumento em aproximadamente 7% em massa na concentração de K^+ no período de safra da

cana em relação à entressafra. Esse resultado demonstra a influência da queima de cana na emissão de material particulado na atmosfera, já que o íon K^+ pode ser utilizado como marcador de queima de biomassa na fração fina do material particulado (OLIVEIRA et al., 2013).

Felix e Cardoso (2004), ao coletarem gases com amostradores ativos na cidade de Araraquara (SP), observaram que as concentrações de NH_3 foram mais elevadas nas amostras coletadas no período noturno do que no período diurno. Isso porque a queima da palha da cana-de-açúcar ocorria no período noturno, havendo a possível ação de processos de remoção de NH_3 atmosférico durante o dia. Os autores relatam também que no período noturno as concentrações de NO_2 se elevaram significativamente, podendo ser removido no período diurno, principalmente devido à reação de NO_2 com O_3 que leva a formação de N_2O_5 , que pode ser hidrolisado formando HNO_3 na presença de umidade.

Lara e colaboradores (2001) analisaram a composição química de amostras de água de chuva coletadas nas cidades de Bragança Paulista, Campinas, Piracicaba e Santa Maria, que são localizadas na bacia do rio Piracicaba. Os autores sugeriram que: 1) concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram principalmente derivadas da poeira do solo; 2) concentrações de K^+ e Cl^- foram oriundas principalmente da queima de biomassa, mais especificamente a queima da cana-de-açúcar; e 3) concentrações de H^+ , com correlações significativas com SO_4^{2-} e NO_3^- , demonstram suas fontes nas emissões industriais.

De acordo com Coelho e colaboradores (2008) as concentrações médias de carbono orgânico dissolvido (COD) em amostras de água de chuva coletadas nos anos de 2004 a 2007 das cidades de Ribeirão Preto e Araraquara foram mais elevadas no período de safra da cana-de-açúcar quando comparadas ao período de entressafra, sendo que o aumento de COD foi de 62% em Araraquara e de 144% em Ribeirão Preto. Os autores avaliaram a correlação de COD e o íon K^+ , marcador de queima de biomassa, e sugeriram que a queima de biomassa da cana, assim como a ressuspensão de solo, foram os principais responsáveis pela elevação da concentração de COD na água de chuva.

Em Ribeirão Preto foram avaliadas as concentrações de íons majoritários e carbono orgânico dissolvido em amostras de água de chuva coletadas de janeiro de 2003 a julho de 2007, e por meio da análise de componentes principais determinou-se que os íons da primeira componente, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , COD, NO_3^- e SO_4^{2-} , podem ser atribuídos à combinação de atividades como queima de biomassa e ressuspensão do solo. Na segunda componente foram observados elevados pesos de H^+ , $HCOO^-$, NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- , indicando a presença de material secundário, originado durante reações atmosféricas. Na terceira componente, o elevado

peso de H_3CCOO^- e baixo de HCOO^- , mostra a importância da formação biogênica de ácido acético (COELHO et al., 2011).

De acordo com Coelho e colaboradores (2011) o fluxo de deposição úmida, via chuva, para o nitrogênio reativo, considerando as concentrações de NO_3^- e NH_4^+ , para a cidade de Ribeirão Preto foi de $6,1 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Em trabalho recente, Reis (2016) observou que as reações fotoquímicas podem ser fontes significativas de SO_4^{2-} e NO_3^- no material particulado fino coletado na cidade de Ribeirão Preto. O íon K^+ no MP fino apresentou concentrações mais elevadas no período diurno e foram associadas a processos de queima de biomassa, como queimas urbanas, incêndios florestais e queima do bagaço de cana nas usinas sucroenergéticas.

Giubbina (2017) discutiu que as concentrações de carbono presente nas espécies orgânicas etanol, metanol, acetaldeído, acetona, ácido fórmico e ácido acético em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto ($n = 67$) representaram em média 20,3% das concentrações de carbono orgânico dissolvido. As espécies de carbono orgânico na fase gasosa presente na atmosfera podem reagir com o NO_x presente na atmosfera, levando a formação de outros compostos orgânicos e inorgânicos.

1.4 Nitrogênio orgânico em água de chuva

A concentração das espécies nitrogenadas presentes em amostras de água de chuva vem sendo estudada devido a importância do aporte dessas espécies nos ecossistemas aquáticos e terrestres. Para estimar os fluxos de nitrogênio por deposição úmida, a grande maioria dos trabalhos utiliza apenas as concentrações de nitrogênio em suas formas inorgânicas (NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+), que podem ser determinadas por diferentes tipos de métodos analíticos, já consolidados na literatura. No entanto, estudos relatam que a concentração de nitrogênio utilizado nesses cálculos pode estar sendo subestimada, devido à presença de espécies orgânicas nitrogenadas que podem estar presentes em amostras de água de chuva e material particulado, e que não são determinadas (CORNELL et al., 2003; CAPE et al., 2011; JICKELLS et al., 2013).

No ano de 1995 foi publicado um artigo na revista *Nature* (CORNELL; RENDELL; JICKELLS, 1995) demonstrando a importância do nitrogênio orgânico na água de chuva no contexto do aporte atmosférico de nitrogênio nas águas oceânicas. Até aquela data as espécies orgânicas de nitrogênio na chuva eram negligenciadas, apesar de haver artigos publicados em

1905 e em 1919 que já demonstravam a presença de nitrogênio orgânico na água de chuva (CAPE et al., 2011).

Recentemente, foi demonstrado que cerca de 30% do nitrogênio total em água de chuva está na forma orgânica, com grande variabilidade temporal e espacial, e que além da forma dissolvida, o nitrogênio orgânico também está presente na atmosfera na forma gasosa e particulada (CAPE et al., 2011; CORNELL, 2011; NEFF et al., 2002). No entanto, poucos trabalhos no Brasil e no mundo consideram a fração orgânica de nitrogênio nos cálculos de deposição úmida e seca.

Altieri e colaboradores (2012) discutem que a composição do nitrogênio orgânico solúvel na água de chuva varia muito em função das fontes regionais e do comportamento da atmosfera. Jickells e colaboradores (2013) relatam que as principais fontes de N orgânico atmosférico são: 1) poeira do solo, que está associada com a matéria orgânica do próprio solo ou com a adsorção de nitrogênio orgânico nas partículas de poeira; 2) queima de biomassa; 3) emissões marinhas direta e emissões de gases precursores de N orgânico; e 4) fontes antrópicas e agrícolas. Essas fontes de N orgânico foram caracterizadas por meio de análises de aerossóis e água de chuva de diversas localidades. Neste artigo de revisão, os autores destacam que as espécies nitrogenadas presentes em maiores concentrações nas amostras foram ureia, amina e aminoácidos.

No caso das aminas, estas são propostas como sendo de origem predominantemente marinha, pois podem ser originadas durante o transporte e degradação de proteínas (JICKELLS et al., 2013). O aminoácido é particularmente biodisponível em ecossistemas marinhos, e sua concentração foi significativa em alguns locais, como por exemplo, na Tasmânia (Austrália) onde os aminoácidos representaram cerca de 50% do nitrogênio orgânico em amostras de chuva e de aerossol. Em amostras de água de chuva de área costeira do sudeste da Carolina do Norte aminoácidos representaram 17% do N orgânico. Em outras localidades, a concentração de aminoácidos não foi significativa, como por exemplo, em amostras de aerossol da Amazônia e em amostras de aerossol e chuva do Mediterrâneo, onde a concentração de aminoácidos foi menor que 2% da concentração de N orgânico (KIEBER; LONG; WILLEY, 2005; VIOLAKI; MIHALOPOULOS, 2010; JICKELLS et al., 2013).

Como já citado anteriormente, a concentração de ureia está principalmente relacionada à atividade agrícola, sendo que cerca de 40% do fertilizante mundialmente utilizado é a ureia, além disso, os resíduos de origem animal pode ser uma fonte adicional de ureia (JICKELLS et al., 2013).

Em estudo realizado com amostras de aerossol de Rondônia (Brasil) observou-se que a concentração de ureia na estação seca foi aproximadamente 200 vezes superior à concentração da estação úmida, sugerindo assim que a queima de biomassa foi a fonte dominante de ureia nas amostras analisadas (MACE; ARTAXO; DUCE, 2003).

Nas chuvas coletadas em cidades da China foi observada uma forte correlação entre a concentração de amônio e nitrogênio orgânico, e entre nitrato e nitrogênio total dissolvido, indicativos de uma importante influência antrópica na emissão de nitrogênio orgânico daquela região (ZHANG et al., 2009; LI; MCNULTY, 2007).

No caso do Brasil, dados encontrados sobre N orgânico na água de chuva foram para amostras da região amazônica ($n = 6$) e do Recife ($n = 11$; CORNELL; RENDELL; JICKELLS, 1995). Enquanto a fração de N orgânico foi relativamente próxima em ambos os sítios (22 e 30%), a concentração média de N inorgânico na região amazônica foi cerca de 10 vezes maior que no Recife. Também na região amazônica, Williams, Fisher e Melack (1997) e Filoso, Williams e Melack (1999), determinaram que o nitrogênio orgânico representou, respectivamente, 33% ($n = 45$) e 23% ($n = 30$) da concentração de nitrogênio total determinado em água de chuva.

De acordo com Cape e colaboradores (2011), os poucos programas que incluem a quantificação da deposição de nitrogênio orgânico se encontram na Europa e América do Norte, havendo dados esparsos na América do Sul e Ásia, e nada na África.

O aporte de nitrogênio total sobre os oceanos aumentou cerca de 3 vezes nos últimos 150 anos devido ao aumento das emissões antrópicas, sendo estimado um aporte anual de 94 a 625 Gmol N orgânico no Oceano Atlântico pela chuva (BAKER et al., 2010). Jickells e colaboradores (2017) utilizando *software* de modelagem relataram que a emissão de nitrogênio total calculada para os anos 1850, considerando as emissões biogênicas e antropogênicas, foi de 47,2 Tg N ano⁻¹, sendo que 37% é referente a nitrogênio orgânico. No caso do ano de 2005, foi relatado que a emissão de N total foi de 125,2 Tg N ano⁻¹, sendo 3 vezes mais elevado que nos anos de 1850. O N orgânico representou 19% da emissão de N total em 2005, mas em relação ao ano de 1850, o nitrogênio orgânico emitido de fontes antrópicas incluindo queima de biomassa foram 5,4 vezes mais elevadas em 2005.

1.5 Métodos para determinação de nitrogênio orgânico

As concentrações de nitrogênio orgânico (N-org) podem ser determinadas avaliando-se a concentração de nitrogênio inorgânico (N-inorg) presente nas amostras antes e depois do

tratamento que leva todo nitrogênio orgânico a inorgânico. Uma vez que se conhece a concentração de N total na amostra (Equação 23), por meio da diferença determina-se a concentração do N orgânico (Equação 24).

$$[\text{N total}] = [\text{N inorgânico}] + [\text{N orgânico}] \quad (23)$$

$$[\text{N orgânico}] = [\text{N total}] - [\text{N inorgânico}] \quad (24)$$

Os métodos usuais de degradação de nitrogênio orgânico em amostras de água de chuva relatados são: oxidação úmida por persulfato, radiação com luz ultravioleta (UV) e oxidação catalítica por alta temperatura (*high temperature catalytic oxidation* – HTCO).

O método de oxidação por persulfato ocorre com a adição de persulfato de potássio ($0,22 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) em 15 ou 20 mL de amostra com pH ajustado para 8,5, sendo que o procedimento de oxidação é realizado em autoclave com temperatura de 121°C e pressão de 15 lb in^{-2} , durante 30 minutos, havendo oxidação de todas as formas de nitrogênio para NO_3^- (CORNELL; JICKELLS, 1999; BRONK et al., 2000). Alguns autores discutem que esse método possui como vantagem a minimização de incertezas analíticas, pois há necessidade da análise de apenas uma espécie iônica, o íon NO_3^- . O método permite que baixas concentrações de nitrogênio orgânico sejam determinadas com confiabilidade, com limite de detecção relatado de $1,5 \text{ } \mu\text{mol N L}^{-1}$ (SCUDLARK et al., 1998; CORNELL et al., 2003). Neste caso, a determinação de NO_3^- não pode ser realizada por cromatografia iônica por causa das elevadas concentrações de SO_4^{2-} geradas durante o processo de oxidação, havendo a necessidade da utilização de métodos colorimétricos. A desvantagem do método colorimétrico é que há necessidade de realizar a redução de nitrato a nitrito com coluna de cádmio, o que exige o controle frequente da eficiência da coluna. Outro aspecto negativo, é que a introdução de persulfato nas amostras acarreta na elevação do branco de reagentes, com valores relatados na literatura variando de 0,6 a $3 \text{ } \mu\text{mol N L}^{-1}$ (CORNELL; JICKELLS, 1999; MACE; DUCE, 2002; SCUDLARK et al., 1998). No caso das amostras de chuva coletadas na cidade de Delaware (USA), a concentração de nitrogênio no branco de reagentes foi cerca de 30% da média de N orgânico encontrada nas amostras (SCUDLARK et al., 1998).

Os métodos de radiação com luz ultravioleta (UV) para a degradação de amostras de água de chuva relatados na literatura mostraram o uso de um foto-reator comercial - como por exemplo o modelo 705 UV Digestor Metrohm - (MACE; DUCE, 2002) ou aqueles construídos artesanalmente (CORNELL; JICKELLS, 1999). Em ambos os casos a fonte de radiação UV foi por lâmpada de vapor de mercúrio, cuja potência foi variável (500, 1000 e 1200 W), havendo

também variação no volume de amostra de 12 a 100 mL (SCUDLARK et al., 1998; CORNELL; JICKELLS, 1999; MACE; DUCE, 2002). O tempo e a temperatura de radiação das amostras também foram variados. Por exemplo, Scudlark e colaboradores (1998) utilizaram 12 horas de radiação com temperatura menor que 90 °C (lâmpada Hg 1200 W, reator Hanovia); Cornell e Jickells (1999) realizaram os experimentos com 24 horas de radiação e na faixa de temperatura de 50 a 55 °C (lâmpada Hg 1000 W, reator artesanal); e Mace e Duce (2002) apenas 2 horas de radiação em 85 °C (lâmpada Hg de média pressão de 500 W, Digestor 705 UV Metrohm).

Após o processo de degradação do nitrogênio orgânico por UV, as concentrações das espécies inorgânicas NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ foram determinadas por cromatografia iônica e/ou métodos colorimétricos (CORNELL; JICKELLS, 1999; MACE; DUCE, 2002; CAPE et al., 2011). Diferentemente do método de persulfato, não há branco de reagente pois não há adição de reagentes à amostra. Apenas a água desionizada apresentou concentrações de nitrogênio de 0,1 a 0,6 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ (MACE; DUCE, 2002). Scudlark et al. (1998) relatam que a precisão do método de UV para uma amostra de água de chuva contendo 7,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de nitrogênio total foi de $\pm 1,1 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 9$), combinando-se os desvios padrões das análises de todas as espécies.

Cornell e Jickells (1999) verificaram que o limite de detecção para análise de N orgânico foi de 0,8 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, porém, os autores discutem que esse limite depende da relação entre as concentrações de nitrogênio orgânico e inorgânico presentes na amostra. A precisão das análises de N orgânico utilizando UV pode variar de 5 a 30%, sendo este percentual também depende da concentração de nitrogênio orgânico e inorgânico presente nas amostras. Nos casos em que a concentração de N orgânico foi igual ou menor ao valor da concentração de N inorgânico, os desvios padrões foram mais elevados que aqueles quando a concentração de N orgânico foi superior a concentração de N inorgânico.

Uma vantagem do método de UV é a baixa manipulação das amostras, o que diminui o risco de contaminação. Como o pH das amostras de chuva tende a ser ácido, há pouco risco de haver perdas por escape de gases de NH_3 , diferentemente do método de persulfato, cujo pH tem que ser elevado para 8,5 (SCUDLARK et al., 1998; CORNELL; JICKELLS, 1999; CORNELL et al., 2003).

De acordo com Walsh (1989), a foto-degradação de nitrogênio orgânico utilizando UV mostrou ter boa eficiência quando se adicionou peróxido de hidrogênio (25 mmol L^{-1}) nas amostras antes de iniciar o processo de radiação. Os autores utilizaram um reator Hanovia modelo nº 186, com lâmpada de Hg de 1200 W, e as amostras foram irradiadas por 18-22 h. No entanto, Scudlark et al. (1998) e Bronk et al. (2000) - utilizando reatores Hanovia - discutem

que a adição de peróxido de hidrogênio (40 mmol L^{-1} – 12 h ou 100 mmol L^{-1} , 24 h, respectivamente) nas amostras antes da radiação gerou concentrações mais variadas e menores do que aquelas obtidas para as amostras sem adição do peróxido.

Existem relatos de que algumas espécies podem ser resistentes à fotólise, como, por exemplo, ureia, N-piridina e aminoácidos contendo enxofre, podendo ocasionar em baixos índices de recuperação (SCUDLARK et al., 1998; MACE; DUCE, 2002; CORNELL et al., 2003). Alguns autores fizeram a comparação entre os métodos que utilizam apenas radiação UV com aquele que utiliza a oxidação química por persulfato e obtiveram resultados contraditórios (CORNELL; JICKELLS, 1999; SCUDLARK et al., 1998). Enquanto Cornell e Jickells (1999) relatam que no caso de amostras de água de chuva e de aerossol atmosférico, o método de persulfato leva a concentração menores de N orgânico do que aquelas obtidas por irradiação UV; Scudlark e colaboradores (1998) relatam que o método de persulfato (para água de chuva) leva a resultados mais confiáveis por atingirem concentrações mais elevadas do que o método por UV. Bronk e colaboradores (2000) também discutem que apenas a irradiação das amostras sem a adição de peróxido leva a um valor subestimado de N orgânico, que varia entre 5 e 40%. Estes autores sugerem que a irradiação das amostras de águas naturais (de diferentes salinidades) após a adição de persulfato (24 mmol L^{-1}) melhora a recuperação de N orgânico levando resultados comparáveis ao método que utiliza oxidação em elevada temperatura (HTCO).

O método HTCO é mais recente que os já discutidos, e consiste em um equipamento comercial que utiliza gás oxigênio ultrapuro para a combustão, que faz com que as ligações dos compostos sejam rompidas, formando, no caso de compostos nitrogenados, o gás NO. Soluções de amostras ou padrões são introduzidas no forno e durante o processo de combustão ocorre a formação de ozônio. Antes que a determinação de NO seja realizada, os vapores de água são removidos por meio de um tubo permeável. Em seguida os gases secos de NO reagem com o O_3 produzindo NO_2 excitado, quando o NO_2 retorna ao seu estado fundamental, ocorre a liberação de energia que é detectada por quimiluminescência, sendo que essa energia é proporcional a massa de nitrogênio presente nas amostras ou padrões (WALSH, 1989; CORNELL et al., 2003; KEENE et al., 2002; CAPE et al., 2011).

Keene e colaboradores (2002) utilizaram um analisador de nitrogênio (Antek 7000 N) elevando a temperatura da amostra a 1000°C , obtendo limite de detecção na faixa de 2,0 a $2,5 \mu\text{mol N L}^{-1}$ com precisão no método de 3 a 5%. Os autores obtiveram concentração média de branco para as determinações de nitrogênio total igual a $0,9 \pm 1,1 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 18$).

Kieber, Long e Willey (2005) utilizaram um analisador de carbono TOC-5050A (Shimadzu) acoplado ao analisador de nitrogênio Antek 9000N, sendo a oxidação realizada utilizando um catalisador de alumina (Al_2O_3) com 0,5% de platina em 680 °C, obtendo limite de detecção de $0,6 \mu\text{mol N L}^{-1}$, baseado no desvio padrão do branco, com precisão do método de 2%.

Mesmo em trabalhos mais recentes (GIODA et al., 2011; MARTÍNEZ-GARCÍA et al., 2015), nota-se que foi necessário acoplar um analisador de nitrogênio ao analisador de carbono. Gioda e colaboradores (2011) também utilizaram um analisador de carbono TOC-5050 com módulo de análise para nitrogênio total (Simadzu), mas a temperatura de análise não foi relatada. Os autores obtiveram limite de detecção de $5,7 \mu\text{mol N L}^{-1}$. Nitrogênio orgânico foi determinado por Martínez-García e colaboradores (2015) utilizando um sistema de análise de nitrogênio total acoplado um sistema TOC-CVS (Shimadzu) com o sistema específico para análise de nitrogênio Antek 7020, catalisado por platina em 680 °C, atingindo um limite de detecção de $0,3 \mu\text{mol N L}^{-1}$.

Dentre os três métodos descritos para a determinação de nitrogênio orgânico, HTCO é o que permite o menor uso de volume de amostra para a análise, isto é, 50 μL (0,05 mL; KIEBER; LONG; WILLEY, 2005), enquanto para os demais o volume precisa ser maior que 10 mL (BRONK et al., 2000).

Atualmente, existem modelos de equipamentos da empresa Shimadzu para a análise de carbono orgânico total que permitem as análises simultâneas de carbono e nitrogênio total. Os modelos de analisador de nitrogênio podem ser o TNM-1 ou TNM-L, sendo estimados limites de detecção de $0,4 \mu\text{mol N L}^{-1}$. O modelo TNM-1 permite a determinação de nitrogênio na faixa de 7 a 285.000 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, com precisão de 3%, já o modelo TNM-L, pode ser utilizado para concentrações de até 714.000 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ (SHIMADZU, 2017 - <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=tnm1>; <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=tnm-l>).

Uma das maiores dificuldades em se determinar nitrogênio orgânico e de se comparar os estudos existentes para esse tipo de analito é a falta de protocolos de análise, capazes de estabelecerem fundamentos da amostragem, do armazenamento e das condições de análises (CORNELL et al., 2003; CAPE et al., 2011).

Em artigo de revisão, Cornell e colaboradores (2003), discutem que existem vários artigos de comparação entre os métodos para a determinação de nitrogênio orgânico em amostras de água do mar e, mais recentes, para amostras de água de chuva e água doce e que essa compilação de artigos não foi capaz de comprovar conclusivamente se um dos métodos

avaliados - persulfato, UV e HTCO - teria sido superior em relação ao outro. O mesmo foi verificado por Cape e colaboradores (2011), que ainda afirmam que o método de HTCO é de custo elevado, enquanto os métodos de persulfato e UV possuem custos menores e ainda são efetivos. Destacando a importância em se desenvolver um método simples e de baixo custo para a quantificação de nitrogênio orgânico em água de chuva, como por exemplo, utilizando processos oxidativos avançados com foto-degradação com reator construído de forma artesanal.

1.6 Processos oxidativos avançados

Processos oxidativos avançados consistem na adição de compostos químicos na presença ou não de uma fonte de radiação para a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), com o objetivo de degradar a matéria orgânica. Quando a decomposição completa do composto orgânico é atingida são gerados água, gás carbônico e íons inorgânicos como produtos da reação (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Neste trabalho será dado ênfase aos processos que utilizam peróxido de hidrogênio, dióxido de titânio e solução de Fenton, com radiação UV.

A formação de $\text{HO}^\bullet$ pode ocorrer por meio da incidência da radiação UV na própria molécula de água, como é mostrado na Equação 27. Com o intuito de melhorar a eficiência na formação desses radicais, em meio aquoso, se faz o uso de outras espécies oxidantes.

A literatura traz uma série de compostos que podem ser utilizados para promover a oxidação de compostos orgânicos em presença de UV, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), dióxido de titânio (TiO_2), persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e solução de Fenton. Sendo que essa última é composta por ferro (II) e peróxido de hidrogênio, podendo ser utilizada com ou sem a presença de radiação (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; MALATO et al., 2003).

As adições dos compostos oxidantes às soluções de interesse podem ser realizadas de forma individual ou combinada. De acordo com Malato e colaboradores (2003), em artigo de revisão, o H_2O_2 já foi combinado ao O_3 e TiO_2 e a espécie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ já foi utilizada em conjunto com o TiO_2 .

O interesse nos radicais HO[•] se deve ao fato dessa espécie possuir potencial padrão elevado (Tabela 2), e ser capaz de reagir com a matéria orgânica dissolvida em solução sem seletividade (NOGUEIRA et al., 2007).

A fonte de radiação utilizada e o tipo de oxidante adicionado podem influenciar na formação de radicais HO[•], pois para cada espécie oxidante há um comprimento de onda ideal em que a absorção de radiação é máxima e a formação de radicais HO[•] ocorre de modo mais eficiente. Por exemplo, no caso do H₂O₂, O₃ ou da combinação de H₂O₂/O₃ o comprimento de onda ideal é <310 nm, quando TiO₂ ou as combinações H₂O₂/TiO₂ e S₂O₈²⁻ são utilizados comprimentos de onda <380 nm, enquanto para reação de foto-Fenton <580 nm (MALATO et al., 2003).

Com a formação de radicais HO[•], a degradação dos compostos orgânicos, pode ocorrer por 4 tipos de mecanismos, sendo estes: abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica e reações radicalares (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Tabela 2 – Potencial padrão de algumas espécies

Espécie	Reação	Potencial padrão (V)
Flúor	$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(aq)$	3,03
Radical hidroxila	$HO^-(aq) + H^+(aq) + e^- \rightarrow H_2O(l)$	2,80
Oxigênio atômico	$\frac{1}{2} O_2(g) + 2 e^- \rightarrow O^{2-}(aq)$	2,42
Ozônio	$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,78
Radical hidroperoxila	$HO_2^-(aq) + e^- + H^+(aq) \rightarrow H_2O_2(aq)$	1,70
Permanganato	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O$	1,68
Dióxido de cloro	$ClO_2(aq) + e^- \rightarrow ClO_2^-(aq)$	1,57
Cloro	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1,36
Bromo	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	1,09
Iodo	$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	0,54

Fonte: Própria autora.

A abstração de átomo de hidrogênio ocorre quando um átomo de hidrogênio é removido pelo radical HO[•] do composto orgânico, geralmente um hidrocarboneto alifático, formando água e um radical orgânico (R[•]; Equação 28), sendo que posteriormente este radical pode se ligar ao oxigênio molecular formando radicais peróxido (RO₂[•]; Equação 29) (NOGUEIRA et al., 2007).

A adição eletrofílica ocorre com compostos orgânicos com ligação π , geralmente hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, sendo a adição de radicais $\text{HO}^\bullet$ responsável pela formação de radicais orgânicos, como é exemplificado na Equação 30 (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

A transferência eletrônica ocorre geralmente com hidrocarbonetos halogenados, casos em que a adição eletrofílica e abstração de átomo de hidrogênio são desfavorecidos, como é mostrado na Equação 31 (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

As reações radical-radical podem acontecer, mas não são desejáveis pois consomem os radicais $\text{HO}^\bullet$ disponíveis para a oxidação dos compostos orgânicos. Como exemplos desse tipo de reação têm-se a reação de formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; Equação 32) e radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$; Equação 7) (NOGUEIRA et al., 2007).

Elevadas concentrações de H_2O_2 também podem interferir no processo de oxidação de compostos orgânicos, pois são capazes de consumir os radicais $\text{HO}^\bullet$ disponíveis (Equação 33), além da reação com o radical hidroperoxila (Equação 34; NOGUEIRA et al., 2007).

Os estudos utilizando processos oxidativos avançados foram intensificados visando sua utilização em tratamentos de efluentes, de modo a obter um tratamento de menor custo e eficiente, sendo eles aplicados para decompor corantes e fármacos, por exemplo (MALATO et al., 2003).

a) H₂O₂

A oxidação por peróxido de hidrogênio vem sendo estudada para a aplicação em processos de degradação de diversos compostos, incluindo fármacos presentes no esgoto doméstico, e corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis (MATTOS et al., 2003; MELO et al., 2009).

Quando peróxido de hidrogênio é adicionado em solução, forma uma mistura homogênea, que na presença de radiação UV promove a quebra homolítica de H₂O₂, gerando dois radicais hidroxila (reação inversa a Equação 32), sendo que essa reação é favorecida em meio alcalino (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

No caso de se utilizar lâmpada de vapor de mercúrio para irradiar a solução alvo, um excesso de H₂O₂ é necessário, pois esse tipo de lâmpada emite muito pouco na região do UV-C, sendo que esta radiação é absorvida com grande eficiência pelo H₂O₂ (MELO et al., 2009).

Como alternativa para melhorar a absortividade do H₂O₂, as lâmpadas de mercúrio podem ser dopadas com xenônio, que emite na faixa de 210 e 240 nm, no entanto, isso elevaria o custo do processo de degradação, tornando-o inviável para escala industrial (MELO et al., 2009).

A concentração de peróxido de hidrogênio que deve ser adicionada para se degradar um determinado composto orgânico pode ser calculada por meio da Equação 35, de modo que a concentração de peróxido necessária será a concentração do composto orgânico multiplicada pelo número estequiométrico de oxigênio reativo (JARDIM; CANELA, 2004).

Onde: C_aH_bO_c é um composto orgânico;

[O[•]] é a concentração de oxigênio reativo gerado pelo oxidante adicionado (neste caso, 1 mol de H₂O₂ é capaz de disponibilizar 1 mol de oxigênio reativo);

d é o número estequiométrico de oxigênio reativo que pode ser determinado como sendo igual a 2a + (b/2) – c;

CO₂ e H₂O são os produtos de reação gerados pela mineralização total do composto orgânico, quando este for composto apenas de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio.

b) TiO_2

Outro método de oxidação química que vem sendo muito utilizado como forma de tratamento de águas contaminadas em escala de laboratório é a fotocatálise heterogênea, principalmente com dióxido de titânio (TiO_2) (MALATO et al., 2009; CHONG, et al., 2010).

A fotocatálise heterogênea é capaz de degradar uma variedade de classes de compostos orgânicos, devido à ativação de um semicondutor, no caso, TiO_2 por luz solar ou artificial (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Um semicondutor é caracterizado por uma lacuna (*bandgap*) entre as bandas de valência e de condução. Quando ocorre uma absorção de energia superior à da lacuna há a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, e uma lacuna (h^+) de potencial positivo é gerada na banda de valência, como é exemplificado na Figura 9 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Quando existem moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, esse potencial é capaz de gerar radicais $\text{HO}^\bullet$ (Equações de 36 a 38), que podem subsequentemente oxidar a matéria orgânica (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 9 – Esquema representativo do *bandgap* entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC) de um semicondutor responsável pela promoção do elétron

Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998.

Também pode ocorrer a formação de espécies radicalares derivadas do oxigênio molecular que irão reagir com a matéria orgânica (Equações 39 e 40; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

c) Foto-Fenton

Outro processo de oxidação avançado utilizado é aquele que emprega a solução de Fenton, que na presença de luz é chamado de processo foto-Fenton. Esse é um dos processos oxidativos avançados homogêneos amplamente estudado em escala de laboratório para utilização da remoção de contaminantes emergentes em água superficial e efluentes (NOGUEIRA et al., 2007; CLARIZIA et al., 2017).

A nomenclatura Fenton se deve ao sobrenome do pesquisador que desenvolveu a reação utilizando ferro (II) para a oxidação de ácido tartárico em soluções aquosas, sendo que o seu estudo foi publicado no ano de 1894. Para que a reação de Fenton gere radicais $HO^{\bullet}$ não é necessário a incidência de luz, como é mostrado na Equação 41 (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).

No processo foto-Fenton, a irradiação de luz é capaz de melhorar a eficiência da reação de Fenton para a geração de radicais hidroxila, por meio da ciclagem dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} . Isso ocorre porque os íons Fe^{3+} gerados da decomposição de H_2O_2 , em solução aquosa, se encontram na forma de aqua/hidroxo complexos ($Fe(OH)^{2+}$), que na presença de radiação UV-Vis é capaz de promover um elétron do orbital ligante central para o orbital central do metal, disponibilizando assim, o íon Fe^{2+} e o radical $HO^{\bullet}$, como é simplificado na Equação 42 (LANGFORD; CAREY, 1975; GARGIA et al., 2007).

O peróxido de hidrogênio adicionado na solução de Fenton tem como principal papel a geração de radicais $HO^{\bullet}$ por reação com Fe^{3+} , mas pode ocorrer simultaneamente a produção de radicais $HO^{\bullet}$ devido a própria irradiação do peróxido, como anteriormente mostrado na reação inversa da Equação 32. Devido à baixa absortividade do H_2O_2 no comprimento de onda

emitido por lâmpadas de vapor de mercúrio, a geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ é mais eficiente com a participação de íons Fe^{3+} (NOGUEIRA et al., 2007).

A reação de Fenton é dependente do pH, pois em valores mais elevados que 4,0 ocorre a precipitação de hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), de modo que o ferro fica indisponível para ser reciclado e continuar contribuindo para a formação de radicais $\text{HO}^\bullet$. Em valores de pH menores que 2, as espécies de ferro estão solúveis, mas os radicais $\text{HO}^\bullet$ podem ser sequestrados pelos íons H^+ , de acordo com a Equação 43, diminuindo assim a quantidade de radicais disponíveis para a degradação dos compostos orgânicos e, conseqüentemente, diminuindo a velocidade de degradação do composto alvo (NOGUEIRA et al., 2007; CLARIZIA et al., 2017).

Na Figura 10 é apresentado o percentual das espécies em solução de Fe^{3+} presente de acordo com a faixa de pH, sendo considerado o ideal para a reação com solução de Fenton a faixa de 2,5 a 3,0, pois é onde existe o maior percentual da espécie $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, que atua no processo de reciclagem no ferro na presença de luz para formação de radical $\text{HO}^\bullet$, (Equação 42; MELO et al., 2009; CLARIZIA et al., 2017).

Figura 10 – Percentual de distribuição de espécies de ferro de acordo com a faixa de pH de 0 a 14 para uma solução de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro (III) a 25°C

Fonte: CLARIZIA et al., 2017.

Uma forma de diminuir a influência do pH nas reações de foto-Fenton seria a utilização de quelantes para complexar com o ferro, de modo que o ferro se mantenha em solução e se torne mais estável, permitindo que a reação aconteça em uma faixa de pH mais ampla, podendo ser até neutro, por exemplo. A utilização de complexos quelados de ferro também contribuem para um aumento da banda de absorção de luz na região do visível (MELO et al., 2009; CLARIZIA et al., 2017).

Complexos a base de policarboxilatos de Fe (III) podem ser uma opção, pois possuem uma estabilização do ferro em uma faixa de pH mais ampla, como, por exemplo, o ferrioxalato de potássio (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).

Clarizia e colaboradores (2017) relatam que quelantes como oxalato, ácido etilenodiamina-N,N'-disuccínico (EDDS), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) e citrato podem ser utilizados. Em alguns casos, a faixa de pH pode ser de 3 até 9, sendo que essa faixa pode ser modificada de acordo com o comprimento de onda da radiação emitida e com o composto orgânico de interesse para ser degradado. Os autores destacam que o número de estudos utilizando pH próximo ao neutro, principalmente os voltados para tratamento de águas residuais, foram se elevando ao longo dos últimos 15 anos.

d) Algumas aplicações do processo foto-Fenton

Os estudos envolvendo o processo foto-Fenton nos últimos anos têm sido destinados a degradação de compostos como corantes, pesticidas, fármacos, por exemplo. Garcia e colaboradores (2007) utilizaram o processo foto-Fenton para a degradação de corantes como Remazol brilhante, amarelo e vermelho Procion, proveniente de efluentes de indústrias têxteis, com concentrações de nitrogênio orgânico variando de 857 a 867 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Após o tratamento com solução de Fenton com concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 , respectivamente, de 179 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 10 mmol L^{-1} , a concentração de nitrogênio orgânico ficou abaixo do limite de detecção do método.

O processo foto-Fenton também já foi utilizado experimentalmente em escala de laboratório para a desinfecção de água de beber em Burkina Faso (África) contaminada por coliformes fecais e *Salmonella*. Este tratamento foi proposto de modo a usufruir da concentração de Fe^{2+} naturalmente presente nas amostras de água, possuindo concentrações que variaram de 0,18 a 0,89 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e com a adição de 0,3 mmol L^{-1} H_2O_2 (NDOUNLA; PULGARIN, 2014).

Malato e colaboradores (2003) relatam estudos utilizando concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 na proporção de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Fe^{2+} e 15 mmol L^{-1} H_2O_2 para a degradação dos pesticidas

imidacloprid ($C_9H_{10}ClN_5O_2$), metomil ($C_5H_{10}O_2N_2S$), diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) e formetanato ($C_{11}H_{15}N_3O_2$). Foi obtida degradação total para os pesticidas a partir de 100 minutos, para o formetanato, e de até 380 minutos, para o metomil, quando concentrações de 50 mg L^{-1} , com exceção do diuron, que foi de 30 mg L^{-1} , foram utilizadas.

O medicamento carbamazepina ($C_{15}H_{12}N_2O$) utilizado para o tratamento de doenças neurológicas, transtorno bipolar e depressão, quando ingerido tem como principal via de excreção a urina, com 72% de sua eliminação (MEDLEY, 2018 - www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula). Expósito e colaboradores (2018), utilizando um sistema piloto de reator solar acoplado a processador ultrassônico com capacidade para 36 litros, obtiveram a decomposição de $63,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbamazepina em solução aquosa após 5 minutos de radiação de luz natural após a adição de solução de Fenton de $44,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e $4,4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, com a adição de $0,13 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oxálico.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um método simples e de baixo custo para determinação de nitrogênio orgânico em água de chuva de Ribeirão Preto (SP) e avaliar a contribuição orgânica e inorgânica na deposição úmida de nitrogênio em uma região tipicamente canavieira.

Como objetivos específicos temos:

- 1) Desenvolver um método analítico utilizando processos oxidativos avançados (Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e TiO_2) para determinação de nitrogênio orgânico em água de chuva;
- 2) Avaliar a eficiência do foto-reator construído para este trabalho de forma artesanal com relação à um fotoreator comercial;
- 3) Determinar as concentrações das espécies nitrogenadas: NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , N orgânico, aminoácido e ureia dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto;
- 4) Avaliar como a mudança na prática da colheita de cana-de-açúcar de manual com queima, para mecanizada, sem queima, afetou a emissão de espécies nitrogenadas para a atmosfera de Ribeirão Preto;
- 5) Determinar as concentrações de espécies iônicas: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- , Cl^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a fim de utilizar marcadores químicos para investigar possíveis fontes de nitrogênio para a atmosfera;
- 6) Avaliar a preservação das formas de nitrogênio nas amostras de chuva filtradas ($0,2\ \mu\text{m}$) e congeladas a $-22\ ^\circ\text{C}$;
- 7) Calcular o fluxo de deposição úmida para o nitrogênio orgânico e inorgânico, para avaliar a importância da fração orgânica na deposição úmida de nitrogênio em uma região canavieira;
- 8) Avaliar a importância da deposição úmida de nitrogênio em relação à deposição seca na região de Ribeirão Preto.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Local de amostragem

As amostras de água de chuva foram coletadas no *campus* da Universidade de São Paulo (USP-RP) situado na cidade de Ribeirão Preto, estado de São Paulo (Figura 11; latitude 21°9'41''S e longitude 47°51'30''O). Esta cidade é localizada na região nordeste do estado a aproximadamente 313 km da capital, com população de aproximadamente 662 mil habitantes em 2017 distribuídos na área territorial de 650 km², sendo que 320 km² é de área rural. O clima predominante é tropical, com verão chuvoso e inverno seco, com umidade relativa do ar anual média de 71%. Como principais atividades econômicas da cidade de Ribeirão Preto, se destacam o comércio e a prestação de serviços, que sofrem grande influência das atividades agrícolas desenvolvidas na região. A principal atividade agrícola é a cultura da cana-de-açúcar, sendo considerada uma monocultura na região, pois representou 72% do território de cultivo 51.314 hectares para o ano de 2016. As demais culturas como amendoim, feijão, mandioca, milho, soja, tomate, limão, banana, café, entre outras, quando somadas representaram 28% do território cultivado entre as culturas permanentes e temporárias (PREFEITURA DE RIBEIRÃO PRETO, 2017 – www.ribeiraopreto.sp.gov.br/ribeirao.php; SEADE, 2018 – www.imp.seade.gov.br/frontend/#/perfil; IBGE, 2018 – <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=downloads>).

3.2 Lavagem do material de coleta e armazenamento de amostras

Os funis e frascos de polietileno, destinados à coleta de chuva para análise das espécies majoritárias, pH e condutividade, foram lavados de acordo com o procedimento proposto por Campos, Bendo e Viel (2002). O material foi lavado com detergente comercial diluído e escova de cerdas macias, enxaguados abundantemente com água corrente, água desionizada e água ultrapura (sistema Milli-Q, resistividade $\geq 18,2$ M Ω .cm; Millipore®). Os frascos de coleta (2 litros) foram completamente preenchidos com água ultrapura (procedimento recomendado pela Organização Meteorológica Mundial – *World Meteorological Organization* - WMO), sendo que antes de serem utilizados, foram novamente enxaguados com água ultrapura e embalados juntamente ao funil de coleta momentos antes de posicioná-los no coletor. Os frascos de polietileno de 15 mL destinados ao armazenamento das amostras destinadas à análise de íons majoritários eram novos e foram submetidos apenas a lavagem com água ultrapura,

permanecendo completamente preenchidos com água ultrapura até momento de seu uso. Isso para evitar possível contaminação do frasco pelo uso de detergente, mesmo que diluído.

Figura 11 – Mapa de localização da cidade de Ribeirão Preto – SP com destaque da localização do campus da Universidade de São Paulo (USP-RP)

Fonte: GOOGLE MAPS (www.google.com.br/maps).

Para a coleta de amostras de água de chuva destinadas à análise de espécies orgânicas, como nitrogênio orgânico, aminoácidos, ureia e carbono orgânico dissolvido, foram utilizados funis de vidro e frascos de vidro âmbar de 1 litro. Depois da lavagem com o detergente comercial diluído e escova macia, os frascos foram submersos em uma solução de Fenton ($1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ e 100 mmol L^{-1}) por um período mínimo de 2 horas, enxaguados com água desionizada e água ultrapura, e embalados em sacos plásticos. Os funis de vidro foram enxaguados com solução de Fenton por 3 vezes e posteriormente enxaguados com água

ultrapura e armazenados em sacos plásticos até o momento de exposição no campo. Os frascos de armazenamento foram submetidos ao mesmo processo de lavagem, sendo que no caso das amostras destinadas à análise de nitrogênio orgânico, estes foram de polietileno, e para o caso de carbono orgânico foram de vidro âmbar.

3.3 Coleta e tratamento da água de chuva

O coletor utilizado para a amostragem de água de chuva foi construído de forma artesanal, baseado no modelo criado por Balbo, Rodrigues e Campos (2005). Este possui suporte para quatro funis de coleta, sistema automático com um sensor elétrico que faz com que o coletor se abra ao se iniciar um evento de chuva (Figura 2A) e se feche ao seu término (Figura 2B).

Figura 12 – Foto do coletor de chuva automático aberto (A) e fechado (B)

Fonte: Própria autora.

As amostras de água de chuva eram retiradas do coletor após o término do evento de chuva ou no início da manhã, caso o evento tivesse ocorrido durante o período noturno. A filtração das amostras foi realizada em capela de fluxo laminar (Veco, modelo Clean Plus) logo após a coleta, e as alíquotas foram armazenadas em freezer a - 22 °C. As alíquotas destinadas para as determinações de carbono orgânico foram mantidas refrigeradas a - 4 °C e suas análises foram realizadas em até 7 dias.

A filtração das amostras destinadas à análise de substâncias orgânicas e íons majoritários foi realizada com um sistema de aço inoxidável, utilizando membranas de polietersulfona (PALL Corporation) de porosidade de 0,2 µm. As alíquotas destinadas à análise de pH e condutividade não foram filtradas.

Todos os frascos de armazenamento foram enxaguados com cerca de 5 a 10 mL da própria amostra de chuva filtrada (dependendo do volume coletado) antes de prosseguir com o processo de filtração. A cada evento de chuva, todos os funis e frascos eram substituídos por outro conjunto recém lavados.

3.4 Determinação de íons majoritários

As concentrações dos íons majoritários foram determinadas utilizando cromatógrafo iônico modelo 881 Compact IC Pro (Metrohm Brasil) com sistema de degaseificação acoplado com detecção condutimétrica.

Para as determinações de ânions (F^- , $C_2H_3O_3^-$, H_3CCOO^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e $C_2O_4^{2-}$) se utilizou coluna aniônica Metrosep A Supp5 (250 x 4,0 mm, Metrohm Brasil), o eluente foi uma mistura de carbonato de sódio (3,2 mmol L⁻¹; J. T. Baker, 100,1%) e bicarbonato de sódio (1,0 mmol L⁻¹; Sigma-Aldrich, ≥ 99,7%), com vazão de 0,7 mL min⁻¹ e com um volume de injeção de amostra de 100 µL. Para supressão química foi utilizada uma solução de 100 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (J. T. Baker; 97,9%) como regenerante.

As determinações de cátions (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) foram realizadas utilizando coluna catiônica Metrosep C4 (150 x 4,0 mm, Metrohm Brasil). O eluente foi uma mistura de ácido nítrico (1,7 mmol L⁻¹; J. T. Baker, ≥ 69,0%) e ácido dipicolínico (0,70 mmol L⁻¹; Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%), com vazão de 0,9 mL min⁻¹ e um volume de injeção de amostra de 100 µL.

Os padrões de cátions e ânions utilizados para o preparo das curvas analíticas de calibração foram certificados e próprios para cromatografia iônica (Sigma-Aldrich), sendo que as diluições foram realizadas em balança analítica com água ultrapura.

As determinações de NH_4^+ também foram realizadas pelo método espectrofotométrico, que consiste na determinação da absorbância do complexo indofenol no comprimento de onda de 640 nm após o período de 3 horas de reação (APHA, 2005), sendo utilizada cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

O complexo de indofenol foi formado utilizando 5 mL de solução padrão ou amostra, adicionando-se 0,2 mL de solução de fenol ($1,06 \text{ mol L}^{-1}$; Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) preparado em metanol (J. T. Baker; 99,96%), 0,2 mL de solução de nitroprussiato de sódio ($16,8 \text{ mmol L}^{-1}$; Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) e 0,5 mL de solução oxidante, que é composta por $0,54 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de sódio (VETEC, 99,0%), $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (F. Maia, $\geq 97,0\%$) e $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ hipoclorito de sódio (Sigma-Aldrich, 10 – 15% em Cl). Desta forma, a proporção de reagentes foi de 1 mL de solução padrão ou amostra para 0,04 mL de fenol e 0,04 mL de nitroprussiato de sódio, e 0,1 mL de solução oxidante.

A formação do complexo indofenol ocorre em meio alcalino, de modo que o hipoclorito de sódio reage com amônia formando cloramina. Na presença de catalisador, neste caso, nitroprussiato de sódio, a cloramina é capaz de reagir com fenol para formar uma quinona cloramina. Essa quinona, por sua vez, quando na presença de excesso de fenol reage novamente formando o complexo indofenol, cuja coloração é azul. Na Figura 13 são apresentadas as equações correspondentes as reações de formação do indofenol. Os íons cálcio e magnésio, em meio alcalino, podem precipitar e ocasionar turbidez nas soluções, interferindo, assim, nas análises espectrofotométricas do indofenol. Essa interferência é neutralizada com a adição de citrato tribásico de sódio, que é capaz de complexar com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} (TZOLLAS et al., 2010).

Figura 13 – Reações envolvidas no processo de formação do complexo indofenol

Fonte: HARFMANN; CROUCH, 1989 (modificado).

3.5 Degradação de nitrogênio orgânico

3.5.1 Foto-reator

Para a degradação do nitrogênio orgânico foram utilizados dois modelos de foto-reatores, um produzido artesanalmente e outro comercial. O reator artesanal (Figura 14) foi construído na Oficina de Precisão de Universidade de São Paulo, *campus* de Ribeirão Preto (USP-RP) baseado no modelo proposto por Campos e colaboradores (2001). Esse foto-reator possui estrutura externa de aço e consiste em um suporte para 8 tubos de quartzo. Os tubos de quartzo utilizados neste trabalho possuem diâmetro interno de 1,9 cm, altura de 15 cm, com capacidade total de 42 mL. As tampas foram confeccionadas em Teflon® e são apenas apoiadas no topo dos tubos. Durante os experimentos o volume de padrão ou amostra utilizado nesses tubos de quartzo foi tipicamente de 12,50 mL.

Figura 14 – Visão externa e interna do foto-reator artesanal produzido no campus da USP-RP

Fonte: Própria autora.

Durante o funcionamento do foto-reator o suporte dos tubos é rotacionado em torno do seu próprio eixo a fim de assegurar que todos os tubos recebam a mesma quantidade de radiação. A velocidade da ventoinha (“cooler”) foi regulada de forma que a ventilação mantivesse o controle da temperatura do foto-reator em torno de 85 °C. O sistema tem um termostato acoplado que desativa o equipamento caso a temperatura atinja a marca de 100 °C.

Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W (Philips) com o invólucro de vidro removido manualmente. No painel de controle tem-se o controle do *cooler*, do termostato e a chave para ligar e desligar o reator.

Para regular a temperatura do foto-reator artesanal durante o funcionamento, os 8 tubos de quartzo foram preenchidos com 12,50 mL de água ultrapura, inseridos no reator, e a temperatura foi monitorada de 15 em 15 minutos, até atingir o tempo de radiação de 90 minutos. A partir desse momento a temperatura foi monitorada de 30 em 30 minutos até completar o tempo de 150 minutos de radiação. Nos 15 primeiros minutos a temperatura registrada foi de 68 ± 3 °C e em 30 minutos foi de 85 ± 3 °C, sendo este valor mantido até o período máximo de averiguação da temperatura.

O foto-reator comercial utilizado foi o modelo 909 UV Digester (Metrohm Brasil; Figura 15), cordialmente cedido pela empresa Metrohm Brasil. Esse equipamento possui ajuste e controle de tempo de radiação e temperatura, de modo que a faixa de temperatura de trabalho permitida é de 80 a 100 °C, com precisão de ± 3 °C. Esse modelo de foto-reator possui suporte para 12 tubos de quartzo com diâmetro externo de 1,56 cm e capacidade máxima de volume de 12 mL com tampas de Teflon®. O volume utilizado para padrão ou amostra nesses tubos de quartzo foi de 10 mL. A fonte de radiação é uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão com potência de 500 W que irradia na região do UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-C (200 a 280 nm; METROHM BRASIL – Manual 909 UV Digester).

Figura 15 – Visão frontal e interna do foto-reator comercial da Metrohm (909 UV Digester)

Fonte: METROHM BRASIL (www.metrohm.com.br).

O espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Philips) de média pressão é mostrado na Figura 16A (PADOVAN; AZEVEDO, 2015, modificado) e de alta pressão é mostrado na Figura 16B (ZHANG; LI; LI, 2012, modificado).

Figura 16 – Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Philips): (A) média pressão; (B) alta pressão

Fonte: (A) PADOVAN; AZEVEDO, 2015 (modificado); (B) ZHANG; LI; LI, 2012 (modificado).

Neste trabalho, todos os procedimentos com radiação de luz foram realizados em capela de exaustão completamente revestida com material opaco, de modo a inibir a exposição dos ocupantes do laboratório à luz ultravioleta, e com o sistema de exaustão ligado.

3.5.2 Lavagem do material para radiação

Os tubos de quartzo utilizados para o processo de radiação das moléculas modelos e amostras de água de chuva foram lavados com detergente comercial diluído a 2% (v/v) com escova de cerdas macias e enxaguados com água corrente. Em seguida os tubos foram lavados de 3 a 5 vezes com água desionizada e submersos em banho de ácido sulfúrico a 10% (v/v; Synth, 95,0 – 98,0%) durante o período mínimo de 2 horas, para novamente serem enxaguados de 3 a 5 vezes com água desionizada e água ultrapura. Os tubos de quartzo foram posicionados com a abertura do tubo vertida para baixo em suporte de tubos de centrífuga de 50,0 mL, até que os mesmos estivessem secos.

3.5.3 Métodos para degradação de nitrogênio orgânico

Para a degradação de nitrogênio orgânico a inorgânico foram utilizadas condições variadas de radiação, com e sem a adição de reagentes oxidantes. Em todos os casos o branco de reagentes foi obtido utilizando água ultrapura com ou sem a adição dos oxidantes.

Com o objetivo de avaliar a recuperação de nitrogênio orgânico após o processo de radiação várias moléculas modelos de nitrogênio orgânico foram utilizadas: ureia e os aminoácidos serina, glicina, histidina e arginina (Sigma-Aldrich, $\geq 98,0\%$). Os números de átomos de nitrogênio presentes nessas moléculas variaram de 1 a 4 (Figura 17). Tipicamente, soluções de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$ foram utilizadas para os experimentos de recuperação, em pH entre 5,17 a 5,88.

a) Apenas radiação UV

Foi realizada a radiação das soluções de moléculas modelos pelo período de 2 horas na temperatura de $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem adição de reagente.

Figura 17 - Estrutura molecular dos compostos orgânicos nitrogenados selecionados para este estudo

Fonte: Própria autora.

b) Radiação UV com peróxido de hidrogênio

Imediatamente antes de se iniciar o processo de radiação das soluções de moléculas modelos, foi adicionado solução de peróxido de hidrogênio 0,25 mol L⁻¹, a fim de obter concentração final em solução de 2 mmol H₂O₂ L⁻¹. Uma nova solução trabalho de H₂O₂ foi preparada para cada experimento, a partir da solução comercial 30% (aproximadamente 10 mol L⁻¹; Merck).

A padronização da solução de H₂O₂ 30% foi realizada no intervalo de 3 em 3 meses, sendo esta realizada por meio da titulação com solução de permanganato de potássio de aproximadamente 25 mmol L⁻¹ (Synth, ≥ 99,0%), previamente padronizada com solução de ácido oxálico 25 mmol L⁻¹ (Sigma-Aldrich, ≥ 98,0%; VOGEL, 2002).

c) Radiação UV com dióxido de titânio

Foi adicionado aos tubos de quartzo uma massa de dióxido de titânio P25 70% anatase (Degussa) para atingir a concentração de 0,2 g TiO₂ L⁻¹. Antes do processo de radiação essas soluções foram homogeneizadas utilizando agitador Vortex-Genie 2 (Scientific Industries) durante 20 segundos a aproximadamente 1560 a 2080 rpm.

Após o processo de radiação as soluções foram filtradas com um sistema de *swinnex* de 25 mm de diâmetro (Millipore) utilizando membranas de polietersulfona (PALL Corporation) de porosidade de 0,2 μm, antes de iniciar as determinações das espécies nitrogenadas inorgânicas.

d) Radiação UV com solução de Fenton

O preparo das soluções para o processo de radiação com a solução de Fenton ocorreu em três etapas. Na primeira etapa, uma solução estoque de sulfato ferroso hepta-hidratado de 6,25 mmol L⁻¹ (Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%) foi preparada, sendo adicionados 100 µL em 12,50 mL a fim de atingir a concentração final na amostra a ser irradiada de 50 µmol L⁻¹. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado entre 2,5 e 3,0 com uma solução de ácido sulfúrico 100 mmol L⁻¹ (J. T. Baker, 97,9%). A terceira etapa consistiu em imediatamente antes de iniciar o processo de radiação adicionar 100 µL de solução de peróxido de hidrogênio 0,25 mol L⁻¹ em 12,50 mL de amostra (concentração final 2 mmol H₂O₂ L⁻¹), seguida de homogeneização por 20 segundos de agitação em Vortex-Genie 2 (Scientific Industries) a 2080 rpm.

3.6 Irradiação das amostras de água de chuva e cálculo de nitrogênio orgânico

As amostras de água de chuva de Ribeirão Preto foram irradiadas apenas com o fotoreator artesanal seguindo as seguintes condições: adição de solução de Fenton (50 µmol Fe²⁺ L⁻¹, 2 mmol H₂O₂ L⁻¹), e irradiação por 90 minutos em 85 ± 3 °C.

O volume de água de chuva utilizado para a radiação das amostras foi de 12,5 mL, no entanto, para algumas amostras foi necessário utilizar um volume menor, não sendo inferior a 7,0 mL, ocasionado pelo baixo volume de chuva inicialmente coletado.

As concentrações de nitrogênio total foram determinadas por meio das análises de NO₃⁻, NO₂⁻ e NH₄⁺, formados após a irradiação das amostras. A concentração de nitrogênio total é soma das concentrações de nitrogênio inorgânico (N-inorg) e orgânico (N-org), sendo possível calcular a concentração de N-org por diferença (Equações 25 e 26).

Nos casos das soluções padrões das moléculas modelos foram calculadas as recuperações relativas de nitrogênio a partir do resultado experimental obtido com relação à concentração teórica de nitrogênio nos padrões.

3.7 Determinação de aminoácidos livres dissolvidos

As concentrações de aminoácidos livres dissolvidos foram determinadas por fluorescência, utilizando um espectro fluorímetro SHIMADZU RF-5301PC, de acordo com o método descrito por Kieber, Long e Willey (2005). A glicina (Sigma-Aldrich, ≥ 99,0%) foi o aminoácido escolhido para se construir as curvas analíticas de calibração, na faixa de

concentração de 0,15 a 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A intensidade de fluorescência foi determinada nos comprimentos de 360 nm e de 440 nm, para excitação e emissão, respectivamente, utilizando fenda de 5 nm e agitação constante. A cubeta de quartzo, não fluorescente, utilizada para as análises foi de 1 cm de caminho ótico. O procedimento de leitura de fluorescência foi realizado após 10 minutos do início da reação dos padrões ou amostras com a solução reagente.

A solução reagente para a determinação de aminoácidos foi preparada em 3 etapas. 1) o preparo de 400 mL de solução de 0,4 mol L^{-1} de ácido bórico com pH ajustado para $9,5 \pm 0,02$ com solução 0,1 mol L^{-1} NaOH (F. Maia, 97,0%); 2) o preparo de 20 mL de solução de 7,5 mmol L^{-1} de o-ftalaldeído (Sigma-Aldrich, $\geq 97,0\%$) em álcool etílico absoluto (J. T. Baker, 99,97%); 3) foi realizada a mistura de 400 mL de solução ácido bórico com 20 mL de solução de o-ftalaldeído e a adição de 1 mL de 2-mercaptoetanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$). Essa solução pode ser usada após 1 hora de seu preparo e pode ser estável por até 2 semanas, se armazenada a 4 °C (PARSONS, 1984).

A solução reagente foi utilizada na proporção de 1:1 em relação ao padrão ou amostra, sendo a adição realizada na própria cubeta de análise. Para as amostras que inicialmente apresentaram concentração de aminoácidos livres dissolvidos mais elevada que 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi realizada uma diluição e uma nova reação foi iniciada.

3.8 Determinação de ureia

As concentrações de ureia presentes nas amostras de água de chuva foram determinadas a partir do método espectrofotométrico descrito por Cornell, Jickells e Thornton (1998), que se baseia na reação de ureia com diacetil monoxima em meio ácido formando um composto de coloração amarelo-rosa (Figura 18). A tiossemicarbazida também é utilizada para a reação a fim de contribuir para a estabilidade e melhor definição da coloração (FRANCIS; LEWIS; LIM, 2002).

O produto formado pela reação da ureia com diacetil monoxima ou com diacetil é o mesmo, sendo o produto uma carbazona de cadeia aberta, de cor amarelo-rosa (LUGOSI et al., 1972; PATEL; THIBERT; ZAK, 1979). No entanto, há trabalhos que discutem que o produto formado deve conter pelo menos um anel substituído de 6 membros (BEALE; CROFT, 1961). Outra possibilidade relatada é o composto formado ser um carbinol, possuindo dois anéis de 5 membros, cada, que origina o íon carbônio quando protonado (BUTLER; HUSSAIN; LEITCH, 1981; FRANCIS; LEWIS; LIM, 2002). A estrutura molecular dos reagentes e produtos

sugeridos para a reação de determinação de ureia por espectrofotometria são mostrados na Figura 18.

Figura 18 – Estrutura molecular dos (A) reagentes e (B) produto de reação sugeridos para a determinação de ureia por espectrofotometria

(A) Reagentes

(B) Produtos de reação sugeridos

Fonte: Própria autora.

A solução ácida consiste de 100 mL de H_3PO_4 (Synth, 85,0%) e 300 mL de H_2SO_4 (Synth, 95,0 – 98,0%) concentrados, diluídos para volume de 1 litro de solução. A solução de tiossemicarbazida (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) foi preparada com 0,1 g para 100 mL de solução. A solução de diacetil monoxima (Sigma-Aldrich, $\geq 98,0\%$) contém 500 mg de reagente, e 10 mL de solução de tiossemicarbazida $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ em 100 mL de solução, sendo que esta última é instável e não deve ser armazenada.

A solução reagente utilizada foi composta por 200 mL da solução ácida e 100 mL de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de diacetil monoxima, sendo esta solução adicionada aos padrões e amostras na proporção de 1:1, neste caso, 2,5 mL de solução reagente para 2,5 mL de padrão ou amostra, sendo adicionados em tubos de polietileno de 5 mL esterilizados e novos. Após a adição da solução reagente, os padrões e amostras foram colocados em banho de água a 85°C

(sistema Fisatom) por 20 minutos e em seguida em banho de gelo, também por 20 minutos, e suas absorbâncias foram determinadas em 525 nm.

Os equipamentos espectrofotométricos utilizados para a construção das curvas analíticas de calibração foram: Shimadzu, modelo UV1800, com cubeta de caminho ótico de 1 cm e Instrutherm, modelo UV-1000A, com cubeta de caminho ótico de 2,5 cm, sendo este último utilizado para a análise das amostras de água de chuva. As soluções padrões para as curvas analíticas foram preparadas a partir de ureia sólida (Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$), abrangendo a faixa de 0,5 a 32,0 $\mu\text{mol N L}^{-1}$.

3.9 Cálculos utilizados para discussão dos resultados apresentados para chuva

3.9.1 Média ponderada pelo volume

A média ponderada pelo volume (MPV) é utilizada em trabalhos envolvendo precipitação com o intuito de avaliar a concentração média das espécies analisadas na chuva levando em consideração a ponderação pelo volume. A MPV pode ser calculada de acordo com a Equação 44 e o desvio padrão (dp_{MPV}) dessa média pode ser calculado conforme a Equação 45, como utilizado por Liljestrand e Morgan (1979) e recomendado pela *Environmental Protection Agency* (EPA, 1994).

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (44)$$

$$dp_{MPV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - MPV)^2}{n(\sum_{i=1}^n V_i)}} \quad (45)$$

Onde: C_i é a concentração individual do analito;

V_i é o volume de chuva coletada para cada amostra;

n é o número de amostras.

3.9.2 Fluxo de deposição úmida

O cálculo de fluxo de deposição úmida ($F_{\text{úmida}}$) foi realizado utilizando a Equação 46, onde C é a concentração média ponderada pelo volume (MPV) e V é a precipitação média anual histórica.

De acordo com o Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIIAGRO, 2018) a precipitação média anual histórica de Ribeirão Preto é de 1409,6 mm de chuva, considerando os dados registrados dos anos de 1991 a 2017. Um exemplo de cálculo de fluxo de deposição é ilustrado no Apêndice A.

$$F_{\text{úmida}} = C.V \quad (46)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Aspectos analíticos

4.1.1 Cromatografia iônica para determinação de íons

Nas Figuras de 19 a 21 são apresentadas as curvas analíticas obtidas para todos os íons estudados, que apresentaram excelente linearidade, sendo que o menor coeficiente de correlação linear obtido para ânions foi de 0,9924 (íon glicolato, $C_2H_3O_3^-$) e para cátions foi de 0,9994 (íon Na^+). Novas curvas de calibração foram construídas sempre que houve a necessidade de adequar a faixa de concentração das espécies majoritárias determinadas nas amostras no decorrer deste trabalho.

Exemplos típicos de cromatogramas obtidos para os ânions e cátions em baixas concentrações também são mostrados nas Figuras 22 e 23, a fim de ilustrar a boa resolução dos picos e a sensibilidade do método para os analitos estudados. A ordem de eluição das espécies aniônicas é: F^- , $C_2H_3O_3^-$, H_3CCOO^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} e $C_2O_4^{2-}$. No caso dos cátions, a ordem é: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Figura 19 – Curvas analíticas de calibração obtidas para os ânions orgânicos determinados por cromatografia iônica em água de chuva

Fonte: Própria autora.

Figura 20 – Curvas analíticas de calibração obtidas para os ânions inorgânicos determinados por cromatografia iônica em água de chuva

Fonte: Própria autora.

Figura 21 – Curvas analíticas de calibração obtidas para os cátions determinados por cromatografia iônica em água de chuva

Fonte: Própria autora.

Figura 22 – Cromatograma de ânions referentes às concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de: $\text{F}^- = 0,176$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- = 1,219$; $\text{H}_3\text{CCOO}^- = 1,799$; $\text{HCOO}^- = 1,685$; $\text{Cl}^- = 2,683$; $\text{NO}_2^- = 0,862$; $\text{NO}_3^- = 0,200$; $\text{PO}_4^{3-} = 0,618$; $\text{SO}_4^{2-} = 0,990$ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 0,972$. Destaque em zoom para F^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, H_3CCOO^- , HCOO^- e PO_4^{3-}

Fonte: Própria autora.

Figura 23 – Cromatograma de cátions referente às concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de: $\text{Na}^+ = 0,435$; $\text{NH}_4^+ = 1,868$; $\text{K}^+ = 1,239$; $\text{Ca}^{2+} = 2,628$ e $\text{Mg}^{2+} = 1,393$

Fonte: Própria autora.

Os limites de detecção (LD) foram obtidos por meio de diluições dos padrões de cada analito utilizando o método visual de modo que a altura do pico do íon fosse 3 vezes a altura do ruído. O limite de quantificação (LQ) foi calculado ao multiplicar o valor de LD por 3,3 (RIBEIRO et al., 2008; BELTER; SAJNÓG; BARALKIEWICZ, 2014). Os limites de detecção e quantificação obtidos para os íons podem ser verificados na Tabela 3.

Tabela 3 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) determinados para os ânions e cátions determinados em soluções padrões por cromatografia iônica

Espécie	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
F ⁻	0,002	0,007
C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	0,007	0,023
H ₃ CCOO ⁻	0,018	0,059
HCOO ⁻	0,022	0,073
Cl ⁻	0,007	0,023
NO ₂ ⁻	0,006	0,020
NO ₃ ⁻	0,010	0,033
PO ₄ ³⁻	0,003	0,010
SO ₄ ²⁻	0,006	0,020
C ₂ O ₄ ²⁻	0,007	0,023
Na ⁺	0,028	0,092
NH ₄ ⁺	0,023	0,076
K ⁺	0,025	0,083
Ca ²⁺	0,024	0,079
Mg ²⁺	0,042	0,139

Fonte: Própria autora.

O laboratório em que este trabalho foi desenvolvido participa do programa *Global Atmosphere Watch* (GAW) de inter-calibração de amostras de água de chuva sintética (WMO/GAW LIS) coordenado pela *World Meteorological Organization* (WMO). Neste programa, os laboratórios participantes recebem as amostras sem ter o conhecimento das concentrações esperadas e apenas após a finalização do processo de inter-calibração é que os valores são divulgados.

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram recebidas e analisadas 3 conjuntos de amostras WMO/GAW LIS com as numerações de 52, 54 e 55. Os resultados obtidos para a amostra LIS nº 54 estão contemplados na Tabela 4. As concentrações foram determinadas em triplicata ou quintuplicata, sendo que os desvios padrões variaram de 0,2 a 25,9%. No caso, os desvios mais elevados foram obtidos para as menores concentrações dos íons K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Cl⁻ (Tabela 4). De modo geral, para as concentrações mais elevadas que 1,072 $\mu\text{mol L}^{-1}$ os desvios foram $\leq 7\%$, o que demonstra a boa sensibilidade e precisão do método. A fim de ilustração, os resultados obtidos para as demais amostras se encontram no Apêndice B.

As concentrações determinadas para os íons Na⁺ (amostra 54-1), Ca²⁺ (amostra 54-1) e Cl⁻ (amostra 54-3) foram de 4 a 15% mais elevadas que as concentrações certificadas, o que sugere uma contaminação pontual durante as análises, como por exemplo por poeira presente na atmosfera do laboratório. Já para os íons NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, NO₃⁻ e SO₄²⁻ presentes na amostra

54-3 as concentrações determinadas foram inferiores as concentrações certificadas. Essa alíquota se trata das menores concentrações dos íons e inadequações das curvas analíticas de calibração podem ter ocasionado essa diferença de concentração (Tabela 4).

Quando as exatidões nas determinações não foram atingidas foi realizado a verificação das condições do equipamento, sendo realizadas limpezas de manutenção no equipamento e na sala em que o equipamento está instalado, além de ajustes nas curvas de calibração para adequação da faixa de concentração das amostras WMO/GAW LIS. Essas práticas se mostraram eficazes para solucionar os problemas observados durante as análises, pois novas análises foram realizadas e os resultados não foram diferentes dos valores certificados.

Tabela 4 – Concentrações dos íons determinadas experimentalmente (n = 5) por cromatografia iônica e as concentrações certificadas para a amostra WMO/GAW LIS nº 54

Espécie	Amostra	Faixa de concentração certificada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração experimental $\pm$ desvio padrão (desvio padrão relativo %) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Na^+	54-1	6,003 – 7,308	$7,619 \pm 0,357$ (4,7%)
	54-2	86,778 – 106,004	$95,426 \pm 0,203$ (0,2%)
	54-3	0,565 – 0,652	$0,608 \pm 0,030$ (4,9%)
NH_4^+	54-1	11,088 – 12,751	$11,278 \pm 0,031$ (0,3%)
	54-2	39,250 – 45,126	$41,345 \pm 0,178$ (0,4%)
	54-3	1,552 – 1,719	$0,596 \pm 0,026$ (4,3%)
K^+	54-1	0,614 – 0,921	$0,783 \pm 0,109$ (13,9%)
	54-2	7,852 – 11,740	$9,490 \pm 0,096$ (1,0%)
	54-3	0,205 – 0,256	$0,020 \pm 0,005$ (25,9%)
Ca^{2+}	54-1	2,395 – 3,194	$3,596 \pm 0,251$ (7,0%)
	54-2	12,650 – 17,092	$15,549 \pm 0,335$ (2,2%)
	54-3	0,574 – 0,773	$0,575 \pm 0,071$ (12,3%)
Mg^{2+}	54-1	1,234 – 1,440	$1,395 \pm 0,066$ (4,7%)
	54-2	9,052 – 11,027	$9,304 \pm 0,039$ (0,4%)
	54-3	0,165 – 0,494	$0,033 \pm 0,004$ (12,9%)
F^-	54-1	2,421 – 2,842	$2,422 \pm 0,091$ (3,7%)
	54-2	2,263 – 2,684	$2,323 \pm 0,045$ (1,9%)
	54-3	0,211 – 0,474	$0,278 \pm 0,009$ (3,2%)
Cl^-	54-1	6,939 – 8,434	$7,328 \pm 0,424$ (5,8%)
	54-2	89,047 – 108,792	$105,839 \pm 0,166$ (0,2%)
	54-3	0,762 – 0,931	$1,072 \pm 0,125$ (11,7%)
NO_3^-	54-1	15,225 – 17,515	$15,536 \pm 0,211$ (1,4%)
	54-2	31,396 – 36,078	$32,760 \pm 0,246$ (0,8%)
	54-3	4,145 – 4,758	$4,018 \pm 0,025$ (0,6%)
SO_4^{2-}	54-1	12,617 – 14,501	$13,601 \pm 0,096$ (0,7%)
	54-2	40,474 – 46,553	$45,515 \pm 0,084$ (0,2%)
	54-3	2,082 – 2,446	$2,018 \pm 0,052$ (2,6%)

Fonte: Própria autora.

4.1.2 Intercomparação de métodos para determinação de amônio

Como o cromatógrafo iônico utilizado não permite determinar a concentração de cátions e ânions simultaneamente, o íon NH_4^+ foi analisado pelo método espectrofotométrico. A fim de validar o método espectrofotométrico 13 amostras de água de chuva foram também analisadas por cromatografia iônica (Figura 24). A reta da Figura 24 não se trata da melhor reta entre os pontos, mas sim da representação da linha que passa pela origem no caso de uma concordância perfeita entre os dados. Os resultados demonstraram que não houve diferença significativa entre os dois métodos, sendo que o coeficiente de correlação linear foi de 0,9961.

Figura 24 – Concentrações de amônio em água de chuva ($n = 13$) determinadas por cromatografia iônica (CI) e espectrofotometria (espec). A linha tracejada representa a reta ideal com coeficiente angular igual a unidade. A equação da reta é resultado do melhor ajuste linear entre os pontos

Fonte: Própria autora.

O complexo de indofenol, formado para a determinação espectrofotométrica de NH_4^+ , se mostrou estável por pelo menos 3 dias, tempo máximo verificado neste trabalho. Isso se trata de uma vantagem quando se depende de disponibilidade de equipamento para as análises das amostras. Na Figura 25 é mostrada uma curva analítica de calibração típica para o íon NH_4^+ pelo método de indofenol, com coeficiente de correlação linear de 0,9997.

No decorrer deste trabalho foram construídas 4 curvas de calibração de NH_4^+ por espectrofotometria, com coeficientes de correlação linear superiores a 0,9993. Antes de cada

análise, a concentração de um padrão de NH_4^+ era avaliada para verificar se a mesma curva de calibração podia se manter.

Figura 25 – Curva analítica de calibração de amônio por espectrofotometria

Fonte: Própria autora.

Os limites de detecção e quantificação por espectrofotometria (Tabela 5) foram obtidos por meio dos desvios padrões das medidas de absorbância dos brancos de reagentes do método ($n = 16$) e pelo coeficiente angular médio das curvas analíticas de calibração ($n = 4$), utilizando as Equações 47 e 48, onde s é de desvio padrão e S é o coeficiente angular da curva de calibração média ($\text{Abs} = 0,005 + 0,016 [\text{NH}_4^+]$) (RIBANI et al., 2004; BELTER; SAJNÓG; BARALKIEWICZ, 2014). Os valores de LD e LQ foram de $0,76 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2,31 \mu\text{mol L}^{-1}$. Cornell e Jickells (1999) obtiveram LD de $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, próximo ao valor determinado neste trabalho. Já Tzollas e colaboradores (2010) obtiveram o valor de LD igual a $1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$.

$$\text{LD} = 3 \frac{s}{S} \quad (47)$$

$$\text{LQ} = 10 \frac{s}{S} \quad (48)$$

Comparando os limites de detecção e quantificação determinados por cromatografia iônica e por espectrofotometria para o íon NH_4^+ (Tabela 5), se observa que a determinação por cromatografia iônica foi 30 vezes mais sensível que o método espectrofotométrico. No entanto,

para ambos os métodos os limites de quantificação foram inferiores as concentrações esperadas nas amostras de água de chuva e, portanto, satisfatórios para o tipo de análise proposta.

Tabela 5 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o íon NH_4^+ por cromatografia iônica (CI) e por espectrofotometria (espec)

Espécies	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
NH_4^+ (CI)	0,023	0,076
NH_4^+ (espec)	0,76	2,31

Fonte: Própria autora.

4.2 Desenvolvimento do método para a degradação de nitrogênio orgânico

Soluções de ureia e de diferentes aminoácidos foram submetidas a diferentes condições para avaliar as percentagens de recuperações de nitrogênio orgânico. As recuperações das soluções de ureia, serina, glicina e histidina foram próximas, e por isso os resultados foram agrupados e relatados como média e desvio padrão, para facilitar a visualização. No caso das soluções de arginina, as recuperações foram inferiores em relação as demais soluções de moléculas modelos, e portanto, foram representadas individualmente (Figura 26).

As recuperações das moléculas modelos utilizando apenas irradiação e irradiação com adição de peróxido de hidrogênio não apresentaram recuperações mais elevadas que 80%, independente do foto-reator utilizado, com desvios padrões que variaram de 4,7 a 15%. Os brancos determinados para essas análises foram de $3,7 \pm 0,8 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 4$) e $4,9 \pm 1,3 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 4$) para os processos utilizando apenas radiação UV (água ultrapura) e com a adição de H_2O_2 , respectivamente. Esperava-se que as concentrações de nitrogênio total presentes na água ultrapura fossem menores utilizando apenas radiação de luz, mas pode ter ocorrido alguma contaminação durante o processo de análise ou que o sistema de desionização de água não estivesse em boas condições. Cornell e Jickells (1999) relataram que as concentrações de nitrogênio total em água ultrapura irradiada por 2 horas a 85 °C foram inferiores aos limites de detecção das análises.

Mace e Duce (2002) utilizaram o digestor 705 UV Metrohm (lâmpada Hg de alta pressão de 500 W) e relataram que a conversão de nitrogênio orgânico a inorgânico em soluções de 1,5 a 40 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ de ureia e de solução de uma mistura comercial contendo 17 aminoácidos foram maiores que 94%, após 2 horas de radiação a 85 °C. Cornell e Jickells (1999) utilizando foto-reator artesanal (lâmpada Hg 1000 W) obtiveram recuperações de aproximadamente 100% para moléculas modelos como ureia, metionina e glicina por um período de radiação de 24

horas a 50-55 °C. Os autores não mencionam a concentração das soluções utilizadas para o teste de recuperação.

Scudlark e colaboradores (1998) utilizaram moléculas modelos como ureia, glicina, hidroxilamina (NH₂OH) e ácido nicotínico, também conhecido por niacina ou vitamina B3 (C₆H₅NO₂), adicionados a água de chuva. O percentual de recuperação foi de 80 a 92%, com desvios padrões variando de 2 a 12%, após 12 horas de radiação em temperaturas menores que 90 °C (reator Hanovia, lâmpada Hg 1200 W). As concentrações das moléculas modelos utilizadas não foram mencionadas.

As concentrações de nitrogênio orgânico determinadas em 5 amostras de água de chuva utilizando radiação UV com e sem a adição de 40 mmol H₂O₂ L⁻¹, demonstraram que a adição de H₂O₂ não melhorou o desempenho do processo de oxidação das amostras (SCUDLARK et al., 1998). Os autores relataram que as concentrações de N orgânico recuperado foram menores quando H₂O₂ foi adicionado.

Bronk e colaboradores (2000) quando adicionaram 100 mmol L⁻¹ de H₂O₂ em amostras de água do mar antes do processo de 24 horas de radiação (reator Hanovia, lâmpada Hg 1200 W) observaram que as concentrações de nitrogênio orgânico foram menores que as determinadas pelo método de radiação UV com a adição de persulfato de potássio na concentração de 24 mmol L⁻¹.

A diminuição da concentração de nitrogênio recuperada em sua forma inorgânica quando peróxido de hidrogênio foi adicionado em amostras de água de chuva e água do mar pode estar relacionado ao fato de que elevadas concentrações desse reagente podem contribuir para o sequestro dos radicais hidroxila gerados, para a formação de peróxido de hidrogênio e radicais hidroperoxila (NOGUEIRA et al., 2007).

Os resultados obtidos neste trabalho utilizando apenas UV ou UV e H₂O₂ demonstraram a necessidade da adição de um catalisador para aumentar a eficiência da conversão do nitrogênio orgânico. Desta forma, foi proposto utilizar TiO₂ e solução de Fenton.

No caso da adição de TiO₂, foram obtidas recuperações de 72 ± 10% e 100 ± 7% para os reatores comercial e artesanal, respectivamente (Figura 26). A concentração de nitrogênio total no branco de reagente foi de 6,8 µmol N L⁻¹ (n = 2). Essa diferença de 30% nas recuperações entre os reatores pode ser atribuída à dispersão do TiO₂ em solução de acordo com o formato dos tubos de quartzo utilizados em cada reator. Nos tubos do reator artesanal foi observado uma melhor dispersão do sólido adicionado, enquanto no caso do reator comercial o catalisador ficava depositado no fundo dos tubos. Esse problema poderia ser solucionado se

fosse possível realizar agitação da solução durante o processo de radiação, mas nenhum dos reatores utilizados possibilitava que isso fosse feito.

Figura 26 – Recuperação de nitrogênio orgânico de soluções de moléculas modelos após 2h de irradiação a diferentes condições usando um foto-reator artesanal (A) e um comercial (C). A concentração de cada solução foi $50 \mu\text{mol L}^{-1}$. (Δ - $\blacktriangle$) Recuperação média de arginina (Arg); ($\square$ - $\blacksquare$) média dos valores de recuperação individuais para cada uma das soluções: ureia (U), serina (Ser), glicina (Gli) e histidine (His); ($\circ$ - $\bullet$) solução de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ contendo uma mistura de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos 5 compostos (U + Ser + Gli + His + Arg)

Fonte: Própria autora.

Takeda e Fujiwara (1996) realizaram testes de recuperação de uma solução de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), que é equivalente a $100 \mu\text{mol N L}^{-1}$, na presença e ausência de 1 g L^{-1} de TiO_2 anatase. Foi utilizado como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W (sem especificar o tipo de foto-reator) e tempo de radiação de 90 minutos. Os autores observaram que utilizando apenas luz a recuperação da solução de EDTA foi de 66%, mas quando o TiO_2 estava presente com pH da solução igual a 5,2 a recuperação foi de 89%.

O pH da solução contendo TiO_2 pode influenciar no processo de degradação de nitrogênio orgânico. Takeda e Fujiwara (1996) determinaram que o pH ideal para a soluções de EDTA contendo 1 g L^{-1} de TiO_2 e irradiadas por 90 minutos foi de 5,2, porém, quando os valores de pH foram de 1,9 e 11,1 as recuperações foram de 85 e 77%, respectivamente. Neste trabalho, o valor de pH para soluções das moléculas modelos foi em torno de 5,4.

Utilizando o reator comercial, soluções de moléculas modelos foram irradiadas em tempos diferentes na presença de $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$. O aumento do tempo de radiação não contribuiu com aumentos significativos na recuperação de nitrogênio e no caso da arginina, o aumento do tempo teve efeito oposto ao esperado, levando a diminuições da recuperação (Figura 27).

Figura 27 – Recuperação de nitrogênio para as soluções de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$, para cada molécula modelo (U, Ser, Gli, His e Arg), com a adição de $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ após os tempos de irradiação de 2, 3 e 4 h utilizando reator comercial

Fonte: Própria autora.

Além do elevado valor do branco utilizando TiO_2 , outro ponto negativo foi que a dificuldade na deposição do sólido durante o experimento levou a baixos percentuais de recuperação. O fato de haver a necessidade de filtrar as amostras irradiadas antes da análise, adiciona tempo e custo ao método.

Quando a solução de Fenton foi adicionada às soluções das moléculas modelos ureia, serina, glicina e histidina foram obtidas recuperações de $104 \pm 6\%$ e $106 \pm 8\%$, para reator comercial e artesanal, respectivamente (Figura 28). Neste caso, o branco foi de $1,8 \pm 0,5 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 9$), sendo aproximadamente 4 vezes menor que o obtido para TiO_2 .

O método de Fenton foi selecionado para dar continuidade a este trabalho, em detrimento da utilização de TiO_2 , por várias razões: houve boa recuperação na degradação das moléculas modelos com a solução de Fenton, trata-se de um reagente barato e de fácil acesso, e dispensa a filtração das amostras após o processo de radiação. Deste modo, foi realizada a

radiação de uma mistura com a concentração de $10 \mu\text{mol N L}^{-1}$ de cada uma das moléculas modelos utilizadas, incluindo solução de arginina, atingindo a concentração de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$, levando a recuperações médias de $102 \pm 3\%$ para reator comercial e de $107 \pm 7\%$ para reator artesanal (Figura 26).

Malato e colaboradores (2003) observaram que a mineralização de pesticidas nitrogenados solúveis em água na concentração de 50 mg L^{-1} foi mais efetiva utilizando o processo foto-Fenton ($500 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ e $15 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$) do que quando $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{TiO}_2$ foi utilizado, com tempos de radiação UV de até 380 minutos.

No caso da arginina $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$, independente do processo de radiação utilizado, as recuperações foram inferiores a 88%. Mas quando sua contribuição na solução foi com a concentração de $10 \mu\text{mol N L}^{-1}$, a recuperação de nitrogênio foi próxima a 100%. Portanto, se a concentração de arginina nas amostras naturais for de até $10 \mu\text{mol N L}^{-1}$, a concentração de nitrogênio orgânico poderá ser estimada de forma adequada.

Maletzky e Bauer (1998) sugeriram que a resistência do aminoácido arginina à degradação via processo foto-Fenton quando comparada a outros compostos nitrogenados, é devido a sua estrutura molecular que a torna menos suscetível ao ataque dos radicais hidroxila.

A recuperação de nitrogênio de acordo com o tempo de radiação foi acompanhada utilizando os dois modelos de reator, soluções de ureia, da mistura das moléculas modelos (ureia, serina, glicina, histidina e arginina, $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$) e a adição de solução de Fenton ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}/2 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$) (Figura 28).

Recuperações próximas de 100% foram obtidas utilizando reator comercial após 15 minutos de radiação para solução de ureia e 30 minutos para o caso da mistura de soluções. Já para o reator artesanal o tempo de irradiação necessário foi de 75 minutos para solução de ureia e 60 minutos para mistura das soluções (Figura 28). Essa diferença no tempo de radiação entre os reatores pode ser devido ao fato da lâmpada do reator comercial irradiar com maior intensidade na faixa do ultravioleta, e também devido ao fato de que a temperatura de 85°C é atingida mais rapidamente (poucos minutos) no reator comercial, pois no reator artesanal a temperatura se estabiliza a partir de 30 minutos de radiação em 85°C .

As soluções de ureia de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$ levaram mais tempo para se degradar que a mistura das soluções de ureia, serina, glicina, histidina e arginina, com uma diferença de 15 minutos no tempo de irradiação. Como não é possível saber a composição exata de nitrogênio orgânico presente nas amostras de chuva, foi selecionado o tempo de radiação de 90 minutos para ser utilizado nas análises das amostras. Não houve perda de nitrogênio devido a possível formação de N_2 quando as soluções foram irradiadas por até 120 minutos (Figura 28).

Figura 28 – Recuperação de nitrogênio de acordo com o tempo de irradiação usando solução de Fenton e ambos os foto-reatores: artesanal (A) e comercial (C). As soluções irradiadas foram: (□ - ■) ureia 50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$; e (○ - ●) uma mistura de soluções de ureia, serina, glicina, histidina e arginina, com concentração final de 50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$

Fonte: Própria autora.

Para verificar a eficiência do método proposto para concentrações de N orgânico superiores a 50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, foram realizados testes de recuperação da mistura das soluções das moléculas modelos na concentração final de 100 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, utilizando tempo de irradiação de 90 minutos e adição de solução de Fenton (50 $\mu\text{mol Fe L}^{-1}$ e 2 mmol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$). As recuperações foram de 74 e 90%, respectivamente, para os foto-reatores comercial e artesanal. Quando a concentração da solução de Fenton foi dobrada para 100 $\mu\text{mol Fe L}^{-1}$ e 4 mmol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ as recuperações foram de 96% para reator comercial e 93% para o artesanal (Figura 29).

Mace e Duce (2002) utilizando apenas radiação ultravioleta observaram que concentrações de nitrogênio orgânico mais elevadas que 50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ não foram completamente degradadas. Neste trabalho, foi possível degradar soluções contendo 100 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ quando a solução de Fenton foi adicionada na proporção de 100 $\mu\text{mol Fe L}^{-1}$ e 4 mmol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, no entanto, foi adotado diluir e refazer as análises das amostras que apresentaram concentração de N orgânico superiores a 50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$.

As concentrações das espécies de nitrogênio inorgânico geradas pela fotodegradação foram variáveis de acordo com as condições do experimento. Quando TiO_2 foi adicionado, a

fração de NO_3^- gerada representou de 82 a 92%, enquanto que a fração de NH_4^+ foi de 8 a 16% e NO_2^- abaixo do limite de detecção (Figura 30).

Figura 29 – Recuperação de nitrogênio para mistura das soluções das moléculas modelos na concentração de $100 \mu\text{mol N L}^{-1}$, após 90 minutos de irradiação com solução de Fenton nas concentrações de $50 \mu\text{mol Fe L}^{-1}/2 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $100 \mu\text{mol Fe L}^{-1}/4 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$

Fonte: Própria autora.

Figura 30 – Concentrações relativas de cada espécie de nitrogênio inorgânico das soluções de moléculas modelos ($50 \mu\text{mol N L}^{-1}$: U, Ser, Gli, His e Arg) após 2h de irradiação (reator artesanal) usando $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ e solução de Fenton

Fonte: Própria autora.

A razão molar entre NH_4^+ e NO_3^- após a fotodegradação de compostos contendo nitrogênio já foi estudada por Sun e Pignatello (1995) e por Jing e colaboradores (2011), sendo que esses autores descrevem que essa razão pode variar de acordo com a estrutura molecular e concentração inicial dos compostos, além do pH da solução.

Takeda e Fujiwara (1996) acompanharam a concentração das espécies NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^- de uma solução de EDTA $100 \mu\text{mol N L}^{-1}$ irradiada (lâmpada de vapor de Hg 400 W) até 90 minutos, com e sem a adição de 1 g L^{-1} de TiO_2 . Foi observado que apenas na presença de luz UV ocorreu maior formação de NH_4^+ que se estabilizou após 60 minutos, sendo que as concentrações de NO_3^- e NO_2^- chegaram no máximo a 20% da concentração de NH_4^+ . Quando TiO_2 foi adicionado, ocorreu formação de NH_4^+ até 30 minutos de irradiação, depois a concentração diminuiu, chegando a menos de 5% em 90 minutos. A concentração de $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ aumenta a partir de 10 minutos até 90 minutos de irradiação atingindo 89% de recuperação.

Neste trabalho, no caso do processo foto-Fenton, observou-se que a solução de ureia teve 72% do N orgânico oxidado para NO_3^- e 28% reduzido para NH_4^+ . Para as soluções de aminoácidos, com exceção da arginina, ocorreu o inverso, sendo que NO_3^- representou de 5 a 16% do N degradado, enquanto NH_4^+ variou de 82 a 93%. A formação de íons NO_3^- e NH_4^+ para a solução de arginina foram semelhantes, formando 47 e 49%, respectivamente. Para todos os aminoácidos foram determinadas baixas concentrações de NO_2^- , equivalente de 2 a 4% das recuperações determinadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Maletzky e Bauer (1995) ao degradarem soluções de compostos nitrogenados com concentração de 1 mmol L^{-1} , incluindo ureia, histidina e arginina, utilizando solução de Fenton ($0,25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ e $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) e tempos de irradiação UV de 60 a 120 minutos.

Com o intuito de avaliar o processo de oxidação por ambos os métodos, uma solução de sulfato de amônio ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi irradiada por 2 horas. Utilizando TiO_2 em pH de aproximadamente 6, observou que $75,2 \pm 1,2\%$ ($n = 3$) de NH_4^+ foi oxidado a NO_3^- , valores consistentes com aqueles relatados por Takeda e Fujiwara (1996). No caso do processo foto-Fenton praticamente não foi observada oxidação, apenas $0,7 \pm 0,4\%$ ($n = 4$) de NH_4^+ foi oxidado. Isso pode ser explicado pelo fato do processo foto-Fenton ser realizado em pH próximo a 3,0, tornando difícil o processo de abstração de hidrogênio do íon amônio pelo radical hidroxila (NETA et al., 1978).

Como o método foto-Fenton foi selecionado para a degradação de nitrogênio orgânico em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, se verificou que as soluções das moléculas modelos e a solução contendo a mistura de ureia (U), serina (Ser), glicina (Gli), histidina (His)

e arginina (Arg) após 90 minutos de irradiação UV apresentaram recuperação de nitrogênio de 98 a 107%, sendo que para essas soluções os desvios padrões das recuperações variaram de 0,7 a 2,9, com desvio padrão relativo de 1,3 a 5,7% (n = 31 análises), como é mostrado na Tabela 6.

Estudos relatam que a precisão na determinação de N orgânico pode ser obtida por meio da soma das incertezas das análises utilizadas para a determinação de nitrogênio total e inorgânico (SCUDLARK et al., 1998; CORNELL; JICKELLS, 1999; KEENE et al., 2002; CORNELL et al., 2003; BENÍTEZ et al., 2009), sendo relatados desvios padrões variando de 5 a 71%.

Tabela 6 – Recuperação de nitrogênio orgânico de 50 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ de soluções de ureia e aminoácidos irradiados por 90 minutos usando o foto-reator artesanal, após adição de solução de Fenton (50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Fe^{2+} , 2 mmol L^{-1} H_2O_2 , pH aproximadamente 2,5), com o desvio padrão relativo (dpr%) determinado

Solução	Recuperação de nitrogênio ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (dpr%)	
Ureia	49,1 $\pm$ 1,7	(2,5%, n = 9)
Glicina	50,3 $\pm$ 2,9	(5,7%, n = 5)
Serina	52,7 $\pm$ 2,5	(4,8%, n = 8)
Histidina	51,0 $\pm$ 0,7	(1,3%, n = 3)
U+Ser+Gli+His+Arg	54,2 $\pm$ 2,0	(3,7%, n = 6)

Fonte: Própria autora.

O limite de detecção ($\text{LD}_{\text{N-org}}$) determinado por Benítez e colaboradores (2009) foi de 1,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, mas os autores relatam que concentrações menores que o LD foram determinadas em amostras do tipo *bulk*, sendo que as determinações de N total foram realizadas por HTCO e de N inorgânico por cromatografia iônica. Cornell e Jickells (1999) observaram que o $\text{LD}_{\text{N-org}}$ é dependente das concentrações de N inorgânico. Os autores relatam que se não houvesse N inorgânico, o $\text{LD}_{\text{N-org}}$ seria de 0,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, no caso de concentrações maiores ou iguais a 55 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de nitrogênio inorgânico, a precisão nas análises desse N inorgânico se torna o limite de detecção de N orgânico.

Saunders e colaboradores (2017) discutem que o LD de nitrogênio orgânico não possui uma relação única entre a concentração de N inorgânico e N total presente na amostra e que o limite determinado vai depender da matriz das amostras que são analisadas e das técnicas analíticas utilizadas em cada estudo.

4.3 Estabilidade de nitrogênio inorgânico e orgânico nas amostras de água de chuva

Dentre as dificuldades relatadas em diversos trabalhos sobre a análise da especiação de nitrogênio, destaca-se a questão da estabilidade das espécies inorgânicas e orgânicas do momento da coleta até a análise.

Scudlark e colaboradores (1998) relataram que as concentrações de NO_3^- e NH_4^+ em amostras de água de chuva não filtradas foram estáveis durante o período de armazenamento de até 186 dias (aproximadamente 5 meses) em temperatura ambiente de 23 a 35 °C. No entanto, as concentrações de N orgânico diminuíram; para uma amostra cuja concentração inicial de N orgânico era de aproximadamente 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, a concentração de N orgânico chegou a ser 60% menor em até 12 horas de armazenamento. Os autores discutem que o N orgânico perdido não foi convertido a N inorgânico, podendo essa perda ser atribuída a atividade de microrganismos, devido à falta de filtração das amostras, ou reações na próxima amostra com a formação de espécies gasosas ou voláteis.

Cape e colaboradores (2001) determinaram que para amostras de chuva filtradas e armazenadas por 3 meses a 4 °C não houve diferenças nas concentrações de NO_3^- , NH_4^+ e N orgânico. O mesmo foi verificado por 22 dias para as amostras armazenadas nas temperaturas ambiente, a 4 °C e -18 °C na presença de timol, que foi adicionado para inibir a proliferação de microrganismos. Os autores também realizaram uma avaliação de 9 meses com amostras de chuva que foram fortificadas com 70 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ de ureia sendo armazenadas a 4 °C e -12 °C, neste caso, as concentrações de NO_3^- e NH_4^+ originais nas amostras diminuíram 9% e 6% quando armazenadas a 4 °C e -12 °C, respectivamente, sendo que essa diferença não foi significativa. Quanto a concentração de N total, quando as amostras foram armazenadas a 4 °C, apresentaram maior variação nas concentrações, obtendo desvios de até 19% entre as análises. No caso do armazenamento a -22 °C, as concentrações de N total foram mais consistentes, com variação menor que 2% nas concentrações de N inorgânico e de aproximadamente 5% para N total.

Estudo semelhante foi realizado por Cornell e colaboradores (2001), que determinaram que em amostras de água de chuva e extrato de material particulado filtrados e congelados (-20 °C) a concentração de NO_3^- foi até 2,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ menor, e para NH_4^+ foi 1,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ maior quando congeladas, mas que essas diferenças não foram significativas. No caso do N orgânico, cuja concentração média nas amostras foi de $5,4 \pm 5,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, foram obtidas evidências de relevante diferença entre as concentrações em temperatura ambiente e após congelamento, mas os autores não informaram o tempo de armazenamento.

Keene e colaboradores (2002) avaliaram a estabilidade na concentração de nitrogênio orgânico em duas amostras de água de chuva com concentrações de 9 e 13 $\mu\text{mol L}^{-1}$, não filtradas após o período de estocagem de 30 e 41 dias nas temperaturas ambiente, refrigerada a 4 °C e congeladas a -20, -60 e -170 °C. Houve perda de N orgânico para as alíquotas que permaneceram em temperatura ambiente e a 4 °C, podendo ser atribuída aos processos de desnitrificação. As concentrações de NO_3^- , NH_4^+ e N orgânico determinadas nas alíquotas congeladas não foram significativamente diferentes em relação a concentração inicial para todas as temperaturas negativas testadas.

Kieber, Long e Willey (2005) discutiram que a instabilidade na concentração de N orgânico poderia ser proveniente da instabilidade na concentração de NH_4^+ devido ao processo de congelamento das amostras. A concentração de NH_4^+ em uma amostra de água de chuva chegou a diminuir 82% em relação à sua concentração inicial de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ após o período máximo de estocagem de 297 dias a -20 °C. Os autores recomendam que as amostras não sejam armazenadas, no entanto, não especificam se estas foram filtradas antes do armazenamento.

Neste trabalho, amostras de água de chuva ($n = 14$) foram analisadas para a concentração de NH_4^+ imediatamente após sua coleta e filtração (0,2 μm), e após armazenamento em freezer a -22 °C, em diferentes intervalos de tempo, sendo o período máximo de armazenamento de 390 dias (Figura 31). A faixa de concentração de amônio das amostras analisadas foi de 5,1 a 44,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O desvio padrão relativo da concentração determinada no último dia de análise em relação ao dia da coleta variou de 0,4 a 8,1%, podendo ser atribuído principalmente ao desvio padrão do método de análise. Portanto, pode-se considerar que as concentrações de NH_4^+ foram estáveis por mais de um ano de armazenamento.

A estabilidade de nitrogênio orgânico foi determinada para 3 amostras de água de chuva, filtradas e armazenadas por até 754 dias em freezer a -22 °C. A faixa de concentração dessas amostras foi de 6,3 a 34,0 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, sendo que a primeira análise de nitrogênio orgânico para a amostra de menor concentração foi realizada no dia da coleta da chuva. Para as demais amostras a primeira determinação foi realizada 25 e 64 dias após a coleta e armazenamento (Figura 32). A fração de N orgânico nessas amostras foram de 24 a 43% em relação ao N total, sendo que a diferença entre a concentração inicial e final de armazenamento foi de 2,0 a 9,9%, com média de $6,0 \pm 4,0\%$, valor próximo ao desvio do método (5,7%). Novas análises deverão ser realizadas com início no dia da coleta da amostra de chuva.

Figura 31 – Concentração de amônio em água de chuva de Ribeirão Preto filtradas e preservada a -22 °C em função do tempo de armazenamento

Fonte: Própria autora.

Figura 32 – Concentração de nitrogênio orgânico em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto filtradas e preservadas a -22 °C em função do tempo de armazenamento

Fonte: Própria autora.

Scudlark e colaboradores (1998) discutem que o tipo de material utilizado na coleta e no armazenamento das amostras pode ser capaz de influenciar nas concentrações de N orgânico. Os autores relataram que N orgânico em frascos de polietileno pode ser absorvido pelo material

do frasco, caso que não aconteceu quando vidro ou Teflon[®] foram utilizados. Os autores discutem que essa absorção de nitrogênio é mais pronunciada para baixas concentração de N orgânico. Por outro lado, Cape e colaboradores (2001) e Cornell e colaboradores (2001) destacam que não observaram diferenças na concentração de N orgânico de acordo com o tipo de material utilizado na coleta e armazenamento das amostras. Até o presente momento, nas poucas amostras de água de chuva em que a estabilidade de N orgânico foi avaliada, não foi observada interferência do material do tubo de armazenamento.

4.4 Nitrogênio inorgânico em água de chuva

As concentrações dos íons majoritários NO_3^- e NH_4^+ dissolvidos em amostras de água de chuva da cidade de Ribeirão Preto vem sendo estudadas desde o ano de 2005 pelo mesmo grupo de pesquisa. Neste trabalho foram realizadas as análises de espécies iônicas majoritárias dissolvidas nas amostras de chuva desde 2013 até 2016, totalizando 243 amostras.

Os dados de 2005 a 2007 foram obtidos pela aluna Cidelmara Helena Coelho (COELHO et al., 2011), e os dados de 2011 e 2012, foram obtidos pela aluna Fernanda Furlan Giubbina (GIUBBINA, 2013). A fim de viabilizar a interpretação dos resultados temporalmente todos os resultados foram agrupados.

Na Figura 33 são apresentadas as concentrações de NO_3^- determinadas nas amostras de água de chuva nos períodos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016. A MPV foi de $13,3 \pm 0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a faixa de concentração variou de 0,29 a $174,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 466$) ao longo desses anos, sendo observada uma dispersão nas concentrações com 3 ordens de magnitude. No período de entressafra, que coincide com o período chuvoso, foram observadas as menores concentrações de nitrato, enquanto as maiores concentrações foram observadas no período de safra da cana-de-açúcar (período seco).

A concentração de NH_4^+ nas amostras de chuva variou de 0,78 a $302 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 460$) com MPV de $22,2 \pm 1,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, considerando todos os dados (Figura 34). Neste caso também se observa que a dispersão dos dados foi de 3 ordens de magnitude, sendo que as maiores concentrações também ocorreram no período de safra/seco.

Figura 33 – Concentração de nitrato em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, discriminadas entre os períodos de safra/seco e entressafra/chuvoso

Fonte: Própria autora.

Figura 34 – Concentração de amônio em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, discriminadas entre os períodos de safra/seco e entressafra/chuvoso

Fonte: Própria autora.

A influência do período de safra/seco em regiões agroindustriais brasileiras na concentração de espécies inorgânicas e orgânicas em amostras de água de chuva e de material particulado já foi verificada em outros estudos, sendo essa influência principalmente atribuída à queima de biomassa (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004; COELHO, 2007; COELHO et al., 2011; OLIVEIRA; FIGUEIREDO; CARDOSO, 2012; URBAN et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2013; GIUBBINA, 2013; URBAN et al., 2016; REIS, 2016; GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017).

As concentrações de NO_2^- foram determinadas a partir do ano de 2013, sendo que a faixa de concentração variou de $< 0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ (limite de detecção) a $2,34 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração média ponderada pelo volume de NO_2^- na água de chuva de Ribeirão Preto de 2013 a 2016 foi de $0,63 \pm 0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 148$ amostras). Não houve variação significativa da concentração entre os períodos de safra/seco e entressafra/chuvoso. Devido às baixas concentrações de nitrito encontradas em um número relativamente pequeno de amostras, quando se compara com as concentrações de nitrato e amônio, não será possível tecer uma discussão mais aprofundada sobre essa espécie.

Para o íon NO_3^- a MPV calculada ano a ano variou de 9,3 a $18,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 35A), sendo que não houve uma tendência evidente nas concentrações dessa espécie ao longo dos anos. Entretanto, a diferença nas concentrações entre os períodos de safra/seco e entressafra/chuvoso foi bastante clara durante todo o período analisado, sendo confirmada pelo teste-t, com 95% de confiança. Esses resultados indicam que a queima de biomassa eleva a concentração de óxidos de nitrogênio na atmosfera que são oxidados à nitrato e ácido nítrico.

A MPV do íon NH_4^+ ao longo dos anos variou de 13,9 a $41,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 35B). Assim como no caso do nitrato, não foi observada tendência clara entre as concentrações médias anuais, mas se observa uma significativa sazonalidade entre os períodos de safra/seco e entressafra/chuvoso (teste-t, 95% de confiança) para todos os anos estudados, evidenciando a importância da queima de biomassa na emissão de amônia para a atmosfera.

Mesmo com a diminuição da queima da palha da cana-de-açúcar, que para a safra de 2016/2017 no estado de São Paulo a queima foi menor que 5% (CONAB, 2017), ainda se observa uma forte sazonalidade, o que evidencia que há outros tipos de queima de biomassa na região, como para limpezas de terrenos ou acidentais.

A concentração de NO_3^- e NH_4^+ determinadas em amostras de água de chuva coletadas nas cidades de Bragança, Campinas, Piracicaba e Santa Maria, todas localizadas no estado de São Paulo, foram mais elevadas durante o período seco (LARA et al., 2001). Uma publicação do grupo de pesquisa com os dados de 2005 a 2007 atribuem as maiores concentrações médias

de NO_3^- e NH_4^+ na água de chuva de Ribeirão Preto à queima de biomassa (COELHO et al., 2011).

Figura 35 – Média ponderada pelo volume para os íons NO_3^- (A) e NH_4^+ (B) para os anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, discriminados entre o período de safra/seco e entressafra/chuvoso

Fonte: Própria autora.

Já para a cidade São Paulo, onde as principais fontes de emissão de NH_4^+ e NO_3^- são provenientes das emissões industriais e da queima de combustíveis veiculares, as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- nos períodos chuvoso e seco foram próximas, não havendo uma sazonalidade clara (DOS SANTOS et al., 2007).

As concentrações de NH_4^+ e NO_3^- em amostras de precipitação total (material seco e chuva - *bulk*) do ano de 2008 a 2013 coletadas em uma área urbana, área rural e área florestal, localizadas no sudeste da China, foram maiores no período seco. Esse comportamento foi associado ao maior uso de fertilizante no solo no período seco (SONG et al., 2017).

Neste trabalho, para cada ano de estudo foi calculada a razão entre as espécies NH_4^+ e NO_3^- , e depois calculada a média anual e desvio padrão (Tabela 7). As razões médias sempre foram maiores que a unidade, demonstrando uma concentração mais elevada de amônio que de nitrato em todos os anos. Não houve diferença significativa entre os períodos de safra (seco) e entressafra (chuvoso), exceto para o ano de 2011 que pode ter sido decorrente do reduzido número de amostras obtidas para esse período.

Tabela 7 – Razão entre as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- determinados em água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, descriminadas por período

Ano amostrado	(NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻) ± desvio padrão (n)		
	anual	safr (seco)	entressafra (chuvoso)
2005	2,1 ± 2,4 (n=57)	2,3 ± 2,9 (n=31)	2,0 ± 1,6 (n=26)
2006	1,6 ± 0,8 (n=54)	1,5 ± 0,7 (n=27)	1,7 ± 0,8 (n=27)
2007	2,2 ± 1,9 (n=36)	2,4 ± 2,7 (n=15)	2,0 ± 1,2 (n=21)
2011	5,3 ± 6,7 (n=25)	0,9 ± 0,6 (n=22)	5,9 ± 6,9 (n=3)
2012	1,8 ± 1,1 (n=45)	1,7 ± 0,6 (n=28)	2,0 ± 1,6 (n=17)
2013	1,4 ± 0,6 (n=47)	1,4 ± 0,5 (n=32)	1,5 ± 0,8 (n=15)
2014	1,5 ± 0,9 (n=58)	1,3 ± 0,6 (n=19)	1,6 ± 1,1 (n=39)
2015	1,7 ± 0,6 (n=57)	1,7 ± 0,5 (n=31)	1,7 ± 0,7 (n=26)
2016	2,3 ± 0,9 (n=81)	2,3 ± 0,9 (n=41)	2,4 ± 0,8 (n=40)
Total	2,0 ± 2,1 (n=460)	2,2 ± 2,7 (n=246)	1,9 ± 1,1 (n=214)

Fonte: Própria autora.

Baseado nas concentrações de NH_4^+ e NO_3^- em artigos da literatura, foi calculada a razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ presentes nas amostras de água de chuva, obtendo uma faixa ampla de valores, não havendo uma razão característica para cada fonte de emissão. As regiões com influência de queima de biomassa, ressuspensão de solo e aplicação de fertilizante apresentaram faixa para a razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ com valores de 0,1 a 11,1 (LARA et al., 2001; FLUES et al., 2002;

MIGLIAVACCA et al., 2004; MIGLIAVACCA et al., 2005; PELICHO et al., 2006; COELHO et al., 2011; OLIVEIRA; FIGUEIREDO; CARDOSO, 2012; DEUSDARÁ et al., 2017). Para regiões em que há elevadas emissões veiculares, devido a queima de combustíveis, e emissões industriais, as razões de $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ foram de 1,1 a 1,8, sendo a faixa menos ampla em relação à áreas com maior influência agrícola (LEAL; FONTENELE; PEDROTTI, 2004; MIGLIAVACCA et al., 2004; PELICHO et al., 2006; DOS SANTOS et al., 2007; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009).

As concentrações de NH_4^+ e NO_3^- na água de chuva de Ribeirão também apresentaram correlação positiva significativa entre si, com coeficiente de correlação (r) de 0,6482 (teste-t, 95% de confiança, Figura 36). Isso é um indicativo de que as duas espécies são provenientes das mesmas fontes de emissão, independente do período do ano em que as amostras foram coletadas.

Figura 36 – Correlação entre as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- determinadas em água de chuva de Ribeirão Preto durante o período de 2005 a 2007 e 2011 a 2016

Fonte: Própria autora.

Kurzyca e Frankowski (2017) observaram que as concentrações de NH_4^+ foram mais elevadas que as concentrações de NO_3^- para 60% das amostras de precipitação coletadas na

cidade de Polznan, Polônia, durante os anos de 2004 a 2014, tanto para os dados obtidos de uma região urbana quanto uma área de floresta. Os autores observaram que as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- em ambos os locais foram similares e discutem que a poluição da área urbana se propaga na atmosfera percorrendo longas distâncias, já que os locais de coleta de água de chuva se encontravam a 30 quilômetros de distância. Foi observada maiores concentrações do íon NH_4^+ no período de primavera-verão devido a fertilização do solo para agricultura. Para o íon NO_3^- , observaram uma diminuição nas concentrações durante os meses de agosto a outubro, ocasionado pelo menor uso de eletricidade e fontes de aquecimento durante o verão (KURZYCA; FRANKOWSKI, 2017).

Song e colaboradores (2017) verificaram que as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- foram se elevando ao longo dos anos de 2008 a 2013 nas regiões urbana e rural localizadas na China, sendo que esse aumento foi atribuído ao uso de fertilizantes na agricultura e crescente queima de combustíveis em áreas urbanas. Mas para a área florestal, os autores observaram que a principal fonte de emissão de NH_4^+ e NO_3^- foram de fonte biogênica, apresentando pequenas mudanças em suas concentrações ao longo dos anos.

Estudos anteriores realizados com amostras de material particulado e água de chuva para a cidade de Ribeirão Preto evidenciou que NH_4^+ e NO_3^- tem como principais fontes os processos de queima de biomassa e combustíveis veiculares (COELHO et al., 2011; GIUBBINA, 2013; REIS, 2016).

Urban e colaboradores (2012) determinaram que a queima de biomassa na região de Ourinhos (SP) é uma importante fonte de potássio e carbono orgânico dissolvido no material particulado, sendo comprovado pela correlação significativa dessas espécies com o levoglucosano, marcador específico de queima de biomassa. Os autores relatam que a queima de biomassa pode ser da palha da cana-de-açúcar, e de incêndios rurais.

Em trabalho mais recente, Reis (2016) verificou que o íon NO_3^- no material particulado (MP) fino teve a queima de biomassa como importante fonte de NO_3^- , já no material particulado grosso a concentração de NO_3^- foi associada à ressuspensão do solo, devido ao uso de fertilizantes, e condensação do ácido nítrico nas partículas do material particulado. No MP fino, o NH_4^+ pode ser proveniente da queima de biomassa, atividade agropecuária e emissão veicular.

4.5 Nitrogênio orgânico em água de chuva

A concentração de nitrogênio orgânico (N-org) dissolvido em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de 2013 a 2017 foram de 3,5 a 194,8 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 236$).

A amplitude nas concentrações de N-org foi de 2 ordens de magnitude, sendo que 70% das amostras possuem concentração menor que a MPV de $17,7 \pm 1,0 \mu\text{mol N L}^{-1}$ (Figura 37). A concentração de N orgânico não pode ser determinada em todas as amostras devido ao baixo volume de alguns eventos de chuva, mas foi possível determinar o N orgânico em mais de 70% das amostras coletadas ao longo dos anos.

Para o mesmo período, a faixa de concentração de nitrogênio total (N total) foi de 10,4 a $413,4 \mu\text{mol N L}^{-1}$. Para esse cálculo, apesar de baixas concentrações, as concentrações de NO_2^- foram computadas ($< 0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $2,34 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 148$) (Figura 37).

Até a finalização das determinações de N-org neste trabalho foi possível analisar 32 chuvas dos 36 eventos coletados para o ano de 2017. No entanto, o número de amostras aqui analisadas e apresentadas não representa nem 50% do número de eventos de chuvas coletadas durante o ano inteiro. Devido a isso o ano de 2017 não foi considerado para as análises que seguem.

O volume de chuva pode influenciar na concentração de espécies iônicas, pois pode ocorrer uma diluição dessas espécies durante o evento de chuva (SCARAMBONI et al., 2018). No caso do nitrogênio orgânico, se observa que não existe correlação entre a concentração de N orgânico com o volume de chuva coletado (Figura 38), o mesmo comportamento foi observado para as concentrações de etanol em água de chuva de Ribeirão Preto (GIUBBINA, 2017). Isso indica que as concentrações de nitrogênio orgânico determinadas neste trabalho não sofrem um claro efeito de lavagem da atmosfera (*washout*), indicando que o N-org faz parte da composição das nuvens e que possíveis espécies gasosas orgânicas não são suficientemente elevadas.

Além da determinação de nitrogênio total nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto dos anos de 2013 a 2016, também foram determinadas as concentrações de H^+ , carbono orgânico total dissolvido (COD) (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017) por alunos do grupo de pesquisa. As concentrações das seguintes espécies iônicas foram determinadas neste trabalho: sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), glicolato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$), acetato (H_3CCOO^-), formiato (HCOO^-) e oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

As Tabelas contendo as faixas de concentração para as espécies iônicas determinadas neste trabalho para as amostras de água de chuva de Ribeirão Preto dos anos de 2013 a 2017 podem ser encontradas no Apêndice C.

Figura 37 – Concentração de nitrogênio total e nitrogênio orgânico para as amostras de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 a 2017 (n = 236)

Fonte: Própria autora.

Figura 38 – Volume de chuva coletado versus concentração de nitrogênio orgânico nas amostras de água de chuva (n = 236) dos anos de 2013 a 2016 em Ribeirão Preto

Fonte: Própria autora.

Considerando as espécies iônicas determinadas em água de chuva de Ribeirão Preto juntamente com o nitrogênio orgânico, verificou-se que no decorrer dos anos de 2013 a 2016 a concentração molar de NH_4^+ foi de 16,9 a 25,5%, sendo mais representativa que as concentrações dos demais cátions inorgânicos somados (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) que foi de 9,4 a 17,5% (Figura 39). No caso das espécies aniônicas, a maior representatividade foi das espécies orgânicas não nitrogenadas ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{HCOO}^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), que variaram de 21,9 a 25,3%. Já a concentração molar dos ânions inorgânicos não nitrogenados ($\text{F}^- + \text{Cl}^- + \text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$) foi de 6,5 a 8,6%, no caso dos íons $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, a variação foi de 11,1 a 12,5%. As concentrações de H^+ representaram de 6,9 a 13,2%. O N orgânico representou de 12,1 a 18,4% das concentrações molares determinadas, que somadas as concentrações de N inorgânico (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-) representam de 43,0 a 50,1% das espécies dissolvidas determinadas nas amostras de água de chuva (Figura 39). Esses resultados demonstram a importância das concentrações de nitrogênio, principalmente inorgânico, nas amostras de Ribeirão Preto que podem ser atribuídas principalmente às atividades antrópicas.

A MPV de nitrogênio orgânico variou de 13,6 a 28,3 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ para as amostras de água de chuva de 2013 a 2016, sendo que as maiores concentrações foram obtidas no período de safra da cana-de-açúcar (seco) comparado com o período de entressafra (chuvoso) (teste-t,

95% de confiança; Figura 40). Essa sazonalidade também já foi observada para outras espécies orgânicas determinadas em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, como, acetato, formiato e oxalato (COELHO et al., 2011), etanol (GIUBBINA, 2017) e carbono orgânico dissolvido (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017).

Também foram observadas sazonalidade nas concentrações de nitrogênio orgânico em amostras de material particulado coletados em Rondônia, região Amazônica, no ano de 1999. Os autores relatam que o percentual de N-org nas amostras no período chuvoso (março-maio) foi de 45% do nitrogênio total determinado, com concentração média de $3,5 \pm 4,6 \text{ nmol N m}^{-3}$ ($n = 37$). No período seco (setembro-outubro), o percentual de N-org foi muito similar ao do período chuvoso, no entanto a concentração média foi de $61 \pm 67 \text{ nmol N m}^{-3}$ ($n = 27$), sendo esse alto valor atribuído às elevadas queimas de biomassa que ocorrem neste período (MACE; ARTAXO; DUCE, 2003).

Figura 39 – Representatividade percentual das espécies iônicas e nitrogênio orgânico determinados nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 (A), 2014 (B), 2015 (C) e 2016 (D), onde: ânions inorg = $\text{F}^- + \text{Cl}^- + \text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$; ânions org = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{HCOO}^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; cátions inorg = $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

Fonte: Própria autora.

Figura 40 – Média ponderada pelo volume (MPV) para nitrogênio orgânico para os anos de 2013 a 2016, discriminados entre o período de safra/seco e entressafra/chuvoso

Fonte: Própria autora.

Violaki, Zarbas e Mihalopoulos (2010) observaram que a concentração de N-org em água de chuva coletada em Finokalia (Grécia) nos anos de 2003 a 2006 foram mais elevadas durante o inverno (dezembro-fevereiro) e a primavera (março-maio). Os autores discutem que durante a primavera existe maior influência das fontes biogênicas de nitrogênio orgânico, como pólen, esporos e detritos de plantas, que contribuem com peptídeos, aminoácidos e outras formas de nitrogênio. Além da contribuição de poeira do deserto do Saara, que é carregada pelo vento, sendo confirmado por meio de análise de massas de ar e pela correlação positiva de N-org com Ca^{2+} . No inverno, as contribuições antrópicas, como as queimas de biomassa e combustíveis fósseis são as principais fontes de N-org, identificadas pela correlação positiva e significativa com o íon SO_4^{2-} . No mesmo sítio amostral, a importância da queima de biomassa e queima de combustível fóssil também foi observada no material particulado coletado no inverno (VIOLAKI; MIHALOPOULOS, 2010).

Outros estudos também relataram que as concentrações de nitrogênio orgânico foram mais elevadas durante a primavera. Nestes trabalhos os pesquisadores discutem que não houve correlação significativa entre as concentrações de N orgânico com marcadores de poluição atmosférica, como SO_4^{2-} . Deste modo, as elevadas concentrações durante a primavera foram atribuídas as emissões biogênicas, como pólen, esporos de plantas e pequenos insetos (SCUDLARK et al., 1998; KEENE et al., 2002; KIEBER; LONG; WILLEY, 2005).

Neste trabalho, se observou que o nitrogênio orgânico determinado nas amostras de água de chuva de 2013 a 2017 teve correlação positiva e significativa com as espécies inorgânicas de nitrogênio ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$), com coeficiente de correlação (r) igual a 0,4684 ($P < 0,005$; $n = 236$; Figura 41). Isso mostrou que essas espécies possuem mesmas fontes de emissão, sendo principalmente de origem antrópica. No entanto, não forneceu a informação de qual fonte antrópica é mais significativa na emissão de nitrogênio orgânico para a atmosfera, se seria a emissão veicular ou a queima de biomassa, por exemplo.

Figura 41 – Concentração de nitrogênio orgânico pela concentração de nitrogênio inorgânico determinados em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 a 2017

Fonte: Própria autora.

Foi verificado também que houve correlação significativa com o carbono orgânico dissolvido (COD), obtendo coeficiente de correlação (r) de 0,6316 ($P < 0,005$; $n = 229$) (Figura 42). Neste caso, foram excluídos os valores de N orgânico que não possuíam valor correspondente para COD e duas amostras com elevadas concentrações, uma com concentração de N-org de 194,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e outra com concentração de COD de 4.991,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Essas amostras foram removidas afim de evitar uma tendência na correlação devido aos seus valores elevados. Essa correlação observada entre N-org e COD, sugere que essas espécies possuem as mesmas fontes de emissão para a atmosfera. No entanto, essas fontes podem ser de origem

antrópica ou biogênica, como a queima de biomassa e combustíveis, a ressuspensão do solo e emissões por plantas. Caracterizar a concentração de carbono e nitrogênio orgânico pode ser importante para determinar a influência de fontes antrópicas e biogênicas nas emissões atmosféricas (GIODA et al., 2008).

Figura 42 – Concentração de nitrogênio orgânico pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto nos anos de 2013 a 2017

Fonte: Própria autora.

Kieber, Long e Willey (2005) também obtiveram correlação positiva e significativa entre N orgânico e COD em água de chuva ($n = 55$) coletadas na cidade de Wilmington (EUA). Nesse trabalho foi calculado a razão entre COD/N-org que variou de 1 a 45, com média de 20. Os autores discutem que a razão média de 20 está próxima da razão de 25 presente na composição da matéria húmica presente no solo, o que poderia ser um indício da fonte de emissão de N-org.

A razão C:N-org em amostras de material particulado na estação chuvosa da região Amazônica foi em média igual a 30 (desvio padrão relativo = 67%), sendo pressuposto que as concentrações de N orgânico nessas amostras são principalmente de processos naturais e não de fontes antrópicas (MACE; ARTAXO; DUCE; 2003).

Neste trabalho, a razão C:N-org calculada variou de 3 a 81, com média de 20 ± 14 (desvio padrão relativo = 69%; $n = 231$), o que corroboram com o valor obtido por Kieber,

Long e Willey, indicando que o N orgânico na chuva de Ribeirão Preto pode ser da matéria húmica proveniente de ressuspensão de solo. No entanto, é conhecido que a cidade em que este estudo foi conduzido possui fontes antrópicas importantes, como a queima de combustíveis e de biomassa (GIUBBINA, 2017; GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017). As razões C:N-org para os períodos de safra (seco) e entressafra (chuvoso) foram, respectivamente, 21 ± 15 ($n = 115$) e 19 ± 13 ($n = 116$), não sendo observada sazonalidade (teste-t, 95% de confiança) entre os períodos.

Com o intuito de tentar identificar melhor as possíveis fontes de emissão de nitrogênio orgânico para as amostras de Ribeirão Preto dos anos de 2013 a 2017, foi utilizada a matriz de correlação de Pearson dividindo as amostras entre períodos safra/seco e entressafra/chuvoso.

Para essa matriz de correlação foram utilizadas as concentrações de N-org, COD e das espécies inorgânicas determinadas nas amostras, como NH_4^+ , NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , H_3CCOO^- , HCOO^- e SO_4^{2-} . Essas espécies foram selecionadas devido à importância e contribuição de suas emissões para a composição atmosférica, sendo emitidas diretamente ou formadas por meio de reações atmosféricas. Por exemplo, o processo de queima de biomassa é uma importante fonte de emissão de NH_4^+ , NO_3^- , K^+ , Cl^- , COD. A ressuspensão de solo pode elevar principalmente as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} . A queima de combustíveis veiculares contribui na emissão de espécies como H_3CCOO^- , HCOO^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ .

O íon NH_4^+ também pode ser proveniente de processo de decomposição da ureia, utilizado para a fertilização de culturas agrícolas, liberando NH_3 para a atmosfera. De acordo com Benítez, Cape e Heal (2010) a fertilização com ureia, na proporção de $35 \text{ kg (N) ha}^{-1}$ contribuiu para que a concentração de NH_3 em fase gasosa no dia da aplicação do fertilizante fosse de $512 \pm 8 \text{ nmol N m}^{-3}$, que foi 6 vezes mais elevada que as concentrações determinadas em dias em que não houve o processo de adubação próximo ao local de amostragem.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) para as espécies analisadas no período de safra/seco ($n = 115$ amostras) são mostrados na Tabela 8. De acordo com o teste-t (95% de confiança) não houve correlação significativa de Na^+ com N-org, COD, NH_4^+ , H_3CCOO^- e HCOO^- , valores destacados em vermelho (teste-t, 95% de confiança). Para as demais espécies foram obtidas correlações positivas significativas, sendo destacadas as espécies com $r \geq 0,700$, valores em negrito. Neste caso, observamos que o N-org teve forte correlação com COD, que por sua vez, teve a correlação mais forte com K^+ . No caso das espécies H_3CCOO^- e HCOO^- houve correlação entre elas, assim como entre as espécies NH_4^+ e NO_3^- . O íon SO_4^{2-} teve o maior número de fortes correlações, demonstrando um grande número de fontes.

Esses resultados demonstraram que as fontes de emissão das espécies inorgânicas são bem variadas, sendo de queima de biomassa, emissão veicular, ressuspensão de solo e de origem natural para o período estudado. As fortes correlações entre N orgânico com marcadores de queima de biomassa, como COD e K^+ , reforça as discussões anteriores sobre a influência dessa prática na composição química da atmosfera da região.

Para o período de entressafra/chuvoso ($n = 116$ amostras, Tabela 9) foi observado que não houve correlação significativa de N-org com NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ e SO_4^{2-} e nem para Na^+ com H_3CCOO^- e $HCOO^-$ (teste-t, 95% de confiança), valores destacados em vermelho. Para as demais espécies houve correlação significativa, e valores de $r \geq 0,700$ foram destacados em negrito. Neste caso, o número de fortes correlações foi menor que o verificado para o período de safra/seco. As espécies orgânicas H_3CCOO^- e $HCOO^-$ só tiveram correlação entre si, e COD teve correlação apenas com Cl^- .

Utilizando os mesmos dados da correlação de Pearson foi realizada a análise de componentes principais (do inglês: PCA), utilizando o método de auto-escalamento com 4 componentes por meio do *software* Pirouette (PIROUETTE®, versão 4.5, rev. 1), que emprega o algoritmo *non-linear interactive partial least-squares – NIPALS*, com validação cruzada ($P = 0,05$) e rotação Varimax normalizada (G.L. = 3). A PCA foi realizada para os períodos de safra/seco (Tabela 10) e entressafra/chuvoso (Tabela 11), onde as espécies que melhor correlacionaram estão destacadas em negrito.

No período de safra a primeira componente (PCA) explica 65% dos dados e aponta para a importância da queima de biomassa e ressuspensão do solo como fontes de nitrogênio orgânico. Já as demais componentes não mostram claramente uma fonte principal em relação às demais. No período de entressafra, para a componente principal 1, COD e K^+ não tiveram peso relevante, sendo que os maiores pesos podem ser atribuídos à emissão veicular.

Alguns autores discutem que o nitrogênio orgânico também pode ser formado na atmosfera devido à emissão de espécies orgânicas que reagem com outras espécies presentes na atmosfera. Deste modo a caracterização de fontes de emissão de N orgânico pode ser bastante complexa (SCUDLARK et al., 1998; CORNELL et al., 2003; KIEBER; LONG; WILLEY, 2005).

Tabela 8 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) período de safra/seco (n = 115) para as amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017

	N-org	COD	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	H ₃ CCOO ⁻	HCOO ⁻	SO ₄ ²⁻
N-org	1,000	0,716	0,380	0,394	0,599	0,456	0,489	-0,041	0,517	0,496	0,416	0,489
COD		1,000	0,480	0,458	0,718	0,448	0,538	0,088	0,585	0,670	0,601	0,572
NH ₄ ⁺			1,000	0,874	0,599	0,474	0,706	0,107	0,645	0,795	0,804	0,791
NO ₃ ⁻				1,000	0,714	0,670	0,840	0,248	0,749	0,782	0,731	0,906
K ⁺					1,000	0,693	0,908	0,259	0,756	0,649	0,550	0,820
Ca ²⁺						1,000	0,745	0,311	0,608	0,428	0,471	0,782
Mg ²⁺							1,000	0,310	0,808	0,669	0,537	0,927
Na ⁺								1,000	0,338	0,106	0,038	0,293
Cl ⁻									1,000	0,696	0,504	0,814
H ₃ CCOO ⁻										1,000	0,859	0,756
HCOO ⁻											1,000	0,670
SO ₄ ²⁻												1,000

Fonte: Própria autora.

Tabela 9 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) período de entressafra/chuvoso (n = 116) para as amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017

	<i>N-org</i>	<i>COD</i>	<i>NH₄⁺</i>	<i>NO₃⁻</i>	<i>K⁺</i>	<i>Ca²⁺</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>Na⁺</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>H₃CCOO⁻</i>	<i>HCOO⁻</i>	<i>SO₄²⁻</i>
<i>N-org</i>	1,000	0,349	0,075	0,203	0,310	0,239	0,102	0,130	0,244	0,453	0,373	0,175
<i>COD</i>		1,000	0,603	0,637	0,656	0,559	0,662	0,299	0,703	0,634	0,629	0,589
<i>NH₄⁺</i>			1,000	0,845	0,459	0,335	0,681	0,247	0,700	0,449	0,475	0,758
<i>NO₃⁻</i>				1,000	0,605	0,507	0,730	0,318	0,807	0,587	0,587	0,835
<i>K⁺</i>					1,000	0,605	0,687	0,242	0,665	0,468	0,439	0,657
<i>Ca²⁺</i>						1,000	0,710	0,565	0,537	0,328	0,256	0,507
<i>Mg²⁺</i>							1,000	0,298	0,732	0,357	0,343	0,757
<i>Na⁺</i>								1,000	0,417	0,179	0,651	0,190
<i>Cl⁻</i>									1,000	0,647	0,912	0,759
<i>H₃CCOO⁻</i>										1,000	0,548	0,522
<i>HCOO⁻</i>											1,000	0,522
<i>SO₄²⁻</i>												1,000

Fonte: Própria autora

Tabela 10 – Análise de componentes principais para o conjunto de dados no período seco, totalizando 115 amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017

Variáveis	PCA 1	PCA 2	PCA 3	PCA 4
N-org	0,117	0,134	-0,589	-0,135
COD	-0,259	-0,261	-0,647	0,118
NH ₄ ⁺	0,238	-0,440	0,199	-0,055
NO ₃ ⁻	0,400	-0,217	0,151	-0,015
Na ⁺	0,001	0,068	0,065	0,953
K ⁺	0,231	0,019	-0,342	0,061
Ca ²⁺	0,490	0,250	-0,133	-0,045
Mg ²⁺	0,437	0,041	-0,075	0,031
H ₃ CCOO ⁻	-0,025	-0,522	-0,099	0,064
HCOO ⁻	-0,012	-0,562	-0,008	-0,036
Cl ⁻	0,229	-0,089	-0,136	0,211
SO ₄ ²⁻	0,406	-0,090	-0,002	0,026
Variância	65%	10%	8%	6%
Variância acumulada	65%	75%	83%	89%

Fonte: Própria autora.

Tabela 11 – Análise de componentes principais para o conjunto de dados no período chuvoso, totalizando 116 amostras de água de chuva dos anos de 2013 a 2017

Variáveis	PCA 1	PCA 2	PCA 3	PCA 4
N-org	-0,461	0,401	-0,010	-0,418
COD	0,088	0,196	0,032	-0,283
NH ₄ ⁺	0,526	0,040	-0,015	0,069
NO ₃ ⁻	0,416	0,098	0,031	-0,054
Na ⁺	0,027	0,033	0,895	0,104
K ⁺	0,012	-0,049	-0,123	-0,555
Ca ²⁺	-0,051	-0,149	0,373	-0,458
Mg ²⁺	0,281	-0,214	-0,011	-0,389
H ₃ CCOO ⁻	0,057	0,585	0,012	0,017
HCOO ⁻	0,123	0,589	-0,030	0,086
Cl ⁻	0,299	0,170	0,143	-0,093
SO ₄ ²⁻	0,375	0,004	-0,141	-0,202
Variância	56%	12%	10%	7%
Variância acumulada	56%	68%	78%	85%

Fonte: Própria autora.

Em artigo de modelagem, Kanakidou e colaboradores (2012) estimaram que a emissão global de nitrogênio orgânico foi de 26,6 Tg (N) ano⁻¹, de modo que as queimas de biomassa, de combustíveis fósseis representaram 46,2% das fontes de emissões de N orgânico, sendo a fração de maior parte, seguida por partículas biogênicas primárias com 32,7%. As emissões oceânicas de N-org contribuem com 20,3% da emissão global, enquanto a matéria orgânica

presente na poeira do solo contribuiu com apenas 0,8%, sendo a menor fração das fontes de emissão.

4.6 Nitrogênio orgânico em água de chuva em diferentes localidades

Na Tabela 12 são apresentadas as concentrações médias de nitrogênio orgânico de artigos publicados a partir do ano de 1993 até o ano de 2017 (27 artigos) para amostras de deposição úmida, principalmente para amostras de chuva (*wet only*; 20 artigos) e de deposição total, isto é, chuva + material particulado (*bulk*; 7 artigos).

Existe uma grande variedade nos métodos utilizados para a determinação de N orgânico, mas o método de persulfato se destaca como o mais utilizado, representando 48% dos artigos aqui apresentados. Desses 27 artigos citados, apenas 3 optaram por não realizarem o processo de filtração das amostras antes do armazenamento, podendo haver alteração na especiação durante esse processo.

As concentrações de nitrogênio orgânico que são apresentadas na Tabela 12 foram determinadas em amostras coletadas nos continentes da América do Norte e Sul, Europa, Oceania e Ásia. A faixa de concentração de N-org para estas amostras foi de 0,6 a 64,3 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 54$), com média de $13,7 \pm 15,6 \mu\text{mol N L}^{-1}$. Quando apenas as amostras de chuva foram consideradas, a faixa de concentração foi de 0,6 a 57,0 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, sendo as concentrações mais elevadas determinadas na China. Com exceção das amostras chinesas, cujas concentrações médias foram 54,8 e 57,0 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, as concentrações médias de N-org em água de chuva variaram de 0,6 a 23,0 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 38$), com média de $8,2 \pm 5,9 \mu\text{mol N L}^{-1}$. Portanto, a MPV de N-org obtidas neste trabalho (17,7 $\mu\text{mol N L}^{-1}$) se encontra dentro da faixa de concentração observada em água de chuva da maioria das localidades levantadas.

A China é o país com o maior número de habitantes na Terra, de acordo com documento divulgado por *United Nations* (2017), e os pesquisadores discutem que as elevadas concentrações de N orgânico são provenientes de queima de biomassa e da prática de fertilização do solo (CHEN et al., 2015; FENG et al., 2016; SONG et al., 2017; XING et al., 2017).

Tabela 12 – Concentração média de nitrogênio orgânico ($\mu\text{mol N L}^{-1}$) determinada em amostras de deposição úmida e total de diversas localidades de 1993 a 2017, onde MPV é a média ponderada de volume e MA é a média aritmética. Os métodos de degradação de nitrogênio orgânico utilizados foram: foto-Fenton – solução de Fenton na presença de radiação UV; UV – somente radiação UV; OP – oxidação por persulfato; UV+OP – radiação UV com solução de persulfato; HTO – oxidação catalítica por alta temperatura continua

Localização	Período de amostragem	Tipo de amostras	Amostra filtrada	Número de amostra	Método	[N-org] ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)	% N-org	Referência
Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil	jan/13 a mai/17	chuva	sim	n = 236	foto-Fenton	$17,8 \pm 19,0 \text{ MA}$ $17,7 \pm 1,0 \text{ MPV}$	$30 \pm 16\%$	<i>Este trabalho</i>
Sudeste do Mar do Norte	ago/88 a out/89	chuva	sim	n = 33	UV	$6,3 \pm 3,6 \text{ MPV}$	6,4%	RENDELL et al., 1993
Norwich, Reino Unido	*	chuva	sim	n = 36	UV	$18 \pm 4 \text{ MA}$	20,7%	CORNELL; RENDELL; JICKELS, 1995
República Checa	*	neve	sim	n = 5	UV	$7 \pm 3 \text{ MA}$	26,9%	
Wilmington, Carolina do Norte, EUA	*	chuva	sim	n = 11	UV	$9 \pm 2 \text{ MA}$	20,9%	
Marabá, Amazônia, Brasil	*	chuva	sim	n = 6	UV	$22 \pm 4 \text{ MA}$	22,2%	
Recife, Brasil	*	chuva	sim	n = 11	UV	$3 \pm 1 \text{ MA}$	25,0%	
Bermuda	*	chuva	sim	n = 18	OP	$16 \pm 7 \text{ MA}$	59,3%	
Taiti, Polinésia Francesa	*	chuva	sim	n = 16	UV	$13 \pm 2 \text{ MA}$	83,9%	
Atlântico Norte (20 °W 50-58 °N)	*	chuva	sim	n = 9	UV	$8 \pm 2,5 \text{ MA}$	61,5%	
Atlântico Norte (20 °W 32-50 °N)	*	chuva	sim	n = 4	UV	$6 \pm 3 \text{ MA}$	66,7%	
Lago Calado, Amazônia, Brasil	21/jun/89 a 09/mar/90	chuva	sim	n = 45	OP	3,6 MA	33,3%	WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997
Lewes, Delaware, EUA	out/93 a dez/94	chuva	não	n = 37	OP	$9,1 \text{ MPV}$	23%	SCUDLARK et al., 1998

Localização	Período de amostragem	Tipo de amostras	Amostra filtrada	Número de amostra	Método	[N-org] ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)	% N-org	continuação	
								Referência	
Lewes, Delaware, EUA	mai/93 a dez/94	chuva	não	n = 60	UV	6,2 MPV	15%	RUSSELL et al., 1998	
Arquipélago Anavilhanas do Rio Negro, Brasil	mar/91 a dez/91	chuva	sim	n = 30	OP	1,5 MPV	23%	FILOSO; WILLIAMS; MELACK, 1999	
Waimanalo, Oahu, Hawaii	*	chuva	sim	n = 17	UV	2,8 $\pm$ 3,7 MA	19%	CORNELL et al., 2001	
Kilauea, Hawaii	jan/98 a jun/98	chuva	sim	n = 20	UV	6,5 $\pm$ 6,0 MA	62%		
Charlottesville, Virgínia, EUA	jul/96 a jul/99	chuva	não	n = 83	HTCO	3,1 MPV	6,5%	KEENE et al., 2002	
Newark, Delaware, EUA	mar/97 a mai/99	chuva	não	n = 50	HTCO	4,2 MPV	7,8%		
New Castle, Nova Hampshire, EUA	jul/97 a nov/97	chuva	não	n = 12	HTCO	0,6 MPV	2,6%		
Cape Grim, Tasmania, Austrália	01/nov/00 a 20/nov/00	chuva	sim	n = 6	UV	7,2 $\pm$ 5,4 MA	19%	MACE; DUCE; TINDALE, 2003	
Erdemli, Turquia	mar/00 a mai/00	chuva	sim	n = 18	UV	15,0 $\pm$ 31,3 MA	17%	MACE; KUBILAY; DUCE, 2003	
Wilmington, Carolina do Norte, EUA	fev/02 a ago/03	chuva	não	n = 129	HTCO	4,6 $\pm$ 1,3 MPV	20%	KIEBER; LONG; WILLEY, 2005	
Baía de Tampa, Flórida, EUA	jul/05 a set/05	chuva	não	n = 11	UV	4,7 $\pm$ 2,7 MA	8,9 $\pm$ 5,8%	CALDERON; POOR; CAMPBELL, 2007	

continuação								
Localização	Período de amostragem	Tipo de amostras	Amostra filtrada	Número de amostra	Método	[N-org] ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)	% N-org	Referência
Gotska Sandön, parte ocidental do Mar Báltico	mai/01 a ago/02	chuva	sim	*	OP	$3,78 \pm 0,26 \text{ MPV}$	7,5%	ROLFF; ELMGREN; VOSS, 2008
Svenska Högarna, parte ocidental do Mar Báltico	mai/01 a ago/02	chuva	sim	*	OP	$7,92 \pm 0,87 \text{ MPV}$	10,8%	
Sännen, parte ocidental do Mar Báltico	mai/01 a ago/02	chuva	sim	*	OP	$7,71 \pm 0,85 \text{ MPV}$	11,1%	
Majstre, parte ocidental do Mar Báltico	mai/01 a ago/02	chuva	sim	*	OP	$6,50 \pm 0,58 \text{ MPV}$	9,0%	
Singapura, Taiwan	mar/07 a abr/07	chuva	sim	n = 12	OP	$7,14 \pm 4,28 \text{ MA}$	10%	KARTHIKEYAN et al., 2009
Edimburgo, Reino Unido	jun/05 a mar/07	bulk	sim	*	HTCO	3,3 MA	$23 \pm 6\%$	BENITEZ et al., 2009
Cap Bear, França	jun/01 a mai/02	bulk	sim	n = 20	OP	*	25,8%	MARKAKI et al., 2010
Corsina Ostriconi, França	jun/01 a mai/02	bulk	sim	n = 20	OP	*	30,3%	
Mahdia, Tunísia	jun/01 a mai/02	bulk	sim	n = 8	OP	*	38,4%	
Cap Spartel, Marrocos	jun/01 a mai/02	bulk	sim	n = 8	OP	*	32,5%	
Akkuyu, Turquia	jun/01 a mai/02	bulk	sim	n = 7	OP	*	29,6%	
Alexandri, Egito	jun/01 a mai/02	bulk	sim	n = 50	OP	*	30,1%	

Localização	Período de amostragem	Tipo de amostras	Amostra filtrada	Número de amostra	Método	continuação	
						[N-org] ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)	Referência
Creta Finokalia, Grécia	jun/01 a mai/02	bulk	sim	n = 113	OP	*	MARKAKI et al., 2010
Creta, Grécia	jan/03 a dez/06	chuva	sim	n = 74	OP	$18,6 \pm 26,9$ MA 23 MPV	VIOLAKI; ZARBAS; MIHALOPOULOS, 2010
Luquillo, Porto Rico	dez/04 a mar/07	bulk	sim	n = 21	HTCO	$7,14 \pm 2,14$ MA	GIODA et al., 2011
Oensingen, Suíça	ago/06 a dez/08	chuva	sim	**	HTCO	8,57 MA	CAPE et al., 2012
Rotterdam, Holanda	set/08 a dez/11	chuva	sim	**	HTCO	3,57 MA	5,3%
Speulderveld, Holanda	set/08 a dez/11	chuva	sim	**	HTCO	2,14 MA	2,8%
Vredepeel, Holanda	set/08 a dez/11	chuva	sim	**	HTCO	7,85 MA	7,6%
Wieringerwerf, Holanda	set/08 a dez/11	chuva	sim	**	HTCO	1,43 MA	2,0%
Itabuna, curso do Rio Cachoeira, Bahia, Brasil	set/09 a jan/10	bulk	sim	*	OP	$15,8 \pm 13,1$ MA 11,4 MPV	ARAÚJO et al., 2015
Ilhéus/Itabuna, curso do Rio Cachoeira, Bahia, Brasil	set/09 a jan/10	bulk	sim	*	OP	$13,8 \pm 10,2$ MA 7,6 MPV	35,0%
Ilhéus (ponto 1), curso do Rio Cachoeira, Bahia, Brasil	set/09 a jan/10	bulk	sim	*	OP	$12,1 \pm 11,3$ MA 9,1 MPV	39,4%

Localização	Período de amostragem	Tipo de amostras	Amostra filtrada	Número de amostra	Método	[N-org] ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)	% N-org	Referência
Ilhéus (ponto 2), curso do Rio Cachoeira, Bahia, Brasil	set/09 a jan/10	bulk	sim	*	OP	$14,9 \pm 12,9$ MA $14,0$ MPV	58,6%	ARAUJO et al., 2015
Costa urbana, Rio de Janeiro, Brasil	ago/08 a ago/09	bulk	sim	n = 38	OP	$53,6$ MPV	55,5%	DE SOUZA et al., 2015
Costa peri-urbana, Rio de Janeiro, Brasil	ago/08 a ago/09	bulk	sim	n = 30	OP	$25,7$ MPV	31,8%	
Baixa floresta montanha, Rio de Janeiro, Brasil	ago/08 a ago/09	bulk	sim	n = 40	OP	$10,1$ MPV	26,0%	
Floresta montanha, Rio de Janeiro, Brasil	ago/08 a ago/09	bulk	sim	n = 49	OP	$10,9$ MPV	32,0%	
Área urbana de Ria de Vigo, NW Península Ibérica	abr/09, out/09 e fev/10	chuva	sim	*	HTCO	$13,4 \pm 9,95$ MA	40,1%	MARTÍNEZ-GARCIA et al., 2015
Área marinha de Ria de Vigo, NW Península Ibérica	abr/09, out/09 e fev/10	chuva	sim	*	HTCO	$11,5 \pm 11,7$ MA	40,4%	
Área rural de Ria de Vigo, NW Península Ibérica	abr/09, out/09 e fev/10	chuva	sim	*	HTCO	$16,3 \pm 11,4$ MA	50,3%	
Cidade de Keelung, China	31/jan/12 a 17/jun/13	chuva	sim	n = 78	UV + OP	57 ± 22 MA	36%	CHEN et al., 2015
Bermuda	*	chuva	sim	n = 77	AC	$1,9 \pm 2,7$ MA $1,3 \pm 2,4$ MPV	$16,5 \pm 11,4\%$	ALTIERI et al., 2016
Yunnan, China	25/set/13 e 23/out/13	bulk	sim	n = 2	OP	$33,27$ MA	37%	FENG et al., 2016

continuação

Localização	Período de amostragem	Tipo de amostras	Amostra filtrada	Número de amostra	Método	continuação		
						[N-org] ($\mu\text{mol N L}^{-1}$)	% N-org	Referência
Montanhas Gongga, Sichuan, China	jan/08 a dez/13	<i>bulk</i>	sim	n = 366	OP	$9,3 \pm 2,9 \text{ MA}$	19%	SONG et al., 2017
Yanting, Sichuan, China	jan/08 a dez/13	<i>bulk</i>	sim	n = 180	OP	$64,3 \pm 68,5 \text{ MA}$	23%	
Chengdu, Sichuan, China	jan/08 a dez/13	<i>bulk</i>	sim	n = 195	OP	$57,9 \pm 20,0 \text{ MA}$	16%	
Bacia Jiaozhou, China	jun/15 a mai/16	chuva	sim	n = 48	OP	$54,8 \text{ MPV}$	24%	XING et al., 2017

Fonte: Própria autora.

* Dados não informados

** Chuvas amostradas na frequência de 2 coletas por semana

MPV = média ponderada pelo volume

MA = média aritmética

UV = somente radiação ultravioleta

OP = oxidação por persulfato

UV + OP = radiação ultravioleta com solução de persulfato

HTCO = *high temperature catalytic oxidation* (oxidação catalítica por alta temperatura)

foto-Fenton = solução de Fenton na presença de radiação ultravioleta

No Brasil, a faixa de concentração de nitrogênio orgânico relatada em água de chuva e água de chuva com material particulado (*bulk*) em 5 artigos publicados durante os anos 1993 a 2017, foi de 1,5 a 53,6 $\mu\text{mol N L}^{-1}$ (Tabela 12). Quando apenas os eventos de chuva (*wet only*) foram considerados as concentrações de N orgânico variaram de 1,5 a 22,0 $\mu\text{mol N L}^{-1}$, com média de $7,5 \pm 9,7 \mu\text{mol N L}^{-1}$, valores verificados em 3 artigos, totalizando 92 amostras analisadas. Nesses estudos as amostras de água de chuva foram coletadas no Recife e na região Amazônica, sendo que os autores discutem que as concentrações de N orgânico foram devido a atividades antrópicas, no caso da Amazônia, a queima de biomassa foi a principal fonte de nitrogênio para a atmosfera (CORNELL; RENDELL; JICKELLS, 1995; WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997; FILOSO; WILLIAMS; MELACK, 1999).

O último dado brasileiro de concentração de nitrogênio orgânico em água de chuva (*wet only*) foi publicado em 1999, isso demonstra a defasagem do Brasil em considerar a fração orgânica nitrogenada nos cálculos de fluxo de deposição úmida.

O percentual de N orgânico em relação ao N total em água de chuva de diversas localidades variou de 2,0 a 83,9%, com média de $24,0 \pm 20,0\%$ ($n = 40$ resultados publicados; Tabela 12), valor menor que o determinado neste trabalho, em que as concentrações de N orgânico representaram $30 \pm 16\%$ ($n = 236$ amostras) das concentrações de N total.

Cornell (2011) relata que o N orgânico compõe de 25 a 35% da deposição de nitrogênio total. Outros estudos relatam que o nitrogênio orgânico determinado em água de chuva e extratos de material particulado representa em média 30% da concentração de nitrogênio total (CAPE et al., 2011; JICKELLS et al., 2013), o que corroboram com os dados obtidos neste trabalho.

4.7 Aminoácidos livres dissolvidos em água de chuva de Ribeirão Preto

Para a determinação de aminoácidos livres dissolvidos foram construídas 13 curvas analíticas de calibração, com coeficientes de correlação linear superiores a 0,9908, um exemplo de curva de calibração é mostrado na Figura 43. O coeficiente angular médio para essas curvas de calibração foi de $56,6 \pm 12,9$, com desvio padrão relativo de 23%, o que demonstra a necessidade de se construir uma curva de calibração a cada dia de análise. Neste trabalho o primeiro ponto da curva de calibração foi considerado como sendo o limite de quantificação, isto é, 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (BELTER; SAJNÓG; BARALKIEWICZ, 2014).

Figura 43 – Curva analítica de calibração do aminoácido glicina por fluorescência

Fonte: Própria autora.

As concentrações de aminoácidos livres dissolvidos (AA) em 144 amostras de chuva de Ribeirão Preto analisadas variaram de 0,26 a 49,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sendo que a faixa de concentração de nitrogênio orgânico foi de 4,0 a 195,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para as mesmas amostras (Figura 44). A média ponderada pelo volume (MPV) de aminoácidos livres durante todo o período foi $2,7 \pm 0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo observada sazonalidade entre os períodos de safra da cana/seco e entressafra/chuvoso (teste-t, 95% de confiança). No caso, a MPV nos períodos de safra da cana/seco e entressafra/chuvoso foram de $4,4 \pm 1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 69$) e $1,4 \pm 0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 75$), respectivamente.

O percentual de aminoácidos livres em relação ao nitrogênio orgânico foi de 3 a 69%, com média de $15 \pm 12\%$. Esse percentual foi semelhante ao determinado em amostras de água de chuva da Carolina do Norte (EUA), que foi de 17% (KIEBER; LONG; WILLEY, 2005). Os autores relataram que os aminoácidos presentes na água de chuva podem ter origem nas reações fotoquímicas envolvendo matéria orgânica, e no caso de alguns eventos de chuva a influência oceânica pode ter sido importante em regiões costeiras.

Para amostras de água de chuva coletadas na Tasmânia (Austrália) a concentração de AA foi de $3,8 \pm 2,8 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 5$), representando 53% do N orgânico. No caso do material particulado, a concentração de AA foi menor que para a água de chuva, sendo de $0,1 \pm 0,09 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 7$), que foi equivalente a 3% de N-org (MACE; DUCE; TINDALE, 2003).

Figura 44 – Concentrações de nitrogênio orgânico e aminoácidos livres dissolvidos determinados em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de 2014 a 2017 (n = 144)

Fonte: Própria autora.

Neste caso, os autores discutem que os aminoácidos podem ter como origem o solo, sendo derivado da degradação de proteínas, ou de aerossol de origem marinha.

Violaki e Mihalopoulos (2010) determinaram que a concentração de AA no material particulado fino coletado na Grécia foi de $0,5 \pm 0,5 \text{ nmol N m}^{-3}$ ($n = 47$ amostras), que representou 2,1% da concentração de N orgânico, sendo que os autores sugerem que os aminoácidos são de fonte marinha. Neste caso, os autores conseguiram determinar 17 aminoácidos que estavam presentes nas amostras, onde a glicina foi o mais importante, equivalente a 54% de todo AA determinado. Em seguida, o aminoácido serina foi o segundo mais representativo, contribuindo para 16%, e na sequência foram os aminoácidos lisina e histidina, contribuindo com 4% cada.

Para amostras de material particulado coletadas em Erdemli (Turquia) a concentração de aminoácidos determinada foi de $0,37 \pm 0,27 \text{ nmol N m}^{-3}$, que representou 1% da concentração de nitrogênio orgânico, sendo que os aminoácidos com maiores concentrações foram glicina, arginina, prolina e valina, que somadas contribuíram para 75% das concentrações de AA (MACE; KUBILAY; DUCE, 2003). Neste caso, os autores sugerem que a presença dos aminoácidos nas amostras de material particulado foi de origem biológica.

No Brasil, as concentrações de aminoácidos foram determinadas para amostras de material particulado grosso coletado em Rondônia, na região Amazônica, sendo estas menores que 2% em relação ao N orgânico. No período seco a concentração média de AA foi de 61 nmol N m^{-3} e no período chuvoso de $3,5 \text{ nmol N m}^{-3}$, demonstrando sazonalidade entre os períodos (MACE; ARTAXO; DUCE, 2003). Os autores destacam que a concentração de aminoácidos pode ser proveniente da degradação de proteínas durante a queima de biomassa e por reações atmosféricas.

No caso deste trabalho, a possível origem marinha dos aminoácidos não deve ser relevante devido à distância de Ribeirão Preto à costa. Portanto, assim como relatado para amostras coletadas na região Amazônica, a queima de biomassa deve ser a principal fonte de aminoácidos nas amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto.

4.8 Ureia dissolvida

Para as determinações de ureia em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, inicialmente foram construídas 9 curvas analíticas de calibração utilizando cubeta de caminho ótico de 1 cm. Os coeficientes angulares variaram de 0,0018 a 0,0057, e os coeficientes de correlação linear de 0,9711 a 0,9993. Devido a grande variabilidade na sensibilidade do método,

uma nova curva analítica de calibração foi construída a cada batelada de experimento realizado. Afim de elevar a sensibilidade do método uma cubeta de 2,5 cm também foi utilizada. Na Figura 45 é apresentado um exemplo típico de curva de calibração utilizando os dois modos de caminho ótico. O desvio padrão para as análises dos padrões em triplicata foi de até 7%.

Figura 45 – Curvas analíticas de calibração para ureia pelo método espectrofotométrico utilizando caminho ótico de: (A) 1 cm e (B) 2,5 cm

Fonte: Própria autora.

De acordo com Rahmatullah e Boyde (1980), a tiossemicarbazida é utilizada para estabilizar a coloração do complexo colorido para a determinação de ureia pelo método espectrofotométrico e o banho quente em que os padrões e amostras são submetidos tem a finalidade de catalisar a reação para que ocorra mais rápido. Os autores destacam que a utilização desse procedimento permiti que o complexo seja estável por 2 horas quando exposto à luz ambiente e por até 5 horas quando as soluções são protegidas da luz.

Inicialmente foram analisadas 9 amostras de água de chuva em triplicata, utilizando caminho ótico de 1 cm. Dessas 9 amostras, apenas 4 apresentaram concentrações superiores ao limite de quantificação, que foi considerado como sendo a concentração do primeiro padrão para a curva analítica de calibração ($0,5 \mu\text{mol N L}^{-1}$) (BELTER; SAJNÓG; BARALKIEWICZ, 2014). Para essas 4 amostras de chuva, a faixa de concentração de ureia foi de $0,88$ a $2,2 \mu\text{mol N L}^{-1}$, e os desvios padrões relativos foram de 42 a 74%.

Com o uso da cubeta de 2,5 cm houve um aumento de cerca de 2,9 vezes na sensibilidade, sendo construídas 4 curvas analíticas de calibração com coeficientes angulares que variaram de 0,0144 a 0,0164, e o menor coeficiente de correlação obtido foi de 0,9947.

Mesmo com a sensibilidade do método maior, das 25 amostras de água de chuva, apenas 3 apresentaram concentrações de ureia acima do limite de quantificação ($0,5 \mu\text{mol N L}^{-1}$), sendo que a concentração mais elevada foi de $1,2 \pm 0,1 \mu\text{mol N L}^{-1}$. Neste caso, as medidas de absorvância das amostras analisadas em triplicata variaram de 5 a 25%.

Portanto, mesmo melhorando a sensibilidade do método não foi possível determinar as concentrações de ureia nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, devido as baixas concentrações dessa espécie na nossa atmosfera. Esse resultado foi surpreendente pois Ribeirão Preto está localizada em uma região agroindustrial e a ureia é um dos fertilizantes nitrogenados mais utilizados. No entanto, a ureia é facilmente decomposta a NH_3 , sendo sua volatilização favorecida em ambientes com teor de umidade moderada e temperatura acima de 35°C (TASCA et al., 2011). Apesar da cidade de Ribeirão Preto ter períodos de baixa umidade relativa do ar, a média anual é de 71%, o que pode favorecer a volatilização de NH_3 na maior parte do ano, levando a baixas concentrações de ureia presentes nas amostras de chuva.

Em amostras de água de chuva da Tasmânia (Austrália) a concentração média de N orgânico foi de $7,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a concentração de ureia ficou abaixo do limite de detecção (MACE; DUCE; TINDALE, 2003). Benítez, Cape e Heal (2010) observaram que a fertilização do solo com ureia foi responsável pela elevação da concentração de NH_3 em fase gasosa, sendo que nessa ocasião a concentração de N orgânico em Edimburgo (Escócia) foi abaixo do limite de detecção.

Em outros trabalhos envolvendo amostras de água de chuva foi possível a determinação de ureia. Por exemplo, Cornell e colaboradores (1998) determinaram que a faixa de concentração de ureia em amostras de chuva de Norwich foi de $< 0,4$ a $8,8 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 12$ amostras), com concentração média de $3,7 \pm 2,5 \mu\text{mol N L}^{-1}$, que representou 11% do N orgânico nas amostras. A concentração de ureia em amostras de água de chuva do Hawaí foi de $1,1 \pm 0,9 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 6$), o que foi equivalente a 53% da concentração de N orgânico (CORNELL et al., 2001). Já para as amostras de material particulado a concentração de ureia foi de $1,8 \pm 1,4 \text{ nmol N m}^{-3}$ ($n = 4$) contribuindo para 46% do N-org presente nessas amostras. Os autores atribuem essas concentrações de ureia ao seu uso como fertilizante em solos.

No Brasil, a ureia foi determinada em amostras de precipitação total (*bulk*) coletadas na cidade do Rio de Janeiro e a média de concentração variou de $11,8$ a $25,7 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 157$ amostras; DE SOUZA et al., 2015), representando a maior parte da fração de N-org determinado. Neste caso os autores sugerem que a ureia pode ter sido proveniente da ressuspensão do solo.

4.9 Deposição atmosférica de nitrogênio

O fluxo de deposição úmida de nitrogênio inorgânico para este trabalho foi calculado utilizando as médias ponderadas pelo volume de NH_4^+ e NO_3^- determinadas para o período total amostrado, de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016, sendo esses valores de $22,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $13,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Exemplo de cálculo de fluxo de deposição úmida pode ser verificado no Apêndice A.

O fluxo de deposição úmida calculado para o nitrogênio inorgânico ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) foi de $7,0 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. No caso da fração orgânica a MPV foi de $17,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, considerando todas as amostras coletadas de 2013 a 2017, levando a um fluxo de $3,5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Somando a duas frações de nitrogênio, o fluxo de deposição úmida total foi de $10,5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, de modo que a fração orgânica representou 33% do fluxo de deposição total.

Para outras localidades do mundo, o fluxo de deposição úmida calculadas para nitrogênio total (fração orgânica e inorgânica) variaram de 3,0 a $46,6 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo que os fluxos mais elevados foram observados em áreas rurais onde a fertilização do solo é realizada e onde se observa processos de queima de biomassa intensos (CALDERÓN; POOR; CAMPELL, 2007; GIODA et al., 2008; VIOLAKI; ZARBAS; MIHALOPOULOS, 2010; CAPE et al., 2012; CHEN et al., 2015; DE SOUZA et al., 2015; KUANG et al., 2016; SONG et al., 2017). Para esses casos, a fração do nitrogênio orgânico no fluxo de deposição úmida de nitrogênio foi de 2 a 57%, com média de $20 \pm 16\%$ ($n = 14$). Este valor médio é menor que o percentual obtido neste trabalho, que foi de 33%.

Reis (2016) calculou que a concentração média de NH_4^+ no material particulado total coletado na cidade de Ribeirão Preto (de 2015 a 2016) foi de $157 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o NO_3^- foi de $342 \mu\text{g m}^{-3}$. A concentração média de NH_3 e HNO_3 em fase gasosa na mesma cidade (2015 – 2016) foi de $1,8 \pm 0,8 \mu\text{g m}^{-3}$ e $0,4 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente (REIS; CAMPOS, 2017). Utilizando esses dados, foi possível estimar a deposição seca de nitrogênio pelo material particulado, sendo esta de $0,5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ no caso do material particulado, de $3,8 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ na fase gasosa (REIS, comunicação pessoal, 2017).

Somando os fluxos de deposição úmida ($10,5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), de deposição seca via MP ($0,5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e deposição seca na fase gasosa ($3,8 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) tem-se que o fluxo de deposição total de nitrogênio na região de Ribeirão Preto é de $14,8 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Portanto, a fração de N orgânico avaliada corresponde em média a 24% da deposição total, indicando a importância da fração orgânica, mesmo quando se leva em conta a deposição seca de nitrogênio.

O fluxo de deposição úmida e seca na ilha Creta (Grécia), foi de $9,3 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo que a fração orgânica contribuiu com 39% da deposição total, considerando o N orgânico determinado na chuva e no material particulado, obtido pela diferença da amostragem *bulk* e *wet only* (VIOLAKI; ZARBAS; MIHALOPOULOS, 2010). Os autores discutem que as espécies nitrogenadas são provenientes de queima de biomassa e combustíveis fósseis, e da ressuspensão de solo.

Em Singapura, o fluxo de deposição (úmida + seca) de nitrogênio foi de $39,0 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo que a fração orgânica representou 13% desse fluxo (KARTHIKEYAN et al. 2009). Os autores relatam que a queima de biomassa foi uma das principais fontes de emissão de espécies nitrogenadas. Kuang e colaboradores (2016) determinaram que a deposição total de nitrogênio (úmida + seca pelo MP e seca em fase gasosa) para uma área rural na China foi de $27,0 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo a fração orgânica responsável por 8% dessa deposição. Os autores destacam que a maior contribuição de N nesse ambiente foi proveniente da agricultura.

Na região em estudo, a deposição úmida representou 71% de todo N depositado, enquanto a deposição seca via material particulado foi de 3% e via gasosa de 26% (Figura 46). Isso demonstra a importância da deposição úmida nos cálculos de nitrogênio que está retornando aos ecossistemas terrestres, e da importância de se determinar a fração orgânica presente nesse aporte. O aporte de N orgânico aqui relatado está subestimado porque não foi analisado sua concentração no material particulado, e portanto o fluxo total de deposição de nitrogênio deverá ser maior do que aquele aqui relatado.

Figura 46 – Percentual de deposição de nitrogênio: seca via material particulado (MP) e via fase gasosa e úmida para a cidade de Ribeirão Preto (SP)

Fonte: Própria autora.

Ribeirão Preto está inserida em uma região de intensa atividade agrícola, principalmente com o cultivo de cana-de-açúcar. Foi estimado que a adubação nitrogenada para esse tipo de cultura deve ser de 80 a 120 kg N ha⁻¹ para plantações com cana-soca, que representa a maior parte da cana cultivada no município de Ribeirão Preto (SPIRONELLO et al., 1997; JORIS, 2015; INPE, 2018). A deposição total de nitrogênio avaliada neste trabalho (14,8 kg (N) ha⁻¹ ano⁻¹), corresponde em média de 12 a 19% (média de 16%) da reciclagem de nitrogênio utilizado na fertilização do solo da região. No entanto, este valor poderia ser mais elevado caso a fração orgânica no material particulado fosse determinada.

5. CONCLUSÕES

As condições ideais do método foto-Fenton para a determinação de nitrogênio orgânico em amostras de água de chuva foi com a adição de $50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ e $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ (solução de Fenton), em pH de aproximadamente 3, e 90 minutos de radiação UV (85°C) utilizando um foto-reator artesanal. Foi possível levar cerca de 100% do nitrogênio orgânico a inorgânico para soluções de $50 \mu\text{mol N L}^{-1}$ de ureia, serina, glicina, histidina e para a mistura desses compostos incluindo a arginina.

Entre as moléculas modelos estudadas, a arginina foi a mais refratária, atingindo 100% de degradação na concentração de $10 \mu\text{mol N L}^{-1}$. Porém, espera-se que sua concentração em água de chuva seja relativamente baixa, e portanto oxidada pelo método proposto.

A eficiência do foto-reator artesanal foi comprovada quando soluções das moléculas modelos foram irradiadas utilizando um foto-reator comercial. No caso do foto-reator comercial, 100% de recuperação de nitrogênio ($50 \mu\text{mol N L}^{-1}$) foi obtido num tempo de 30 minutos de radiação UV, comparado com 75 minutos com o reator artesanal. Essa diferença pode ser devido ao tipo de lâmpada utilizada em cada foto-reator e ao tempo que em se leva para a temperatura de 85°C ser atingida, que no caso do reator artesanal, foi de 30 minutos, enquanto no caso do reator comercial foi de aproximadamente 5 minutos.

A degradação de nitrogênio orgânico utilizando ambos os reatores com apenas radiação UV ou com adição de H_2O_2 foi insatisfatória. No caso da adição de $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{TiO}_2$ a recuperação de nitrogênio foi perto de 100%, quando o reator artesanal foi utilizado.

O método utilizando o catalisador não foi usado para análise das amostras porque apresentou branco de reagentes cerca de 4 vezes maior do que para o processo foto-Fenton, e requer o uso de filtração das amostras após a irradiação para remoção do catalisador antes da injeção.

As concentrações de NH_4^+ de amostras de água de chuva filtradas ($0,2 \mu\text{m}$) e armazenadas a -22°C foram estáveis por até 390 dias. No caso do nitrogênio orgânico, a estabilidade da amostra chegou a 754 dias quando armazenada a -22°C .

O cálculo da concentração MPV de NH_4^+ e NO_3^- foi feito considerando toda série temporal de amostras de água de chuva de Ribeirão Preto coletadas nos anos de 2005 a 2007 e de 2011 a 2016. Os valores obtidos foram de $22,2 \pm 1,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 460$) para o íon NH_4^+ e $13,3 \pm 0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 466$) para NO_3^- . As concentrações de NO_2^- , que passaram a ser determinadas a partir do ano de 2013, apresentaram baixas concentrações (de $<0,01$ (LD) a $2,34 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Mesmo com o aumento do processo de mecanização da cana-de-açúcar, que em 2016 foi cerca de 95% para o estado de São Paulo (CONAB, 2017), em todo o período de estudo

ainda foi possível verificar que as concentrações de NH_4^+ e NO_3^- foram mais elevadas durante o período de safra da cana (seco). Esses resultados mostram que a queima de biomassa na região de estudo ainda é intensa no período seco, podendo ser proveniente de queima de áreas rurais para manejo de área agrícola ou queimadas acidentais.

No caso do nitrogênio orgânico a concentração MPV foi de $17,7 \pm 1,0 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ($n = 236$), para o período de 2013 a 2017, sendo também observada sazonalidade para o período de safra (seco), assim como para NH_4^+ e NO_3^- . Além da queima de biomassa, a ressuspensão do solo também pode ser fonte relevante na emissão de nitrogênio orgânico para a atmosfera da região de Ribeirão Preto.

As concentrações de aminoácidos nas amostras de chuva representaram $15 \pm 12\%$ do nitrogênio orgânico determinado, sendo mais elevadas no período de safra (seco), enquanto as concentrações de ureia foram próximas ao limite de quantificação do método ou menores.

A deposição úmida para as espécies nitrogenadas calculada foi de $10,5 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo que 33% é proveniente de compostos orgânicos. Essa deposição úmida corresponde a 71% da deposição total de espécies nitrogenadas quando considerado os fluxos de deposição por via seca (material particulado e gás) com massa total de $14,8 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Essa massa total de nitrogênio depositado representa em média 16% da massa de nitrogênio que é utilizado na fertilização do solo para cultivo de cana-de-açúcar.

O nitrogênio orgânico na água de chuva de Ribeirão Preto representou 24% do fluxo de deposição total de espécies nitrogenadas, no entanto, esse valor poderia ser ainda mais elevado caso a fração orgânica do material particulado fosse quantificada. Esses resultados demonstram a importância de determinar a fração orgânica no fluxo de deposição de nitrogênio para uma região onde a queima de biomassa ainda é uma prática comum.

Este trabalho também contribui para elevar o número de dados de nitrogênio orgânico em amostras de água de chuva, que no Brasil conta com 3 publicações datadas de 1995, 1997 e 1999, em um total de 92 amostras analisadas. Espera-se que o método aqui desenvolvido, dada sua simplicidade e exatidão, possa contribuir com a aquisição de novos dados de nitrogênio orgânico em água de chuva em diversas partes do mundo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; DA ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.

ALTIERI, K. E. et al. Molecular characterization of water soluble organic nitrogen in marine rainwater by ultra-high resolution electrospray ionization mass spectrometry. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 3557-3574, 2012.

ALTIERI, K. E. et al. Marine biogenic source of atmospheric organic nitrogen in the subtropical North Atlantic. **Earth, Atmospheric and Planetary Sciences**, v. 113 (4), p. 925-930, 2016.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 21ª Edição, 2005. 4:114 p

ARAUJO, T. G. et al. Bulk atmospheric deposition of major ions and dissolved organic nitrogen in the lower course of a Tropical River Basin, Southern Bahia, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26 (8), p. 1692-1701, 2015.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente** Tradução de Ricardo B. de Alencastro, 3ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2006.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Tradução de Marco T. Grassi; Márcia M. Kondo; Maria C. Canela; Felix J. Nonnenmacher, 4ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2011.

BAKER, A. R. et al. Estimation of atmospheric nutrient inputs to the Atlantic Ocean from 50°N to 50°S based on large-scale field sampling: Fixed nitrogen and dry deposition of phosphorus. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 24, p. 3006-3022, 2010.

BALBO, V. R.; RODRIGUES, F. S.; CAMPOS, M. L. A. M. Construção de equipamentos de baixo custo para coleta de chuva e tratamento de amostras. In: RESUMO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28, 2005, Poços de Caldas. **Resumos...** Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BEALE, R. N.; CROFT, D. A sensitive method for the colorimetric determination of urea. **Journal of Clinical Pathology**, v. 14, p. 418-424, 1961.

BELTER, M.; SAJNÓG, A.; BARALKIEWICZ, D. Over a century of detection and quantification capabilities in analytical chemistry – Historical overview and trends. **Talanta**, v. 129, p. 606-616, 2014.

BENÍTEZ, J. M. G. et al. Atmospheric nitrogen deposition in the south-east Scotland: Quantification of the organic nitrogen fraction in wet, dry and bulk deposition. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 4087-4094, 2009.

BENÍTEZ, J. M. G.; CAPE, J. N.; HEAL, M. R. Gaseous and particulate water-soluble organic and inorganic nitrogen in rural air in southern Scotland. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 1506-1514, 2010.

BREDEMEIER, C.; MUNDSTOCK, C.M. Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio nas plantas. **Ciência Rural**, v. 30, p. 365-372, 2000.

BRONK, D. A. et al. Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods. **Marine Chemistry**, v. 69, p. 163-178, 2000.

BROWN, T. L.; LEMAY JR, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química: a Ciência Central**. Tradução de Robson M. Matos, 9ª ed. Pearson Education do Brasil Ltda, São Paulo, 2005.

BUTLER, A. R.; HUSSAIN, I.; LEITCH, E. The chemistry of the diacetyl monoxime assay of urea in biological fluids. **Clinica Chimica Acta**, v. 112, p. 357-360, 1981.

CALDERÓN, S. M.; POOR, N. D.; CAMPBELL, S. W. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 4281-4290, 2007.

CAMERON, K. C.; DI, H. J.; MOIR, J. L. Nitrogen losses from the soil/plant system: a review. **Annals of Applied Biology**, v. 162, p. 145-173, 2013.

CAMPOS, M. L. A. M. et al. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. **Química Nova**, v. 24 (2), p. 257-261, 2001.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v. 25 (5), p. 808-813, 2002.

CAPE, J. N. et al. Organic Nitrogen in Precipitation: Real Problem or Sampling Artefact? **The Scientific World**, v. 1(S2), p. 230-237, 2001.

CAPE, J. N. et al. Organic nitrogen in the atmosphere – Where does it come from? A review of sources and methods. **Atmospheric Research**, v. 102, p. 30-48, 2011.

CAPE, J. N. et al. Organic nitrogen in precipitation across Europe. **Biogeosciences**, v. 9, p. 4401-4409, 2012.

CENTRO INTEGRADO DE INFORMAÇÕES AGROMETEREOLÓGICAS. **Precipitação de chuva da cidade de Ribeirão Preto de 1961 a 2016**. São Paulo: CIIAGRO, 2018. Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/Quadros/QChuvaPeriodo.asp>>. Acessado em 03 mar. 2018.

CHEN, Y. et al. Dissolved organic nitrogen in wet deposition in a coastal city (Keelung) of the southern East China Sea: Origin, molecular composition and flux. **Atmospheric Environment**, v. 112, p. 20-31, 2015.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358-371, 2017.

COELHO, C. H. **Deposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto, uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo**. 2007. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

COELHO, C. H. et al. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7115-7121, 2008.

COELHO, C. H. et al. Wet deposition of major ions in rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v.45, p. 5260-5265, 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Observatório Agrícola: terceiro levantamento**. Acompanhamento da safra brasileira, Brasília. p.1-77, CONAB, 2017.

CORNELL, S.; RENDELL, A.; JICKELLS, T. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. **Nature**, v. 376, p. 243-246, 1995.

CORNELL, S. E.; JICKELLS, T. D.; THORNTON, C. A. Urea in rainwater and atmospheric aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 32 (1), p. 1903-1910, 1998.

CORNELL, S. E.; JICKELLS, T. D. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 833-840, 1999.

CORNELL, S. et al. Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol. **Journal of Geophysical Research**, v. 106 (8), p. 7973-7983, 2001.

CORNELL, S. E. et al. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 2173-2191, 2003.

CORNELL, S. E. Atmospheric nitrogen deposition: Revisiting the question of the importance of the organic component. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2214-2222, 2011.

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

DEUSDARÁ, K. R. L. et al. Rainwater chemistry and bulk atmospheric deposition in a tropical semiarid ecosystem: the Brazilian Caatinga. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 74, p. 71-85, 2017.

DOS SANTOS, M. A. et al. Acid rain in Downtown São Paulo City, Brazil. **Water Air Soil Pollut: Focus**, v. 7, p. 85-92, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Fluxos de amônia e óxido nítrico em cultivo de arroz irrigado influenciados pelo manejo da adubação nitrogenada**.

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, nº 274. São Paulo: EMBRAPA, 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/gite/fiesp/resultados/tabelas.html>>. Acessado em 30 jan. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems**. Volume V: Precipitation Measurement Systems (Interim Edition), EPA, 1994. p. 95.

EXPÓSITO, A. J. et al. Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 597-605, 2018.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27 (1), p. 123-130, 2004.

FENG, S. et al. Characterization of dissolved organic nitrogen in wet deposition from Lake Erhai basin using ultrahigh resolution FT-ICR mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 156, p. 438-445, 2016.

FILOSO, S.; WILLIAMS, M. R.; MELACK, J. H. Composition and deposition of throughfall in a flooded forest archipelago (Negro River, Brazil). **Biogeochemistry**, v. 45, p. 169-195, 1999.

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, 2002.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839-844, 2009.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Uso de fertilizante nitrogenado de 2002 a 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#country>>. Acessado dia 29 abr. 2018.

FRANCIS, P. S.; LEWIS, S. W.; LIM, K. F. Analytical methodology for the determination of urea: current practice and future trends. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21; p. 389-400; 2002.

FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS. Informações dos Municípios Paulistas, SEADE, 2018. Disponível em: <www.imp.seade.gov.br/frontend/#/perfil>. Acessado em 30 abr. 2018.

GARCIA, J. C. et al. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 105-110, 2007.

GARCIA, G.; CARDOSO, A. A.; DOS SANTOS, O. A. M. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, v. 36 (9), p. 1468-1476, 2013.

GARCIA, G.; CARDOSO, A. A. A importância da deposição atmosférica seca como fonte de nitrogênio e fósforo para ecossistemas lacustres. In: POMPEO, M. et al. (Orgs). **Ecologia de**

reservatórios e interfaces. São Paulo: Instituto de Biogeociências da Universidade de São Paulo, 2015. P. 143-159.

GIODA, A. et al. Water-soluble organic and nitrogen levels in cloud and rainwater in a background marine environment under influence of different air masses. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 61, p. 85-99, 2008.

GIODA, A. et al. Speciation of water-soluble inorganic, organic, and total nitrogen in a background marine environment: cloud water, rainwater, and aerosol particles. **Journal of Geophysical Research**, v. 116, p. 1-17, 2011.

GIUBBINA, F. F. **Íons majoritários e etanol em água de chuva de Ribeirão Preto: uma cidade com elevada atividade canavieira.** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

GIUBBINA, F. F. **Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto.** 2017. Tese de mestrado (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

GODOY-SILVA, D.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. A 13-year study of dissolved organic carbon in Rainwater of an agro-industrial region of São Paulo state (Brazil) heavily impacted by biomass burning. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 476-483, 2017.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Lei nº 11.241 de 19 de setembro de 2002, do Governo do Estado de São Paulo.** 2002. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2002/lei-11241-19.09.2002.html>>. Acessado em 29 abr. 2018.

HARFAMANN, R. G.; CROUCH, S. R. Kinetic study of Berthelot reaction steps in the absence and presence of coupling reagents. **Talanta**, v. 16 (1/2), p. 261-269, 1989.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal de culturas temporárias e permanentes.** IBGE, 2018. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=downloads>>. Acessado em 06 ago. 2018.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Monitoramento da cana-de-açúcar via imagens de satélite.** INPE, 2018. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/laf/canasat/colheita.html>>. Acessado em 02 mar. 2018.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric Pollution.** Cambridge University Press, New York, 2002.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos.** Caderno temático, Volume 1, Campinas, 2004. p. 1-10.

- JICKELLS, T. et al. The cycling of organic nitrogen through the atmosphere (Review). **Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences**, v. 368 (1621), 2013.
- JICKELLS, T. D. et al. A reevaluation of the magnitude and impacts of anthropogenic atmospheric nitrogen inputs on the ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 31, p. 289-305, 2017.
- JING, J. et al. Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 352, p. 17-28, 2011.
- JORIS, H. A. W. **Nitrogênio na produção de cana-de-açúcar: aspectos agronômicos e ambientais**. 2015. Tese apresentada ao Instituto Agrônomo (IAC), Campinas.
- KANAKIDOU, M. et al. Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 26, p. 1-12, 2012.
- KARTHIKEYAN, S. et al. Determination of total nitrogen in atmospheric wet and dry deposition samples. **Talanta**, v. 77, p. 979-984, 2009.
- KEENE, W. C. et al. Organic nitrogen in precipitation over Eastern North America. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 4529-4540, 2002.
- KIEBER, R. J.; LONG, M. S.; WILLEY, J. D. Factors influencing nitrogen speciation in coastal rainwater. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 52, p. 81-99, 2005.
- KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, p. 223-253, 2010.
- KUANG, F. et al. Wet and dry nitrogen deposition in the central Sichuan Basin of China. **Atmospheric Environment**, v. 143, p. 39-50, 2016.
- KURZYCA, I.; FRANKOWSKI, M. Recent changes in the oxidized to reduced nitrogen ratio in atmospheric precipitation. **Atmospheric Environment**, v. 167, p. 642-655, 2017.
- LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Ion, the Chloropentaaquoiron(III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, p. 2430-2435, 1975.
- LARA, L. B. S. et al. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.
- LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J. Composição iônica majoritária de águas de chuva do centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27 (6), p. 855-861, 2004.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Tradução de Henrique E. Toma; Koiti Araki; Reginaldo C. Rocha, 5ª ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93 (2), p. 671-698, 1993.
- LI, H.; MCNULTY, S. G. Uncertainty analysis on simple mass balance model to calculate critical loads for soil acidity. **Environmental Pollution**, v. 149, p. 315-326, 2007.
- LI, T. et al. Contrasting Eutrophication Risks and Countermeasures in Different Water Bodies: Assessments to Support Targeted Watershed Management. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p. 695-713, 2017.
- LILJESTRAND, H. M.; MORGAN, J. J. Error analysis applied to indirect methods for precipitation acidity. **Tellus**, v. 31, p. 421-431, 1979.
- LUGOSI, R. et al. A study of the reaction of urea with diacetyl monoxime and diacetyl. **Clinical Biochemistry**, v. 5, p. 171-181, 1972.
- MACE, K. A.; DUCE, R. A. On the use of UV photo-oxidation for the determination of total nitrogen in rainwater and water-extracted atmospheric aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5937-5946, 2002.
- MACE, K. A.; ARTAXO, P.; DUCE, R. A. Water-soluble organic nitrogen in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, 2003.
- MACE, K. A.; DUCE, R. A.; TINDALE, N. W. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania, Australia. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, p.1-14, 2003.
- MACE, K. A.; KUBILAY, N.; DUCE, R. A. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, p. 1-11, 2003.
- MALATO, S. et al. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. **Solar Energy**, v. 75, p. 329-336, 2003.
- MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.
- MALETZKY, P.; BAUER, R. The photo-Fenton method – degradation of nitrogen containing organic compounds. **Chemosphere**, v. 37 (5), p. 899-909, 1998.
- MARKAKI, Z. et al. Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. **Marine Chemistry**, v.120, p. 187-194, 2010.
- MARTÍNEZ-GARCÍA, S. et al. Impact of atmospheric deposition on the metabolism of coastal microbial communities. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 153, p. 18-28, 2015.
- MATTOS, I.L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26 (3), p. 373-380, 2003.

MEDLEY FARMACÊUTICA. **Bula do medicamento carbamazepina suspensão oral 20 mg/mL.** MEDLEY, 2018. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/frmVisualizarBula.asp?pNuTransacao=10942682013&pIdAnexo=1920136>. Acessado em 30 abr. 2018.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32 (1), p. 188-197, 2009.

METROHM BRASIL. **Manual 909 UV Digester.** Disponível em: <<http://www.metrohm.com/en-gb/products-overview/voltammetry/va-computrace/va-sample-preparation/%7BA50CE1CA-19B2-49EA-B461-0705881D6882%7D>>. Acesso em 10 fev. 2015.

MIGLIAVACCA, D. et al. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1641-1656, 2004.

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

NDOUNLA, J.; PULGARIN, C. Evaluation of the efficiency of the photo-Fenton disinfection of natural drinking water source during the rainy season in the Sahelian region. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 229-238, 2014.

NEFF, J. C. et al. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? **Biogeochemistry**, v. 57/58, p. 99-136, 2002.

NETA, P. et al. Formation and Reactivity of the Amino Radical. **Journal of Physical Chemistry**, v. 82 (17), p. 1875-1878, 1978.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21 (1), p. 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30 (2), p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R.; CARDOSO, A. A. Rainwater major and trace element contents in Southeastern Brazil: an assessment of a sugar cane region in dry and wet period. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23 (12), p. 2258-2265, 2012.

OLIVEIRA, P. L. et al. Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do Sudeste do Brasil. **Química Nova**, v. 36 (4), p. 533-539, 2013.

PADOVAN, R. N.; AZEVEDO, E. B. Combining a sequencing batch reactor with heterogeneous photocatalysis (TiO₂/UV) for treating a pencil manufacturer's wastewater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 99-106, 2015.

PARDO, L. H. et al. Impacts of nitrogen pollution on Terrestrial Ecosystems in the United States. **Air & Waste Management Association**, v. 65, p. 24-30, 2015.

PARSONS, T. R.; MAITA, Y.; LALLI, C. M. **A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis**. Pergamon Press, 1984. p. 40-44.

PATEL, C.; THIBERT, R. J.; ZAK, B. Investigation of reaction intermediates of the urea-diacetylmonoxime reaction. **Clin. Biochem.**, v. 12 (4), p. 126-129, 1979.

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, p. 6827-6835, 2006.

PETROBRAS. **Entenda porque investimos em fertilizantes**. PETROBRAS, 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/entenda-por-que-investimos-em-fertilizantes.htm>>. Acessado em 05 mar. 2018.

PIDWIRNY, M. **The Drainage Basin Concept**. Fundamentals of Physical Geography, 2^a ed, 2006.

PREFEITURA DE RIBEIRÃO PRETO. **Histórico da cidade**. Disponível em: <<https://www.ribeiraopreto.sp.gov.br/ribeirao.php>>. Acessado em 20 fev. 2017.

PROCHNOW, L. I.; ABDALLA, S. R. S. **A Indústria de Fertilizantes Nitrogenados e o Futuro**. In: Informações Agronômicas nº 120, International Plant Nutrition Institute (IPNI), 2017.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos Avançados**, v. 31, p. 271-283, 2017.

RAHMATULLAH, M.; BOYDE, T. R. C. Improvements in the determination of urea using diacetyl monoxime; methods with and without deproteinisation. **Clinica Chimica Acta**, v. 107, p. 3-9, 1980.

REDELL, A. R. et al. The atmospheric input of nitrogen species to the North Sea. **Tellus**, v. 45B, p. 53-63, 1993.

REIS, D. C. O. **Caracterização dos íons majoritários do material particulado da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

REIS, D. C. O. Comunicação pessoal. **Fluxos de deposição seca de nitrogênio por via material particulado e via gasosa**. 02 out. 2017.

REIS, D. C. O.; CAMPOS, M. L. A. M. Gases ácidos e amônia na atmosfera de uma cidade agroindustrial no interior do estado de São Paulo. In: VIII Encontro Nacional de Química Ambiental, Curitiba (PR), 2017. **Anais**. Curitiba (PR), 2017. p. 100.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27 (5), p. 771-780, 2004.

- RIBEIRO, F. A. L. et al. Panilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, p. 164-171, 2008.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução À Química Ambiental**. 2ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.
- ROLFF, C.; ELMGREN, R.; VOSS, M. Deposition of nitrogen and phosphorus on the Baltic Sea: seasonal patterns and nitrogen isotope composition. **Biogeosciences**, v. 5, p. 1657-1667, 2008.
- RUSSEL, K. M. et al. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region. **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 2453-2465, 1998.
- SAUNDERS, J. F. et al. Characterizing Limits of Precision for Dissolved Organic Nitrogen Calculations. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 4, p. 452-456, 2017.
- SCARAMBONI, C. et al. Investigating hydrogen peroxide in rainwater of a typical midsize city in tropical Brazil using a novel application of a fluorometric method. **Atmospheric Environment**, v. 176, p. 201-208, 2018.
- SCUDLARK, J. R. et al. Organic nitrogen in precipitation at the Mid-Atlantic U.S. Coast – Methods evaluation and preliminary measurements. **Atmospheric Environment**, v. 32 (10), p. 1719-1728, 1998.
- SHI, H.; WANG, Y.; CHEN, J.; HUISINGH, D. Preventing smog crises in China and globally. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1261-1271, 2016.
- SHIMADZU. **Modelos de Equipamentos**. SHIMADZU, 2017. Disponível em: <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=tnm1>; <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=tnm-l>>. Acessado dia 24 nov. 2017.
- SISTEMA DE ACOMPANHAMENTO DA PRODUÇÃO CANAVIEIRA. **Relação de instituições cadastradas no Departamento de Cana-de-Açúcar e Agroenergia**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, SAPCANA, 2018. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sapcana/downloadBaseCompletaInstituicao.action>>. Acessado em 30 abr. 2018.
- SONG, L. et al. Bulk deposition of organic and inorganic nitrogen in southwest China from 2008 to 2013. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 157-166, 2017.
- SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. Tradução de Sonia M. Yamamoto, 2ª ed. Pearson Education do Brasil Ltda, São Paulo, 2009.
- SPIRONELLO, A. et al. **Cana-de-açúcar**. In van Raij, B.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; Furlani, A. M. C. (Eds.), **Recomendações de Adubação e Calagem para o Estado de São Paulo**, 2ª ed. Instituto Agrônomo, Fundação IAC, Campinas, p. 237-239 (Boletim técnico, 100), 1997.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Evidence for a Surface Dual Hole – Radical Mechanism in the TiO₂ Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 2065-2072, 1995.

TAKEDA, K.; FUJIWARA, K. Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxide and platinized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation. **Water Research**, v. 30 (2), p. 323-330, 1996.

TASCA, F. A. et al. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 493-502, 2011.

TZOLLAS, N. M. et al. A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90 (2), p. 115-126, 2010.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Protocolo Agroambiental do Estado de São Paulo**. São Paulo: UNICA. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/protocolo-agroambiental/>>. Acesso em 21 set. 2017.

UNITED NATIONS. **World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables**. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2017.

URBAN, R. C. et al. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 562-569, 2012.

URBAN, R.C. et al. Organic aerosol in Brazilian agro-industrial área: Speciation and impact of biomass burning. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 271-279, 2016.

VIOLAKI, K.; MIHALOPOULOS, N. Water-soluble organic nitrogen (WSON) in size segregated atmospheric particles over the Eastern Mediterranean. **Atmospheric Environment**, v.44, p. 4339-4345, 2010.

VIOLAKI, K.; ZARBAS, P.; MIHALOPOULOS, N. Long-term measurements of dissolved organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: Fluxes, origin and biogeochemical implications. **Marine Chemistry**, v. 120, p. 179-186, 2010.

VITTI, G. C.; MAZZA, J. A. **Planejamento, estratégias de manejo e nutrição da cultura de cana-de-açúcar**. Encarte técnico de Informações Agronômicas nº 97, 2002. p. 1-16.

VOGEL. **Análise Química Quantitativa**. Tradução de Júlio C. Afonso; Paula F. de Aguiar; Ricardo B. de Alencastro, 6ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

WALSH, T. W. Total Dissolved Nitrogen in Seawater: a New-High-Temperature Combustion Method and a Comparison with Photo-Oxidation. **Marine Chemistry**, v. 26, p. 295-311, 1989.

WILLIAMS, M. R.; FISHER, T. R.; MELACK, J. M. Chemical composition and deposition of rain in the Central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31 (2), p. 207-217, 1997.

XING, J. et al. Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 617-627, 2017.

ZHANG, J. M. et al. Continuous measurement of peroxyacetyl nitrate (PAN) in suburban and remote areas of western China. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 228-237, 2009.

ZHANG, Q.; LI, C.; LI, T. Rapid Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under High Photon Flux UV Irradiation: Characteristics and Comparison with Routine Low Photon Flux. **International Journal of Photoenergy**, p.1-7. Doi: 10.1155/2012/398787, 2012.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, A. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, p. 29-42, 2016.

APÊNDICE A – EXEMPLO DE CÁLCULO DE FLUXO DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA

O cálculo de fluxo de deposição úmida ($F_{\text{úmida}}$) é realizado por meio da equação $F_{\text{úmida}} = C.V$, onde: C é a concentração média ponderada pelo volume (MPV) em unidade de mol L^{-1} e V é o volume de chuva anual histórico expresso em unidade de m ano^{-1} .

Utilizando MPV de $28,88 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o íon NH_4^+ determinada no ano de 2016 (APÊNDICE B) e considerando o volume de $1409,6 \text{ mm}$, que é a precipitação de chuva anual histórico da cidade de Ribeirão Preto (CIIAGRO, 2018), e sabendo que $1 \times 10^3 \text{ m}^3$ é equivalente a 1 L , tem-se que:

$$F_{\text{úmida}} = 28,88 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot 1409,6 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{m}}{\text{ano}} \right) \cdot 1 \times 10^3 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right)$$

$$F_{\text{úmida}} = 4,07 \times 10^{-2} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{ano}} \right)$$

Como 1 mol de NH_4^+ é equivalente a 1 mol de N , cuja massa molar é igual a $14,0067 \text{ g mol}^{-1}$, é possível converter a concentração em massa:

$$F_{\text{úmida}} = 4,07 \times 10^{-2} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{ano}} \right) \cdot 14,0067 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

$$F_{\text{úmida}} = 5,70 \times 10^{-1} \left(\frac{\text{g (N)}}{\text{m}^2 \cdot \text{ano}} \right)$$

No entanto, o fluxo de deposição é comumente expresso em unidade de $\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Para fazer a conversão o fluxo de deposição calculado deve ser dividido pelo valor de $0,1$ ($\text{kg.m}^2/\text{g.ha}$).

$$F_{\text{úmida}} = 5,70 \times 10^{-1} \left(\frac{\text{g (N)}}{\text{m}^2 \cdot \text{ano}} \right) \cdot 1 \times 10^{-1} \left(\frac{\text{kg.m}^2}{\text{g.ha}} \right)$$

$$F_{\text{úmida}} = 5,70 \left(\frac{\text{kg (N)}}{\text{ha. ano}} \right)$$

Portanto, o fluxo de deposição úmida amoniacal em água de chuva do ano de 2016 foi de $5,70 \text{ kg (N) ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

APÊNDICE B – RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS WMO/GAW LIS N^{os} 52 E 55

Concentrações dos íons determinadas experimentalmente (n = 5) por cromatografia iônica e as concentrações certificadas para a amostra WMO/GAW LIS nº 52

Espécie	Alíquota	Faixa de concentração certificada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração experimental $\pm$ desvio padrão (desvio padrão relativo %) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Na^+	1	18,748 – 22,836	$22,478 \pm 0,911$ (4,1%)
	2	1,479 – 1,740	$2,050 \pm 0,658$ (32,1%)
	3	5,611 – 6,829	$6,562 \pm 0,236$ (3,6%)
NH_4^+	1	13,028 – 14,913	$13,934 \pm 0,275$ (2,0%)
	2	5,710 – 6,486	$4,995 \pm 0,104$ (2,1%)
	3	14,913 – 17,130	$15,939 \pm 0,268$ (1,7%)
K^+	1	2,251 – 3,376	$2,781 \pm 0,093$ (3,3%)
	2	0,409 – 0,563	$0,423 \pm 0,037$ (8,8%)
	3	1,739 – 2,558	$2,117 \pm 0,071$ (3,3%)
Ca^{2+}	1	3,568 – 4,816	$4,068 \pm 0,165$ (4,1%)
	2	1,073 – 1,447	$1,046 \pm 0,141$ (13,5%)
	3	3,194 – 4,292	$3,498 \pm 0,107$ (3,1%)
Mg^{2+}	1	2,921 – 3,497	$3,306 \pm 0,060$ (1,8%)
	2	0,617 – 0,699	$0,742 \pm 0,008$ (1,1%)
	3	2,016 – 2,427	$2,340 \pm 0,055$ (2,3%)
F^-	1	0,158 – 0,368	$0,249 \pm 0,018$ (7,2%)
	2	0,263 – 0,368	$0,268 \pm 0,013$ (5,0%)
	3	1,211 – 1,474	$1,214 \pm 0,036$ (3,0%)
Cl^-	1	20,421 – 24,934	$21,251 \pm 1,133$ (5,3%)
	2	1,777 – 2,172	$2,295 \pm 0,234$ (10,2%)
	3	7,503 – 9,167	$8,053 \pm 0,148$ (1,8%)
NO_3^-	1	9,612 – 11,031	$9,791 \pm 0,492$ (5,0%)
	2	8,564 – 9,822	$8,978 \pm 0,043$ (0,5%)
	3	10,967 – 12,612	$11,463 \pm 0,058$ (0,5%)
SO_4^{2-}	1	14,324 – 16,468	$15,079 \pm 0,952$ (6,3%)
	2	5,236 – 6,006	$5,515 \pm 0,137$ (2,5%)
	3	10,899 – 12,533	$11,825 \pm 0,108$ (0,9%)

Fonte: Própria autora.

Concentrações dos íons determinadas experimentalmente ($n = 3$) por cromatografia iônica e as concentrações certificadas para a amostra WMO/GAW LIS nº 55

Espécie	Alíquota	Faixa de concentração certificada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração experimental $\pm$ desvio padrão (desvio padrão relativo %) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Na^+	1	55,286 – 67,508	$61,128 \pm 0,097$ (0,2%)
	2	1,174 – 1,435	$1,243 \pm 0,081$ (6,5%)
	3	39,365 – 48,065	$43,734 \pm 0,206$ (0,5%)
NH_4^+	1	35,757 – 41,079	$38,661 \pm 0,110$ (0,3%)
	2	8,094 – 9,203	$7,787 \pm 0,032$ (0,4%)
	3	22,397 – 25,723	$23,674 \pm 0,175$ (0,7%)
K^+	1	5,857 – 8,773	$7,040 \pm 0,030$ (0,4%)
	2	0,307 – 0,460	$0,251 \pm 0,009$ (3,6%)
	3	3,606 – 5,397	$4,360 \pm 0,046$ (1,1%)
Ca^{2+}	1	9,631 – 13,000	$11,038 \pm 0,167$ (1,5%)
	2	1,572 – 2,071	$1,503 \pm 0,031$ (2,1%)
	3	4,866 – 6,562	$5,400 \pm 0,036$ (0,7%)
Mg^{2+}	1	7,488 – 9,134	$7,881 \pm 0,183$ (2,3%)
	2	0,617 – 0,699	$0,535 \pm 0,021$ (3,9%)
	3	4,402 – 5,308	$4,424 \pm 0,054$ (1,2%)
F^-	1	1,526 – 2,105	$1,623 \pm 0,066$ (4,1%)
	2	1,053 – 1,477	$1,099 \pm 0,055$ (5,0%)
	3	0,684 – 1,211	$0,862 \pm 0,025$ (2,9%)
Cl^-	1	57,090 – 69,754	$63,237 \pm 0,134$ (0,2%)
	2	1,580 – 1,890	$1,791 \pm 0,030$ (1,7%)
	3	39,912 – 48,741	$42,815 \pm 0,059$ (0,1%)
NO_3^-	1	25,305 – 29,111	$25,722 \pm 0,010$ (0,04%)
	2	8,096 – 9,306	$8,010 \pm 0,013$ (0,2%)
	3	18,096 – 20,805	$18,187 \pm 0,016$ (0,1%)
SO_4^{2-}	1	25,889 – 29,783	$27,951 \pm 0,052$ (0,2%)
	2	4,455 – 5,122	$4,391 \pm 0,010$ (0,2%)
	3	22,912 – 26,347	$24,599 \pm 0,042$ (0,2%)

Fonte: Própria autora.

APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES DOS
ÍONS MAJORITÁRIOS DETERMINADAS EM
ÁGUA DE CHUVA DE RIBEIRÃO PRETO
NOS ANOS DE 2013 A 2017

Faixa de concentração, média ponderada por volume anual, de safra (seco) e de entressafra (chuvoso), e a razão de safra e entressafra, para os ânions e cátions analisados para as amostras de água de chuva do ano de 2013 para cidade de Ribeirão Preto

Espécie	Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Média ponderada pelo volume $\pm$ desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (número de amostras)			
		Anual	Safra	Entressafra	Razão safra/entressafra
F^-	0,15 – 3,4	$0,5 \pm 0,05$ (n = 44)	$0,6 \pm 0,1$ (n = 31)	$0,4 \pm 0,05$ (n = 13)	1,5
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	0,35 – 13	$2,2 \pm 0,3$ (n = 47)	$2,7 \pm 0,4$ (n = 32)	$1,6 \pm 0,2$ (n = 15)	1,7
H_3CCOO^-	0,27 – 75	$13 \pm 1,4$ (n = 47)	$15 \pm 2,1$ (n = 32)	$10 \pm 1,7$ (n = 15)	1,5
HCOO^-	1,4 – 108*	$14 \pm 1,5$ (n = 46*)	$17 \pm 2,4$ (n = 31*)	$11 \pm 1,5$ (n = 15)	1,5
Cl^-	1,8 – 137*	$4,8 \pm 0,7$ (n = 46*)	$5,5 \pm 1,1$ (n = 31*)	$3,8 \pm 0,3$ (n = 15)	1,4
NO_2^-	0,23 – 0,62	$0,1 \pm 0,03$ (n = 19)	$0,1 \pm 0,04$ (n = 16)	$0,1 \pm 0,08$ (n = 3)	1,4
NO_3^-	4,5 – 86	$14 \pm 1,3$ (n = 47)	$16 \pm 2,0$ (n = 32)	$12 \pm 1,2$ (n = 15)	1,3
PO_4^{3-}	0,39 – 4,2	$0,4 \pm 0,1$ (n = 31)	$0,5 \pm 0,1$ (n = 24)	$0,3 \pm 0,1$ (n = 7)	1,7
SO_4^{2-}	0,71 – 34	$4,4 \pm 0,5$ (n = 47)	$4,7 \pm 0,7$ (n = 32)	$4,1 \pm 0,8$ (n = 15)	1,1
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,11 – 11	$0,7 \pm 0,1$ (n = 46)	$1,0 \pm 0,2$ (n = 32)	$0,4 \pm 0,05$ (n = 14)	2,5
Na^+	1,6 – 56	$9,0 \pm 1,7$ (n = 38)	$11 \pm 2,6$ (n = 25)	$5,9 \pm 2,2$ (n = 13)	1,9
NH_4^+	2,1 – 127	$20 \pm 1,7$ (n = 47)	$20 \pm 2,5$ (n = 32)	$19 \pm 2,9$ (n = 15)	1,1
K^+	0,31 – 36	$2,6 \pm 0,5$ (n = 47)	$3,5 \pm 0,7$ (n = 31)	$1,3 \pm 0,2$ (n = 15)	2,7
Ca^{2+}	0,03 – 109	$6,0 \pm 1,2$ (n = 46)	$7,4 \pm 2,0$ (n = 31)	$4,1 \pm 0,6$ (n = 15)	1,8
Mg^{2+}	0,042 – 32	$1,1 \pm 0,3$ (n = 46)	$1,5 \pm 0,5$ (n = 32)	$0,6 \pm 0,1$ (n = 14)	2,5

Fonte: Própria autora.

* As seguintes concentrações foram excluídas das médias para evitar causar tendência:

$\text{HCOO}^- = 108 \mu\text{mol L}^{-1}$ (chuva RP_14.13)

$\text{Cl}^- = 137 \mu\text{mol L}^{-1}$ (chuva RP_12.13)

Faixa de concentração, média ponderada por volume anual, de safra (seco) e de entressafra (chuvoso), e a razão de safra e entressafra, para os ânions e cátions analisados para as amostras de água de chuva do ano de 2014 para a cidade de Ribeirão Preto

Espécie	Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Média ponderada pelo volume $\pm$ desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (número de amostras)			Razão safra/entressafra
		Anual	Safra	Entressafra	
F^-	0,13 – 4,4	$0,7 \pm 0,1$ (n = 56)	$1,0 \pm 0,2$ (n = 18)	$0,6 \pm 0,1$ (n = 38)	1,7
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	0,47 – 18	$2,9 \pm 0,4$ (n = 58)	$4,0 \pm 0,9$ (n = 19)	$2,3 \pm 0,4$ (n = 39)	1,7
H_3CCOO^-	1,6 – 53	$12 \pm 1,4$ (n = 58)	$18 \pm 3,5$ (n = 19)	$9,1 \pm 1,3$ (n = 39)	2,0
HCOO^-	0,93 – 89	$18 \pm 2,5$ (n = 58)	$30 \pm 6,2$ (n = 19)	$12 \pm 2,3$ (n = 39)	2,5
Cl^-	1,6 – 667*	$4,8 \pm 0,6$ (n = 57*)	$8,0 \pm 1,8$ (n = 18*)	$3,1 \pm 0,3$ (n = 39)	2,6
NO_2^-	0,44 – 6,2*	$0,2 \pm 0,04$ (n = 26*)	$0,2 \pm 0,02$ (n = 7*)	$0,2 \pm 0,01$ (n = 19)	1,0
NO_3^-	3,0 – 94	$17 \pm 1,7$ (n = 58)	$26 \pm 5,0$ (n = 19)	$12 \pm 1,3$ (n = 39)	2,2
PO_4^{3-}	0,31 – 6,5	$0,8 \pm 0,2$ (n = 42)	$1,5 \pm 0,5$ (n = 14)	$0,4 \pm 0,1$ (n = 28)	3,8
SO_4^{2-}	0,61 – 39	$4,7 \pm 0,6$ (n = 58)	$8,9 \pm 1,8$ (n = 19)	$2,5 \pm 0,3$ (n = 39)	3,6
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,24 – 8,4	$1,2 \pm 0,2$ (n = 57)	$2,0 \pm 0,4$ (n = 19)	$0,8 \pm 0,1$ (n = 38)	2,5
Na^+	0,53 – 56*	$4,9 \pm 0,7$ (n = 52*)	$4,6 \pm 1,0$ (n = 18*)	$5,0 \pm 1,0$ (n = 34)	0,9
NH_4^+	3,7 – 112	$26 \pm 2,8$ (n = 58)	$41 \pm 8,4$ (n = 19)	$18 \pm 2,4$ (n = 39)	2,3
K^+	0,36 – 61	$5,6 \pm 1,2$ (n = 58)	$12 \pm 3,4$ (n = 19)	$2,0 \pm 0,4$ (n = 39)	6,0
Ca^{2+}	2,4 – 153	$14 \pm 1,5$ (n = 58)	$23 \pm 4,0$ (n = 19)	$9,3 \pm 1,0$ (n = 39)	2,5
Mg^{2+}	0,04 – 21	$2,4 \pm 0,4$ (n = 58)	$5,1 \pm 1,2$ (n = 19)	$0,9 \pm 0,2$ (n = 39)	5,7

Fonte: Própria autora.

* As seguintes concentrações foram excluídas das médias para evitar causar tendência:

$\text{Cl}^- = 667 \mu\text{mol L}^{-1}$ (chuva RP_29.14)

$\text{NO}_2^- = 6,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (chuva RP_29.14)

$\text{Na}^+ = 56 \mu\text{mol L}^{-1}$ (chuva RP_29.14)

Faixa de concentração, média ponderada por volume anual, de safra (seco) e de entressafra (chuvoso), e a razão de safra e entressafra, para os ânions e cátions analisados para as amostras de água de chuva do ano de 2015 para a cidade de Ribeirão Preto

Espécie	Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Média ponderada pelo volume $\pm$ desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (número de amostras)			
		Anual	Safra	Entressafra	Razão safra/entressafra
F^-	0,086 – 11	$0,5 \pm 0,1$ (n = 57)	$0,5 \pm 0,1$ (n = 31)	$0,4 \pm 0,1$ (n = 26)	1,2
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	0,17 – 31	$1,7 \pm 0,2$ (n = 56)	$2,1 \pm 0,5$ (n = 31)	$1,2 \pm 0,1$ (n = 25)	1,8
H_3CCOO^-	1,4 – 56	$9,5 \pm 0,8$ (n = 56)	$12 \pm 1,8$ (n = 31)	$7,0 \pm 0,7$ (n = 25)	1,7
HCOO^-	1,9 – 109	$15 \pm 1,4$ (n = 57)	$19 \pm 3,3$ (n = 31)	$10 \pm 1,0$ (n = 26)	1,9
Cl^-	0,60 – 34	$3,1 \pm 0,3$ (n = 57)	$3,7 \pm 0,5$ (n = 31)	$2,4 \pm 0,3$ (n = 26)	1,5
NO_2^-	1,3 – 1,7	$0,4 \pm 0,1$ (n = 22)	$0,8 \pm 0,1$ (n = 18)	$0,12 \pm 0,2$ (n = 4)	6,7
NO_3^-	1,9 – 171	$14 \pm 1,2$ (n = 57)	$17 \pm 2,6$ (n = 31)	$11 \pm 1,1$ (n = 26)	1,5
PO_4^{3-}	0,24 – 4,9	$0,3 \pm 0,04$ (n = 41)	$0,4 \pm 0,1$ (n = 22)	$0,3 \pm 0,04$ (n = 19)	1,3
SO_4^{2-}	0,24 – 72	$3,8 \pm 0,5$ (n = 57)	$5,0 \pm 0,9$ (n = 31)	$2,4 \pm 0,3$ (n = 26)	2,1
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,015 – 26	$0,5 \pm 0,2$ (n = 48)	$0,8 \pm 0,3$ (n = 28)	$0,3 \pm 0,05$ (n = 20)	2,7
Na^+	0,28 – 59	$2,7 \pm 1,0$ (n = 57)	$4,0 \pm 1,9$ (n = 31)	$1,2 \pm 0,2$ (n = 26)	3,3
NH_4^+	1,9 – 170	$24 \pm 2,0$ (n = 57)	$29 \pm 4,7$ (n = 31)	$19 \pm 2,2$ (n = 26)	1,5
K^+	0,17 – 63	$2,5 \pm 0,5$ (n = 57)	$3,2 \pm 0,9$ (n = 31)	$1,8 \pm 0,5$ (n = 26)	1,8
Ca^{2+}	0,67 – 199	$5,3 \pm 1,2$ (n = 57)	$7,1 \pm 2,2$ (n = 31)	$3,4 \pm 0,4$ (n = 26)	2,1
Mg^{2+}	0,14 – 55	$1,1 \pm 0,3$ (n = 56)	$1,5 \pm 0,6$ (n = 31)	$0,6 \pm 0,1$ (n = 25)	2,5

Fonte: Própria autora.

Faixa de concentração, média ponderada por volume anual, de safra (seco) e de entressafra (chuvoso), e a razão de safra e entressafra, para os ânions e cátions analisados para as amostras de água de chuva do ano de 2016 para a cidade de Ribeirão Preto

Espécie	Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Média ponderada pelo volume $\pm$ desvio padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (número de amostras)				Razão safra/entressafra
		Anual	Safra	Entressafra		
F^-	0,089 – 4,5	$0,4 \pm 0,01$ (n = 81)	$0,5 \pm 0,1$ (n = 41)	$0,2 \pm 0,02$ (n = 40)		2,5
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	0,034 – 11	$1,3 \pm 0,1$ (n = 78)	$1,9 \pm 0,3$ (n = 41)	$0,9 \pm 0,1$ (n = 37)		2,1
H_3CCOO^-	1,9 – 41	$9,2 \pm 0,3$ (n = 81)	$13 \pm 1,1$ (n = 41)	$6,3 \pm 0,4$ (n = 40)		2,1
HCOO^-	1,5 – 89	$14 \pm 0,6$ (n = 81)	$22 \pm 2,4$ (n = 41)	$8,7 \pm 0,6$ (n = 40)		2,5
Cl^-	1,1 – 24	$3,5 \pm 0,1$ (n = 81)	$4,4 \pm 0,5$ (n = 41)	$2,8 \pm 0,2$ (n = 40)		1,6
NO_2^-	1,3 – 2,3	$1,3 \pm 0,01$ (n = 80)	$1,3 \pm 0,02$ (n = 40)	$1,3 \pm 0,01$ (n = 40)		1,0
NO_3^-	2,1 – 114	$13 \pm 1,2$ (n = 81)	$19 \pm 2,3$ (n = 41)	$8,3 \pm 1,0$ (n = 40)		2,3
PO_4^{3-}	0,24 – 4,4	$0,4 \pm 0,01$ (n = 81)	$0,5 \pm 0,1$ (n = 41)	$0,3 \pm 0,01$ (n = 40)		1,7
SO_4^{2-}	0,97 – 37	$3,9 \pm 0,2$ (n = 81)	$5,8 \pm 0,7$ (n = 41)	$2,4 \pm 0,2$ (n = 40)		2,4
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,009 – 10	$0,4 \pm 0,03$ (n = 65)	$0,8 \pm 0,2$ (n = 38)	$0,1 \pm 0,03$ (n = 27)		8,0
Na^+	0,19 – 34	$2,4 \pm 0,2$ (n = 81)	$3,0 \pm 0,4$ (n = 41)	$1,8 \pm 0,3$ (n = 40)		1,7
NH_4^+	2,8 – 188	$29 \pm 1,1$ (n = 81)	$42 \pm 5,3$ (n = 41)	$19 \pm 1,6$ (n = 40)		2,2
K^+	0,36 – 47	$2,0 \pm 0,1$ (n = 81)	$3,2 \pm 0,7$ (n = 41)	$1,0 \pm 0,1$ (n = 40)		3,2
Ca^{2+}	0,29 – 100	$4,8 \pm 0,4$ (n = 80)	$7,2 \pm 1,7$ (n = 41)	$2,9 \pm 0,4$ (n = 39)		2,5
Mg^{2+}	0,078 – 31	$1,5 \pm 0,1$ (n = 81)	$2,4 \pm 0,5$ (n = 41)	$0,8 \pm 0,1$ (n = 40)		3,0

Fonte: Própria autora.

Faixa de concentração anual, de safra (seco) e de entressafra (chuvoso), para os ânions e cátions analisados neste trabalho para as amostras de água de chuva do ano de 2017 para a cidade de Ribeirão Preto

Espécie	Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (número de amostras)		
	Anual	Safra	Entressafra
F^-	0,070 – 1,6 (n = 36)	0,070 – 0,71 (n = 10)	0,096 – 1,6 (n = 26)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$	0,019 – 6,0 (n = 34)	0,40 – 4,0 (n = 9)	0,019 – 6,0 (n = 25)
H_3CCOO^-	0,67 – 18 (n = 36)	0,67 – 17 (n = 17)	1,0 – 18 (n = 26)
HCOO^-	1,3 – 43 (n = 36)	1,3 – 43 (n = 10)	2,3 – 34 (n = 26)
Cl^-	0,50 – 9,4 (n = 36)	1,1 – 7,2 (n = 10)	0,50 – 9,4 (n = 26)
NO_2^-	1,3 – 1,6 (n = 36)	1,3 – 1,6 (n = 10)	1,3 – 1,6 (n = 26)
NO_3^-	1,6 – 59 (n = 36)	1,6 – 35 (n = 10)	3,5 – 59 (n = 26)
PO_4^{3-}	0,24 – 0,87 (n = 30)	0,24 – 0,87 (n = 7)	0,29 – 0,72 (n = 23)
SO_4^{2-}	0,61 – 16 (n = 36)	0,77 – 16 (n = 10)	0,61 – 11 (n = 26)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,091 – 2,5 (n = 14)	0,28 – 1,7 (n = 3)	0,091 – 2,5 (n = 11)
Na^+	0,26 – 10 (n = 36)	0,66 – 7,8 (n = 10)	0,26 – 10 (n = 26)
NH_4^+	2,1 – 77 (n = 36)	2,1 – 74 (n = 10)	3,2 – 77 (n = 26)
K^+	0,15 – 45 (n = 36)	0,60 – 45 (n = 10)	0,15 – 7,1 (n = 26)
Ca^{2+}	0,088 – 24 (n = 36)	0,38 – 24 (n = 10)	0,088 – 24 (n = 26)
Mg^{2+}	0,042 – 21 (n = 35)	0,092 – 21 (n = 10)	0,042 – 5,2 (n = 25)

Fonte: Própria autora.

ANEXO – ARTIGO NO PRELO
(REVISTA ATMOSPHERIC ENVIRONMENT)

Photo-Fenton approach for the determination of organic nitrogen in rainwater

Cristina P. Crispim^a, Raquel F.P. Nogueira^b, J.P. Ometto^c, M. Lucia A.M. Campos^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil

^b Universidade Estadual Paulista (UNESP), Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, 14800-060 Araraquara, SP, Brazil

^c Earth System Science Centre, National Institute for Space Research, 12227-010, São José Dos Campos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Nitrogen biogeochemical cycle
TiO₂
Dissolved organic nitrogen
Advanced oxidation processes

ABSTRACT

The importance of taking the organic forms of nitrogen (ON) into account when estimating atmospheric nitrogen deposition has been known for a long time. However, there is still only a modest amount of data on organic nitrogen in rainwater worldwide, largely due to the difficulties and uncertainties imposed by the available analytical methods. This work offers a simple, low cost, and reliable method for the determination of ON in rainwater, based on the photo-Fenton process under UV irradiation. The recovery of ON was determined using individual solutions of urea, serine, glycine, and histidine, as well as a mixture of all these compounds plus arginine. Close to 100% organic nitrogen recoveries were obtained for solutions containing 50 µmol NL⁻¹, using addition of 50 µmol L⁻¹ Fe²⁺ and 2.0 mmol L⁻¹ H₂O₂, with adjustment of the pH to ~2.5 and irradiation for 90 min. The average reagent blank was <2.0 µmol NL⁻¹. The homemade reactor employed a 400 W high pressure mercury lamp, from which the external bulb had been manually removed. The reactor ventilation was controlled in order to maintain the temperature at ~85 °C. The precision of the method ranged from 1.3 to 5.7%, based on ON recovery. Rainwater collected on an event basis in Ribeirão Preto (São Paulo State, Brazil) presented ON concentrations from 4.1 to 34.3 µmol L⁻¹ (n = 18), corresponding to 13–45% of the total nitrogen, with an average contribution of 33%. Precision of ≤7.0% was obtained for the analysis of ON in rainwater.

1. Introduction

The global nitrogen cycle is being drastically modified by human activities, due to the increasing use of synthetic fertilizers, animal farming, combustion of fossil fuels, and biomass burning (Russell et al., 1998; Mace et al., 2003; Galloway et al., 2008). In recent years, it has become clear that it is important to measure soluble organic nitrogen (ON) in rainwater and atmospheric particulate matter, in order to improve estimates of nitrogen deposition into terrestrial and marine ecosystems. However, this species is still not routinely measured (Cornell, 2011).

Publications describing the methods available to determine ON in rainwater have revealed the importance of appropriate procedures for sample collection, treatment, storage, and analysis (Keene et al., 2002; Cape et al., 2011). There are three methods most widely used by the scientific community to determine ON in rainwater: chemical oxidation with persulfate, UV radiation, and high temperature catalytic oxidation (HTCO) (Cornell et al., 2003; Cape et al., 2011).

Briefly, the chemical oxidation method based on the addition of persulfate to the sample, requires adjustment to pH 8.5, followed by autoclaving at 121 °C for 30 min (Bronk et al., 2000). All the nitrogen species are oxidized to nitrate, hence minimizing the number of types of ions to be determined after sample treatment. However, blank values can be quite high and variable, while the presence of high concentrations of sulfate precludes determination of nitrate by ion chromatography, due to interference in the chromatographic separation (Cornell and Jickells, 1999; Mace and Duce, 2002).

The UV radiation method has the advantages of minimal sample manipulation, low blanks, and the possibility to determine all the inorganic nitrogen species (NH₄⁺, NO₃⁻, and NO₂⁻) by ion chromatography. The irradiation time can vary from 2 to 24 h, depending on the type of reactor, lamp power, and temperature used (Cornell and Jickells, 1999; Mace and Duce, 2002). Some studies have reported incomplete digestion of refractory compounds when using UV irradiation alone (Scudlark et al., 1998; Cornell et al., 2003). Nevertheless, Mace and Duce (2002) achieved around 100% recovery of organic nitrogen, using high purity amino acids or urea solutions (up to ~60 µmol NL⁻¹),

* Corresponding author.

Email address: lc campos@fclrp.usp.br (M. Lucia A.M. Campos)

Fig. 1. Ammonium concentrations in rainwater samples ($n = 13$), determined by ion chromatography (IC) and spectrophotometry (spec). The straight line represents the ideal curve, with slope of unity. The equation describes the best linear fit of the data points.

Fig. 2. Average nitrogen recoveries obtained for model organic molecule solutions at $50 \mu\text{mol NL}^{-1}$, after 2 h of irradiation under different conditions, using the commercial photoreactor (C; open symbols) and the homemade system (H; solid symbols). The solutions used were arginine (Δ), individual solutions containing $50 \mu\text{mol NL}^{-1}$ of U, Ser, Gly, and His ($\square$), and a mixed solution containing $10 \mu\text{mol NL}^{-1}$ each of U, Arg, Ser, Gly, and His ($\bullet$). The initial conditions were $2.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $0.2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, or $50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ and $2.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$.

Fig. 3. Nitrogen recovery, according to irradiation time, for the photo-Fenton processes ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) performed with the commercial photoreactor (open symbols) and the homemade system (solid symbols). The solutions employed were $50 \mu\text{mol NL}^{-1}$ urea ($\square$) and a mixed solution of U, Arg, Ser, Gly, and His with a final concentration of $50 \mu\text{mol NL}^{-1}$ ($\bullet$).

Table 1

Recovery of organic nitrogen from $50 \mu\text{mol NL}^{-1}$ solutions of urea and amino acids irradiated for 90 min using the homemade photoreactor, after addition of the Fenton solution ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, pH ~ 2.5).

Solution	ON recovery ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (RSD)
Urea	49.1 ± 1.7 (3.5%, $n = 9$)
Glycine	50.3 ± 2.9 (5.7%, $n = 5$)
Serine	52.7 ± 2.5 (4.8%, $n = 8$)
Histidine	51.0 ± 0.7 (1.3%, $n = 3$)
U + Ser + Gly + His + Arg	54.2 ± 2.0 (3.7%, $n = 6$)

Fig. 4. Relative recoveries of inorganic nitrogen species after irradiation of the model molecule solutions ($50 \mu\text{mol NL}^{-1}$) for 2 h, using the homemade reactor and either $0.2 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ or Fenton solution ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$).

Fig. 5. Concentrations of ammonium in filtered rainwater samples preserved at -22°C , as a function of storage time.

after 2 h of irradiation at 85°C using a Metrohm UV Digestor 705 system. The use of a combination of UV with either persulfate or hydrogen peroxide can improve organic nitrogen recovery (Bronk et al., 2000). However, in some cases, poor recovery and precision have been reported for organic nitrogen determinations using hydrogen peroxide (Scudlark et al., 1998; Bronk et al., 2000).

The HTOC method is based on the conversion of all nitrogen compounds to NO (nitric oxide), using an oxygen-rich atmosphere and high temperature, followed by chemiluminescence detection. According to Keene et al. (2002), the detection limit of the method can be as low as $2.0 \mu\text{mol NL}^{-1}$, with precision of 3–5%. Although it is reliable, the HTOC method is expensive, so wet chemical oxidation and UV oxidation methods are still being used (Cape et al., 2011).

Table 2

Nitrogen concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$) obtained for rainwater samples irradiated for 90 min using the homemade photoreactor, after addition of the Fenton solution ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, $2 \text{mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, pH ~ 2.5). The data for samples that were analyzed three or more times include the relative standard deviations. The arithmetic and volume weighted means (VWM) are provided.

Date of collection (day/month/year)	TN	IN	ON	% ON
08/09/2015	80.7	46.4	34.3 ± 1.69 (4.9%, n = 5)	43
02/11/2015	49.8	30.4	19.4 ± 0.92 (4.7%, n = 3)	39
25/01/2016	27.2	20.8	6.43 ± 0.22 (3.4%, n = 3)	24
19/01/2017	23.7	16.1	7.57 ± 0.53 (7.0%, n = 3)	32
10/01/2016	10.4	6.29	4.11	40
26/01/2016	31.5	26.9	4.60	15
27/01/2016	46.4	38.0	8.40	18
29/01/2016	35.0	28.9	6.10	17
11/02/2016	59.3	42.4	16.9	28
25/02/2016	29.0	22.3	6.70	23
03/03/2016	15.8	8.62	7.18	45
04/03/2016	24.9	16.4	8.50	34
08/03/2016	63.2	54.7	8.50	13
10/03/2016	48.9	33.0	15.9	33
13/03/2016	43.2	27.5	15.7	36
28/03/2016	52.2	43.9	8.30	16
20/08/2016	82.5	57.9	24.6	30
21/08/2016	46.0	27.9	18.1	39
Arithmetic mean $\pm$ sd	42.8 ± 20.3	30.5 ± 14.6	12.3 ± 8.06	29 ± 10
VWM $\pm$ sd	43.4 ± 5.15	29.1 ± 3.34	14.3 ± 1.76	33

Although several studies have suggested that there is no conclusive evidence favoring one method over the others (Cornell et al., 2003; Cape et al., 2011), it is clear that a simple and low cost method that can deliver ON results with good precision is highly desirable. Reports of negative values for ON in rainwater are not uncommon, given the uncertainties associated with the analysis of nitrogen species before and after sample treatment.

Advanced oxidation processes have been used since the 1990s to break down a wide variety of organic compounds present in many different matrices, based on formation of the highly oxidizing and non-selective hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$) ($E^0 = 2.8 \text{ V}$) (Wang and Xu, 2012). Heterogeneous photocatalysis, which is an advanced oxidation process that involves irradiation of semiconductors such as TiO_2 , has been used for the degradation of contaminants in both the aqueous and gas phases (Chong et al., 2010; Shayegan et al., 2018). When the semiconductor is irradiated with energy above its band gap (3.2 eV for TiO_2), electron/hole pairs are formed and act as reducing and oxidizing sites, respectively. The reduction of O_2 is associated with the oxidation of water molecules adsorbed on the semiconductor surface, generating hydroxyl radicals capable of oxidizing organic compounds. The main drawback of this process is that when the semiconductor is used in suspension, an additional process step is required for separation of the solid from the aqueous phase, which can be quite time consuming, due to the small particle size of the material.

The Fenton process is a homogeneous advanced oxidation process based on the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of ferrous ions in an acid medium, generating hydroxyl radicals (Pignatello et al., 2006) (Eq. (1)).

The reaction is very fast as long as Fe(II) is present. However, it slows down as Fe(III) accumulates in solution, due to the lower rate of reaction of Fe(III) with H_2O_2 ($k = 0.001\text{--}0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Under UV-Vis irradiation, in the so-called photo-Fenton process, Fe(III) is reduced to Fe(II) (Eq. (2)), which reacts further with hydrogen peroxide, hence continuing the Fenton reaction and enhancing the rate of the overall degradation. This process can be used for the degradation of a variety of organic contaminants present in aqueous media (Mirzaei et al., 2017; Wang et al., 2016).

Compared to heterogeneous photocatalysis, the photo-Fenton process has the advantage of using inexpensive and easily acquired reagents, and there is no need to separate the phases after the process. To the best of our knowledge, the photo-Fenton process has never been used for the purpose of breaking down organic nitrogen compounds in order to quantify ON in rainwater.

Although a few methods are available for the measurement of ON in rainwater, and the importance of its quantification is well established, this fraction is still not routinely considered in atmospheric nitrogen deposition estimates. The difficulties and uncertainties associated with the available methods can, at least in part, explain the limited data set for organic nitrogen deposition fluxes worldwide.

The aim of this work was to develop a simple, inexpensive, and reliable method for the determination of ON in rainwater, based on the photo-Fenton process under UV radiation. A homemade photoreactor was constructed (Campos et al., 2001), enabling costs to be minimized. This new method may encourage the scientific community to produce more data concerning ON deposition worldwide, hence improving regional and global estimates of nitrogen cycling.

2. Experimental part

2.1. Reagents

All solutions were prepared using ultrapure water obtained from a Milli-Q system (Millipore). The model molecules used were urea (U), arginine (Arg), serine (Ser), glycine (Gly), and histidine (His), all acquired from Sigma-Aldrich and with purities $\geq 98.0\%$. Titanium dioxide (P25, 70% anatase) was obtained from Degussa. All other reagents used were high purity and were purchased from JT Baker, Merck, and Sigma-Aldrich. Hydrogen peroxide (30% w/w; Merck) was standardized with potassium permanganate, which was previously standardized with oxalic acid.

2.2. Rainwater sampling and analysis

Rainwater was collected on an event basis on the University of São Paulo campus in Ribeirão Preto ($21^\circ 9' 41'' \text{ S}$, $47^\circ 51' 30'' \text{ W}$), using a wet-only automatic collector, as described by Coelho et al. (2011). Immediately after retrieval from the field, the samples were filtered through $0.2 \mu\text{m}$ polyethersulfone membranes and were then stored frozen (-22°C) until analysis.

Inorganic nitrogen species (NO_3^- , NO_2^- , and NH_4^+) were analyzed using suppressed ion chromatography with conductivity detection (Model 881 Compact IC pro; Metrohm, Brazil). The anion analysis employed a Metrosep A Supp 5 column (Metrohm) and an eluent composed of sodium carbonate (3.2 mmol L^{-1}) and sodium bicarbonate (1.1 mmol L^{-1}). A solution of sulfuric acid (100 mmol L^{-1}) was used as the regenerant for chemical suppression. The cation analysis was performed using a Metrosep C4 column ($150 \times 4.0\text{ mm}$, Metrohm) and an eluent composed of nitric acid (1.7 mmol L^{-1}) and dipicolinic acid (0.7 mmol L^{-1}). Ion chromatography standard solutions were used to construct the analytical curves. The limits of detection (LODs) were estimated visually by decreasing the concentration of each standard until the signal reached a value approximately 3 times higher than the noise (Ribeiro et al., 2008). The estimated LODs were $0.006\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ (NO_2^-), $0.010\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ (NO_3^-), and $0.023\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ (NH_4^+).

The ion chromatograph used in this work was a single channel model, so to avoid frequent changes of the column, ammonium was also determined using a spectrophotometric method based on detection of the indophenol blue complex at 640 nm (APHA, 2005). A limit of detection of $0.76\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ was calculated using three times the standard deviation of the blank value ($n = 16$) and the average slope of four analytical curves (Belter et al., 2014).

2.3. Organic nitrogen

Two types of reactors were used: a commercial system equipped with a 500 W medium pressure mercury lamp (909 UV Digester, Metrohm), and a homemade reactor based on the work of Campos et al. (2001). The latter was fitted with a commercial 400 W high pressure mercury lamp (Philips), from which the external bulb had been manually removed. A controlled-velocity fan on top of the homemade reactor was used to maintain the temperature at approximately 85°C . The internal carousel could hold up to 8 quartz tubes (each with maximum capacity of 42 mL), which were maintained under rotation throughout the irradiation procedure, in order to ensure the same light flux towards each tube. The quartz tubes were first washed using a soft brush and 2% detergent solution. After rinsing, they were placed in a 10% sulfuric acid bath for at least 2 h, in order to remove any iron or organic residues, followed by thorough rinsing with deionized water.

Titanium dioxide (0.2 g L^{-1}) was added to the quartz tubes containing the $50\text{ }\mu\text{mol NL}^{-1}$ standard solutions at natural pH (5.2–5.9). The catalyst was homogenized using vortex rotation (Vortex-Genie 2, Scientific Industries) at $\sim 1800\text{ rpm}$ during 30 s, after which the tubes were immediately placed in the reactor for the irradiation procedure. Before analysis, the solutions were filtered through $0.2\text{ }\mu\text{m}$ polyethersulfone membranes.

For the photo-Fenton approach, the model solutions or rainwater samples were introduced into the quartz tubes, followed by the addition of sufficient iron (II) sulfate (6.25 mmol L^{-1}) to achieve a final Fe^{2+} concentration of $50\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. The pH was then adjusted to between 2.5 and 3.0 by the addition of a 100 mmol L^{-1} solution of sulfuric acid. Finally, hydrogen peroxide was added, followed by rapid homogenization (vortex rotation for 30 s), before placing the tubes into the reactor. A fresh $0.25\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ solution was prepared for each set of experiments, with a sufficient amount being added to give a final concentration of 2.0 mmol L^{-1} in the tubes. The total volume of reagents added was ca. $220\text{ }\mu\text{L}$ for each 10.0 mL of sample.

The filtered rainwater samples were firstly analyzed to quantify the original concentrations of the inorganic nitrogen ions (IN). In order to determine organic nitrogen (ON), a new aliquot containing the Fenton solution ($50\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$, $2.0\text{ mmol L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$, pH 2.5) was irradiated during 90 min using the homemade reactor at $85 \pm 3^\circ\text{C}$. The ON concentrations were calculated by the difference between the sum of all inorganic nitrogen species determined after sample irradiation (total nitrogen, TN) and before treatment of the sample (IN): $\text{ON} = \text{TN} - \text{IN}$. Samples were analyzed typically in duplicates.

3. Results and discussion

3.1. Intercomparison of methods for ammonium determination

It has been suggested previously that the spectrophotometric method (using indophenol blue) may overestimate ammonium concentrations in rainwater, compared to the ion chromatography method (Cape et al., 2001). In this work, the two methods were compared using 13 rainwater samples with ammonium concentrations ranging from 5.1 to $44.2\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 1). The resulting linear correlation coefficient (r) was 0.996 , showing that there was excellent agreement between the techniques.

The accuracy of the analysis of ammonium and nitrate by ion chromatography was confirmed by the participation of our laboratory in the 57th laboratory intercomparison study organized by the Quality Assurance/Science Activity Centre - Americas (2018). Our results for both ammonium and nitrate were not statistically different from the target values provided by the reference laboratory, which ranged from 10.2 to $29.2\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ (NO_3^-) and from 15.1 to $35.1\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ (NH_4^+).

3.2. Photo-oxidation methods

Solutions containing $50\text{ }\mu\text{mol NL}^{-1}$ of each model molecule were submitted to different treatments for the conversion of organic nitrogen into inorganic forms. The recovery results for the four compounds (U, Ser, Gly, and His) were close to each other, and were therefore blended together in order to avoid overcrowding (Fig. 2). Arginine (Arg) was the most refractory amino acid tested, so the results were plotted separately. The irradiation of the standard solutions during 2 h at 85°C , with no chemical addition, led to poor recoveries using either the commercial or the homemade reactor. Other studies reported full nitrogen recovery for standard solutions of urea and amino acids, using a Metrohm UV Digester 705 equipped with a high pressure mercury lamp (500 W), with 2 h irradiation at 85°C (Mace and Duce, 2002; Cornell et al., 2001). The age of the UV lamp (unknown in this study) may affect the efficiency of the process, making it necessary to run frequent standard solutions together with the samples, in order to confirm complete breakdown of the organic nitrogen.

Addition of $2.0\text{ mmol L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ led to an improvement of nitrogen recovery, but no better than 79% (Fig. 2). Increasing the addition of H_2O_2 to 3.0 mmol L^{-1} was tested, but this concentration often resulted in ejection of the PTFE stoppers (which could not be screwed), due to the formation of high amounts of oxygen, even when using relatively mild temperatures (60°C). Some studies have used the addition of 40 or $100\text{ mmol L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ before irradiating the samples, but the results were no better than those obtained using UV irradiation alone or the persulfate method (Scudlark et al., 1998; Bronk et al., 2000).

The addition of $0.2\text{ g L}^{-1}\text{ TiO}_2$ to the model solutions led to better recoveries using the homemade reactor, compared to the commercial device (Fig. 2). Before starting the experiment, the catalyst was thoroughly mixed into the solution, but after a few minutes, the suspended powder would settle to the bottom of the tube. The tube used in the homemade system had a flat base and a larger diameter than the commercial tube, which seemed to provide better dispersion of the catalyst in the liquid phase, hence explaining the difference in nitrogen recovery between the two reactors. The addition of either 0.1 or $0.3\text{ g L}^{-1}\text{ TiO}_2$ to a $50\text{ }\mu\text{mol NL}^{-1}$ serine solution resulted in a decrease of the recovery efficiencies from an average of 104% (using $0.2\text{ g L}^{-1}\text{ TiO}_2$) to 35% and 75%, respectively. In the first case, the low value could be attributed to an insufficient concentration of the catalyst. In the second case, the large amount of catalyst could have prevented the absorption of light by the TiO_2 in the bulk solution. In a previous study, the photocatalytic decomposition of EDTA ($100\text{ }\mu\text{mol NL}^{-1}$) using either TiO_2 or TiO_2 doped with platinum (1 g L^{-1}), in combination with UV radiation during 90 min, resulted in a maximum nitrogen recovery of 89%

(Takeda and Fujiwara, 1996). It was found that there was poor photocatalytic activity of TiO_2 towards organic nitrogen in seawater, because the high salt content blocked the photoactive sites of the catalyst.

The photo-Fenton process ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, pH 2.5) resulted in approximately 100% recovery after 2 h irradiation, for all the individual and mixed standard solutions tested, with the exception of arginine (Fig. 2). The more recalcitrant nature of arginine, relative to other nitrogen-containing organic compounds, was observed previously during photo-Fenton degradation and was attributed to its aliphatic structure, which is less susceptible to hydroxyl radical attack, compared to aromatic structures (Maletzky and Bauer, 1998). In addition, the presence of three nitrogen atoms close to each other enhances the number of possible resonance forms, leading to greater stability of the arginine molecule, relative to the other molecules tested.

The advantage of this method, compared to heterogeneous photocatalysis using TiO_2 , is that in the photo-Fenton process, the reagents do not have to be removed from solution, hence facilitating the analysis. Furthermore, in the photo-Fenton process, the reagent blank was $1.80 \pm 0.47 \mu\text{mol NL}^{-1}$ ($n = 9$), compared to $6.8 \mu\text{mol NL}^{-1}$ ($n = 2$) when the TiO_2 method was used.

The recoveries obtained for the photo-Fenton process applied to the mixed solution containing $10 \mu\text{mol NL}^{-1}$ of each standard ($50 \mu\text{mol NL}^{-1}$ in total, including arginine) were $102 \pm 3\%$ for the commercial reactor and $107 \pm 7\%$ for the homemade system (Fig. 2). These results indicated that the homemade reactor used in this work provided a reliable means of quantitatively converting the ON to IN, and that at a low concentration ($10 \mu\text{mol NL}^{-1}$), a refractory compound such as arginine could be effectively degraded.

Fig. 3 shows the recoveries of total nitrogen obtained for the model molecule solutions with the addition of Fenton solution ($50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, $2.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, pH ~ 2.5), as a function of irradiation time. For both reactors, there was the complete breakdown of organic nitrogen in the mixed solution after 30 min irradiation. In the case of urea, 15 min irradiation using the commercial reactor resulted in $97 \pm 2\%$ ($n = 3$) recovery, while 75 min were required to achieve similar results using the homemade reactor ($98 \pm 4\%$; $n = 3$). The observed differences in the rates of nitrogen conversion, according to reactor, could be explained by the differences in lamp power and UV band intensity. Based on these results, an irradiation time of 90 min was selected for the determination of ON in standard solutions and rainwater samples using the homemade reactor and a Fenton solution containing $50 \mu\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ and $2.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, at pH ~ 2.5 . The nitrogen recoveries for the standard solutions tested ranged from 98 to 107%, with relative standard deviations from 1.3 to 5.7% (Table 1).

For the purpose of comparison, a mixed solution containing $100 \mu\text{mol NL}^{-1}$ was irradiated for 90 min using the homemade reactor and the Fenton solution described above. In this case, the nitrogen recovery was lower than 90%, but reached 93–96% when the concentrations of both the iron and peroxide solutions were doubled. Therefore, for organic nitrogen concentrations $> 50 \mu\text{mol NL}^{-1}$, the sample should be diluted in order to achieve total nitrogen recovery and avoid the need to increase the Fenton solution concentration, consequently minimizing the risk of sample loss following ejection of the tube stopper due to the formation of high quantities of oxygen. Mace and Duce (2002), also recommended dilution of samples containing nitrogen at concentrations exceeding $\sim 50 \mu\text{mol L}^{-1}$, in order to avoid possible losses due to the formation of gaseous nitrogen species. Increasing the irradiation time could be an option, but the procedure would have to be reviewed for each individual case, according to the organic nitrogen content.

Investigation of the inorganic species generated from organic nitrogen was performed using either the addition of TiO_2 or the photo-Fenton process, with 2 h of irradiation. In the presence of the semiconductor, most of the ON was converted to nitrate, with values ranging from 71% (Arg) to 93% (Gly), while ammonium concentrations were less than 16% and nitrite was below the limit of detection

(LOD = $0.006 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Fig. 4). The molar ratio between NH_4^+ and NO_3^- has previously been used to evaluate photocatalytic degradation pathways of N-containing compounds and was shown to be dependent on variables such as the molecular structure, initial concentration, and solution pH (Sun and Pignatello, 1995; Jing et al., 2011).

When the photo-Fenton process was used, the conversion to different inorganic species (including nitrite) was more variable, depending on the type of molecule (Fig. 4). The amino acids were mostly converted to ammonium, with the exception of arginine, which presented a low recovery (72%) and formation of similar amounts of ammonium and nitrate. In the case of urea, 71% of the ON was converted to nitrate. Results of this type were expected using the photo-Fenton approach, because highly variable molar ratios of NH_4^+ and NO_3^- have been reported previously for different N-containing organic compounds (Maletzky and Bauer, 1998).

In order to test whether nitrate might be generated from ammonium oxidation, a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ solution of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was irradiated for 2 h using both methods. In the presence of $0.2 \text{ g L}^{-1} \text{TiO}_2$, under near-neutral conditions (pH 6), there was 75% oxidation to nitrate, similar to the values reported previously by Takeda and Fujiwara (1996). However, under photo-Fenton conditions, virtually no ammonium oxidation was observed. This could be explained by the fact that the photo-Fenton process was conducted in an acidic medium (pH ~ 2.5), making it difficult to achieve hydrogen abstraction from the ammonium ion by hydroxyl radicals (Neta et al., 1978).

3.3. Rainwater samples

Sample preservation is one of the main issues concerning the accuracy of quantification of organic nitrogen in rainwater. Cape et al. (2001) observed that storage of filtered (using glass fiber filters) rainwater samples at -12°C resulted in more consistent total nitrogen values (variability $\sim 5\%$), compared to storage at 4°C . Keene et al. (2002) found that unfiltered rainwater stored at -20°C or below presented no significant changes in the concentrations of nitrogen species during up to 41 days. Using a similar storage procedure, Kieber et al. (2005) observed losses of ammonium after 7–10 months.

In this work, 14 rainwater samples were freshly collected, filtered (using $0.2 \mu\text{m}$ pore size membranes), and analyzed for ammonium, resulting in concentrations ranging from 5.1 to $44.2 \mu\text{mol L}^{-1}$. Aliquots of 5 mL (used for single runs) or 10–20 mL (which were thawed and re-frozen up to 8 times) were stored at -22°C in sterilized polypropylene flasks for up to 390 days. The differences between the initial concentrations and those obtained on the last day of frozen storage varied from 0.4 to 8.1%, with an average difference of $3.5 \pm 2.4\%$ ($n = 14$) (Fig. 5).

The average values and standard deviations shown in Table 2 were calculated based on replicate analyses of rainwater samples stored at -22°C for between 9 and 25 months. The good precision obtained showed that all the forms of nitrogen were conserved during these periods of time. The concentrations of ON measured in the rainwater samples ranged from 4.11 to $34.3 \mu\text{mol L}^{-1}$, corresponding to 13–45% of the total nitrogen. Cornell and Jickells (1999) reported that the higher the IN concentration, relative to ON, the poorer was the precision observed for ON analysis. The rainwater samples that were analyzed three or more times (on different days) presented ON concentrations equivalent to 24–43% of the TN concentration, with relative standard deviations $\leq 7.0\%$. This was better than the precision of $> 10\%$ predicted by the mathematical function proposed by Cornell and Jickells (1999) for ON concentrations equivalent to $< 40\%$ of TN.

4. Conclusions

The nature of the organic nitrogen in rainwater remains largely unknown. However, recalcitrant molecules are expected to be present in this type of matrix, requiring methods that provide strongly oxidizing

conditions, rather than UV irradiation alone, in order to ensure total conversion of organic nitrogen into inorganic forms. For nearly three decades, advanced oxidation processes have been used to break down a variety of organic molecules present in diverse matrices, but have not previously been applied to rainwater, in which organic nitrogen concentrations are expected to be low.

The findings of this work showed that the formation of non-selective hydroxyl radicals in the photo-Fenton process resulted in good recoveries for organic nitrogen present as urea and amino acids, which are species that are likely to be present in natural rainwater (Cornell, 2014). Heterogeneous photocatalysis using TiO_2 could also successfully convert ON into inorganic forms, although the requirement to keep the powder dispersed in the solution during irradiation, together with the need for filtration, would make the process more expensive and time consuming. An additional consideration is that low reagent blanks, such as those provided by the Fenton method, are essential in order to minimize errors that could lead to negative values for organic nitrogen in rainwater samples. This type of error did not occur for any of the rainwater samples analyzed here using the Fenton method, including samples with ON concentrations as low as $4.1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Previous work performed by our research group using rainwater from the same sampling site estimated nitrogen wet deposition of $6.1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, considering only the inorganic nitrogen species (Coelho et al., 2011). With organic nitrogen now being included, this flux increased to $8.1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$. This large difference highlights the need to consider the organic fraction when estimating atmospheric nitrogen deposition fluxes and providing inputs to global computational models. The simple and robust method described here for the determination of ON in rainwater should enable the establishment of a broader database for total nitrogen in rainwater, hence improving our understanding of the biogeochemical nitrogen cycle.

Acknowledgments

Authors are grateful for the financial support for this work provided by FAPESP (research project number 2013/12789-8), the Inter-American Institute for Global Change (CRN3005), and CAPES (scholarship awarded to C.P.Crispim). They are also grateful to Marcelo Gigliotti from Metrohm Brazil, for lending the 909 UV Digester during the development of this work.

References

- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twenty-first ed. American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation <https://doi.org/10.2105/AJPH.51.6.940-a>.
- Belter, M., Sajnog, A., Barakiewicz, D., 2014. Over a century of detection and quantification capabilities in analytical chemistry - historical overview and trends. *Talanta* 129, 606–616 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.018>.
- Bronk, D.A., Lomas, M.W., Glibert, P.M., Schukert, K.J., Sanderson, M.P., 2000. Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods. *Mar. Chem.* 69, 163–178 [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00103-6).
- Campos, M.L.A.M., Mello, L.C., Zanette, D.R., Sierra, M. de S., 2001. Construction and optimization of a low cost reactor for the photodegradation of organic matter from natural waters and its application for the study of copper speciation by voltammetry. *Quim. Nova* 24, 257–261.
- Cape, J.N., Cornell, S.E., Jickells, T.D., Nemitz, E., 2011. Organic nitrogen in the atmosphere - where does it come from? A review of sources and methods. *Atmos. Res.* 102, 30–48 <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.07.009>.
- Cape, J.N., Kirika, A., Rowland, A.P., Wilson, D.R., Jickells, T.D., Cornell, S., 2001. Organic nitrogen in precipitation: real problem or sampling artefact? *Sci. World J.* 1, 230–237 <https://doi.org/10.1100/tsw.2001.278>.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* 44, 2997–3027 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- Coelho, C.H., Allen, A.G., Fornaro, A., Orlando, E.A., Grigoletto, T.L.B., Campos, M.L.A.M., 2011. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmos. Environ.* 45, 5260–5265 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.063>.
- Cornell, S., Mace, K., Coeppicus, S., Duce, R., Huebert, B., Jickells, T., Zhuang, L.-Z., 2001. Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol. *J. Geophys. Res.* 106, 7973–7983 <https://doi.org/10.1029/2000JD900655>.
- Cornell, S.E., 2014. Assessment and characterisation of the organic component of atmospheric nitrogen deposition. In: Sutton, M.A., Mason, K.E., Sheppard, L.J., Sverdrup, H., Haeuber, R., Hicks, W.K. (Eds.), *Nitrogen Deposition Critical Loads and Biodiversity*. Springer, New York London, pp. 107–116 <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7939-6>.
- Cornell, S.E., 2011. Atmospheric nitrogen deposition: revisiting the question of the importance of the organic component. *Environ. Pollut.* 159, 2214–2222 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.014>.
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., 1999. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods. *Atmos. Environ.* 33, 833–840 [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00139-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00139-3).
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Cape, J.N., Rowland, A.P., Duce, R.A., 2003. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmos. Environ.* 37, 2173–2191 [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00133-X).
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erismann, J.W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J.R., Martinelli, L.A., Seitzinger, S.P., Sutton, M.A., 2008. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science* (80- 320), 889–892 <https://doi.org/10.1126/science.1136674>.
- Jing, J., Liu, M., Colvin, V.L., Li, W., Yu, W.W., 2011. Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO_2 . *J. Mol. Catal. A Chem.* 351, 17–28 <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.002>.
- Keene, W.C., Montag, J. a., Maben, J.R., Southwell, M., Leonard, J., Church, T.M., Moody, J.L., Galloway, J.N., 2002. Organic nitrogen in precipitation over eastern north America. *Atmos. Environ.* 36, 4529–4540 [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00403-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00403-X).
- Kieber, R.J., Long, M.S., Willey, J.D., 2005. Factors influencing nitrogen speciation in coastal rainwater. *J. Atmos. Chem.* 52, 81–99 <https://doi.org/10.1007/s10874-005-8354-6>.
- Mace, K.A., Artaxo, P., Duce, R.A., 2003. Water-soluble organic nitrogen in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons. *J. Geophys. Res.* 108, 4512–4522 <https://doi.org/10.1029/2003JD003557>.
- Mace, K.A., Duce, R.A., 2002. On the use of UV photo-oxidation for the determination of total nitrogen in rainwater and water-extracted atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.* 36, 5937–5946 [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00802-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00802-6).
- Maletzky, P., Bauer, R., 1998. The photo-Fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere* 37, 899–909.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., Yerushalmi, L., 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - a review. *Chemosphere* 174, 665–688 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>.
- Neta, P., Maruthamuthu, P., Carton, P.M., Fessenden, R.W., 1978. Formation and reactivity of the amino radical. *J. Phys. Chem.* 82, 1875–1878 <https://doi.org/10.1021/j100506a004>.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1–84 <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- Quality Assurance/Science Activity Centre-Americas [WWW Document], 2018. URL <http://www.qasac-americas.org/lis/summary/57> (accessed 4 February 2018).
- Ribeiro, F.A. de L., Ferreira, M.M.C., Morano, S.C., da Silva, L.R., Schneider, R.P., 2008. Validation spreadsheet: a new tool for estimating the analytical figures of merit for the validation of univariate methods. *Quim. Nova* 31, 164–171.
- Russell, K.M., Galloway, J.N., Macko, S. a, Moody, J.L., Scudlark, J.R., 1998. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region. *Atmos. Environ.* [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00044-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00044-2).
- Scudlark, J.R., Russell, K.M., Galloway, J.N., Church, T.M., Keene, W.C., 1998. Organic nitrogen in precipitation at the Mid-Atlantic U. S. Coast - methods evaluation and preliminary measurements. *Atmos. Environ.* 32, 1719–1728.
- Shayegan, Z., Lee, C.-S., Haghighat, F., 2018. TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase - a review. *Chem. Eng. J.* 334, 2408–2439 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>.
- Sun, Y., Pignatello, J.J., 1995. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the TiO_2 photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2065–2072 <https://doi.org/10.1021/es00008a028>.
- Takeda, K., Fujiwara, K., 1996. Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural water using titanium dioxide and platinumized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation. *Water Res.* 30, 323–330.
- Wang, J.L., Xu, L.J., 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42, 251–325 <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., 2016. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 762–787 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>.