



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 138

**O INTEMPERISMO TROPICAL COMO AGENTE DE
DEGRADAÇÃO DE CADEIAS DE ISOLADORES DE ALTA
TENSÃO EM SUBESTAÇÕES NA AMAZÔNIA ORIENTAL:
ESTUDO DE CASO EM BARCARENA-PA E SÃO LUÍS-MA**

Tese apresentada por:

DARILENA MONTEIRO PORFIRIO

Orientador: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA)

**BELÉM
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M772i Monteiro Porfírio, Darilena
O INTEMPERISMO TROPICAL COMO AGENTE DE DEGRADAÇÃO DE CADEIAS DE
ISOLADORES DE ALTA TENSÃO EM SUBESTAÇÕES NA AMAZÔNIA ORIENTAL: ESTUDO DE
CASO EM BARCARENA-PA E SÃO LUÍS-MA / Darilena Monteiro Porfírio. — 2018
xx, 242 f. : il. color
- Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), Instituto de
Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa
1. Água de chuva. 2. Material particulado atmosférico . 3. Taxa de deposição. 4. Coletor direcional de
depósito de poeiras (CDDP). I. Lima da Costa, Marcondes , *orient.* II. Título

CDD 551.352098115



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**O INTEMPERISMO TROPICAL COMO AGENTE DE
DEGRADAÇÃO DE CADEIAS DE ISOLADORES DE ALTA
TENSÃO EM SUBESTAÇÕES NA AMAZÔNIA ORIENTAL:
ESTUDO DE CASO EM BARCARENA-PA E SÃO LUÍS-MA**

TESE APRESENTADA POR

DARILENA MONTEIRO PORFÍRIO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
Concentração em GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: 13 / 11 / 2018

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa
(Orientador-UFGPA)

Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho
(Membro-UFGPA)

Prof. Dr. Jean Michel Lafon
(Membro-UFGPA)

Prof. Dr. Kleber Franke Portella
(Membro-LACTEC)

Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa
(Membro-UFGPA)

Aos meus pais Claudio e Joana D'arc pelo amor, exemplo e incentivo constantes.

Às minhas irmãs Lucilena, Claudilena e Milena.

À alegria das sobrinhas Júlia, Laura e Suzanna e do sobrinho Fernando.

A todos os amigos e amigas que nessa caminhada tornaram as dificuldades mais leves e os dias mais serenos.

Aos meus amores e motivos de existir Rogilson, Danillo e Diogo.

À toda minha família pelo amor, compreensão e paciência
por tantas horas de ausência.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcondes Lima da Costa pela oportunidade, orientação e amizade;

Ao Centro de Tecnologia da Eletronorte ELETROBRÁS e ao gerente eng. Ricardo Cunha Bezerra que apoiou a realização deste trabalho;

Aos colaboradores do OCT Maurício Lima, Leide Carmem Lima, Kleber Dib Taxi, Fernando Azevedo, Marlon Vilhena, Leonardo Lopes, Regina Amaral, Rui Monteiro, Edmilson Santos, às bolsistas Laís Maciel e Rita de Kássia Nascimento pelo apoio, dedicação, pela amizade e carinho em nosso convívio;

A todos os colegas do GMGA-UFPA pela receptividade e convivência;

A todos os funcionários, técnicos e professores do PPGG-UFPA que se ajudam, colaboram e se esforçam para que as atividades acadêmicas e as pesquisas não parem. E em especial à Sra. Cleida Freitas sempre solícita, atenta e dedicada;

Aos professores Marcondes, Jean Michel, Claudio Lamarão, José Augusto e Rômulo Angélica com quem tive o prazer de conviver durante as disciplinas do PPGG-UFPA.

Aos professores Dr. Rômulo Simões Angélica e Dra. Simone Paz responsáveis pelo Laboratório de Difração de Raio-X do PPGG-UFPA pelo auxílio na confecção das pastilhas prensadas;

Ao químico André Luiz V. do Carmo assistente de pesquisa do SENAI-PA pelo apoio, sempre que solicitado;

Ao Dr. Marcelo de Oliveira Lima e à química Lorena Mendes pelo auxílio e troca de informação constante nesse período de trabalho tão intenso;

Aos pesquisadores do LACTEC Kelly Brambilla, Diego Buriti, Kleber Portella, César Hubsch e Guilherme da Silva pela parceria institucional, pelo grande auxílio nas campanhas de coleta e reuniões de projeto;

À eng^a. química e pesquisadora do CQMA-IPEN-USP Lucilena Rebêlo Monteiro pelas mais diversas formas de colaboração possíveis no desenvolvimento deste trabalho. E pela compreensão, carinho e dedicação que apenas uma irmã gêmea pode alcançar;

À ANEEL pelo financiamento do P&D “Desenvolvimento de Tecnologia para Avaliação de Desempenho de Isoladores e Áreas de Alta Agressividade Ambiental” Contrato 4500078262, sem o qual esse trabalho não seria possível;

À PROPESP pelo financeiro que possibilitou a revisão das publicações para submissão.

*“Nada estará perdido enquanto estivermos em busca.
Mesmo que já tenha feito uma longa caminhada,
sempre haverá mais um caminho a percorrer.”*

Santo Agostinho

RESUMO

A deposição de particulados atmosféricos de Belém-PA, de Barcarena-PA e de São Luís-MA e a caracterização geoquímica das espécies presentes, pode auxiliar no entendimento do efeito do intemperismo tropical e como este atua na degradação de cadeias de isoladores de alta tensão em subestações elétricas na Amazônia. Na amostragem adotada, foi importante avaliar a sazonalidade (período seco e chuvoso) realizada por 24 coletas com periodicidade mensal entre janeiro-2012 e fevereiro-2016, para a coleta foi utilizado a norma ABNT NBR IEC 60815-1 (2015), o coletor direcional de depósito de poeiras (CDDP's), as velas úmidas de cloreto (ABNT NBR 6211) e de óxido de chumbo (ABNT NBR 6921) na determinação das taxas de cloreto e sulfatação respectivamente. A caracterização das amostras de material solúvel foi feita por cromatografia iônica (CI); a análise elementar da fração insolúvel foi feita por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido por Laser (LIBS) e a morfologia foi identificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à fonte de raios-X (EDS). Na água de chuva de Barcarena-PA a ordem de ocorrência dos íons foi: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{NH}_4^+ \text{-N} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- \text{-N}$. Havendo uma contribuição marinha de Na^+ e Cl^- e antrópica de SO_4^{2-} , F^- e $\text{NO}_3^- \text{-N}$. E as taxas de deposição de poeiras (Tipo A) média anual de São Luís-MA (7 a $11 \text{mg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) são similares as de Barcarena-PA (7 a $14 \text{mg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$). Contudo, a classificação do grau de severidade de poluição local, de acordo com a ABNT NBR IEC 60815-1 (2015), é alta para Barcarena-PA e média para São Luís-MA em razão da deposição condutiva (Tipo B). As razões de deposição $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$, a presença de F^- , SO_4^{2-} e $\text{NO}_3^- \text{-N}$ demonstraram maior impacto antrópico na subestação de Barcarena-PA que na de São Luís-MA. Isto posto, há indícios que as condições de corrosividade atmosférica nas regiões de estudo e os efeitos de degradação nos isoladores elétricos seguirão esta lógica, da intensidade e do risco de falhas, relacionando à contribuição antrópica industrial mais intensa na SEVC. Uma vez que as fontes de sal marinho, antrópica e crustal aumentam o potencial risco aos componentes elétricos nas linhas de transmissão.

Palavras-chave: Água de chuva. Material particulado atmosférico. Taxa de deposição.

Coletor direcional de depósito de poeiras (CDDP).

ABSTRACT

The deposition of atmospheric particulates of the Belém-PA region, Barcarena-PA and São Luís-MA and the species geochemical characterization of the can help in understanding the effect of tropical weathering and how it acts in the degradation of chains of high voltage insulators in electrical substations in the Amazon. In the sampling, it was important to evaluate the seasonality (dry and rainy period) performed by 24 monthly surveys between January-2012 and February-2016, using the directional dust deposit gauge - DDDG ABNT NBR IEC 60815-1 (2015) and the wet candles of chloride (ABNT NBR 6211) and the lead oxide (ABNT NBR 6921) were used to determine chloride and sulfate rates, respectively. To characterize the samples of soluble material was made by ion chromatography (IC); the elemental analysis of the insoluble fraction was done by Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and the morphology was identified by scanning electron microscopy (SEM) and the X-ray source (EDS). In the Barcarena-PA rainwater the order of occurrence of the ions was $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{NH}_4^+ \text{-N} > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^- \text{-N}$. There is a marine contribution of Na^+ and Cl^- and anthropic of SO_4^{2-} , F^- and $\text{NO}_3^- \text{-N}$. The annual mean dust deposition rates of São Luís-MA (7 to 11 $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) are similar to those of Barcarena-PA (7 to 14 $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$). However, the classification of local pollution severity according to ABNT NBR IEC 60815-1 (2015) is high for Barcarena-PA and medium for São Luís-MA due to conductive deposition (Type B). The deposition rates $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$, the presence of F^- , SO_4^{2-} and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ showed greater anthropic impact in the Barcarena-PA substation than in the São Luís-MA substation. Thus, there are indications that the atmospheric corrosively conditions in the study regions and the effects of degradation on the electrical insulators will follow this logic, the intensity and the risk of failure, relating to the more intense industrial anthropic contribution in the SEVC. Since marine, anthropogenic and crustal salt sources increase the potential risk to electrical components in transmission lines.

Keywords: Rainwater. Airborne. Deposition rate. Directional dust deposit gauge (DDDG).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: As áreas de estudo e as cidades de Belém-PA, Barcarena-PA e São Luís-MA.	17
Figura 2: Subestação de Miramar em Belém-PA.	18
Figura 3: Subestação de Vila do Conde em Barcarena-PA.	19
Figura 4: Subestação de Pedrinhas II em São Luís-MA.	20
Figura 5: Arredores da subestação de Vila do Conde (SEVC), atividades industriais e ocupação da área.	23
Figura 6: Arredores da subestação Pedrinhas II (SESL II), atividades industriais e ocupação da área.	24
Figura 7: Condições climáticas que caracterizam o clima tropical em.....	26
Figura 8: Condições climáticas que caracterizam o clima tropical em Barcarena-PA	27
Figura 9: Condições climáticas que caracterizam o clima tropical em.....	28
Figura 10: Material de coleta e instalação do coletor manual de água de chuva.....	30
Figura 11: Método de coleta de DDES e DDNS na superfície dos isoladores de disco padrão.	31
Figura 12: Coleta de DDSE e DDNS na subestação SEVC, Barcarena-PA.....	32
Figura 13: Coletor de depósito direcional de poeira.....	33
Figura 14: Demonstração dos passos de coleta de CDDP.....	34
Figura 15: P1(a) e P2 (b) da SEVC em Barcarena-PA.....	35
Figura 16: Esquema de montagem do cromatógrafo de íons simultâneos ICS-5000.....	37
Figura 17: Elaboração dos gráficos temporais e direcionais a partir das medidas de massa e condutividade elétrica e deposição iônica dos particulados atmosféricos obtidos nos CDDP's.	41
Figura 18: Sobreposição das informações temporal e direcional	42
Figura 19: Esquema da montagem da vela úmida para determinação de cloreto de acordo com a ABNT NBR 6211.....	43
Figura 20: Metodologia de teor de cloretos.....	44
Figura 21:Esquema do coletor e suporte para a vela de PbO ₂	45
Figura 22: Metodologia de teor de sulfatos.	46
Figura 23: Foto do Laboratório LABMEV e do MEV-EDS em detalhe.....	48
Figura 24: Foto do MEV-EDX do LAMIGA em detalhe.....	48
Figura 25: Geração do espectro de emissão a partir do pulso do LASER.....	50
Figura 26: Equipamentos de ensaio ICP-MS e LIBS do LAMIGA.	51
Figura 27: Divisão esquemática dos experimentos realizados.	52

Figura 28: Curvas analíticas de cátions e ânions e os cromatogramas típicos dos padrões.	224
Figura 29: Cromatogramas típicos das amostras de água de chuva e os padrões multicomponentes para determinação de cátions e ânions	225
Figura 30: Representação da obtenção das regiões de espectro óptico e de massas obtidos pelo acoplamento do LIBS com o ICP-MS.	231
Figura 31: Seleção das regiões de integração de sinal R1, R2 e R3 do ICP-MS.....	232
Figura 32: Espectro dos MRC obtidos pelo LIBS no comprimento de onda 390 nm.	233
Figura 33: Curvas analíticas obtidas na calibração cruzada entre as medições dos MRC realizados no LIBS / ICP-MS para o elemento Fe.....	234
Figura 34: Curvas analíticas obtidas para as medições dos MRC realizadas apenas no ICP-MS para os elementos Ni, Cd, Ba e Pb nos respectivos isótopos.	235
Figura 35: Material de Referência Certificado ERM- CZ120.	236
Figura 36: Material de Referência Certificado BCR – 176R.....	237
Figura 37: Material de Referência Certificado QCI- 715	237
Figura 38: MRC's NIST 2586 (Elementos traços em solo contendo Pb de tintas)e NIST 8704 (Sedimento do Rio Buffalo).....	238
Figura 39: MRC's Hiss-1 (Sedimento marinho).....	239
Figura 40: MRC's NCS DC73347 (Cabelo Humano).....	240
Figura 41: MRC's CRM –Agro E2001a (Suplemento mineral).....	240
Figura 42: MRC's CRM Agro E2002a (Latossolo amarelo).....	241
Figura 43: MRC's CRM Agro E2003a (Fosfato de Rocha).	242

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos disponíveis (1989- 2015) sobre efeitos de condições ambientais, climáticas ea degradação de isoladores elétricos.....	5
Tabela 2: Tipos de poluição em função dos distintos ambientes segundo a especificação técnica ABNT NBR IEC 60815-1 (2015).....	11
Tabela 3: Identificação e localização dos CDDP's.....	21
Tabela 4: Métodos analíticos utilizados para determinação dos parâmetros físico-químicos, (massa, pH, condutividade) íons na fração aquosa e caracterização da fração insolúvel dos particulados coletados por CDDP's.....	36
Tabela 5: Condições de análise por cromatografia iônica.....	38
Tabela 6: A relação entre a classe da severidade da poluição local (SPL) e o índice de poluição.....	221
Tabela 7: Fatores de correção da Classe de severidade local da poluição em função dos níveis de DNS medidos com o CDDP.....	221
Tabela 8: Estudo de estabilidade dos padrões analíticos para o ensaio de Cromatografia Iônica.....	222
Tabela 9: Valores dos limites de detecção obtidos por cromatografia de íons.....	223
Tabela 10: Parâmetro de avaliação das curvas analíticas utilizadas.....	227

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AF	Anthropic Factor
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais American Society for Testing and Materials
CDDP	Coletor do Depósito Direcional de Poeira ou <i>Directional Dust Deposit Gauge</i>
CE	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
CF	Crustal Factor
CQCS	Composição Química Média da Crosta Continental Superior <i>Chemical Composition of the Upper Continental Crust</i>
CNAC-IS	China National Analysis Center for Iron and Steel.
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DDSE	Densidade de Depósito de Sal Equivalente
DDSN	Densidade de Depósitos Não Solúveis
ECA	Estação de Corrosividade Ambiental
EDS	Energia dispersiva
EDX	Fluorescência de raios-x
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Agropecuária
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	Agencia de Proteção Ambiental Norte-americana Environmental Protection Agency
ERE	Elétrons retroespalhados
ES	Elétrons Secundários
FEC	Fator de Enriquecimento Crustal
GAW	Global Atmosphere Watch
ICP-MS	Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado
IEC	International Electrotechnical Commission
INMET	INMET - Instituto Nacional de Meteorologia
IP	Índice de Poluição
ISP	Índice de Severidade de Poluição
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements.

JRC	Joint Research Center
LABMEV	Laboratório de Microscopia Eletrônica do IG-UFPA
LAMIGA	Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada
LIBS	Espectrometria de Emissão por plasma induzido por Laser
LT	Linhas de Transmissão
MPA	Material Particulado Atmosférico
MUGEO	Museu de Geociências
NBR	Norma Brasileira aprovada pela ABNT
NIST	National Institute of Standard and Technology
NF	Neutralization Factor
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NRCC	National Council Research Canada.
OLTPL	Centro Tecnológico da Eletronorte Eletrobrás
PEC	Partículas Esferoidais Carbonáceas
pH	Potencial hidrogeniônico
SAG-PC	Scientific Advisory Group – Precipitation chemistry
SEMIR	Subestação Miramar em Belém-PA
SEVC	Subestação de Vila do Conde em Barcarena-PA
SESL II	Subestação Pedrinhas em São Luís-MA
SPC	Spherical Particles carbonaceous
SSF	Sea Salt Factor
SMEWW	Métodos Padrão de Ensaio de Água e Efluentes Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
TFH TAP	Task Force Hemispheric Transport of Air Pollution
VWM	Média ponderada pelo volume - volume weighted mean
WMO	World Meteorological Organization
ZCIT	Zona de convergência intertropical

LISTA DE SÍMBOLOS

cm	Centímetro
° , ' , ''	Coordenada (grau, minuto e segundo)
° C	Grau Celsius
g	Gramma
J	Joule
h	Hora
mg	Miligramma
mg cm ⁻²	Deposição superficial(miligramas por centímetro quadrado)
mg m ⁻² dia ⁻¹	Taxa de deposição de partículas diária
mg m ⁻² ano ⁻¹	Taxa de deposição de partículas anual
g m ⁻³	Densidade volumétrica (grama por metro cúbico)
mol L ⁻¹	Concentração molar
µeq L	Concentração (microequivalente por litro)
µA	Microampére
µg	Microgramma
µS	Microsiemens
µs	Microsegundo
µm	Micrômetro
ton	Tonelada

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
SUMÁRIO	xiv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 INFLUÊNCIA DOS DEPÓSITOS ATMOSFÉRICOS NOS SISTEMAS ELÉTRICOS	4
2 OBJETIVO GERAL	14
3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
4 JUSTIFICATIVA	15
5 ÁREAS DE ESTUDO	16
5.1 SUBESTAÇÃO DE MIRAMAR (SEMIR)	16
5.2 SUBESTAÇÃO DE VILA DO CONDE (SEVC)	16
5.3 SUBESTAÇÃO DE PEDRINHAS II (SESL II)	18
6 PRINCIPAIS ATIVIDADES ECONÔMICAS DAS REGIÕES DE ESTUDO ..	21
7 CLIMA TROPICAL E CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA LOCAL	25
7.1 AMAZÔNIA	25
7.2 BELÉM-PA	25
7.3 BARCARENA-PA	25
7.4 SÃO LUÍS-MA	25
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS	29
8.1 ENSAIOS DE AGRESSIVIDADE ATMOSFÉRICA	29
8.2 COLETA DE ÁGUA DE CHUVA	30
8.3 MÉTODO DDSE	30
8.4 MÉTODO DDNS	31
8.5 MÉTODO CDDP	32
9 DESCRIÇÃO DOS MODELOS TRATAMENTO DE DEPOSIÇÃO DIRECIONAL E TEMPORAL DO CDDP	39
9.1 MODELO DE DEPOSIÇÃO DIRECIONAL 1	39
9.2 MODELO DE DEPOSIÇÃO DIRECIONAL 2	39

10	TEOR DE CLORETOS NA ATMOSFERA	43
11	TEOR DE SULFATOS NA ATMOSFERA	45
12	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS.....	47
13	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	47
14	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)	49
	CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO	52
15.1	COMPORTAMENTO DO ISOLADOR	52
15.2	ATMOSFERA, DEPOSIÇÃO TOTAL E MATERIAL PARTICULADO	53
15.3	ÁGUA DE CHUVA	53
15.4	COLETORES DE DEPÓSITO DIRECIONAL DE POEIRA.....	53
15.5	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS	54
	CAPÍTULO 4 - Artigo 1 RAINWATER GEOCHEMISTRY INSIDE BARCARENA POWER STATION AT TOCANTINS RIVER MOUTH-BAY	56
1.	INTRODUCTION	58
2.	MATERIAL AND METHODS.....	60
2.1	STUDY AREA	60
2.2	RAINWATER SAMPLING AND ANALYSIS.....	62
2.3	ANALYSIS QUALITY CONTROL	63
2.4	STATISTICAL DATA TREATMENT	63
2.5	FRACTIONAL ACIDITY, ION TO ION RATIOS AND ENRICHMENT FACTOR.....	64
2.6	BULK DEPOSITION	66
3.	RESULTS	67
3.1	RAIN QUANTITY	67
3.2	pH AND CONDUCTIVITY.....	68
3.3	MAJOR ION CONTENTS.....	71
3.4	TERNARY PLOT.....	75
3.5	TEMPORAL TRENDS ON IONIC CONTENT	75
3.6	FRACTION ACIDITY, ION TO ION RATIOS AND ENRICHMENT FACTORS ..	76
3.7	PROBABLE APPORTIONMENT SOURCES.....	81
3.8	BULK DEPOSITION	82
3.9	RECOMMENDATIONS TO MAINTENANCE TEAM.....	86

4. CONCLUSIONS	88
REFERENCES	88
SUPPLEMENTARY MATERIAL.....	94
DOCUMENTO COMPROBATÓRIO	97

CAPÍTULO 5 - Artigo 02 DEPOSITION OVER TWO HIGH VOLTAGE POWER STATIONS IN EASTERN AMAZON REGION..... 98

1. INTRODUCTION	98
2. MATERIAL AND METHODS.....	100
2.1 LAND USE AT COLLECTION SITES.....	100
2.2 CLIMATE AND WIND INFORMATION.....	105
2.3 METEOROLOGICAL DATA.....	106
2.4 COLLECTION POINTS	106
2.5 SAMPLING AND ANALYSIS PROCEDURE.....	107
2.6 SAMPLING CAMPAIGNS	108
2.7 DATA TREATMENT	108
2.7.1 DDDG, POLLUTION SITE SEVERITY (SPS) AND POLLUTION INDEX (PI)...	108
2.7.2 DEPOSITION RATES	108
2.7.3 DIRECTIONAL INFORMATION.....	108
3. RESULTS	109
3.1 NON-PARAMETRIC STATISTICS	109
3.2 DIRECTIONAL TRENDS.....	111
3.3 TEMPORAL TRENDS	116
3.4 SITE POLLUTION SEVERITY	119
3.5 SITE EVALUATION.....	120
3.6 RECOMMENTATIONS	121
4. CONCLUSION.....	122
REFERENCES	123
SUPPLEMENTARY MATERIAL.....	128
DOCUMENTO COMPROBATÓRIO	137

CAPÍTULO 6 - Artigo 03 AIRBORNE SALINITY DEPOSITION ON TWO AMAZONIC HIGH VOLTAGE POWER STATIONS – SITE POLLUTION SEVERITY PART II.....138

1. INTRODUCTION	140
2. MATERIAL AND METHODS.....	142

2.1	SAMPLING AREA	142
2.2	AEROSOL DEPOSITION RATES.....	146
2.2.1	ESDD.....	146
2.2.2	IONIC COMPOSITION OF AIRBORNE DEPOSITS.....	147
2.2.3	WET CANDLE.....	147
2.3	DIRECTIONAL INFORMATION.....	148
2.4	ENRICHMENT RATIOS.....	148
3.	RESULTS	149
3.1	ESDD.....	149
3.2	MAJOR INDIVIDUAL AIR POLLUTANTS.....	155
3.3	ATMOSPHERIC CORROSIVITY	160
3.4	ENRICHMENT FACTORS	161
3.5	CHLORIDE SULFATE RATIOS	162
4.	CONCLUSIONS	167
	REFERENCES	168
	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	171

CAPÍTULO 7 - Artigo 4 ATMOSPHERIC AEROSOLS AND SPHERICAL PARTICLES CARBONACEOUS (SPC) - INDICATORS OF ANTHROPOGENIC EMISSIONS..... 175

1.	INTRODUÇÃO	176
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	178
2.1	ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE COLETA:	178
2.2	COLETOR E MÉTODO DE AMOSTRAGEM:.....	179
2.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DAS PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS:	180
	MEV E CONDIÇÕES DE ANÁLISE.....	180
	LIBS E QUANTIFICAÇÃO ELEMENTAR	181
3.	RESULTADOS:	181
4.	DISCUSSÃO	187
5.	CONCLUSÃO	188
	REFERÊNCIAS.....	189
	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	190
	DOCUMENTO COMPROBATÓRIO	191

CAPÍTULO 8 - Artigo 05 ANÁLISE DIRETA DE PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS POR LIBS UTILIZANDO MRC COMO PADRÕES DE CALIBRAÇÃO.....	192
1. INTRODUÇÃO	192
2. METODOLOGIA.....	193
2.1 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS Prensadas	193
2.2 LIBS.....	194
2.3 ICP-MS	194
2.4 MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS	194
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	196
3.1 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS Prensadas	196
3.2 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS	197
3.3 TEMPO DE ATRASO (GATE DELAY).....	200
3.4 POTÊNCIA.....	200
3.5 DIÂMETRO DO FEIXE	201
3.6 ESTRATÉGIA DE AQUISIÇÃO DE SINAL	202
4. CONCLUSÕES	206
REFERÊNCIAS.....	207
 CAPÍTULO 9 CONCLUSÕES	209
REFERÊNCIAS.....	211
ANEXOS	
ANEXO A.....	218
Cálculo dos índices de poluição.....	218
A-1 Cálculo do DDSE	218
A-2 Cálculo do DDNS	219
A-3 Cálculo Índice de Poluição	219
A-4 Cálculo do CDDP's	220
ANEXO B.....	222
Validação dos Métodos Analíticos	222
B-1 Parâmetros de validação do Ensaio de Cromatografia Iônica:	222
B-2 Parâmetros de validação do Ensaio de ICP-MS	226
B-3 MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	236

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A poluição é a introdução de substâncias e/ou energia no meio ambiente que por consequência põe em perigo a saúde humana, prejudica os recursos biológicos, os ecossistemas, danifica bens, materiais, propriedades e as atividades normais da comunidade CONAMA Nº 3 (1990). Embora o foco mais comum da investigação dos particulados atmosféricos sejam os efeitos adversos à saúde humana (Pope III & Dockery, 2006) (Harrison & Yin, 2000), e a preservação dos ecossistemas (Gassó, Grassian & Miller, 2010), também há estudos de sua influência em processos climáticos de absorção de energia radiante na atmosfera e na formação de nuvens (Engling & Gelencsér, 2010), na caracterização da deposição de poeiras (Lawrence & Neff, 2009) (Engelbrecht & Derbyshire, 2010) e sua importância na degradação dos materiais e na avaliação de agressividade em corrosão atmosférica (Brambilla *et al.* 2011).

Assim, há o interesse multidisciplinar no estudo da emissão, do transporte e do depósito de partículas para e na atmosfera. Este trabalho buscou entender a dinâmica que relaciona a qualidade do ar e a degradação dos isoladores elétricos em sistemas de alta tensão expostos ao ambiente, que segundo Farzaneh e Chisholm (2009) são os componentes essenciais ao funcionamento confiável e adequado do setor de geração e de transmissão de energia elétrica, que ao final está voltado ao bem estar da população.

De acordo com Lawrence e Neff (2009), os fluxos de poeiras no planeta variam drasticamente de quase 0 a $450\text{g m}^{-2}\text{ano}^{-1}$. As emissões de poeiras e de particulados para a atmosfera é um processo natural, mas pode haver distúrbios antropogênicos e variações de emissões locais ou regionais.

Fatores locais controlam a **emissão** de poeiras, como a distribuição do tamanho das partículas no solo e sua rugosidade, o clima, a composição da vegetação e a própria região de estudo.

O **transporte** das partículas acontece por advecção (circulação horizontal) e convecção (circulação vertical) por circulação atmosférica de massas de ar e pode ocorrer por quilômetros de distância da fonte emissora. A distância que as partículas podem ser transportadas depende da energia das massas de ar e se as partículas serão removidas por ação gravitacional e por outros processos de remoção atmosférica,

como a chuva ou condensação de orvalho. A remoção pode ser úmida ou seca em diferentes mecanismos temporais e espaciais que dependem do clima local (Lawrence & Neff, 2009).

A **deposição** das partículas atmosféricas pode ocorrer por ação gravitacional da mistura turbulenta de partículas para fora da atmosfera, esse mecanismo é dominante na remoção de partículas de granulometria silte e areia. Outro mecanismo é a deposição úmida que resulta na remoção e na limpeza da atmosfera e geralmente acontece com a precipitação da chuva (ou orvalho e ainda a neve em regiões mais frias). As taxas de deposição dependem de diversos fatores, que incluem a concentração de partículas na atmosfera, da energia dos ventos e massas de ar que transportam a poeira, bem como as características orográficas da superfície e a composição vegetal e do solo local.

Em qualquer instante, o depósito de sais e de partículas insolúveis na superfície dos isoladores é representado pelo equilíbrio entre o processo de acúmulo e de remoção representado por um balanço de massa e energia. Segundo Farzaneh e Chisholm (2009), o aumento mais significativo de deposição ocorre no período seco. O período de chuva moderada é eficaz na remoção da contaminação, assim os níveis máximos de deposição de particulados em isoladores são atingidos em períodos secos, no inverno e em climas desérticos (Migliavacca, 2009).

Pode-se considerar que a deposição de substância na superfície dos isoladores seja regida pelos seguintes fatores: a) concentração de poluentes no ar (g m^{-3}); b) taxa de fluxo mássico para além da superfície do isolador; c) orientação da superfície de deposição em relação a direção do vento e aos padrões de fluxo de ar em torno do perfil (formato) do isolador; a aderência (eficiência de captura do material e/ou substância) na superfície e na condição do isolador.

Quando se trata de medidas de qualidade do ar, existem duas técnicas de medição da concentração de poluentes, a medida direta de concentração do poluente por volume de ar (g m^{-3}), onde há necessidade de coletores, filtros e de métodos de ensaios que considerem a natureza do poluente, como gás ou como partícula, com o uso de coletores iso-cinéticos mais precisos e caros, e a medida indireta da concentração do poluente, dado pela massa de sais e partículas depositadas numa superfície de estudo (g m^{-2} ou mg m^{-2}), em um tempo previamente estabelecido.

Segundo Frondizi (2008), os métodos de medição aplicados à qualidade do ar são de dois tipos: os métodos contínuos e os com amostragem e análise posterior. Os

métodos contínuos utilizam equipamentos automáticos, instalados no local de estudo e que continuamente estão analisando e registrando as concentrações de poluentes, sem a necessidade de acompanhamento de um analista ou qualquer análise complementar e posterior. Neste caso, os custos são bem mais elevados e ainda há um inconveniente, pois não há redes de calibração e de verificação das medições adequadas e estabelecidas no país, que possa validar os resultados nas condições necessárias aos estudos pretendidos.

No Brasil, os métodos de ensaio para a determinação da qualidade do ar mais utilizados são os de amostragem e de análise posterior, neste grupo são utilizados os tipos de amostragem passiva e manual, não existindo exigência legal sobre os equipamentos usados para a monitoração da qualidade do ar, exceto uma menção na CONAMA nº 3 (1990) que especifica os métodos de referência para cada tipo de poluente, e também indica que pode ser utilizado um método equivalente, sem contudo definir os parâmetros e os critérios de equivalência a serem adotados. Assim, para efeito de atendimento da legislação, o que se adota na prática são os métodos contínuos aprovados pela Agência de Proteção Ambiental Norte-americana - EPA (Environmental Protection Agency).

Conforme Frondizi (2008), uma rede de monitoração atmosférica deve ser constituída por duas ou mais estações de medição de ar, estabelecidas em local onde medidas periódicas regulares de concentração de poluentes e de parâmetros meteorológicos sejam feitas simultaneamente, para determinar a extensão e a natureza da poluição química e estabelecer tendências das concentrações de poluentes atmosféricos com tempo. Os tipos de monitoração mais comuns são dois: **as de emissões nas fontes de substância**, que se pretende estudar, e a **de qualidade do ar**, que determina a concentração dos mesmos poluentes no modelo de imissão ou onde eles serão recebidos (Frondizi, 2008). Frondizi (2008), ainda recomenda atenção ao número de estações e/ou pontos de coleta; aos tipos de poluentes a serem monitorados; se será utilizada monitoração passiva ou contínua; planejamento ao início e ao fim do período de coleta; a medição de parâmetros meteorológicos; e a avaliação das escalas espacial e temporal do estudo.

Em linhas gerais, Frondizi (2008) recomenda que fábricas de alumínio primário e em empreendimentos industriais deste porte, estabeleçam em seu entorno uma rede de monitoramento em média escala com três (03) a oito (08) pontos de monitoramento, podendo incluir uma a duas estações meteorológicas e até mesmo

estações complementares de monitoramento, estações que permitam medir particulado sólido e fluoretos na área de influência e/ou impacto negativo das emissões industriais.

Segundo as recomendações da portaria CONAMA N° 3 (1990), os poluentes primários, como material particulado, devem ser monitorados anualmente, relatados de acordo com o tipo de coleta, contínua ou descontínua, com os piores valores ao longo do ano e os máximos de concentração. E, em regiões onde há uma variação climática e estações bem definidas (FRONDIZI, 2008), recomenda-se que sejam abrangidos períodos secos e chuvosos, para que não haja efeito de lixiviação e falsos valores conformes nos períodos chuvosos em detrimento dos períodos de estiagem.

1.1 INFLUÊNCIA DOS DEPÓSITOS ATMOSFÉRICOS NOS SISTEMAS ELÉTRICOS

O depósito de material na superfície dos isoladores¹ os submetem a efeitos térmicos, a correntes de fuga e ao trilhamento elétrico que somados a efeitos intempéricos irão causar a perda da função isolamento e, por conseguintes desligamentos de linhas de transmissão com danos à sociedade. O desempenho de um isolador sob poluição é determinado por interações complexas e dinâmicas entre o ambiente e o material que o constitui (Oldoni, 2009).

Os múltiplos agentes responsáveis pelo envelhecimento e desgaste de isoladores tem sido um tema de interesse para as empresas de transmissão de energia e para a comunidade acadêmica nas últimas décadas. Estudos realizados em diferentes continentes e utilizando diversas abordagens, de acordo com ABNT NBR IEC 60815-1 (2015) e outras normas, estão apresentados na Tabela 1.

¹ Os Isoladores são os elementos sólidos (vítreatos, cerâmicos ou poliméricos) dotados de propriedades mecânicas capazes de suportar os esforços produzidos por condutores. (Mamede Filho, 2005). Os isoladores tem como característica uma grande resistência elétrica e poucos elétrons livres em sua estrutura (à temperatura ambiente), não permitindo a livre circulação de cargas elétricas, o que lhes confere, uma **alta rigidez dielétrica**, portanto, atua inversamente ao condutor elétrico. Então, os cabos condutores de uma LT devem ser mantidos eletricamente isolados entre si e o poste de sustentação, a fim de evitar correntes indesejáveis que ocasionam perdas de energia (Janssen, 2005).

Tabela 1: Estudos disponíveis (1989- 2015) sobre efeitos de condições ambientais, climáticas ea degradação de isoladores elétricos. (Continua).

Autor(es)	Continente	Local País	Metodologia para avaliação das condições ambientais	Efeitos sobre os isoladores e resultados observados
SUARÉZ <i>et al.</i> (2004)		Ilhas Canárias território espanhol	CE e CDDP	Realizou testes com sensor de CE na superfície de isoladores em serviço.
PIETERSEN <i>et al.</i> (2002)		Western Cape África do Sul	CDDP e Coleta de material na superfície do isolador e ECA	Indicou que tanto DDG quanto a ECA podem ser usados para determinar ISP em diferentes ambientes.
OZCAN <i>et al.</i> (2007)		Estreito de Bósforo Istambul Turquia	CDDP	Os altos valores de Pb, Cu e Zn indicam a poluição por metais em praças de pedágios.
VOSLOO e HOLTZHAUSEN (2002)		Koeberg África do Sul	CDDP e corrente de fuga	Propôs o monitoramento da corrente de fuga e propôs um modelo de previsão a partir dos parâmetros climáticos e ambientais observados.
VOSLOO <i>et al.</i> (2007)		Deserto da Namíbia	CDDP e CE	Implementou um programa de monitoramento de poluição em isoladores elétricos na Namíbia. Resumiu os fatores que contribuem com a ocorrência de "flashover" em isoladores (DDSE, pH, condições ambientais locais, umidade relativa do ar) em ambientes residencial, industrial com trânsito e agricultura e industrial com emissão de cinzas por queima de carvão.
KHAN e HUSAIN (2013)	Índia	Aligarh Uttar Pradesh	CE, pH, DDSE e corrente de fuga	Realizou testes em isoladores poluídos artificialmente com sal (KCl e NaCl) e poeiras, e demonstrou que a tensão de "flashover" média diminui com o aumento de ESDD, e a corrente de fuga aumenta e ESDD.
BANIK, A. DALAI, S. CHATTERJEE, B. (2015)		Calcutá Bengala Ocidental	DDSE, corrente de fuga e tensão de "flashover"	

Tabela 1: Estudos disponíveis (1989- 2015) sobre efeitos de condições ambientais, climáticas ea degradação de isoladores elétricos. (Continua).

Autor(es)	Continente	Local País	Metodologia para avaliação das condições ambientais	Efeitos sobre os isoladores e resultados observados
MONTROYA <i>et al.</i> (2004)	América Central	Golfo do México	DDSE e corrente de fuga	Mostrou que fatores meteorológicos influenciam o aumento dos níveis de poluição e os ventos "Norte" influenciam a poluição dos isoladores de distribuição.
PORTELLA <i>et al.</i> (2008)		Salvador BA Brasil	Velas úmidas de cloreto / sulfato e coleta de material superficial	Verificou efeitos deletérios sobre os isoladores, atribuindo as falhas causadas aos MPA. E sugeriu o uso de isoladores "mestres" os em locais de alta poluição, para serem "sensores" de falhas elétricas.
BRAMBILLA <i>et al.</i> (2011)	América do Sul	Salvador BA Brasil	ECA's	Usou tratamento estatístico para a interpretação do fenômeno da corrosão atmosférica do alumínio, onde foram obtidos bons coeficientes de correlação e uma equação para a predição da perda de massa para as ECA's locais.
SICA <i>et a.</i> (2007)		São Luís-MA Brasil	ECA's, taxa de deposição, Cl ⁻ e SO ₄ ⁻² .	Realizou a classificação e o mapeamento de corrosividade atmosférica para São Luís-MA. Para selecionar materiais segundo o desempenho da região e diminuir custos.
OLDONI (2009)		Blumenau SC Brasil	Coleta de material na superfície do isolador	Demonstrou que os contaminantes depositados sobre as superfícies dos isoladores, influenciam as descargas desruptivas entre o isolador e o pino, causando a erosão nos isoladores e diminuindo a sua capacidade de isolação.
WARDMAM, <i>et al.</i> (2012)		Tungurahua Equador	DDSE e DDNS	Revisou estratégias para mitigar o impacto de emissões vulcânicas aos componentes elétricos (LT e isoladores) atingidos por eventos extremos de emissão de tephra.

Tabela 1: Estudos disponíveis (1989- 2015) sobre efeitos de condições ambientais, climáticas ea degradação de isoladores elétricos. (Continua).

Autor(es)	Continente	Local País	Metodologia para avaliação das condições ambientais	Efeitos sobre os isoladores e resultados observados
SHARIATI <i>et al.</i> (2005)		Curdistão Irã	CDDP e DDSE	Produziu o mapa de poluição do Irã que indica a distância de fuga dos isoladores a serem usados e propôs estratégias de manutenção (lubrificação, lavagem, cobertura silicone e etc.)
SALAM <i>et al.</i> (2008)		Omã Arábia Saudita	CE e DDSE	Modelou o resultado de DDSE a partir de experimentos (temperatura, salinidade, água, placas de vidro) usando redes neurais artificiais.
CHENGRONG <i>et al.</i> (2008)		Pingdingshan República da China	Testes de hidrofobicidade DDSE	Demonstrou os efeitos da deposição de poluentes, da baixa temperatura e da na hidrofobicidade da superfície dos isoladores no inverno, que pode ser recuperada no verão com a limpeza adequada.
FEILAT e ALI-MAQRASHI (2011)	Ásia	Omã Arábia Saudita	CDDP e DDSE	Determinou ESDD, NSDD e PI nas áreas em estudo, para a escolha das distâncias de fuga apropriadas aos isoladores de alta tensão. Por meio da medição contínua geriu o programa de lavagem e substituição de isoladores. Contribuiu com a produção dos mapas de poluição em Omã.
AHMAD <i>et al.</i> (2004)		Mar da China e Península da Malásia	DDSE e corrente de Fuga	Utilizou redes neurais para determinar o IPL e o nível crítico de contaminação em termos de ESDD, para auxiliar a manutenção numa solução eficaz contra o "flashover" em isoladores de alta tensão.
SHARIATI <i>et al.</i> (2006)		Azerbaijão Golfo Pérsico	Testes de poluição artificial em câmara de névoa salina e camada de pó	Estabeleceu o mapa de SPL no Irã, comparando parâmetros climáticos e a poluição para seleção de isolador e melhor condição de manutenção sob poluição.

Tabela 1 : Estudos disponíveis (1989- 2015) sobre efeitos de condições ambientais, climáticas ea degradação de isoladores elétricos. (Conclui).

Autor(es)	Continente	Local País	Metodologia para avaliação das condições ambientais	Efeitos sobre os isoladores e resultados observados
AKIZUKI <i>et al.</i> (2002)	Ásia (Cont.)	Japão	Corrente de fuga e ensaios elétricos em laboratório	Estudou um novo conceito de isolador, com uma zona de gradiente de tensão, onde não se forma a banda seca, suporta alta contaminação até que ocorra a tensão de "flashover".
CHRZAN e ABDI (2007)	Europa	França, Alemanha, Polónia e Algéria	Água de chuva	Apresentou dados de condições ambientais e tendências de contaminação industrial (poeira, SO ₂ , NO _x condutividade e pH da água de chuva).
RALPH e HALL (1989)		Hertfordshire Reino Unido	CDDP	Avaliou o desempenho do coletor direcional com a velocidade do vento e com a distribuição do tamanho de partículas.
PYLARINOS <i>et al.</i> (2014)		Creta Grécia	CDDP, DDSE, DDNS e corrente de fuga	Realizou o mapa da poluição na ilha de Creta, e mostrou que a distância do mar, outras fontes de poluição, intensidade e direção do vento e padrões de precipitação devem ser considerados.
DIMITROPOU LOU <i>et al.</i> (2015)		Creta Grécia	Corrente de fuga, CE, DDNS e DDSE	Propôs o uso de revestimentos de polímeros aplicados em isoladores de cerâmica após a análise dos resultados do valores de poluição e medidas de corrente de fuga.
HABERECTH, (2008)	Oceania	Nova Zelândia	CDDP, Velas, DDSE e ECA's	Relacionou as taxas de deposição em isoladores de alta voltagem com medidas de corrosividade atmosférica. Incluiu avaliação da taxa de corrosividade em 15 locais na Nova Zelândia (1,816 testes) em 12 meses de estudo.

Observamos a existência de trabalhos destinados a quantificar o impacto da poluição atmosférica nos sistemas elétricos de quase todos os continentes, contudo há uma ausência dessa temática na América do Norte. Isso ocorre, pois os EUA utiliza informações de uma rede de monitoramento atmosférico muito mais ampla e automatizada, a chamada Força Tarefa do Transporte Hemisférico da Poluição Atmosférica (TFTPA) e a Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça de Longo Alcance (CLRTAP) que visa melhorar a compreensão científica do transporte intercontinental da poluição atmosférica, quantificar os impactos na saúde humana, vegetação e clima, identificar opções de mitigação de emissões em todas as regiões do Hemisfério Norte e orientar futuras políticas sobre esses aspectos conforme Janssen-Maenhout *et al.* (2015).

Estas ações integradas buscam a harmonização e a melhoria dos inventários de emissões regionais e são consideradas, por diversas entidades, imperativas para obter estimativas consolidadas sobre a formação da poluição atmosférica em escala global. Nesse esforço estão congregadas a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), no EUA e no Canadá, o Laboratório de Pesquisas do Sistema Terrestre (NOAA - EUA), o Centro de Inventario de Emissões (EMEP- Áustria), o Centro Asiático de Pesquisa sobre Poluição (Japão), o Laboratório Central para Modelagem do Sistema Terrestre do ministério da educação Chinês, o Centro de Pesquisa Integrada (JRC- Comissão Europeia), além de outros laboratórios na França e Bélgica.

Vet *et al.* (2014) chama a atenção para uma avaliação global da precipitação química e deposição úmida, seca e total de enxofre, nitrogênio, sal marinho, cátions de base, ácidos orgânicos, acidez e fósforo e as tendências global e regional realizadas pelo comitê científico da Global Atmosphere Watch (GAW) da World Meteorological Organization (WMO) para precipitação química (SAG-PC). Nesta avaliação, Vet *et al.* (2014) salienta que na América do Norte e na Europa as deposições de enxofre e nitrogênio diminuíram significativamente de acordo com as políticas de redução de emissões. Mas, que em outras regiões do mundo, incluindo a América do Sul, grande parte da Ásia, África, Oceania, regiões polares e todos os oceanos, são inadequadamente investigadas quanto as deposições úmidas e seca e os principais íons (fósforo, nitrogênio orgânico e ácidos fracos, incluindo carbonatos e ácidos orgânicos).

Assim, na ausência de estudos mais abrangentes e integrados, que possam subsidiar de informação os gestores e a equipe de manutenção, deve-se realizar estudo

da condição ambiental e identificação dos tipos de poluições existentes e que podem afetar o desempenho de isoladores. A ABNT NBR IEC 80615-1 (2015) e a ABNT IEC 60815-2 (2015) consideram dois tipos básicos de poluição que podem afetar o sistema elétrico e os isoladores, vindo a ocasionar uma descarga e os tipos de poluição são classificadas como:

- i) **O tipo A**, onde a poluição sólida, componentes solúveis e não solúveis são depositados sobre a superfície do isolador. Este depósito quando úmido se torna condutivo. A medida da poluição solúvel (dos sais de baixa e alta solubilidade) deve ser feita em termos da densidade de depósito de sais equivalente (DDSE), em mg cm^{-2} , e a medida da poluição não solúvel (composta por poeira, areia, argila, óleos, material biológico como fungos, pólenes e insetos) é feita em termos de densidade de depósito não-solúvel (DDNS).
- ii) **O tipo B** é constituído de eletrólitos líquidos que são depositados sobre a superfície do isolador com pouco ou nenhum componente não solúvel. Este tipo de poluição pode ser caracterizado pela medição da condutividade do depósito ou da corrente de fuga na superfície dos isoladores. Ocorre em áreas costeiras, onde haja névoa salina, em áreas agrícolas com pulverização de culturas por aspersão, névoa química e chuva ácida. Vale ressaltar que podem aparecer combinações desses dois tipos de poluição. As especificações técnicas, alguns critérios e a sistemática de avaliação ambiental para a classificação da poluição são utilizados, resumidos e mostrados na Tabela 2:

Tabela 2: Tipos de poluição em função dos distintos ambientes segundo a especificação técnica ABNT NBR IEC 60815-1 (2015).

Tipo de poluição	Classificação	Ambientes	Características
Tipo A	Associada a áreas continentais, desertos e sujeitas à poluição industrial.	Desérticos	Solos arenosos, extensos períodos secos, quando associada a condições de vento forte, pode haver um efeito de “jateamento” de areia.
		Continentais	Áreas com baixo teor de poluição quando não houver uma fonte claramente identificável.
		Industriais	Áreas próximas a empreendimentos e sujeito a substâncias características associadas ao processo produtivo identificado
Tipo B	Associada a regiões costeiras, deposição de sais, névoas químicas, pulverização de lavouras e chuva ácida.	Costeiros ou Marinhos	Nas imediações costeiras e dependendo da topografia pode haver influência em até 50 km para o interior, o efeito da névoa salina (sais de Na, Cl, Mg, K, entre outros) e do vento são os principais.
		Rurais	Próximas a áreas agrícolas, sujeitas à aração do solo, poeiras resultantes da produção de palha e da moagem de grãos; ou da pulverização de culturas com fertilizantes e defensivos, aspersão de água para irrigação e excrementos de aves que são atraídas pelas culturas.

Fonte: ABNT IEC 60815-1 (2015).

Além dos tipos de poluição, a ABNT NBR IEC 60815-1 (2015) trata da intensidade ou da severidade da poluição local (SPL), em isoladores naturalmente poluídos e em ensaios de poluição artificial.

No Brasil, os trabalhos de Brambilla *et al.* (2011) e Portella *et al.* (2008) avaliaram o comportamento dos isoladores de redes de distribuição na região nordeste e na região metropolitana de Salvador-BA, e Oldoni (2009) caracterizou a contaminação em isoladores de redes de distribuição da zona rural do oeste do estado de Santa Catarina.

A maioria dos estudos foi realizado no hemisfério norte, onde as condições climáticas são mais amenas e a grande dificuldade no que tange a transmissão de energia elétrica refere-se a eventos de temperaturas e umidade extremamente baixas.

O clima nas regiões tropicais, pode acelerar as reações de degradação quando se compara condições de baixas latitudes com as altas temperaturas e umidade e regiões de altas latitudes segundo Thomas (1994). E o termo intemperismo tropical tem sido aplicado por da Costa, Sanjad, Paiva *et al.* (2012). E assim como há uma relação entre os fatores climáticos e o intemperismo de rochas em ambientes tropicais, estes mesmos efeitos podem influenciar os materiais tecnológicos, as LT's e os isoladores elétricos em serviço.

2 OBJETIVO GERAL

Estudar como o intemperismo tropical atua na degradação de cadeias de isoladores de alta tensão em subestações da rede elétrica na Amazônia e identificar soluções para remediação.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os materiais particulados atmosféricos depositados em coletores tipo CDDP e velas úmidas nas subestações de Miramar em Belém-PA, Vila do Conde em Barcarena-PA e Pedrinhas em São Luís-MA.

- Realizar ensaios físico-químicos mineralógicos e microestruturais nas amostras de materiais particulados atmosféricos depositados em cadeias de isoladores-teste, para mapear a composição e a agressividade dos poluentes e assim avaliar a resistência relativa perante os agentes intempéricos (naturais e antrópicos), e se possível, identificar as fontes emissoras em relação aos pátios e/ou linhas de transmissão.

- Estabelecer uma rotina analítica (metrologicamente controlada) para fração solúvel (cátions e ânions) e insolúveis na deposição total, que possa explicar a degradação da superfície de isoladores elétricos de alta tensão.

- Demonstrar a importância dos mapas de intensidade e de agressividade dos depósitos particulados para avaliar as influências antropogênicas urbanas e industriais na vida útil dos isoladores de alta tensão e correlacionar com os dados de inspeções instrumentais (termovisão, ultrassom, ultravioleta e radiofrequência), estabelecer um critério de valores críticos de desempenho e de prevenção de falhas dos isoladores em serviço.

- Estimar a degradação de isoladores-teste e realizar uma comparação dos ensaios de campo e de ensaio em câmaras de intemperismo acelerado para ordenar e selecionar aqueles mais resistentes e adequados às condições agressivas de operação.

4 JUSTIFICATIVA

A inexistência de estudos que relacionem a deposição de poluentes em ambientes urbanos, industriais e costeiros na região Amazônica, torna importante a análise da interação da atmosfera com as superfícies dos isoladores de alta tensão. Assim, avaliar o desempenho dos materiais utilizados como isolantes a partir de metodologias internacionais, produz um apelo à “tropicalização” dos estudos e resultados, pois os experimentos similares realizados concentram-se no hemisfério norte e em condições climáticas diferentes. Portanto, é necessário um esforço na busca de informações regionais, temporais, que sigam condições metrológicas adequadas na Amazônia oriental.

5 ÁREAS DE ESTUDO

As áreas de estudo foram as subestações Miramar (SEMIR) em Belém-PA, Vila do Conde (SEVC) em Barcarena-PA e Pedrinhas em São Luís-MA (SESL II) ilustrados na Figura 1, que abrangem, respectivamente, ambientes urbanos, industriais e industriais-marinhos.

5.1 SUBESTAÇÃO DE MIRAMAR (SEMIR)

Localizada na cidade de Belém, é mostrada na sequência das Figuras 2a, 2b e 2c a subestação Miramar que foi utilizada como referência para avaliação do comportamento urbano comparativo aos demais ambientes. A área urbana de Belém-PA situa-se nas margens da baía do Guajará, é a capital do estado com 1,4 milhões de habitantes (IBGE, 2016). Esta subestação foi construída no local do antigo parque térmico de Miramar onde hoje se situa o Centro Tecnológico da Eletronorte Eletrobrás (OLTPL). Na Figura 2a observa-se a região metropolitana da cidade de Belém-PA; na Figura 2b verifica-se a área onde estão situados o OLTPL e o terminal de carga da Transpetro, na Figura 2c o ponto de coleta adotado como referência urbana no OLTPL.

5.2 SUBESTAÇÃO DE VILA DO CONDE (SEVC)

Está localizada na área urbana de Barcarena-PA, cidade situada na margem direita do rio Pará, no local denominado Ponta Grossa, confluência dos rios Amazonas, Tocantins, Guamá e Capim (Barros, 2009).

A subestação de Vila do Conde localizada em Barcarena-PA é interligadora da usina hidrelétrica de Tucuruí para suprir as subestações Guamá, Santa Maria e o polo industrial de Belém e Barcarena. Está localizada às margens da Rodovia PA-483 km 20 (Barros, 2009). Pode ser vista numa sequência de ampliações da Figura 3a que mostra a região de Barcarena em relação à cidade de Belém-PA; na Figura 3b tem-se a localização da subestação SEVC em relação ao complexo industrial da Alunorte Albrás; e por fim na Figura 3c a subestação e os pontos de coleta adotados.

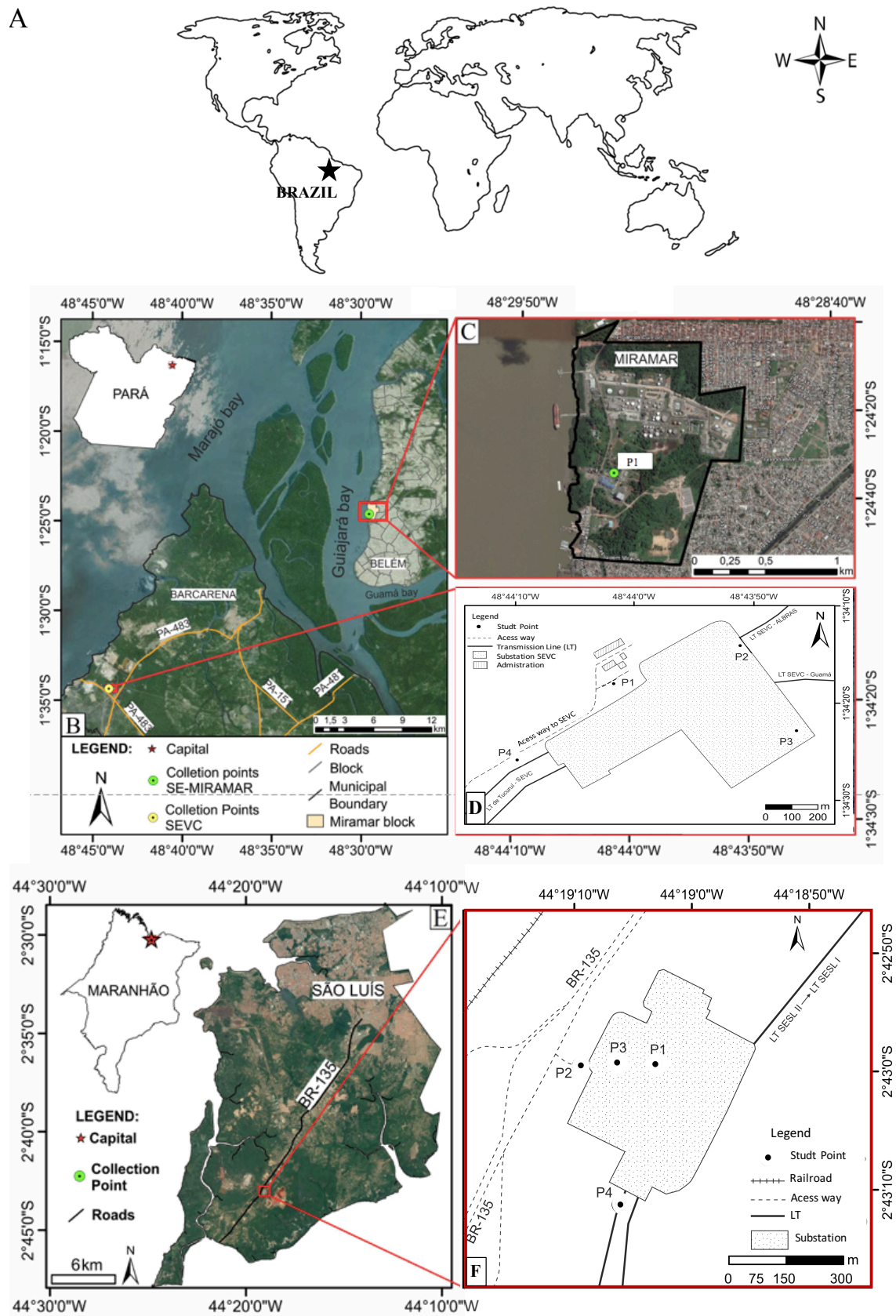
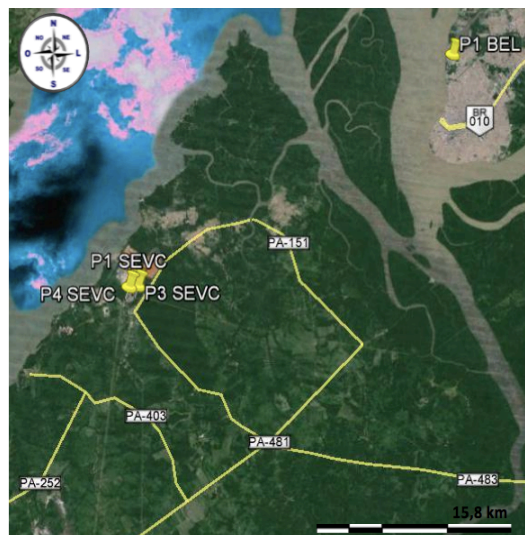


Figura 1: As áreas de estudo e as cidades de Belém-PA, Barcarena-PA e São Luís-MA.



(a) Barcarena-PA



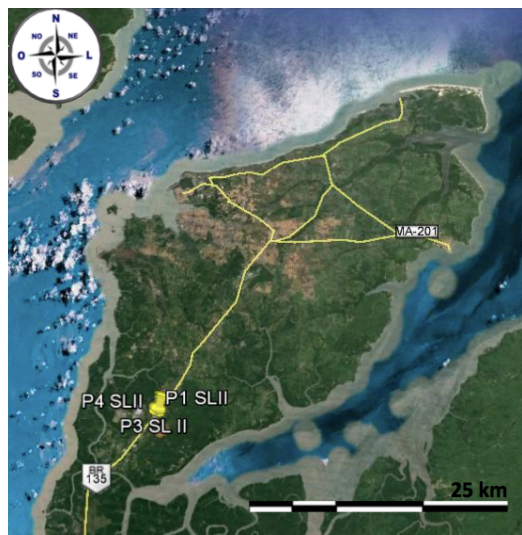
(b) Influência do complexo da Albrás-Alunorte



(c) Atmosfera costeira e industrial

Fonte: Google Earth (2015).

Figura 3: Subestação de Vila do Conde em Barcarena-PA.



(a) São Luís-MA



(b) Influência do Complexo Alumar



(c) Atmosfera Marinha e Industrial

Fonte: Google Earth (2015).

Figura 4: Subestação de Pedrinhas II em São Luís-MA.

Tabela 3: Identificação e localização dos CDDP's.

Localização	Subestação	Pontos	Coordenadas Geográficas	Ponto de Referência
Pontos de Coleta CDDP's	SEVC	P1	1°33'22"S 48°45'50"O	Sala de operação
		P2	1°33'19"S 48°43'56"O	Torre da Albrás
		P3	1°34'22"S 48°43'42"O	Torre Guamá
		P4	1°34'22"S 48°43'42"O	Guarita de entrada
	SE SL II	P1	2°42'59"S 44°19'2"O	Sala de operação
		P2	2°42'56"S 44°19'3"O	Em frente ao almoxarifado
		P3	2°42'56"S 44°19'7"O	Próximo à bandeira
		P4	2°43'5"S 44°19'6"O	Próximo ao banco de reatores

6 PRINCIPAIS ATIVIDADES ECONÔMICAS DAS REGIÕES DE ESTUDO

A escolha das subestações de Vila do Conde (SEVC) e Pedrinhas II (SESL II), baseou-se na importância estratégica ao sistema interligado nacional, pela oportunidade do entendimento e da compreensão dos processos de desempenho, operação e de degradação dos isolantes no ambiente amazônico.

A SEMIR localiza-se na região metropolitana de Belém e sofre uma grande pressão populacional em seu entorno. Situada entre os bairros mais populosos e violentos da cidade, sem infra-estrutura de saneamento e esgoto sanitário, representa uma referência para as condições atmosféricas em comparação às demais áreas de classificação industrial.

A SEVC, tal como vista na Figura 5, faz parte de um importante porto e polo industrial regional. Que envolve o armazenamento e o transporte, com intensa operação de carga e descarga rodo-portuária. Também inclui o processamento e a produção de insumos, tais como: fertilizantes, carvão, caulim, bauxita para a produção

de alumina² e lingotes de alumínio³, incluindo a disposição de rejeitos; a produção de cabos elétricos, ferro gusa, entre outras atividades configuram possíveis fontes geradoras e emissoras de poluentes.

A SESL II, vista na Figura 6, é cercada por outro polo industrial regional, com atividade rodo-ferroviária, industrial e comercial que engloba a produção de cerveja, cimento, armazenamento de fertilizantes e o transporte de minério de ferro e cargas em geral para exportação pelo porto de Itaquí-MA. Então, a presença de poluentes que se somam por efeitos locais naturais climáticos e meteorológicos à influências regionais urbanas e industriais, podem afetar o desempenho da transmissão de energia de forma adversa, atingindo os sistemas de isolamento das linhas de transmissão e subestações de energia elétrica da região Amazônica

² Bauxita, alumina e alumínio

A bauxita é o principal minério do alumínio, composta por hidróxidos de alumínio e algumas impurezas, sendo a gibbsita o principal desses óxi-hidróxidos (Al(OH)₃).

A alumina é o óxido de alumínio (Al₂O₃) obtido por diversos processos químicos, entre eles a calcinação ou a eletrofusão. A produção de alumina configura uma importantíssima etapa na cadeia de valor para a obtenção do metal alumínio. A α -alumina (hexagonal) ou simplesmente alumina é a fase mais estável e comum da alumina. Contudo há diversas outras fases meta-estáveis que são formadas durante o processo de produção. A fase meta-estável mais estudada é a γ -alumina, que possui estrutura cúbica do espinélio e é amplamente usada em processos catalíticos. Outra fase da alumina muito estudada é a alumina amorfa, utilizada como suporte catalítico em outros tantos processos.

³ Alumínio e as grafias americana (aluminum) e inglesa (aluminium)

O alumínio é o 13º elemento da tabela periódica e o 3º elemento mais abundante na crosta terrestre. Nos idos da descoberta do elemento houve uma indecisão na grafia e por divergências obscuras permaneceram as duas grafias para o mesmo elemento. Em 1925 a American Chemical Society adotou oficialmente “*aluminum*” e a IUPAC atualmente usa “*aluminium*”. Portanto a unificação parece muito distante (Schneider, 2015).

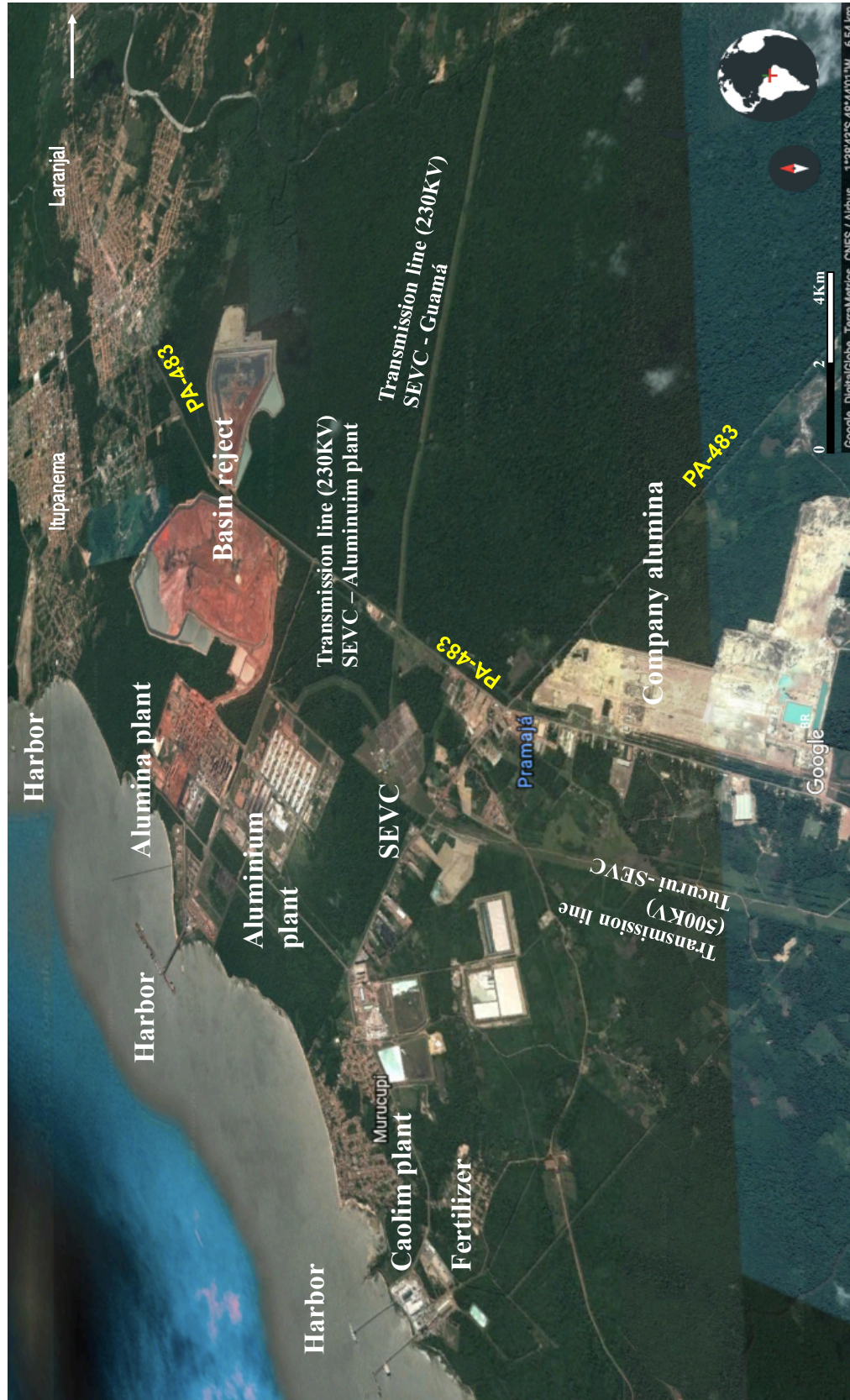
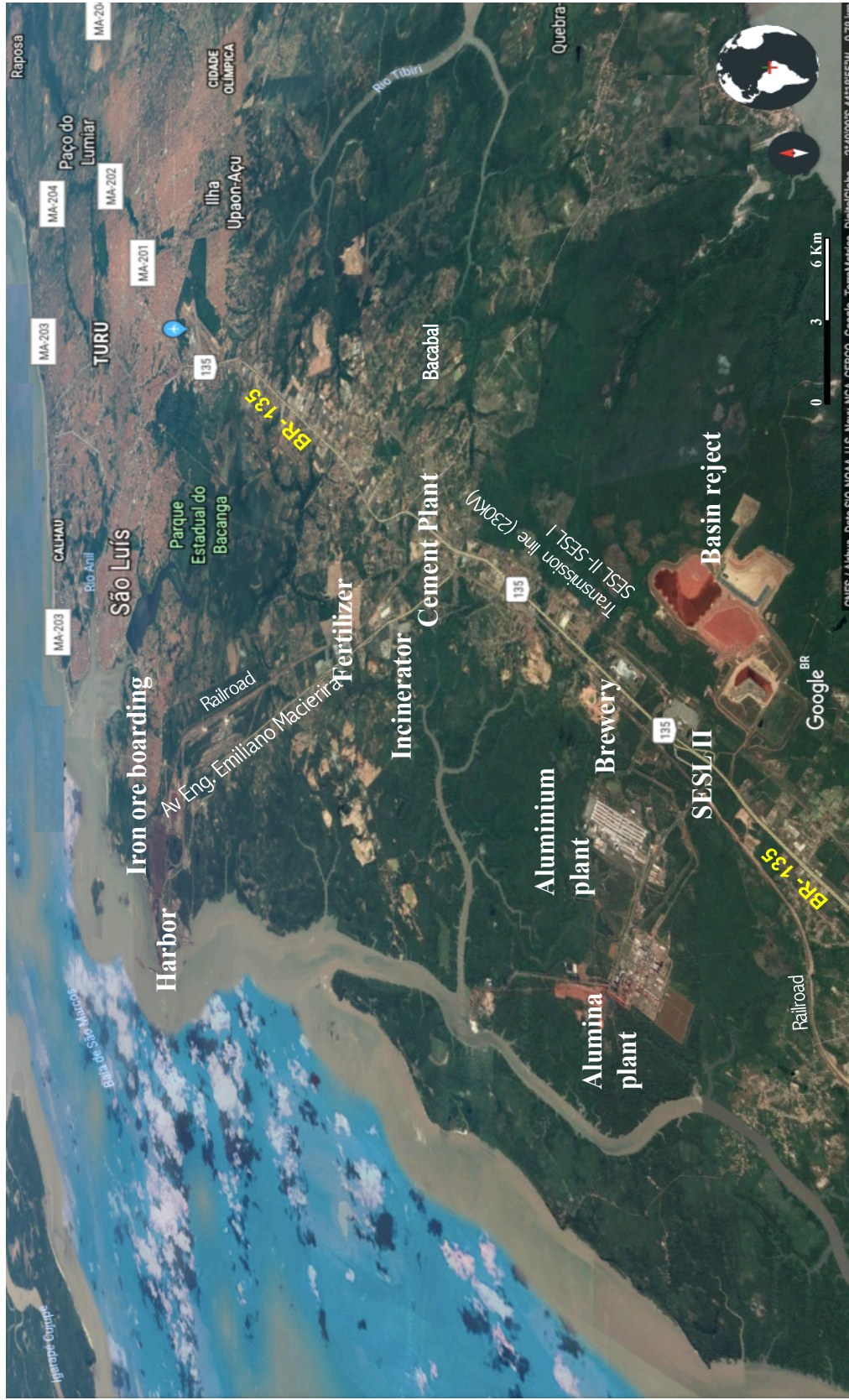


Figura 5: Arredores da subestação de Vila do Conde (SEVC), atividades industriais e ocupação da área.



Fonte: Google Earth (2018).

Figura 6: Arredores da subestação Pedrinhas II (SESSL II), atividades industriais e ocupação da área.

7 CLIMA TROPICAL E CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA LOCAL

7.1 AMAZÔNIA

Os fatores meteorológicos básicos que moldam os processos tropicais na atmosfera são influenciados por ventos tropicais de leste, formados na zona de convergência intertropical (ZCIT) e pelas correntes altas subtropicais do Atlântico Norte e Sul. A precipitação é associada a atividade convectiva, desencadeando convergência em níveis baixos com formação “*in situ*” de perturbações em escala média de linhas de instabilidade geradas por ventos costeiros que avançam pelo continente. (Barry, 2013).

7.2 BELÉM-PA

O município de Belém se localiza numa das regiões mais chuvosas do leste da Amazônia (precipitação em torno de 2000 mm por ano). O clima de Belém é do tipo Af na classificação de Köppen e Geiger (sempre úmido), com sazonalidade da estação chuvosa nos meses de dezembro a junho e seu comportamento é ressaltado na Figura 7a (Figueroa & Nobre, 1990).

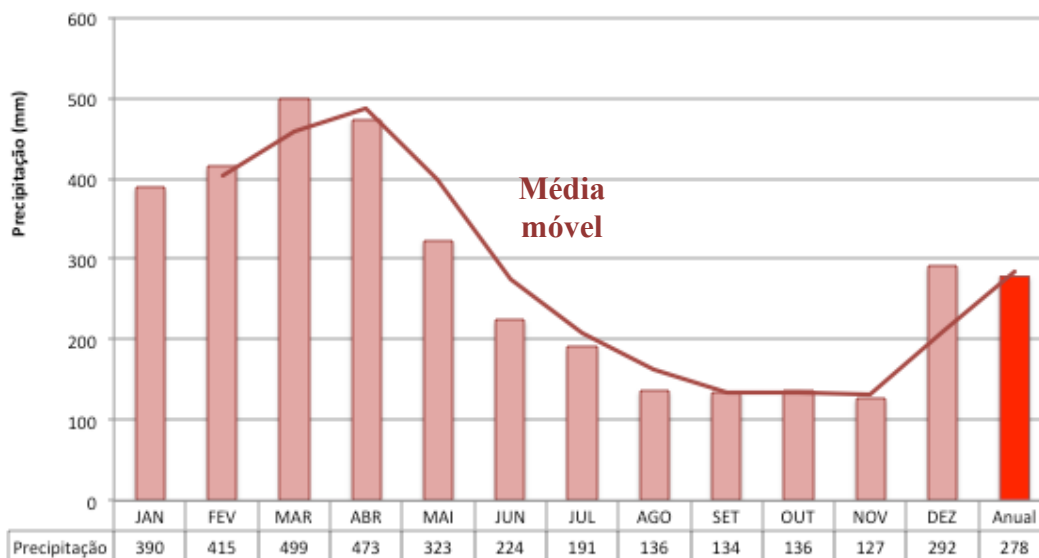
7.3 BARCARENA-PA

O município de Barcarena tem temperaturas médias altas e pluviosidade significativa ao longo de todo o ano. Segundo a classificação de Köppen e Geiger o clima é Af, a temperatura média é 26.9°C e a pluviosidade média anual é de 2532mm. O mês mais seco é novembro com 78mm e em março verifica-se o máximo de precipitação, com uma média de 387mm. Se comparados os meses de máxima e mínima precipitação, a variabilidade de precipitação é de 309mm (cerca de 12%), conforme Figura 8a. A temperatura média do mês de outubro, o mais quente do ano, é de 27.2°C. A temperatura mais baixa de todo o ano é em janeiro, com a média de 26.4°C. E durante o ano as temperaturas médias variam 0.8°C, Figura 8b, conforme se observa no gráfico de variação climática (INMET, 2015).

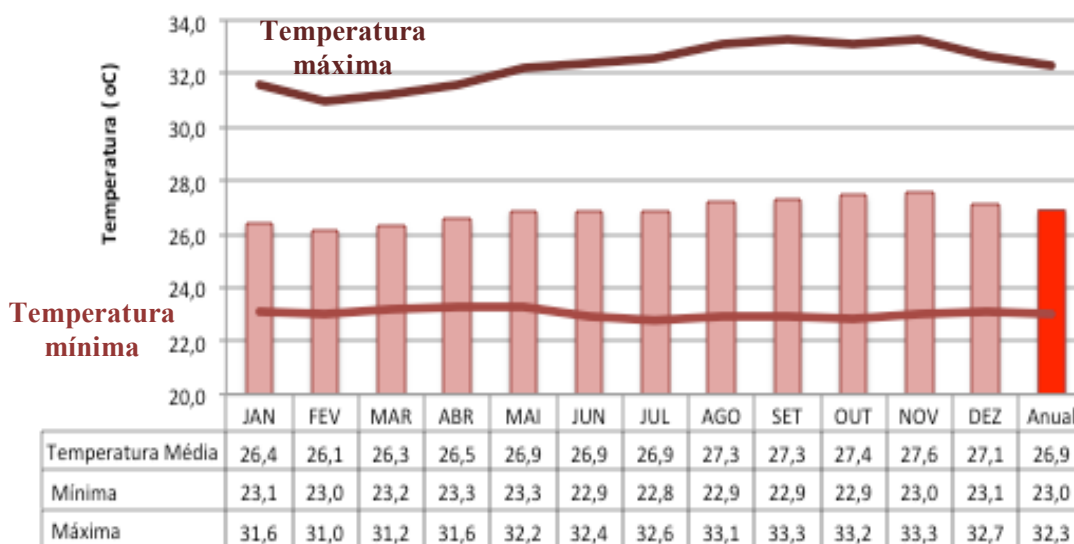
7.4 SÃO LUÍS-MA

São Luís-MA se encontra sob clima tropical As de acordo com Köppen e Geiger, apresentando no inverno muito mais pluviosidade que no verão. Tem uma temperatura média de 27°C e a média anual de pluviosidade é de 1896mm.

O mês de outubro é o mais seco com precipitação média de 7mm. O mês de abril apresenta a maior precipitação média, com 367mm, representando uma diferença drástica de precipitação entre as estações de 360mm, as precipitações mais intensas ocorre no período de outono-inverno. Outubro é o mês mais quente com a temperatura média de 27.8°C, fevereiro é o mês com a menor temperatura média ao longo do ano de 26.4°C. Ao longo do ano as temperaturas médias variam 1.4°C, conforme Figura 9, onde tem-se o gráfico de variação climática. (INMET, 2013).



(a) Precipitação mensal



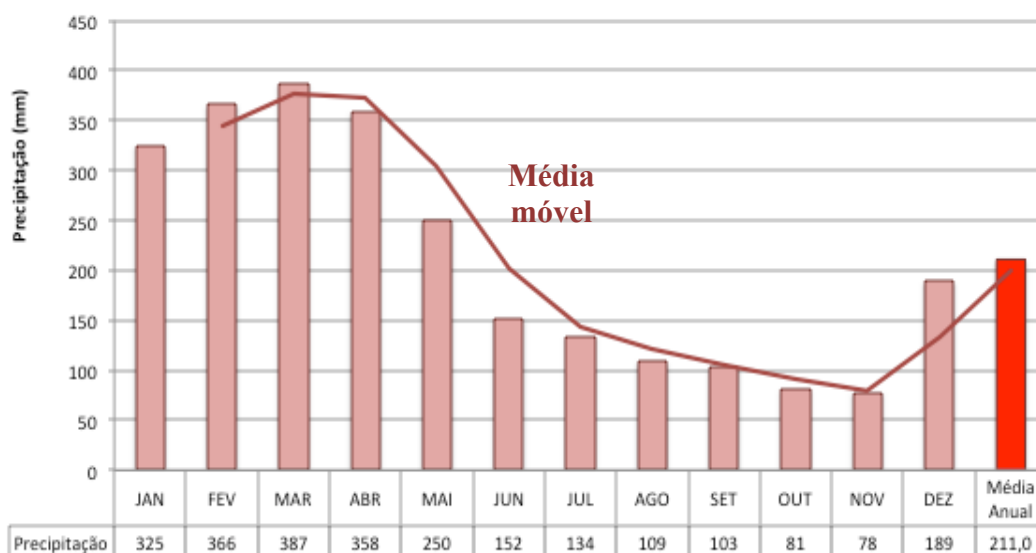
(b) Temperatura mensal

Fonte: INMET (2015).

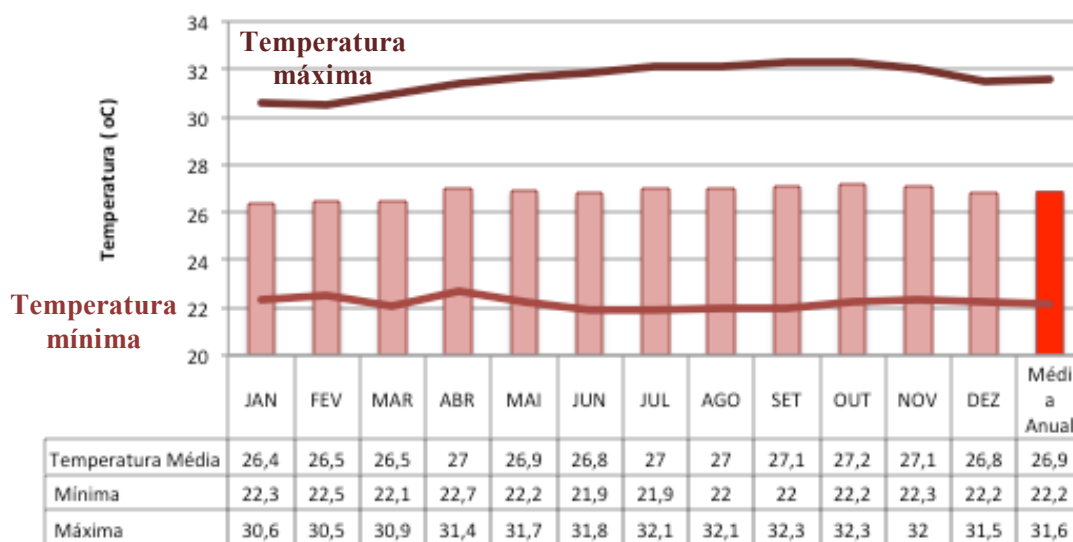
Figura 7: Condições climáticas que caracterizam o clima tropical em Belém-PA

Assim a região Amazônica oriental possui o climas equatorial (Af e As) na classificação de Köppen e Geiger, megatérmico (tropical úmido) com temperaturas entre 24 e 33°C, amplitude térmica anual de até 3°C, com chuvas abundantes e regulares, entre 1500 e 3100mm por ano e insolação anual entre 2200 e 2400h. Ao ano são de 150 a 250 dias com ocorrência de chuva, com umidade relativa média anual maior que 80% (ROCHA, 2009).

Pode-se afirmar que Belém e Barcarena possuem características climáticas semelhantes, enquanto que São Luís, mostra a mesma amplitude térmica que Belém e Barcarena, contudo apresenta um período seco mais pronunciado de julho a dezembro.



(a) Precipitação mensal



(b) Temperatura mensal

Fonte: INMET (2015).

Figura 8: Condições climáticas que caracterizam o clima tropical em Barcarena-PA

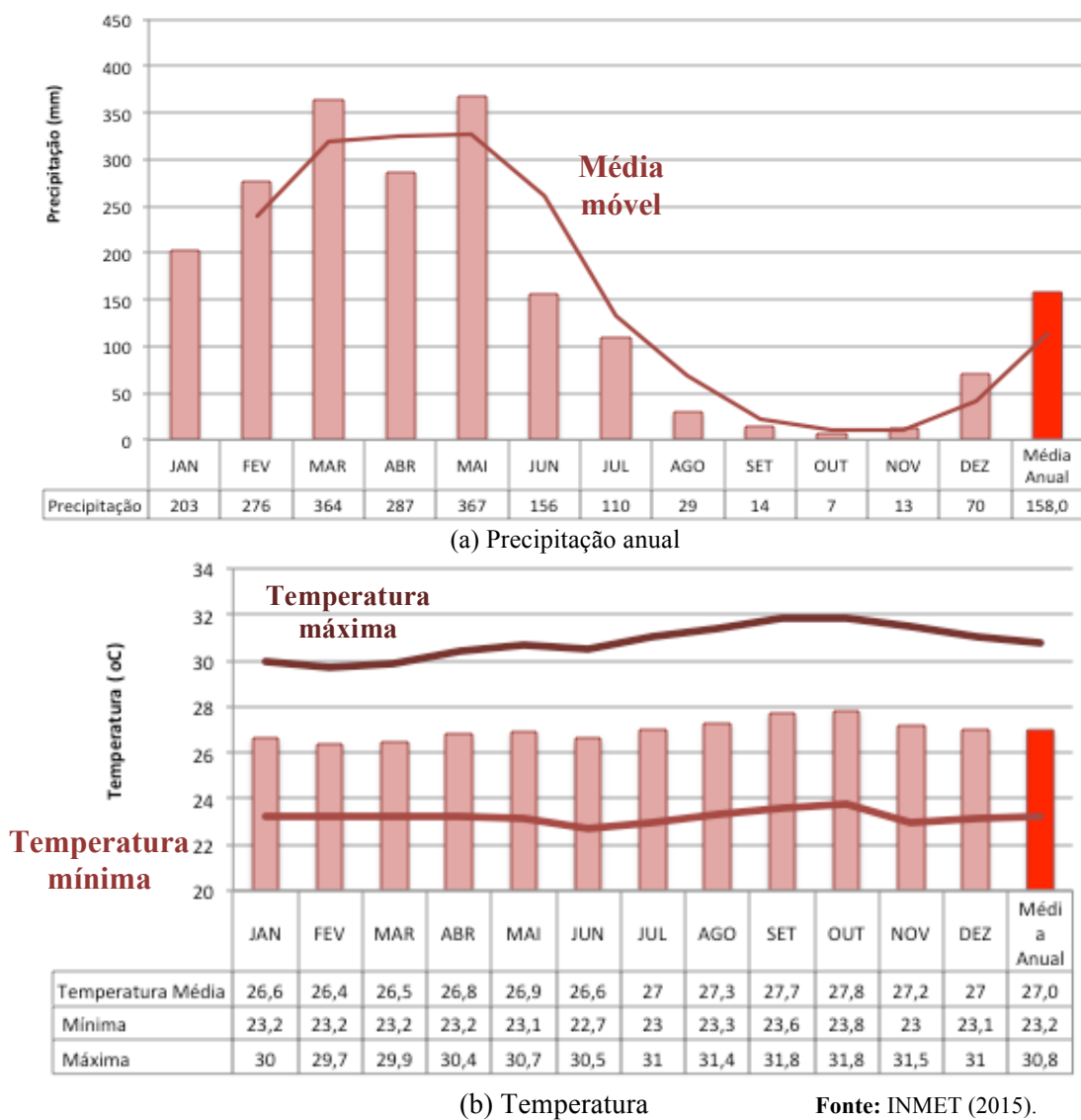


Figura 9: Condições climáticas que caracterizam o clima tropical em São Luís-MA

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 ENSAIOS DE AGRESSIVIDADE ATMOSFÉRICA

A norma ABNT NBR IEC 60815-1 (2015) rege a avaliação da severidade da poluição local (SPL), utilizando vários métodos de medição. Os mais recomendados são o DDSE (densidade de depósito de sal equivalente) e DDNS (densidade de depósito não-solúvel) na superfície de cadeias de isoladores. Além disso, o nível de poluição ou índice de poluição (IP) é avaliado através do coletor de depósito de poeira direcional (CDDP)⁴.

Para relacionar a taxa de depósito salino na superfície dos isoladores elétricos e a concentração de poluentes no ar no entorno dos mesmos é necessária uma estratégia de coleta para a determinação das concentrações num período de tempo suficiente ao desenvolvimento do estudo.

O CDDP, as velas úmidas segundo a NBR ABNT 6211 (2001) e as velas de dióxido de chumbo de acordo com a NBR ABNT 6921 (2002) são alguns dos coletores passivos disponíveis.

A classificação da SPL dos ambientes busca sistematizar o estudo da corrosividade e/ou agressividade da atmosfera frente aos materiais que nela se inserem, estes métodos podem ser usados de forma isolada ou combinados para avaliar a intensidade dos fenômenos e a cinética de degradação dos materiais. O grau ou índice de poluição (IP) pode ser quantificado pela taxa de variação de depósitos sobre superfícies expostas dos isoladores. Segundo a ABNT NBR IEC (2015) as áreas limpas são aquelas que contém um fluxo de poluição e duração de exposição que conduz a depósitos muito leves ($<0,01 \text{ mg cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ de depósito solúvel e $<0,1 \text{ mg cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ de depósitos insolúveis).

⁴ CDDP – Do inglês DDDG, directional dust deposit gauge.

8.2 COLETA DE ÁGUA DE CHUVA

O período inicial de avaliação da severidade da poluição local ocorreu apenas em Barcarena-PA, entre janeiro de 2012 e janeiro de 2013, onde, por demanda do setor de manutenção da SEVC, instalou-se um coletor manual fixo no telhado da sala de operação.

O funil de amostragem foi posicionado a 5m de altura do solo, com área de captação de 165cm² e tela plástica de proteção, para evitar contaminação de insetos e outros particulados grosseiros. O frasco coletor de polipropileno foi enxaguado com água ultra-pura e protegido da radiação solar, conforme Figura 10, onde eram tomadas as frações diárias de chuva, registrados o volume total de amostra por coletador previamente treinado.



Fonte: Autor (2011).

Figura 10: Material de coleta e instalação do coletor manual de água de chuva

As amostras foram armazenadas sob refrigeração e semanalmente eram transportadas até o laboratório. No período de estudo foram coletadas 93 amostras de água de chuva (24h) e determinados pH, CE, alcalinidade, dureza, cátions e ânions analisados.

Os valores determinados de CE, cátions e ânions foram corrigidos pela média ponderada pelo volume, conforme a metodologia de Leal *et al.* (2004).

8.3 MÉTODO DDSE

Por definição da norma ABNT NBR IEC 60815-1 (2015) DDSE é igual a uma quantidade de cloreto de sódio (NaCl), que quando dissolvido em um volume de água, produz um valor de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) igual ao valor resultante da solução de depósito de poluição coletado numa superfície conhecida do isolador. Este método é geralmente utilizado para o cálculo da poluição média com base na densidade média

de sal solúvel e é expresso em massa de NaCl por unidade de área exposta do isolador (mg cm^{-2}). Um isolante não energizado é usado para coletar poluição no local de estudo. Os depósitos particulados na superfície dos isoladores são coletados por lavagem de acordo com uma frequência determinada. A técnica geral para a medição de DDSE envolve dissolver os depósitos da superfície em uma quantidade conhecida de água ultrapura (300-400mL) com baixa condutividade baixa ($<5 \mu\text{S cm}^{-1}$). Os cálculos de salinidade a partir das condutividades medidas encontram-se no **Anexo A-1**.

8.4 MÉTODO DDNS

Segundo a norma ABNT NBR IEC 60815-1 (2015) DDNS deve ser medido, especialmente em caso em que muita poeira ou areia se acumula na superfície do isolador, conforme procedimento resumido na Figura 11. O DDNS define a quantidade de material insolúvel, o depósito poluição inerte por centímetro quadrado de superfície do isolador e a coleta pode ser vista na Figura 12. A medição DDNS foi normalmente realizada utilizando a solução de água de lavagem obtido a partir das medições DDSE. O líquido coletado é filtrado através de uma membrana filtrante seca, limpa e pesada previamente, então a membrana filtrante com o resíduo insolúvel é seco e pesado para a determinação de massa de resíduo insolúvel (ver **Anexo A-2**).



Fonte: ABNT NBR IEC 60815-1 (2015).

Figura 11: Método de coleta de DDES e DDNS na superfície dos isoladores de disco padrão.



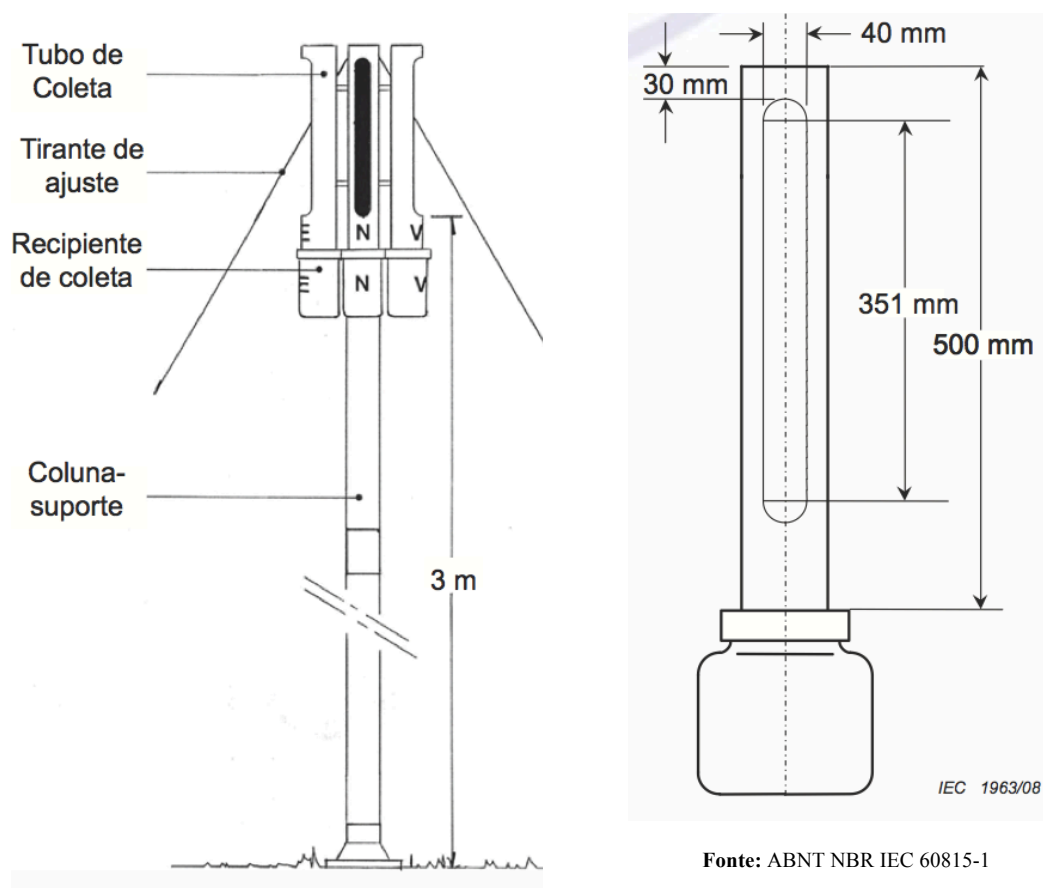
Foto da Cadeia de Isoladores de teste
Coordenada 1° 34'13"S 48° 43'51"O

Fonte: Autor (2015).

Figura 12: Coleta de DDSE e DDNS na subestação SEVC, Barcarena-PA.

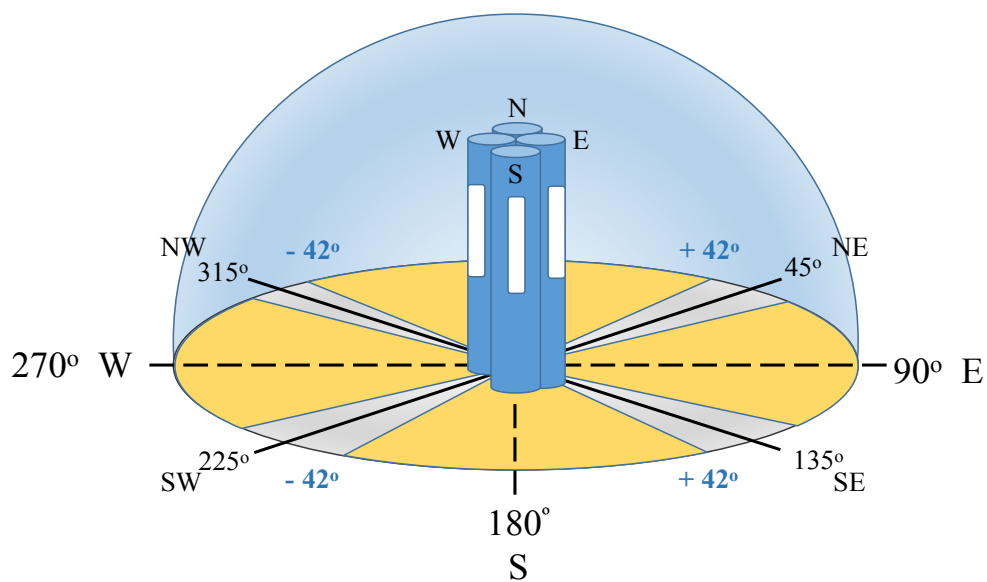
8.5 MÉTODO CDDP

O CDDP, segundo a norma ABNT NBR IEC 60815-1 (2015), compreende quatro tubos de PVC verticais com fendas frontais para coleta de partículas. Os tubos são colocados ao longo das quatro direções geográficas, Norte, Sul, Leste e Oeste, conforme esquema visto na Figura 13-a. Estes recipientes são removidos a intervalos mensais, conforme o procedimento (Figura 14) seu conteúdo é lavado e misturado com 500ml de água desmineralizada e a condutividade da solução medida. Após as medições de condutividade nas soluções recolhidas por lavagem dos coletores, os depósitos não solúveis podem ser avaliados por filtração das soluções em papel previamente seco e pesado. O papel com os resíduos de filtração deve ser seco e novamente pesado. A diferença de peso representa então o depósito não-solúvel (DDNS) em cada direção de coleta N, S, L e O, conforme Figura 14 c. E na Figura 15 tem-se os pontos de coleta P1 e P2 da SEVC para ilustrar a instalação dos CDDP's. Os cálculos do IP e DNS podem ser vistos nos **Anexos A-3 e A-4**. Assim como o enquadramento das classes de SPL está no **Anexo A-4** nas Tabelas A-1 e A-2.



(a) Instalação do CDDP.

(b) Tubo coletor individual.



Fonte: Autor (2018).

(c) Orientação e razão angular dos tubos coletores.

Figura 13: Coletor de depósito direcional de poeira



Dispositivos DDDG's



- Retirar os depósitos e mantê-los na



- Agitar o DDDG a fim de retirar todo material depositado em seu interior e colocar cuidadosamente no Becker 2 litros.



Figura 14: Demonstração dos passos de coleta de CDDP.

Fonte: LACTEC (2013).

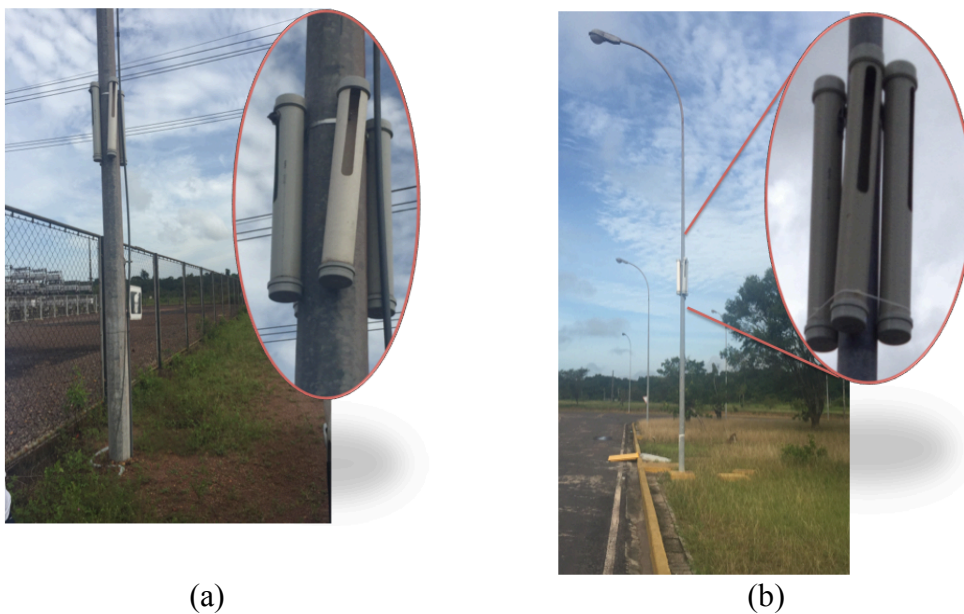


Figura 15: P1(a) e P2 (b) da SEVC em Barcarena-PA.

A partir da fração líquida dos CDDP, DDSE e DDNS são determinados os parâmetros pH, alcalinidade, dureza, cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , NH_4^+-N), ânions (F^- , Cl^- , NO_3^--N , SO_4^{-2} , $\text{PO}_4^{-3}-\text{P}$) e a partir da fração insolúvel foi realizada a caracterização química e morfológica, conforme a Tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Métodos analíticos utilizados para determinação dos parâmetros físico-químicos, (massa, pH, condutividade) íons na fração aquosa e caracterização da fração insolúvel dos particulados coletados por CDDP's.

Determinação	Metodologia
Sólidos insolúveis	Determinação gravimétrica
pH	ASTM D 1293-99 – Determinação de pH em água
Condutividade	ASTM D 1125-14 – Determinação de condutividade em água
Cátions em amostras aquosas de CDDP's	ASTM D 6919-17 – Determinação de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos em água e esgoto por cromatografia iônica (ver Anexo B-1)
Ânions em amostras aquosas de CDDP's	ASTM D 4327-17 – Determinação de ânions em água por cromatografia iônica por supressão química (ver Anexo B-1)
Determinação Elementar em amostras solúveis	ASTM D 1971-16 – Determinação de metais por AAS, ICP-OES e ICP-MS. ASTM D 4309-18 – Digestão de amostras por microondas de vaso fechado para determinação de metais totais em amostras de água
Composição Química e mineralógica em amostras insolúveis	MEV-EDS LIBS ICP-MS (ver Anexo B-2)

As medidas de pH foram realizadas com um pH-metro Quimis, modelo Q400-A, com eletrodo de vidro universal E64, e soluções tampão de pH 4,0; pH 7,0 e pH 10 (VETEC 404, 407 e 410).

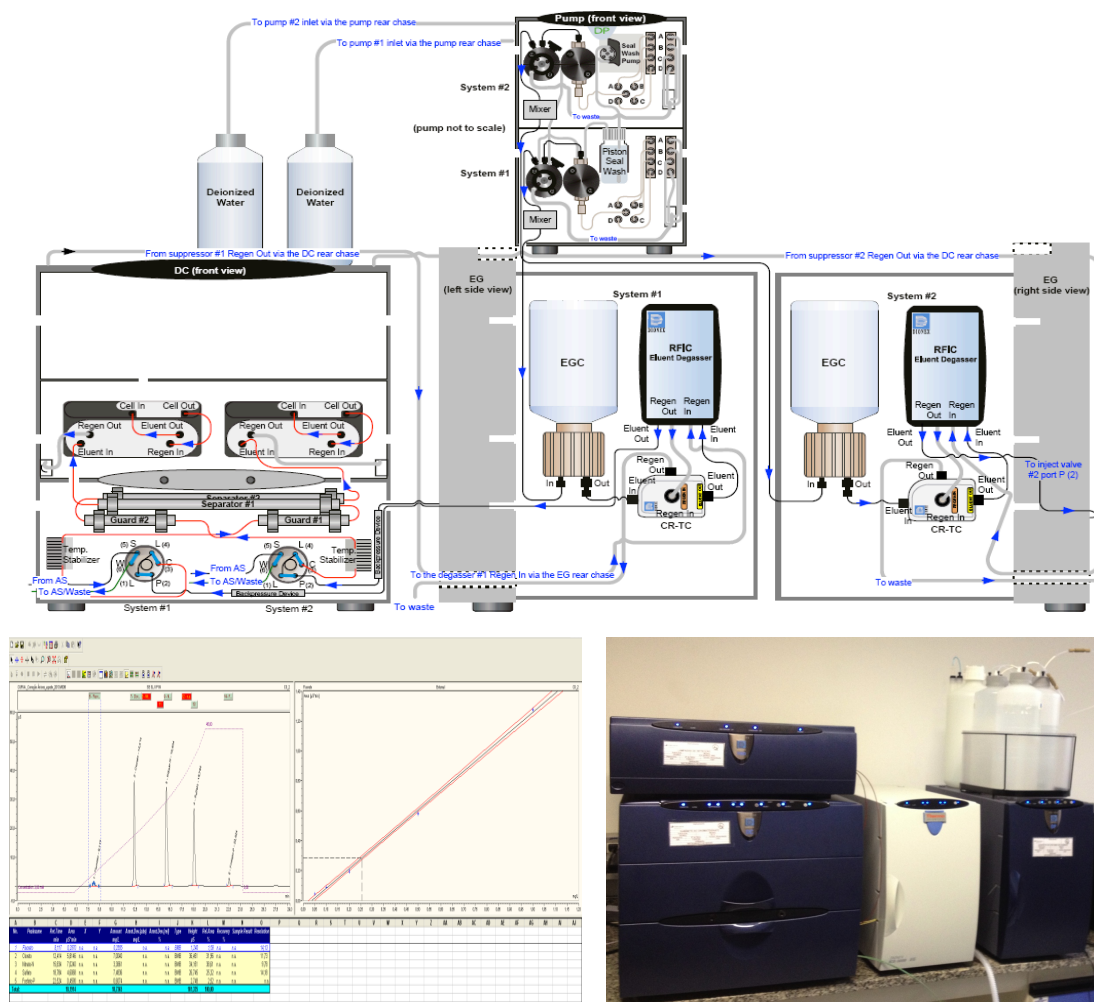
Para as medidas de condutividade utilizou-se um condutímetro DIGIMED, modelo DM-32, com eletrodo de placas paralelas DMC-010M ($k = 1\text{cm}^{-1}$) e solução de calibração $1413\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Hanna instruments HI 7031).

Na determinação de dureza utilizou-se o método de cálculo 2340-B do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (SMWW), a partir da equação das concentrações de cálcio e magnésio obtidas por cromatografia iônica.

O ensaio de cátions e ânions nas amostras de água de chuva e das frações solúveis dos CDDP's foram realizados em um cromatógrafo de íons ICS5000 que é composto por módulos de análise simultâneo para cátions (Sistema 1) e ânions (Sistema 2), que contêm: 01 auto-amostrador automático (AD-SV), um divisor de fluxo de amostras, duas bombas (uma gradiente e outra isocrática DP-5000), dois geradores de eluentes eletroquímicos (EGC1- MSA e EGA2-KOH), dois módulos de colunas cromatográficas analíticas e de guarda, um injetor automático, dois detectores

de condutividade (DC-5000), um detector de UV (deutério-tungstênio-VWD), conforme montagem da Figura 16, e parâmetros de operação conforme a Tabela 5.

Faz-se necessário ressaltar que a quantificação de algumas ânions pode ser expressa por espécie ou por elemento e neste trabalho adotou-se a forma elementar. Então foram expressos como nitrogênio (NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N) e como fósforo (HPO_4^{2-} -P) e suas concentrações foram expressas em mg L^{-1} ou em mol L^{-1} . Esta determinação foi feita utilizando os valores certificados dos padrões comerciais seis cátions e sete ânions e foram consideradas as razões estequiométricas.



Fonte: Thermo Fischer adaptada (2013).

Figura 16: Esquema de montagem do cromatógrafo de íons simultâneos ICS-5000.

Tabela 5: Condições de análise por cromatografia iônica.

Características do sistema cromatográfico	Sistema 1- Cátions		Sistema 2- Ânions	
Norma	ASTM D 6919 – 17		ASTM D 4327 –17	
Coluna analítica	CS-12		AS-19	
Alça de amostragem (µL)	25		25	
Coluna de guarda	GC-12		GA-19	
Gerador de Eluente Eletroquímico	EGC-MSA		EGA-KOH	
Eluente	MSA – Ácido metanosulfônico		KOH – Hidróxido de potássio	
Concentração de Eluente (mM)	15		3	
Vazão da bomba (mL/min)	0,30		0,35	
Temperatura recomendada (°C)	30		30	
Detector	Condutométrico		Condutométrico Fotométrico	
Tipo da Supressora	CSRS 300-2mm		ASRS 300-2mm	
Corrente da Supressora (mA)	16		35	
Tempo mínimo de análise recomendado (min)	18		29	
Pressão de base do sistema (psi)	2000		2000	
Padrões	Seis cátions Lote 046070		Sete ânions Lote 057590	
Analitos x Tempos de Retenção	Cátions	Tempo de Retenção(min)	Ânions	Tempo de Retenção(min)
	Lítio	3,454	Fluoreto	8,171
	Sódio	4,064	Cloreto	12,454
	Amônio-N	4,601	Nitrito-N	13,741
	Potássio	5,617	Brometo	15,074
	Magnésio	11,564	Nitrato-N	15,914
	Cálcio	14,374	Sulfato	18,847
-	-	Fosfato-P	22,484	

9 DESCRIÇÃO DOS MODELOS TRATAMENTO DE DEPOSIÇÃO DIRECIONAL E TEMPORAL DO CDDP

A partir dos parâmetros analisados, pode-se gerar dois modelos de tratamento para a resposta: o temporal e o direcional, a partir do que se deseja avaliar.

No modelo temporal a grandeza a ser avaliada pode ser representada por meio de um gráfico de coluna e/ou linha que relaciona o mês ou ano de coleta com os **valores máximo, médio e mínimo** da medida realizada, de uma maneira mais corriqueira e usual. Contudo, o modelo direcional, se apresentado em gráficos de linha e/ou barra, não destaca com relevância a informação que se deseja observar. Assim, a seguir serão demonstrados os dois modelos utilizados para avaliação direcional dos resultados:

9.1 MODELO DE DEPOSIÇÃO DIRECIONAL 1

Podem ser elaborados os gráficos direcionais radiais por estatística simples a partir dos valores **médios, máximos e mínimos**, por pontos e coleta (P1, P2, P3 e P4 nas direções N, S, L e O), para as grandezas (CE e massa) ou para a concentração iônica ou elementar a partir dos dados de 24 coletas consecutivas mensais nas duas subestações SEVC e SESL II.

Assim para ilustrar, na Figura 17 (b), o gráfico do modelo 1 mostrado na Figura 17 (c), tem-se os valores máximo, médio e mínimo de massa de depósito (g) apresentados nos quadriláteros em vermelho, azul e verde respectivamente, representando os valores observados nas direções N, S, L e O para o ponto em questão para as 24 coletas realizadas.

9.2 MODELO DE DEPOSIÇÃO DIRECIONAL 2

Para o mesmo conjunto de dados podem ser elaborados os gráficos cartesianos, com os valores de deposição **média (I_m)**, **resultante (I_r)** e **o ângulo resultante θ** para as grandezas (CE e massa) e para os pontos P1, P2, P3 e P4 conforme as equações de GALBRAITH e HINGSTON, (1991).

$$I_m = \left(\frac{I_N + I_S + I_E + I_W}{4} \right)$$

Equação (1)

$$I_r = [(I_N - I_S)^2 + (I_E - I_W)^2]^{1/2} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\text{Tang } \theta = \frac{I_E - I_W}{I_N - I_S} \quad \text{Equação (3)}$$

Dessa forma, podem ser gerados os gráficos temporais, onde cada coordenada cartesiana (cor preta) no gráfico mostra os valores de I_m ao longo dos meses de coleta (I_m x tempo) calculados em termos dos depósitos de massa (g) e condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) dos particulados coletados em cada ponto de coleta. E os valores de I_r calculados para as direções observadas, identificam quais as coletas com valores de deposição mássica ou iônica mais intensos (maiores I_r) e em que direção (θ) esses valores ocorrem e se diferenciam dos valores típicos locais (“background”) conforme os gráficos direcionais ilustrados na Figura 17 (e).

A sobreposição do modelo pode gerar um único gráfico com informações temporal e direcional, como mostrado na Figura 17 agregando a informação temporal por meio de legendas dos meses. Ou pode-se plotar o gráfico temporal (mensal ou anual), adicionando ao topo o gráfico direcional, para demonstrar as duas influências simultaneamente, conforme a Figura 17.

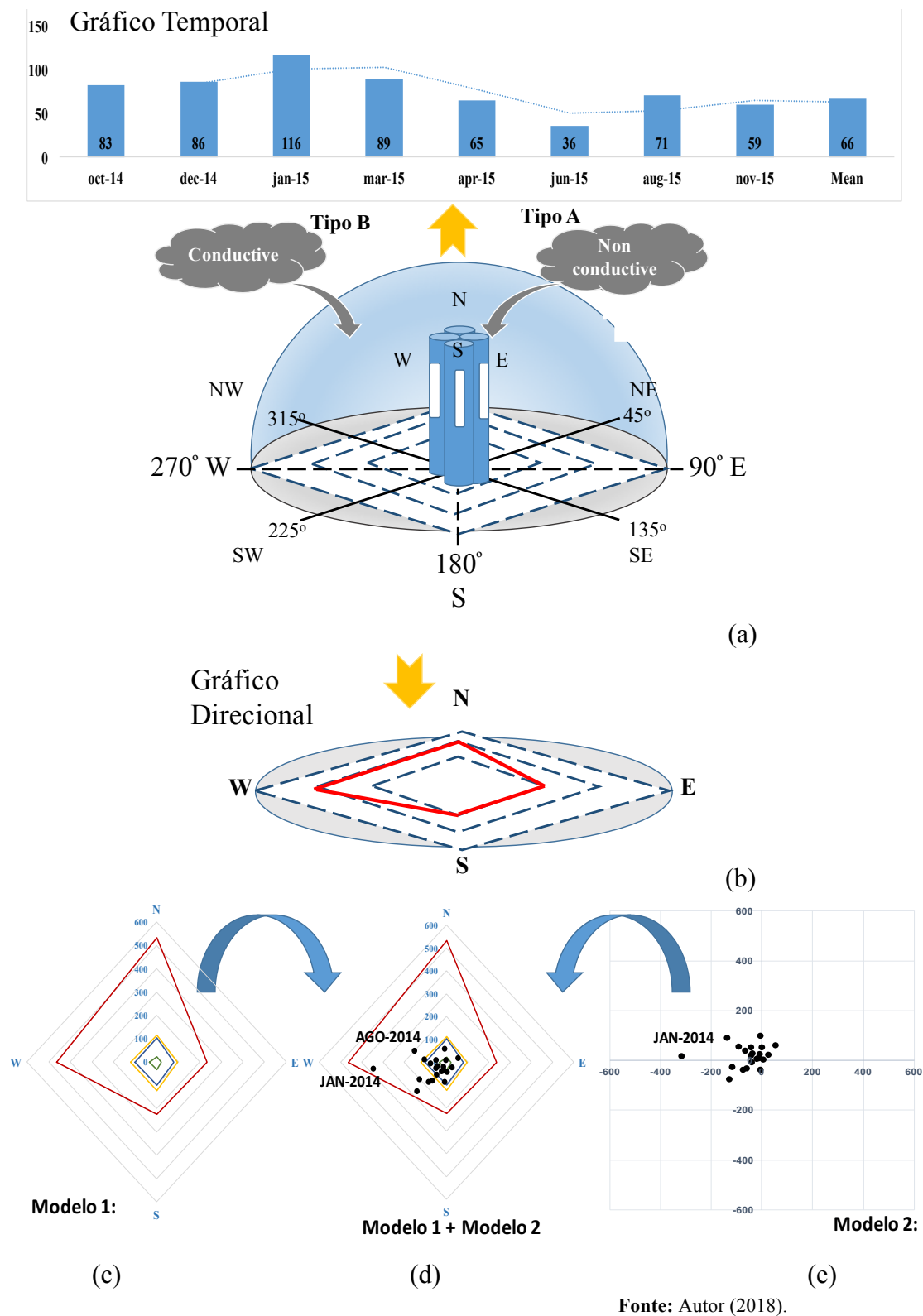


Figura 17: Elaboração dos gráficos temporais e direcionais a partir das medidas de massa e condutividade elétrica e deposição iônica dos particulados atmosféricos obtidos nos CDDP's.

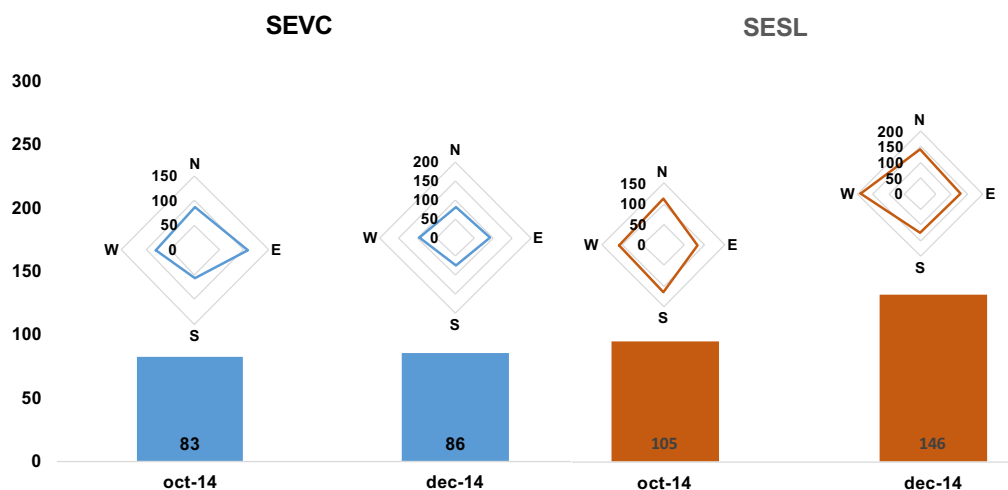


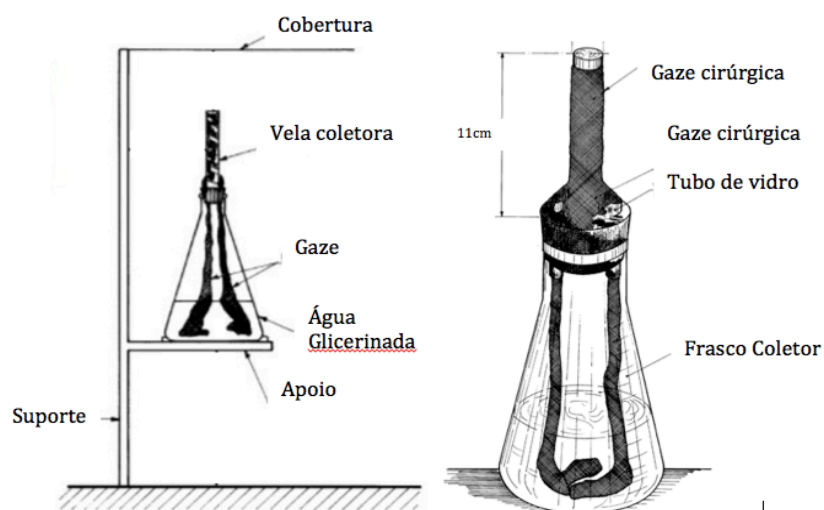
Figura 18: Sobreposição das informações temporal e direcional para as SEVC e SESL II nos meses de out e dez-2014.

Observa-se que apenas no projeto do medidor de poeira CDDP a seleção da fenda é tal que o ângulo de exposição (ou de captura) é de 84° , com o conhecimento de que o coletor fica exposto a 93% do vento na direção cardeal. Isto significa que, sem considerar as propriedades aerodinâmicas dos tubos, se espera que aproximadamente 93% dos contaminantes estejam potencialmente disponíveis para captura, e sejam depositados no interior dos tubos coletores, em ventos numa faixa de -42° a $+42^\circ$ da direção cardeal. Esta informação é relevante pois em alguns casos o ângulo resultante não corresponde exatamente a uma direção cardeal utilizada na coleta (Haberechth, 2008).

A proposta de modelos de deposição direcional, oportuniza a visualização mais simples e adequada da informação direcional. Nota-se, que até então, os diversos autores que adotaram o modelo direcional apresentaram os resultados em gráficos de linhas e/ou barras o que não permite a pronta avaliação das tendências direcionais de deposição (Haberechth, 2008; Pylarinos *et al.* 2014).

10 TEOR DE CLORETOS NA ATMOSFERA

A determinação do teor de cloretos na atmosfera é realizada segundo a norma ABNT NBR 6211 (2001), conforme o método da vela úmida, sendo empregado, especificamente, à determinação de ácido clorídrico (HCl) proveniente de atmosferas poluídas e de cloretos solúveis em água como os existentes em aerossóis de atmosferas marinhas e industriais. A vela coletora é constituída de um tubo de ensaio de vidro com 25mm de diâmetro e 200mm de altura, envolto com gaze cirúrgica. A área externa da gaze exposta teve, aproximadamente, 100cm². O sistema de coleta (tubo com a gaze) foi introduzido numa rolha de borracha ficando com uma altura de 150mm acima desta, como na Figura 19. Ambas as extremidades da gaze passaram por orifícios de modo que as mesmas fiquem mergulhadas na solução de glicerina no frasco coletor. Para o frasco coletor foi utilizado um vidro âmbar de 1L, a fim de se adicionar a solução coletora em volume suficiente com exposição de 30 dias em campo.



Fonte: ABNT NBR 6211 (2001) adaptada.

Figura 19: Esquema da montagem da vela úmida para determinação de cloreto de acordo com a ABNT NBR 6211.

Toda a aparelhagem é instalada sobre um suporte de madeira à 1m do solo no mínimo e distante cerca de 3m de qualquer obstáculo e com uma cobertura superior para evitar a lixiviação dos íons cloreto pela exposição à chuva. O princípio do método da vela úmida consiste na adsorção do cloreto na superfície da gaze úmida, e promove também a adsorvidade dos sais presentes na atmosfera local (Figura 20) e

posterior absorção em água glicerinada, que é titulada com solução diluída de nitrato de mercúrio em presença de indicador misto (difencilcarbazona e azul de bromofenol) com a produção do complexo mercúrico-difencilcarbazona, de cor azul/violeta no ponto final da reação. O valor de titulante consumido é utilizado no cálculo estequiométrico para a determinação da concentração de cloretos na atmosfera.



(a) preparação



(b) exposição

Figura 20: Metodologia de teor de cloretos.

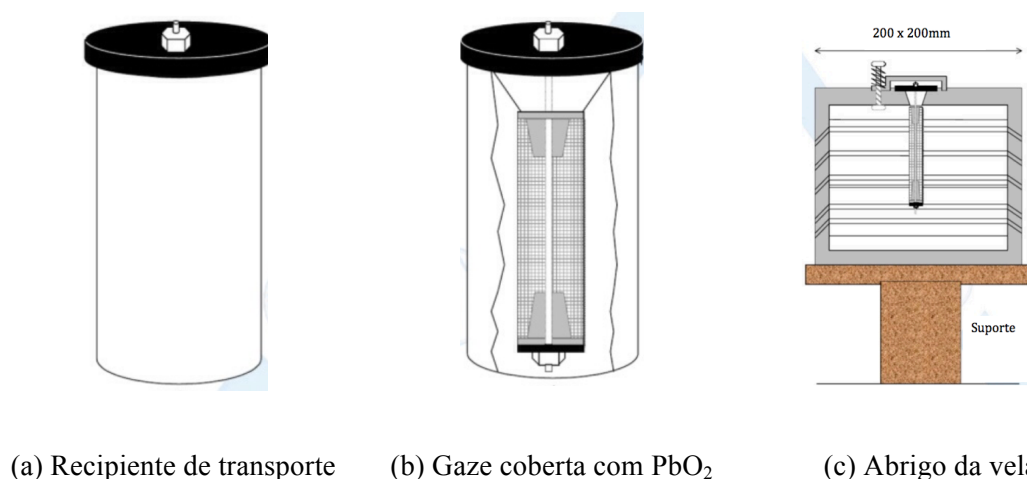
11 TEOR DE SULFATOS NA ATMOSFERA

Realizado conforme a norma ABNT NBR 6921 (2002), que representa o método da taxa de sulfatação total na atmosfera, obtida pela fixação, em uma superfície reativa, de compostos de enxofre como SO_2 , SO_3 , H_2S e SO_4^{2-} .

A aparelhagem dos coletores de sulfatos é composta de vela coletora à base de dióxido de chumbo (PbO_2), conforme a Figura 21.

A vela coletora é constituída por um tubo de ensaio com 25mm de diâmetro, envolvido em gaze cirúrgica. Esta é recoberta com uma pasta de goma adragante (Agár) e PbO_2 , preparados em proporções definidas, para formar uma superfície reativa aos compostos de enxofre. A gaze é enrolada no cilindro (tubo de ensaio de vidro) a fim de se obter uma área com, aproximadamente, 100cm^2 , conforme a Figura 22.

O método da vela de PbO_2 baseia-se na oxidação parcial ou total ou fixação de compostos de enxofre em contato com uma superfície reativa por um tempo fixo e definido. O sulfato fixado é solubilizado pela reação com Na_2CO_3 , sendo reprecipitado em meio ácido, com uma solução de cloreto de bário (BaCl_2), a massa de sulfato de bário obtida é utilizada no cálculo estequiométrico para obtenção da taxa de sulfatação conforme a Figura 22.



Fonte: ABNT NBR 6921

Figura 21: Esquema do coletor e suporte para a vela de PbO_2 .

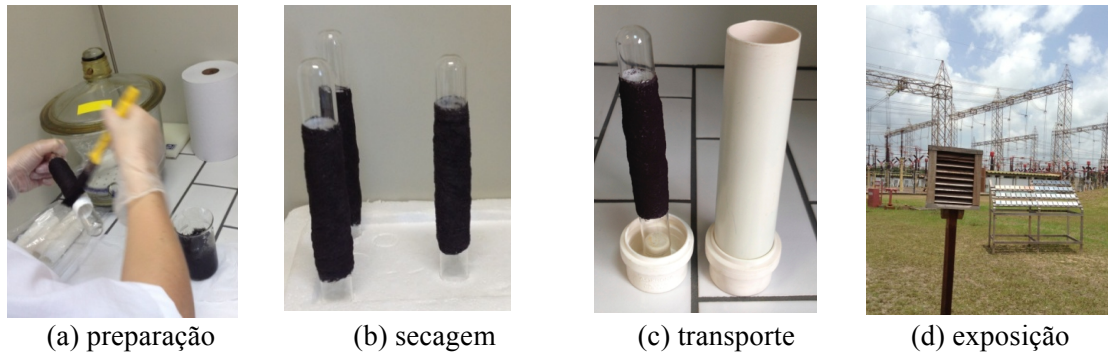


Figura 22: Metodologia de teor de sulfatos.

Em ambos os casos, para a determinação de cloretos e sulfatos pelos métodos das velas úmidas e de dióxido de chumbo, a norma foi alterada, uma vez que originalmente estas faziam uso de medidas titrimétrica gravimétrica por precipitação de cloreto de prata e sulfato de bário, respectivamente. Então a técnica de cromatografia iônica pôde ser aplicada, tendo como vantagem a possibilidade de explorar outros ânions presentes e também solúveis no sistema de adsorção para mensurar o teor de compostos presentes por unidade de área exposta. Pode-se ver no **Anexo B-1** o método de determinação cromatográfica de cloretos e sulfatos das velas.

12 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS

Os filtros com a fração insolúvel recolhida nos CDDP's foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com fonte de energia dispersiva (MEV-EDS) para avaliação morfológica e por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido por laser (LIBS) para a determinação da composição elementar qualitativa e quantitativa.

13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar as características morfológicas e texturais dos materiais particulados retidos em filtros de sílica.

As fotomicrografias foram confeccionadas para as amostras *in natura*, o imageamento foi realizado tanto pelo método de detecção de elétrons secundários (ES) quanto por elétrons retroespalhados de *elétrons secundários* (ES) para amostras dispostas em suportes (stubs) com superfície plana. Nas fases minerais de interesse foram realizadas análises semi-quantitativas, por meio de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS), acessório essencial para caracterização composicional dos minerais.

Utilizou-se o MEV, modelo LEO-1430 pertencente LABMEV do IG-UFPA (ver Figura 23) para a caracterização morfológica dos MPA depositados em filtros de sílica, após a análise gravimétrica. As condições de análise para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons (90 μ A) e voltagem de aceleração entre 10 e 20kV. Os princípios gerais de funcionamento do MEV são descritos por Reed (1996).

Os filtros foram secos previamente ao ensaio por 3 a 5 minutos em estufa a 65°C e analisados de forma individual, totalizando 2 coletas completas para as SEVC e SESL II.



Figura 23: Foto do Laboratório LABMEV e do MEV-EDS em detalhe.

Também se utilizou o MEV, modelo TM3000 da Hitachi, acoplado a um sistema fluorescência de raios-x (EDX) Swift ED300, com aceleração de tensão de 5 a 15kV e com detector SDD (161 eV Cu-K α) pertencente ao LAMIGA do MUGEO (Ver Figura 24).



Figura 24: Foto do MEV-EDX do LAMIGA em detalhe.

14 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

A espectrometria de emissão óptica por plasma induzido por LASER (LIBS), utiliza um pulso de curta duração de alta energia gerado por um LASER focalizado na amostra, a fim de obter a excitação e vaporização da mesma em seus constituintes (átomos, íons e/ou moléculas) (Hahn e Omenetto, 2010).

O LASER incidente na amostra provoca a quebra da estrutura atômica ou molecular por aquecimento causando vaporização de uma pequena parte do material que pode conter átomos, íons e/ou moléculas constituintes da amostra. Tais espécies vaporizadas (excitadas), após certo tempo, retornam para seu estado de menor energia (estado fundamental), emitindo assim uma radiação eletromagnética característica da transição do nível de energia (ver Figura 25). Os comprimentos de onda característicos (λ 's) da radiação emitida serão coletados, analisados e relacionados à presença de analitos na amostra. E a intensidade do sinal (altura ou área do pico) coletado é proporcional à concentração do analito (Hahn e Omenetto, 2011).

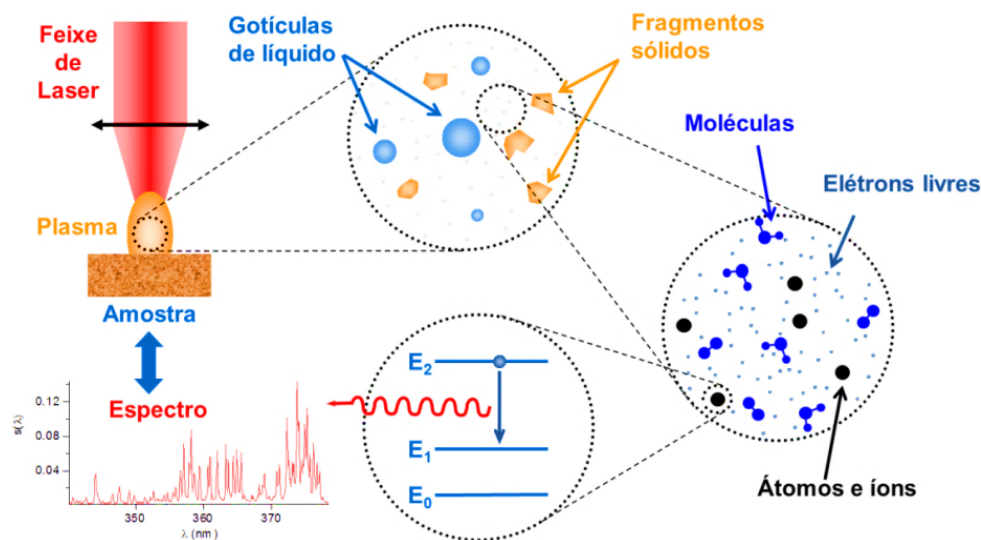
As condições ótimas de análise foram obtidas de acordo com a estratégia analítica sugerida por Ciucci *et al.* (1999) e Oasim *et al.* (2016) e descrita a seguir:

- 1- Otimização da preparação de pastilhas prensadas dos MRC e amostras a serem analisadas;
- 2- Seleção dos comprimentos de onda (λ) mais sensíveis de acordo com a biblioteca NIST;
- 3- Organização das faixas espectrais (ou janelas) para o ajuste do maior número de elementos de interesse possível de se analisar;
- 4- Verificação das condições ótimas dos parâmetros de análise:
 - a- potência do laser (mJ);
 - b- tempo de espera ou atraso ou *Gate delay* (μ S);
 - c- tempo de aquisição de sinal ou *Gate width* (μ S);
 - d- diâmetro do feixe (μ m);
 - e- tipo de aquisição de sinal (por pontos ou por rastro);
 - f- número de pulsos.

Paralelamente a otimização analítica, foram feitos experimentos de medidas de temperatura do plasma para verificar condições onde haja a formação de um

“*plasma termicamente fino*” e consequentemente a densidade eletrônica e a existência de efeitos de matriz durante a análise e quantificação.

A determinação dos parâmetros do plasma, segundo Gondal *et al.* (2016) é importante para satisfazer a estreita condição de equilíbrio térmico dinâmico local (ETL) que permite a análise quantitativa.



Fonte: Adaptado Sirven (2015).

Figura 25: Geração do espectro de emissão a partir do pulso do LASER.

O equipamento utilizado foi o LIBS (J200 Tandem, Instruments Applied Spectra, Inc.) do LAMIGA (ver Figura 26). Com fonte de Laser Quantel (Nd:YAG), controle de energia de 100 mJ a 1064 nm até 4 mJ a 213 nm, pulsos a partir de 6 ns e taxa de repetição até 20 Hz. O diâmetro do feixe de Laser varia de 30 a 150 μm . Há opção registro das imagens (aumento de 5 e 60x) e resolução espacial XYZ (0,25; 0,25; 1 μm). O Laser é acoplado ao espectrômetro Czerny-Turner com faixa espectral entre 200 e 900 nm (2400 linhas por mm no UV) e (1200 linhas por mm no VIS-NIR) e detector (Intensified-charge-coupled device ICCD) de alta performance.

A técnica é vantajosa por proporcionar a análise direta de materiais sólidos, refletindo em uma economia de reagentes, com uma melhor sensibilidade e possibilidade de aumento da frequência analítica.



Figura 26: Equipamentos de ensaio ICP-MS e LIBS do LAMIGA.

CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO

Ao longo do estudo foram realizados experimentos temáticos que resultaram em artigos publicados (1), submetidos (2) e elaborados (2). Na Figura 18 serão apresentados, por meio do diagrama de blocos, os experimentos divididos em dois temas: 1- Comportamento do isolador e 2- Atmosfera, deposição total e material particulado.

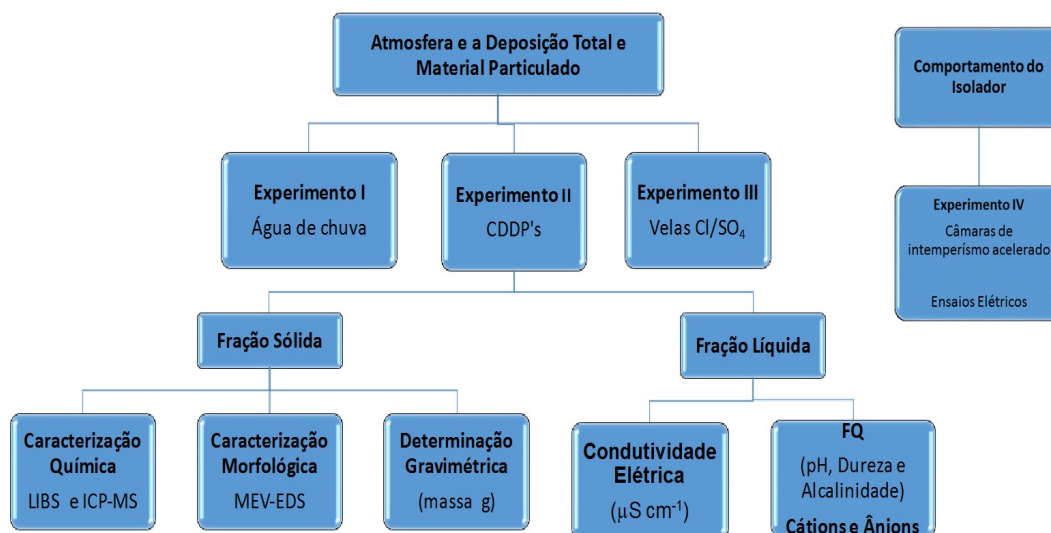


Figura 27: Divisão esquemática dos experimentos realizados.

15.1 COMPORTAMENTO DO ISOLADOR

As avaliações de desempenho elétrico e térmico dos isoladores foi desenvolvido em parceria do LACTEC com o OLTPL no âmbito do P&D ANEEL “Desenvolvimento de Tecnologia para avaliação de desempenho de isoladores de alta tensão em áreas de alta agressividade ambiental”, envolve os estudos de degradação e ensaios elétricos dos isoladores em laboratório e em campo e resultaram em duas publicações: a) “*Metodologia para avaliação de desempenho de isoladores em áreas de elevada agressividade ambiental.*” Apresentado no IX – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica CITENEL-2017 e b) “*Aplicação de cobertura de silicone em isoladores: uma alternativa para supressão de corrente de fuga e redução de ocorrência de descarga disruptivas por contaminação.*” Apresentado no XXII Seminário Nacional de distribuição de Energia Elétrica, SENDI- 2016. Este tópico também abrange o desenvolvimento de técnicas de inspeção

de isoladores em serviço. Contudo ambos não estão no escopo desta tese e serão apenas citados para registro.

15.2 ATMOSFERA, DEPOSIÇÃO TOTAL E MATERIAL PARTICULADO

Neste trabalho tratou-se de avaliar a atmosfera da região e caracterizar a deposição total e os particulados atmosféricos coletados. Foram empenhados esforços e recursos para a determinação quantitativa, morfológica e química desses depósitos particulados, para relacionar as características da atmosfera agressiva, seja ela de natureza local e/ou antrópica.

15.3 ÁGUA DE CHUVA

A água de chuva analisada foi destinada à avaliação da SPL, onde foram coletados 93 eventos de precipitação úmida total (24h), entre janeiro de 2012 e janeiro de 2013, em coletor manual posicionado no telhado da sala de operação da SEVC em Barcarena-PA .

No período entre 20/01/2012 e 18/01/2013 foram coletadas 93 amostras de água de chuva (24h) em coletor manual para deposição total, na Tabela 6 tem-se os valores médios dos cátions, ânions pH, condutividade e dureza analisados.

O **artigo 01** originário do experimento I, intitulado: ***“Rainwater geochemistry inside Barcarena power station at Tocantins River mouth-bay”*** foi submetido e aceito pela revista **Environmental Technology** em 20/08/2018. Nesta etapa buscou-se avaliar as contribuições naturais (crustais, marinhas e biogênicas) e também antrópicas que pudessem estar afetando a SEVC. Por meio da caracterização da deposição total (úmida e seca) haveria efeitos deletérios a as superfícies de isolamento. Ou se a água de chuva iria contribuir com o acúmulo ou com a remoção de poluentes da superfície dos isoladores e outros componentes das LT's. E até mesmo se a água de chuva poderia ser posteriormente utilizada na lavagem dos componentes elétricos na eventualidade das manutenções.

15.4 COLETORES DE DEPÓSITO DIRECIONAL DE POEIRA

Em maio de 2013 foram instalados nas duas subestações Barcarena-PA (SEVC) e de São Luís-MA (SESLII) os 4 CDDP's. Entre junho-2013 e fevereiro-2015

realizaram-se coletas com periodicidades aproximadamente mensais, guardando os devidos cuidados a preservação dos itens de ensaio.

Foram recolhidas as **frações aquosas** e determinados os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica e dureza) e analisados os cátions e ânions conforme a Tabela 3.

A **fração insolúvel** foi recolhida em filtros previamente lavados, secos, identificados e pesados, para determinação gravimétrica, elementar por LIBS e morfológicas por MEV-EDS.

De acordo com a ABNT NBR IEC 60815 (2015), a determinação da massa de sólidos e condutividade estão relacionados aos tipos de poluição A e B, assim a avaliação desses parâmetros foram utilizados para a submissão do **artigo 02** intitulado ***“Deposition over two high voltage power stations in Eastern Amazonic region”*** submetido em 05/09/2018 a revista Environmental Technology.

Além da avaliação gravimétrica e de condutividade, a deposição iônica analisada a partir do conteúdo de cátions e ânions presentes na fração solúvel também originou o **artigo 03** ***“Airborne salinity deposition on two Amazonic high voltage power stations”*** que será submetido em breve e apresenta os resultados dos experimentos II e III.

A partir da coleta de poluentes com o CCDP, era previsto além de atender a ABNT NBR IEC 60815 (2015) pela avaliação da CE e massa de depósitos, caracterizar a composição química dos depósitos (fração líquida e sólida) e esclarecer a trajetória reversa das espécies iônicas encontradas para tentar identificar potenciais fontes de emissão industrial e suas intensidades.

15.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS

A avaliação morfológica e química média da fração insolúvel foi submetida a *11º Contribuições à Geologia da Amazônia* em 10/08/2018 por meio do **artigo 04** intitulado ***“Aerossóis atmosféricos e partículas esféricas carbonáceas (PEC) – Indicadores de emissões antrópicas”*** apresentado a seguir.

E por fim será apresentado no **artigo 05**, cujo o tema é ***“Otimização da determinação elementar de material particulado atmosférico por LIBS”***, uma demonstração da etapa analítica do desenvolvimento do método de quantificação

elementar utilizando materiais de referência certificados (MRC) e curvas analíticas por diluição sólida, produzidas no LAMIGA.

Uma vez que espécies antrópicas, tais como fluoreto nitrato e sulfato foram relacionadas no experimento de deposição total (água de chuva) era necessário também associar essas espécies presentes na fração líquida e avaliar se também no particulado (fração sólida) estavam presentes espécies deletérias aos sistemas de isolamento. Outras técnicas analíticas poderiam ter sido empregadas, contudo se fossem elencados as determinações por ICP-OES ou ICP-MS, seriam necessárias etapas de dissolução e tratamento de amostras, que implicariam maiores riscos de contaminação e/ ou perdas, no tratamento e solubilização das amostras, maiores custos com reagentes e gás argônio; e por fim um esforço analítico muito maior, com maior custo uma vez que para a análise esses particulados que é intrínseco dessas técnicas. Assim o LIBS se apresentou como um desafio analítico, contudo as vantagens em termos de rapidez, menor custo e maior frequência analítica justificou a implementação do trabalho de otimização do método.

Este trabalho foi apresentado parcialmente no 19^o ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica na cidade de Caldas Novas-GO e em breve será submetido.

CAPÍTULO 4 - Artigo 1

RAINWATER GEOCHEMISTRY INSIDE BARCARENA POWER STATION AT TOCANTINS RIVER MOUTH-BAY

Porfírio, Darilena Monteiro ^{a,b}; Monteiro, Lucilena Rebêlo ^c; da Costa, Marcondes
Lima ^b

^a Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás (OCT),
CEP 66115-000 Belém-PA, Brasil.

^b Programa de pós-graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do
Pará (PPGG-UFPA), Belém-PA, Brasil

^c Ipen/CNEN-SP – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
São Paulo – SP, Brasil

darilenap@yahoo.com.br

Submetido a Environmental Technology em 26/12/2017.

Aceito em 20/08/2018.

KEYWORDS

Rainwater and pollution; enrichment factor; major ions; power plant; principal component analysis.

HIGHLIGHTS

- Chemical characterization of Barcarena, PA/Brazil rainwater in 2012 events.
- Apportionment sources of ionic rainwater content evaluated by acidity fraction, enrichment factors and principal component analysis.
- Anthropogenic fluoride sulfate and nitrate local deposition values were compared with other regional data.
- Maintenance procedure recommendations under identified atmospheric deposition.

ABSTRACT

Most of South America region lacks yearlong studies about rainwater composition. The present study evaluates rainwater composition and bulk deposition inside the main power station at Barcarena, a city located at Tocantins River mouth-bay, Amazon River, north of Brazil. From January 2012 to January 2013, rainwater samples were collected inside ELETRONORTE power plant by 24 h event (n = 93) and pH, EC, cations and anions were analyzed. Barcarena rainwater ionic occurrence was $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{Mg}^{+2} > \text{NH}_4\text{-N}^+ > \text{NO}_3\text{-N}^-$. Rainwater pH values ranged from 4.5 to 6.9 with 17 precipitation events with pH <5.6 and 5 events with pH <5.0. Sodium and Cl^- were dominant ions as sea salt was the main contribution. Rainwater acidity, enrichment factors and principal component analysis (PCA) indicate that F^- , SO_4^{2-} and $\text{NO}_3\text{-N}^-$ in rainwater came from anthropogenic sources and its concentration ranged from 26 to 102 $\mu\text{eq L}^{-1}$, 1 to 236 $\mu\text{eq L}^{-1}$ and 3 to 33 $\mu\text{eq L}^{-1}$ respectively. Fluoride correlated strongly (> 0.85) with Ca^{+2} and Mg^{+2} with same probable source on aluminum production chain. Potassium had a mixed anthropic and natural apportionment source, with a good correlation (>0.70) to $\text{NO}_3\text{-N}^-$ and to $\text{NH}_4\text{-N}^+$ that indicates biomass burning and fertilizer origin. In 2012, Barcarena total bulk deposition ranged from 14,070 to 17,890 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$. Significant anthropic contribution came from SO_4^{2-} (2,385 to 2,851 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$), F^- (419 to 479 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) and $\text{NO}_3\text{-N}^-$ (128 to 280 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) and seasonal trends are also herein discussed. EC varied from 4 to 254 $\mu\text{S cm}^{-1}$, therefore a medium level site pollution severity ($> 175 \mu\text{S cm}^{-1}$) was identified on Barcarena power station due to combined anthropic and sea salt natural ionic deposition that increased electrical components damage risk.

1. INTRODUCTION

Rainwater is the most effective scavenging factor to clean air, for this reason rainwater studies help to understand local and regional pollutant dispersion [1]. Many places worldwide have a continuous long-term rainwater monitoring that allows changing trends identification. In other hand, most of South America countries have no continuous nor available data over geochemical rainwater composition and ionic deposition rates. Studies on deposition rates close to industrial park and to urban area demand yearlong continuous sample collection

In urban and industrial scenarios, dust particles increase atmospheric ionic content coming from several sources (natural and anthropic). Processes such as gas to particulate conversions from industrial emissions, sediments and soils wind deflation, large numbers of organic and inorganic smoke particles from fires can be added to natural marine aerosols or volcanic emissions [2]. Due to rainwater increasing ionic content, several industrial areas worldwide both urban and costal, present high frequency of electrical components failure. In a study performed in the Island of Crete, Pylarinos *et al.* [3] linked open-air high voltage insulators failure to environmental condition, especially to air pollution. Environmental data from France, Germany, Poland and Algeria had industrial air contamination trends (dust, SO₂, NO_x, acidity and rainwater conductivity) related to high voltage insulators failure [4]. Air borne particulate matter and ionic compounds after condensation (rainout) and precipitation (washout) affects directly insulator sets. Due to this observation, insulators are considered the typical failing components. Usually a conductive film is formed over insulators due to humidity sources, with ionic content, that lead to current leakage. Because a saline band formation favors discharges and flashover conditions. Therefore, urban and industrial air pollutants directly threaten electrical components.

In Brazil Northern region, Tucuruí Dam hydropower station is responsible for a yearly production of 8,700 MW that corresponds to 10 % of Brazil electrical power demand. Barcarena power station is connected to a total of 328 km transmission line and a distribution capacity of 325 kWh [5]. In 1985, managed by Centrais Elétricas do Norte do Brasil S.A. (ELETRONORTE), Tucuruí Dam hydropower station started its operation. Since Tucuruí was connected to Vila do Conde Power Station, several high-power demanding industries, fertilizer and ore mineral transformation companies were installed at Barcarena. In 2016, Barcarena was the 13th most populated and the 5th highest gross domestic product (GDP) city in Para state [6]. The GDP positioning is related to a highly demanded harbor and a variety of industrial activities located in Barcarena. According to dos Santos [7], Barcarena has currently, a yearly installed capacity of 3,452 MW supplied to 2.6 million inhabitants [6].

In 1995, the largest alumina refinery in the world started to operate in Barcarena 4.7 km far from the present study collection site. After three expansions, the alumina production reached a value around 6 million metric ton (t) that goes to be processed in smelters around the world [8]. In 2016, this producing facility was Brazil's second largest with a yearly primary aluminum production of 460,000 t [8]. Although, the atmospheric emission is regulated and limited, the aluminum company declared a total fluoride emission to air of 507 t in 2012 worldwide [9]. However, no clear statement is available about fluoride atmospheric emissions in Barcarena during operational years.

Since the industrial center expansion, ELETRONORTE maintenance team observed insulators corrosion, electrical components failure and vegetation damage that could be linked with precipitation and atmospheric events. No previous study identified the source of frequent failure events at Barcarena. Many influential aspects

in the present study had strictly local characteristics, due to industrial surroundings. However, Barcarena rainwater chemical composition, ionic deposition rates and enrichment factors were not available up to now. These relevant parameters are required to understand atmospheric scavenging and to help electrical components preventive maintenance.

Conducted in 2012, inside ELETRONORTE power station, the present study main goals were to identify major ions in Barcarena rainwater and its deposition rate. This information helped to improve transmission lines maintenance and its economic performance.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 STUDY AREA

Rainwater samples were collected in a single site, in the area inside ELETRONORTE power station located at Barcarena (1°34'17'' S and 48°44'2'' W). Barcarena is located in Ponta Grossa, in the right riverside of Para, just at the confluence of caudolous Tocantins and Guamá Rivers [10], as per Figure 1. Atlantic Ocean is 142 km northeast far from collection site.

Barcarena County covers an area of 1,310 km² and has 118,537 inhabitants [6]. Barcarena climate is typically tropical hot, wet with average temperature of 26.9 ±0.8 °C and accumulated rainfall of 2,532 mm over the year. Temperature amplitude is quite narrow and humidity is over 90 %. The main precipitation occurs from December to June, at rainy or winter season, and March presents the largest yearly precipitation with an historical average rainfall of 387 mm from 1961 to 1990 [11]. The often-called dry season extended from July to November, and November shows the lowest yearly precipitation, (< 80 mm). The monthly precipitation average is 211 mm [11].

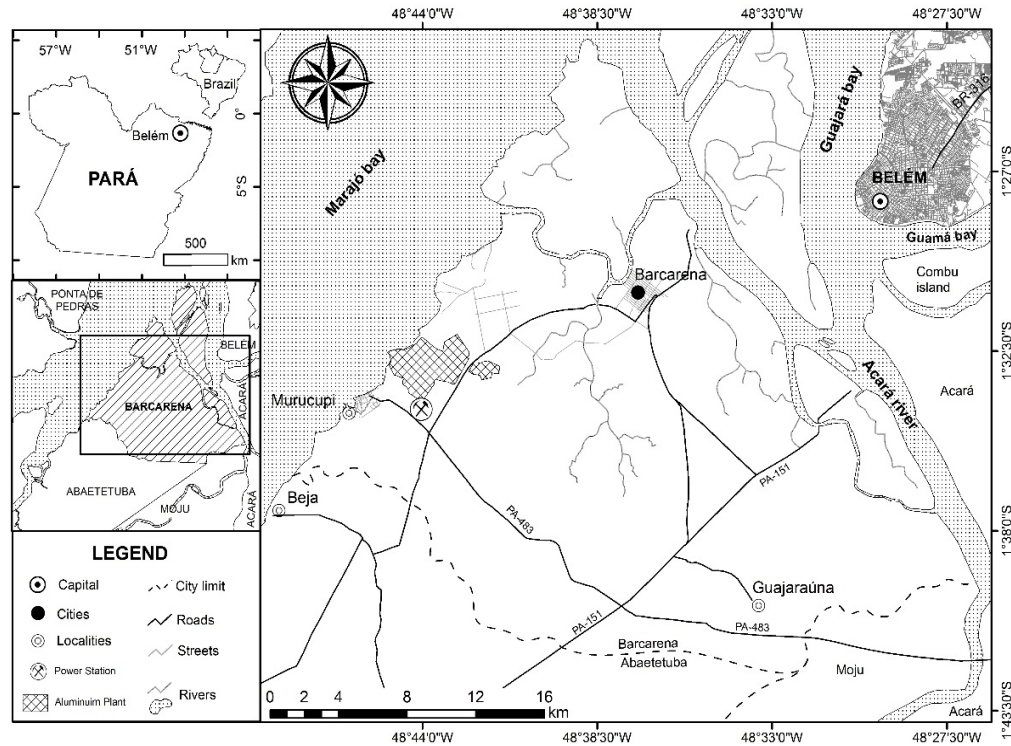


Figure 1: Sampling site geographical location.

According to Satyamurty *et al.* (2013), Amazonic Basin humidity sources are located in South and North Atlantic, in the often-named Intertropical Convergence Zone (ICZ) [12]. ICZ transports the humidity that feeds Amazonic Basin from East to West all year long. The precipitation recycled by evapotranspiration is estimated as 33 % approximately, in rainy season, with smaller values in dry season.

The predominant wind direction is from Northwest to Northeast at nighttime and from Northeast to Northwest at daytime. There are no heavy traffic roads nearby, and the largest traffic road is BR-010 located northeast 85 km away from the collection site, and PA-151 and its interconnections located Southeast from collection site. Barcarena County is located on to regional Amazon plain limited by Marajo and Guajara Bay to the North and Moju and Abaetetuba Counties to the South; Acara and Guajara Bay to the East and Tocantins River and Marajo Bay to the West [13], in Figure 1.

2.2 RAINWATER SAMPLING AND ANALYSIS

From January 2012 to January 2013, at the single collection site (see Figure 1). A total 93 rainwater events were collected to this study. A minimum volume of 5 mL was required. Each event corresponded to 24 h bulk pluvial samples collected from 10 a.m up to 10.a.m to the next day as recommended by World Meteorological Organization - WMO (2004) [14]. Polypropylene bottle and funnel were used as sample collection sets. Ultra purified water (18 M Ω , Milli-Q, Millipore) was used to rinse and clean all samplers prior to each collection. At every collection, sampler was placed 5 m above local ground level, 15m above sea level. Collection area was 0.0165 m², corresponding to funnel area. Which was later used in to deposition calculation. By this procedure, both dry and wet deposition were collected together and reported as bulk sample collection [14]. Total sample volume was measured, samples were cooled and sent to laboratory weekly. Registered volume values were used later to calculate volume-weighted mean (VWM) ionic concentration. Such calculation is required [14-15] to correct individual precipitation volume that differs in all events and affect individual ionic concentrations.

At the laboratory, all samples were filtered in 0.45 μ m membrane. Field and filtration blanks were treated the same as samples. Physical and chemical parameters, such as pH [16], conductivity (EC) [17], and cations (Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², NH₄⁺) [18] and anions (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², PO₄⁻³) [19] concentrations were measured.

pH was measured with a potentiometer (QUIMIS, Q400-A) calibrated with pH 4.00 and 7.00 standard buffer solution (VETEC). Bicarbonate and H⁺ were not directly measured, but accounted as per pH basis, as recommended by Canadian government at Alberta [20]. Conductivity was measured with a conductivity cell (DIGIMED, DM-32), calibrated with 1,413 μ Scm⁻¹ (Hanna Instruments, model HI7031). A dual channel ICS5000 ion chromatographer (DIONEX Corp.) with

simultaneous electrochemical auto regenerative suppression conductivity detector was used to anion and cation analysis. Methanossulfonic acid was the cation separation eluent in an isocratic elution at 20 mM and potassium hydroxide (5 to 40 mM in 30 min) was the gradient anion separation eluent. Method quantification limits varied from 1 to 5 $\mu\text{eq L}^{-1}$ among quantified compound and from 6 to 9 $\mu\text{eq L}^{-1}$ to non-detected species. Gradient elution for anions was required to perform fluoride separation from acetate, formiate and propionate that eventually were present in bulk samples.

2.3 ANALYSIS QUALITY CONTROL

All chromatographic analysis included daily blank, duplicate runs and three level standard quality control verification. No more than 2% deviation from expected concentration was allowed. The laboratory performed monthly full calibration, where no more than 5% variation was found to all cations and anions control chart over 12 months. Results were traceable to SI by using DIONEX standard solutions and standard weights. The laboratory participates regularly in interlaboratory exercises for pH, cations and anions with satisfactory results to all measured parameters [21]. Data quality control followed WMO (2004) recommendation concerning laboratory data verification, reporting, ionic balance and acceptance criteria of $\pm 60\%$, $\pm 30\%$, $\pm 15\%$ and $\pm 10\%$ acceptable ion difference for samples with anion and cation sum of ≤ 50 $\mu\text{eq L}^{-1}$, >50 to ≤ 100 $\mu\text{eq L}^{-1}$, >100 to ≤ 500 $\mu\text{eq L}^{-1}$ and >500 $\mu\text{eq L}^{-1}$, respectively [14].

2.4 STATISTICAL DATA TREATMENT

Program PAST – Paleontological Statistics version 3.14 from Natural History Museum of Oslo University was used to all data statistical treatment in order to evaluate major ions origin [22]. Multivariate data analysis was performed to a matrix

with 93 cases or events and 14 variables or parameters. Principal component analysis was used to identify and to group parameters that explain the matrix variability. However, monthly and seasonal evaluation was adopted to present and discuss other data treatment (section 3.1 up to 3.6). The effects of asymmetric rainfall distribution are minimized due to tropical conditions (intense and frequent precipitation events <100 mm per month), so we can adopt the monthly and seasonal discussion according to VAREJÃO-SILVA (2006) [23]. Several authors adopted similar models, as HU, BALASUBRAMAIAN, WU (2003) and XIAO J (2016) [24-25].

2.5 FRACTIONAL ACIDITY, ION TO ION RATIOS AND ENRICHMENT FACTOR

In this work, rainwater capacity of acidity neutralization was estimated as fractional acidity (FA) [25], presented in equation 1.

$$\text{Equation 1} \quad \text{FA} = [\text{H}^+] / ([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{NSS}})$$

Where

$[\text{H}^+]$ is hydronium concentration calculated from pH

$[\text{NO}_3^-]$ is nitrate concentration in rainwater

$[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{NSS}}$ is non-sea salt sulfate concentration in rainwater

When FA was close to 1 the rainwater acidity is considered as generated by SO_4^{-2} and NO_3^- .

Neutralization factors NF were also calculated considering equation 2.

$$\text{Equation 2} \quad \text{NF}_x = [\text{X}] / ([\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{NSS}})$$

Where $[\text{X}]$ is the interest ion.

In Barcarena rainwater, major ions to sodium and to calcium ratios, as well as enrichment factors (EF) were calculated. Often, EF is used to identify possible rainwater ions apportionment sources, especially whether anion and cation species came from sea salt, from continental crust or from anthropogenic origin [24-25].

Several researchers [24-28] have used this approach to clarify the rainwater ionic species contribution source. In this work, Na^+ was considered the reference element for seawater, assumedly with pure marine origin, while Ca^{2+} as a rock proxy element was the reference element for continental crust and soil composition.

Enrichment values were calculated as presented in equations 3 and 4 [24-25].

$$\text{Equation 3} \quad \text{EF}_{(\text{seawater})} = [\text{x}] / [\text{Na}^+]_{(\text{rainwater})} / [\text{x}] / [\text{Na}^+]_{(\text{seawater})}$$

$$\text{Equation 4} \quad \text{EF}_{(\text{crust})} = [\text{x}] / [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{rainwater})} / [\text{x}] / [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{crust})}$$

where, $[\text{x}]$ is chemical component of interest in $\mu\text{g L}^{-1}$ either in rainwater or in seawater;

$[\text{Na}^+]_{(\text{rainwater})}$ is sodium in $\mu\text{g L}^{-1}$ present in this study rainwater.

$[\text{Ca}^{2+}]_{(\text{rainwater})}$ is calcium in $\mu\text{g L}^{-1}$ present this study rainwater.

$[\text{Na}]_{(\text{seawater})}$ is sodium reference concentration in $\mu\text{g L}^{-1}$ in seawater.

$[\text{Ca}]_{(\text{crust})}$ is calcium reference in $\mu\text{g L}^{-1}$ in crustal composition.

The sea salt, crustal and anthropic factor, were calculated in equations 5, 6 and 7 [24-28].

$$\text{Equation 5} \quad \% \text{SSF} = 100 \cdot [\text{x}] / [\text{Na}^+]_{(\text{seawater})} / [\text{x}] / [\text{Na}^+]_{(\text{rainwater})}$$

$$\text{Equation 6} \quad \% \text{CF} = 100 \cdot [\text{x}] / [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{crust})} / [\text{x}] / [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{rainwater})}$$

$$\text{Equation 7} \quad \% \text{AF} = 100 - (\% \text{SSF} + \% \text{CF})$$

Sodium amount in samples was used also as a marine tracer that enabled to distinguish sulfate fraction from sea spray (SS) from non-sea salt sources (NSS) [29-30] as per equation 8.

$$\text{Equation 8} \quad [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{NSS}} = [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{total}} - 0.12041 \times [\text{Na}^+]$$

where $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{total}}$ = total sulfate concentration;

$[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{NSS}}$ is non-sea salt sulfate concentration;

$[\text{Na}^+]$ = sodium concentration in the sample;

and the factor 0.12041 (is $\mu\text{eq L}^{-1}$ ratio) between the concentrations of SO_4^{-2} and Na^+ in the seawater.

2.6 BULK DEPOSITION

Bulk deposition in $\text{mg m}^2 \text{day}^{-1}$ was obtained by multiplying compound VWM concentration in the samples [X] in mg L^{-1} by the rainfall in L day^{-1} , which is calculated based on the volume of rainwater collected with a corresponding area of 0.0165 m^2 . Bulk precipitation was chosen over wet-only and dry. Because wet-only deposition was considered to estimate appropriately long-term trends, as stated by Lajtha *et al.*, but prone to underestimate cation inputs in dusty areas and likely to present lower total inputs [4]. In other hand, dry only deposition was considered not compatible with local rainy tropical high humidity climate. Therefore, bulk precipitation was considered more suitable to perform the apportionment source evaluation.

Collected samples and all correspondent data should be considered local, according to WMO (2004) classification, due its minimum distance to cities, roads and industrial complexes. In this work, bulk precipitation need to be associated with a WMO (2004) warning that unknown amount of dry matter due to dry weather exposition could be accounted on it [14]. Both maximum and minimum bulk deposition values were separately calculated. The maximum deposition ($\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) was calculated considering annual precipitation depth and precipitation weighted mean to all validated events. Minimum deposition was calculated considering all individual daily precipitation to all validated and non-null events [14, 20]. The difference between maximum and minimum deposition values is originated by data completeness that should accompany the data for further comparison (see section 3.8).

3. RESULTS

3.1 RAIN QUANTITY

Figure 2 presents monthly precipitation rainfall during sampling period compared with Barcarena historical average rainfall from 1961 to 1990 and monthly number of precipitation events. In this work, all 24-hour collection interval in which more than 5 mL rain was collected was considered one single precipitation event. The highest number of precipitation events was observed during March (n=15) followed by July (11) and February, April, June (10). The lowest number of precipitation events occurred in November (2), August (2), October (3) and January 2012 (4). Monthly average and yearly total rainfall during the studied period were 278 mm and 3,404 mm respectively. That corresponds approximately to 500 mm over the historical annual average of 2,900 mm [11] on studied area. However this high precipitation values are compatible with the region hot and wet tropical climate and to decennial historical. On June, July, September and December 2012, the measured precipitation overcame historical values (Figure 2). While on January, May and October 2012 and January 2013, precipitation was below historical average. February, March, April, August and November 2012 have a precipitation compatible with expected historical average. High monthly averages were observed in 2012 from February to July. Overall precipitation during these months corresponded to 68.9 % of the yearly total rainfall measured in this study. The dry season was relatively short from August to November 2012, with a next rainy season that started in December 2012. Short dry seasons could lead to lower dust occurrence as well as lower ionic concentrations. Future comparisons on concentration must consider seasonal changes or refer directly to yearly bulk depositions that overcame seasonal influences.

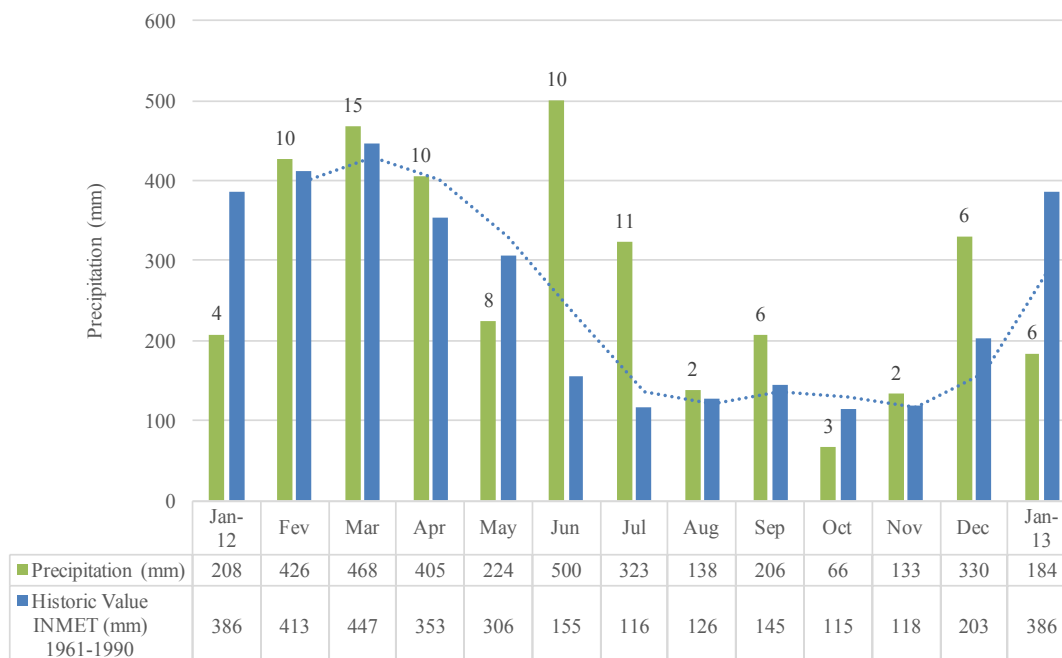


Figure 2: Monthly rainfall and monthly precipitation events from January 2012 to January

3.2 pH AND CONDUCTIVITY

Rainwater pH values ranged from 4.52 to 6.96 and EC varied from 4 to 254 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (n=93), monthly pH and conductivity VWM values are presented in Figure 3. pH showed a slight variation during the year (SD = 0.41). Only 17 events presented values lower than 5.6, which is the usual reference pH value to rainwater with undisturbed atmospheric CO_2 equilibrium. In rainwater samples with $\text{pH} \geq 5.6$, no significant effect from NO_x , SO_x or other acidic species can be noticed. Low conductivity values were observed during the wet season, showing the atmosphere cleaning process and dilution effect, usually observed during this period. EC showed highest values on August, October and December 2012 months considered dry season. No statistically significant difference was observed between pH and CE values on rainy (5.8 ± 0.4 and $22 \pm 19 \mu\text{S cm}^{-1}$) and dry (5.9 ± 0.4 and $35 \pm 20 \mu\text{S cm}^{-1}$) season, with annual average values of 5.9 ± 0.4 and $15 \pm 15 \mu\text{S cm}^{-1}$ for pH and conductivity respectively as presented in Table 1.

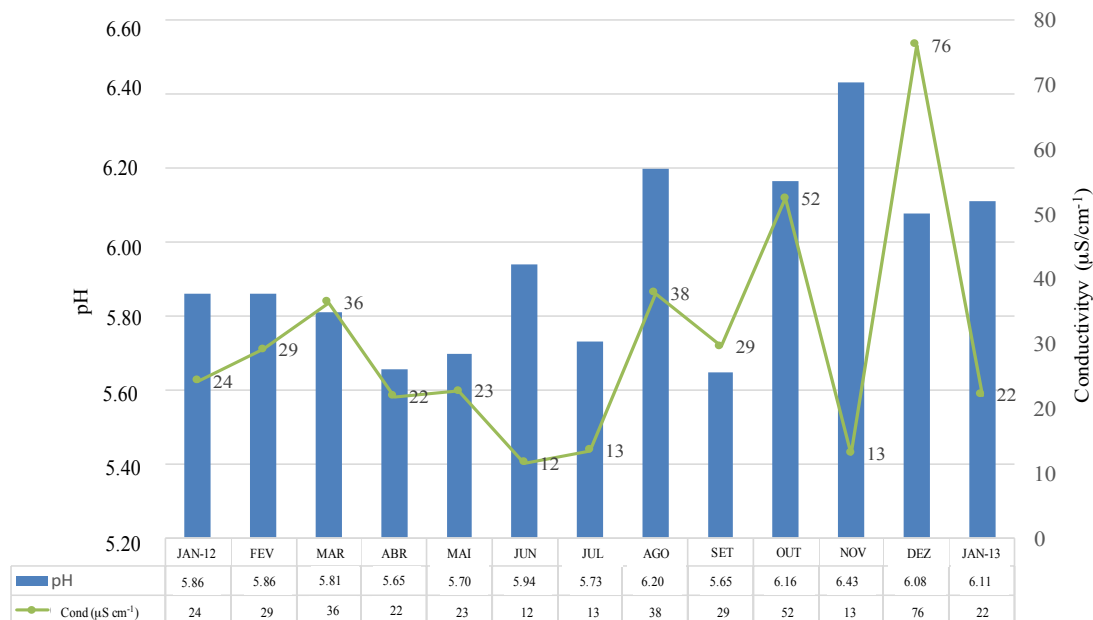


Figure 3: pH and Conductivity VWM in Barcarena rainwater.

Considering rainwater samples with $\text{pH} \leq 5.6$, an increase around 45% of SO_4^{-2} , F^- , NH_4^+ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$, and an increase of 20 to 37 % of to Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} and Cl^- were noticed when compared with all sample data. In only 5 events, low pH values were observed ($\text{pH} \leq 5.0$). Among these low pH events, SO_4^- increased significantly (over 200%) when compared with whole sample set. In the same 5 events, remaining ions such as F^- , $\text{NO}_3^- \text{-N}$, Na^+ , Mg^{+2} and Cl^- increased from 115 up to 79%. These issues are further discussed with enrichment factors and apportionment source. No alkaline values were observed in all 93 monitored events.

Table 1: Annual VWM of pH, EC (μScm^{-1}), H^+ ($\mu\text{eq L}^{-1}$), major cation and anion concentration and sum ($\mu\text{eq L}^{-1}$).

Parameter	VWM	sd	max	Min	Arithmetic mean	sd	max	Min
pH	5.9	0.4	7.0	5.1	5.9	0.4	7.0	5.1
EC	15	15	88	2.1	29	34	254	4
H^+	1.2	0.4	6.4	0.0	1.2	0.4	2.5	0.4
Na^+	58	68	352	5	129	213	1367	<5*
NH_4^+	8	24	166	<3*	16	41	267	<3*
K^+	12	58	50	<3*	18	42	245	<3*
Mg^{+2}	9	16	80	<1*	20	42	244	<1*
Ca^{+2}	29	30	120	<2*	56	87	663	<2*
F^-	11	17	115	<1*	24	39	250	<1*
Cl^-	47	49	243	7	94	151	1062	3
$\text{NO}_3\text{-N}$	6	9	33	<3*	10	20	165	<3*
SO_4^{-2}	39	43	236	<1*	72	96	569	<1*
$\text{SO}_4^{-2}\text{NSS}$	34	38	207	0	63	84	501	0
HCO_3^-	4.9	5.9	28.6	0.1	5.0	1.9	13.3	2.0
Sum anion	104	113	684	7	193	233	1740	3
Sum Cation	110	114	668	5	218	293	2330	1

* Quantification limit.

**Sum Anions includes bicarbonate values obtained by equilibrium data (Alberta Government, 2016).

3.3 MAJOR ION CONTENTS

Major anions annual VWM ($\mu\text{eq L}^{-1}$) in rainwater from January 2012 to January 2013 are presented in Table 1. Arithmetic mean concentration was higher than median that indicates asymmetry in the frequency distribution due to higher concentration values. VWM was smaller than arithmetic mean, as usually observed in rainwater samples. To adopt VWM values corrects any skewed value due lower or higher precipitation events, as described by Xiao (2016) [25]. No content of Li^+ , Br^- , NO_2^- -N and PO_4^{3-} -P was detected in Barcarena rainwater above quantification limits (6, 9, 9 and $0.5 \mu\text{eq L}^{-1}$ respectively). From 93 events, 10 were considered outliers according to ionic balance criteria of WMO (2004) and excluded from the data set [14]. These outliers could indicate unnoticed contamination by pollen, insects or microorganisms or indeed rainwater disturbances caused by isolated anthropic sources. An odd frequency of 8 from 10 outliers occurred on Tuesdays and Fridays from January to July. That suggest an external events interference to be further elucidated (see supplementary material).

Despite the unaccounted anion, data presented good balance between anions and cations $\sum \text{anions} / \sum \text{cations} = 0,6758$ that indicates the major ions have been well measured (see Figure 4). The majority of events had concentrations below $150 \mu\text{eq L}^{-1}$ of cations (60 %) and anions (65 %). No more than 6 events were above $300 \mu\text{eq L}^{-1}$ of both cations and anions. These high concentration events could contribute to degradation of insulators, metallic pins and ceramic surfaces [31]. Elevated EC in rain and fog, increases insulator surface contamination and decreases flashover voltage [32].

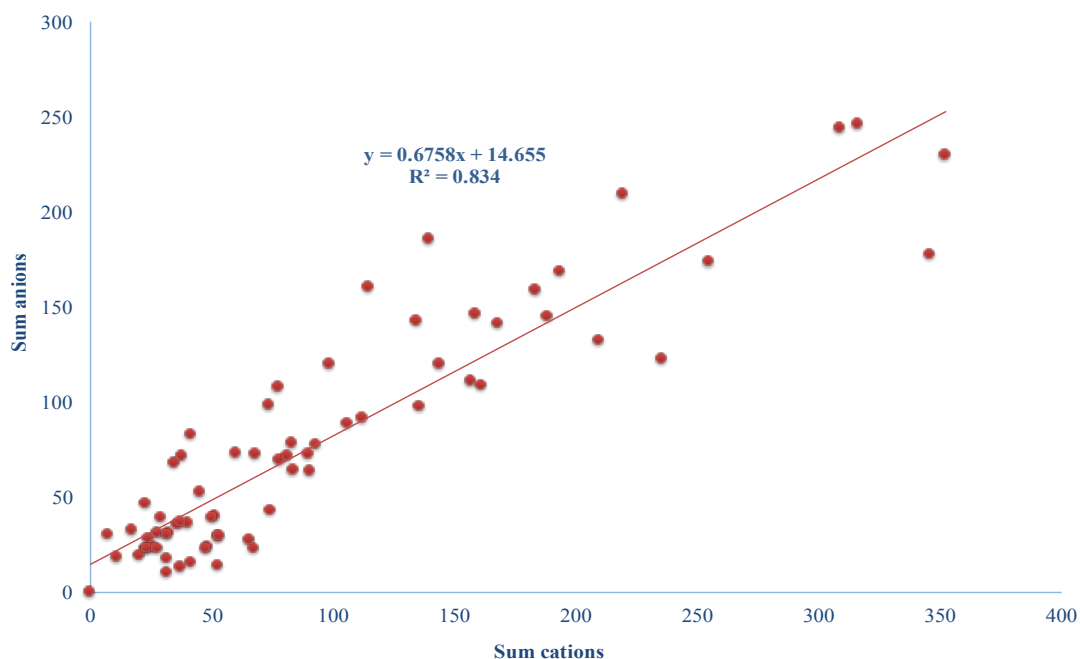


Figure 4: Sum of cations against sum of anions, in $\mu\text{eq L}^{-1}$.

One-year cations and anion sum VWM \pm sd yielded $110 \pm 114 \mu\text{eq L}^{-1}$ and $104 \pm 113 \mu\text{eq L}^{-1}$, respectively, with large dispersion around the average that indicates a great ionic content variation. These values were compatible with wet only long-term average in countries like Spain, Russia, France, Sweden and Switzerland after 1990 and the Clean Air Act Amendments, and much lower than values found in Netherland, Great Britain, Poland, Norway, Germany and Austria, [4].

Barcarena annual ionic VWM in decreasing order was $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{NO}_3^- \text{-N}$, as presented at Figure 5. Chloride VWM ($47 \mu\text{eq L}^{-1}$) and sulfate VWM ($39 \mu\text{eq L}^{-1}$) were the most abundant anions and were present in 100% of precipitation events. The most abundant VWM cations were sodium ($58 \mu\text{eq L}^{-1}$) and calcium ($29 \mu\text{eq L}^{-1}$). Both cations were present in 100% of events (see Figure 5).

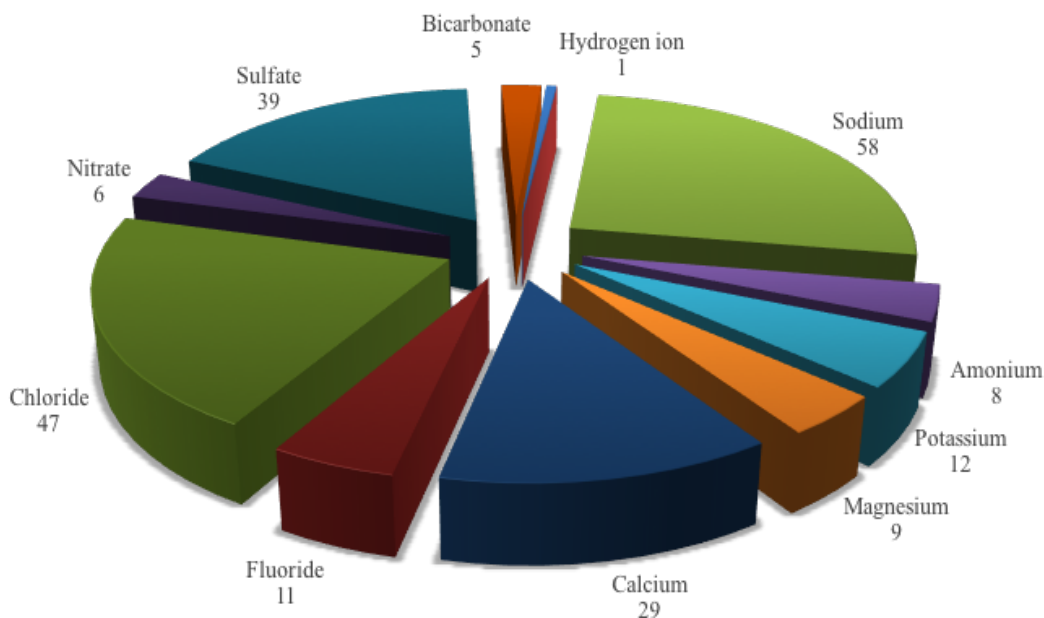


Figure 5: Annual cations and anions VWM ($\mu\text{eq L}^{-1}$) distribution in Barcarena rainwater.

Potassium, Mg^{+2} and NH_4^+ were less frequent in 61, 46 and 14% of events respectively with VWM of $12 \mu\text{eq L}^{-1}$, $9 \mu\text{eq L}^{-1}$ and $8 \mu\text{eq L}^{-1}$. Regarding cation budget, Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} and K^+ (base cations) could originate in sea salt, dust, biomass burning, industrial emissions and particulate matter from road and off-road dust and vehicle emissions [32]. Calcium is considered as a proxy of basic particles that could neutralize acidity [4] and with crustal origin. In this study, base cations sum including NH_4^+ -N showed inverse negative correlation to precipitation, as usually expected in rainwater events.

The following anion, after Cl^- and SO_4^{-2} , was fluoride, with VWM of $11 \mu\text{eq L}^{-1}$. Fluoride concentration was over $26 \mu\text{eq L}^{-1}$ in more than 28% of events, over $52 \mu\text{eq L}^{-1}$ in 5% of events and over $5 \mu\text{eq L}^{-1}$ in approximately 80% of all events. Often fluoride is related with anthropic activities, such as primary aluminium production, fertilizer factories [36], coal combustion, brick, tiles, cement, ceramic or glass production from high fluoride content material [25]. However, no fluoride was

found in rainwater from a coal fire power plant in Brazil [37], nor in two other ecosystems in the northeastern Brazilian Amazon (Amapa State) [38].

Fluoride concentrations, found in this study, were at same range as reported near a fluoride producing chemical plant in Germany [35]. In 2010 and 2011, Poland Wielkopolski National Park [35], located 12 km from a phosphate fertilizer, a hydrofluoric and a sulphuric acid manufacturing plant had similar values as presented in Barcarena. Walna *et al.* [36] linked high fluoride values found in Poland to these chemical plants emissions nearby sampling sites.

VWM fluoride in Barcarena ($11 \mu\text{eq L}^{-1}$) was lower than values reported in Xi'an, China ($29 \mu\text{eq L}^{-1}$). As an area highly influenced by fossil fuel combustion and natural dust soil [25], Xi'an was expected to have rainwater with higher fluoride values. Especially when high rainwater volume occurs in Barcarena area. However, at Barcarena, fluoride maximum value ($115 \mu\text{eq L}^{-1}$) was superior to maximum value observed at Xi'an ($60 \mu\text{eq L}^{-1}$). This larger value at Barcarena indicated a warning trend.

In Barcarena, NO_3^- -N and NH_4^+ -N VWM of 6 and 8 $\mu\text{eq L}^{-1}$ respectively are closed to values reported in other remote sites in tropical forests ($<7 \mu\text{eq L}^{-1}$) [33]. Despite the similar VWM of NO_3^- -N and NH_4^+ -N, higher NH_4^+ -N values up to 166 $\mu\text{eq L}^{-1}$ against 33 $\mu\text{eq L}^{-1}$ for NO_3^- -N were found. In Southern Brazil, higher values such these were reported only near industries [39], intensive agricultural and/or urban areas (<7 to 35 $\mu\text{eq L}^{-1}$). Both species, NO_3^- -N and NH_4^+ -N, were below quantification limit (2 $\mu\text{eq L}^{-1}$ and 3 $\mu\text{eq L}^{-1}$) from 51 % and 76 % of precipitation events respectively. In the studied site, nitrogen species could be related to agricultural soil preparation with fertilizers and biomass burnings usually done in this region that join to the continuous sea salt contribution over the whole year.

3.4 TERNARY PLOT

Figure 6 shows Barcarena rainwater major ion concentration ternary plot in dry and rainy season. Rainwater predominant hydrochemical facies were Na^+K^+ and $\text{Cl}^-+\text{SO}_4^{2-}$ with chemical proprieties dominated by sea water contribution and its correspondent dilution line. In figure 6.b, ternary plot of monthly averages are detailed. In June and July (dry season), is possible to notice water samples incorporated Ca^{+2} and SO_4^{-2} with no carbonate contribution.

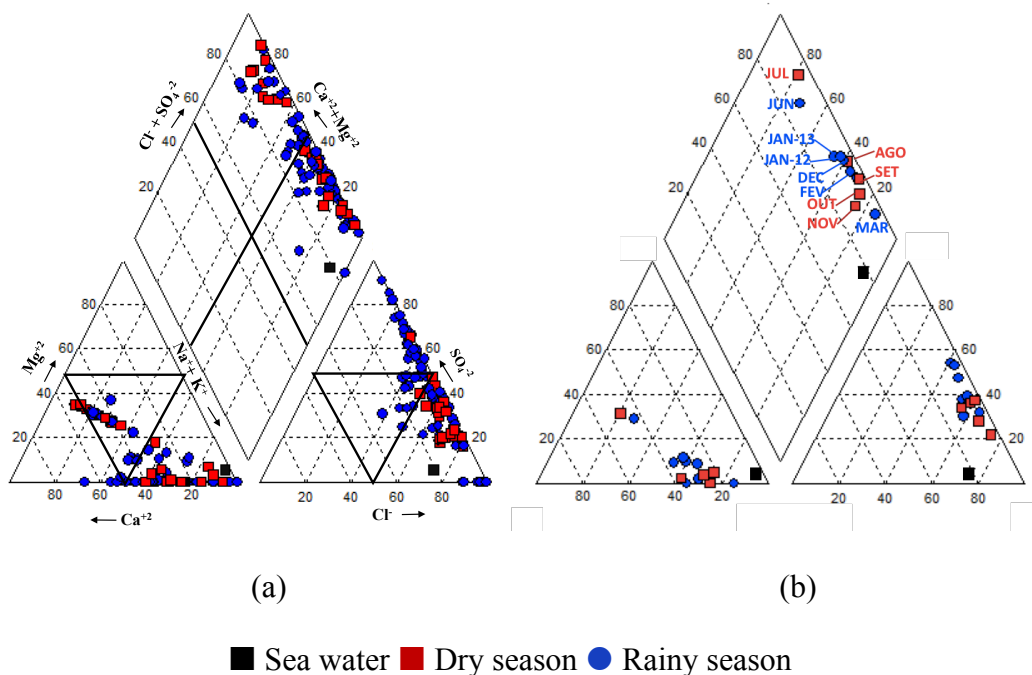


Figure 6: Major ions concentration ($\mu\text{eq l}^{-1}$) ternary plot in rainy and dry season.

3.5 TEMPORAL TRENDS ON IONIC CONTENT

Major ions temporal distribution is presented in Figure 7. Sodium and chloride concentrations show a high significant concentration in August and October 2012 (Figure 7.a). From August to November 2012, to most ions, the highest concentration was associated with the lowest precipitation period. This behavior indicates the ions were later incorporated to the rain, instead of having same rainwater origin [26]. Calcium, K^+ , Mg^{+2} and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ monthly concentration are presented in Figure 7.b. From January to July 2012, a similar trend was identified between K^+ and $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Calcium and Mg^{+2} also presented the same trend during the whole year with exception of August 2012 (Figure 7c). Figure 7.c presents SO_4^{-2} _{SS}, F^- , NO_3^- -N, HCO_3^- and SO_4^{-2} _{NSS} behaviors. As expected SO_4^{-2} _{SS} correlates with Cl^- .

3.6 FRACTION ACIDITY, ION TO ION RATIOS AND ENRICHMENT FACTORS

Several authors [24-25, 27] presented SO_4^{-2} and NO_3^- -N free anions as the primarily acidity source. Therefore, in this work SO_4^{-2} _{NSS} and NO_3^- -N were compared with H^+ . If all SO_4^{-2} _{NSS} and NO_3^- -N were in its free acid forms, VWM would have been $45 \mu eq L^{-1}$ and the precipitation pH would have been 4.7 instead of 5.8 measured value. That pH difference indicates the precipitation suffered some neutralization and was converted partially to salt. In Barcarena rainwater, the neutralization was mostly performed by cations such as Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e NH_4^+ -N. The average FA was 0.08 to whole collection period, with 90 to 95% acidic species neutralized. Only 15 precipitation events had less than 70% neutralization. Considering basic species, NF for Ca^{+2} , Mg^{+2} , NH_4^+ -N and K^+ were 1.6, 0.8, 0.4 and 0.2 respectively. In the dry season, as crustal components are usually responsible for larger neutralization. Indeed, in Barcarena, NF for Ca^{+2} , Mg^{+2} and NH_4^+ -N increased when compared with the rainy season. NF for K^+ remained constant, which suggest a different apportionment source.

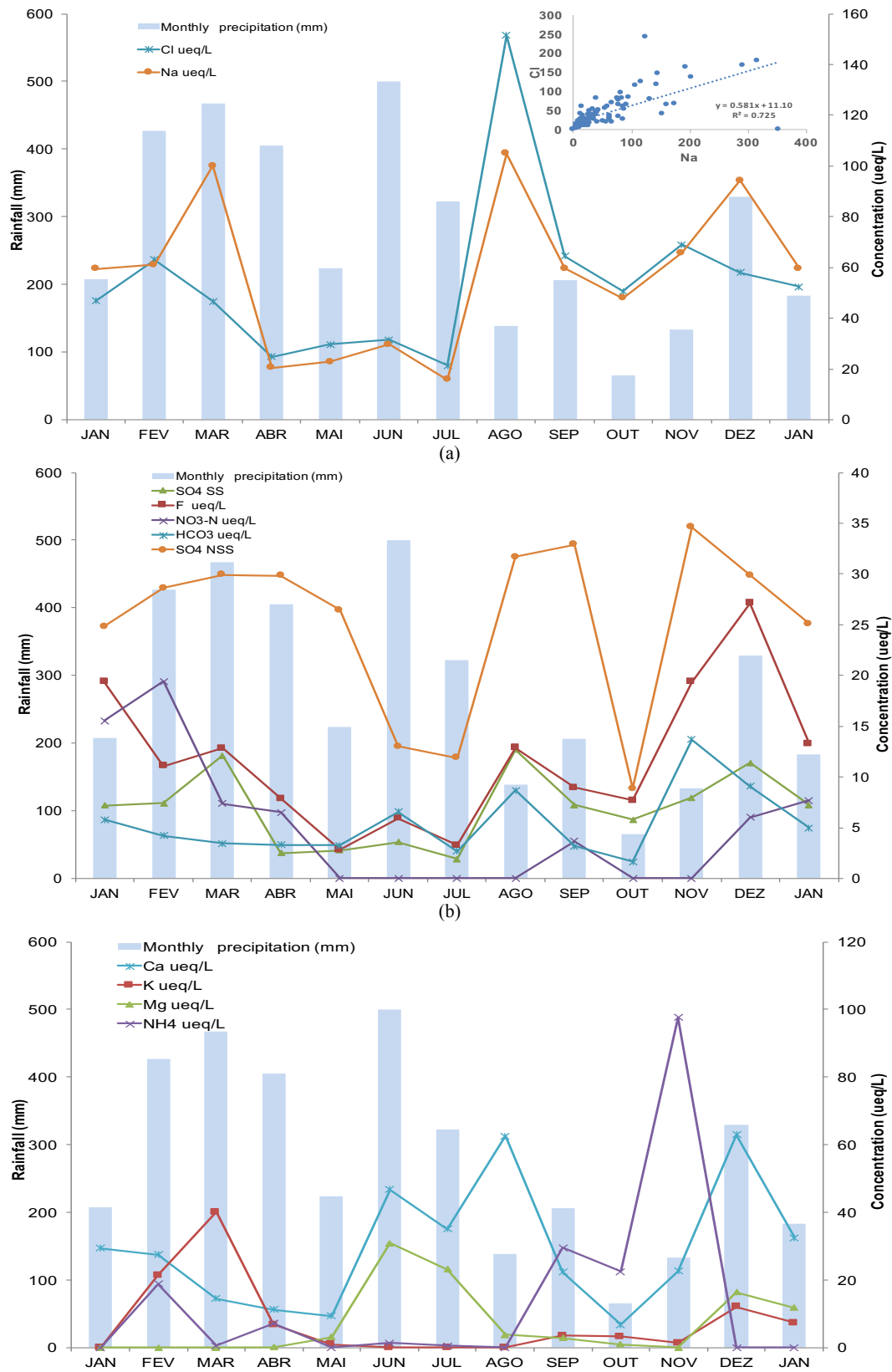


Figure 7: Rainfall (mm) and major ions monthly distribution in Barcarena rainwater ($\mu\text{eq L}^{-1}$).

In Barcarena, $\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{SO}_4^{-2}$ ratio ranged from 0.045 (dry season) to 0.185 (rainy season). These low values indicate most acidity comes from sulfuric acid (82 to 95%) instead of nitric acid. A similar $\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{SO}_4^{-2}$ ratio was reported close to a coal fired power plant in Filgueira, RS, Brazil (0.189) [26]. Urban centers, with vehicular source, have higher ratios values, such as found in Juiz de Fora-MG (8.33) and in Rio de Janeiro (0.383) [26]. In most cases, SO_2 and NO_x have a common anthropic source and same ratios were expected without significant seasonal change [33]. However, microorganisms could have rapidly removed NO_3^- during high luminosity periods, reducing $\text{NO}_3^- \text{-N} / \text{SO}_4^{-2}$ during dry season.

Barcarena rainwater ion to Na^+ and to Ca^{+2} ratios and EFs are presented in Table 2. When $\text{EF}_{\text{seawater}}$ was close to 1, seawater was considered the most probable source. The same evaluation was performed with Ca^{+2} regarding crustal contribution.

Chloride to sodium ratio in Barcarena rainwater was close to seawater ratio, with a slightly decrease in the rainy season. Chloride had significant marine contribution (SSF ~100%). Fluoride, SO_4^{-2} and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ presented a significant enrichment when compared with sea salt and crustal composition. These ions have large anthropogenic contribution. To Fluoride, SO_4^{-2} and $\text{NO}_3^- \text{-N}$, AF ranged from 99 to 88%. Potassium presented sea salt (SSF = 13%), crustal (CF =45%) and anthropic contribution (AF = 42%). Potassium anthropic source was linked to biomass burning [24].

Table 2: Rainwater components and EFs with respect to seawater and crustal composition.

	Seawater Ratio*	Rainwater Ratio*			EF _{Seawater*}			%SSF	
		Whole	Dry	Rainy	Whole	Dry	Rainy		
		period	season	season	period	season	season		
SO ₄ /Na	0.125	1.06	0.64	1.24	9	10	5	11	
Cl/Na	1.167	1.071	1.148	1.037	0.92	0.89	0.99	~100	
Ca/Na	0.044	0.904	1.132	0.803	21	18	26	5	
Mg/Na	0.2253	0.400	0.615	0.305	1.8	1.4	2.7	56	
K/Na	0.022	0.164	0.073	0.205	7.5	9.4	3.4	13	
NO ₃ /Na	0.00002	0.112	0.029	0.148	5,577	7,411	1,449	0	
F/Na	0.00015	0.229	0.208	0.238	1,526	1,587	1,388	0	

*Millero et al. (2008).

	Crustal Ratio*	Rainwater Ratio*			EF _{Crust}			%CF	%Al
		Whole	Dry	Rainy	Whole	Dry	Rainy		
		period	season	season	period	season	season		
SO ₄ /Ca	0.0188	2.1	1.4	2.4	111	75	126	1	88
Cl/Ca	0.0031	2.8	2.5	2.9	899	820	935	0	0
Mg/Ca	0.561	0.24	0.38	0.18	0.43	0.68	0.31	42	2
K/Ca	0.504	1.1	0.3	1.4	2.1	0.5	2.8	45	42
NO ₃ /Ca	0.0021	0.32	0.04	0.45	154	18	215	1	99
F/Ca	0.0136	0.56	0.54	0.57	41	40	42	2	98

*Lu et al. (2011).

Figure 8 presents the seasonal change on the ionic ratio from major species to Na and Ca. No seasonal change was perceived on F⁻/Na⁺ and F⁻/Ca⁺² ratios, despite F⁻ decreased during dry season. All remaining ions presented some degree of seasonal ratio change (Figure 8). Because similar seasonal trend, was identified to SO₄⁻², K⁺ and NO₃⁻-N, as well as to Ca⁺², Mg⁺² and Cl⁻, a common source was attributed to these two groups. Both NF and EF trends indicated that K⁺ has an apportionment source component different from Ca⁺² and Mg⁺², that is not solely crustal.

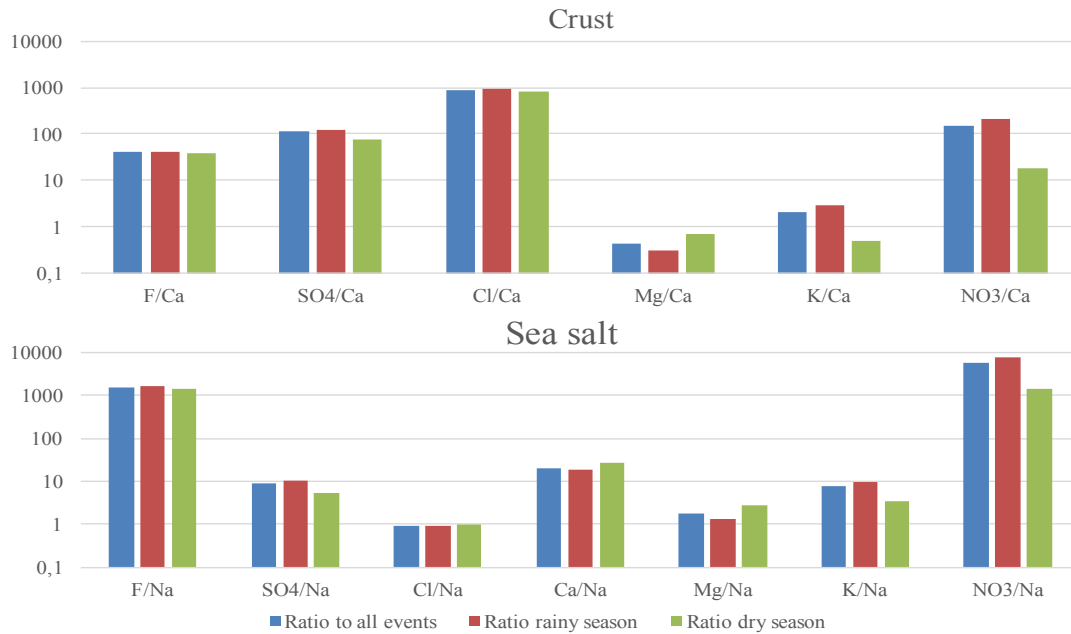


Figure 8: Major ions ratio to Na and to Ca in whole collection time, in rainy and dry season.

Monthly $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^{+}$ and $\text{SO}_4^{-2}/\text{Na}^{+}$ ratios helped to identify changes in the apportionment source as presented in Figure 9. In 2012 June and July (dry season), $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^{+}$ ratios increased, indicating continental apportionment [40]. Mai and April (rainy season) presented clearly an increase of industrial apportionments. During the remaining time, marine influence was the largest in Barcarena rainwater.

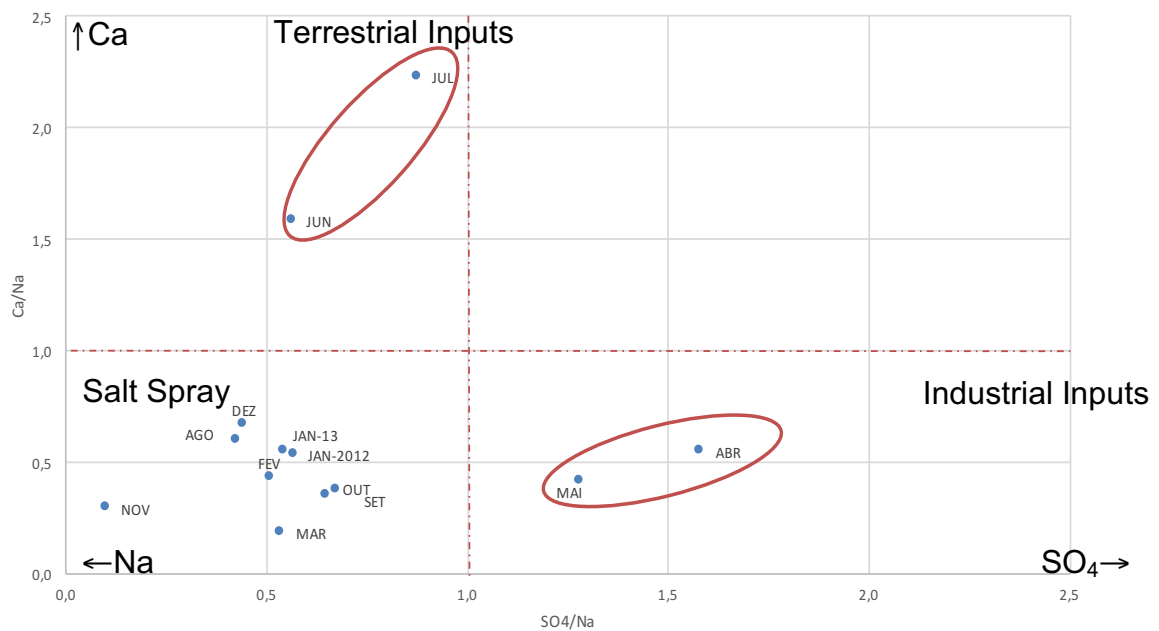


Figure 9: Monthly Ca/Na ratios against SO_4/Na

3.7 PROBABLE APPORTIONMENT SOURCES

The apportionment source was evaluated by multivariate statistics with a matrix with 93 cases (rain events) and 14 variables (measured parameters). Ten events were considered outliers and excluded (see supplementary material). Three principal components were found that explained almost 85 % of total variance, as presented in Table 3.

Table 3: Principal component factors.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Collected Volume (ml)	0.9711	0.1116	0.1704
Precipitation (mm)	0.9705	0.1155	0.1724
Na ⁺	0.7766	0.4986	0.3260
NH ₄ ⁺	0.2105	0.1090	0.7734
K ⁺	0.4751	0.1269	0.8070
Mg ⁺²	0.0128	0.9569	-0.1439
Ca ⁺²	0.4786	0.8558	0.1641
F ⁻	0.0112	0.8548	0.4082
Cl ⁻	0.8142	0.4738	0.2934
NO ₃ ⁻ N	-0.1443	0.0398	0.7300
SO ₄ ⁻²	0.8311	0.3918	0.3784
pH	0.8018	0.0574	-0.1878
H ⁺	0.6672	-0.2537	0.2013
Bicarbonate	0.9108	0.1364	-0.0588
Eigenvalue	7.7735	2.3875	1.7355
Total Variance%	55.53	17.05	12.40
Cumulative %	55.53	72.58	84.98

Factor 1 presented good linkage (>0.70) between Na^+ and Cl^- , as well as, between SO_4^{-2} and H^+ . That could indicate a combined marine source or a later SO_4^{-2} , H^+ and CO_2 cloud incorporation. No apparent linkage between SO_4^{-2} and NO_3^- -N was present. A common source of SO_4^{-2} and NO_3^- -N is usually expected from fuel or biomass combustion as presented [24].

Factor 2 linked strongly (>0.85) Ca^{+2} , Mg^{+2} and F^- and in a lower extent Na^+ (0.50). Often Ca is associated with F anthropic sources, especially at aluminium production chain. Once cryolite (Na_3AlF_6) is formed by the addition of CaF_2 to reduce electrolyte melting point [41]. In general, CaF_2 and MgF_2 are found in electrolyte in a factor of 3 to 7 w/w % and 2 to 4 w/w % respectively. Multivariate analysis indicate this relationship but EF evaluation was not able to link these elements.

Factor 3 linked NH_4^+ -N, K^+ and NO_3^- -N (>0.70) that could be associated to biomass burning or to fertilizer source. These linkages were not apparent by EF evaluation, but seemed very clear by PCA.

3.8 BULK DEPOSITION

Table 4 presents Barcarena deposition range to most frequent cations and anions. Maximum and minimum depositions were related to data completeness. On minimum deposition calculation, concentration below quantification limit is not accounted. While maximum deposition was calculated as a product of VWM and total precipitation in mm. Therefore, maximum deposition disregard events with concentration bellow quantification limit, producing higher values.

Table 4: Barcarena Bulk deposition of major ions in $\text{mg m}^{-2}\text{y}^{-1}$.

Ionic species	Minimum deposition	Maximum deposition
Na^+	1,304	2,378
$\text{NH}_4\text{-N}^+$	270	380
K^+	650	1,590
Mg^{+2}	225	367
Ca^{+2}	1,040	1,970
F^-	419	479
Cl^-	3,090	3,538
$\text{NO}_3\text{-N}^-$	128	280
SO_4^{-2}	2,385	2,851
Total	14,070	17,890

In 2012, fluoride deposition⁵ in Barcarena ranged from 419 to 479 mg m^{-2} . As a tropical site, fluoride concentration in Barcarena rainwater were similar with values found in Poland [35]. However, Barcarena higher precipitation leads directly to a much higher fluoride deposition. At Wielkopolski National Park, Poland, fluoride deposition was found as 30.4 mg m^{-2} and 45.9 mg m^{-2} in 2010 and 2011 respectively [36]. Values found in Poland were related to anthropogenic sources 12 km away from Luvena chemical plant of fertilizers, hydrofluoric acid and sulphuric acid that declared fluoride emission values from 19.5 to 2.0 t y^{-1} in 1988 and 2010 respectively.

In 2012, primary aluminium production worldwide and at Barcarena were 1,985,000 ton and 446,000 ton respectively [9]. The same year, worldwide fluoride to air emission was 507 ton [9]. Once no statement about Barcarena fluoride emission was identified, an indirect estimation was made. Barcarena fluoride to air emission was considered as fraction of worldwide emission at the same ratio as Barcarena to worldwide aluminium production. Therefore, in this study, fluoride to air emission

⁵ As a reminder, values presented in $\text{mg m}^{-2}\text{y}^{-1}$ were obtained in a single-site measurement, although possible, we the authors strongly recommended that no arbitrary unity conversion to $\text{kg ha}^{-1}\text{y}^{-1}$ should be done.

budget in 2012 at Barcarena was considered to be 114 ton. Considering the county area as 1,311 km² and one-year period, theoretical F⁻ deposition rate was estimated as 87 mg m⁻² y⁻¹. In Barcarena, measured F⁻ deposition values were found to be superior to estimated value based on local producer worldwide emission statements.

As presented in Table 5, SO₄⁻² deposition found in this study was higher than the most robust range proposed by Vet *et al.* (2014) in a model for South America [33]. Barcarena SO₄⁻² values were higher than 498 mg m⁻² y⁻¹ found in Amapa in the 90's [38]. In Barcarena, SO₄⁻² deposition values are in the same magnitude order of reported to sites with high emission in Bolivia, Chile and Colombia (see Table 5). Vet *et al.* (2014) reported in Argentina and Amazonia low sulfate emission in coastal areas without anthropogenic effects [33]. The high SO₄⁻² deposition found in Barcarena (2,385-2,851 mg m⁻² y⁻¹) was linked to coal burning emissions. Once in 2012, approximately 650,000 t coal came through Barcarena Harbor solely to heat boilers from local aluminium producer [42]. According to You *et al.* (2009), sulphur content in coal could range from <0.60% to 3.0% that leads to an estimated sulfate deposition in Barcarena area that ranges from <8,900 mg m⁻² y⁻¹ to 44,600 mg m⁻² y⁻¹ [43]. Which seems to explain the large sulfate deposition found Barcarena. To details on this estimation, see supplementary material.

Table 5: Sulfate emission in several locations worldwide (Vet., R et al., 2014) and this study.

Location	Sulfate mg m ⁻² yr ⁻¹
Bolivia Chile e Colombia	2,640-3,120
Low emission areas in Argentina and Amazon	90-120
High emission areas in South America	600-1,200
Robust range	60-1,890
Coastal zone and Northeast Brazil	300 600
Eastern China	12,000-15,600
Eastern China	6,000-12,000
Present study	2,385-2,851

Barcarena Nitrogen deposition varied from 128 to 280 mg m⁻² y⁻¹ as NO₃⁻-N and 270 to 380 mg m⁻² y⁻¹ as NH₄⁺-N. Which seems to agree with the range of 20 to 200 mg m⁻² y⁻¹ described by Vet *et al.* (2014) as low level deposition, expected to densely populated and/or intensively cultivated area. However, these values are still far from high-level deposition that goes up to 2,455 mg m⁻² y⁻¹, often seen in several cities in China [33]. Under 1,500 mg m⁻² y⁻¹ reported in Xi'an, China [25], total Nitrogen deposition fit the range above 400 mg m⁻² y⁻¹ reported in Venezuela, Colombia, Ecuador, central and Southern Brazil, Bolivia, Paraguay, Uruguay and northern Argentina [33].

In this study, NH₄⁺-N, a proxy for N_{reduced}, corresponded to 57 up to 67% of all N deposition, which is compatible with ratios expected to intensively cultivated areas. In the 1990s, Galloway *et al.* (2004) modeled that NH₃-N emission corresponded to 25% of NO_x-N emissions, generally expressed by NO₃⁻-N [44]. In Amapa, from 1993 to 1997 [38] N deposition ratio was around 23% from NH₄⁺-N (107 mg m⁻² y⁻¹) to NO₃⁻-N (463 mg m⁻² y⁻¹). But as Vet *et al.* (2014) reported, N_{oxydized} values decreased in precipitation for the last 5 to 10 years with no reduction or even an increase up to 60 to 80% in N_{reduced} to certain areas [33]. That seems to be the case in Barcarena.

Chloride and sodium deposition ranged from 3,090 to 3,538 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ and from 1,304 to 2,378 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ respectively. If considered the model proposed by Vet *et al.* (2014) sea salt wet deposition in Barcarena agrees with the range of 2,000 to 4,000 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ sea salt deposition in a 500 km from Atlantic coast [33]. Barcarena is less than 200 km from ocean and sea salt deposition is dependent on the number and size of sea salt particles, emitted by breaking waves mainly expressed by wave height and wind speed [33].

Base cations referred as Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} and K^{+} have no gaseous precursors, are relatively in constant proportion in sea salt and could vary largely in crustal dust, could also be present in many other natural and anthropogenic sources [33]. In the area, these species help to reduce any significant acidification effect. In Barcarena, Ca^{+2} deposition (1,040 to 1,970 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) was constant while K^{+} (650 to 1,590 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) and Mg^{+2} (225 to 367 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$) were frequently not detected. From July 1993 to June 1997, in Amapa State in Brazil, a geographical area with similar rainfall trend, presented bulk deposition values for Ca^{+2} , K^{+} and Mg^{+2} of 558, 372, and 252 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ respectively [38], that seems to agree with recent Barcarena values. Calcium deposition in Xi'an China was much higher with 4,200 $\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$, because the high dust occurrence reported in the area [25].

3.9 RECOMMENDATIONS TO MAINTENANCE TEAM

As discussed in previous sections, Barcarena rainwater presents clear anthropic content, due to surrounding industrial activities. Therefore, a change in maintenance procedures to clean and wash electrical components and transmission lines could be required.

In most cases, low conductivity ($<20 \mu\text{S cm}^{-1}$) groundwater and rainwater could be used to wash critical electrical components. Barcarena rainwater could be a

suitable option, as groundwater in the area is not appropriate, with EC over $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ and high iron content [47]. This study found in Barcarena, average rainwater values of $15 \pm 15 \mu\text{S cm}^{-1}$. However, high conductivity events occurred in Barcarena (up to $254 \mu\text{S cm}^{-1}$), that could prevent direct rainwater use, without any prior evaluation [48]. In a preliminary evaluation, such EC values are considered medium level of site pollution severity to electrical components, by IEC - 60815-1 and 2 (2008) [45-46]. In addition, total rainwater ionic deposition in the range of 14 to $17 \text{ g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ could disturb normal operation. Once, chloride, fluoride, and sulfate presence can affect material resistance to corrosion. By considering this scenario, some recommendations were proposed to maintenance team, such as:

- To adopt regular EC monitoring on rainwater events, as a fast and reliable indicator of background and fugitive pollution events;
- To program preventive maintenance according seasonal changes;
- To perform site pollution severity evaluation, by following IEC - 60815-1 and 2 (2008) [45-46], in order to evaluate both soluble and non-soluble contaminants deposited over electrical components;
- To evaluate chloride, sulfate and fluoride concentrations herein found in electrical components corrosion studies (simulation under high voltage conditions);
- To consider, according Barcarena environmental conditions and atmospheric deposition levels, new coatings and protective surfaces, as well as new materials and design to insulators, upon required electrical component replacement.
- To discuss with surrounding companies, customers and city management air monitoring plan and future actions.

4. CONCLUSIONS

In 2012, rainwater evaluation in Barcarena, Pará, Brazil was carried out. Acidic compounds were present but neutralized in the majority of precipitation events. Only a few low pH precipitation events were observed. In which, a significant SO_4^{-2} and a small F^- , NO_3^- -N and Cl^- contribution occurred. VWM ions order was $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{-2} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{NH}_4^+$ -N $> \text{Mg}^{+2} > \text{NO}_3^-$ -N. A clear marine contribution from Na^+ and Cl^- was identified, as well as anthropic SO_4^{-2} , F^- , NO_3^- presence. Sulfate source was linked to coal burning. Fluoride, Ca^{2+} and Mg^{2+} were related to aluminium production chain. Nitrate, K^+ and NH_4^+ presented a mixed source from coal and biomass burning usually associated with fertilizer remobilization. Anthropogenic, marine sea salt and crustal species increased the potential risk of electrical component damage at Barcarena power station and transmission lines. Therefore, more attention to electrical components specification, replacement and cleaning procedures are required from maintenance team. Further studies on site pollution severity that evaluate specifically directional soluble and non-soluble deposition were recommended to be performed at Barcarena power station. These studies started in September 2013 and will be presented elsewhere.

REFERENCES

ALBERTA GOVERNMENT. (2016). Precipitation Chemistry Data Handling and Preparation AEP, Air Policy, 2015, No. 1. Edmonton: Alberta Government.

ASTM D1293-18 (2018), Standard Test Methods for pH of Water, ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM D1125-14, (2014) Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water, ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM D 6919-17. (2017). Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion. West Conshohocken, PA

ASTM D 4327-17. (2017). Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion. West Conshohocken, PA

BARROS M B (2009). Mineração, Finanças Públicas e Desenvolvimento Local no Município de Barcarena-PA. *Dissertação de Mestrado- Instituto de Filosofia e Ciências Humanas-PPGEO*. Belém.

BARROS P H da C (2013). Eficiência na operação do porto de Vila do Conde. Universidade Federal de Santa Catarina.

BRETUJ W, FLESZYŃSKI J, WIECZOREK K (2011). Influence of Composite Insulator Inclination on Its Properties Degradation in Rain Conditions, 4–7.

CASARTELLI M R, MIRLEAN N, PERALBA M C (2008). An assessment of the chemical composition of precipitation and throughfall in rural-industrial gradient in wet subtropics (southern Brazil). *Environ Monit Assess* (2008), 144, 105–116. <http://doi.org/10.1007/s10661-007-9949-y>

CHIDAMBARAM S, PARAMAGURU P, PRASANNA M V, KARMEGAM U, MANIKANDAN S (2014) Chemical characteristics of coastal rainwater from Puducherry to Neithavasal, Southeastern coast of India. *Environ. Earth Sci.* 72, 557–567.

FINI M F, SOUCY G, DÉSILETS M, PELLETIER P, LOMBARD D, RIVOALAND L (2017). Sludge Formation in Hall Hérault Process : An Existing Problem. In 35th International ICSOBA Conference (pp. 987–996). Hamburg, Germany.

FORTI C M, MELFI A, ASTOLFO R, FOSTIER, A (2000). Rainfall chemistry composition in two ecosystems in the northeastern Brazilian Amazon (Amapa State). *Journal of Geophysical research*, 105 (28895-28905).

FLUES M, HAMA P, LEMES M, DANTAS E, FORNARO A (2002). Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to coal-fired power plant in Brazil. *Atmospheric Environment*, 2397-2404.

FRANZARING J, HRENN H, SCHUMM C, KLUMPP A, FANGMEIER A. (2006) Environmental monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust, plant and soil samples, *Environ. Pollut.*, vol. 144, no. 1, pp. 158–165.

FRONTIN S D, MADURO-ABREU A, SAAVEDRA A R, ARAÚJO J A. MURÇA L B, FRAGELLI R R, *et al.* (2010). *Prospecção e Hierarquização de Inovações Tecnológicas Aplicadas a Linhas de Transmissão. 1a.* Brasília: Teixeira Gáfica e Editores.

GALLOWAY J, DENTENER F, CAPONE D, BOYER E, HOWARTH R, SEITZINGER S, *et al.* (2004). Global and regional nitrogen cycles: past, present and future. *Biogeochemistry*, 70 (153-226).

GAO S, ZHOU Z, YANG L *et al.* (2014). Factors Contributing to Haze and the Influence on External Insulation of Power Equipments. *Appl. Mech. Mater.* **700**, 631–636.

IEC - 60815-1. (2008). Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions - Part 1: Definitions, information and general principles. Genève.

IEC - 60815-2. (2008). Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions - Part 2: Ceramic and glass insulators for a.c.

systems. Genevé. IBGE - *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*. (2016) from <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=150130>

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. (2016). <http://www.inmet.gov.br/portal/>.

LAJTHA K, JONES J (2013). Trends in cations, nitrogen, sulfate and hydrogen ion concentration in precipitation in the United States and Europe from 1978 to 2010: A new look to an old problem. *Biogeochemistry*, 303-334.

LU X, LI L Y, LI N, YANG G, LUO D, CHEN J (2011) Chemical characteristics of spring rainwater of Xi ' an city , NW China. *Atmos. Environ.* 45, 5058–5063 (2011).

FARZANEH M, CHISHOLM W A (2009). Insulators for icing and polluted Environments. Piscataway, New Jersey: IEEE Press Editorial Board.

MILLERO F J, FEISTEL R, WRIGHT D G, MCDUGALL T J (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep-Sea Res.*

MIMURA A, ALMEIDA J, VAZ F, DE OLIVEIRA M, FERREIRA C, SILVA J (2015). Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year. *Atmospheric Research*, 169, pp. 391-399.

MOLLER, D. (1990). the Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. *Tellus*, 42B, 254-262.

MONTEIRO L, GRAFFITTI D, ALBANO F, PORFIRIO D, FERNANDES JUNIOR L, COTRIM M, *et al.* (2013). Evaluation of a Brazilian Ion Chromatography Interlaboratory study. *Accreditation and Quality Assurance* (207-215).

NORSK HYDRO. (2016). Annual report. Oslo Norway.

NORSK HYDRO. (2012). Annual Report. Oslo Norway.

ØYVIND, H. (2015). Paleontological Statistics.

PARÁ. (2011). Estatística Municipal de Barcarena. Secretaria de Planejamento, Orçamento e Finanças, IDESP - Instituto de Desenvolvimento Econômico, Social e Ambiental do Pará. Belém.

PIRATOBA A. R. A. RIBEIRO H M C, MORALES G P, GONÇALVES W G (2017) “Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil,” *Ambient. Água - An Interdiscip. J. Appl. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 435–456, 2017. doi:10.4136/1980-993X

PIÑERO J. M. RODRIGUEZ E. A. PEREZ C. M. HERAS G. B. CAROU I T, MAHIA P L, *et al.* (2014). Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at suburban site (northwest coast of Spain). *Atmospheric Environment*, 88, pp. 30-38.

PYE K (1987). *Aeolian dust an dust deposits*. Londres: Harcourt Brace Joanovich, Publishers.

PYLARINOS D, SIDERAKIS K, PELLAS I, THALASSINAKIS E (2003). Assessing pollution of outdoor insulators Cretan power system. *Advances in Environmental Sciences, Development and Chemistry* .

SALVE P, MAURYA A, WATE S, DEVOTTA S (2008). Chemical Composition of Major Ions in Rainwater. *Bull Environ Contam Toxicol*, 80, 242–246.

SANTOS P, OTERO M, SANTOS E, DUARTE A (2011). Chemical composition of rainwater at a costal town on southwest of Europe: What change in 20 years. *Science of the total Environment* (3548-3553).

SANTOS L S (2016). Estudos dos efeitos das descargas atmosféricas nos índices de desempenho das subestações de Vila do Conde e subestação de Marabá.

Dissertação de Mestrado. Belém: ITEC - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

SATYAMURTY P da C, MANZI A (2013). Moisture source for the Amazon Basin: a study of contrasting years. *Theoretical and Applied Climatology*, 111, pp. 195-209.

STAELENS J, SCHRIJVER A, AVERMAET P, GENOUW G, VERHOEST N (2005). A comparison of bulk and wet-only deposition in two adjacent sites in Melle (Belgium). *Atmos Environ*, 39:7-15.

VAREJÃO-SILVA M A, *Meteorologia e Climatologia*, Versão digital 2 Recife, 2006.

HU G, BALASUBRAMAIAN R, WU C (2003). Chemical characterization of rainwater at Singapore. *Chemosphere*, pp. 747-755.

VET R, ARTZ R S, CAROU S, SHAW M, CHUL-UN R, AAS, W, et al (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen sea salt, base cation, organic acids, acidity and pH and phosphorous. *Atmospheric Environment*, pp. 3-100.

WALNA B, KURZYCA I, BEDNORZ E, KOLENDOWICZ L (2013). Fluoride pollution of atmospheric precipitation and its relationship with air and weather patterns (Wielkopolski National Park, Poland). *Environ Monit Assess*, pp. 5497-5514.

WMO - WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. (2004). *Manual For The Gaw Precipitation Chemistry Programme Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures No 160*. WMO Edited by Mary A. Allan.

XIAO J (2016). Chemical composition and source identification of rainwater constituents at an urban site in Xi'an. *Environ Earth Sci*.

YOU C F, XU, X C (2010). Coal combustion and its pollution control in China. *Energy*, 35(11), 4467–4472. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2009.04.019>

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the financing provided by Agencia Nacional de Energia Elétrica – ANEEL to the Project “Desenvolvimento de Tecnologia para Avaliação de Desempenho de Isoladores e Áreas de Alta Agressividade contrato” 4500078262 from 2013 to 2016.

The authors thank the financing provided by PROPESP/UFPA.

To all employees of the Vila do Conde Power Station in Barcarena and especially to José Maria Aquino da Luz, Higinio Rodrigues Cardoso and Augusto Sérgio Mourão Noronha.

To the colleagues of the Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobras.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

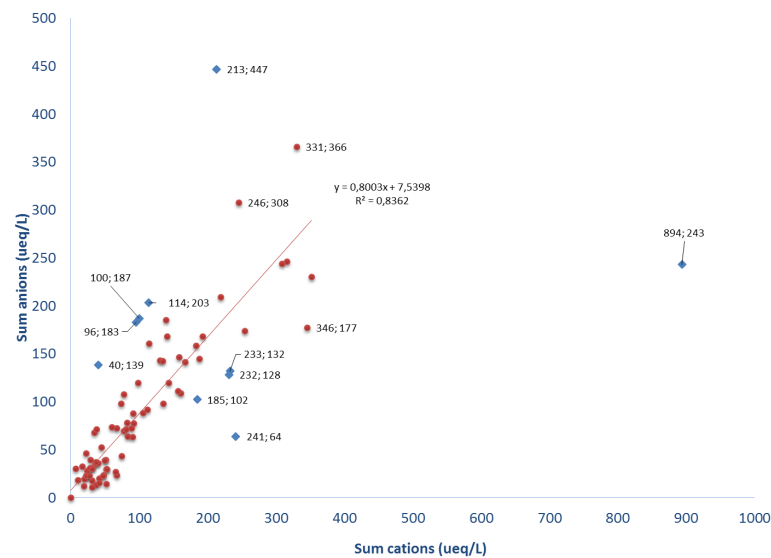
OUTLIERS

Ten precipitation events were classified as outliers and its data is presented in Table MS1.

Five events occurred at Tuesdays and 3 at Fridays. So it seems possible that an external event could influenced the local rainwater composition in these events. No additional information was available, but some of these outliers could be related to any periodical event at Barcarena harbor.

Table MS-1: Outliers data.

Date	Cations ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	Anions ($\mu\text{eq L}^{-1}$)	Volume (mL)	Precipitation (mm)	Weekday
Jan 24, 2012	233	132	45	255	Tuesday
Jan 27, 2012	213	447	340	1,925	Friday
Feb 03 rd 2012	894	243	480	2,718	Friday
May 29, 2012	40	139	142	807	Tuesday
Apr 4, 2012	96	183	410	2,321	Wednesday
Apr 20, 2012	114	203	305	1,727	Friday
Jun 13, 2012	185	102	140	793	Saturday
Jun 26, 2012	241	64	400	2,265	Tuesday
Jul 03, 2012	232	128	295	1,670	Tuesday
Jan 08, 2013	110	187	190	1,076	Tuesday

**Figure MS-1:** Cations versus anions sum plot, including outlier samples.

SULFUR DEPOSITION ESTIMATION BY COAL BURNING

According BARROS (2013), Barcarena harbor received in 2012, 650,000 t coal. Considering Barcarena area as 1,311 km² and sulfur w/w% range from low (0.6%) to high (3%) content as proposed by YUO, 2010, the sulfur emission in the region was estimated as presented in Table MS2

Table MS-2: Sulfur emission estimate in Barcarena for 2012.

Sulfur content	S (w/w%)	S* (Kg)	S deposition** (g m ⁻²)	SO ₄ ⁻² deposition (mg m ⁻²)
Low	0.6	3,900,000	2,975	8,900
High	3.0	19,500.000	14,874	44,600

* present in 650,000 ton coal

** to 1,311 km²

REFERENCES:

- BARROS P H da C, “Eficiência na operação do porto de Vila do Conde,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- BRETUJ W, FLESZYŃSKI J, AND WIECZOREK K, “Influence of Composite Insulator Inclination on Its Properties Degradation in Rain Conditions,” pp. 4–7, 2011.
- CHIDAMBARAM S, PARAMAGURU P, PRASANNA M V, KARMEGAM U, AND MANIKANDAN S, “Chemical characteristics of coastal rainwater from Puducherry to Neithavasal, Southeastern coast of India,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 72, no. 2, pp. 557–567, 2014.
- VET R., ARTZ R S, CAROU S, SHAW M, RO C U, AAS W, BAKER A, BOWERSOX V C, DENTENER F, GALY-LACAUX C, HOU A, PIENAAR J J, GILLET R, FORTI M C, GROMOV S, HARA H, KHODZHER T, MAHOWALD N M, NICKOVIC S, RAOP S P, and REID N W, “A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus,” *Atmos. Environ.*, vol. 93, pp. 3–100, 2014.
- YOU C F and XU X C, “Coal combustion and its pollution control in China,” *Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 4467–4472, 2010.

DOCUMENTO COMPROBATÓRIO DE SUBMISSÃO E ACEITE

De: Environmental Technology onbehalfof@manuscriptcentral.com
Assunto: Environmental Technology - Decision on Manuscript ID TENT-TENT-2017-1902.R1
Data: 20 de agosto de 2018 13:22
Para: darilenap@yahoo.com.br

ET

20-Aug-2018

Dear Miss Porfírio:

Ref: Rainwater geochemistry inside the Barcarena power station at the mouth of the Tocantins River

Our referees have now considered your paper and have recommended publication in Environmental Technology. We are pleased to accept your paper in its current form subject to an originality check using the Crossref Similarity Check™ software.

Once the originality check is complete, the paper will be forwarded to the Production Editor for copy editing and typesetting. The reviewer comments are included at the bottom of this letter.

You will receive proofs for checking, and instructions for transfer of copyright in due course.

The publisher also requests that proofs are checked and returned within 48 hours of receipt.

Thank you for your contribution to Environmental Technology and we look forward to receiving further submissions from you.

Sincerely,
Dr Henrique de Melo Lisboa
Regional Editor, Environmental Technology
h.lisboa@ufsc.br

CAPÍTULO 5 - Artigo 02**DEPOSITION OVER TWO HIGH VOLTAGE POWER STATIONS IN
EASTERN AMAZON REGION**

Darilena Monteiro Porfirio^a, Lucilena Rebelo Monteiro^b and
Marcondes Lima da Costa^c

^a Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás (OLTPL), Belem, 66115-000, PA, Brazil;

^b Ipen/CNEN-SP Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear, Sao Paulo, SP, Brazil;

^c Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará (PPGG-UFPA), Belem, PA, Brazil.

Submetido à Environmental Technology em 05/09/2018.

ABSTRACT

The determination of fugitive dust and salt around power stations is essential for air pollution management and electrical failure preventive maintenance. In this study, dust directional deposit gauge collectors were installed at two power stations. Data from Barcarena-PA and Sao Luis-MA were evaluated and compared with Belem values as a reference location. Collection points were spread up and down prevailing wind directions. Studied locations correspond to one industrial complex and to one single industrial-logistic area at the Amazonic Region. From May 2013 up to September 2016, two dry and three rainy cycles were monitored. Salt and dust from four directions had mass and conductivity measured. Measurements followed International Electrotechnical Commission standards. This study was designed: (1) to monitor conductive (Type B) and non-conductive (Type A) atmospheric deposition incoming at the collection sites;(2) to identify levels of background and fugitive dust; (3) to identify apportionment direction;(4) to propose effective actions to protect electrical components at both studied locations.

KEYWORDS:

Background and fugitive dust; DDDG; salt and dust deposition; atmospheric deposition.

1. INTRODUCTION

Daily electrical power demand increases all over the world due to fast industrial, trade and residential grown. To support this, new power stations are

built, and transmission lines efficiency are improved. However, unpredictable failures challenge the efficiency goals causing economical losses. Due to Brazil's continental dimension, and large hydro electrical supply, power stations are located far from consuming centers. Transmission lines are in coastal areas with long extension and subject to sea salt effects [1]. Ferranti [2] states that fugitive emissions from dusty industrial processes, unpaved roads or stored aggregates are difficult to measure and abate. In this scenario, combined pollution sources nearby transmission lines and power stations lead to numerous unpredictable failure events. De Souza Filho [3] declares that pollution was the second largest cause of Brazilian electrical system failure between 2008 and 2009. Insulators are the most susceptible electrical components to pollution. Maintenance teams are trained to identify pollution threatens. Such events occur on dry seasons and shutoff happens suddenly early in the morning by the action dew, and frequently early in the morning sparks and arcs are visualized. Cap and pin corrosion are frequently observed on insulators. Burning marks across the insulator chains are seen when electrical sparks run over insulator sheds [4]. Most of these effects are created by dust and wet deposits, by conductive layers. That cause irregular voltage, current leakages and flash over effects.

A rainwater study, conducted in 2012, at Barcarena power station (SEVC) [5] indicated a high saline bulk deposition from sea salt and from anthropic origin. Sodium, Cl, SO_x, NO_x and F⁻ deposits were significant. These species under damp conditions largely affect the insulation capability [6]. However, directional information was not available. The contribution of dry deposition was not assessed. The same is valid to Sao Luis Power station (SESLII).

In the electrical sector, Directional Dust Deposit Gauge (DDDG) method is frequently used to measure of ambient pollution [7]. DDDG collectors provide unpowered directional samples able resolve dust emissions from several directions [2]. Allowing further chemical characterization, this type of collector helps on failure investigations as well as normal operation monitoring studies. As a passive sampler that operates in a fixed position, DDDG requires quite a simple laboratory installation, such as, an electrical conductivity cell, filtering devices, and an analytical balance ($\pm 0.1\text{mg}$), with no extra meteorological assistance, with high collection efficiency and certified accurate results.

In 2013, site pollution severity and atmospheric corrosion evaluations were started at SEVC and at SESLII, two coastal power stations with high and low electrical failure record respectively. Previously to this study, the failure record was mainly attributed to sea salt corrosion in both locations. The present study aimed to identify temporal and directional trends of pollutants deposition. Pollutant type and source were evaluated to establish strategies of damage prevention that increase insulators lifetime and decrease unexpected electrical supply interruptions, saving money and resources.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 LAND USE AT COLLECTION SITES

SEVC and SESLII corresponded both to large industrial power stations that supported alumina and electrolytic aluminum production. SEVC is located at Barcarena, an urban area with approximately 118,000 inhabitants [8] at the right side of Para River, in Marajo Bay, Tocantins, Guama and Capim Rivers confluence (see Figure 1A and 1B) [9]. SEVC has 3,852 MWA installed power capacity, connected to Tucuruí Hydroelectric (500 KV) that supplies also Guama and Castanhal Power Stations and industrial centers at Belem (see Figure 1C). SEVC is a most complex monitoring site around several facilities with many land uses, as presented in Table 1. A detailed view is presented in supplementary material (see Figure SM-1). Many of these activities surrounding SEVC could be dust and pollutants emitting source, such as loading and unloading ore (bauxite, kaolin), transport of supply chain material (alumina, fertilizers, grains) and final products (aluminum, pig iron, laminate). These activities are also associated with vehicular emissions in roads and harbors, from trucks to conveyors to ships [10]. In all these steps, suspended and soluble material can be wind transported up to SEVC (see Figure 1D).

SESLII has an installed power capacity of 2,850 MVA, located at Sao Luis, capital city of Maranhao state, an Atlantic Ocean island (Figure 1E), with approximately 1 million inhabitants. Sao Luis is surrounded to the north by Atlantic Ocean, to the south by Sao Jose Bay and Strait of Mosquitos, to the east by Sao Jose Bay and in to west by Sao Marcos Bay. SESLII is connected to SIN (Sistema Interligado Nacional) to Miranda Substation (500 KV) (see Figure 1F).

SESLII supply energy with 230KV to SESLI and III (downtown city), Aluminum I and II plant power stations and Itaquí Harbor power station [11]. Land uses surrounding SESLII are presented in Table 2 and a detailed view is presented supplementary material (see Figure SM-2). SESLII had up to 2015 a similar scenario of SEVC, with bauxite processing to alumina and correspondent aluminum production, iron ore loading at Itaquí Harbor, cement and beer production and stocking and piling of fertilizers and other products. MIR has an installed power capacity of 450 MVA, as an urban power station was considered solely reference, located on the banks of Guajara Bay in Belem (see Figure 1B), capital city of Para State, with 1.4 million inhabitants [8]. MIR was built over an old thermic park from Centro Tecnológico da Eletronorte Eletrobras (OLTPL) (see Figure 1C).

Table 1: Land uses surrounding SEVC with distance, direction and wind prevalence.

Land uses	Direction*	Distance(km)*	Wind prevailing direction
Aluminium and alumina plant	NW-N (350°-0°)	1.14 - 3.09	Downwind
Solid waste depository	N-NE (33°)	3.12	Downwind
Kaolin plant	W (265°)	4.64	upwind
Steelworks	W (244°)	5.51	upwind
Fertilizer storage	W (268°)	4.32	upwind
Solid fuel terminal	W (277°)	1.62	upwind
Barcarena city	NE (61°)	14.15	downwind
Laranjal district village	NE (47°)	9.43	downwind
Itupanema district	N (13°)	13.59	downwind
Road PA-483	E (87°)	1.00	downwind
Harbor at Vila do Conde	NW (328°)	4.06	downwind
Transmission lines			
SEVC-Tucuruí 500KV	SW (240°)	0.70	downwind
SEVC - Albrás 230KV	N (38°)	0.32	downwind
SEVC- Guamá 230KV	NE (73°)	0.31	upwind
Secondary bank forest	NE-SE (45 – 165°)	0.2-1	downwind
Tocantins river	NW (301°)	2.92	upwind
Atlantic ocean	N(25°)	140	downwind

*from the center of SEVC (1° 34' 21,98" S and 48° 43' 57,47" W).

Table 2: Land uses surrounding SESLII with distance, direction and wind prevalence.

Land use	Direction	Distance (km)	Wind prevailing direction
Aluminum and alumina plant	NW (299°)	1.74	upwind
Solid waste depository	SE (116°)	1.24	downwind
Fertilizer storage 1	N (8°)	8.16	downwind
Fertilizer storage 2	N (2°)	2.30	
São Luis city	NE (61°)	14.15	downwind
Bacabal city	E (45°)	7.89	downwind
Brewery	N (28°)	1.05	downwind
Cement plant 1	N (11°)	6.62	downwind
Cement plant 2	N (6°)	8.87	downwind
Forest secondary bank	NE (75°)	3.39	downwind
	NW (336°)	2.79	upwind
Paved Road BR-135	NW (295°)	0.32	upwind
Itaqui harbor	NW (340°)	20.05	downwind
Transmission lines			
SESL II – Downtown city	NE (61°)	0.33	downwind
Miranda - SESL II	SW (200°)	0.34	upwind
Arrozal bay	SE (117°)	5.65	downwind
Sao Marcos bay	W(282°)	7.72	upwind
Atlantic ocean	N- NE (355° -45°)	40-57	downwind

*from the center of SESLII (2° 43' 1,72" S and 44° 19' 3,19" W).

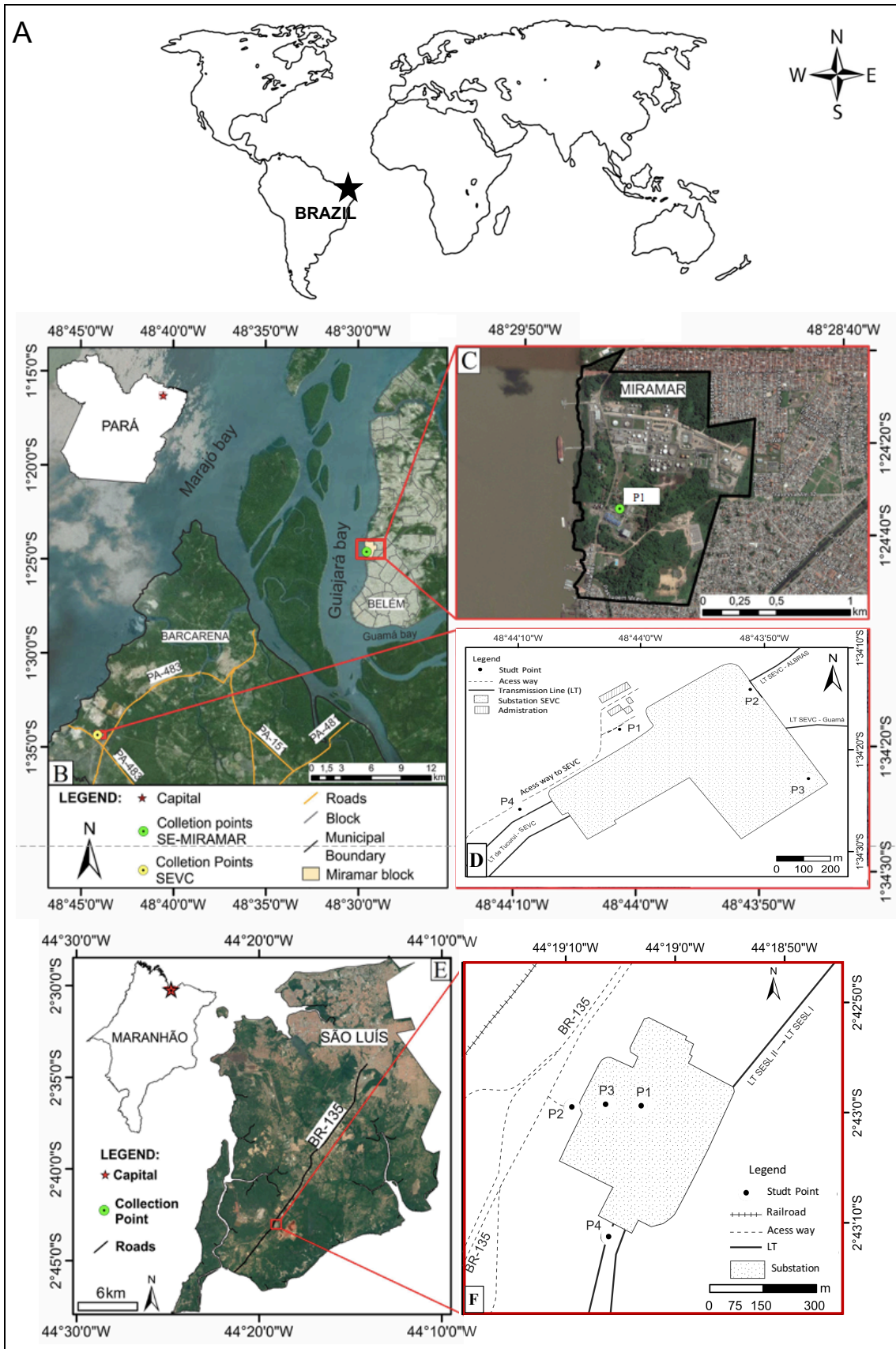


Figure 1: Study area location of Belem and Barcarena (A and B), Miramar-SEMIR (C), Vila do Conde-SEVC (D) and Sao Luis-MA and SESLII (E and F) power stations.

2.2 CLIMATE AND WIND INFORMATION.

Belem (MIR) and Barcarena (SEVC) studied areas (Figure 1 A to 1D) have equatorial climate (Af after Köppen classification) with 24 to 33 °C yearly average temperature, with up to 3°C thermic amplitude, frequent and abundant rain with 1,500 up to 3,100 mm year⁻¹ precipitation and between 2,200 and 2,400 h year⁻¹ insolation. Rain occurs in 150 and 250 days per year with average annual humidity over 80% [12]; monthly average humidity is around 80 and 91%. These two locations have a similar climate, with rainy season from January to May and dry season from July to December. June is normally a transitional month without defined season. During this study, rainy season was considered by actual precipitation data, from January to June and dry season from July to December. According to Barros [9], SEVC have wind towards N during 18% of the time, NE 38%, E 24%, with remaining time (20%) with no preferential wind direction. During studied period, wind directions were collected at meteorological station and are presented with more details in Table 3. Less frequent wind directions occurred in approximately 15% of the monitored time.

Table 3: SEVC and SESLII wind direction and speed with time frequencies.

Wind direction	% time frequency	
	SEVC	SESL II
N	4.28	25.83
NE	34.16	32.45
E	37.74	30.21
SE	8.50	5.46
S	4.09	2.17
SW	1.28	1.78
W	6.91	0.80
NW	3.04	1.29
Average speed wind (m s ⁻¹)	6.33	3.67

INMET (2013)

São Luis shows an As climate after Köppen and Geiger classification with winter high rain occurrence, 27 °C yearly average temperature and 1,896 mm/year precipitation [13]. At SESLII, wind direction frequency was towards N during 5 % of time, NE 46%, E 10%, and the remaining time (39 %) no

preferential wind direction was observed [14]. However, during this study, as per meteorological station data collection, SESLII had less frequent winds in 5 % of the time instead of 39 % as reported by EMAP [14]. More details about SESLII prevalent wind direction during studied period are presented in Table 3. Sao Luis has same thermic amplitude as Belem and Barcarena with a more intense dry season from July to December and rainy season from January to June. Results and figures that discussed directional trend in section 3.2 utilized wind direction distribution proposed by Barros [9] at SEVC and by EMAP [14], at SESLII. At coastal region, sea and continental winds have an expected average speed of 5 to 7.5 m s⁻¹ at SEVC and 6 to 9 m s⁻¹ at SESLII. However, at continental site could be reduced up to 3.5 m s⁻¹ [15].

2.3 METEOROLOGICAL DATA

INPE automatic environmental stations at Barcarena (PDC#32262 at latitude -1.542 and longitude -48.741; altitude 4 m) and at Sao Luis (PDC#32003 at latitude -2.590; longitude -44.207; altitude 62 m) provided the meteorological data used in this work [16]. Approximately 10,000 registers from 2012 to 2016, collected every 3 hours were considered as meteorological information, in this study. Each registered data was composed by collection time, average maximum and minimum temperature (in 3 hours period), humidity, dew point, wind speed and direction.

2.4 COLLECTION POINTS

DDDGC collectors were placed in three high voltage power stations (MIR, SEVC and SESLII). Positioning criteria was based on (1) the prevailing wind direction around power stations, (2) when possible to have at least one side facing towards outer border of monitoring sites (3) the location should be safely and easily accessed during fieldwork time, without disturb daily power station operation. MIR was considered urban, non-industrial location as reference value to be compared with SESLII and SEVC sites.

Figure 1 presents sampling and control areas. Miramar power station (MIR) is in Belem-PA (Figure 1B-C), which corresponded to the control area monitored once with one sampling point (MIR-P1). Four collection points (P1-P4) were located at Vila do Conde (SEVC) power station in Barcarena (see Figure 1B-D).

Four collection points (P1-P4) were located at SESLII, at Sao Luis-MA, as presented in Figure 1E-F.

2.5 SAMPLING AND ANALYSIS PROCEDURE

IEC/TS 60815-1 [7] procedures were followed in this study to evaluate pollution index (PI) and site pollution severity (SPS) by using a dust deposit gauge (DDDG). As a worldwide preferred method for routine monitoring [2] passive DDDG collector consists of an unpowered sampler with four PVC tubes placed on right-angles to each other with frontal openings aligned to geographical directions N, S, E and W [7, 17]. Due these characteristics, DDDG method was reported to be able to resolve incoming natural dust contribution from different sources of fugitive dust [2] as well as allow atmospheric salt deposit study [18].

A portion of the occurring rain was retained in DDDG reservoirs. Therefore, soluble species entering each one of the slits were estimated by total amount of deposition salts and rainwater incorporated in the washing solutions. This washing solution was considered to contain the soluble salt amount deposited over electrical components, as described and accepted by several authors [7, 17, 18]. The incoming airflow influence directly the amount of soluble and non-soluble deposition. Therefore, the discriminated wind direction was kept to data interpretation. As well as the prevailing wind direction on each studied site. On every collection interval, DDDG tubes were removed and washed with 500 mL of demineralized water ($<2 \mu\text{S cm}^{-1}$). Collections intervals varied from 28 to 107 days, in 24 collection campaigns. Each directional sample was filtered in pre-dried and pre-weighted filters (0.45 μm 90 mm Macherey-Nagel).

Two sub-samples corresponded to soluble (DDDG-S) and insoluble fraction (DDDG-NS). In the soluble fraction, electrical conductivity was measured [19]. Directional conductivity values, expressed in $\mu\text{S cm}^{-1}$, were corrected at 20°C, normalized to 500 mL volume and 30 days' time; DDDG-S values were calculated, as per Annex E of IEC document [7] procedure. Filters were once again dried and weighted and net weight difference corresponds to non-soluble fraction that corresponds to DDDG-NS, expressed in g.

2.6 SAMPLING CAMPAIGNS

From May 2013 to September 2016, twenty-four collection campaigns were performed with directional (N, S, E, W) soluble and non-soluble fractions. At SEMIR power station only one 80-day collection was performed. Aluminum plant located at Sao Luis stopped operations on March 2015. That corresponded to 18th collection campaigns at SESLII.

2.7 DATA TREATMENT

2.7.1 DDDG, POLLUTION SITE SEVERITY (SPS) AND POLLUTION INDEX (PI)

PI was calculated by the average of each directional DDDG-S value, in $\mu\text{S cm}^{-1}$. Locations were classified according SPS classes by PI values over one year, as: a-Very light, b-Light, c-Medium, d-Heavy and e-Very heavy. According to IEC/TS60815-1 [7]. The largest value recorded during this study series of measurements was used to classify SPS. DDDG-NS values were used to correct SPS classification as per Annex E IEC/TS 60815-1 [7].

2.7.2 DEPOSITION RATES

DDDG-NS values in g were also converted to non-soluble deposition rates in $\text{mg m}^{-2} \text{day}^{-1}$ as per indicated at IEC/TS 60815-1 [7]. DDDG-S is the directional deposit gauge conductivity in $\mu\text{S cm}^{-1}$ was corrected to 20 °C, to be compared. The pollution index is calculated for the month by taking the average the four corrected directional conductivities, expressed in $\mu\text{S cm}^{-1}$.

2.7.3 DIRECTIONAL INFORMATION

The amounts of the different salt species ($\text{mg cm}^{-1} \text{day}^{-1}$) from each direction (N, S, E, W), i.e. I_N , I_S , I_E and I_W , were estimated as described by Galbraith & Hingston [18]. Appropriate adjustment was made for the sector in which q lies, when $I_W > I_E$ and $I_S > I_N$, $q = 180 + q$. The angle q was calculated as degrees clockwise from north.

3. RESULTS

3.1 NON-PARAMETRIC STATISTICS

Tables SM -1 and SM -2 in supplementary material show DDDG-S ($\mu\text{S cm}^{-1}$) and DDDG-NS (g). The statistical summary presents data from 24 collection events (from September 2013 to April 2016), performed at both sites during two whole rainy and three dry seasons. Most of DDDG-S and DDDG-NS data shown a non-normal distribution with long tailing asymmetry to high conductivity and mass values (see Figure 2 and 3). Often a bi-modal behavior was identified.

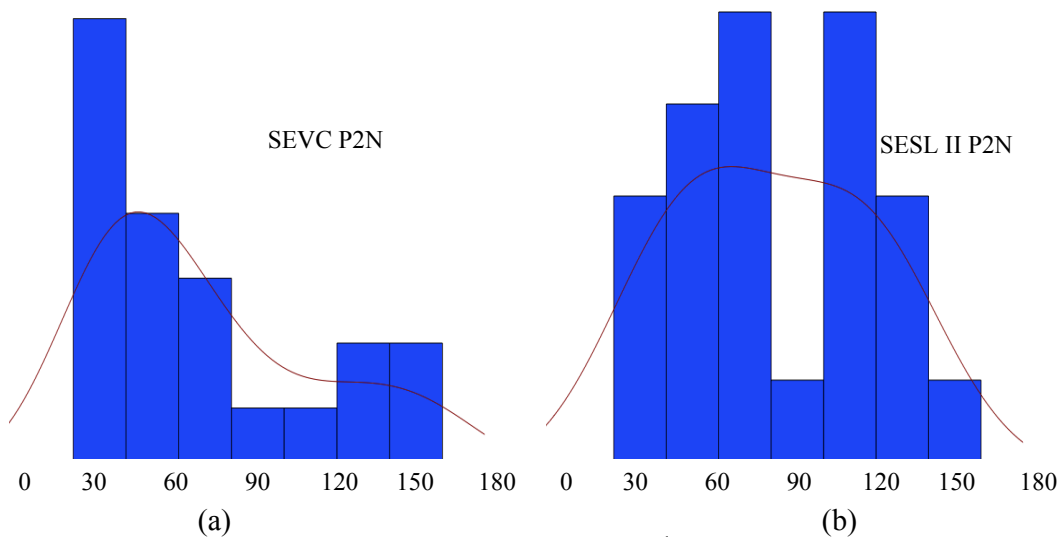


Figure 2: Non-normal distribution of DDDG-S ($\mu\text{S cm}^{-1}$) at SEVC (a) and SESLII (b)

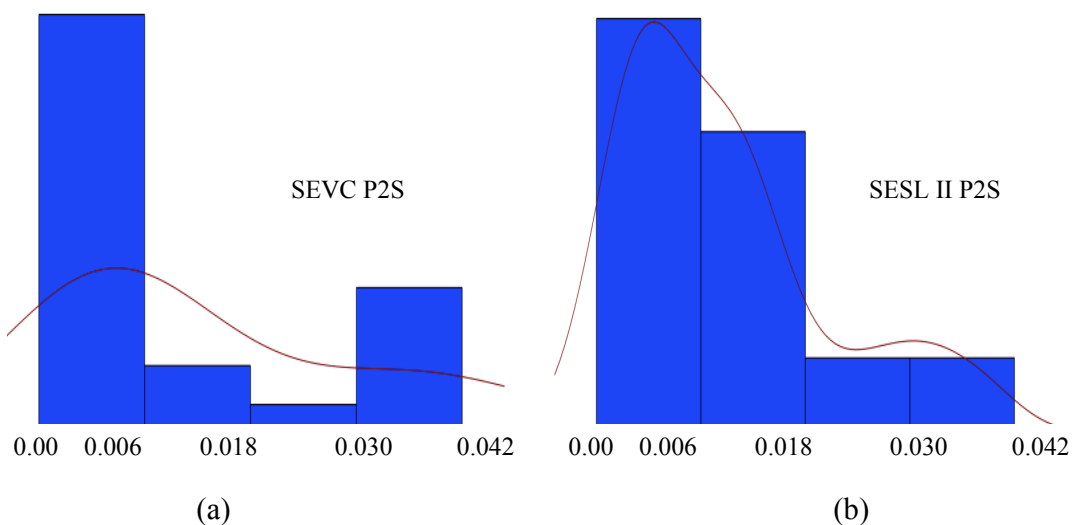


Figure 3: Non-normal distribution of DDDG-NS (g) at SEVC (a) and SESLII (b)

Therefore, a non-parametric statistic was applied to data set. Non-normal distributions, either long tailing or bimodal, indicate that both natural and fugitive sources are present and incoming at studied sites, as presented in Table 4. The classification according frequency and intensity was not performed to DDDG-NS because the range of values was very low (Table 5).

Table 4: DDDG-S source classification by frequency, range and intensity.

Location	Description	Range	Frequency	Intensity	Statistics
SEVC	Background	6-59	low	low	<1 st quartile
	Continuous source	60-120	high	average	2 nd Q < x < 3 rd Q
	Fugitive source	>120	low	high	>3 rd Q
SESLII	Background	6-53	low	low	<1 st quartile
	Continuous source	53-174	high	average	2 nd Q < x < 3 rd Q
	Fugitive source	>174	low	high	>3 rd Q

Low range of DDDG-S results seems to describe natural or background values in both locations (Table 4). These ranges agree to 50 $\mu\text{S cm}^{-1}$ reported to open county areas by Vallack [10] and to very light level according to IEC/TS60815 [7, 17]. Continuous emitting sources were classified as medium level of SPS. During the whole observation time, fugitive emission occurred at SEVC, in 9 collection campaigns and at SESLII in 7 campaigns. These fugitive emissions are much smaller than extreme values in near coastal industrial places. Haberecht *et al.* [20] reports values up to 1,375 $\mu\text{S cm}^{-1}$ in one month at Tiwi, in New Zealand, in a collection point far from sea 1 km. At SEVC and SESLII the mean soluble deposition reached up to 93 and 95 $\mu\text{S cm}^{-1}$ and heavy soluble deposition up to 342 and 251 $\mu\text{S cm}^{-1}$ respectively (Table 6). These values seem to agree with figures presented by Portella *et al.* [21], that to urban and marine environments at Salvador metropolitan region had values up to 150 $\mu\text{S cm}^{-1}$. While industrial marine locations reached up to 370 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Table 5: DDDG-NS I_m and I_r values, in g by direction.

Location	I_m			I_r	Direction		
	Mean	Max	Min		Mean*	Max	
SEVC	P1	0.012	0.112	0.001	0.012	N	E
	P2	0.021	0.101	0.003	0.035	N	N
	P3	0.026	0.104	0.004	0.026	NE	E
	P4	0.013	0.079	0.001	0.023	N	NE
SESLII	P1	0.015	0.049	0.002	0.017	NE	N
	P2	0.019	0.046	0.002	0.021	E	NE
	P3	0.020	0.101	0.001	0.025	NE	NE
	P4	0.013	0.042	0.002	0.013	S-SE	W-SW/SE-S

*As per (Galbraith, 1991).

Table 6: DDDG-S I_m and I_r values in $\mu\text{S cm}^{-1}$ by direction.

Location	I_m			I_r	Direction		
	Mean	Max	Min		Mean*	Max	
SEVC	P1	57	81	28	36	SW	SW
	P2	60	144	22	46	SW	SW
	P3	93	343	32	82	N	NW
	P4	56	97	18	37	W-NW	W
SESLII	P1	79	167	29	56	E-SE	W
	P2	82	166	28	61	E-SE	W
	P3	95	205	28	75	E-SE	W
	P4	78	251	15	70	SW	E-W

* As per (Galbraith, 1991).

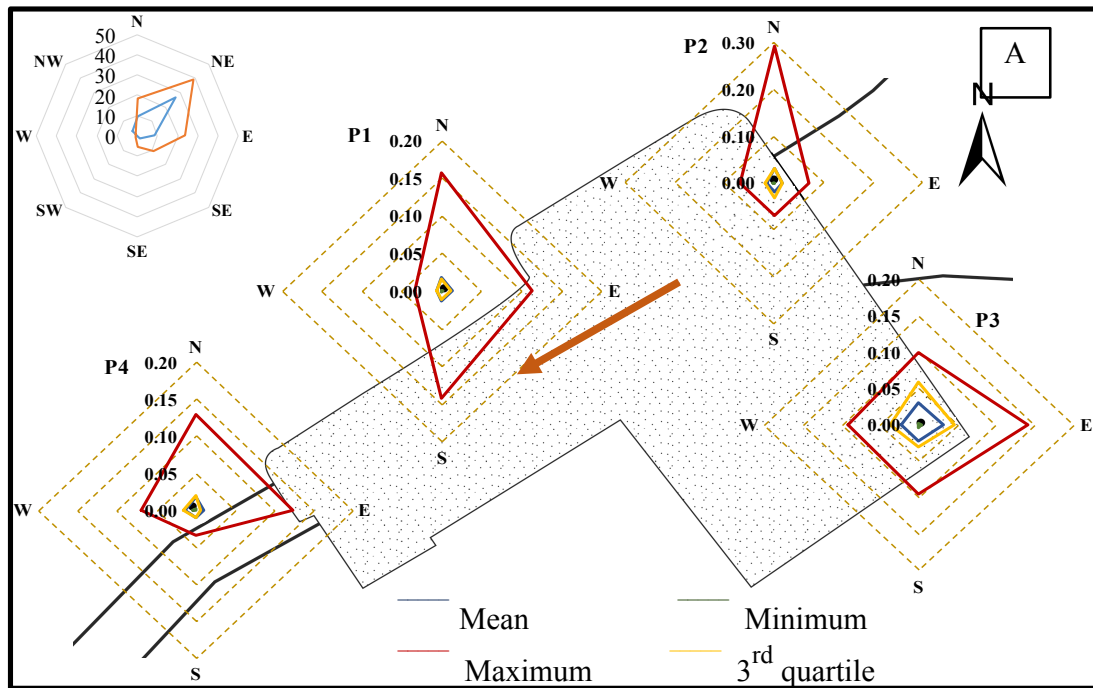
3.2 DIRECTIONAL TRENDS

Tables 5 and 6 present mean, maximum and minimum I_m , I_r , angle q and prevalent deposition directions, for DDDG-NS, in g and DDDG-S in $\mu\text{S cm}^{-1}$ at SEVC and SESLII respectively. Figures 4 and 5 present non-soluble (type A) and soluble (type B) deposition maps at SEVC and SESLII respectively. Most of SEVC and

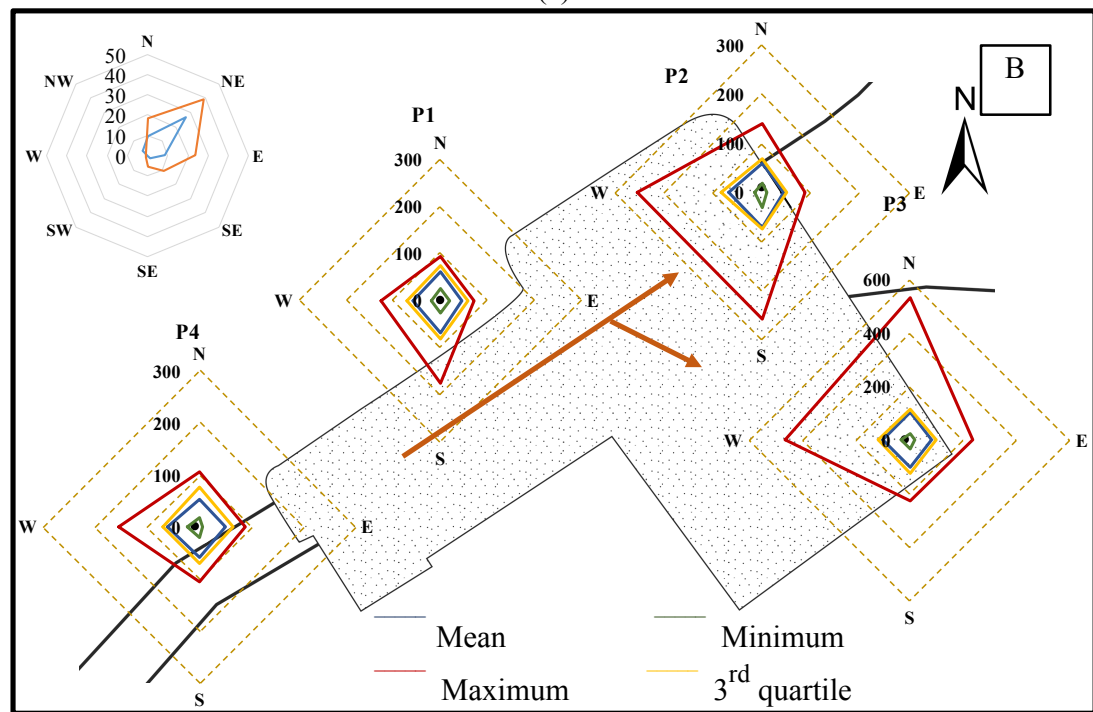
SESLII dust deposition was associated within north, northeast and east directions (Figures 4A and 5A), following the prevailing wind direction.

At SEVC, events from the prevailing wind directions likely came from aluminum and alumina plant (NW to N, $350^{\circ} - 0^{\circ}$), solid waste depository (N-NE 33° , 3.12 km), and urban sites such as Laranjal (NE 47° , 9.43 km), Itupanema (N 13° , 13.59 km) and Barcarena (NE 61° , 14.15 km), with no significant dust emitting record. The almost daily rain is responsible for this dust clear environment.

At SESLII, the nearest probable apportionment, sources at SESLII are the road, beer and cement manufacture plants, solid waste depository and Bacabal city. As proposed by Lawrence and Neff [22], dust comes from primary source of pollutant mostly generated in a radius from 0 to 10 km. Dust deposition is controlled by the distance from the source, by the atmospheric particles concentration, by wind speed, soil type and topography effects.



(a)



(b)

Figure 4: SEVC results of (A) DDDG-NS, in g, and (B) DDDG-S, in $\mu\text{S cm}^{-1}$.

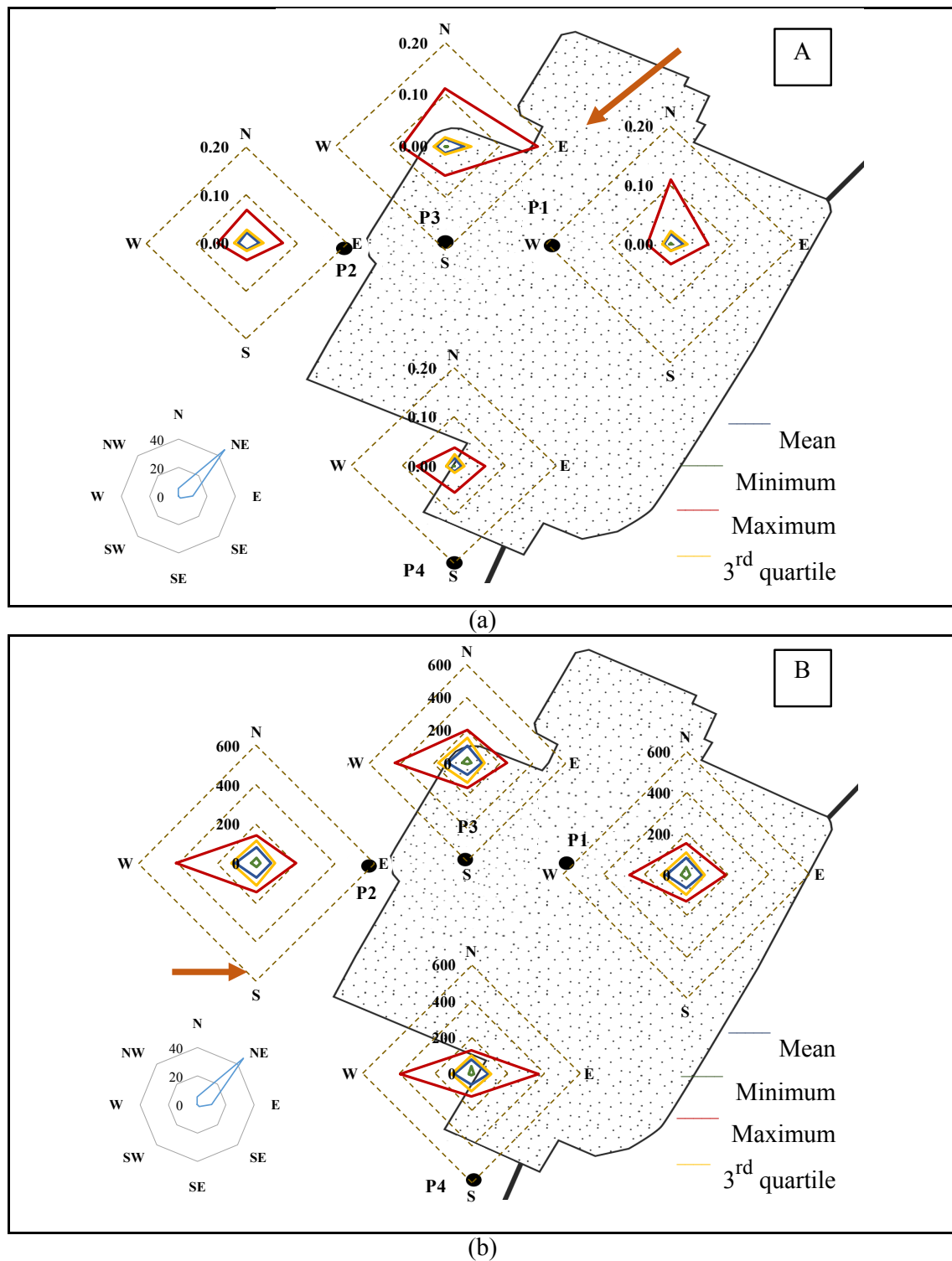


Figure 5: SESLII results of (A) DDDG-NS, in g, and (B) DDDG-S, in $\mu\text{S cm}^{-1}$.

At SEVC, the soluble fugitive deposition is clearly up wind prevailing direction, towards the 500 kV transmission lines (see orange line in Figure 4B). At first sight, this could seem odd, once the prevailing wind is NE. However, Gao *et al.* [23] states that horizontal calm winds are not beneficial to disperse or to dilute airborne particulates.

Then, even with a low intensity and low frequency of NW winds, an intense source located west, or northwest can lead to high values in a non-prevailing direction. As per Table 3, during studied period, NW and W winds at SEVC have 3 % and 7 % of frequency respectively. These winds were frequent enough to produce such salt deposition values. The closest probable sources in to southwest and west directions are solid fuel terminal (W 277°, 1.62 km), fertilizer storage (268°W, 4.32 km), kaolin plant (265°W, 4.64 km) and steelworks (244°W, 5.51 km).

P3 had more intense soluble deposition ($93 \mu\text{S cm}^{-1}$) when compared with P1, P2 and P4 (56 up to $60 \mu\text{S cm}^{-1}$). [1, 7, 11, 18, 20, 24] seem to explain such behavior with higher DDDG collection efficiency related to wind speed reduction (from 2 up to 4 m s^{-1}). Once a natural barrier of trees surrounds P3, the less intense wind lead to larger pollutants deposition. The wind loss of energy seems to explain the difference among P1, P2 and P4 values against P3.

At SEVC, salt deposition increases at northwest quadrant that corresponds to downwind sea positioning (140 km north). Tocantins River and Marajo Bay moisture could be also an important natural contributing source from this direction (NW 301°, 2.92 km). As anthropic sources, aluminum (NW 350°, 1.14 km) and alumina plant (N 0°, 3.09 km), solid waste depository and Vila do Conde harbor (328°NW, 4.06 km), could be considered.

SESLII had mean soluble deposition towards SE ($95 \mu\text{S cm}^{-1}$) at all collection points, but P4 that had a prevalent direction as NW. At SESLII all points had a west prevalent source up to $250 \mu\text{S cm}^{-1}$, but P4 had a prevalent direction towards east. Such behavior indicates saline deposition is influenced by a west located source. Table 3 presents SE and W wind frequencies at SESLII that correspond to 5% and 1% of monitored time, respectively. Therefore, during calm wind periods, a smaller dispersion of ionic species occurs in the atmosphere. Once BR-185 is located west from SESLII, the road could be a significant contributing source. Other probable salt contributing source could come from Alumina and aluminum plants, as stated in annual report from Norsk Hydro [25]. Therefore, at SESLII, this behavior was attributed to Itaquí-MA harbor heavy load traffic towards BR-135 road (NW 295°, 0.32 km) and to aluminum production plant (NW 299°, 1.74 km).

3.3 TEMPORAL TRENDS

Supplementary material presents more details on soluble and non-soluble depositions by month and by direction in Figures SM-3 and SM-4 at SEVC and in Figures SM-5 and SM-6 at SESLII. Figures 6 and 7 present results of DDDG non-soluble, in g, and soluble in $\mu\text{S cm}^{-1}$, over 24 collections at SEVC and SESLII, respectively. Mean, maximum and minimum values of four points and four directions ($n = 16$) are presented in these figures. Therefore, some collection period may have a high dispersion. The variability is attributed to collection points to directions. In both studied sites, non-soluble (Figure 6) and soluble deposition (Figure 7) seems to have a seasonal trend that follows climatic conditions. These depositions increased during dry season and decreased during rainy season. In a similar behavior as reported by Lawrence and Neff [22]. Once humid precipitation, intensified in rainy season, is the main removing mechanism of all sizes particle from atmosphere. Considering non-soluble deposition at SEVC (see Figure 6a), this pattern was not so clear, because of reduced values (0.050 g), as presented at SESLII (see Figure 6b). In both locations, during studied period, natural non-soluble dust did not exceed 0.050 g.

At SEVC, high non-soluble deposition (> 0.100 g) occurred three times, at the beginning of the rainy season: in 2015 on January, in 2016 in February and April. That seems to occur as a response to the end of the dry season. At SESLII, high non-soluble deposition (>0.100 g) did not happen during monitored period (see Figure 6b). Even in the largest solid deposition period, depositions were much smaller than values reported by Feilat and Ali-Maqrashi [26], to a desert station in Saudi Arabia (from 1.0 up to 2.4 g); or than values presented by Chrzan and Abdi [27]. Which over 20 years were reduced at one industrial area in Poland from heavy (7.5 g in 1987) to light (0.6 g in 2002). SEVC had 5 events of high soluble deposition ($> 200 \mu\text{S cm}^{-1}$). These events were observed in 2014 on January, August and September, in 2015 on January and August (Figure 7a). Values that exceeded $500 \mu\text{S cm}^{-1}$ were observed at SEVC. While at SESLII the highest soluble deposition was around $350 \mu\text{S cm}^{-1}$. SESLII had 6 high deposition events ($> 200 \mu\text{S cm}^{-1}$), in 2013 on September and November, in 2014 on January and December, in 2015 on January, and in 2016 on February (Figure 7b). Soluble depositions present a clear seasonal oscillation (see red arrows in Figure 7a and 7b). This seasonal trend shows salt accumulation during dry period and its removal at the beginning of the rainy season. Such cyclic trend was previously described by Jiang et. al, [28], as a natural behavior in Amazon Region. This could be the effect of a

mesoscale system known as Intertropical Convergence Zone (ITCZ). ITCZ has the maximum of saline transport from January to March. The minimum transport occurs from July to September every year [29]. Synoptic events from ITCZ occur over the southern equatorial region, where Vila do Conde and Sao Luis are located. From January to March, ITCZ diminishes wind speed and favors soluble deposition [30]. From January to April at SEVC and from March to April at SESLII, prevalent deposition occurs from NE. During the remaining time, soluble deposition occurs from East at SEVC and from NW at SESLII. Trade winds and land breezes are responsible for these effects. In both locations, January had the highest soluble and non-soluble deposition. Therefore, the time of the highest failure risk is the beginning of rainy season. Because during this time maximum superficial layer is deposited over electrical components [31]. It is important to remind that DDDG values are monthly measured by removing deposits that are accumulated in real life electrical systems [7] (IEC/TS 60815-1, 2008). Soluble and non-soluble deposits will be accumulated up to the first intense rain or up to the preventive washing.

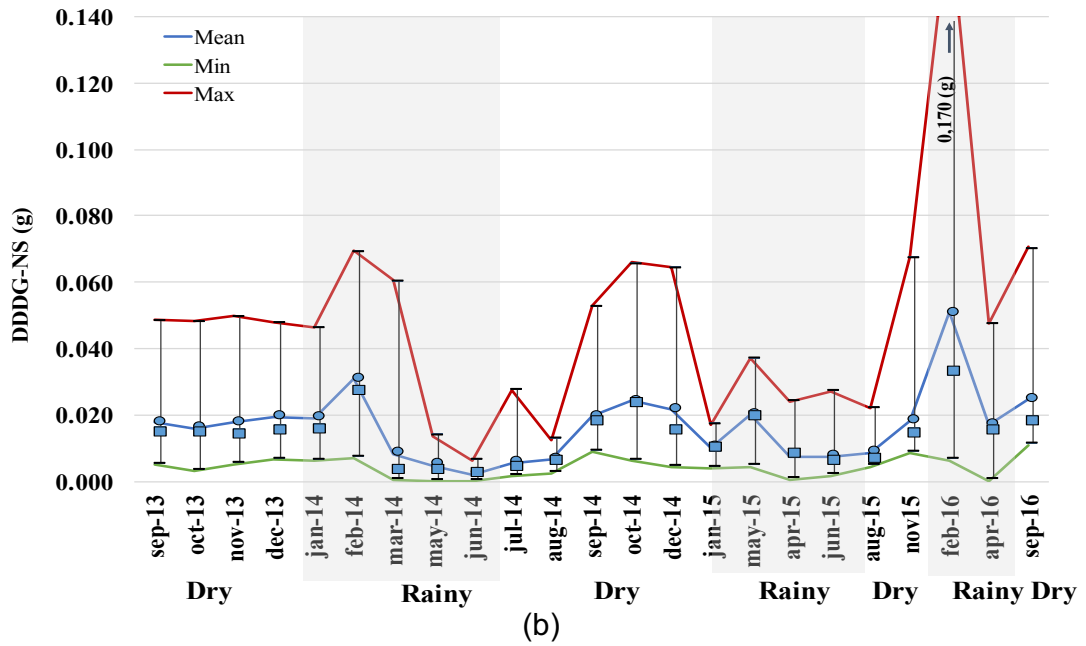
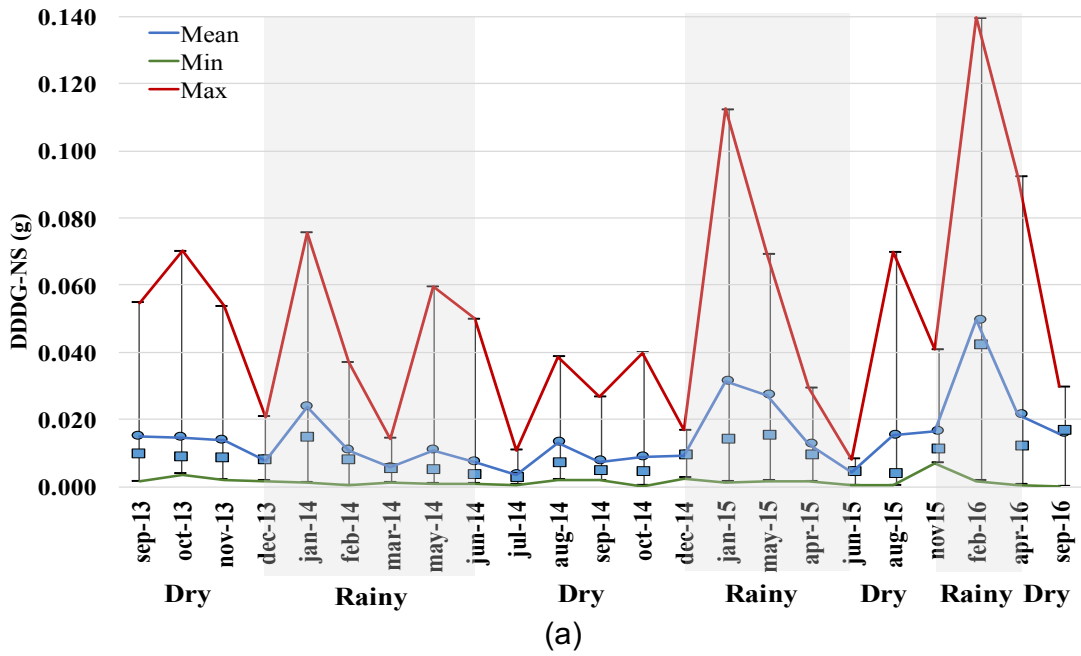
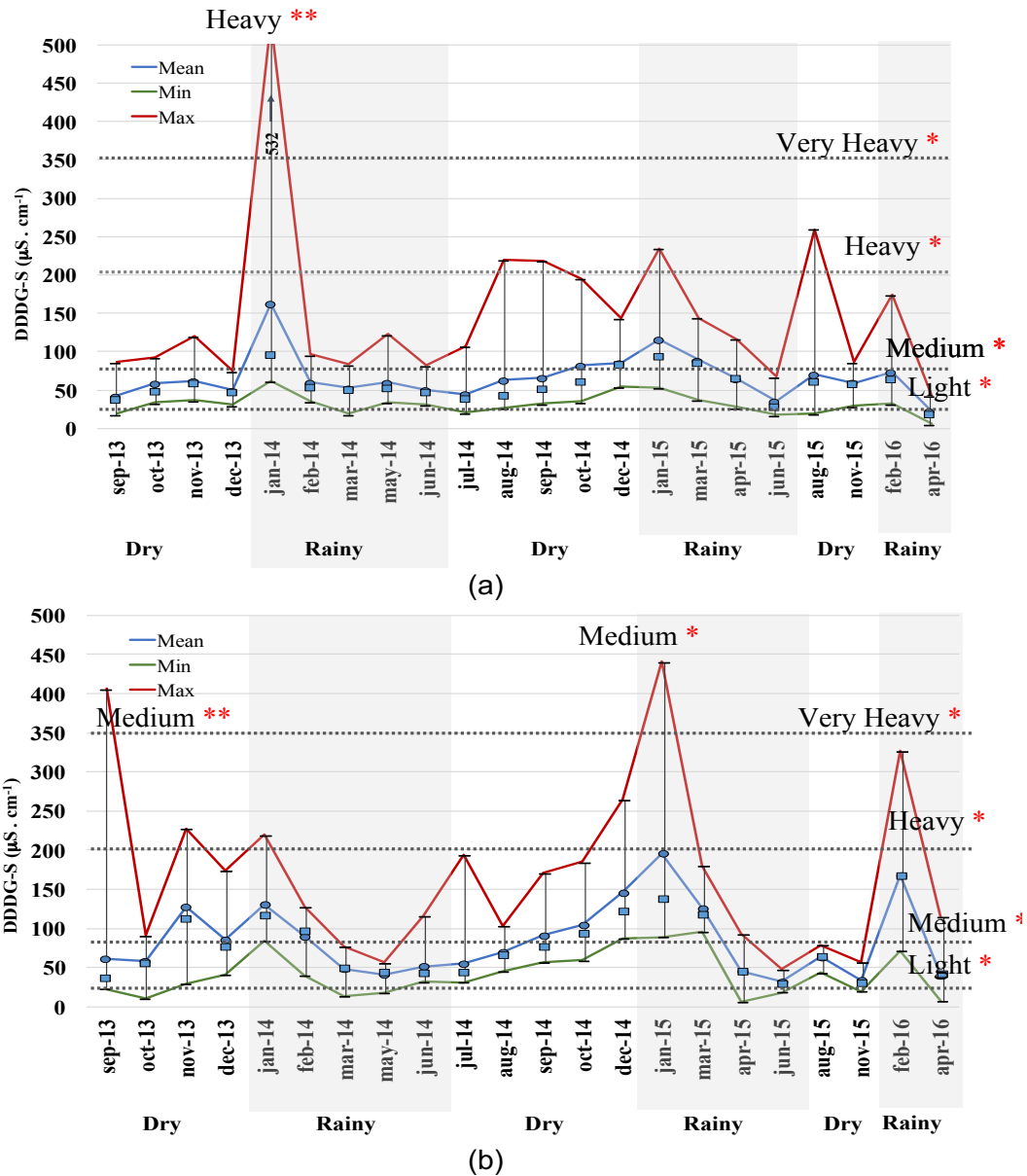


Figure 6: Three-year SEVC (a) and SESL II (b) non-soluble deposition in g.



* Average monthly value over one year.

** Monthly maximum over one year.

Figure 7: Three-year SEVC (a) and SESL II (b) soluble deposition $\mu\text{S cm}^{-1}$.

3.4 SITE POLLUTION SEVERITY

IEC/TS 60815-1 [7] technical specification recognizes 5 classes of conductive site pollution severity, from light to very heavy. These classes later can be corrected according non-soluble deposits. In both studied sites, non-soluble dust (NSD) monthly average rarely exceed 0.100 g. Regarding the monthly average and/or monthly maximum over one year to NSD level were not exceeded (< 0.5 g). Therefore, the correction from type A over type B site pollution severity was not necessary. Due to tropical rain regimen and because no

complaints from surrounding population were reported, in the studied areas, non-soluble dust deposit was not really expected to be found. Table 6 shows standardized SEVC and SESLII site characterization, solely performed by conductive deposits, according to five proposed classes [7], during the entire studied period and by year. By the monthly maximum over one-year period, P3 at SEVC classification was heavy, exceeding $500 \mu\text{S cm}^{-1}$, and the remaining points were classified as light (P1 and P4) and medium (P2). All points at SESLII by both criteria were classified as medium level of pollution severity.

Once IEC/TS60815-1 [7] criteria are applied over one-year period, from 2013 up to 2015 individual classifications are also presented in Table 7. By year, SEVC classification changed from light to heavy and then to medium, while SESLII remained all years as medium pollution level. Therefore, SESLII was more homogeneously distributed also over time than SEVC. Either way, soluble conductive deposits (Type B) were the most significant deposit in both sites.

IEC/TS60815-1 [7] classification also allowed identifying typical environments where electrical systems are installed and correspondent preventive maintenance actions to be taken in each environment. By this way, SEVC was classified as E5 and SESLII as E3. Typical environment E3 usually corresponds to a place 3 to 10 km from the sea or far 1 to 5 km from an anthropic pollution source, which seems to be the case of SESLII. Typical environment E5 can be within 3 km from the sea or 1 km from a man-made pollution source, within heavy high conductive rain, that agrees with SEVC conditions. This typical environment identification affects directly engineering and maintenance decisions, such as insulator selection and modification if necessary, cleaning or washing, application of hydrophobic coatings and installation of additive components [7]. With this classification and considerations, DDDG procedure was a simple, fast, inexpensive method sensible enough to perceive pollution changes occurring at studied sites.

3.5 SITE EVALUATION

SEVC and SESLII deposition values were compared with the deposition from other cities in Table 8. Annual mean deposition during the studied period ranged at SEVC from 7 up to $14 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ and at SESLII from 7 up to $11 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. The urban reference (MIR) had a deposition of $9 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ at MIR. These values were in the

range proposed by Vallack & Shillito [10] to open county areas (up to $50 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$). SEVC deposition values obtained from 2013 up to 2016 by DDDG method agree with 2012 values of bulk deposition presented by Porfirio *et al.* [5]. These values of deposition ranged from 14,070 up to 17,890 $\text{mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$. Significant amounts of SO_4^{2-} , F^- and NO_3^- on 24hs precipitation events of high conductivity were reported. Marine industrial places with arid tropical climate like Addington at New Zealand presented similar values as the ones found at SEVC and SESLII [20]. South Dunedin, Southdown and West Port, still at New Zealand presented larger maximum annual deposition rates mostly due to extensive traffic on unpaved areas than caused by marine or industrial sources. A previous study from Sica *et al.* [32] presented much larger non-soluble deposition at Sao Luis Island. However, measurements were made with another collector type and much closer to industrial complex. As observed by Lawrence and Neff [22] values in this range came from primary sources in up to 10 km radius. In these cases, major controlling effects are atmospheric particles concentration, wind speed, soil type and topography.

3.6 RECOMMENTATIONS

According to Banik *et al.* [33] in a study of artificially polluted insulators with conductive and non-conductive deposits, every 0.35 mg of deposits over one square centimeter of insulator area can decrease 35 kV in flashover voltage of standard ceramic insulators. Considering these conditions applied to SEVC and SESLII deposition values (21 and $25 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ respectively), a 35 kV voltage reduction could occur every 50 and 70 days. In this scenario and with the previous directional and seasonal information, this three-year study, allow the identification of important trends to maintenance procedures. The following actions are recommended:

- January was the most critical month at both locations due to ITCZ. An increase of inspections on transmission lines and insulators should be done at the end of dry season. Visual and instrumental (thermic cameras, UV detectors, ultrasound, noise, radio and RF interference) inspections are recommended to locate superficial and internal defects in electrical components [34];
- Single or accumulated deposition events that reach up to $400 \mu\text{S cm}^{-1}$ should be treated as a red flag;
- Considering the deposition rates, at least one inspection at sensitive electrical components must be performed every 50 to 70 days at SEVC and SESLII;

- In both power stations, dust was less relevant than salt deposition. Dust deposition occur homogeneously among collection points and follows prevalent wind direction;
- At SESLII, salt deposition was homogeneous among collection points from east to west. Therefore, salt deposition monitoring could be performed at one single point.
- Non-homogeneous salt deposition trend at SEVC could increase corrosion effects. A local SEVC recommendation is to improve deposition map resolution with a second set of collection tubes at the same poles towards NE, SE, SW and NW. This could identify weak spots inside the power station.
- An integrated monitoring program at SEVC is recommended with all industrial companies, specially the large energy consumers.
- Data from atmospheric deposition should be cross-checked with electrical failure events.

These inspections could require shutoff electrical power, to intervene or to wash insulators and lines. Most of the time, to wait for the rain to wash naturally insulators will not be possible. Once, natural humidity over dirty insulators could cause extensive damage [35].

4. CONCLUSION

This study provided quantitative evidence on salt and dust sources around power stations requiring maintenance optimization. Some red flags were identified in this study to help maintenance procedures to decide when intensify inspections and when to stop and to wash sensitive components. Natural and fugitive sources were present in both sites as indicated by long tailing and bimodal distributions. Non-soluble dust (Type A pollution) was not relevant and did not exceed first IEC/TS 60815 pollution level. Saline deposition (Type B) was the most intense in both sites, with a clear seasonal trend. Natural saline deposition reached up to $59 \mu\text{S cm}^{-1}$. At SEVC, high soluble deposition followed Tucuruí transmission line towards southwest-west and northwest quadrant. Natural sources from Tocantins River and Guajara Bay, as well as anthropic sources from industrial complex follow these directions. At SESLII, no significant directional change occurred transversal to power station (west to east) due to an anthropic source. Dust at SESLII had low intensity and

seemed to have seasonal change increasing on dry period and decreasing on rainy period, as expected to tropical environment with high pluviometric precipitation. At SEVC dust had no clear seasonal trend. Larger salt deposition occurred at the beginning of the rainy season. Therefore, during dry season, instrumental and visual inspections are recommended to prevent electrical failure due to atmospheric corrosion. A heavy pollution classification with E5 typical environment was found at SEVC. While SESLII was classified as medium pollution level in a E3 typical environment. Each site must adjust maintenance routines to individual requirements.

Ionic deposition maps obtained in this study will help maintenance procedures. Air quality parameters will be correlated with failure and shutting off rates on transmission lines and electrical power stations. Corrosive ionic species must be identified. Dust composition and morphology must be further evaluated to locate the particles origin. This study was planned in a monitoring context; however, results herein provided a trend to help also in future maintenance, operational and regulatory decisions.

ACKNOWLEDGMENT

Appreciation is extended to all employees of the Vila do Conde and Sao Luis Power Stations in and especially to Lennyelson Santos Carneiro and Newton Pinheiro Filho. To project colleagues from the Lactec Institute. Finally, the authors are grateful to their colleagues of the Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobras (OLTPL).

REFERENCES

ASTM. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2009; Available from: 10.1520/D1125-95R09;www.astm.org.

BANIK A, DALAI S, CHATTERJEE B. Studies the effect of Equivalent Salt Deposit Density on leakage current and flashover voltage of artificially contaminated disc insulators. In: 1st Conference on Power, Dielectric and Energy Management at NERIST, ICPDEN, 10-11 Jan. 2015, Itanagar, India; Vol. 2015. IEEE; 2015. Available from: 10.1109/ICPDEN.2015.7084495.

CHRZAN SEKL, ABDI SE. Impact of environmental conditions in West Europe, Poland and Algeria on outdoor insulator performance and selection. In: XV International Symposium on High Voltage Engineering the University

of Ljubljana, August 27-31, 2007, Ljubljana, SL. Elektroinštitut Milan Vidmar; 2007. p. 1–5. Available from: <http://zet10.ipee.pwr.wroc.pl/Chrzan/impact07>.

DA CRUZ BARROS, P H. Eficiência na operação do porto de Vila do conde.

da Rocha E J P, de Souza E B, dos Santos F A A, *et al.* “ZONEAMENTO ECOLÓGICO ECONÔMICO DO PARÁ.” In: Sistema de Proteção da Amazônia SIPAM, Belém-PA; 2009. p. 27. Especialização em operação portuária 2013 November. Available from: <http://www.transportes.gov.br/images/arquivos>

DO AMARANTE OAC, BROWER M, ZACK J, *et al.* Atlas do Potencial Eólico Brasileiro. Ministério de Minas Energia. 2001;44:10–1007. Available from: http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes/download/atlas_eolico/Atlas_do_Potencial_Eolico_Brasileiro.pdf.

FARIAS WRG, CORREIA MDF. Descargas atmosféricas e interrupções de energia elétrica na área da CHESF: relação com variáveis atmosféricas em anos de El Niño e La Niña. Revista Brasileira de Meteorologia. 2008;23(3):270–281. Available from: <http://doi.org/10.1590/S0102-77862008000300002>.

FEILAT EA, AL-MAQRASHI A. ESDD and DDDG Based Assessment of insulator pollution. In: 2011 IEEE GCC Conference and Exhibition (GCC), 19-22 Feb. 2011, Dubai, United Arab Emirates; April. IEEE; 2011. p. 593–596.

FERREIRA TV, GERMANO AD, COSTA EG, *et al.* Isoladores Poliméricos Envelhecidos Naturalmente: Lavagens e suas Conseqüências. In: Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos, Foz do Iguacu, Brazil; Foz; 2014. p. 1–6.

FERRANTI EJS, FRYER M, A J SWEETMAN, *et al.* Field-testing a new directional passive air sampler for fugitive dust in a complex industrial source environment. Environmental Science Processes & Impacts. 2014;16(1):159–68. Available from: <http://doi.org/10.1039/c3em00525a>.

GALBRAITH JH, HINGSTON FJ. Application of a directional dust gauge to measurement of impaction of atmospheric salt. Atmospheric Environment. 1991;25(10):2211–2221. Available from: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90096-P](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90096-P).

GAO S, ZHOU ZC, YANG LJ, *et al.* Factors Contributing to Haze and

the Influence on External Insulation of Power Equipment. *Applied Mechanics and Materials*. 2014; 700:631–636. Available from: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.700.631>.

GOMES TSC, BEZERRA RC, TEIXEIRA JMT. Gestão do uso de isoladores poliméricos na. In: *Décimo Quinto Encontro Regional Ibero-americano do CIGRÉ*, 19 a 23 de maio de 2013, Foz do Iguaçu-PR, Brasil; 2013. p. 1–8. Available from: <https://www.cigre.org.py/index.php/2014-03-19-13-47/249-sessão-técnica>

HABERECHT PW. Pollution Deposition Rates on Insulator (HV) Surfaces for use in Atmospheric Corrosivity Estimation . 2013 March. Available from: <https://www.onepetro.org/conference-paper/NACE-2013-2317>.

Hydro N. Annual report . 2016. Available from: <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística Municípios. 2016. Available from: <http://www.ibge.gov.br>.

IEC 60815-2 I. Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions – Part 2: Ceramic and glass insulators for a.c. systems. 2008.

IEC 60815-1:2008 IT. Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions - Part 1: Definitions, information and general principles. 2008. Available from: <https://webstore.iec.ch/publication/3573#additionalinfo>.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia, “Normais Climatológicas”. 2013. Accessed: 12-Sep2017; Available from: www.inmet.gov.br/portal.

Empresa Maranhense de Administração Portuária- EMAP. 2012. Available from: <http://www.emap.ma.gov.br/emap/historico>.

INPE. Instituto de Pesquisas Espaciais, Plataforma de coleta de dados das estações ambientais automáticas PDC 32262 (Barcarena-PA) e PDC 32002 (São Luis-MA). Accessed in 20/02/2017; Available from: www.sinda.crn2.inpe/PDC/site/novo/site/index.php.

JIANG Z, JIANG X, ZHANG Z, *et al.* Investigating the Effect of Rainfall Parameters on the Self-Cleaning. *Energies* . 2017;10(5). Available from: 10.3390/en10050601.

KHAN A, HUSAIN E. Porcelain Insulator Performance under Different Condition of Installation around Aligarh. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*. 2013;7(7):933–937. Available from: urn:dai:10.1999/1307-6892/16494.

LAWRENCE CR, NEFF JC. The contemporary physical and chemical flux of aeolian dust: A synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chemical Geology*. 2009;267(1–2):46–63. Available from: <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.02.005>.

MADURO A, FRONTIN SO, RÊGO VB, *et al.* Prospecção e Hierarquização de Inovações Tecnológicas Aplicadas a Linhas de Transmissão. 2010. Available from: <http://www.cgti.org.br/publicacoes/wp-content/uploads/2016/03/Prospecção-e-hierarquizaçãodeinovações-tecnológicas-aplicadas-a-linhas-de-transmissão.pdf>.

NIGRI AI. “Curso de Isoladores” Cigré – Brasil. Rio de Janeiro; 2017. Operador Nacional do Sistema Elétrico ONS, “Mapa Dinâmico Do SIN”. 2017. Accessed: 15-Mar2018; Available from: <http://ons.org.br/pt/paginas/sobre-o-sin/mapas>.

PORFÍRIO DM, MONTEIRO LR, DA COSTA M. Rainwater geochemistry inside the Barcarena power station at the mouth of the Tocantins River. *Environmental Technology*. 2018; Available from: 10.1080/09593330.2018.1516801.

PORTELLA MOG, PORTELLA KF, PEREIRA PAM, *et al.* Atmospheric corrosion rates of copper, galvanized steel, carbon steel and aluminum. *Procedia Engineering*. 2012;42:171–185. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.408>.

RALPH DJ, MO H. Performance Of The British Standard Directional Dust Gauge. In: Presentation at The Aerosol Society Annual Conference, 20 - 22March 1989, West Bromwich, U.K; 1989.

REBOITA MS, GAN MA, ROCHA RD, *et al.* „Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica.” *Revista Brasileira de Meteorologia*. 2010;25(2):185–204.

SILVA GR. Características de vento da região nordeste Análise, Modelagem e Aplicações para Projetos de Centrais Eólicas . 2003 April. Available from: <http://www.openthesis.org/documents/de-vento-da-nordeste-modelagem-320457.html>.

SICA YC, KENNY ED, PORTELLA KF, *et al.* Atmospheric corrosion performance of carbon steel, galvanized steel, aluminum and copper in the North Brazilian coast. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2007;18(1):153–166. Available from: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532007000100017>.

SILVEIRA FH, VISACRO S, DE SOUZA FILHO RE. Calculation of back flashover outage rate of transmission lines: A discussion on traditional methodologies and recent advances. In: IEEE, editor. 2015 International Symposium on Lightning Protection (XIII SIPDA), 28 Sept.-2 Oct. 2015, Balneario Camboriu, Brazil. UFMG; 2015. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7339303/>.

VALLACK HW, SHILLITO DE. Suggested guidelines for deposited ambient dust. *Atmospheric Environment*. 1998;32(16):2737–2744. Available from: <http://doi.org/10.1016/S1352-2310>.

SUPPLEMENTARY MATERIAL.

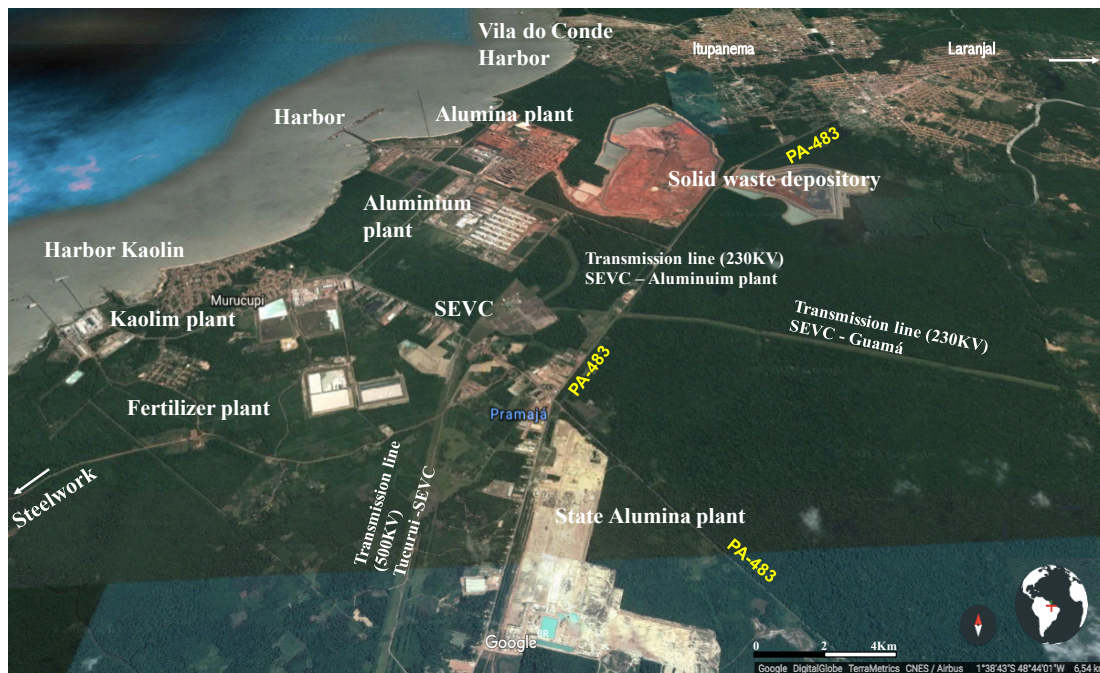


Figure SM -1: SEVC neighborhoods, industrial activities and land use.

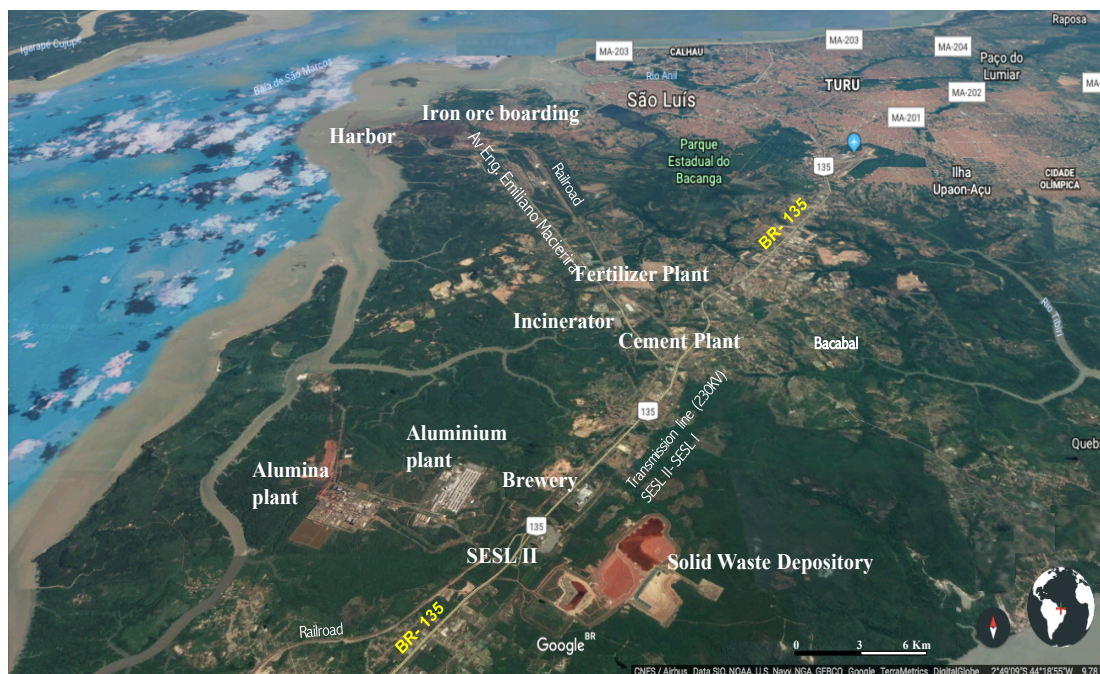


Figure SM -2: SESLII neighborhoods, industrial activities and land use.

Table SM -1: Statistical summary from DDDG-S, in $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Point	Mean	N	Median	Min	Max	1 st Quartile	3 rd Quartile	Std. Dev.	Quartile Range	Skewness	Kurtosis
VC1N	61	17	58	25	95	50	73	18	24	-0,18	-0,21
VC1S	67	19	61	26	174	47	81	33	33	1,96	5,82
VC1E	46	19	46	20	70	37	58	13	21	0,09	-0,48
VC1W	59	19	57	21	126	44	72	23	27	1,21	3,22
VC2N	60	19	49	20	140	41	68	29	27	1,43	2,21
VC2S	70	19	54	31	259	43	74	53	31	2,89	9,38
VC2E	44	19	42	9	88	28	51	22	23	0,60	-0,41
VC2W	67	19	52	16	255	36	84	52	48	2,84	9,81
VC3N	103	20	63	22	532	49	114	114	65	3,11	11,07
VC3S	99	21	72	34	225	47	124	65	77	0,93	-0,47
VC3E	80	21	72	21	235	34	97	55	63	1,31	1,87
VC3W	101	20	77	33	463	59	120	92	61	3,50	13,94
VC4N	54	22	52	17	105	37	75	26	38	0,32	-0,83
VC4S	58	22	57	19	106	41	70	23	29	0,37	-0,39
VC4E	51	22	52	6	87	33	63	20	31	-0,17	-0,02
VC4W	62	22	51	25	156	45	70	30	24	1,81	3,79
SL1N	79	22	67	34	155	47	105	38	57	0,66	-0,79
SL1S	75	22	52	22	194	39	92	50	53	1,30	0,74
SL1E	67	22	64	18	127	37	95	33	58	0,20	-1,10
SL1W	97	22	60	23	274	45	120	78	75	1,25	0,31
SL2N	81	21	79	25	145	47	114	37	67	0,04	-1,38
SL2S	74	22	50	19	202	39	97	56	59	1,34	0,85
SL2E	74	22	64	19	147	37	113	39	76	0,29	-1,32
SL2W	103	22	76	24	406	52	129	85	77	2,46	7,36
SL3N	102	22	83	30	199	49	150	56	100	0,40	-1,29
SL3S	87	22	75	25	244	43	109	60	66	1,51	1,81
SL3E	71	22	66	6	152	31	116	48	86	0,43	-1,08
SL3W	121	22	83	29	441	53	174	100	122	1,81	3,86
SL4N	75	20	67	38	129	48	102	30	54	0,41	-1,38
SL4S	93	22	63	13	370	38	111	91	74	2,25	4,86
SL4E	58	22	49	7	127	29	96	36	67	0,49	-0,96
SL4W	94	22	65	13	392	46	107	86	61	2,38	6,40

Table SM -2: Statistical summary from DDDG-NS, in g.

Point	Mean	N	Median	Min	Max	1 st quartile	3 rd quartile	Std.Dev.	Quartile Range	Skewness	Kurtosis
VCP1N	0,0188	19	0,0091	0,0011	0,1573	0,0032	0,0170	0,0349	0,0138	3,84	15,71
VCP1S	0,0125	21	0,0075	0,0004	0,1421	0,0013	0,0101	0,0301	0,0088	4,41	19,89
VCP1E	0,0120	21	0,0036	0,0002	0,1134	0,0021	0,0111	0,0246	0,0090	3,87	16,17
VCP1W	0,0071	21	0,0057	0,0007	0,0339	0,0026	0,0068	0,0074	0,0042	2,81	9,05
VCP2N	0,0317	21	0,0096	0,0008	0,2937	0,0036	0,0300	0,0633	0,0264	3,89	16,35
VCP2S	0,0190	21	0,0079	0,0000	0,0699	0,0056	0,0334	0,0196	0,0278	1,26	0,79
VCP2E	0,0165	21	0,0083	0,0008	0,0690	0,0039	0,0158	0,0198	0,0119	1,64	1,61
VCP2W	0,0152	21	0,0069	0,0024	0,0681	0,0053	0,0191	0,0159	0,0138	2,15	5,38
VCP3N	0,0310	21	0,0212	0,0029	0,1001	0,0090	0,0582	0,0290	0,0492	1,04	-0,08
VCP3S	0,0222	22	0,0122	0,0029	0,0940	0,0068	0,0291	0,0248	0,0223	2,03	3,85
VCP3E	0,0310	22	0,0109	0,0029	0,1399	0,0062	0,0461	0,0367	0,0399	1,83	3,20
VCP3W	0,0230	21	0,0143	0,0018	0,0913	0,0095	0,0367	0,0217	0,0272	1,88	3,98
VCP4N	0,0186	24	0,0047	0,0012	0,1297	0,0021	0,0197	0,0317	0,0177	2,63	6,89
VCP4S	0,0094	24	0,0076	0,0005	0,0332	0,0050	0,0105	0,0077	0,0055	1,92	3,99
VCP4E	0,0098	24	0,0020	0,0003	0,1236	0,0013	0,0054	0,0252	0,0041	4,38	20,26
VCP4W	0,0135	24	0,0078	0,0032	0,0702	0,0055	0,0160	0,0147	0,0105	2,89	9,59
SLP1N	0,0177	24	0,0107	0,0011	0,1083	0,0056	0,0218	0,0223	0,0162	3,24	12,36
SLP1S	0,0112	24	0,0101	0,0016	0,0331	0,0060	0,0118	0,0083	0,0058	1,64	2,35
SLP1E	0,0198	24	0,0177	0,0021	0,0601	0,0090	0,0271	0,0131	0,0181	1,24	2,35
SLP1W	0,0118	24	0,0093	0,0014	0,0388	0,0049	0,0140	0,0101	0,0092	1,50	1,64
SLP2N	0,0218	24	0,0164	0,0008	0,0695	0,0055	0,0276	0,0204	0,0221	1,15	0,50
SLP2S	0,0123	24	0,0106	0,0011	0,0368	0,0049	0,0151	0,0098	0,0102	1,17	0,73
SLP2E	0,0266	24	0,0292	0,0007	0,0722	0,0108	0,0343	0,0189	0,0235	0,83	0,55
SLP2W	0,0157	24	0,0132	0,0006	0,0565	0,0069	0,0232	0,0122	0,0163	1,62	4,24
SLP3N	0,0146	24	0,0107	0,0001	0,1106	0,0018	0,0171	0,0222	0,0153	3,79	16,56
SLP3S	0,0137	24	0,0094	0,0004	0,0577	0,0043	0,0163	0,0148	0,0120	1,73	2,84
SLP3E	0,0366	24	0,0264	0,0039	0,1698	0,0124	0,0491	0,0353	0,0368	2,46	8,29
SLP3W	0,0154	24	0,0125	0,0000	0,0781	0,0046	0,0204	0,0161	0,0158	2,71	9,83
SLP4N	0,0143	22	0,0119	0,0001	0,0375	0,0065	0,0241	0,0107	0,0176	0,74	-0,40
SLP4S	0,0125	24	0,0095	0,0011	0,0559	0,0063	0,0131	0,0118	0,0068	2,49	7,42
SLP4E	0,0158	23	0,0128	0,0000	0,0599	0,0074	0,0193	0,0138	0,0119	1,90	4,38
SLP4W	0,0137	23	0,0101	0,0003	0,0720	0,0048	0,0161	0,0144	0,0113	3,24	12,87

Table SM -3: Average \pm sd DDDG-S, in uS/cm, by location and by year and weather season.

2013		Dry					
DDDG-S		SEVC			SESLII		
P1	N=16	54	\pm	16	N=16	73	\pm 43
P2	N=16	46	\pm	16	N=16	90	\pm 63
P3	N=15	48	\pm	15	N=16	100	\pm 63
P4	N=16	63	\pm	17	N=16	67	\pm 34
Mean	N=63	53	\pm	16	N=64	79	\pm 46

2014		Rainy				Dry										
DDDG-S		SEVC		SESLII		SEVC		SESLII								
P1	N=19	62	\pm	15	N=20	74	\pm	42	N=20	52	\pm	13	N=20	92	\pm	55
P2	N=20	66	\pm	46	N=19	68	\pm	37	N=20	53	\pm	20	N=20	86	\pm	33
P3	N=20	120	\pm	127	N=20	77	\pm	46	N=19	117	\pm	61	N=20	118	\pm	69
P4	N=20	61	\pm	19	N=20	71	\pm	43	N=20	55	\pm	17	N=20	76	\pm	27
Mean	N=79	78	\pm	53	N=79	73	\pm	43	N=79	69	\pm	28	N=80	91	\pm	44

2015		Rainy				Dry										
DDDG-S		SEVC		SESLII		SEVC		SESLII								
P1	N=4	82	\pm	27	N=16	90	\pm	66	N=8	67	\pm	8	N=8	45	\pm	20
P2	N=4	101	\pm	25	N=16	97	\pm	71	N=8	92	\pm	50	N=8	47	\pm	26
P3	N=16	103	\pm	66	N=16	99	\pm	86	N=8	60	\pm	13	N=8	54	\pm	22
P4	N=16	62	\pm	38	N=16	112	\pm	104	N=8	41	\pm	16	N=8	48	\pm	18
Mean	N=40	87	\pm	52	N=64	99	\pm	82	N=32	65	\pm	22	N=32	48	\pm	21

2016		Rainy						
DDDG-S		SEVC		SESLII				
P1	N=7	50	\pm	42	N=8	87	\pm	77
P2	N=8	41	\pm	27	N=8	109	\pm	67
P3	N=4	94	\pm	19	N=8	106	\pm	91
P4	N=8	37	\pm	27	N=6	118	\pm	138
Mean	N=27	56	\pm	32	N=30	104	\pm	90

Table SM -4: Maximum and minimum DDDG-S results by location and by weather season.

DDDGS	2013		2014				2015				2016	
	dry		Rainy		Dry		Rainy		Dry		Rainy	
	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	Min
SEV P1	81	21	95	37	85	27	126	54	87	50	174	20
P2	90	19	255	19	97	24	140	74	259	34	94	9
P3	86	33	532	35	220	21	235	22	81	33	117	65
P4	120	25	105	32	96	26	156	17	70	19	72	6
SES P1	228	38	172	32	259	21	274	18	69	22	196	18
P2	406	27	126	28	141	35	239	19	79	20	196	19
P3	221	25	219	17	264	32	441	6	78	25	244	10
P4	174	10	166	13	115	31	392	20	71	30	327	7

Table SM -5: Pollution Index

Points	N	Mean	Min	Max	Std. Dev.
SEVC-P1	20	59	28	93	16
SEVC-P2	20	61	22	144	31
SEVC-P3	22	81	32	182	40
SEVC-P4	23	58	18	98	20
SESL-P1	23	79	29	167	42
SESL-P2	23	90	28	236	51
SESL-P3	23	93	28	205	57
SESL-P4	23	78	15	250	52

Table SM -6: Wind frequency in study period (2013-2016).

<i>Direction</i>	% Wind frequency	
	SEVC	SESL II
N	4,28	25,83
NE	34,16	32,45
E	37,74	30,21
SE	8,50	5,46
S	4,09	2,17
SW	1,28	1,78
W	6,91	0,80
NW	3,04	1,29

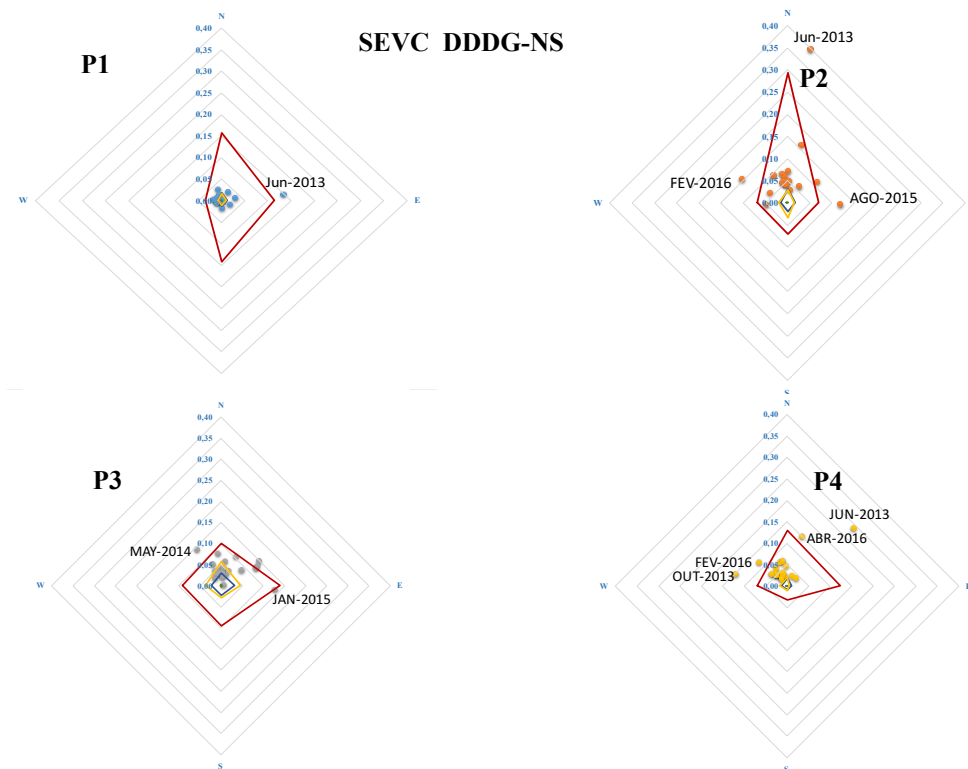


Figura SM -3: Detalhamento do DDDG-NS por pontos na SEVC.

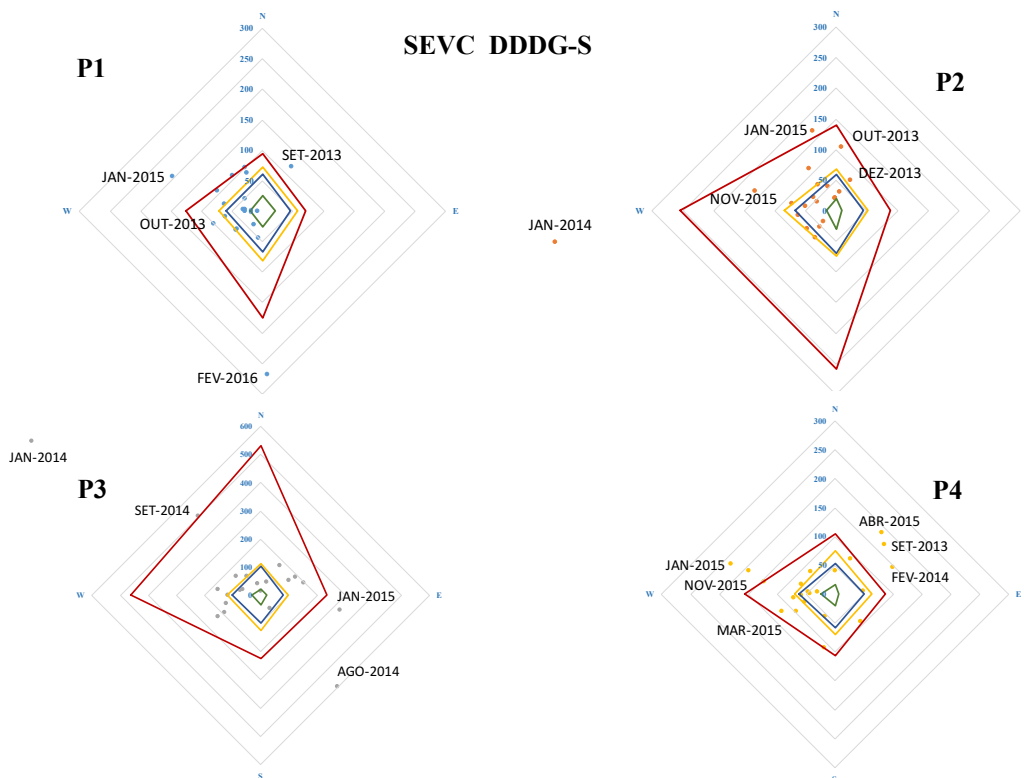


Figure SM -4: Detalhamento do DDDG-S por pontos na SEVC.

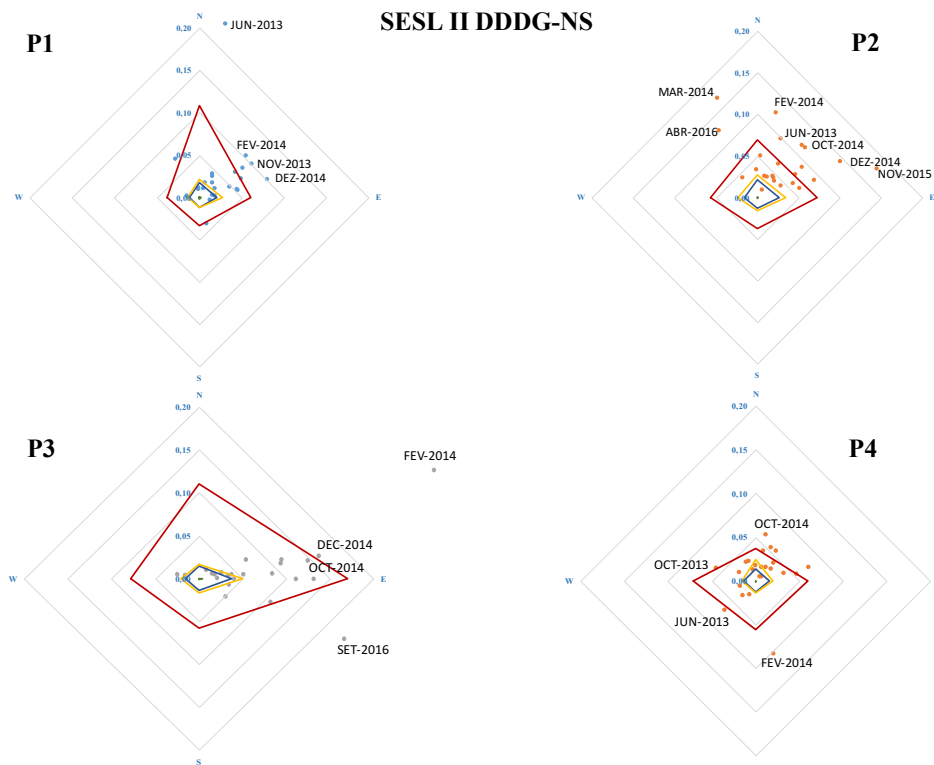


Figure SM -5: Detalhamento do DDDG-NS por pontos na SESL II.

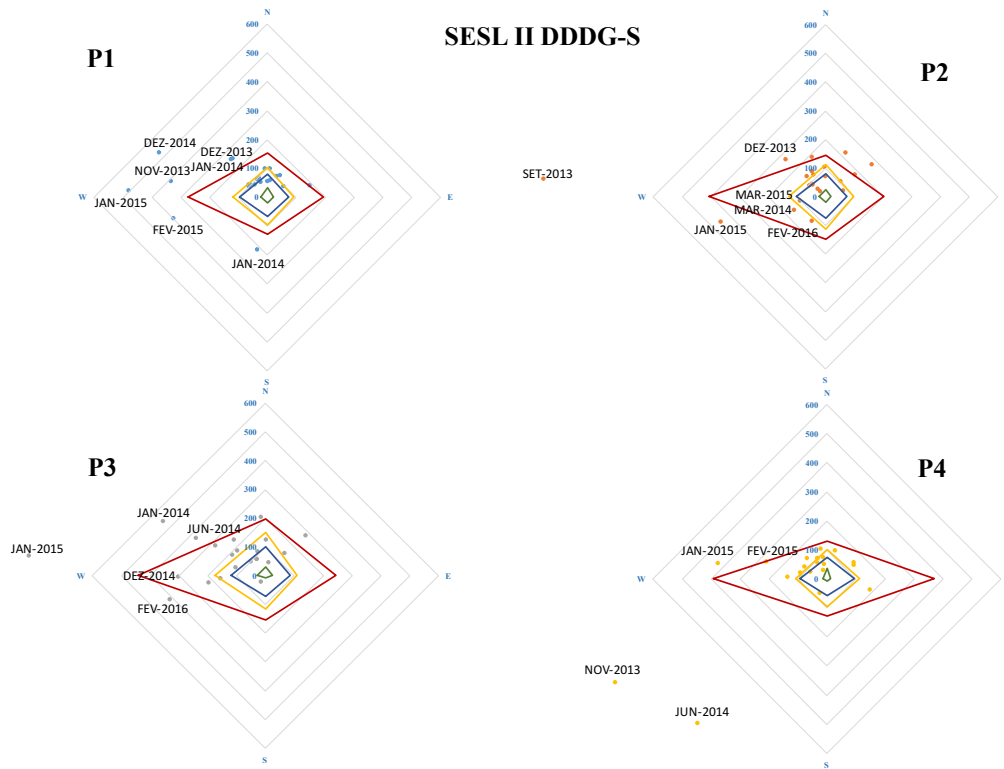


Figure SM - 6: Detalhamento do DDDG-S por pontos na SESL II.

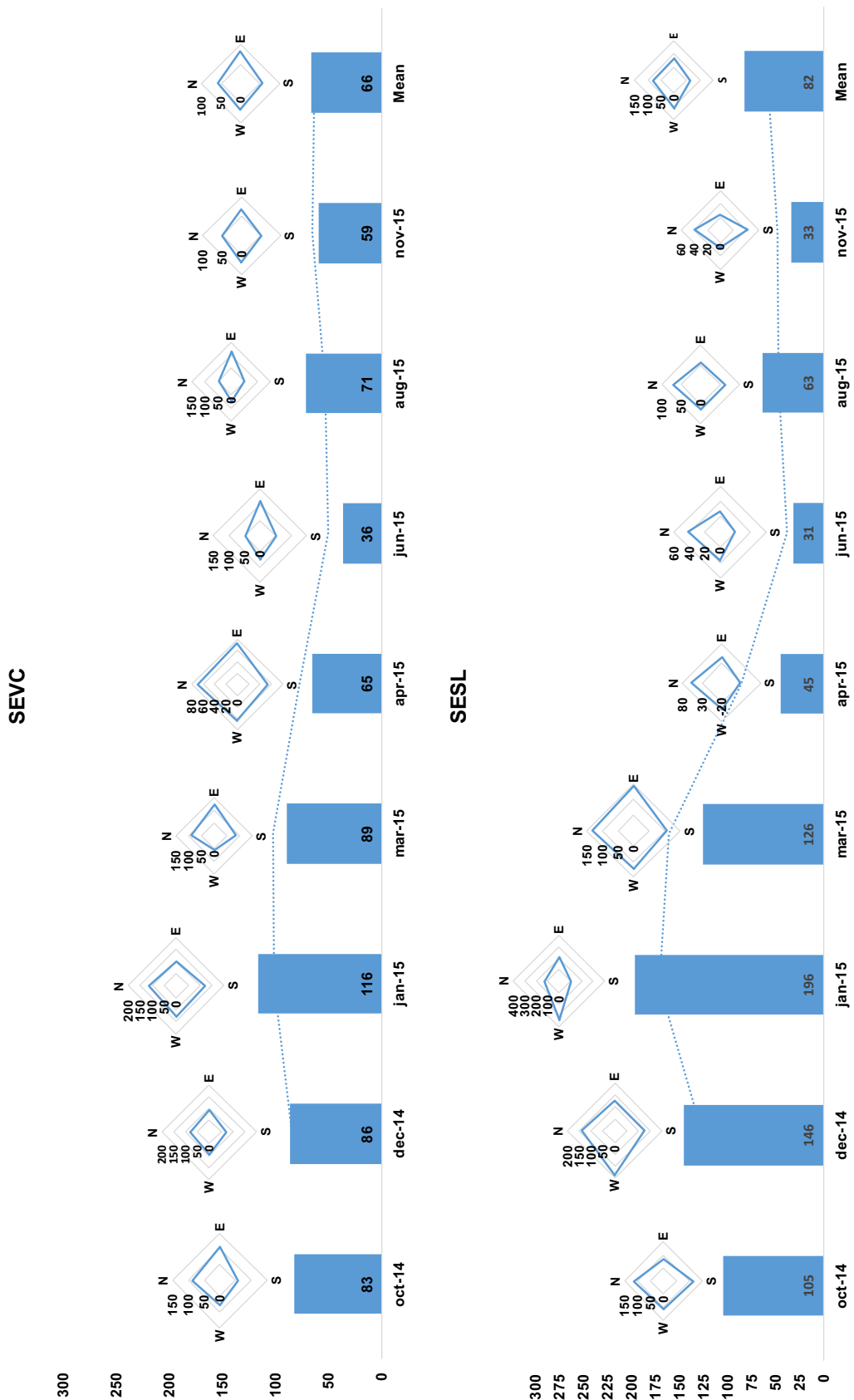


Figure SM -7: Temporal and directional trend to SEVC and SESL II.

DOCUMENTO COMPROBATÓRIO

De: Environmental Technology onbehalfof@manuscriptcentral.com
Assunto: Environmental Technology - Manuscript ID TENT-TENT-2018-1229
Data: 5 de setembro de 2018 23:09
Para: darilenap@yahoo.com.br
Cc: darilenap@yahoo.com.br, luciremo@uol.com.br, mlc@ufpa.br



05-Sep-2018

Dear Miss Porfírio:

Your manuscript entitled "Deposition over two high voltage power stations in Eastern Amazon region" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in Environmental Technology.

Your manuscript ID is TENT-TENT-2018-1229.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to Manuscript Central at <https://mc.manuscriptcentral.com/tent> and edit your user information as appropriate.

Please log in to Manuscript Central at <https://mc.manuscriptcentral.com/tent> to add your ORCID to this submission and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Centre after logging in to <https://mc.manuscriptcentral.com/tent>.

Thank you for submitting your manuscript to Environmental Technology.

Sincerely,
Environmental Technology Editorial Office

CAPÍTULO 6 - Artigo 03**AIRBORNE SALINITY DEPOSITION ON TWO AMAZONIC HIGH VOLTAGE POWER STATIONS – SITE POLLUTION SEVERITY PART II**Porfírio, D. M.^{a,b}; Monteiro, L.R.^c; da Costa, M.L.^b^a Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás (OCT), CEP 66115-000 Belém-PA, Brazil.^b Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará (PPGG-UFPA), Belém-PA, Brazil^c Ipen/CNEN-SP Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo - SP, Brazil**KEYWORDS**

Conductive pollution, atmospheric chloride and sulfate, airborne salinity, ionic deposition.

Elaborado.**HIGHLIGHTS**

- Three-year study of airborne salinity at Barcarena-PA and São Luis-MA power stations located in the oriental portion of Brazilian Amazonic Region.
- Airborne salinity by wet candle, by ESDD and by individual ionic deposition were compared.
- Seasonal and directional influence on salinity deposition in both locations are discussed.

ABSTRACT

This paper presents aerosol deposition results by two standardized methods, at two high voltage power stations. Vila do Conde (SEVC) and Sao Luis (SESLII) Power Stations are located at Barcarena-PA and Sao Luis-MA, respectively coastal areas of the Brazilian Amazonic region, with tropical climate. From September 2013 up to April 2016, inside these locations, more than 24 collection campaigns of directional soluble dust and gaseous chlorine and sulfate were performed. Each collection corresponded to approximately one-month saline deposition that fell or was adsorbed over electrical components. Gaseous chloride and sulfate correspond to atmospheric corrosivity measured by wet candle. Equivalent salt deposit density ESDD, according to IEC/TS 60815-1, anions and cations measurements were conducted to identify total and main ionic directional impaction. Directional data was preserved in order to locate contributing sources.

Saline deposition at both locations had southwest prevalent direction, with eventual maximum deposition incoming from north. At SEVC deposition increased with rainfall preventing electrical components washing and cleaning cycle, that favors atmospheric corrosion. At SESLII deposition increased in dry season with a clear dry marine salt influence and decreased during wet season allowing electrical components washing and cleaning.

By seawater and crustal enrichment factors, F^- and SO_4^{2-} anthropic source was identified in both places, with much more intense F^- deposition occurring at Vila do Conde. By Cl^-/SO_4^{2-} values, it was possible to observe a larger anthropic SO_4^{2-} input at SEVC than at SESLII despite same range of SO_4^{2-} deposition in both places.

This study was designed to: (1) identify main species and source apportionment of conductive saline deposit and impaction over SEVC and SESLII; (2) identify corrosion mechanisms that could affect electrical components at both studied locations, (3) to propose maintenance strategies that could improve operational conditions at these power stations were developed based on results herein presented.

1. INTRODUCTION

High voltage power stations are susceptible to corrosion. Worldwide millions of dollars are spent yearly to prevent, abate and correct electrical systems corrosion that could lead to failure. Electrolytes can be formed or can be deposited on metal surfaces by atmospheric events. Meteorological phenomena governs wetting processes by dry deposition of particles, occult deposition of cloud and fog water and precipitation that could magnify corrosive events (Schindelholz & Kelly, 2012).

With tropical equatorial climate, the Amazonic region has high temperature and humidity during the whole year that leads to an elevated time of wetness onto surfaces. These effects associated to all kinds of ionic deposition are environmental conditions prone to favor corrosion. Therefore, power stations and transmission lines that connect most of Amazonic Region hydro electrical network should be continuously monitored to prevent corrosive events and electrical failure.

However, under this environmental condition, two similar capacity high voltage power stations, located at Vila do Conde (SEVC) and at Sao Luis (SESLII) had a very different corrosion failure and maintenance records. SESLII located in an Atlantic island, with a much higher sea salt deposition expectancy, has presented a much lower failure record than SEVC, far from Atlantic Ocean 140 km.

From March 2002 up to May 2005, Sica et al (2007) mapped atmospheric corrosivity at Sao Luis Island in several locations, one of those locations were closed to SESLII and at that time was classified with medium aggressiveness to corrosion.

A rainwater study, conducted in 2012 by Porfirio, et al, *in print* showed high saline precipitation at SEVC, mostly from seawater contribution but also with some extent of anthropic SO_x, NO_x and F⁻ deposition. From 2013 to 2016 (PORFIRIO, D *et al.*, in print 2) pollution severity classification evaluated according to IEC/TS 60815-1 (IEC - 60815-2, 2008) had at SEVC a changing trend from light to heavy and later to medium pollution classification, while SESLII had medium pollution level during studied period. Therefore, the IEC/TS 60815-1 pollution classification could explain different corrosion behaviors at SEVC and SESLII, when solid (Type A) and conductive (Type B) pollutants deposition was assessed. However, no further chemical specie study was performed at that time on this study (PORFIRIO, D *et al.*, in print 2).

Schindelholz, *et al.* (2012) review how atmospheric aerosol gravitational sedimentation, impaction and diffusion changes moisture and ionic content deposits

on to metallic surfaces. Each of these components contribute in a different extent to corrosive processes.

Horizontal deposition onto a surface weight-induced is the sedimentation component, usually assessed by bulk, dry and wet depositions events. A vertical flow of particles that impact one object or surface is the impaction component (GALBRAITH & HINGSTON, 1991).

Usually, a passive DDDG collector is used to estimate the impaction deposition mechanism that could increase corrosive processes on metal surfaces. This collector has the advantage of providing directional source information that other methods are not capable to inform (HABERECHELT, 2008) (DATSON, HALL, & BIRCH, 2012) In this case, particle deposition rate can be assessed with more detailed information such as size, composition and direction (MEIRA, ANDRADE, ALONSO, PADARATZ, & BORBA Jr, 2007). Composition of soluble airborne deposits are assessed too when the DDDG collector is washed and the washing solution is analyzed by other techniques, such as ion chromatography or atomic absorption spectrometry (Haberecht, 2008). Electrolytes can also be formed onto a surface via adsorption, dew and capillary condensation and deliquescence. Standardized wet candle methods (ISO 9225) (ASTM G140-02; ASTM D2020-98) are used to estimate chloride and sulfate deposition rates including aerosol adsorption component (MEIRA, ANDRADE, ALONSO, BORBA JR, & PADILHA Jr, 2010) (HABERECHELT, 2008). discusses how these test methods for measuring aerosol deposition that could lead to atmospheric corrosion.

In order to identify chemical species that affect corrosion events in these two locations, equivalent salt deposition (ESDD) (IEC - 60815-2, 2008), chemical composition of soluble airborne deposits, chloride (ASTM G140-02) and sulfate (ASTM D2020-98) atmospheric corrosivity were measured and compared. Ionic deposition had directional information preserved, to be linked with probable apportionment sources. Chloride and sulfate gaseous atmospheric corrosivity was assessed by wet candle (WC) collectors. Corrosive differences related to specific deposition mechanisms (impaction and adsorption) in these two power stations were also discussed.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 SAMPLING AREA

Vila do Conde (SEVC) and Sao Luis (SESLII) are two power stations located at Barcarena and Sao Luis city, with tropical climate (Porfirio, D *et al.*, in print 2) Table 1 presents a summary of environmental conditions at both stations.

Sao Luis is one Atlantic Ocean Island elongated at northeast direction between Sao Marcos and Arraial Bays, that had one previous atmospheric corrosivity map proposed by Sica *et al.* in 2007. From September 2013 to August 2015, 24 collection campaigns were performed the same as described by Porfirio, D. *et al.* (*in print*). In the former paper (PORFIRIO, D *et al.*, in print 2), SEVC and SESLII were classified regarding pollution severity but no further chemical analysis was performed in soluble or non-soluble collected fractions. The present paper shows directional chemical composition measured in DDDG soluble fraction, chloride and sulfate atmospheric deposition by wet candle method.

Collection points (P1 to P4) at SEVC and SESLII are presented in Figure 1 and 2 respectively. In both locations, dust directional deposition gauge (DDDG) and wet candle device were installed at P1. The remaining points had installed solely DDDG collectors.

Table 1: Environmental conditions at studied power stations.

Parameters	Test Stations	
	SEVC	SESLII
Climate	Tropical	Tropical
Air temperature (°C)		
Mean*	27.8	23.7
Max	32.8	27.3
Min	23.9	20.3
Relative Humidity (%)*	90.0	77.5
Precipitation (mm)	2,532	1,836
Prevailing wind direction	N (4.3%)	N (25.8%)
Frequency	E (37.7%)	E (30.2%)
	NE (34.1%)	NE (32.5%)
Distance (km)		
from sea	140	57
from aluminium plant	1.14	1.74
from alumina plant	3.09	
Pollution severity class**	Low to heavy	Medium

* Average per year

** IEC/TS 60815-1.

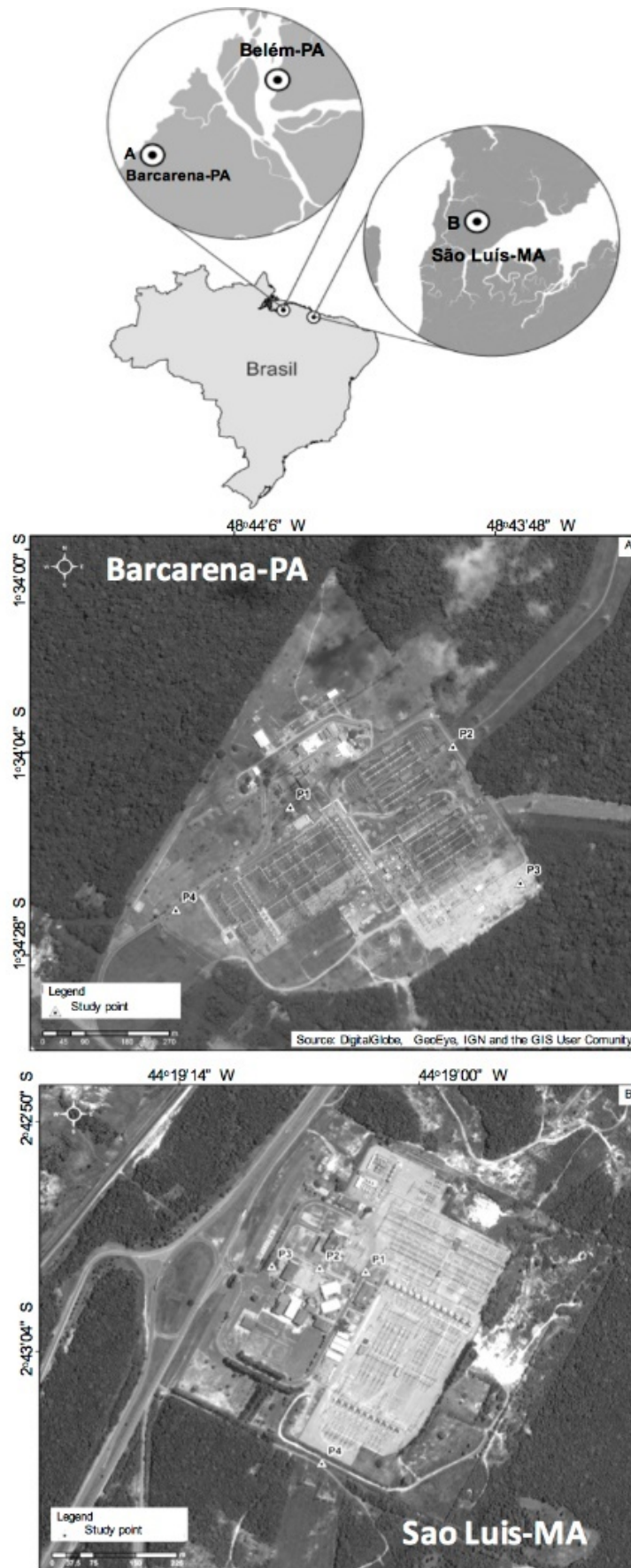
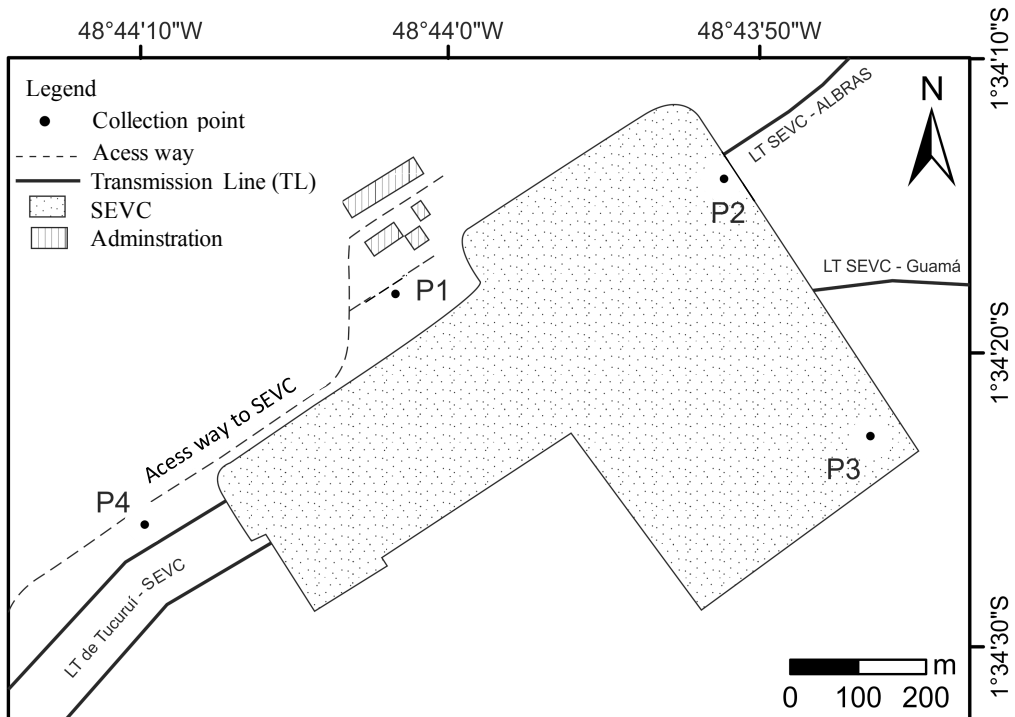


Figure 1: Collection points location inside SEVC and SESL II.



(a)

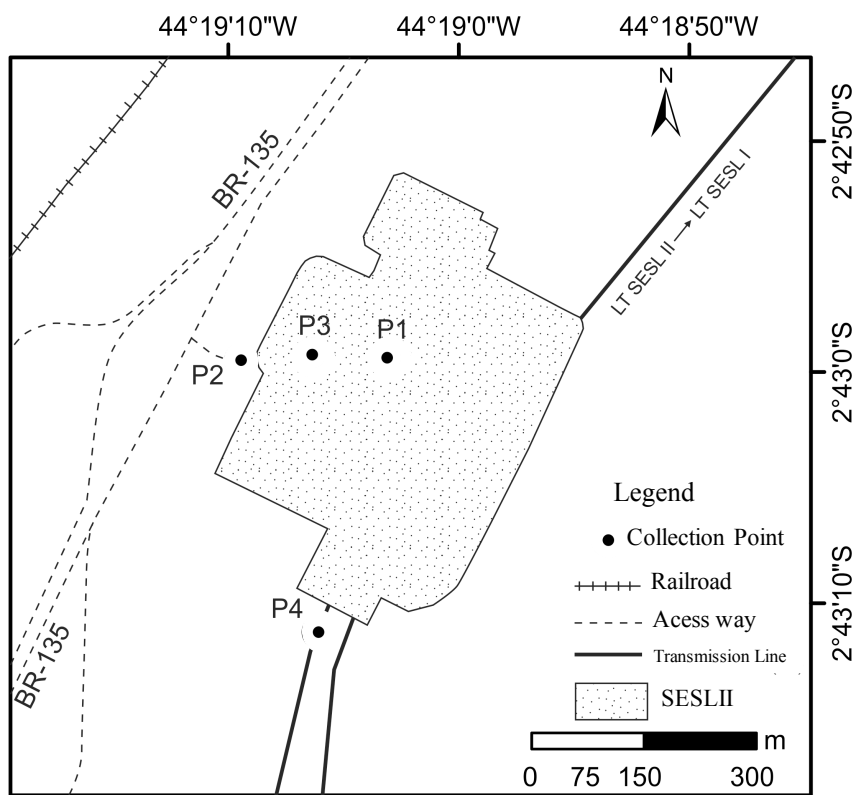


Figure 2: Collection points location inside (a) SEVC and (b) SESLII.

2.2 AEROSOL DEPOSITION RATES

The rate of pollutants deposition over various surfaces is relevant on corrosion studies (HABERECHE, 2008; GHANBARZADEH, MOHAMMAD, & GHANIZADEH, 2013; CORVO, PEREZ, REYES, DZIB, GONZALEZ-SANCHEZ, & CASTANEDA, 2009). Aerosol deposition rate can be achieved by several collection methods. Tubes facing cardinal directions (DDDGG) and wet vertical gauze finger (wet candle) were used in the present study. Both have different capturing efficiencies, advantages and limitations. Conditions and specificities from each method used in this study are present in sections bellow.

2.2.1 ESDD

Equivalent salt deposit density followed IEC/TS 60815-1 standardized procedures (IEC - 60815-1, 2008) (IEC - 60815-2, 2008). DDDGG collectors were installed 5 m above ground level. Samples were split in soluble (DDDGG-S) and non-soluble (DDDGG-NS) fractions by filtration in 0.7 μm , silica filters (GF-1Macherey-Nagel).

Electrical conductivity values in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ measured in DDDGG soluble fraction samples were converted in ESDD in $\text{mg m}^{-2} \text{day}^{-1}$, considering tube washing volume (0.5 L), slit area (0.01529 m^2) and collection period (30 days) as described in Annex C of IEC/TS 60815-1 (IEC - 60815-1, 2008). ESDD values corresponded to the amount of NaCl that dissolved in demineralized water gives same electrical conductivity at 20°C as the natural deposit. Despite natural deposits had many more species than solely NaCl, ESDD values are largely used at atmospheric corrosion studies in the electrical sector and counts with ESDD severity categorization since 1986 by several organisms, such as CIGRE, IEEE and IEC, especially because ESDD values have a good correlation with leakage current peaks (Bashir, 2008). Haberecht (Haberecht, 2008) described soluble DDDGG fractions being converted to ESDD in order to be compared with other test methods to measure aerosol deposition. The same was performed in this study. Because samples were collected with directional (N, S, E, W) information results are considered as total soluble impaction deposition at correspondent directional quadrant (GALBRAITH & HINGSTON, 1991).

2.2.2 IONIC COMPOSITION OF AIRBORNE DEPOSITS

Soluble DDDG fractions were later measured by IC, provided directional (N, S, E, W) individual ionic concentrations in mg/L. In soluble fraction, cations (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) by ASTM D 6919 – 03 (ASTM D 6919 – 03) and anions (F^- , Cl^- , NO_3^- -N, SO_4^{2-}) by ASTM D 1125-82 (ASTM D 1125-82) were measured. Fluoride was a particular concern and gradient elution was used to assure full resolution between fluoride and organic acids (WEISS, 2004). Laboratory participate regularly in proficiency tests (REDE METROLOGICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2016) (Monteiro, *et al.*, 2013) at appropriated concentration range (0.01 to 5.00 mg.L⁻¹) with satisfactory results in order to assure quality of analysis. Later concentration values were converted to individual ionic impaction deposition rate mg m⁻² day⁻¹ considering DDDG slit area and collection period. All measured individual ions (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) were summed up to be compared with ESDD values (section 3.1) and were individually evaluated (section 3.2).

2.2.3 WET CANDLE

Wet candles (ASTM G140-02) (ASTM D2020-98) were installed 1 m above ground level in a 3 m radius free from obstacles with cover to prevent rainwater washing, at P1 in both power station (see Figure 1 and 2), same as DDDG-S sampling point, but in different heights. Collection points coordinates are 1° 34'17"S, 48°44'2"W at SEVC and 2° 42'43"S, 44° 19'03"W at SESL II.

Chloride (ASTM G140-02) and sulfate (ASTM D2020-98) wet candle standardized methods were adopted to measure marine aerosols salinity that corresponds to atmospheric corrosion. Chloride deposition is based on the transfer rate of chloride from air to the candle device. Ionic capturing rate calculation follows the standard method that recommends chloride measurement by a titration against a 0.0125 mol.L⁻¹ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ standardized solution. However, this procedure suffers interference from F^- , Br^- , I^- and several other ions that react with Hg^{+2} . Instead, ion chromatography (IC) was used to measure chloride transferred from air without ionic interferences (Salam & al, 2017) and results are expressed in mg Cl^- m⁻² day⁻¹.

Lead dioxide candle method was used (ASTM D2020-98). Sulfur containing substances (SO_2 , SO_3 , H_2S and SO_4^{2-}) (SICA, 2007) are oxidized and deposited from air onto PbO_2 reactive coated gauze, forms lead sulfate. Samples were solubilized in

5% Na_2CO_3 and sulfate was also measured by IC; results were expressed in $\text{mg SO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$.

Wet candle atmospheric corrosion for chloride and sulfate were also expressed in $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ as standardized procedure, considering gauze areas and collection periods. These values corresponded to chloride and sulfate gaseous adsorbed deposition rate in a 360° sphere around candle position (HABERECHEHT, 2008) states that wet candle method has a smaller collection area than DDDG collectors, but wet candle is able to assess both SO_4^{2-} particles, gaseous SO_x and other sulfur containing species, which DDDG do not perform.

2.3 DIRECTIONAL INFORMATION

ESDD and ionic composition were different measurements from the same directional sample. According to Haberecht (2008), DDDG has 93% efficiency over a catchment angle of 84° from the given cardinal direction. As Haberecht (2008) example, 93% of the contaminants that could come from wind at NE ($90^\circ - 42^\circ = 32^\circ$) and SE ($90^\circ + 42^\circ = 132^\circ$) will fall inside tube with the slit facing East (90°). Therefore, North, South, East and West deposition results must consider this probable apportionment angles. Same collection angles and efficiency were considered in the present study. Sharianti *et al.* (2006) state that near sources, such as shorelines, mines, industries led to larger pollutants deposition rates, therefore directional information and pollution maps are important to provide correct data to support preventive actions (GHANBARZADEH, MOHAMMAD, & GHANIZADEH, 2013).

2.4 ENRICHMENT RATIOS

Sea salt and crustal enrichment factors were calculated in order to identify probable sources of soluble ionic deposition. The ratio of one ion to sodium and to calcium was compared to this particular ion ratio to sodium in sea salt and to calcium in crustal composition. Reference values of elemental ratio to sodium and to calcium in seawater and crustal adopted were obtained from (LU, 2011; MILLERO, 2008). Full calculation procedure is presented elsewhere (PORFIRIO, in print; HU, BALASUBRAMAIAN, & WU, 2003; MOLLER, 1990; XIAO, 2016; SALVE, MAURYA, WATE & DEVOTTA, 2008; MIMURA, ALMEIDA, VAZ, DE OLIVEIRA, FERREIRA, & SILVA, 2015).

Chloride to sulfate ratios were also calculated and compared with seawater expected value (Seawater $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} \sim 7$). Smaller values than 7 could indicate anthropic sulfate contribution (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016).

3. RESULTS

3.1 ESDD

Table 3 and 4 present directional ESDD and sum of ionic deposition, in $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, at SEVC and SESLII respectively. Because of the slit positioning results are considered a horizontal impaction (GALBRAITH & HINGSTON, 1991) towards a particular direction or quadrant instead of the usual vertical precipitation approach adopted in rainwater studies.

At SEVC, most frequent saline flow occurred towards southwest (P2 and P4) towards northwest (P3) and north (P1), but maximum depositions were north prevailing observed at P1 and P3, south at P2 and south and west at P4 (Table 2).

At SESLII, average deposition was prevalent at P1, P2 and P3 towards northwest and at P4 towards southwest (Table 3) and maximum deposition repeated average pattern. The sum of ionic species presented the same behavior, even though each individual species presented different prevalent directions (see section 3.2).

SEVC and SESLII had saline deposition rates ranging from 33 up to 67 $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. From 2013 up to 2015, as per Porfirio et al (PORFIRIO, D *et al.*, in print), SEVC pollution class changed from light up to heavy while SESLII was classified as medium pollution level by IEC/TS 60815-1. Both power stations had events that exceeded 250 $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ of saline deposition. At SEVC P1 and at SESLII P2, north ESDD values exceeded 450 $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ in at least on month during collection study.

Sum of ionic deposition at SEVC corresponded to 44 to 65% of ESDD values while at SESLII that ranged from 58 to 69% of ESDD values. These results were considered satisfactory once other chemical species, such as CO_3^{2-} , HCO_3^- , hydroxides, organic acids, etc., were not accounted in this evaluation. The sum of individual ions measured in the soluble fraction of DDDG collection had a good correlation at SEVC and SESLII at almost all directions, as presented in figures 3 and 4. However, when the incident direction north at SEVC (Figure 3 yellow dots and line) is considered, a poor correlation was found, which indicates one conductive

species measured at the conductive fraction as ESDD was accounted that was not included at sum of ions (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{+2} , Mg^{+2} , and K^+). In this case, least square linear regression towards south, east and west have similar slope and intercept that presents a different trend towards north. Therefore, a northern source seems to be responsible to such behavior. Which indicates one significant conductive chemical specie incomes from north but is not currently accounted in the sum of individual ionic deposition. Such contribution could be from carbonate and SO_2 .

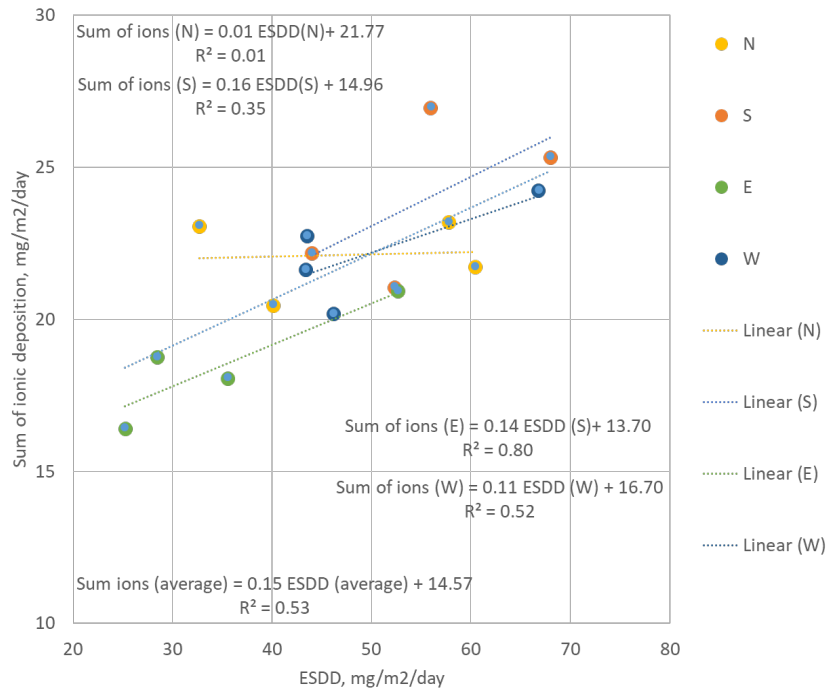


Figure 3: Correlation between ESDD and sum of ionic depositions at SEVC.

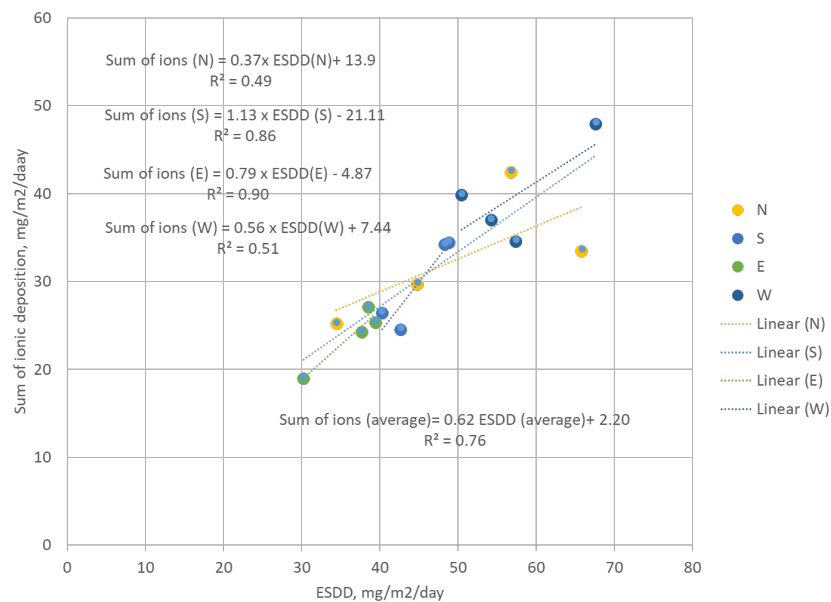


Figure 4: Correlation between ESDD and sum of ionic depositions at SESLII.

Table 2: ESDD and sum of ionic deposition at SEVC, per direction and per point.

SEVC	ESDD (mg m ⁻² day ⁻¹)					Sum of ionic* Deposition (mg m ⁻² day ⁻¹)					
	N	S	E	W	Per point	N	S	E	W	Per point	
P1	Average	57	56	35	44		23	27	18	23	
	STD	94	53	23	20		2	3	2	2	
	RSD	163%	95%	64%	45%	49	10%	11%	12%	11%	23
	Max	450	265	94	87						±5
	Min	12	21	14	23						
P2	Average	40	52	25	46		20	21	16	20	
	STD	25	53	13	31		2	2	2	2	
	RSD	62%	100%	53%	68%	41	11%	9%	11%	10%	20
	Max	94	201	57	116						±4
	Min	11	14	7	12						
P3	Average	60	68	52	67		22	25	21	24	
	STD	55	45	38	45		2	3	2	3	
	RSD	91%	66%	73%	67%	62	8%	11%	10%	10%	23
	Max	266	202	170	187						±4
	Min	16	15	9	19						
P4	Average	33	44	28	43		23	22	19	22	
	STD	16	24	17	20		3	2	2	2	
	RSD	48%	55%	60%	46%	37	12%	10%	11%	10%	21
	Max	71	104	77	105						±5
	Min	12	19	5	20						

* Sum of Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Cl⁻, F⁻, SO₄⁻² and NO₃.

Table 3: ESDD and sum of ionic deposition at SESLII, per direction and per point.

SESLII	ESDD (mg m ⁻² day ⁻¹)					Sum ionic *Deposition (mg m ⁻² day ⁻¹)					
	N	S	E	W	Per point	N	S	E	W	Per point	
P1	Average	45	43	38	54	45	29	25	24	37	28.88
	Std	21	28	18	45	±24	4	3	3	5	3.92
	RSD	48%	66%	49%	82%		13%	13%	13%	15%	14%
	Max	89	113	73	161						
	Min	19	12	10	13						
P2	Average	66	40	39	57	52	34	26	27	35	30.42
	Std	93	28	20	50	±29	4	4	3	5	3.99
	RSD	142%	69%	51%	88%		12%	13%	13%	14%	13%
	Max	472	118	75	242						
	Min	14	11	11	13						
P3	Average	57	49	39	68	53	42	34	25	48	37.56
	Std	33	34	27	58	±33	6	5	3	7	5.22
	RSD	57%	70%	68%	86%		13%	13%	14%	15%	14%
	Max	116	143	88	263						
	Min	16	14	3	16						
P4	Average	34	48	30	50	43	25	34	19	40	29.56
	Std	22	53	22	50	±31	3	5	2	6	3.99
	RSD	63%	109%	72%	100%		13%	13%	11%	15%	13%
	Max	74	219	73	233						
	Min	21	7	4	7						

* Sum of Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Cl⁻, F⁻, SO₄⁻² and NO₃⁻.

Table 4: SEVC enrichment factors of ionic components by point and by direction to seawater and to crustal composition.

	EF _{seawater}								EF _{crust}							
	K/Na	Mg/Na	Ca/Na	F/Na	Cl/Na	NO ₃ /Na	SO ₄ /Na		K/Ca	Mg/Ca	F/Ca	Cl/Ca	NO ₃ /Ca	SO ₄ /Ca		
P1	N	13.9	0.5	48.6	1,269	1.2	659	17.7	0.8	0.1	8.7	350	2	73.8		
	S	13.1	0.4	53.0	1,339	1.5	1,014	19.1	0.2	0.1	6.1	427	5	66.6		
	E	9.7	0.6	77.8	1,979	1.5	837	21.7	0.1	0.1	7.4	265	2	49.3		
	W	7.1	0.6	61.4	2,221	1.4	9,356	21.1	0.1	0.1	9.8	373	27	58.2		
P2	N	14.4	0.5	56.7	716	1.5	576	15.7	0.5	0.1	5.0	418	2	53.7		
	S	36.8	0.7	52.0	953	1.6	24,330	15.0	1.0	0.2	4.4	344	72	41.9		
	E	16.5	0.7	60.7	946	1.4	9,167	13.7	0.3	0.1	4.2	280	24	38.0		
	W	26.9	0.7	65.1	895	1.9	19,107	17.7	0.6	0.1	4.6	392	55	50.5		
P3	N	47.7	0.8	52.7	649	1.8	56,745	17.8	1.6	0.2	3.5	437	266	59.5		
	S	60.6	0.9	73.1	733	3.3	67,648	18.0	1.2	0.2	3.4	493	211	43.5		
	E	51.4	0.9	79.9	608	2.7	32,020	18.2	1.4	0.2	3.7	572	108	47.2		
	W	44.2	0.9	67.8	773	3.1	43,283	17.8	0.9	0.2	3.2	419	122	43.9		
P4	N	8.0	0.5	65.3	3,063	1.1	426	22.7	0.2	0.1	15.1	273	1	66.1		
	S	10.9	0.5	54.9	2,946	1.6	12,230	21.1	0.2	0.1	14.7	390	37	62.7		
	E	19.5	0.7	76.5	2,400	1.5	547	21.2	0.3	0.1	10.6	318	1	52.5		
	W	12.1	0.5	46.2	2,186	1.5	10,916	19.0	0.3	0.2	12.9	487	44	72.4		

Table 5 SESLII enrichment factors of ionic components by point and by direction to seawater and to crustal composition.

	EF _{seawater}										EF _{crust}				
	K/Na	Mg/Na	Ca/Na	F/Na	Cl/Na	NO ₃ /Na	SO ₄ /Na	K/Ca	Mg/Ca	F/Ca	Cl/Ca	NO ₃ /Ca	SO ₄ /Ca		
P1	N	10.1	0.7	40.9	239	2.2	6,887	8.1	0.3	0.2	1.4	639	22.5	38.3	
	S	21.6	0.8	46.9	241	2.3	20,824	8.8	0.5	0.2	1.4	570	71.3	34.8	
	E	12.4	0.7	43.2	233	2.2	13,564	8.1	0.3	0.2	1.2	542	57.1	30.7	
	W	10.4	0.7	34.2	259	2.1	8,944	7.5	0.4	0.3	1.8	903	32.6	46.4	
P2	N	14.6	0.7	44.9	259	2.3	11,241	9.4	0.5	0.2	1.3	568	33.2	44.2	
	S	10.1	0.7	53.2	288	2.2	10,026	8.9	0.3	0.2	1.5	519	31.6	32.5	
	E	9.5	0.7	41.9	293	2.0	16,222	8.5	0.3	0.2	1.6	510	96.0	34.5	
	W	10.1	0.7	39.4	245	2.2	8,704	7.0	0.4	0.2	1.4	800	31.9	41.1	
P3	N	8.5	0.5	63.4	327	2.1	608	9.9	0.2	0.1	1.2	572	3.0	38.0	
	S	8.2	0.5	62.2	261	1.7	1,442	8.3	0.3	0.2	1.0	697	5.5	37.8	
	E	15.7	0.6	40.7	317	1.9	8,365	7.4	0.3	0.2	1.4	689	55.6	36.7	
	W	6.3	0.6	30.5	208	1.7	2,803	6.9	0.3	0.3	1.4	1,150	18.1	51.7	
P4	N	14.7	0.7	54.3	713	2.3	13,477	9.0	0.2	0.2	3.9	556	64.5	35.3	
	S	14.6	0.7	41.2	248	1.9	11,529	7.4	0.3	0.3	1.5	740	54.1	39.8	
	E	14.7	0.8	40.0	218	1.7	15,567	7.8	0.4	0.2	1.3	550	82.3	36.1	
	W	8.8	0.6	30.3	211	1.9	14,772	7.5	0.3	0.3	1.7	864	80.4	44.3	

3.2 MAJOR INDIVIDUAL AIR POLLUTANTS

Figures 5 and 6 present directional individual deposition rates of Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{+2} , K^+ , F^- and Mg^{+2} at SEVC and SESLII. As expected, as a location closer to ocean, Sao Luis has 5 to 6 times larger Cl^- and Na^+ directional depositions rate than Vila do Conde. Maximum Cl^- and Na^+ depositions at Vila do Conde are in the same range as average Cl^- and Na^+ depositions in Sao Luis. In that sense, since the evaluation started, it was noticed that marine deposition is not the solely cause of atmospheric corrosion differences between these two sites. Mainly because the increase of Cl^- from sea salt origin, is followed by the increase of Na^+ , Mg^{+2} and other basis from same source that do not change significantly pH on to humid surfaces. Veleva and Madonado (1998) stated that sulfur species plays a major role to induce corrosion in comparison to Cl^- , because the latter does not change pH of the humid layer on the metallic surfaces, due to its association to Na, as the former does. Portella *et al.* (2012) identified in Salvador-BA, Northeast Brazil, industrialized zones with smaller chloride deposition and larger sulfate deposition where atmospheric corrosivity to carbon steel was significantly larger than places with solely high chloride deposition. However, deposition rates of SO_4^{2-} , Ca^{+2} , K^+ and NO_3^- had similar values in the same magnitude order at SEVC and SESLII, as presented in figures 5 and 6. In addition, average and maximum fluoride deposition rates in Vila do Conde were 5 to 6 times higher than in Sao Luis. Therefore, a most intense and associated deposition of SO_4^{2-} and F^- could explain intense corrosion observed at SEVC not perceived at SESLII. In a mechanism similar, as earlier proposed by Porfirio *et al.* (Porfirio, in print), in a precipitation study performed at SEVC.

At SEVC, Na^+ , Cl^- average and maximum deposition rates were prevailing towards southwest, as presented in figure 5, where probable associated source was sea salt brought up by winds coming from Tocantins River. The daily river-to-earth breeze effect could favor this directional deposition trend. Regarding SEVC, elevated deposition values of SO_4^{2-} and F^- shared a common source and showed a north trend. The north-incoming source is probably the aluminium and alumina production plant.

This behavior was previously associated with aluminium smelters emission (NORDSK HYDRO, 2012; NORSK HYDRO ASA, 2016; CAPE, FOWLER, & DAVISON, 2003) and coal fuel burning (PORFIRIO, in print; VET, *et al.*, 2014). A previous rainwater study proposed the aluminium plant as probable emitting source of SO_4^{2-} and F^- . However, at that moment no directional information was available, that could confirm this assumption. With present directional results, this hypothesis is reinforced. Calcium deposition occurred at SEVC mainly towards northeast that coincides with prevailing wind direction (earth to river breeze) that carries most of non-soluble deposits (PORFIRIO *et al.*, in print 2). As a major crustal component, calcium followed this prevalent direction. Nitrate at SEVC had a south to southwest trend that could be associated with sea salt, fertilizer and biomass burning. Potassium and Mg^{2+} seemed to have north to south oscillating trend not clearly located, probably due to multiple sources origin.

At SESLII, Na^+ , Cl^- and Mg^{+2} have frequent and maximum deposition events towards west -southwest direction that corresponds to closest and largest shoreline at Sao Marcos Bay. At SESLII, F^- and SO_4^{2-} presented north-northwest prevailing deposition direction, which can be associated to aluminium and alumina plant located west from the power station. Winds incoming from Sao Marcos Bay, oscillating from northeast to southwest could dislocate this ions deposition towards observed northwest (see table 3). Nitrate average deposition had east - southeast prevailing direction, however deposition at four collection points at SESLII have different individual trends showing that nitrate comes from outside power station to inside from several directions, without a clear directional trend. Calcium had almost homogeneous distribution with a slight increase in deposition towards south direction, land location. Potassium had north to northeast prevalent deposition, but no clear source was located.

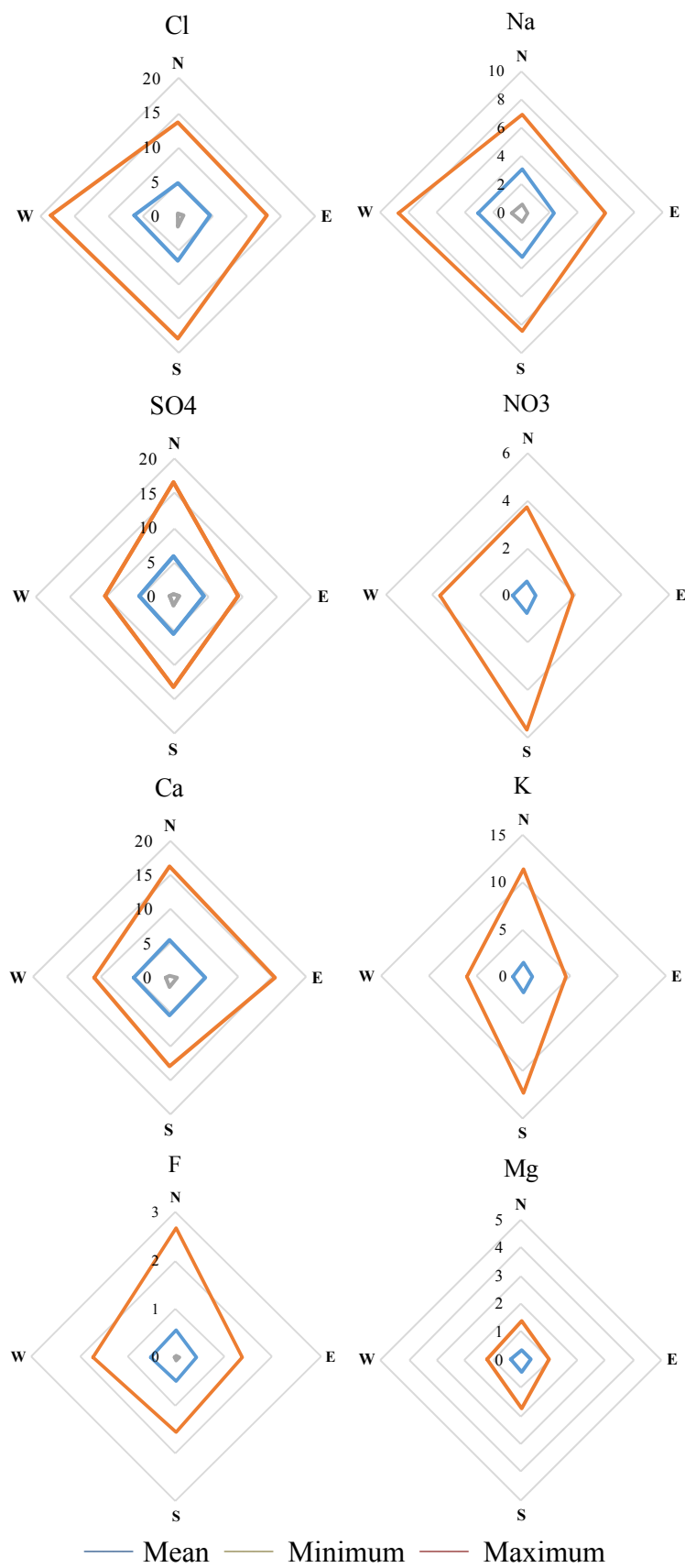


Figure 5: Directional ionic deposition in $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ at SEVC.

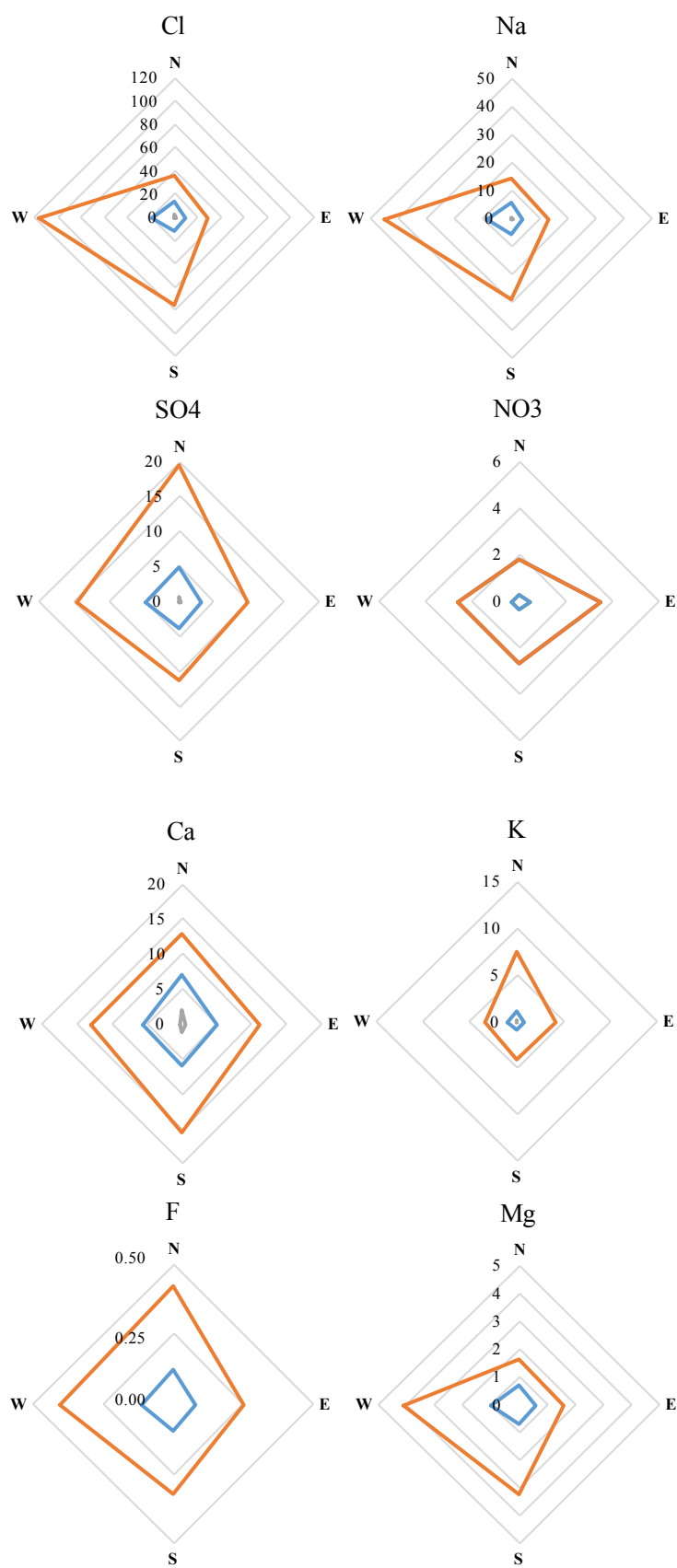


Figure 6: Directional ionic deposition in $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ at SESLII

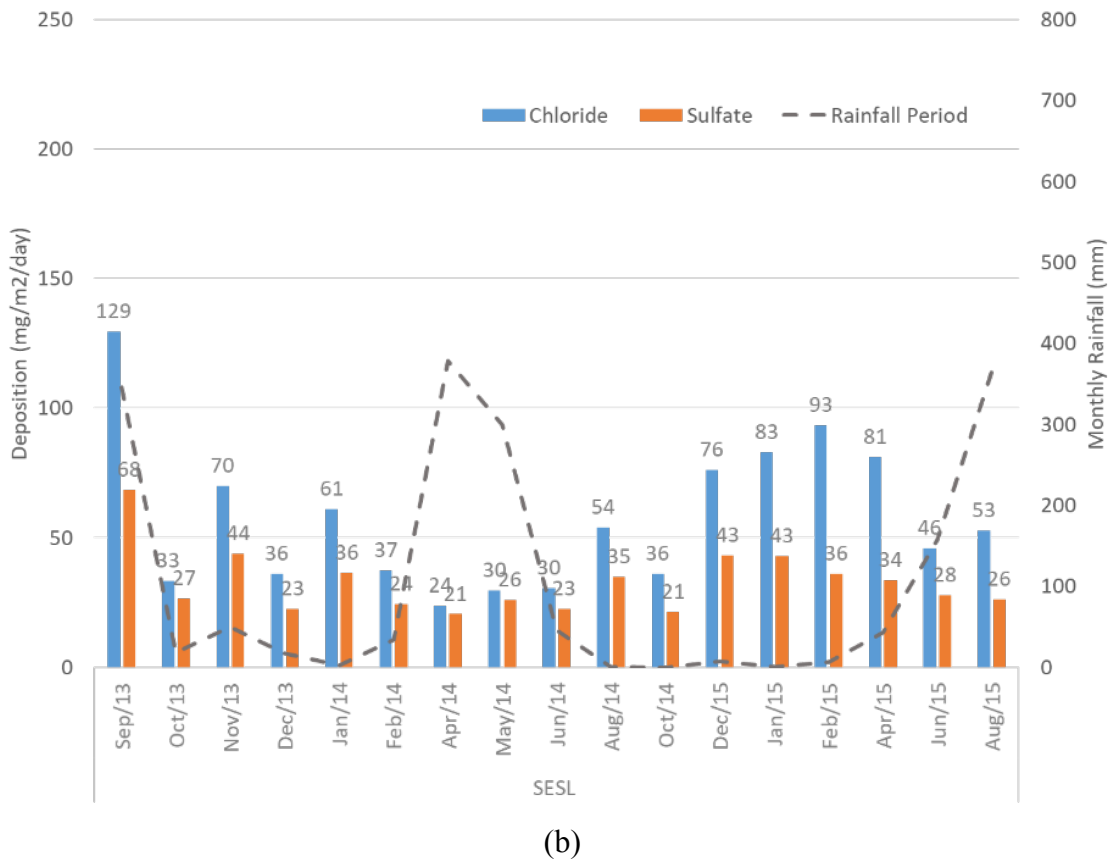
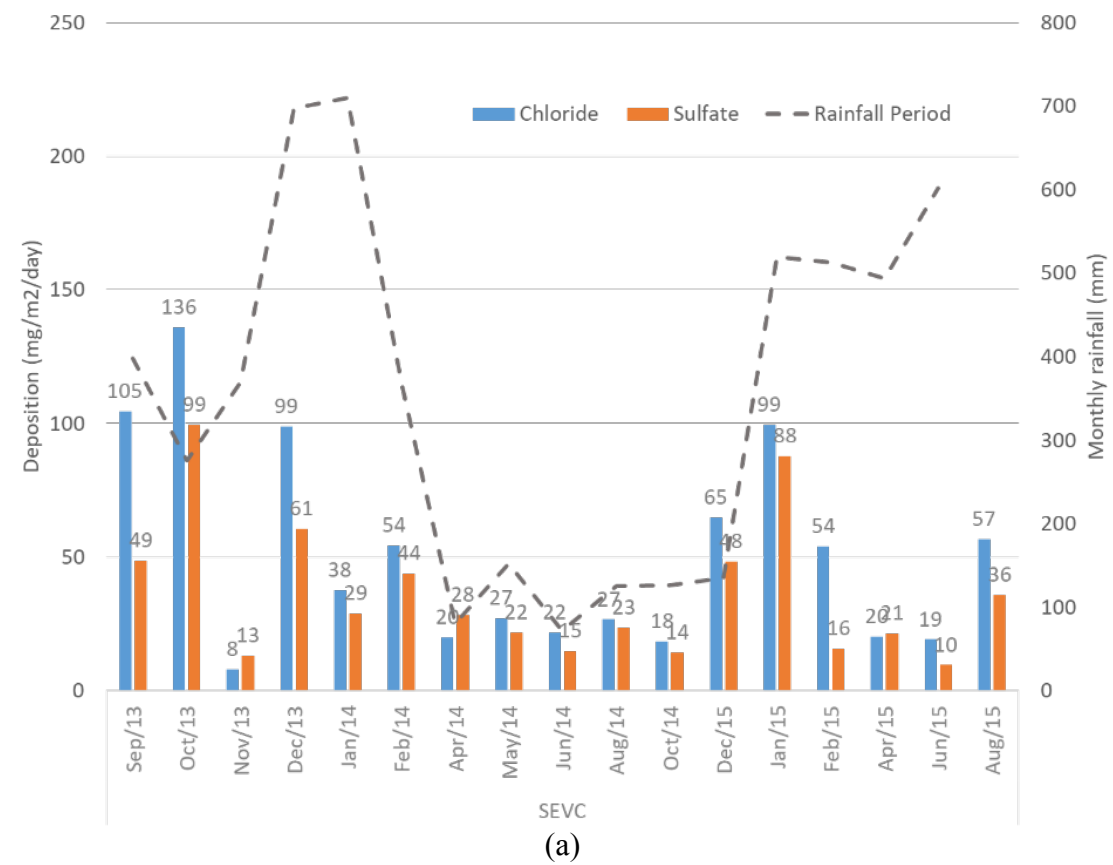


Figure 7: Chloride and Sulfate depositions by wet candle method at SEVC (a) and SESLII (b).

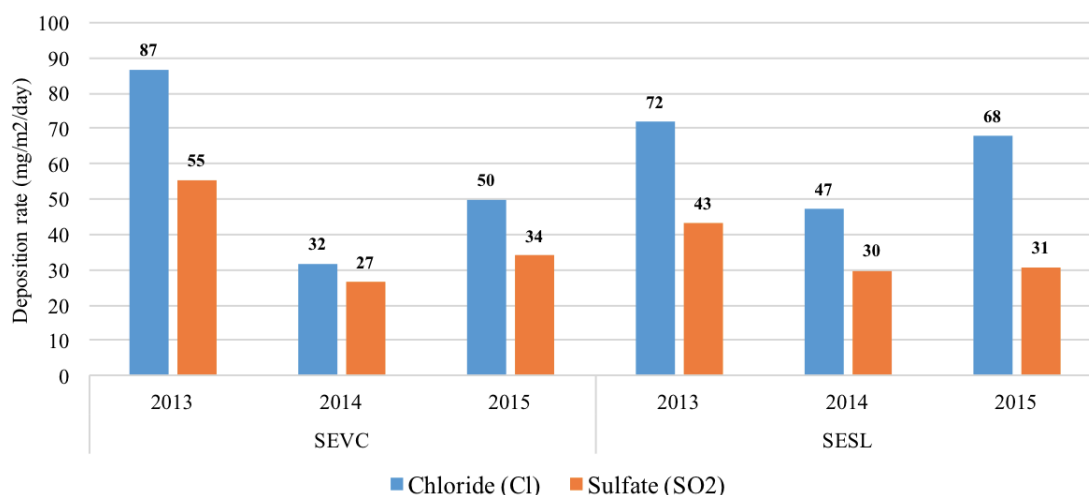


Figure 8: Average deposition, in $\text{mg m}^{-2} \text{day}^{-1}$ at SEVC and SESLII, in 2013 up to 2015.

3.3 ATMOSPHERIC CORROSIVITY

Wet candle (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016; MEIRA, ANDRADE, ALONSO, PADARATZ, & BORBA Jr., 2007) and DDDG methods (SALAM *et al.* 2017) (BASHIR, 2008), adopted in this study, are some of the most common procedures to measure chloride and sulfate deposition rates, that strongly correlate with atmospheric corrosivity. Other authors have also utilized alkaline sulfation plates (ASP) (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016) and dry plate (DP) (ISO 9225) to evaluate atmospheric corrosivity, but the exact chemical species that influence such corrosion is not identified by those methods.

By wet candle method, at SEVC, chloride and sulfate deposition rates increased with rainfall as presented in Figure 7a. Dry season (from April to December 2014) had lower deposition values of both species, against the highest deposition on rainy season (from September 2013 to February 2014). Another increase in deposition occurred in the next rainy season (from December 2014 to February 2015). At SESLII, an inverse behavior was observed, with the highest deposition rates occurring during dry seasons (from October 2013 to February 2014 and from August 2014 to April 2015), as presented in figure 7b. As stated by Ghanbarzadeh *et al.* (2013), annual temperature, humidity and rainfall are weathering conditions that affect directly atmospheric corrosion. However, the weathering effects at SEVC and SESLII seems to oppose. At SEVC, the rainy season (high humidity and temperature) is associated with highest chloride and sulfate depositions therefore the corrosion mechanism could be favored. While at SESLII, in the rainy season, with lower ionic deposition, rain washes out ionic species preventing or reducing corrosive effects.

In addition, chloride and sulfate annual average depositions do not represent the whole contamination scenario without seasonal distribution information. In dry and rainy seasons, ionic depositions could behave differently (CORVO, PEREZ, REYES, DZIB, GONZALEZ-SANCHEZ & CASTANEDA, 2009; CORVO, 2008) as seems to be the case at SEVC and SESLII. Corvo *et al.* (2009) explains that chloride ions have the same electrochemical mechanism of corrosion, in both cases, what changes is the time of chloride action on metallic surface and its concentration depending on climatic conditions and on the nature of corrosion products. It seems that at SEVC chloride and sulfur deposits occur during the wet cycle preventing surfaces washing and cleaning. While at SESLII, lower deposition in rainy period increase washing and cleaning process. Also, high saline deposition on dry season does not allow corrosive action on to metallic surfaces at the same rate as observed during rainy season.

3.4 ENRICHMENT FACTORS

Tables 5 and 6 present EF_{seawater} and EF_{crustal} observed at SEVC and SESLII respectively. At SEVC, NO_3^- , F^- and SO_4^{2-} EF presented remarkable enrichment when compared to expected seawater and crustal values. Fluoride EF_{seawater} and EF_{crust} were more intense at P4 and P1, points located on Vila do Conde power station side that faces towards Aluminium plant. At the opposite side (P2 and P3), fluoride EF's were also large enough to indicate anthropic contribution. Larger F^- enrichment had prevalent East-West direction at P1 and at North-South direction at P4. Therefore, no clear F^- directional trend was noticed among SEVC collection points. Probable due to wind changes, no clear dispersion patterns were noticed.

Sulfate seems to have same behavior as F^- , with larger EF_{seawater} and EF_{crust} values at P4 and P1 than at P2 and P3 and with no prevailing direction, but SO_4^{2-} had smaller and more evenly distributed EF values (13.3 up to 73.8), while F^- EF's were more pronounced (265 up to 3,063), as presented in Table 5.

At SEVC, NO_3^- EF_{seawater} and EF_{crust} have also a clear anthropic source that seems to origin at southwest quadrant considering P1, P2 and P4 values. Much larger values were observed at P3 than in other locations at SEVC. Solely at P3 the southwest prevailing enrichment direction was not observed.

Considering EF_{seawater} , K^+ had larger anomalous values at P3 that associated with NO_3^- that could indicate a common source. However, at the remaining points, EF_{seawater} or EF_{crust} values were not elevated enough to confirm it. EF_{seawater} to Cl ranged from 1.1 up to 1.9 like

Cl/Na expected values, the exception was observed at Southeast and Southwest quadrants at P3 (2.7 up to 3.3). Gu (2011) and Wu *et al* (2017) suggested chloride enrichments in that order are caused by anthropic emissions mainly from coal burning sources.

At SESLII, only NO_3^- EFs had a clear and elevated anthropic source, with East-Southeast prevailing direction. At SESLII, F^- had $\text{EF}_{\text{seawater}}$ and EF_{crust} values that indicate an anthropic source, but usually ten times smaller than values found at SEVC. Increasing at north and west quadrants, larger $\text{EF}_{\text{seawater}}$ and EF_{crust} values of SO_4^{2-} found at SESLII were still one-half the values measured at SEVC. Chloride $\text{EF}_{\text{seawater}}$ ranged from 1.7 up to 2.3 that also can be related to coal burning sources as proposed by Gu (2011) and Wu *et al.* (2017). In both locations, considering EF_{crust} , K^+ and Mg^{+2} had no significant enrichment that could be associated with anthropic sources.

3.5 CHLORIDE SULFATE RATIOS

In order that chloride and sulfate depositions were fully understood, $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios were tracked monthly by two different procedures (DDDG and WC) at SEVC and SESLII testing stations. The application of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio lies in the fact that in sea water this ratio is about 7 (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016). In tropical coastal areas, Cl^- play an important role in the atmospheric corrosion due to marine aerosol (CORVO, 2008). As well as SO_4^{2-} that could have a marine and anthropic source, especially in industrial environments. When industrial or anthropic sources are nearby $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio decreases from the usual value found in seawater (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016).

A summary of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios by point in both locations are presented in Table 6. As usual, results obtained by DDDG collector have associated directional information that is not presented with WC values. During complete monitoring period, SESLII presented a higher $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ average ratio (3.3 up to 4.1) that indicates larger oceanic sulfate contribution. SEVC has a much lower $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ (0.9 up to 2.6) that indicates a larger amount of sulfate with anthropic origin and a larger corrosive potential due to this species (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016; GHANBARZADEH, MOHAMMAD, & GHANIZADEH, 2013). These values are compatible with a highly industrialized site (0.9 up to 2.6), such as Barcelona and Alicante, in Spain (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016).

Chloride and SO_4^{2-} deposition rates correlate significantly with each other ($R^2 > 0.83$) in both locations as presented in Figure 9. The good correlation between Cl and SO_4^{2-}

indicate a common source and also the ratio value can be used to estimate any incoming anthropic source, in a procedure similar as performed by Corvo (2008) (CORVO, PEREZ, REYES, DZIB, GONZALEZ-SANCHEZ, & CASTANEDA, 2009; ECHEVERRIA (ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016).

Chloride to sulfate ratios measured by DDDG method seems to provide values by direction and over time not entirely like same ratios by WC method (see figure 10). This behavior could be explained both by directional information that is not present on WC measurements and by different species WC is capable to capture that DDDG is not. First, because similar $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ values between two methods were found towards north at SEVC. In principle, WC measure SO_4^{2-} including SO_2 , SO_3 and H_2S later oxidized (PORTELLA, *et al.*, 2008; SICA, 2007; ECHEVERRIA, ABREU, GONZALEZ, ORTEGA, & ECHEVERRIA, 2016) while DDDG captures only SO_4^{2-} (HABERECHECHT, 2008). Echeverria *et al.* (2016) found that in simultaneous determination of Cl^- and SO_4^{2-} had statistically significant different values when obtained by different collection methods (WC, dry plate, precipitation, etc.) and SO_2 and SO_4^{2-} presence could explain such corrosive behavior change.

Considering that, these two methods measure different sulfur species: oxidized sulfate is deposit at DDDG collectors, while SO_2 , SO_3 , H_2S and SO_4^{2-} are oxidized and adsorbed by wet candle method (SICA, 2007; ASTM D2020-98; PORTELLA *et al.*, 2012). Therefore, it seems that neither solely SO_4^{2-} deposition nor other contributing sulfur species explain the corrosive differences perceived between two sites.

At SEVC north direction is positioned the main sulfur anthropic source. However, at SESLII, directional data seems to include larger sea salt contribution that is not entirely present at WC results. Considering Sao Luis as a location closer to sea and with sulfate depositions in the same order found in Vila do Conde, this smaller $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio at SEVC indicated that Vila do Conde is subject to a much larger source of anthropic sulfur than Sao Luis.

Monthly results of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios by both methods in both locations are presented in Figure 10. Observed $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ temporal trends at SEVC and at SESLII were approximately the same by directional impaction (DDDG) and by adsorptive (WC) methods (see figure 10). Higher $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios were observed from October 2013 up to January 2014 and from October 2014 to January 2015. Smaller $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios were observed from February 2014 up to August 2014, a period with lower chloride and sulfate deposition in both locations.

Therefore, with smaller sea salt contribution the effect of an anthropic source is more pronounced.

At SESLII, $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios close to 7 were frequently observed from June 2014 up to the end of monitoring period. This period coincides with Aluminium and Alumina plant shut down initiated in May 2014. Total Cl^- and SO_4^{2-} depositions were not reduced in this period (see figure 7b) but the source profile changed indicating a larger marine contribution occurring from June 2014.

To evaluate the seasonal effect, a wet/dry season ratio were also calculated. The seasonal character of the marine aerosol deposition was considered to follow wet/dry season ratios of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. At SESLII dry season had larger marine contribution similarly as observed by Echeverria *et al.* (2016) in Cuba. Probably because during dry season, winds generated more whitecaps on the ocean and breakers waves on the shore. This effect was not perceived at SEVC, and with no seasonal change, with $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ remaining the same during whole year. Mainly because the Cl^- and SO_4^{2-} depositions at SEVC increased with rainfall and waves did not influenced directly on it. Corvo *et al.* (2008) observed low salinity coastal places that presented small or no significant change on deposition regarding climatic seasons, where also no seasonal change on corrosion was observed.

In any case, by both methods, during all monitoring period, SEVC had a larger anthropic sulfur contribution than SESLII that could include other species than solely SO_4^{2-} , such as SO_2 , SO_3 and H_2S , which could accelerate corrosion at SEVC in a larger scale that is not observed at SESLII. Also, in both locations, by larger $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ values showed in Table 6, larger marine sea salt deposition came from southwest direction, at SEVC from winds incoming from Tocantins River and at SESLII from winds coming from Sao Marcos Bay.

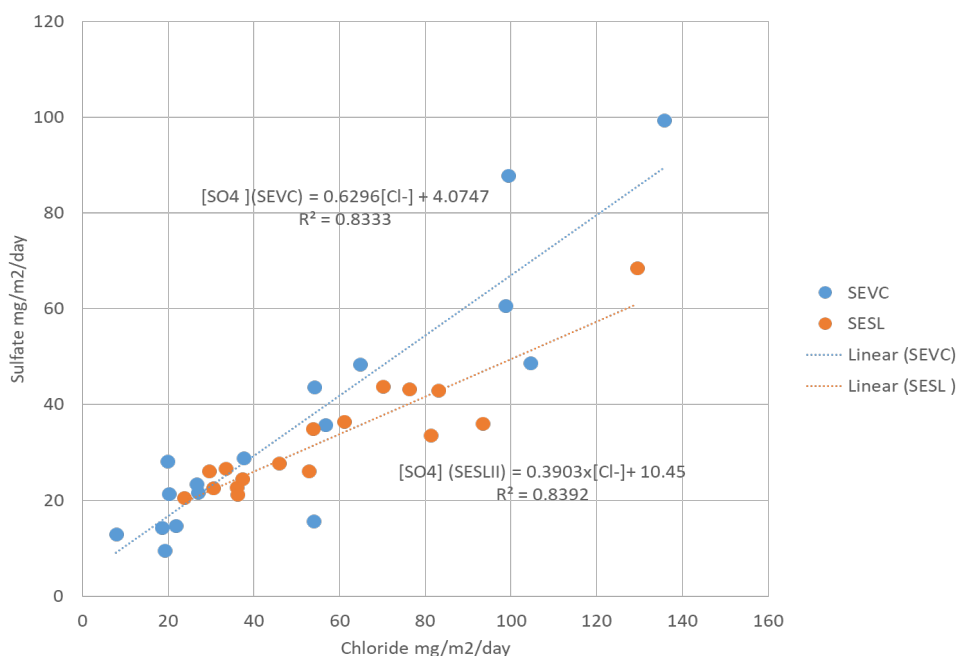


Figure 9: Chloride to sulfate correlation by wet candle method at SEVC and SESLII.

Table 6: Chloride to sulfate ratios summary at both studied locations, by WC and DDDG methods.

Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻		SEVC				SESLII			
		WC				WC			
P1	Average	1.45				1.69			
	std	0.63				0.39			
	max	3.44				2.59			
	min	0.60				1.13			
		DDDG				DDDG			
		N	S	E	W	N	S	E	W
P1	Average	0.9	1.1	0.9	1.1	3.8	3.7	4.0	4.2
	std	0.5	0.6	0.6	0.8	2.5	3.3	3.0	3.6
	max	2.3	2.3	2.4	2.9	8.9	12.3	11.0	13.2
	min	0.2	0.3	0.2	0.1	0.9	0.8	0.8	0.9
P2	Average	1.6	1.8	1.3	1.5	3.9	3.5	3.3	4.1
	std	1.3	1.7	0.7	1.1	3.0	2.8	2.6	2.5
	max	3.9	6.6	3.1	3.9	10.1	12.0	9.1	10.1
	min	0.1	0.2	0.3	0.2	0.4	0.8	0.8	0.9
P3	Average	1.4	2.5	2.1	2.6	3.1	3.7	3.7	4.0
	std	1.1	2.3	2.5	2.9	2.1	3.6	2.4	3.3
	max	4.8	9.0	10.4	10.6	7.5	16.9	8.7	14.9
	min	0.3	0.5	0.2	0.4	0.8	0.7	1.0	0.8
P4	Average	2.5	1.5	1.6	1.6	3.7	3.4	3.3	4.0
	std	2.4	1.4	1.4	1.6	2.6	2.9	2.2	3.7
	max	10.9	6.3	6.4	7.0	8.4	13.7	7.6	17.7
	min	0.5	0.3	0.3	0.4	0.8	0.1	0.6	0.8

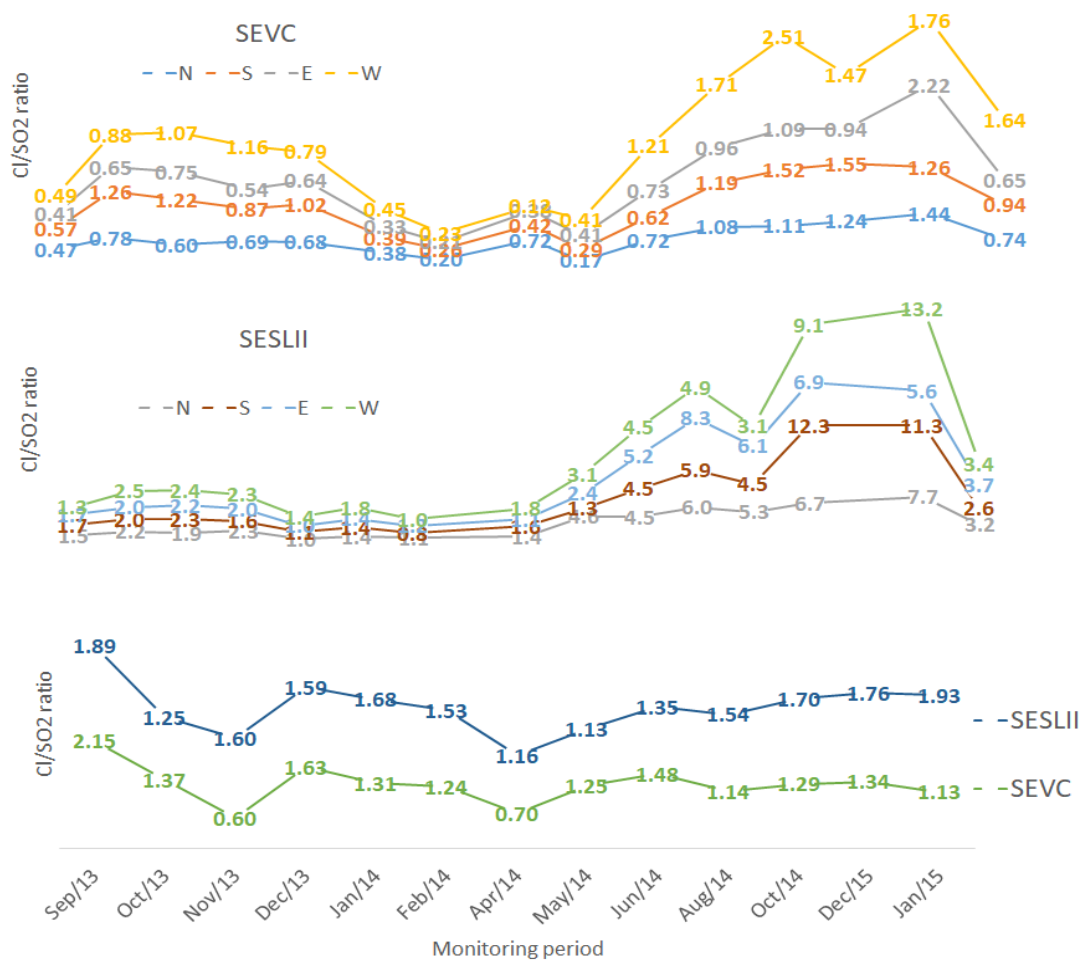


Figure 10: Chloride to sulfate ratios, by DDDG and by wet candle method at SEVC(P1) and SESLII(P1).

4. CONCLUSIONS

This work provided temporal and directional information about ionic deposition over two power stations in Amazonic region, that together could explain different corrosive behavior.

The larger distance from sea leads to smaller chloride, sodium and magnesium depositions, as observed at Vila do Conde and at Sao Luis, same as observed by several other authors. However, larger sea salt deposition was not necessarily the main cause of increase at corrosion inside electrical power stations.

ESDD in both sites had same magnitude order on average and maximum saline depositions and on sum of ionic deposition. SESLII had more homogeneous values among four monitored points than SEVC.

Most of conductive deposition (Type B) in both locations was explained by the sum of individual ionic deposition, one single exception was found incoming from north direction at Vila do Conde. However, individual ionic deposition was helpful to identify different corrosive effects observed on this work studied sites. SESLII had a more homogeneous deposit distribution with small differences between monitored points, while SEVC presented hot spots that could intensify failure and corrosive events.

Incoming from north direction, a local anthropic source of SO_4^{2-} and F^- that points to Aluminium and Alumina production plants helps to explain larger corrosion at SEVC. Five to ten times, smaller F^- deposition rate was found at SESLII than at SEVC. Fluoride and sulfate anthropic contribution at Vila do Conde was confirmed by enrichment factors and by directional analysis.

Sulfate deposition in both locations were in the same range of values, but Vila do Conde had a larger anthropic contribution that despite been measured as SO_4^{2-} , could be originated as other more corrosive chemical forms. Sulfate at SESLII came most from sea salt already oxidized and neutralized by other sea salt basis.

At SESLII, chloride and sulfate depositions increased in dry season. While at SEVC, larger depositions were associated with the increase of rainfall and rainy season. This behavior disturbs and prevent cleaning and washing cycles. At SESLII, the increase of rain leads directly to a cleaning effect that helps to prevent corrosion.

Within this work, with a specific compound study, a source-receptor model was proposed, in order to allow future corrosion studies aiming reductions strategies. Once bulk deposition rates are not directly responsible by corrosion responses and should not be treated as constants over time and seasons. Local characteristics, individual chemical species

deposits and climate patterns are more significant to evaluate corrosive effects than total deposition values.

REFERENCES

- Alberta Environment and Parks (2016). Precipitation Chemistry Data Handling and Preparation. Retrieved from <http://aep.alberta.ca/air/legislation-and-policy/air-monitoring-directive/documents/PrecipitationChemistryData-Jun30-2016.pdf> .
- American Society for Testing and Materials (2003). Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion – D 4327-03.
- American Society for Testing and Materials (2003). Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion – D 6919-03.
- American Society for Testing and Materials (2008). Standard Test Method for Determining Atmospheric Chloride Deposition Rate by Wet Candle Method. Annual Book of ASTM Standards – G 140-02.
- American Society for Testing and Materials (2017). Standard Test Methods for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Technique – D 2010- 98.
- Bashir, N., & Ahmad, H. (2008). Ageing of transmission line insulators: The past, present and future. *PECon 2008 - 2008 IEEE 2nd International Power and Energy Conference*, (PECon 08), 30–34. <http://doi.org/10.1109/PECON.2008.4762440> .
- Cape, J N, Fowler, D and Davison, A. Ecological effects of sulfur dioxide, fluoride and minor air pollutants: recent trends and research needs. *Environmental international*. 29, 2003, pp. 201-211.
- Corvo, F., Corvo, F., Reyes, J., Dzib, L., Buenavista, C., & Campeche, S. F. De. (2009). *Atmospheric corrosion in tropical humid climates* (Vol. 661).
- Corvo, F., Perez, T., Dzib, L. R., Martin, Y., Castañeda, A., Gonzalez, E., & Perez, J. (2008). Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres. *Corrosion Science*, 50(1), 220–230. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.011>
- Datson, H., Hall, D., & Birch, B. (2012). Validation of a new method for directional dust monitoring. *Atmospheric Environment*, 50, 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.01.018> .
- Echeverría, M., Abreu, C. M., González, A., Ortega, A., & Echeverría, C. A. (2016). Towards the Determination of the Origin of Sulfur Compounds in Marine Zones by Means of the Chloride/Sulfate Ratio: Applications in Atmospheric Corrosion Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6), C316–C323. <http://doi.org/10.1149/2.0751606jes> .

- Galbraith, J. H., Hingston, F. J. (1991). Application of a directional dust gauge to measurement of impaction of atmospheric salt. *Atmospheric Environment*, 25(10), 2211–2221.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J. F., Crespo, J., Pastor, C., Carratalá, A., & Santacatalina, M. (2011). Water-soluble ions measured in fine particulate matter next to cement works. *Atmospheric Environment*, 45(12), 2043–2049. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.059>.
- Ghanbarzadeh, A. (2013). Atmospheric corrosion map of an oil refinery. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 60(2), 106–114. <http://doi.org/10.1108/00035591311308083>.
- Global Atmosphere Watch - GAW. (2004). *Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme*.
- Haberecht, P. W. (2008). Pollution Deposition Rates on Insulator (HV) Surfaces for use in Atmospheric Corrosivity Estimation, (September), 319.
- Hossain, K., & Easa, S. (2011). Spatial distribution of marine salts in coastal region using wet candle sensors. *International Journal of Research and*, 7(June), 228–235. Retrieved from http://arpapress.com/Volumes/Vol7Issue3/IJRRAS_7_3_02.pdf.
- Hu, G. P., Balasubramanian, R., & Wu, C. D. (2003). Chemical characterization of rainwater at Singapore. *Chemosphere*. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00028-6](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00028-6).
- Hydro, N. (2012). *Annual Report*. Oslo Norway.
- International Electrothechnical Commission. (2008). IEC 60815-1 Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions.
- International Electrothechnical Commission. (2008). IEC/TS 60815-2 Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions – Part 2: Ceramic and glass insulators for a.c. systems.
- Interlaboratorial, P. (2016). Análise Crítica da Participação em Programa de, (IC), 8258.
- International Organization for Standardization. (2012). *ISO 9225 : 2012-02 (E) environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres Contents* (Vol. 2).
- Kenny, E. D., Cruz, O. M., Silva, J. M., Lazaris, J., Jr, J. V. N., Sica, Y. C., Mendes, J. C. (2003). 7a Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. In *O impacto da Poluição Atmosférica sobre a rede aérea de energia da Ilha de São Luis* (pp. 1–10). Florianópolis.
- Lu, X., Li, L. Y., Li, N., Yang, G., Luo, D., & Chen, J. (2011). Chemical characteristics of spring rainwater of Xi ' an city , NW China. *Atmospheric Environment*, 45(28), 5058–5063. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.026>.
- Meira, G. R., Andrade, C., Alonso, C., Jr, J. C. B., & Jr, M. P. (n.d.). <Use of Chloride Deposition Rate on the Wet Candle As an Environmental Indicators for Durability O.Pdf>. <http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.002>.

- Meira, G. R., Pinto, W. T. A., Lima, E. E. P., & Andrade, C. (2017). Vertical distribution of marine aerosol salinity in a Brazilian coastal area – The influence of wind speed and the impact on chloride accumulation into concrete. *Construction and Building Materials*, *135*, 287–296. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.181> .
- Millero, F. J., Feistel, R., Wright, D. G., & McDougall, T. J. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep-Sea Research I*, *55*, 50–72. <http://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001> .
- Mimura, A. M. S., Almeida, J. M., Vaz, F. A. S., Oliveira, M. A. L. De, Ferreira, C. C. M., & Silva, J. C. J. (2016). Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year, *169*, 391–399.
- Möller, D. (1990). The Na/CL ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. *Tellus B*, *42*(3), 254–262. <http://doi.org/10.1034/j.1600-0889.1990.t01-1-00004.x> .
- Monteiro, L. R., Graffitti, D., Albano, F., Porfírio, D., Fernandes Junior, L. P., Cotrim, M. E. B., & Pires, M. A. F. (2013). Evaluation of a Brazilian ion chromatography interlaboratory study. *Accreditation and Quality Assurance*, *18*(3), 207–215. <http://doi.org/10.1007/s00769-013-0987-6> .
- Norsk Hydro. (2016). *Annual report*. Oslo Norway. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004> .
- Nunes, M. J., & Camões, M. F. (2018). Contamination of Marine Aerosols by Anthropogenic Sources. *Current Trends in Analytical Chemistry*, (February).
- Portella, K. F., Piazza, F., Inone, P. C., Ribeiro, S., Cabussú, M. S., Cerqueira, D. P., & Chaves, C. S. D. S. (2008). Efeitos da poluição atmosférica (litorânea e industrial) em isoladores da rede elétrica da região metropolitana de Salvador. *Química Nova*, *31*(2), 340–348. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200029> .
- Portella, M. O. G., Portella, K. F., Pereira, P. A. M., Inone, P. C., Brambilla, K. J. C., Cabussú, M. S., ... Salles, R. N. (2012). Atmospheric corrosion rates of copper, galvanized steel, carbon steel and aluminum in the metropolitan region of Salvador, BA, Northeast Brazil. *Procedia Engineering*, *42*, 171–185. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.408> .
- Salam, M. A., Rahman, Q. M., Ahmed, M. U., Wen, F., Malik, O. A., Hoon, L. H., ... Voon, W. (2017). A new mathematical model for equivalent salt deposit density and chemical anions and cations of busbar insulators. *Electrical Engineering*, 1–9. <http://doi.org/10.1007/s00202-017-0585-4> .
- Schindelholz, E., & Kelly, R. G. (2012). Wetting phenomena and time of wetness in atmospheric corrosion: A review. *Corrosion Reviews*, *30*(5–6), 135–170. <http://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0015> .
- Shariati, M. R., Vaseai, S. J. A., Member, S., Rezaei, M., & Abyazi, S. (2006). New Approaches to Study Environmental Pollution Effects on Insulation of West Azarbayjan Electric Power Distribution Co. *IEEE*.

- Sica, Y. C., Kenny, E. D., Portella, K. F., & Campos Filho, D. F. (2007). Atmospheric corrosion performance of carbon steel, galvanized steel, aluminum and copper in the North Brazilian coast. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(1), 153–166. <http://doi.org/10.1590/S0103-50532007000100017>.
- Silva, F. A. D. S. E. (2011). *Avaliação do Teor De Íons Cloreto No Ar Atmosférico da Praia do Futuro em Fortaleza/Ce*. Universidade Federal do Ceará.
- Spada, M., Jorba, O., Pérez García-Pando, C., Janjic, Z., & Baldasano, J. M. (2015). On the evaluation of global sea-salt aerosol models at coastal/orographic sites. *Atmospheric Environment*, 101(November), 41–48. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.019>.
- Veleva, L., Maldonado, L. (1998). Classification of atmospheric corrosivity in humid tropical climates. *British Corrosion Journal*, 33(1), 53–58. <http://doi.org/10.1179/000705998798483517>.
- Veleva, L., Maldonado, L. (1998). Classification of atmospheric corrosivity in humid tropical climates. *British Corrosion Journal*, 33(1), 53–58. <http://doi.org/10.1179/000705998798483517>.
- Vet, R., Artz, R. S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C. U., Aas, W., Reid, N. W. (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment*, 93, 3–100. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.060>.
- Xiao, J. (2016). Chemical composition and source identification of rainwater constituents at an urban site in Xi'an. *Environmental Earth Sciences*, 75. <http://doi.org/10.1007/s12665-015-4997-z>.
- Weiss, J. *Handbook of Ion Chromatography*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2004.

MATERIAL SUPPLEMENTAR

In Figures MS-1 to MS-6 we have the temporal trends of ionic deposition of cations (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}) and anions (Cl^- , F^- , SO_4^- , NO_3^- e PO_4^{-3}) determined in the SEVC and SESL II in mg day⁻¹ between the years of 2013 and 2015.

Evaluating the methodology used, it can be stated that the implementation of standardized protocols such as the CDDP passive collector is more adequate to quantify the deposition of particulates, their physical and chemical properties and to improve the understanding of the dust flows, especially considering the possibility of increasing collection sites by sharing measures with the electricity sector, this may help in obtaining local, regional and global deposition models, since they are being used in areas distributed along transmission lines and power generation units. energy on all continents.

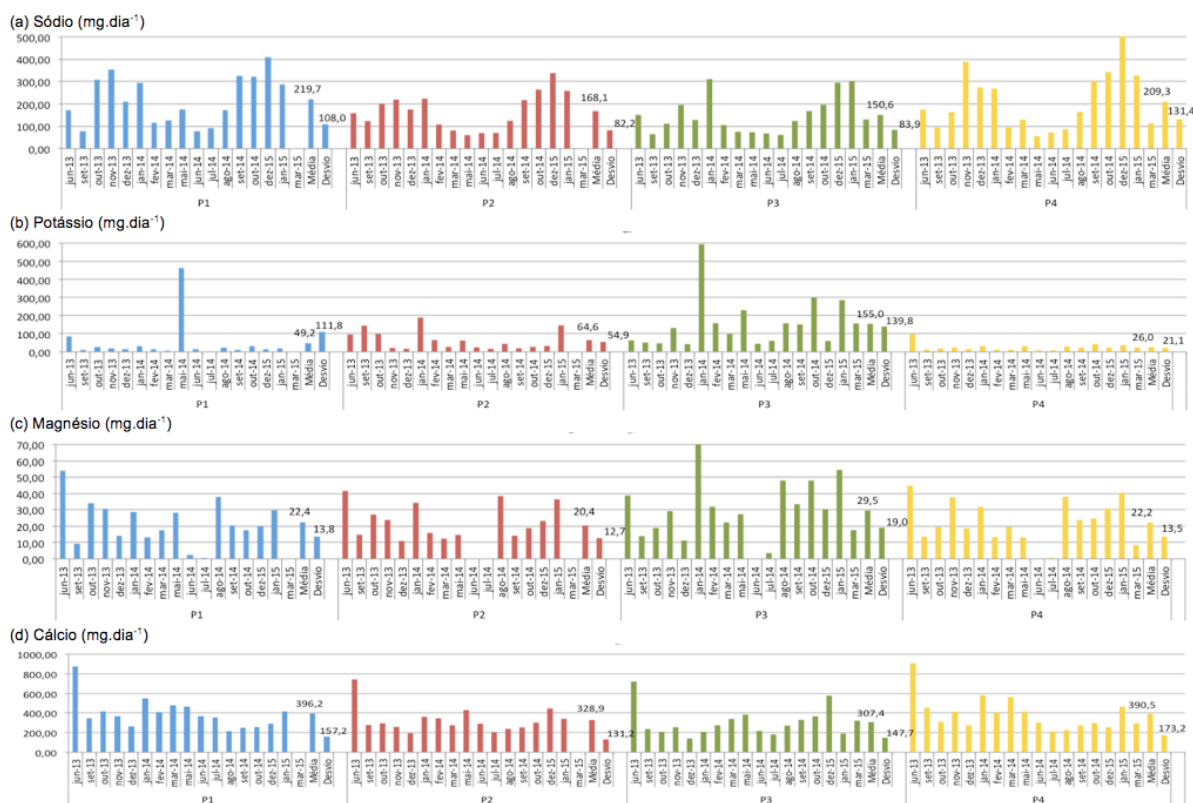


Figura MS-1: Concentração de cátions (a- Na^+ , b- K^+ , c- Mg^{+2} , d- Ca^{+2}) nos pontos P1, P2, P3 e P4 na SEVC em Barcarena-PA entre jun-2013 e mai-2015.

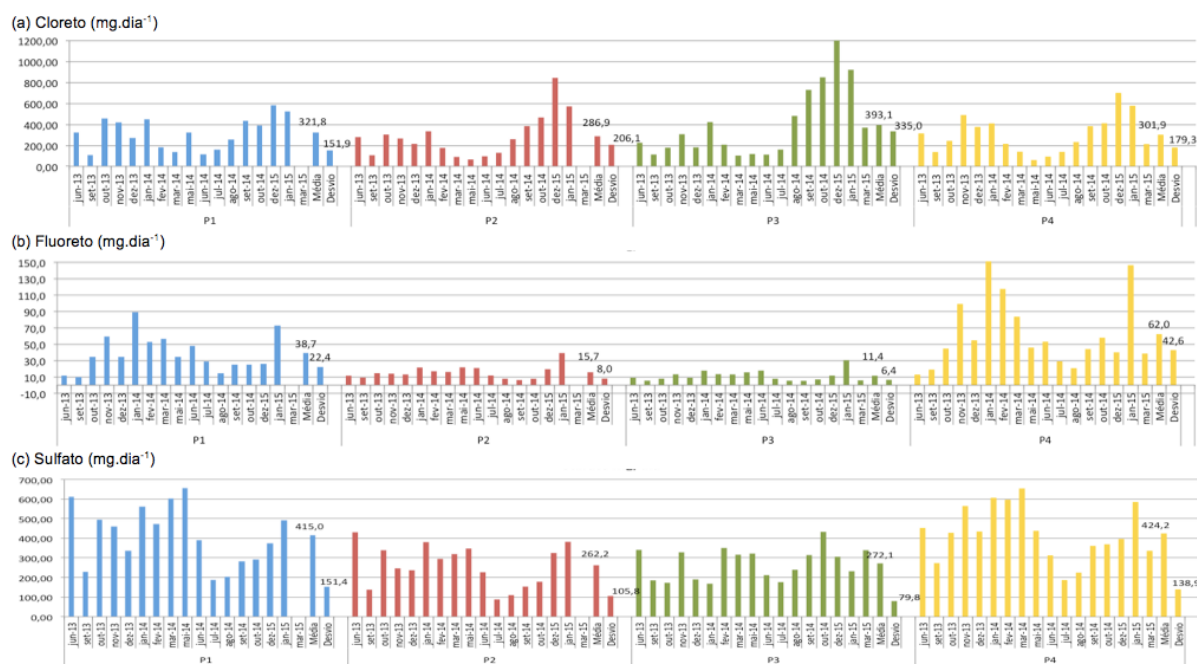


Figura MS-2: Concentração de ânions (a- Cl^- , b- F^- , c- SO_4^{2-}) nos pontos P1, P2, P3 e P4 em SEVC em Barcarena-PA entre jun-2013 e mai-2015.

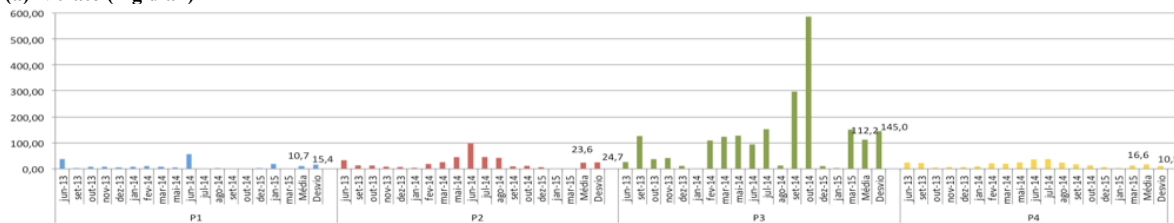
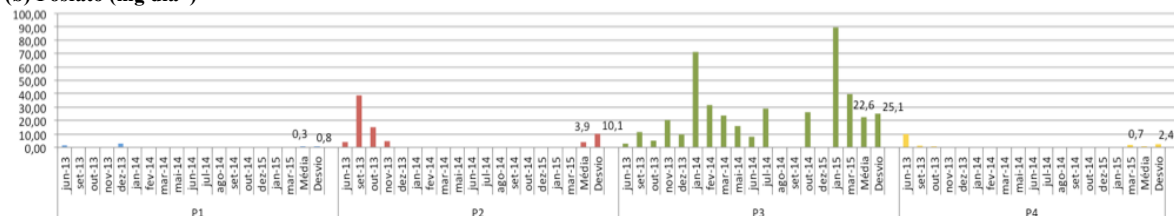
(a) Nitrato (mg dia^{-1})(b) Fosfato (mg dia^{-1})

Figura MS-3: Concentração de ânions (a- $\text{NO}_3\text{-N}^-$ e b- PO_4^{3-}) nos pontos P1, P2, P3 e P4 em SEVC em Barcarena-PA entre jun-2013 e mai-2015.

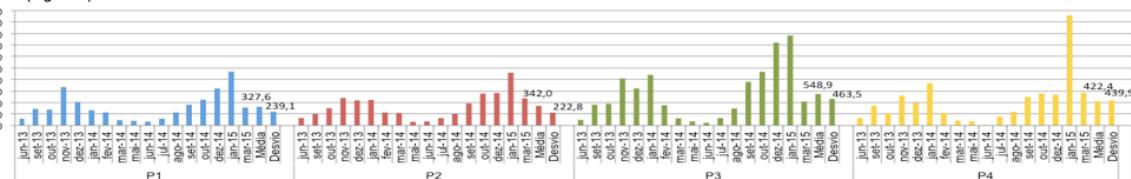
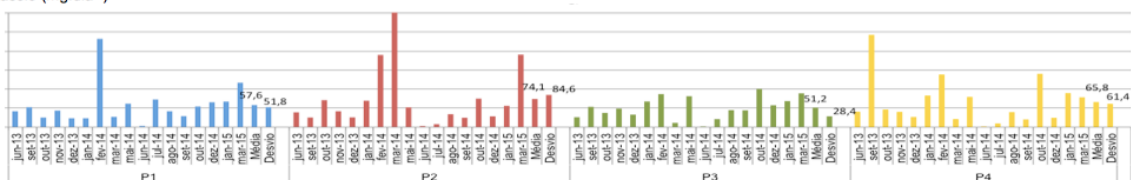
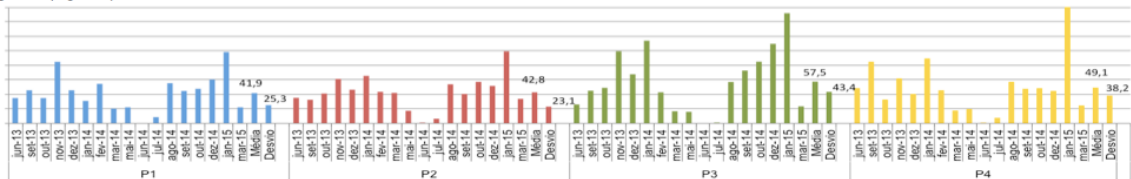
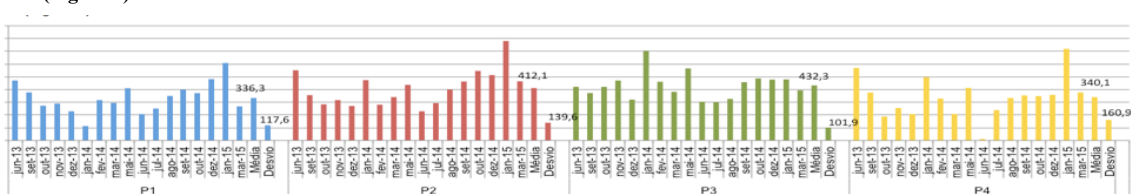
(a) Sódio (mg dia^{-1})(b) Potássio (mg dia^{-1})(c) Magnésio (mg dia^{-1})(d) Cálcio (mg dia^{-1})

Figura MS-4: Concentração de cátions (a- Na^+ , b- K^+ , c- Mg^{+2} , d- Ca^{+2}) nos pontos P1, P2, P3 e P4 em SESL II em São Luís-MA entre jun-2013 e mai-2015.

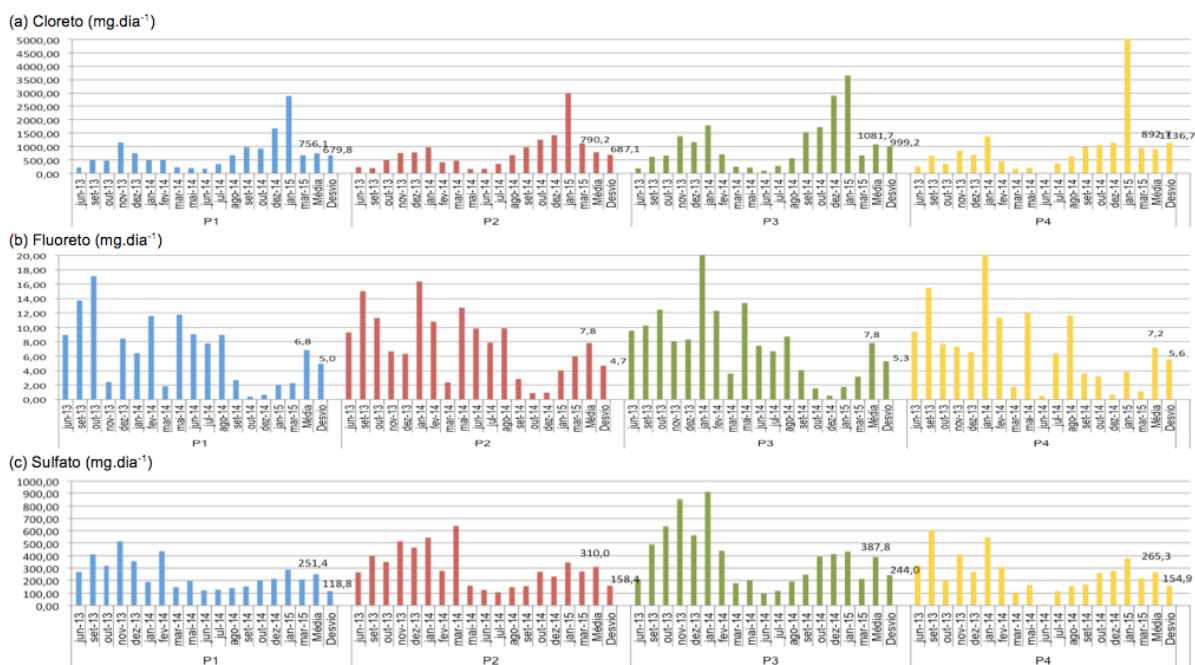


Figura MS-5: Concentração de ânions (a-Cl⁻, b-F⁻, c-SO₄²⁻) nos pontos P1, P2, P3 e P4 em SESL II em São Luís-MA entre jun-2013 e mai-2015.

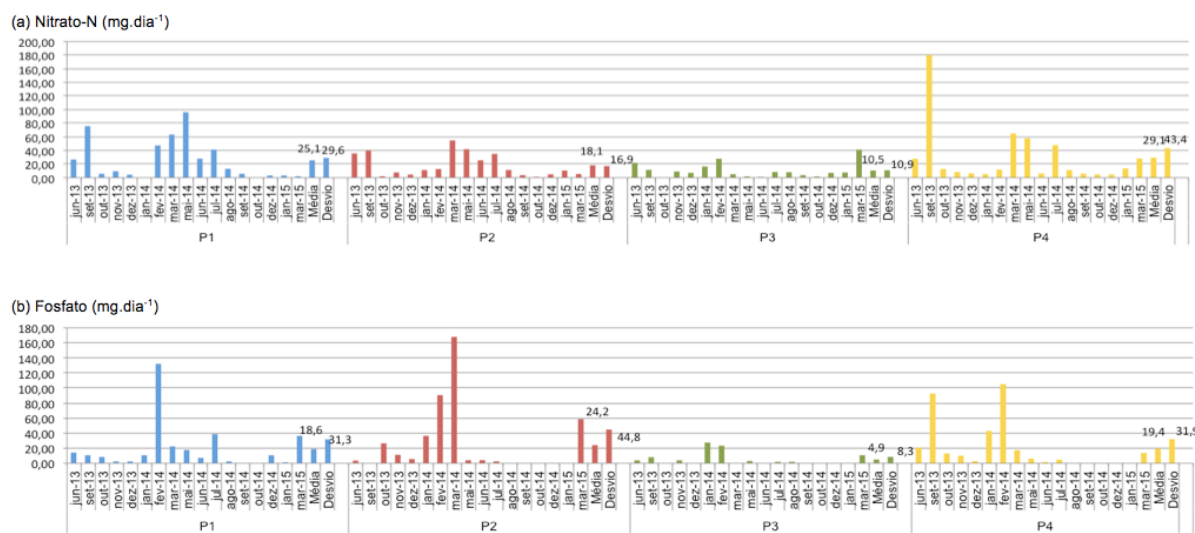


Figura MS-6: Concentração de ânions (a-NO₃-N⁻ e b-PO₄³⁻) nos pontos P1, P2, P3 e P4 em SESL II em São Luís-MA entre jun-2013 e mai-2015.

CAPÍTULO 7 - Artigo 4**ATMOSPHERIC AEROSOLS AND SPHERICAL PARTICLES CARBONACEOUS (SPC) - INDICATORS OF ANTHROPOGENIC EMISSIONS**

Darilena Monteiro Porfírio ^{1,2}, Gisele Tavares Marques ²,
Marcondes Lima da Costa ³.

1- Eletronorte Eletrobrás, Rod. Arthur Bernardes, 2172, Telégrafo,
660115-000, Belém, Pará, Brasil e-mail: darilena.porfirio@eletronorte.gov.br

2- PPGG-UFPA, Av. Augusto Corrêa n 1, 66075-110, e-mail:
gisageo15@yahoo.com.br

3- PPGG-UFPA, Av. Augusto Corrêa n 1, 66075-110, e-mail: mlc@ufpa.br

Submetido à 11^o Contribuições à Geologia da Amazônia em 10/08/2018.

KEYWORDS

Soot; black carbono; MEV; LIBS.

ABSTRACT

Most of Brazil lacks information about atmospherical deposition. Yearlong monitoring campaigns are seldom in the Amazonic region. To improve this understanding in Barcarena-PA and Sao Luis-MA, sampling methodologies, morphological analysis and the chemistry of atmospherical particulates are proposed. The directional dust deposit gauge (DDDG), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) were used in this study. Morphological analysis was performed in samples collected in two campaigns, each one in 4 sampling points and 4 directions (N, S, E, W) in both power stations at SEVC and SESLII. A total of 251 images and 124 spectra were analyzed at LAMIGA and LABMEV. Anthropogenic affluence was confirmed by the presence of spherical carbonaceous particles (SPC) and by chemical composition associated with unequivocal markers such as S, Ba, Cr and V.

1. INTRODUÇÃO

As partículas sólidas e líquidas dispersas na atmosfera se distribuem em diversos tamanhos, originando-se de fontes naturais (erupções vulcânicas, emissões de pólen ou bactérias, sais marinhos, queimadas e a ascensão do solo por ação do vento) ou antrópicas (atividades industriais, emissões veiculares de motores a combustão, processos de cominuição e extração de minérios), resultantes de processos físicos e/ou químicos (LENZI, E.; FAVERO; L.O.B., 2012).

O termo aerossol designa as suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás com dimensões inferiores a $100\mu\text{m}$, que incluem poeiras, fumos, cinzas, nevoeiros e “sprays” (ALVES, 2005). Os processos de emissão são resultantes de várias fontes, heterogêneas em composição química e propriedades físicas, o que torna muito difícil a sua previsão e entendimento, contudo pode ser representada resumidamente na Figura 1. As emissões naturais e antrópicas que resultam em poluentes primários e/ou secundários, produzidos por reação química e/ou fotoquímica na atmosfera, após um tempo de residência variável, podem precipitar por deposição úmida ou seca (ROSASCO *et al.* 2011).

O consumo de combustíveis fósseis para geração de vapor e eletricidade contribui com a poluição atmosférica e somada as emissões industriais aumenta ainda mais a complexidade deste tema. A queima de combustíveis (carvão mineral, vegetal e madeira) colabora com as emissões atmosféricas, que após o lançamento, sofrem diluição no ar, tornando muito difícil a identificação de procedência das espécies emitidas.



Figura 1: Composição do aerossol atmosférico.

Segundo Umbria (2004), a caracterização química e morfológica das partículas poluentes na atmosfera é de fundamental importância para entender e diferenciar as fontes emissoras. Para Rosasco *et al.* (2011) a caracterização da composição química e a concentração do tamanho, das fases (líquida ou sólida) e da morfologia (forma das partículas) são necessários para a caracterização dos aerossóis atmosféricos. As partículas minerais

naturais ou geogênicas geralmente são produzidas por fontes locais, apresentam aparência e morfologia distinta que a relaciona inequivocadamente à fonte. As partículas biogênicas são basicamente compostas por esporos, fungos, vírus, bactérias e microfósseis, representando uma pequena parcela das partículas atmosféricas. Também podem estar presentes nos aerossóis partículas marinhas formadas pelo “spray” marinho, composto por cloreto de sódio em maiores quantidades seguido de sulfatos dispersos em outros elementos como cálcio e silício. Já as partículas antrópicas resultantes de emissões, coalescência e cristalização artificial, formadas a partir da combustão e condensação de compostos orgânicos e metálicos, apresentam forma esférica e composição química mais complexa e variável associada ao processo produtivo que as originam.

Para Abreu (2008), “Spheroidal Carbonaceous Particles”-SPC’s e as partículas inorgânicas são coletivamente conhecidas como “fly ash”, que é o termo usado para descrever a matéria particulada emitida junto com os gases gerados em processos de combustão. Para Umbria (2004), as SPC’s possuem superfícies com múltiplas cavidades, de aparência “cavernosa” típica, embora as cavidades variem em quantidade e tamanho, formadas pela expulsão de líquido ou gás do interior da partícula devido ao aumento de pressão interna e diminuição da pressão externa de motores à combustão.

Rose (2015), tem utilizado as cinzas volantes em estudos de registros históricos das atividades humanas. Estas partículas consistem em dois tipos básicos: as SCP’s que resultam da combustão incompleta das partículas de carvão pulverizado ou gotículas de óleo que são componente constante do negro de fumo (fuligem ou “black carbon”), compostas basicamente de carbono elementar; e as “inorganic ash spheres” – IAS’s que são compostas de substâncias inorgânicas não inflamáveis presentes no combustível ou de origem metalúrgica. Essas partículas dispersas no ar se preservam em uma variedade de meios de acumulação, incluindo superfícies, sedimentos marinhos, água doce, turfa e no gelo (ABREU, 2008).

As SCP’s possuem morfologias distintas indicadoras de origem exclusivamente antropogênica, então podem ser consideradas marcadores inequívocos de emissão por fontes de combustão. Foram utilizadas por Xue e Lu (2008) identificando “ferosferas” em plantas de geração termoeletrica na China e por Bai, Li e Li (2008) que estudaram o comportamento das cinzas obtidas em diferentes temperaturas, seu tempo de residência e sua morfologia em diferentes processos de queima.

Para Alves *et al.* (2015) a caracterização química e morfológica dos materiais particulados são ferramentas necessárias ao entendimento do comportamento desses

poluentes na atmosfera, para que se possa traçar estratégias de prevenção e controle da poluição atmosférica e manter a qualidade de vida da população nos centros urbanos.

Neste trabalho pretende-se mostrar as principais características das partículas presentes nos aerossóis atmosféricos e em especial as SCP's encontradas nos coletores de depósito direcional de poeiras (Directional Dust Deposit Gauge - DDDG), instalados em polos industriais em Barcarena-PA e em São Luís-MA, de acordo com a Norma ABNT/ IEC 60815-1. Tem por objetivo caracterizar a microestrutura de SCP's de cinzas volantes e outras partículas, uma vez que sua composição química que pode ser útil na identificação das fontes de emissão e na interpretação dos processos ambientais locais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE COLETA:

O município de Barcarena situado a 34km por via fluvial e 112km por via terrestre da capital Belém-PA (ver Figura 1), é um polo industrial e logístico de 1311 km² de área e 121.190 habitantes (IBGE, 2017). Possui 36% de área urbana, 64% de extensão rural e conta com diversas empresas e indústrias instaladas: Norsk Hydro (adquirente da ALBRÁS e ALUNORTE), Imerys e Capim Caulim que atuam na transformação mineral. A Companhia de Alumina do Pará (CAP), Oxbow Brasil Energia (antiga TECOP), Porto Buritirama, distribuidoras de fertilizantes TIMAC, Yara e Tocantins que possuem pátios de estocagem e armazenamento de produto, Usipar e Alubar que possuem fábricas de cabos e de ferro-gusa respectivamente (PRATBEL, 2018).

São Luís é a capital insular do Maranhão, responsável por metade do PIB do estado, com área 834,827km² e 1.091.868 habitantes, conta com um distrito industrial que possui logística e infraestrutura rodoviária (BR-135), ferroviária (Ferrovia Carajás), portuária (Porto do Itaqui) e aeroportuária (Aeroporto Cunha Machado). Abrigando empresas como ALUMAR, Vale, Equatorial Bebidas (AMBEV), Refrinor, Votorantin Cimentos, SOLAR e outras de acordo com a FIEMA (2016).

As subestações de alta tensão da Eletronorte Eletrobrás de Vila do Conde (SEVC) e de São Luis II (SESLII) estão situadas nas cidades de Barcarena-PA e São Luís-MA, respectivamente, onde foram instalados 4 coletores DDDG conforme mostra a Figura 2.

2.2 COLETOR E MÉTODO DE AMOSTRAGEM:

O método coletor direcional de depósito de poeiras - CDDP compreende quatro tubos de PVC verticais com fendas frontais para coleta de partículas. Os tubos são colocados ao longo das quatro direções geográficas, norte, sul, leste e oeste, conforme a Figura 3. Os recipientes foram removidos em intervalos mensais, seus depósitos particulados não solúveis foram retidos em papel de filtro de sílica microporosa (Macherey-Nagel 55 g m^{-2} $0,7\ \mu\text{m}$) previamente seco e pesado. Estes filtros permitem a caracterização química das partículas e de suas prováveis fontes pela análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada e análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e a análise química por LIBS.

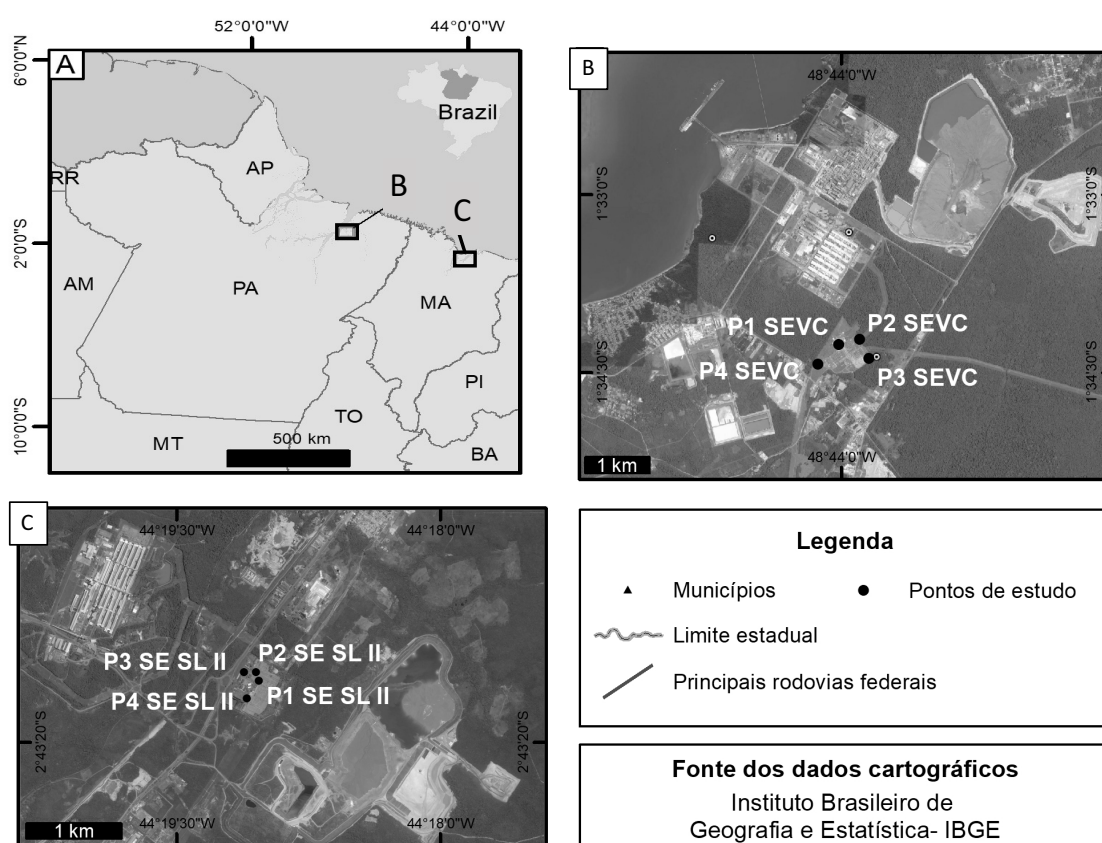


Figura 2: Pontos de coleta na SEVC em Barcarena-PA e SE SL II em São Luis-MA.

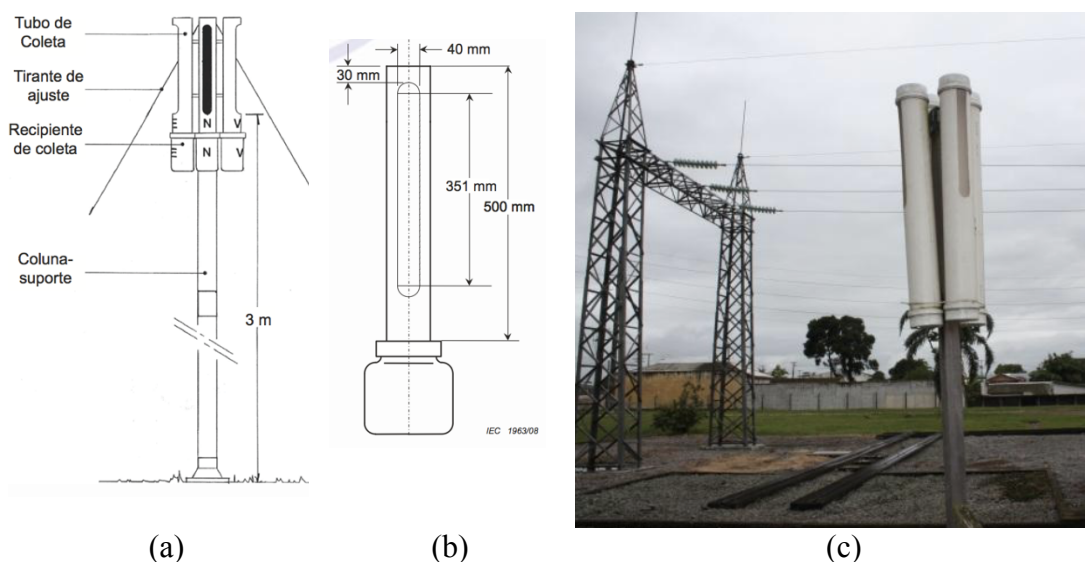


Figura 3: Tubos coletor de depósito direcional de poeira

2.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DAS PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS:

MEV E CONDIÇÕES DE ANÁLISE

As partículas foram selecionadas aleatoriamente nos filtros de sílica microporosa, secos em estufa a 90°C por 5h, montados em “stubs” de alumínio com fita de carbono. Para imageamento e análise no Laboratório de Microanálises foi necessária a metalização prévia das amostras com ouro (metalizador Emitech- K550X0).

Foram utilizados o microscópio LEO-1430 (ZEISS) com detector de energia dispersiva IXRF, modelo Sirius-SD acoplado, no Laboratório de Microanálises e o microscópio eletrônico modelo TM3000-Swift ED300 da Hitachi, com EDS acoplado, no LAMIGA. Ambos laboratórios vinculados ao PPGG-UFPA.

Foram escolhidos os filtros de 4 pontos e 4 direções (N, S, L, O) para as 2a e 20a coletas realizadas nas SEVC e SESLII. Foram realizadas 2 seções no Laboratório de Microanálises fez-se 158 imagens e 42 espectros. Nas 7 seções no LAMIGA fez-se 63 imagens em diferentes aumentos, acompanhados de 82 espectros EDS.

As partículas foram classificadas por semelhança morfológica com aquelas identificadas em trabalhos anteriores, tomando-se como referências o Atlas de aerossóis troposféricos publicados por Micic *et al.* (2003) e os trabalhos de Umbria *et al.* (2004); Alves *et al.* (2015) e Iordanidis *et al.* (2008). Assim, de acordo com a classificação de Santiago *et al.* (2015), conforme sua morfologia, as partículas foram relacionadas em grupos de partículas aglomeradas, placóides, biogênicas, múltiplas e esféricas.

LIBS E QUANTIFICAÇÃO ELEMENTAR

O equipamento utilizado foi o LIBS (J200 Tandem, Instruments Applied Spectra, Inc.) com fonte de Laser Quantel (Nd:YAG), controle de energia de 100 mJ a 1064 nm até 4 mJ a 213 nm, pulsos a partir de 6 ns e taxa de repetição até 20 Hz. O diâmetro do feixe de laser entre 30 a 150 μm . Com registro das imagens (aumento de 5x e 60x) e resolução espacial XYZ (0,25;0,25;1 μm). O laser é acoplado ao espectrômetro Czerny-Turner de faixa espectral de 200 e 900 nm (com 2400 linhas por mm no UV) e (1200 linhas por mm no VIS-NIR) e detector (ICCD) de alta performance. Para a quantificação foram preparadas pastilhas de nove diferentes MRC (ver Tabela 1), com 3g do material previamente homogeneizado com 0,9g de aglomerante (pasta de parafina), em prensa, hidráulica de 25 ton.cm⁻² (SPEX) em molde de 33mm de diâmetro durante 2 minutos. Desta forma foram quantificados Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Pb em concentrações entre 0,67% e 0,2 ppm dos diferentes elementos em 968 filtros analisados.

Tabela 1: Valores certificados de Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na e Pb para os MRC utilizados para quantificação (mg Kg^{-1}).

Conc (mg/g)	NIST 8704	NIST 1515	BCR-176R	Hiss 1	NCS DC	ERM CZ-120	Agro E2002a	Agro E2001a	NIST 2586
Al	61000	286	—	7300	—	34100	2840,43	—	66520
Ba	413	49	4650	—	17	562,2			413
Ca	26410	15260	—	11400	2900	63043	360000	187800	22180
Cr	121,9	—	810	30	0,37	201	288,78	—	301
Cu	—	5,64	1050	2,29	10,6	462	36,25	803,8	81
Fe	39700	—	13100	2460	54	38144	1708,6	2725	51610
K	20010	16100	—	3320	20	10998	567,87	35600	9760
Mg	12000	2710	—	750	360	13200	2695,87	10800	17070
Mn	544	54	730	66,1	6,3	611	16,29	1567	1000
Na	—	24,4	34800	3730	152	14211	5350,2	80000	4680
Pb	150	0,47	5000	3,13	8,8	113	172,41	18,5	432

3. RESULTADOS:

As partículas esféricas carbonáceas foram identificadas de forma frequente em ambas as subestações SEVC e SESL II. Na figura 4 verifica-se a micrografia de partícula com feição esférica porosa típica à SPC's, com diâmetro de aproximadamente 50 μm , em visão geral (4-a) e em detalhe (4-b) encontrada na SEVC no ponto P20. Pôde-se distinguir nitidamente sua composição mais complexa além dos resíduos de combustão (Al, Na, Si, S, V e Fe).



Figura 4: Morfologia usual e composição química das SCP's observada na 20ª coleta no ponto P2O na SEVC.

Nas figuras 5 (a) e 5 (b) e 6 tem-se as SPC's de feição lisa com diâmetros até 15 μm , de aspecto próprio das “fly ash” em torno de partículas terrígenas aglomeradas. Contudo nota-se a composição básica fuligem ou negro de fumo, com e sem enxofre em sua composição respectivamente.

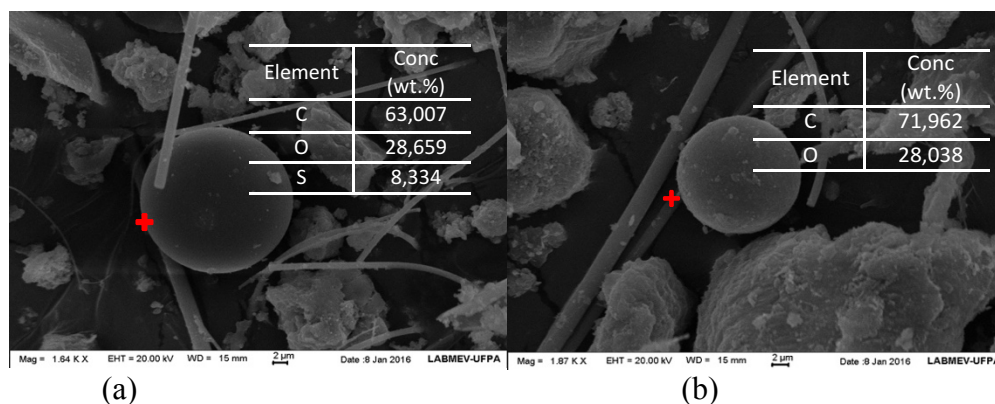
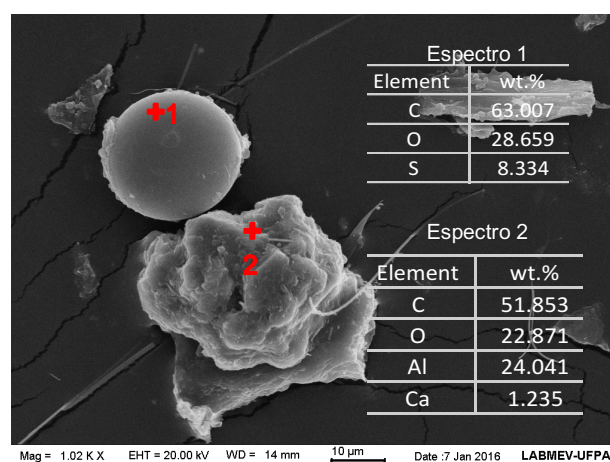


Figura 5: Morfologia e composição química de duas SCP's encontradas na 20ª coleta ponto P1N na SEVC.



1- Esférica 2- Aglomerada

Figura 7: Morfologia e composição química das partículas observadas na 20ª coleta no ponto P2S na SEVC.

Na figura 7 as SPC's de aparência porosa, com diâmetro de 40 μm aproximadamente, em meio a partículas biogênicas alongadas, composta de carbono e enxofre, frequentes e típicas da combustão incompleta de combustíveis fósseis Alves *et al.* (2015)

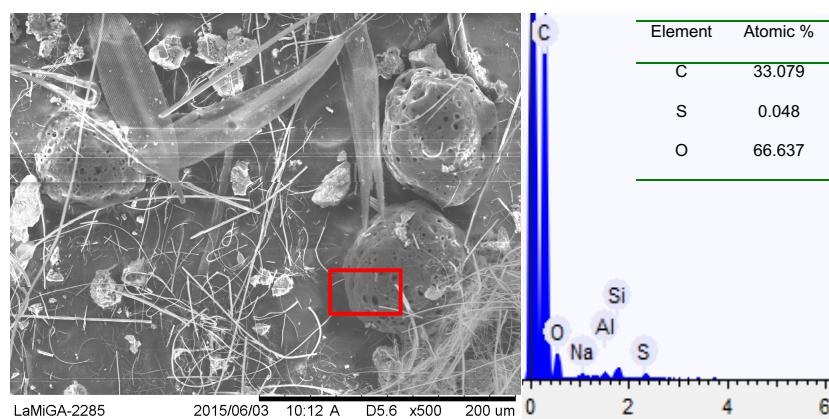
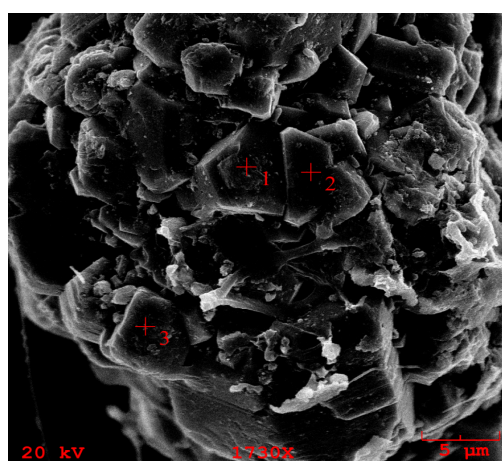


Figura 7: Morfologia e composição química das SPC's observadas na 2ª coleta no ponto P1N na SEVC.

Nota-se, na figura 8, a presença de partículas minerais de formas lamelares irregulares, com provável origem terrígena composta por óxido de alumínio, provavelmente de gibbsita.



Espectro 1	
Element	wt.%
O	49.526
Al	50.474

Espectro 2	
Element	wt.%
O	52.597
Al	47.403

Espectro 3	
Element	wt.%
O	63.063
Al	36.937

Figura 8: Morfologia e composição química de agregado de partículas lamelares observadas na 20ª coleta no ponto P3N na SEVC.

Nas figuras 9 e 10 vê-se partículas aglomeradas de origem terrígenas compostas por alumino-silicatos

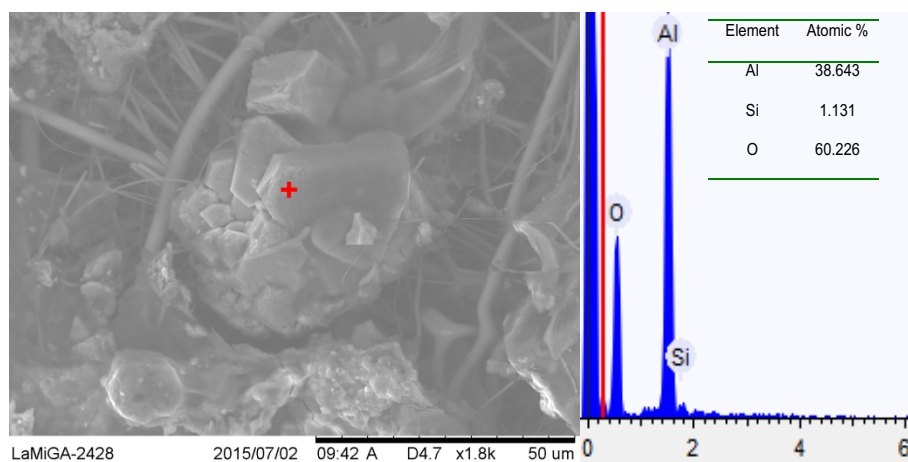


Figura 9: Morfologia e composição química de partículas minerais encontradas na 2ª coleta do ponto P4S na SEVC.

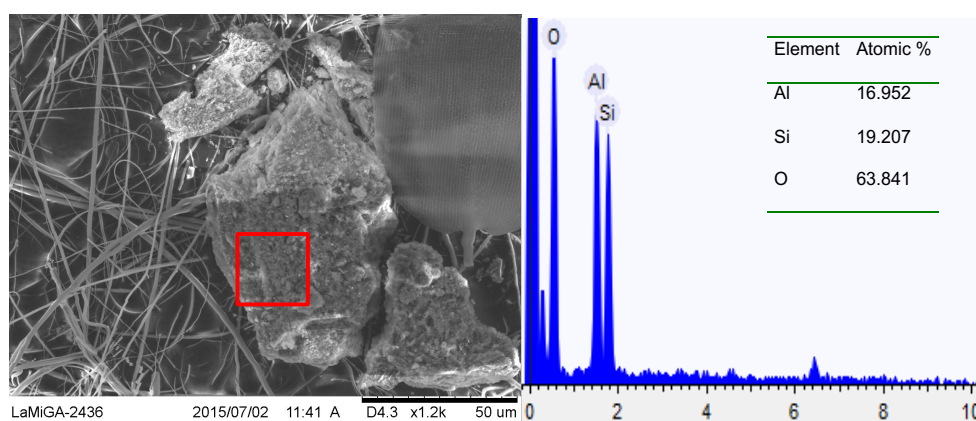


Figura 10: Morfologia e composição química das partículas observadas na 2ª coleta ponto P4L na SEVC.

Na figura 11 foram organizadas as micrografias com diferentes aumentos (173x a 3240x) de partículas biogênicas (a) , (b) tubulares, de sementes (c) e diatomáceas (d) e pólenes (e) e (f) classificadas de acordo com Micic *et al.* (2003).

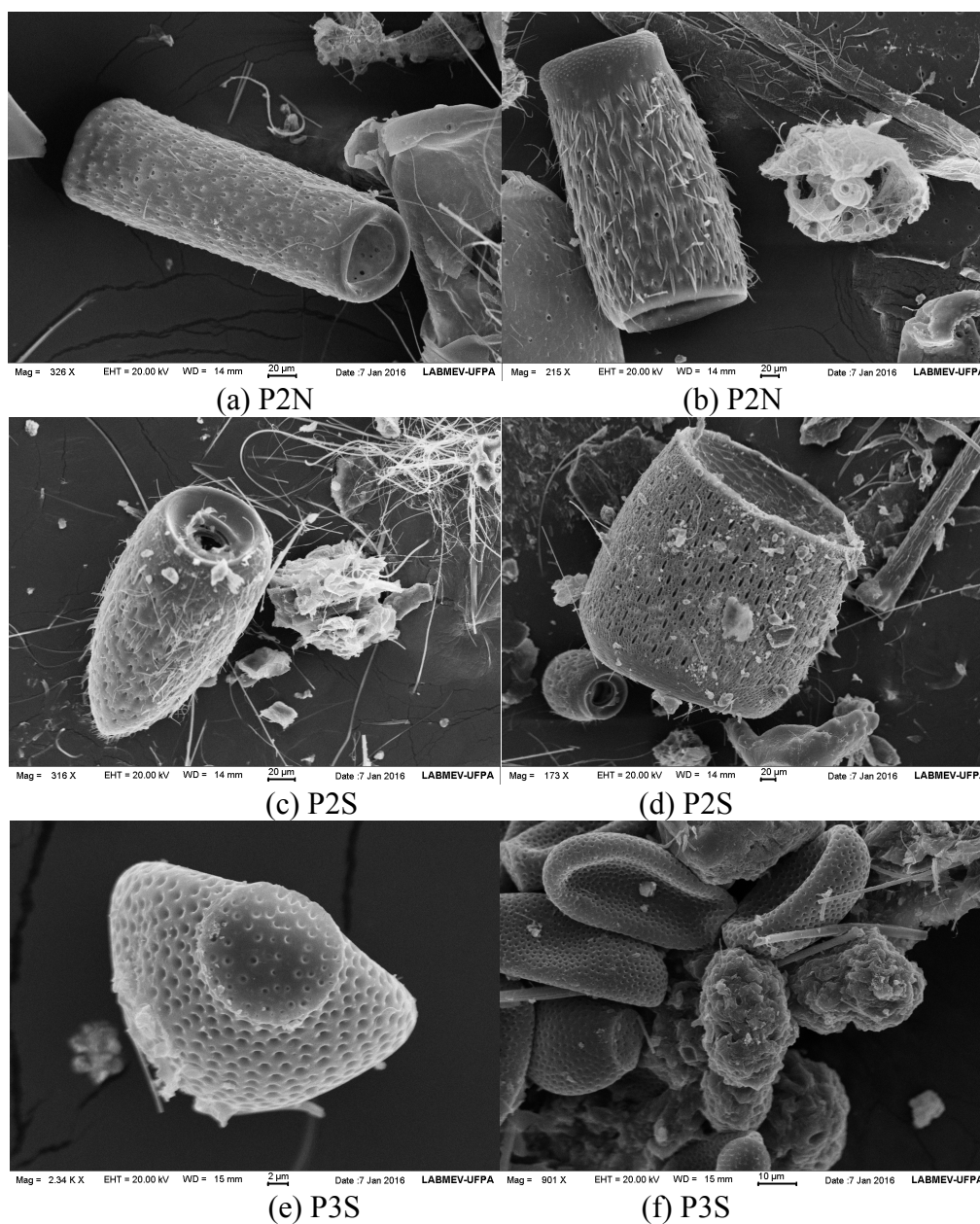


Figura 11: Morfologia diversa das partículas biogênicas observadas em diferentes pontos e direções da 20^a SEVC.

Na figura 12 pode-se verificar a frequência de ocorrência dos tipos de partículas mais comuns: esféricas, biogênicas, múltiplas, aglomerados e placas. Também na figura 12 vê-se a frequência de ocorrência dos elementos identificados nos espectros de EDS para os filtros analisados da SEVC e SESLII. Sendo as de maior número as partículas de aglomerados e placas, com composição terrígena (Al e Si naturalmente predominantes). Lembrando que esses elementos mantiveram esta razão de ocorrência para as variedades morfológicas observadas, com exceção das partículas esféricas e biogênicas.

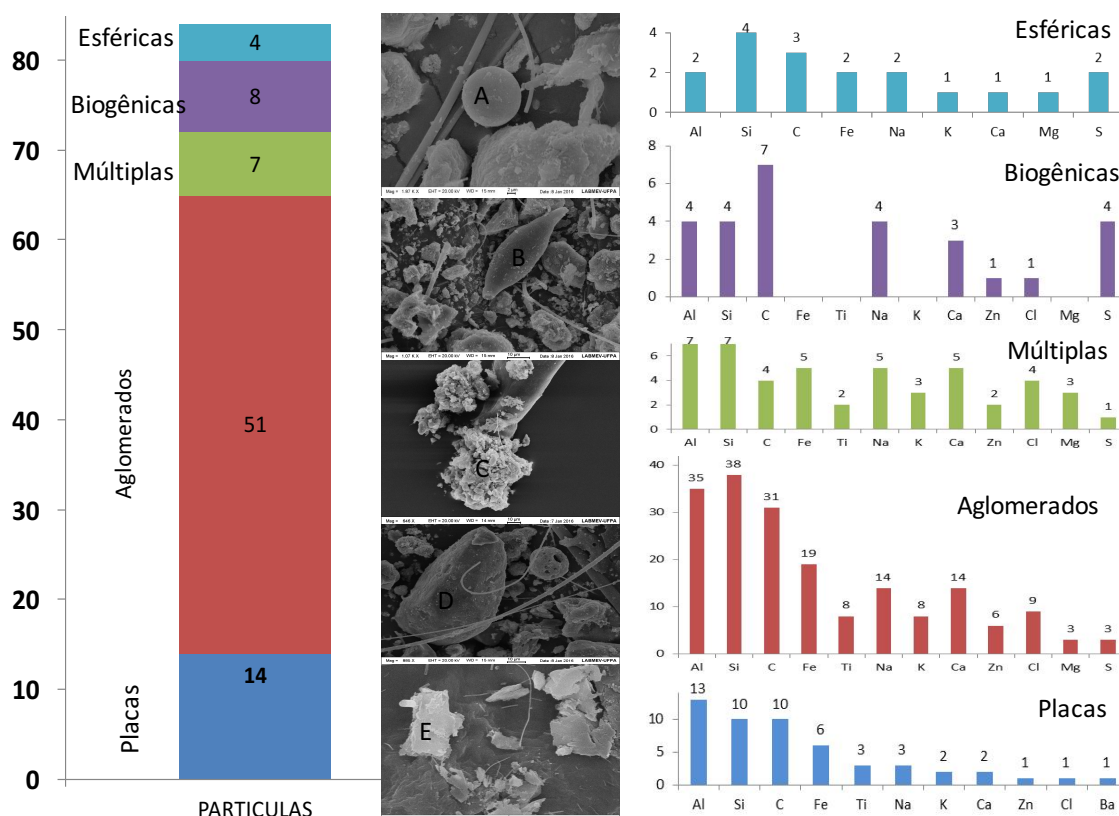


Figura 12: Estatística da frequência de partículas observadas por MEV no LAMIGA e no LABMEV no conjunto de pontos da 2ª coleta nas SEVC e SESL II.

Na Figura 13, tem-se a comparação das concentrações elementares médias, determinadas por LIBS, nos filtros de MPA das SEVC e SESL. Na Figura 14, onde vê-se a comparação dos fatores de enriquecimento crustais (FEC), calculados para elementos determinados em ambas localidades de acordo com Wedepohl (1995).

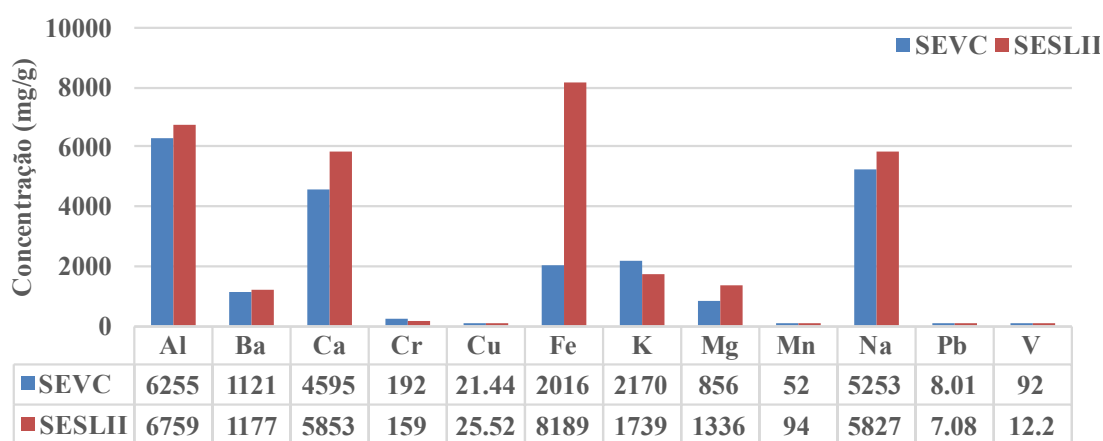


Figura 13: Concentração elementar determinado em MP atmosféricos das SEVC e SESLII.

Notadamente o ferro, alumínio, cálcio, magnésio e sódio demonstram maior concentração na SESLII em comparação à SEVC. E o crômio, o potássio e o vanádio apresentaram maiores concentrações na SEVC que na SESLII.

Quanto aos FEC, os elementos bário, cromo, cobre e vanádio apresentaram valores entre 0,9 e 2,0 indicando valores que variam da média crustal a valores ligeiramente superiores.

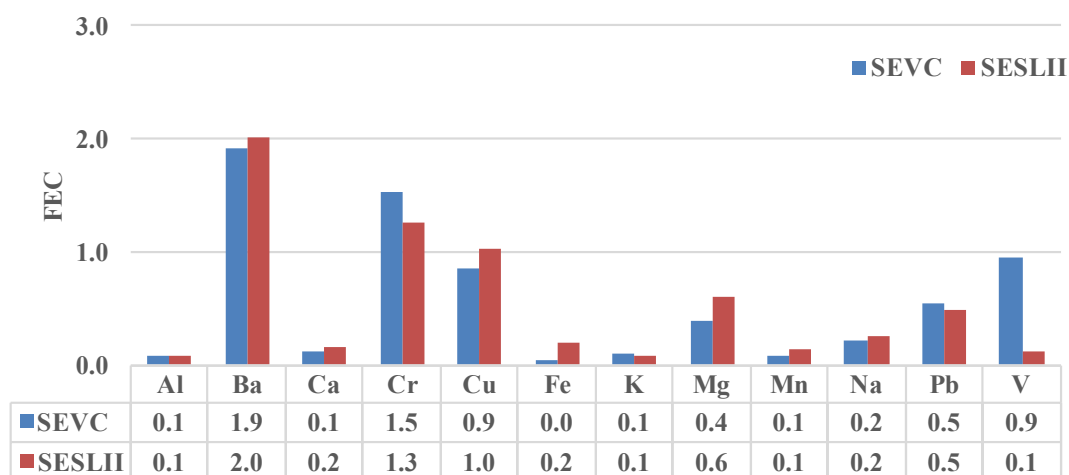


Figura 14: FEC determinados em MP atmosféricos das SEVC e SESLII.

4. DISCUSSÃO

As micrografias revelaram a presença de fuligem, emitida por veículos e/ou motores a combustão de fontes fixas e poeiras de ressuspensão de solo. Também houveram evidências de partículas minerais de origem terrígena, dada pela presença de gibbsita, principal constituinte da bauxita, originada na cadeia produtiva do alumínio e a da caulinita constituinte do caulim, ambos produtos associados aos polos industriais de Barcarena e São Luís. Houve uma pequena parcela de partículas de constituintes metálicos (Ba, Cu, Cr Fe, Mn e V) que podem estar relacionados às emissões industriais (OZCAN, 2007) ou a emissões veiculares, tais como S e V, que são marcadores de combustão, sejam eles em processos industriais ou fontes veiculares (TOKGÖZ, 2013).

As SPC's, embora não prejudiquem diretamente o ambiente, foram associadas a elementos como enxofre e metais traços (Ba, Cr, Cu e V) passíveis de sofrer efeitos de bioacumulação. O Ba é empregado na forma de sais adicionados em pastilhas de freio (SANTIAGO, 2015) e o aumento de sua concentração em partículas no ar pode ser influenciado pelo desgaste desses dispositivos no trânsito de veículos.

A SESLII está localizada ao largo da rodovia BR-135 e da ferrovia que em 2010 transportou 26.798 milhões de toneladas de carga em geral e 25.403 milhões de toneladas de minério de ferro de Carajás-PA ao porto de Itaqui-MA (EMAP, 2012). Assim a concentração 4 vezes maior de Fe e Mn observada na SESLII em comparação com a SEVC, pode estar relacionada a aerodispersão dos finos dessa movimentação de carga mineral.

O sódio, o cálcio e o magnésio na SESL II mostraram concentrações ligeiramente maiores que em SEVC, e esses valores podem estar associados à influência marinha dos aerossóis em São Luís-MA.

O Cr e o V, processos siderúrgicos de produção de alumínio metálico ou ferro gusa, estão presentes na região do polo industrial de Barcarena.

Em trabalhos anteriores, Porfírio *et al.* (2018) verificaram que a deposição de enxofre na água de chuva em Barcarena em 2012 é bastante elevada ($795-900 \text{ mg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$). E quando comparada a ambientes costeiros e naturais esse valor é cerca de 5 a 8 vezes menor ($100-200 \text{ mg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) Vet *et al.* (2014). Em trabalho subsequente, Porfírio *et al.* (2018) indicou fontes antrópicas de F^- e SO_4^{2-} na fração solúvel do material particulado das SEVC e SESLII. Então, no presente trabalho, o enxofre pôde ser relacionado a queima de combustíveis fósseis nas SEVC e SESLII por associação da morfologia e da composição química, vistas nas micrografias 4, 5 e 6 que possibilitaram a identificação da origem antrópica dessas partículas contendo enxofre, com a distinção de fontes biogênicas e marinhas.

5. CONCLUSÃO

Foram identificadas por microscopia partículas de fuligem, de emissões de motores à combustão, poeiras de ressuspensão de solo, partículas minerais, gibbsita, caulinita nos particulados atmosféricos. As análises por EDS e por LIBS evidenciaram a presença de metais associados a emissões antrópicas (Ba, Cr, Cu Fe, Mn, S e V). A associação dessas técnicas, MEV-EDS e LIBS, podem se apresentar como ferramentas para o monitoramento e para a melhor compreensão do comportamento dos particulados e aerossóis atmosféricos. Evitando que a contaminação do ar atinja valores capazes de comprometer a qualidade de vida da população.

AGRADECIMENTOS

Aos colaboradores do Centro de tecnologia da Eletronorte Eletrobrás.

Aos colegas do PPGG-UFGA, LABMEV, LAMIGA e MUGEO.

Ao P&D ANEEL Projeto: Desenvolvimento de Tecnologia para avaliação de desempenho de isoladores de alta tensão em áreas de alta agressividade ambiental (contrato 4500078262) pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

À EMBRAPA pelo fornecimento gratuito de 3 MRC.

À FINEP pela modernização da infra- estrutura de pesquisa do IG-UFGA.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de produtividade em pesquisa e taxa de bancada (Processo no. 305015/2016-8) ao segundo autor

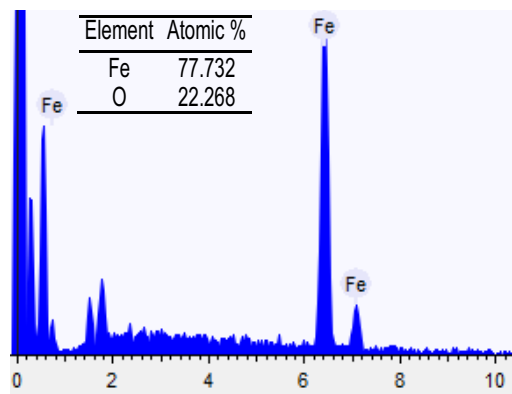
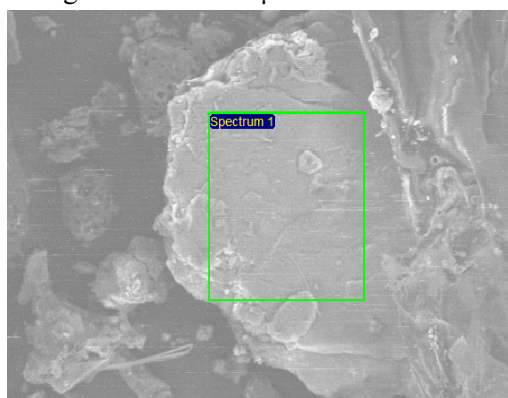
REFERÊNCIAS

- ABREU, M. A. de (2008). Partículas esféricas carbonosas em testemunhos de sedimentos no estuário de Santos e São Vicente, SP. *Monografia, Oceanografia, Ciências da Terra*, Universidade Federal do Paraná. p. 49.
- ALVES, D. D. SCHUCK, S. MONTANARI, D. E SIQUEIRA, M. A. (2015) Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura. *Geochim. Bras.*, vol. 29, no. 2, pp. 45–57.
- BAI, J. LI, W. LI, B. (2008). Characterization of low-temperature coal ash behaviors at high temperatures under reducing atmosphere. *Fuel*, 87(4–5), 583–591. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.010>.
- EMAP-Empresa Maranhense de Administração Portuária 2012. Plano de Desenvolvimento e Zoneamento do Porto do Itaqui. São Luis-MA 208.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2017) Portal. <https://ww2.ibge.gov.br/home>. Acesso em 12-07-2018.
- IEC / ABNT TS 60815-1 (2015) Seleção e dimensionamento de isoladores para alta-tensão para uso sob condições de poluição Parte 1: Definições, informações e princípios gerais Norma Técnica. Rio de Janeiro-RJ.
- IODANIS, A. BUCKMAN, J. TRIANTAFYLLOU, A. G. E ASVESTA, A. (2008) ESEM-EDX characterisation of airborne particles from an industrialised area of northern Greece. *Environ. Geochem. Health*, vol. 30, no. 5, pp. 391–405.
- FIEMA - Federação das Indústrias do Estado do Maranhão (2016) Oportunidades de Negócios no Maranhão. p. 27.
- LENZI, E. E. FAVEIRO, L. O. B. (2009) Introdução à química da atmosfera: Ciência, vida e sobrevivência. Rio de Janeiro, LTC.

- MICIC, M. LEBLANC, R. M. MARKOVIC, D. STAMATOVIC, A. VUKELIC, N. POLIC P. (2003) Atlas of the tropospheric aerosols from belgrade troposphere. vol. 12, no. 9, pp. 1015–1024.
- OZCAN, H. K. DEMIR, G. NEMLIOGLU, S. SEZGIN, N. E BAYAT, C. (2007) Heavy Metal Concentrations of Atmospheric Ambient Deposition Dust in Istanbul-Bosphorus Bridge Tollhouses. *J. Residuals Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 55–59.
- PRATBEL (2018). Vila do Conde e Adjacências Serviço de Praticagem LTDA. Porto de Vila do Conde. www.pratbel.com.br. Acesso: 08 ago. 2018.
- ROSE, N. L. (2015). Spheroidal carbonaceous fly ash particles provide a globally synchronous stratigraphic marker for the anthropocene. *Environmental Science and Technology*, 49(7), 4155–4162. <http://doi.org/10.1021/acs.est.5b00543>.
- ROSASCO, F.V. MARIANI, R. L. MARTINS, M. P. P. E PEREIRA, Ê. B. (2015) Caracterização morfológica de partículas na atmosfera de São José dos Campos-SP utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). *Geochim. Bras.*, vol. 25, no. 1, pp. 25–33.
- SANTIAGO, A. PRADO, R. J. FILHO, P. M. E ALONSO, R. V. (2015) Caracterização do material particulado suspenso no ar de Cuiabá-MT no período de queimadas. *Rev. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 273–283.
- TOKGÖZ, D.D.G. (2013) Temporal variation in aerosol composition at northwestern Turkey. Doctor of Philosophy in Environmental Engineering Department, Middle East Technical University. pp177.
- UMBRIA, A. GALÁN, M. MUÑOZ, M. J. E MARTÍN, R. (2004) Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar. *Atmósfera*, pp. 191–206.
- VET, R. ARTZ, R. S. CAROU, S. SHAW, M. CHUL-UM, R. AAS, W. et al 2014. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen sea salt, base cation, organic acids, acidity and pH and phosphorous. *Atmospheric Environment*, pp. 3-100.
- XUE, Q. LU, S. (2008). Microstructure of ferrospheres in fly ashes: SEM, EDX and ESEM analysis. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 9(11), 1595–1600. <http://doi.org/10.1631/jzus.A0820051>.
- WEDEPOHL, K. H. (1995) The composition of the continental crust. vol. 59, no. 7, pp. 1217–1232.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A presença de hematita (Fe_2O_3) na 2ª coleta em SESL II, nos pontos P4S e P2L, indica a presença no particulado fino de minério de ferro, o que corrobora com a hipótese de que durante o transporte haja ressuspensão de material e explica a diferença significativa das concentrações de ferro na análise química das SEVC e a SESL II.

Image Width: 164.5 μm 

DOCUMENTO COMPROBATÓRIO



Darilena Porfírio <darilenap@gmail.com>

14o CGA SBG Nucleo Norte Submissão de Manuscrito

2 mensagens

Darilena Porfírio <darilenap@gmail.com>

10 de agosto de 2018 20:08

Para: 11cgeoamazonia@gmail.com, nucleo-no@sbgeo.org.br, Marcondes Lima da Costa <marcondeslc@gmail.com>, cesar.chaves@cprm.gov.br, sheila.teixeira@cprm.gov.br, gisageo15@yahoo.com.br

Caríssimos Senhores e Senhoras,

Boa noite.

Envio conforme solicitação pela participação nos eventos 14o e 15o SGA o manuscrito intitulado "Material particulado atmosféricos e partículas esféricas carbonáceas (PEC) - Indicadores de emissões antrópicas."

Agradeço a oportunidade e fico a disposição para informações,

Att,

Darilena Monteiro Porfírio

[Aerossóis Atmosféricos rev 4 10-08-2018.docx](#)

11cga nucleonorte <11cgeoamazonia@gmail.com>

13 de agosto de 2018 08:59

Para: Darilena Porfírio <darilenap@gmail.com>

Prezada,

confirmamos o recebimento do artigo para submissão no "11º Contribuições à Geologia da Amazônia".

Atenciosamente,

a Organização do 11CGA.

CAPÍTULO 8 - Artigo 05:**ANÁLISE DIRETA DE PARTICULADOS ATMOSFÉRICOS POR LIBS
UTILIZANDO MRC COMO PADRÕES DE CALIBRAÇÃO**

^{1,2} Porfírio, D.; ² da Costa, M.L.; ³ Nascimento, R.K.S.

Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica - PPGG-UFPA.

Centrais Elétricas do Norte do Brasil S.A. – Eletronorte.

Instituto de Ciências Exatas e Naturais - ICEN- UFPA

Elaborado.**Palavras-chave:**

LIBS, MPA, determinação direta de sólidos, curvas analíticas MRC.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a técnica de espectrometria de emissão por plasma induzido por Laser (LIBS) abrange diversas áreas de investigação desde o meio ambiente, geologia, arqueologia, biomedicina, industrial, qualidade e adulteração de alimentos, agricultura até o limite mais extremo da exploração espacial¹. No caso ótimo, a análise deve desenvolver-se com amostra “*in natura*” ou com a menor manuseio ou tratamento possível. Contudo, há a necessidade do uso de materiais de referência certificados (MRC) para elaboração de uma matriz de calibração compatível e de mesma natureza da amostra a ser analisada². São bastante discutidas as vantagens da análise direta de sólidos, tais como: menor consumo de reagentes ou até da dispensa destes e consequente redução da geração de resíduos; menor suscetibilidade de contaminações e perdas; necessidade de menores quantidades de amostras, maior detectabilidade e frequência analítica³. Entretanto, há também dificuldades que devem ser levadas em consideração, como as diferentes estratégias de calibração, o manuseio e a diluição das amostras, a avaliação de brancos analíticos e a existência de interferências espectrais e de matriz. Neste trabalho demonstra-se a estratégia utilizada para garantir uma calibração analítica confiável a partir de diferentes materiais de referência certificados (MRC) de diferentes matrizes de interesse geológico³ e os cuidados para garantir boa exatidão, recuperação e confiabilidade.

Foram avaliados os seguintes parâmetros instrumentais buscando a otimização das condições analíticas para o LIBS:

- I. A preparação das pastilhas, onde utilizou-se dois tipos de prensa (manual e hidráulica) para avaliar influência das diferentes preparações na sensibilidade dos espectros obtidos.
- II. Condições de obtenção dos espectros, uma vez que estão disponíveis diversas faixas analíticas em duas condições de resolução de espectrometro (1200 e 2400 linhas/mm).
- III. Tempo de atraso (Gate Delay), que é o tempo decorrido entre a incidência do Laser na amostra para formar o plasma e o início da integração do sinal de emissão. Como o Laser é uma fonte pulsada, o espectro resultante se altera rapidamente com o passar do tempo. Se a aquisição do sinal é feita durante todo o tempo de emissão do plasma, há interferência do *continuum*, que é a “luz branca” emitida pelo plasma, que não representa uma informação espectral coerente, e essa emissão deve ser evitada, buscando melhorar a razão sinal/ruído da análise (HARMON R.S. et al. 2009).
- IV. A potência do Laser ou porcentagem de potência, que está relacionada a energia do Laser, onde espera-se que maiores valores de energia se relacione com a formação de plasmas com maiores temperaturas, ou que favoreçam o grau de dissociação e de excitação das espécies atômicas e iônicas, e por consequência a sensibilidade analítica (SANTOS JUNIOR et al. 2006).
- V. Diâmetro do feixe de Laser está relacionada com a irradiância ($J\text{ mm}^{-2}$), buscando a melhor razão de sinal/ruído analítico (HARMON R.S. et al. 2009)
- VI. A estratégia de aquisição do sinal analítico (pulsos ou rastros de Laser) no modelo de aquisição de sinal do Laser pode-se fixar o feixe em um ponto ou movimentar o feixe em uma trajetória pré-definida em uma taxa de repetição constante e pré-definida.

A validação cruzada foi realizada por acoplamento do LIBS com o ICP-MS.

2. METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS PRENSADAS

Para a otimização dos parâmetros do LIBS foram preparadas pastilhas de nove diferentes MRC (ver tabela 1), com 3g do material previamente homogeneizado com 0,9 g de aglomerante (pasta de parafina), em dois modelos de prensa, a primeira prensa é manual de 10 ton cm^{-2} (SPECAC) com molde de 14mm por 5 minutos e a segunda prensa hidráulica de 25 ton cm^{-2} (SPEX) em molde de 33mm de diâmetro durante 2 minutos.

2.2 LIBS

O equipamento utilizado foi o LIBS (J200 Tandem, Instruments Applied Spectra, Inc.) com fonte de Laser Quantel (Nd:YAG), controle de energia de 100 mJ a 1064 nm até 4 mJ a 213 nm, pulsos a partir de 6 ns e taxa de repetição até 20 Hz. O diâmetro do feixe de Laser varia de 30 a 150 μm . Há opção registro das imagens (aumento de 5 e 60x) e resolução espacial XYZ (0,25; 0,25; 1 μm). O Laser é acoplado ao espectrômetro Czerny-Turner com faixa espectral entre 200 e 900 nm (2400 linhas por mm no UV) e (1200 linhas por mm no VIS-NIR) e detector (Intensified-charge-coupled device ICCD) de alta performance.

2.3 ICP-MS

O equipamento ICP-MS modelo CAP-Qc (Thermo Scientific) com fonte de radio frequência (RF) 27MHz e potência de operação (1500W) com quadrupolo para detecção de massas entre 4 e 290 u.m.a. e detector de foto-dinôdo utilizou modo padrão (sem uso câmara de colisão e reação) sistema de introdução líquida câmara de nebulização concêntrica resfriada por *peltier* a 3°C e nebulizador *miramist* PFA, 400 $\mu\text{L min}^{-1}$, fluxo do gás argônio refrigerante, auxiliar e do nebulizador de 14; 0,8 e 1 L min^{-1} respectivamente e pode ser acoplado ao sistema de introdução de amostra sólida por ablação à Laser do LIBS

2.4 MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Os diferentes materiais de referência certificados adotados no desenvolvimento deste trabalho foram de matrizes inorgânicas (solo, sedimento, poeira e rocha) e biológicas (cabelo e folhas) de diferentes procedências e fornecedores conforme detalhado na Tabela I.

Na Tabela II, tem-se os diferentes valores de concentração dos MRC, para os elementos de interesse analisados (Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, K, Na, Cu e Ti).

De toda maneira, os parâmetros avaliados serviram para definir condições de medição mais estável, sensível e repetitiva para a construção de uma curva analítica, obtida a partir de MRC, que serão utilizados para medição de amostras reais de composições químicas compatíveis aos padrões adotados.

Tabela I: Especificações e características dos MRC utilizados.

Material de Referência	Código	Matriz	Massa Característica	Produtor
Buffalo River	NIST 8704	Sedimento de rio	250mg	NIST
Apple Leaves	SRM 1515	Folha de maçã	150mg	NIST
Fly Ash	BCR-176R	Cinzas de incineração	50mg	IRMM
Sediment Marine	Hiss-1	Sedimento marinho	250mg	NRCC
Human Hair	NCS DC	Cabelo humano	500mg	CNAC-IS
Fine Dust	ERM-CZ-120	Poeira fina de rodovia	5mg	IRMM
Fosfato de Rocha	Agro E2003a	Fosfato de Rocha	200mg	Embrapa
Suplemento Mineral	Agro E2001a	Suplemento alimentar animal	200mg	Embrapa
Solo	Agro E2002a	Latossolo Amarelo	200mg	Embrapa
Trace Elements in Soil Containing Lead from Paint	NIST 2586	Solo contendo elementos traços e tinta de chumbo	200mg	NIST

NIST – National Institute of Standard and Technology.

IRMM – Institute for Reference Materials and Measurements.

NRCC – National Concil Research Canada.

CNAC-IS – China National Analysis Center for Iron and Steel.

Embrapa – Empresa Brasileira de Agropecuária.

Tabela II: Valores certificados de concentração dos elementos de interesse encontrados nos MRC utilizados.

Conc mg/g	NIST 8704	NIST 1515	BCR1 76R	Hiss1	NCS DC	ERM CZ-120	Agro E2002a	Agro E2001a	NIST 2586
Al	61000	286	–	7300	–	34100	2840,43	–	66520
Ca	26410	15260	–	11400	2900	63043	360000	187800	22180
Cr	121,9	–	810	30	0,37	201	288,78	–	301
Fe	39700	–	13100	2460	54	38144	1708,6	2725	51610
Mg	12000	2710	–	750	360	13200	2695,87	10800	17070
Mn	544	54	730	66,1	6,3	611	16,29	1567	1000
K	20010	16100	–	3320	20	10998	567,87	35600	9760
Na	–	24,4	34800	3730	152	14211	5350,2	80000	4680
Cu	–	5,64	1050	2,29	10,6	462	36,25	803,8	81
Ti	4570	–	–	760	2,7	4372	–	–	6050
Ba	413	49	4650	–	17	562,2			413
Pb	150	0,47	5000	3,13	8,8	113	172,41	18,5	432

Além da otimização por avaliação da relação sinal/ruído, pode-se adotar os cálculos de temperatura do plasma pela equação de Boltzman para verificar a eficiência de transferência energética no plasma gerado pelo Laser e a obtenção das condições do “plasma termicamente fino” condição necessária para a análise quantitativa conforme (BULAJIC, *et al.* 2002).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS PRENSADAS

Observa-se na figura 1 as feições microscópicas (aumento 60x) dos MRC Fosfato de Rocha AGRO E2003a e Solo Arenoso AGRO E2002, para as diferentes preparações em prensa manual (14mm) e hidráulica (33mm), que demonstram uma melhor homogeneização e compactação do material para a prensa hidráulica.

Na figura 2 tem-se os espectros obtidos para as regiões de 430nm do MRC de Fosfato de Rocha (CRM – AGRO E2003a) e mostra a variação do sinal analítico de acordo com as diferentes preparações das pastilhas. Onde observa-se a diminuição do fundo e uma melhora de resolução dos comprimentos de onda (λ) para as pastilhas obtidas na prensa hidráulica (25 ton cm^{-2}) com maior compactação e homogeneidade do material.

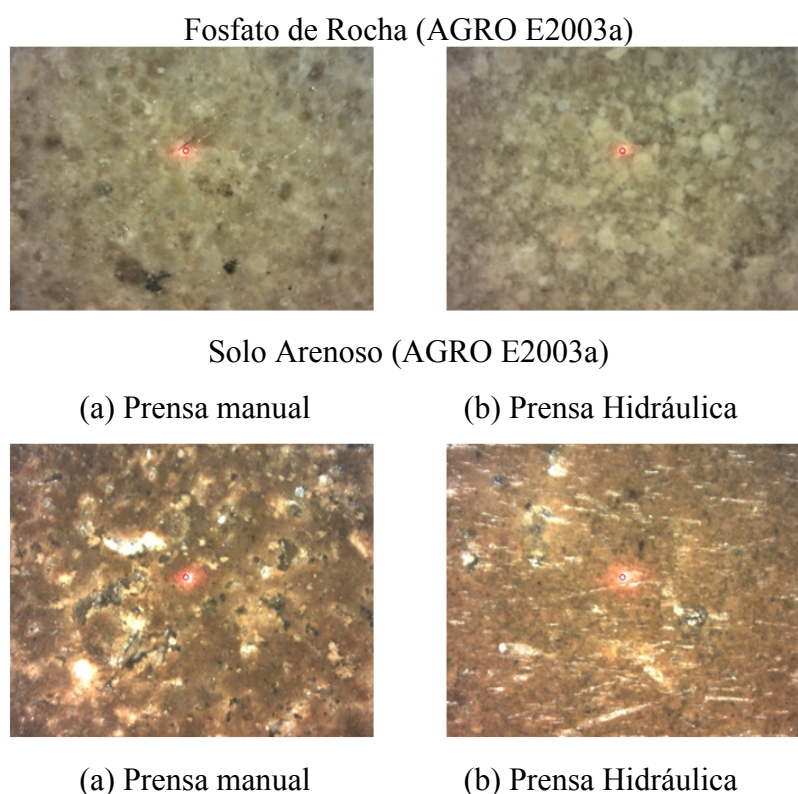
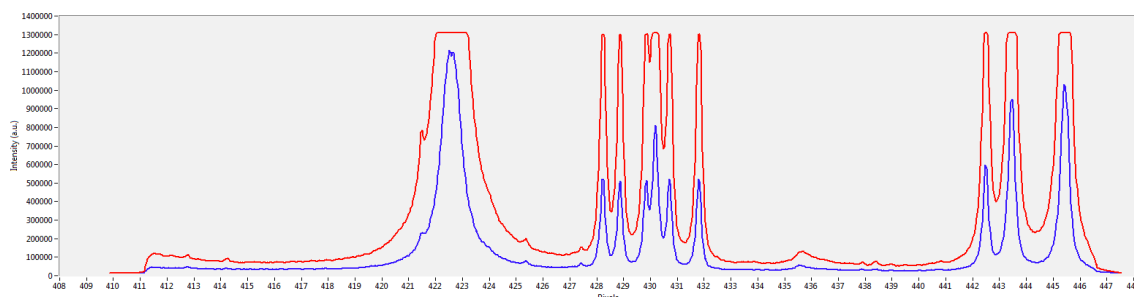


Figura 1: MRC cedidos pela EMBRAPA.



— Pastilha 14mm prensa manual (10 ton cm⁻²)
 — Pastilha 33mm prensa hidráulica (25 ton cm⁻²)

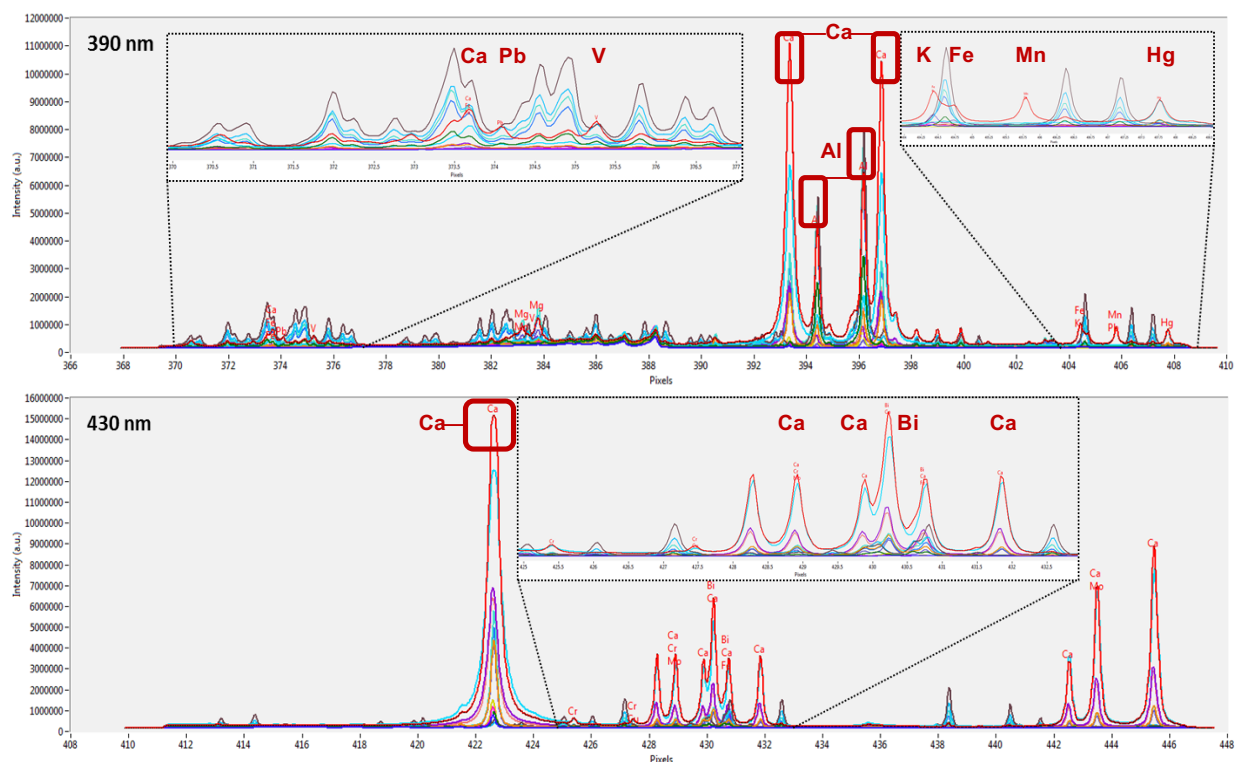
Figura 2: Espectros obtidos para comparar o uso de prensa manual e hidráulica.

Nota-se que a aquisição de sinal é feita em faixas ou regiões analíticas de acordo com o espectrômetro selecionado (1200 ou 2400 linhas/mm), o que favorece maior sensibilidade ou melhor resolução, sendo a escolha um compromisso entre a razão sinal / ruído (AMAIS, ROCHA e NÓBREGA, 2017).

3.4 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS

A determinação ocorreu em 05 regiões espectrais para o espectrômetro de 2400 linhas/mm (de 390, 430, 460, 490, 520 até 590nm) com aproximadamente 30nm de intervalo. Nota-se que a análise não é simultânea para as faixas espectrais disponíveis. Não há como obter um espectro contínuo entre 390 e 590nm em apenas um pulso de Laser, o que implica num maior esforço analítico quando há o acréscimo de uma nova faixa espectral.

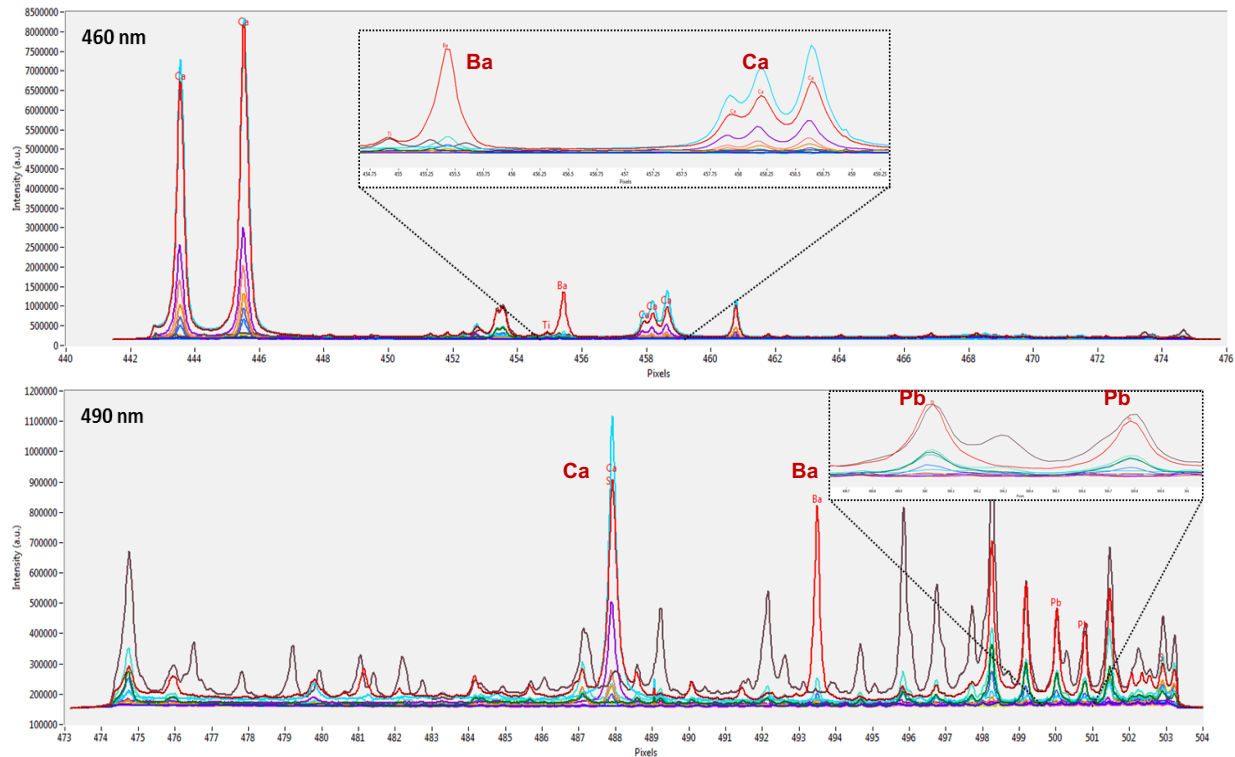
Foram analisados os elementos Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Pb e Ti em 6 faixas espectrais e múltiplas linhas analíticas entre 390 e 590nm, conforme observa-se as faixas espectrais das Figuras 3, 4 e 5, apresenta-se na Tabela 3 as principais linhas analíticas utilizadas.



Legenda:

— BCR-176R — CRM-AGRO E2003a — IPEN RB1 — ITAK 1013 — NCS DC73347 — NIST 2586 — RM-Agro E2001a
 — CRM QC — Hiss-1 — ITAK 1012 — NCS DC73338 — NIST 1515 — NIST 8704 — RM-Agro E2002a

Figura 3: Análises qualitativas da região espectral entre 390 e 430 nm.



Legenda:

— BCR-176R — CRM-AGRO E2003a — IPEN RB1 — ITAK 1013 — NCS DC73347 — NIST 2586 — RM-Agro E2001a
 — CRM QC — Hiss-1 — ITAK 1012 — NCS DC73338 — NIST 1515 — NIST 8704 — RM-Agro E2002a

Figura 4: Identificação dos elementos presentes e quantificados a partir dos MRC nas regiões espectrais de 460 e 490 nm.

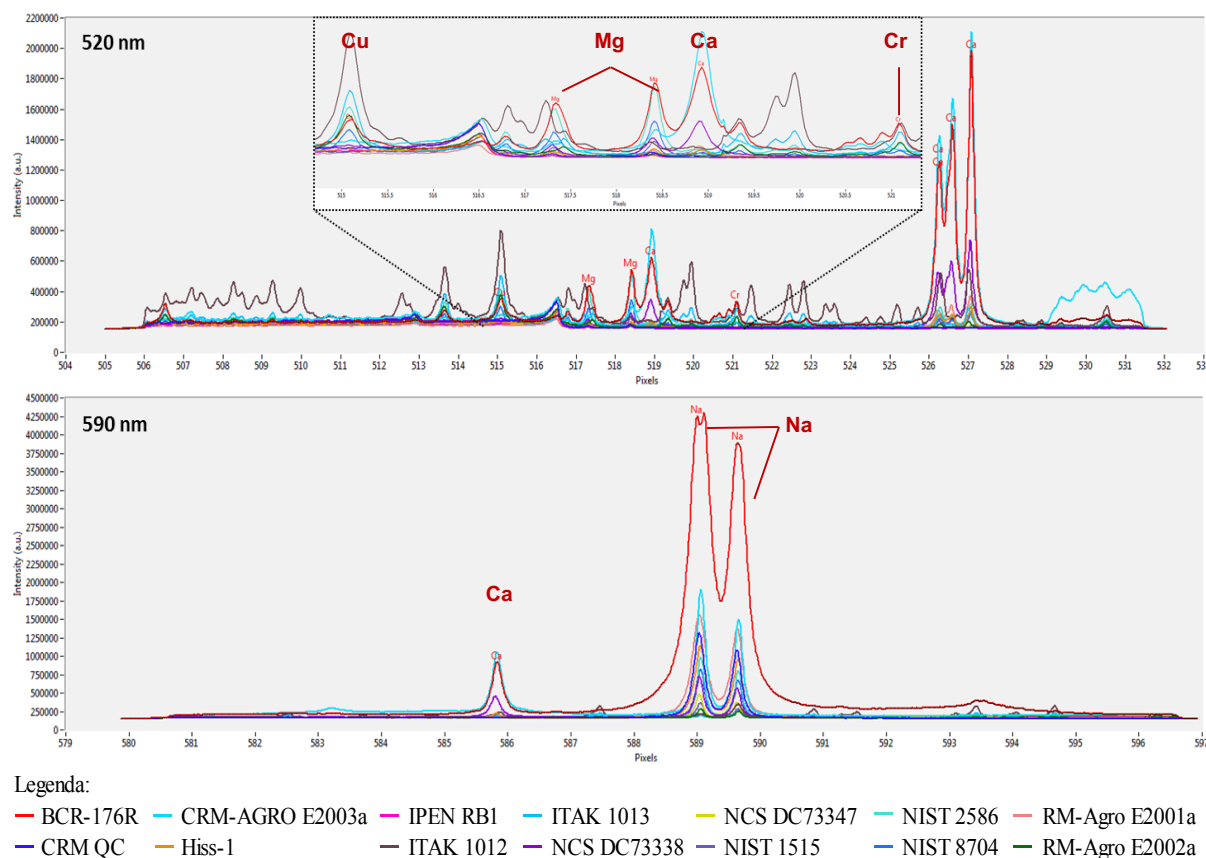


Figura 5: Identificação dos elementos presentes e quantificados a partir dos MRC nas regiões espectrais de 520 e 590 nm.

Na tabela III, estão apresentadas as condições de análise possíveis que poderão definir as estratégias de quantificação. Utilizou-se para obtenção das curvas analíticas o valor das intensidades (sinal individual) e a soma das intensidades dos comprimentos de onda mais sensíveis para avaliação da regressão.

Tabela III: Parâmetros de otimização do LIBS a serem avaliados.

Parâmetro	Condição de teste
Espectrometro (linhas/mm)	1200
λ (nm)	250-660
Tempo de espera (μ S)	0,1 a 1,3
Tempo de integração (μ S)	3
Potencia (%)	20 a 70
Diâmetro do feixe do Laser (μ m)	60 a 100
Ganho (%)	30 a 50
Obtenção de pastilha	Prensa manual e hidráulica

3.3 TEMPO DE ATRASO (GATE DELAY)

Na Figura 6, tem-se os espectros do MRC NIST 2586 adquiridos na região de 410nm, onde encontram-se as emissões atômicas do Ca (393,370, 396,867 e 422,674nm), Al (394, 412 e 396,158nm) e Fe (393,048 e 404,581nm) para os diferentes tempos de atraso (0,1 a 1,3 μ s). Observa-se no menor tempo (0,1 μ s) “o *continuum*” de radiação e no maior tempo a diminuição da intensidade e sensibilidade analítica (HAHN e OMENETTO, 2010).

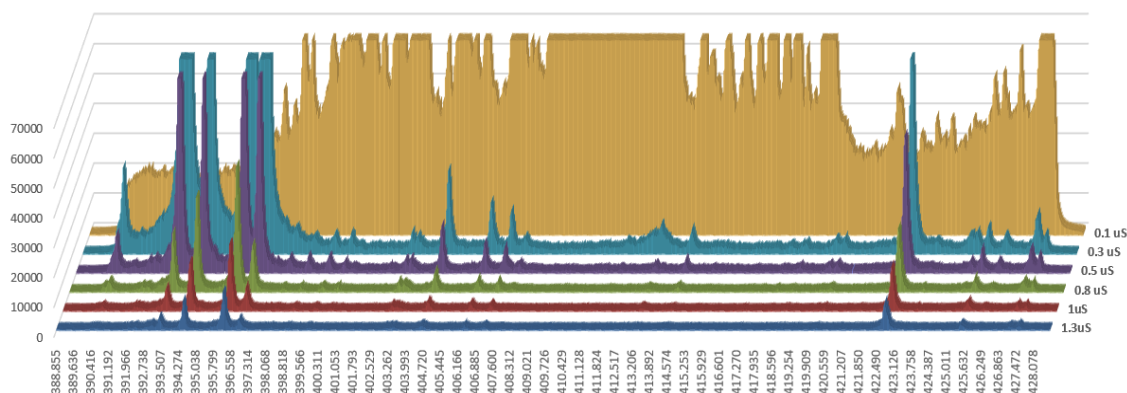


Figura 6: Avaliação do tempo de espera (μ s) para o MRC NIST 2586.

3.4 POTÊNCIA

Na Figura 7, tem-se os espectros obtidos com a variação de 6 níveis de potência (entre 20 w 70%) para o MRC NIST 2586. Maiores valores de energia, estão relacionados com a formação de plasmas com maiores temperaturas, o que favorecem o grau de dissociação e de excitação das espécies atômicas e iônicas, e por consequência a sensibilidade analítica (SANTOS JUNIOR *et al.*, 2006).

Assim observa-se para a menor potência (20%) a diminuição da intensidade e sensibilidade analítica, enquanto no maior valor (70%) a saturação do sinal para os elementos maiores, como Ca (422,674 nm) e Al (396,867 nm).

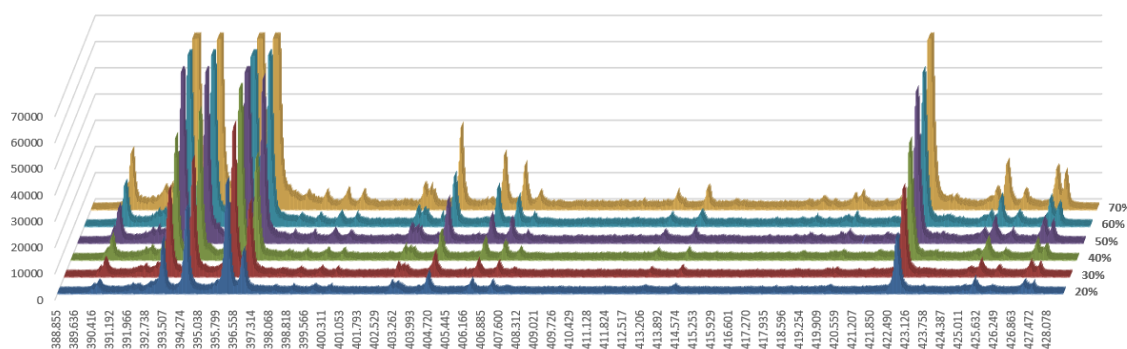


Figura 7: Avaliação da potência (J) para o MRC NIST 2586.

3.5 DIÂMETRO DO FEIXE

Além da potência a área do feixe de Laser está relacionada com a irradiância ($J\text{ mm}^{-2}$), então foi feita a avaliação do diâmetro do feixe, buscando a melhor razão de sinal/ruído analítico (HARMON R.S. et al, 2009), conforme a Figura 8, onde foram testados os diâmetros de 60 e 100 μm .

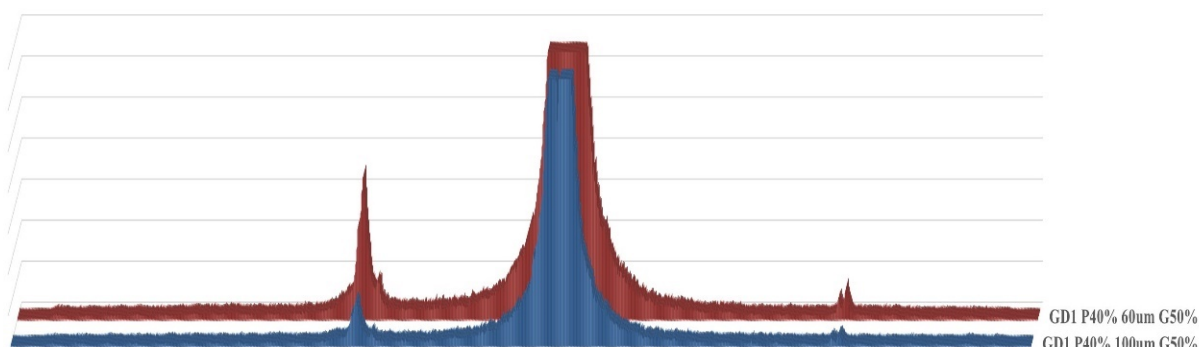


Figura 8: Variação do espectro em função do diâmetro do feixe do LASER.

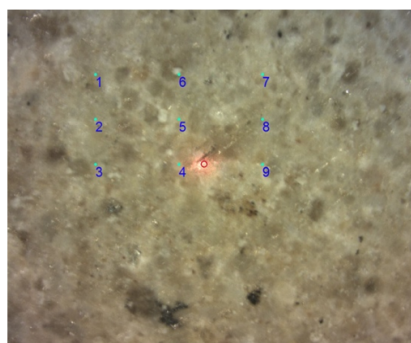
Uma vez identificados os parâmetros ótimos para cada um dos MRC, que são mostrados na tabela IV, houve a opção por adotar uma condição média de compromisso, que atende os requisitos ótimos para a maior parte dos MRC. Foi estabelecida como a condição de uso para a obtenção das curvas analíticas a partir dos MRC e para a determinação das concentrações elementares nas amostras geológicas.

Tabela IV: Condições ótimas obtidas para cada um dos MRC utilizados.

Condição ótima para cada um dos MRC's	Potência (%)	Gate Delay (μS)	Spot Size (μm)	Ganho (%)
NIST 8704	30	0,3	60	30
NIST 1515	50	0,3	100	50
BCR-176R	20	1,0	60	50
Hiss-1	20	1,0	60	50
NCS DC	50	0,3	100	50
ERM-CZ-120	20	1,0	100	40
Agro E2003a	50	1,0	100	40
Agro E2001a	40	0,8	60	40
Agro E 2002a	30	0,5	100	40
NIST 2586	50	0,8	100	40
Condição de Compromisso	30	0,5	100	40

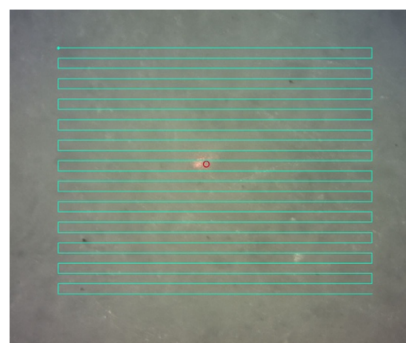
3.6 ESTRATÉGIA DE AQUISIÇÃO DE SINAL

Utilizou-se duas estratégias de coletas de sinal. Na primeira fez-se uma matriz 3x3 pontos com 20 repetições, com 10 pulsos s^{-1} totalizando 180 pulsos de Laser (ver Figura 9-a). E na segunda estratégia de coleta, usou-se um rastro definido em 25 linhas paralelas com 240 pulsos contínuos com uma taxa de repetição de 10mm s^{-1} (ver Figura 9-b).



a) Matriz de pontos 3x3

(20 repetições) = 180 pulsos



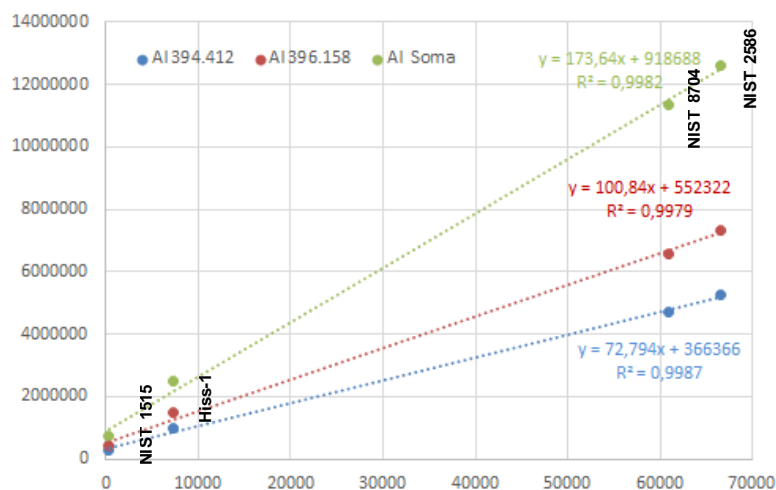
b) Rastro 25 linhas

(taxa 10 pulsos/s) = 240 pulsos

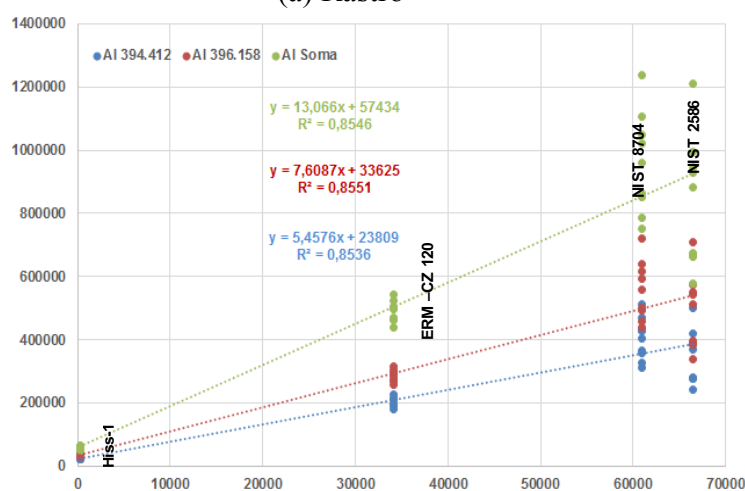
Figura 9: Estratégia de coleta de sinal analítico.

Assim foram obtidas as curvas de analíticas num dado comprimento de onda máximo (λ) relacionando as intensidades (cps) com a concentração do MRC do elemento de interesse analisado na condição de compromisso. Na Figura 10 podem ser vistas as curvas analíticas obtidas por duas estratégias de coleta do sinal. Ao comparar o de sinal obtido por rastro e por pontos, observa-se a diminuição do sinal analítico e aumento da dispersão entre as replicatas para a aquisição por pontos (como visto na Figura 10 –b).

Neste caso então, considera-se mais indicada à quantificação, utilizar a aquisição como rastro (com 240 tiros) e acúmulo de contagens ao invés da rede de pontos 3x3 (9 pontos com 20 repetições = 180 tiros de Laser) como realizado.



(a) Rastro



(b) Pontos

Figura 10: Curvas Analíticas obtidas por diferentes estratégias de aquisição de sinal analítico.

Assim o modo de aquisição por rastro, apresentou melhor ajuste linear e maior sensibilidade, como visto na tabela V, as figuras de mérito para elementos analisados. A estabilidade do sinal analítico se dá pelo aumento da área superficial de interação do Laser e do material analisado, o que resultou no aumento da homogeneidade do sinal analítico (HAHN e OMENETTO, 2010).

Assim na Tabela V encontram-se as figuras de mérito que são os parâmetros de controle de qualidade do método analítico obtidas para o ensaio elementar por LIBS.

Tabela V: Controle de qualidade analítico do método de ensaio por LIBS.

Faixa Espectral	Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Inclinação (a)	Intersecção (b)	Correlação (R ²)	LD ^{1*}	LD ^{2*}	LQ ^{3*}
390nm	Ca (%)	373.672	146140,8	199315,7	0,5982	1,7	0,1	0,3
		393.37	922386,7	682742,1	0,9783	0,3	0,6	1,9
		396.867	1014053,1	779515,7	0,9684	0,3	1,0	3,2
	Fe (%)	373.717	12,3	194218,1	0,944	0,187	0,0729	0,2431
		393.048	8,9	221653,9	0,9939	0,698	0,827	2,755
		404.581	17,8	184528,2	0,9966	0,110	0,107	0,358
	Al (%)	394.412	73,8	297359,5	0,9847	0,179	0,670	2,233
		396.158	102,1	466654,6	0,9870	0,196	0,683	2,278
	Mg (µg/g)	383.232	52,1	291458,0	0,9724	1366,0	472,0	1573,4
	Mn (µg/g)	383.36	585,8	293843,0	0,9085	128,1	24,2	80,6
		403.052	321,9	172031,3	0,9719	68,7	14,4	48,1
	K (%)	403.314	333,0	170869,3	0,9693	71,9	16,7	55,6
		404.433	11,8	244519,0	0,9060	0,289	0,328	0,322
	V (µg/g)	404.729	7,1	244778,5	0,8674	0,471	1,095	1,073
372.74		1392,4	175335,7	0,9785	15,9	2,6	8,6	
430nm	Ca (%)	422.674	247415,2	3577829,9	0,8559	1,0	2,1	6,9
		428.923	81828,6	377963,8	0,9982	1,3	0,9	2,9
		429.889	76812,1	366419,8	0,9978	1,4	0,8	2,5
		430.259	128196,8	707602,5	0,9982	1,3	1,1	3,8
		431.873	83603,3	351362,8	0,9981	1,3	0,8	2,7
		442.551	93593,7	247049,6	0,9982	1,3	0,5	1,6
		445.476	197107,8	703968,6	0,9980	1,3	0,9	3,0
	Cr (µg/g)	428.96	3525,3	-114793,7	0,9078	161,7	124,9	416,2
		425.449	467,0	179300,8	0,9238	149,3	4,9	16,4
		427.498	414,9	186249,9	0,9379	145,6	20,2	67,4
	Cu (µg/g)	427.536	249,7	204934,4	0,9009	117,5	49,4	164,5
	Fe (%)	430.775	12,4	327448,8	0,9622	0,531	0,584	1,946
	Ca (%)	445.462	180494,1	431713,7	0,9937	2,0	1,7	5,8
		458.161	25087,2	168503,7	0,9964	1,5	5,4	18,1
458.573		23857,6	172271,5	0,9960	1,6	3,8	12,6	
Cu (µg/g)	458.709	659,3	163159,1	0,99039	35,5	24,2	80,7	
490nm	Ca (%)	487.82	14860,9	168671,5	0,9798	1,0	0,5	1,7
	Ba (%)	493.411	77,0	161963,6	0,9226	0,204	0,204	0,679
	Pb (µg/g)	500.55	7,5	168677,1	0,8566	530,4	530,4	1768,2
520nm	Cu (µg/g)	515.341	38,4	204617,8	0,6335	216,7	216,7	722,5
	Mg (%)	517.254	7,5	181534,9	0,8844	0,107	0,107	0,358
		518.355	10,2	199845,2	0,8909	0,095	0,095	0,318
Cr (µg/g)	520.846	117,1	154539,9	0,9344	99,3	47,0	156,7	
590nm	Na (%)	588.988	113,6	263904,6	0,9816	0,159	0,1920	0,641
		589.594	99,1	229917,9	0,9789	0,150	0,210	0,701

1- Limite de detecção calculado a partir do erro puro da regressão linear;

2- Limite de detecção calculado a partir $3 \times s_{\text{Branco}}$ /sensibilidade determinado a partir de 10 replicatas;

3- Limite de quantificação a partir de $10 \times \sigma_{\text{Branco}}$ /sensibilidade determinado a partir de 10 replicatas.

A quantificação ocorreu numa condição de compromisso para os 9 MRC, e a mesma condição foi utilizada para a determinação elementar de materiais particulados atmosféricos. As curvas analíticas e as análises foram realizadas com aquisição e acúmulo de sinal para 240 tiros do Laser no modo rastro, onde houveram as melhores sensibilidades (S), linearidades (EP) e coeficientes de determinação (R2) e para os quais foram calculados os LD's e LQ's.

Determinou-se a exatidão que variou entre 84 e 139% para concentrações dos diferentes elementos ($\mu\text{g/g}$ e %). Contudo, ainda se observou um elevado desvio padrão (DP) ou variabilidade devido a heterogeneidade dos materiais.

Assim, foram analisadas as 6 últimas coletas de MPA, depositados entre os meses de agosto-2015 e setembro-2016 nas subestações SEVC e SESL II nas diferentes direções (N, S, L, O), conforme os coletores direcionais de depósitos de poeiras (CDDP), totalizando o ensaio de 192 filtros.

Na Figura 11, tem-se a comparação das concentrações elementares médias, determinadas por LIBS, nos filtros de MPA das SEVC e SESL II.

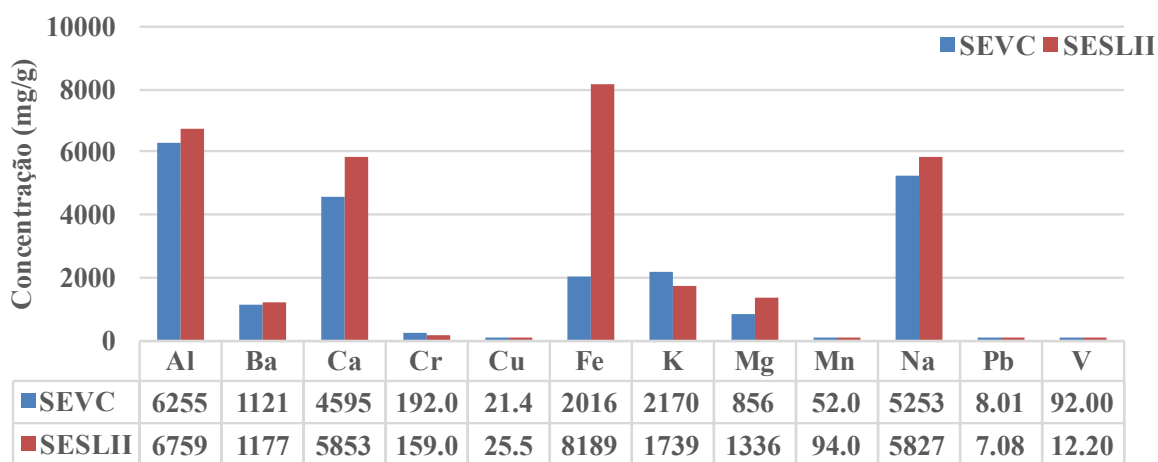


Figura 11: Concentrações determinados em MP atmosféricos das SEVC e SESLII.

Na Figura 12 vê-se os fatores de enriquecimento crustais (FEC), calculados de acordo com a metodologia de WEDEPOHL (1995) para os elementos determinados nas localidades de SEVC e SESL II.

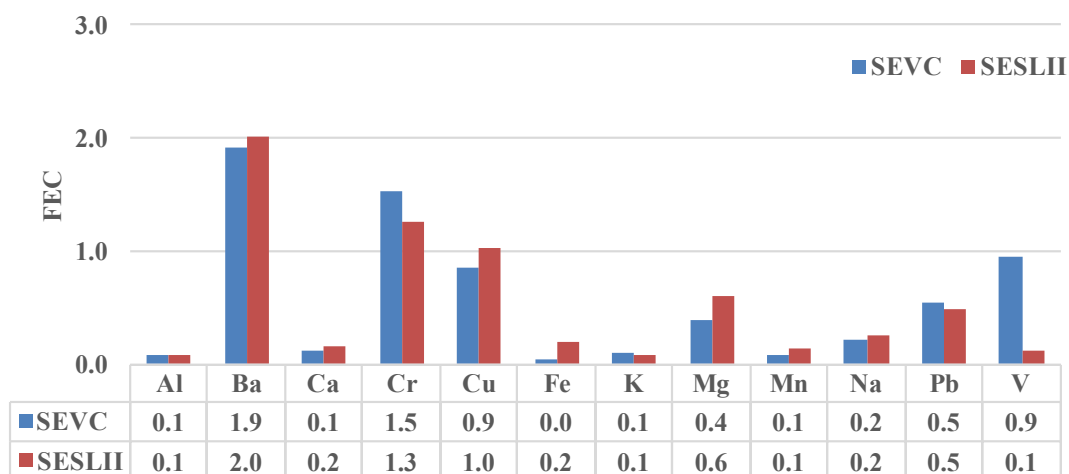


Figura 12: FEC determinados em MP atmosféricos das SEVC e SESLII.

Notadamente o ferro, cálcio, magnésio e sódio demonstram maior concentração na SESLII em comparação à SEVC. Crômio, o potássio e o vanádio apresentaram maiores concentrações na SEVC que na SESL II.

Quanto aos FEC, os elementos bário, crômio, cobre e vanádio apresentaram valores entre 0,9 e 2,0 indicando valores que variam da média crustal a valores ligeiramente superiores.

A SESLII está localizada ao largo da rodovia BR-135 e da ferrovia que em 2010 transportou 26.798 milhões de toneladas de carga em geral e 25.403 milhões de toneladas de minério de ferro de Carajás-PA ao porto de Itaquí-MA (EMAP, 2012).

Assim a concentração 4 vezes maior de Fe e Mn observada na SESLII em comparação com a SEVC, pode estar relacionada a aerodispersão dos finos dessa movimentação de carga mineral.

O sódio, o cálcio e o magnésio na SESL II mostraram concentrações ligeiramente maiores que em SEVC, esses valores estão claramente associados à influência marinha dos aerossóis em São Luís-MA.

O Cr e o V advém de processos siderúrgicos ou da produção de alumínio metálico ou ferro gusa, estão presentes na região do polo industrial de Barcarena.

4. CONCLUSÕES

A otimização da condição de análise é uma etapa essencial, sem a qual não seria possível eliminar os efeitos de matriz e a variabilidade dos resultados. Outras estratégias, tais como o planejamento fatorial e a análise livre de calibração (*calibration free* - CF) podem ser recomendadas para o estudos futuros. Também, pode-se avaliar a calibração a

partir da preparação de curvas de calibração por “diluição” sólida (m/m), que permitirá a extensão do intervalo de concentração para a análise direta de elementos maiores, menores e traços, de forma a adequar as matrizes dos MRC utilizadas para obtenção das curvas analíticas com a natureza das amostras a serem analisadas. Dessa forma, otimiza ainda mais o tempo e os custos de análise dos materiais particulados atmosféricos e outras matrizes de interesse.

A eliminação da etapa de preparação (manuseio e dissolução) dos materiais particulados, ocasionou um maior tempo de tratamento de dados analíticos (espectros). Contudo, reduz efeitos de contaminação e perdas dos elementos de interesse e também do custo de análise (redução de insumos), quando comparada a técnicas tradicionais como AAS ou ICP-OES ou ainda ICP-MS. Deve-se buscar, quando possível, a redução do uso de regiões analíticas para a determinação quantitativa, uma vez que isso reduz sobremaneira o esforço e o tempo de análise quantitativa.

Neste estudo a otimização dos parâmetros de análises por LIBS, permitiu evidenciar a presença de metais potencialmente associados a emissões antrópicas (tais como Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, S e V). E pode ser bastante útil e ágil em sistemáticas de monitoramento, para extenso número de amostras e análises de rotina com baixo custo de operação. Assim a técnica de LIBS, pode se apresentar como ferramentas para o monitoramento e para a melhor compreensão do comportamento dos particulados e aerossóis atmosféricos de origem natural e antrópica.

REFERÊNCIAS

AMAI S. S., ROCHA, F. R. P. E NÓBREGA J. A., “Sinais de fundo em análise instrumental: Uma discussão essencial em cursos de graduação,” *Quim. Nova*, vol. 40, no. 2, pp. 228–237, 2017.

BOL'SHAKOV A.A., YOO J.H., LIU C., PLUMER J.R., RUSSO R.E. LIBS in industrial and security applications. *Appl Opt.* 2010; 49(13): C132-C142.

D. BULAJIC, M. CORSI, G. CRISTOFORETTI*, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, E. TOGNONI. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 339–353.

HAHN W. D. E N. OMENETTO N. “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma - Particle Interactions,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, p. 335A–366A, 2010.

HARMON R.S., REMUS J., MCMILLAN N.J., *et al.* LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Appl Geochemistry*. 2009; 24(6):1125-1141.

WEDEPOHL. K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 59, no. 7, pp. 1217–1232, 1995.

BELARRA M.A., RESANO M., VANHAECKE F., MOENS L., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 21, Issue 12, 2002, Pages 828-839.

SANTOS JR., D.; TARELHO, L.V.G.; KRUG, F.J.; MILOR, D.M.B.P.; MARTIN NETO L. V.J.N.D. LIBS Fundamentos aplicações e perspectivas. *Analytica*. 2006; ago-set: 72-81.

SIRVEN J. Détection De Métaux Lourds Dans Les Sols Par Spectroscopie D'Émission Sur Plasma Induit Par Laser (LIBS). 2006: 252.

YU, K.Q.; ZHAO, Y.R.; LIU, F.; HE, Y. LIBS with Multivariate Chemometrics for Variety Discrimination of Soil. *Sci Rep*. 2016; 6(1):275-74.

AGRADECIMENTOS

Ao OLTPLEletronorte Eletrobrás;

À ANEEL pelo financiamento do P&D “Desenvolvimento de Tecnologia para Avaliação de Desempenho de Isoladores e Áreas de Alta Agressividade”;

À FINEP/ FNDCT contrato 01.13.0477.00-277;

À EMBRAPA por ceder 3 MRC gratuitamente;

Ao Laboratório de Difração de raios-X e aos professores responsáveis Dra. Simone Paz e Dr. Rômulo Simões Angélica pelo apoio na confecção das pastilhas prensadas;

Ao SENAI-PA e ao Químico Responsável André do Carmo, pelo apoio na confecção das pastilhas prensadas;

Ao ITV pelo apoio financeiro do projeto 3753 – “S11 Serra Sul de Carajás”.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES

Foram registrados alguns poucos eventos de precipitação ácida em Barcarena-PA (5 eventos de $\text{pH} < 5$). Nesses eventos uma quantidade significativa de SO_4^{-2} e pequenas quantidades de F^- , NO_3^- -N e Cl^- estavam presentes, indicando a rápida neutralização dessas espécies, provavelmente pela presença dos hidróxidos oriundos do processo de solubilização da bauxita utilizada na produção de alumínio no polo industrial.

A ordem de abundâncias das espécies na água de chuva de Barcarena-PA foi $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{F}^- > \text{NH}_4^+$ -N $> \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^-$ -N. Havendo a clara contribuição marinha de Na^+ e Cl^- e antrópica de SO_4^{2-} , F^- e NO_3^- -N. O sulfato está associado a queima de carvão. O fluoreto, o Ca^{+2} e Mg^{+2} são relacionados à cadeia produtiva de alumínio, e o NO_3^- -N, o K^+ e a NH_4^+ -N estão presentes em fontes mistas de queima de carvão, de biomassa e a produção, aplicação e/ou transporte de fertilizantes. A presença dessas espécies de origem natural, antrópica e crustal aumentam potencialmente os efeitos deletérios aos componentes elétricos nas LT em Barcarena- PA.

O estudo temporal e direcional de particulados evidenciou fontes salinas e de poeiras ao redor das SEVC e SESL II e pode indicar valores de alerta para ações de manutenção. Em ambas as subestações valores aproximados de $60 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam deposições de origem salina natural.

Na SEVC, a alta deposição solúvel seguiu a linha de transmissão de Tucuruí para o quadrante sudoeste-oeste e noroeste. Fontes naturais à noroeste da SEVC, como o rio Tocantins e da baía de Guajará, assim como fontes antrópicas do complexo industrial, seguem essas direções. Nessa subestação não houve uma tendência sazonal clara de depósito de poeiras.

Na SESLII, a deposição direcional significativa ocorreu transversal à estação de energia (oeste a leste) devido a uma fonte antrópica que pode estar associada à rodovia BR-135, à ferrovia e a planta de produção de alumina. Os depósitos de poeira na SESLII apresentaram baixa intensidade e parecem ter variação sazonal característica do ambiente tropical, pois aumentam no período seco e diminuem no período chuvoso.

A maior deposição de sal ocorreu no início da estação chuvosa. Portanto, durante a estação seca, são recomendadas as inspeções instrumentais e visuais para evitar falhas elétricas devido à corrosão atmosférica.

A maior distância do mar leva a menores deposições de cloreto, sódio e magnésio, como observado em Vila do Conde e em São Luís. No entanto, a maior deposição de sal marinho não foi necessariamente a principal causa de aumento da corrosão no interior das subestações eléctricas.

A partir da direção norte da SEVC, uma fonte antrópica local de SO_4^{2-} e F^- que aponta para plantas de produção de alumínio e alumina, explica a corrosão maior nesta localidade. Na SESL II foi encontrada uma taxa de deposição de F^- cinco a dez vezes menor do que em SEVC.

A deposição de sulfato em ambos os locais é da mesma ordem de grandeza, mas na SEVC há maior contribuição antrópica, e que apesar de ter sido medida como SO_4^{2-} , poderia ser originada como outras formas químicas mais corrosivas. Sulfato no SESLII tem origem no sal marinho já oxidado e neutralizado por outra base.

Os mapas de deposição iônica obtidos neste estudo ajudarão nos procedimentos de manutenção indicando a direção preferencial da deposição salina deletéria.

No futuro, indica-se fazer acorrelação dos parâmetros de qualidade do ar com taxas de falha e desligamento nas LT's e nas estações de energia elétrica para a tomada de decisões de manutenções operacionais e regulatórias.

Na SESLII, as deposições de cloreto e sulfato aumentaram na estação seca. Enquanto na SEVC, maiores deposições foram associadas à estação chuvosa.

O modelo de fonte-receptor proposto deve permitir futuros estudos de corrosão visando estratégias de redução. Pois as características locais de depósitos individuais de espécies químicas (forma iônica) e padrões climáticos são mais significativos para avaliar os efeitos corrosivos do que os valores totais de deposição.

Foram identificadas, por microscopia, partículas de fuligem, de emissões de motores à combustão, poeiras de ressuspensão de solo (quartzo), partículas minerais (gibbsita, caulinita, hematita) nos particulados atmosféricos. As análises por EDS e por LIBS evidenciaram a presença de metais associados a emissões antrópicas (Ba, Cr, Cu Fe, Mn, S e V). A associação dessas técnicas, MEV-EDS e LIBS, são uma ferramentas alternativa para o monitoramento atmosférico e para a melhor compreensão do comportamento dos particulados e aerossóis atmosféricos, uma vez que são análises diretas, sem a necessidade de preparação e/ou dissolução de amostras e podem contribuir com o aumento da frequência analítica evoluindo até mesmo para o ensaio em tempo real (on-line).

REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (ABNT)2001. Corrosão Atmosférica - Determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida. NBR 6211 . Rio de Janeiro, Brasil. p 1-6.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (ABNT) 2002. Corrosão Atmosférica - Taxa de Sulfatação - Determinação pelo método da vela de dióxido de chumbo.” *NBR 6921* . Rio de Janeiro, Brasil. p 1-7.
- Ahmad A. S.,Gosh, P. S., Ahmed, S. S., Aljunid, S. A. 2004. Assesment of ESDD on high-voltage insulators using artificial neural network. *Electric Power Systems Research*, 72:131-136.
- Akizuki M., Fuji O., Ito S., Irie T., Nishimura S. 2002. A study on anti-contamination design of suspension Insulators - A stress Grading Insulator. *IEEE* p. 300-307.
- Araújo E. P., parente junior J. C., Espig S. A. 2005. Estudo das Unidades de Paisagem da Ilha do Maranhão: Delimitação e dinâmica. INPE Anais do 12º Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Goiânia-GO. p 2607-2609.
- American Society for Testing and Materials *D 1293-99*.1999. Standard Test Methods for pH of Water. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. Vol. 11.01:p1- 9.
- American Society for Testing and Materials *D 1125-14*. 2014. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. Vol. 11.01:1- 8.
- American Society for Testing and Materials *D 4309-03*. 2003. Standard Practice for Sample Digestion Using Closed Vessel Microwave Heating Technique for the Determination of Total Metals in Water. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. Vol.11.01: p1-56.
- American Society for Testing and Materials *D 6919-17*. 2017. Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion ChromatographyWest Conshohocken, PA, USA: ASTM International. Vol. 11.02: p 1-10.
- American Society for Testing and Materials *D 4327-17*. 2017. Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion. West Conshohocken, PA. p 1-13.
- American Society for Testing and Materials *D 1971-16*. 2016.Standard Practices for Digestion of Water Samples for Determination of Metals by Flame Atomic Absorption, Graphite Furnace Atomic Absorption, Plasma Emission Spectroscopy or Plasma Mass Spectrometry.West Conshohocken, PA, USA: ASTM International. Vol. 11.02.p 6.
- Barros M. B. 2009. Mineração, Finanças Públicas e Desenvolvimento Local no Município de Barcarena-PA. Dissertação de Mestrado- Instituto de Filosofia e Ciências Humanas-PPGEO, Belém-PA. p141.
- Barry R. G. 2013. Atmosfera, tempo e Clima. 9ª ed.(Tradução:R. C. Costa) e-Book. Porto Alegre-RS, Bookman.

Banik A., Dalai S., Chatterjee B. 2015 Studies the effect of Equivalent Salt Deposit Density on leakage current and flashover voltage of artificially contaminated disc insulators. 1st Conf. Power, Dielectr. Energy Manag. NERIST, ICPDEN 2015. p 5.

Brambilla K. C., Portella K. F., Cabussú M. S., Cerqueira D. P., Inone, P. C. Henke, S. L. *et al.* 2011. Investigação do grau de corrosividade sobre materiais metálicos das redes aéreas de distribuição de energia elétrica (RD) da Região Metropolitana de Salvador-BA. *VI Citinel*. Fortaleza-CE: 384-396.

Cardoso G. E., Oliboni C. R., Pessoa M. N., Meyer, L. H. 2009. Desenvolvimento de estação de monitoramento de sistemas isolantes para melhoria da qualidade de energia. *VIII CBQEE* (p. 186). Blumenau-SC: SNPTEE: 6.

Ciucci A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S. Salvetti A., Tognoni E. 1999. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy *Appl. Spectrosc.* **53**, (8) 960–964.

Chengrong L., Linjie Z., Xiong J., Zhang S., Yao J. 2008. Influence of seasons on hydrophobicity of Silicone rubber Insulators in Semi-west warm-temperature Zone of China. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* , **15** (5) 1081-1088.

Chinelatto A., De Souza D. 2004. Porcelanas elétricas aluminosas - Parte I. Revisão da literatura. *Ceramica* **50**: 62-68.

Christopherson R. W. 2012. Geossistemas: uma introdução à geografia física.(7a ed). (Tradução: F. E. Aquino, J. C. Simões, e U. F. Bremer) Porto Alegre, RS: Bookman.

Chrzan K., ABDI S. 2007. Impact of environmental condition in west Europe, Poland and Algeria on outdoor insulators performance and selection. 15^o International Symposium on High Voltage Engineering T4-126 (p. 27-31). Ljubljana: University of Ljubljana-Slovenia.

Chzan K., Haddad A. 2004. Behavior of insulation and surge arresters at Glogów pollution test station. *IEEE*, 193-196.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 1990. Resolução N^o 003 de 28 de Junho de 1990.(Brasil). Disponível em <<http://www.mma.gov.br>> Acesso 14/04/2014.

da Costa M. L., Sanjad T. A. , Paiva, R. S. 2012. The Mineralogy and chemistry of the German and Portuguese tiles used to face a historic building in the Amazon region and their natural susceptibility to tropical weathering. *Acta Amazon.* **43** (3) 323-330.

Dabek-zlotorzynska E. , Dlouhy J. F. 1993. Automatic simultaneous determination of anions and cations in atmospheric aerosols by chromatography. *Journal of Chromatography*, 640: 217-226.

de Abreu A. A. 2006. O papel do clima na evolução do Relevo: As contribuições de Julius Büdel. *Revista do Departamento de Geografia.* **19**:111-118.

Dimitropoulou M., Pylarinos D., Siderakis K., Thalassinakis E., Danikas, M. 2015. Comparative Investigation of Pollution Accumulation and Natural Cleaning for Different HV Insulators. *Engineering, Thechnology & Applied Science Research* **5** (2) 764-774.

- Engelbrecht J. P., Derbyshire E. 2010. Airborne mineral dust. *Elements* **6** (4) 241-246.
- Engling G., Gelencsér A. 2010. Atmospheric brown clouds: From local air pollution to climate change. *Elements* **6** (4) 223-228.
- Farzaneh M., Chisholm W. A. 2009. Insulators for icing and polluted *Environments*. Piscataway, New Jersey: IEEE Press Editorial Board pp385 .
- Feilat E., Ali-Maqrashi A. 2011. *ESDD and DDDG based assessment of insulator polluted levels in Oman*. Dubai, IEEE2011. p. 19-21.
- Figuroa S. , Nobre C. A. 1990. Precipitations distribution over Central and Western tropical South America. **5** (6) 36-45.
- Fronzizi C. A. 2008. Monitoramento da qualidade do ar: Teoria e prática. Rio de Janeiro-RJ, Brasil E-papers.
- Galbraith J. H., Hingston F. J. 1991 Application of a directional dust gauge to measurement of impaction of atmospheric salt. *Atmos. Environ.* **25** (10) p. 2211–2221.
- Gassó S., Grassian V. H., Miller R. L. 2010. Interactions between mineral dust, climate, and ocean ecosystems. *Elements* **6** (4) p. 247-252.
- Gondal M. A., Habibullah Y. B., Baig U., Oloore L. E. 2016 Direct spectral analysis of tea samples using 266 nm UV pulsed Laser-induced breakdown spectroscopy and cross validation of LIBS results with ICP-MS. *Talanta* **152**: 341–352.
- Gorur R., Cherney E., Burnham J. 1999. Outdoor Insulators. Ravi Gorur inc. Phoenix, Arizona.
- Google. Google Earth OS X. Version 9.2.29.10 (2016). Belém-PA, Barcarena-PA e São Luís-MA. Disponível em: <www.google.earth.com>. Acesso em 21/05/2016.
- Gutberlet J. 2002. Zoneamento da Amazônia: uma visao crítica.(EDUSP) São Paulo Brasil pp 157-174.
- Haberecht P. W. 2008. Pollution Deposition Rates on Insulator (HV) Surfaces for use in Atmospheric Corrosivity Estimation. N^o. September. p. 319.
- Hahn W. D., Omenetto, N. 2010. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: review of basic diagnostics and plasma - Particle Interactions. *Appl. Spectrosc.* **64**: 335A–366A.
- Hahn, W. D., Omenetto N. 2012. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Appl. Spectrosc.* **66** (4) p. 347–419.
- Harrison R. M., Yin J. 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Science of the total environment* **249**: 85-101.
- Higison S. 2009. Química Analítica. (Trad. M. Silva) São Paulo- SP, Brasil: McGraw-Hill. p452.

International Electrotechnical Commission (IEC) 2008. IEC-60815-1 Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions- Part 1. Technical Specification. Genebra, Suíça: IEC Central Office. p 1-52.

International Electrotechnical Commission (IEC) 2008. IEC-60815-2 Selection and dimensioning of high-voltage insulators intended for use in polluted conditions- Part 2. Technical Specification. Genebra, Suíça: IEC Central Office. p 1-22.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) 2016. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil>> Acesso em 21/05/2016.

Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) 2015. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>> Acesso em 16/02/2015.

James E. G. 2013. Princípios de Química Ambiental. (Tradução: M. J. Oliveira) Rio de Janeiro-RJ, Brasil: LTC p 434.

JAnssen F. 2005. Influência dos parâmetros de envelhecimento nas propriedades elétricas de isoladores cerâmicos para sistemas de potência”. Dissertação de mestrado em Física pelo NPG do Dep. de Física da Universidade Federal de Sergipe -UFS. p 107

Janssens-maenhout G., Crippa M., Guizzardi D., Dentener F., Muntean M., Pouliot G., Keating T., Zhang Q., Kurokawa J., Wankmüller R., Denier Van Der Gon H., Kuenen J. J. P., Klimont Z., Frost G., Darras S., Koffi B., Li M. 2015. HTAP-v2.2: A mosaic of regional and global emission grid maps for 2008 and 2010 to study hemispheric transport of air pollution. *Atmos. Chem. Phys.* **15** (19) 11411–11432.

Khan A. A. , Husain E. 2013. Porcelain insulation performace under different condition of installation around Aligarh. *International Journal of Electrical. Electronic Science and Engineering* **7** (7) 5.

Kulkarni P., Baron P., Willeke K. 2011. Aerosol measurement - Principles, techniques and applications (3a ed.). New Jersey, EUA: Willey.

Lawrence R. C., Neff C. J. 2009. The contemporary physical and chemical flux of aeolian dust: A synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chemical Geology* (267)46-63.

Leal T. F. M., Fontenele A. P. G., Pedrotti J. J., Fornaro A. 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova* **27** (6) 855-861.

Looms J. 1988. Insulators for high voltages. London: Peter Peregrinus. p 276.

Mamede Filho J. 1994. Manual de equipamentos elétricos (2ª ed. Vol. 1.) LTC. p 231.

Möller M. 1986. Mineralogia de argilas de solos da região Amazônica brasileira. *Simpósio do Trópico Úmido*. Belém: Embrapa-CPATU. 214-223.

Montoya G., Ramírez I., Montoya J. I. 2004. Measuring pollution level generated on electrical insulator after a strong storm. *Electric Power Systems Reaserch.* **71**:267-273.

- Migliavacca D. M. 2009. Estudo dos processos de remoção de poluentes atmosféricos e utilização de bioindicadores na região metropolitana de Porto Alegre-RS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p181.
- Mouton G. N. 2012. An evaluation of different material line insulators under high voltage AC and bipolar DC excitation in a marine polluted environment. *Degree Master of Science in Engineering at Stellenbosch University*. Stellenbosch, África do Sul: Disponível em <<http://scholar.sun.ac.za>> Acesso em 25/10/2016.
- Muhammad A., Amin S. , Ali M. 2009. Monitoring of leakage current for composite insulator and electrical devices. *Rev. Adv. Mater Scienc* **21**: 75-89.
- Oldoni C. R. 2009. Estudo e caracterização de contaminantes em isoladores de regiões rurais. Dissertação de Mestrado - *FURB* . Blumenau-SC, Brasil: Universidade Regional de Blumenau. p122.
- Ozcan H. K., Demir G., Nemlioglu S., Sezgin N., Bayat C. 2007. Heavy metal concentration of atmospheric ambient deposition dust in Istanbul-Bosphorus bridge Tollhouses. *Journal of Residuals Science & Technology*, **4** (1) 55-59.
- Pietersen D., Holtzhausen J., Vosloo W. 2002. An investigation into the measurement techniques to compile an insulator polluted severity application map for South Africa. *IEEE Africon 2002*. Cape Town: IEEE. p 585-591
- Pope III C. A., Dockery D. W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the air & waste management associatio* **56**: 709-742.
- Portella K. F., Piazza F., Inone P. C., Ribeiro JR. S., Cabussú M. S., Cerqueira D. P., Chaves C. S. S. 2008. Efeitos da poluição atmosférica (litorânea e industrial) em isoladores da rede elétrica da região metropolitana de Salvador. *Química Nova*, **31** (2) 340-348.
- Pylarinos D., Siderakis K., Pellas I., Thalassinakis E. 2014. Assessing pollution of outdoor insulators in the Cretan power system. *Advances in Environmental Sciences, Development and Chemistry*. p 67-72.
- Qasim M., Anwar-Ul-Haq M., Sher Afgan M., Kalyar M. A., Baig M.A. 2016. Elemental Analysis of black salt by Laser-induced breakdown spectroscopy and inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy. *Anal. Lett.* **49** (13) 2108–2118.
- Ralph M., Hall D. 1989. Performace of the British standard directional dust gauge. *Aerosol. Society Annual Conference*. West Bromwich. p7.
- REED, S. J. B. (1996) Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. New York. Cambridge University Press. p 210.
- Rocha E. P. 2009. Zoneamento ecológico econômico do Pará. Belém, Brasil. p 27.
- Rodrigues R. R., Mello W. Z., Souza P. A. 2007. Deposições Atmosféricas de íons majoritários na bacia do alto curso do rio Paquequer- Parque nacional da Serra dos Órgãos, RJ. *Ciência e Conservação da Serra dos Órgãos* . Brasília, Brasil. p14.

Salam M., Al-Alawi S., Maqurashi A. 2008. Prediction of equivalent salt deposit density of contaminated glass plates using artificial neural networks. *Journal of Electrostatics*. **66**: 526-530.

Schneider C. 2015 What's the difference between aluminum and aluminium? Disponível: <<http://mentalfloss.com>>acesso em 26/06/2018.

Sica Y. C., Kenny E. D., Portella K. F., Campos Filho D. F. 2007. Atmospheric corrosion performance of carbon steel, galvanized steel, aluminum and copper in the North Brazilian coast. *J. Braz. Chem. Soc.* **18** (1) 153–166.

Siderakis K., Thalassinakis E., Pylarinos D., Vitellas I. 2009. Substation pollution maintenance using RTV coatings. *World Congress on Insulation*, Crete. p14.

Sirven J. B. 2006. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par Laser (LIBS). Thèse de l'Université Bordeaux I. pp 69.

Shariati M., Moradian, A. Talebi M., Omidvari A 2005. Maintenance strategy and modeling of pollution on very heavy polluted area based on field tests. *18th International Conference on Electricity Distribution* Turin: CIRED 2005. p. 4.

Shariati M., Vaseai S., Rezaei M., Abyazi S. 2006. New Approches to study environmetal pollution effects on insulation of west Azerbaijan electric power distribution Co.IEEE 2006. Tsinghua: IEEE. p 9.

Standard Methods for Water and Wastewater American (SMWWA) 2000. Hardness (2340) EDTA Titrimetric Method. Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF). p 37-39.

Suárez J. Q., Melgarejo M. M., Mayoral J. R., Suárez Q. M., Reyes F. D., Norro J. C. 2004. Modelo predictivo para determinación de contaminación salina en aisladores eléctricos. Tenerife, Ilhas Canárias, Espanha. p 4.

Thomas M. F. 1994. Geomorphology in the Tropics: A study of weathering and denudation in low latitudes. New York: John Wiley e Sons. p 344.

Vet R., Artz R. S., Carou S., Shaw M., Ro C. U., Aas W., Baker A., Bowersox V. C., Dentener F., Galy-Lacaux C., Hou A., Pienaar J. J., Gillet, R., Forti M. C., Gromov S., Hara H., Khodzher T., Mahowald N. M., Nickovic S., Rao P. S. P., Reid N. W. 2014. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmos. Environ.* **93**: 3–100.

Vosloo W., Holtzhausen K. 2002. The Prection of insulator leakage currents from environmental data. *IEEE Africon 2002* Stellenbosch: IEEE. 603-608.

Vosloo W., Engelbrecht F., Heger N., Holtzhausen J., Srauss J. 2007. Insulator Pollution Monitoring Programe for Namibia. IEEE. 6.

Wardman J. B., Wilson T. M., Bodger P. S., Cole J. W., Stewart C. 2012. Potential impacts from tephra fall to electric power systems: a review and mitigation strategies. *Bull. Volcanol.* **74** (10) 2221–2241.

Wardman J. 2013. Vulnerability of electric power systems to volcanic ashfall hazards p.240

ANEXOS

ANEXO A - CÁLCULO DOS ÍNDICES DE POLUIÇÃO

A.1- Cálculo do DDSE:

O DDSE pode ser calculado de acordo com os parâmetros da condutividade da água, a temperatura e o volume. A condutividade da água (σ_t) medida com um eletrodo de condutividade à uma dada temperatura t devem ser corrigidas para a condutividade a 20°C (σ_{20}), por meio da equação:

$$\sigma_{20^\circ} = \sigma_t(1 - b(t - 20^\circ)) \quad \text{Equação 1}$$

onde:

σ_t : condutividade medida à temperatura t ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)

T: temperatura da solução ($^\circ\text{C}$)

σ_{20} : condutividade corrigida à 20° C

b : é um fator de correção que depende da temperatura t que pode ser estimado utilizando a equação (2).

$$b = -3,2 \cdot 10^{-8} t^3 + 1,032 \cdot 10^{-5} t^2 - 8,272 \cdot 10^{-4} t + 3,544 \cdot 10^{-2} \quad \text{Equação 2}$$

$$S_a = (5.7 \sigma_{20S/m})^{1,03} = (5.7 \frac{\sigma_{20\mu S}}{cm} \cdot 10^{-4})^{1,03} \quad \text{Equação 3}$$

$$DDSE = S_a \cdot V/A \quad \text{Equação 4}$$

Onde S_a = Salinidade (kg/m^3 ou mg/cm^3)

$\sigma_{20S/m}$: é a condutividade volume a 20°C (S/m)

$\sigma_{20\mu S/cm}$: é a condutividade volume a 20°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

ESDD: é a densidade de depósito de sal equivalente (mg/cm^2)

V: Volume de água destilada (cm^3)

A: área da superfície lavada de isolador (cm^2)

A-2 Cálculo do DDNS

O DDNS define a quantidade de depósito de poluição inerte ou não-solúvel, por centímetro quadrado de superfície do isolador. A medição DDNS é normalmente realizada utilizando a solução de água de lavagem, obtida a partir das medições DDSE. O líquido é filtrado através de um papel de filtro limpo e o papel de filtro contaminado é, em seguida, seco e pesado. O depósito é normalizado de acordo com a área do isolador. O valor NSDD é calculado como:

$$NSDD = W2 - W1/A \quad \text{Equação 5}$$

onde:

NSDD: densidade depósito não solúvel, em mg/cm²

W1: peso de papel de filtro limpo e seco em mg

W2: peso de papel de filtro com o depósito de material insolúvel seco, em mg.

A-3 Cálculo Índice de Poluição

O índice de poluição (IP) é definido como o valor médio das condutividades de todas as quatro direções (σ_N , σ_S , σ_L , σ_O), expressa em mS/cm e aritmeticamente normalizada para um período de coleta de 30 dias. Condutividade média normalizada e condutividade são trabalhados usando (6) e (7).

$$\sigma_{N,S,L,O} = \sigma_{20N,S,L,O} \times \frac{V}{500} \times \frac{30}{D} \quad \text{Equação 6}$$

$$IP = \sigma_{média} = \frac{\sigma_N + \sigma_S + \sigma_L + \sigma_O}{4} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

σ_N , σ_S , σ_L , σ_O : índices de condutividade normalizados no norte, sul, leste e oeste (S/cm)

σ_{20} : condutividade da solução de 20 °C (S/cm)

V: volume de água destilada (mL)

D: número de dias em que o isolador esteve exposto sob investigação.

Além disso, se as soluções dos recipientes são filtradas e pesadas, os depósitos não solúveis (DNS) podem também ser determinados como dada por (8).

$$DNS = (W_2 - W_1) \text{ Equação 8}$$

A-4 Cálculo do CDDP's

Calcular a condutividade corrigida para cada direção, sendo esta condutividade a 20°C expressa em $\mu\text{S}/\text{cm}$, para o volume normalizado para 500mL e uma coleta mensal de 30 dias. O Valor normalizado da coleta do depósito direcional de poeira é calculado utilizando a seguinte equação:

$$CDDP = \sigma_{20} \times \frac{Vd}{500} \times \frac{30}{D}$$

Sendo

CDDP = a condutividade da coleta de depósito direcional em $\mu\text{S}/\text{cm}$;

D número de dias que o coletor ficou exposto;

E o índice de poluição (IP) para o mês é calculado pela média das condutividades corrigidas para quatro direções expressas em $\mu\text{S}/\text{cm}$

$$IP = \frac{m_{Norte} + m_{Sul} + m_{Leste} + m_{Oeste}}{4}$$

$$\text{Taxa de deposição } (g \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}) = \frac{(m_{Norte} + m_{Sul} + m_{Leste} + m_{Oeste})}{(\sum A_{fendas} \cdot T(dias))}$$

Determinação da Classe da Severidade de Poluição Local (SPL) a partir das medições com o CDDP

A relação entre a classe da severidade da poluição local (SPL) e o índice de poluição medido preferencialmente para um período de pelo menos um ano pe apresentado na tabela 1 de acordo com a IEC ABNT 60815-1.

Tabela 6: A relação entre a classe da severidade da poluição local (SPL) e o índice de poluição local (IP) obtido com medições do coletor direcional de depósito de poeira ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (considerar o valor mais alto)

Índice de Poluição (IP) obtido com medições do coletor direcional de depósito de poeira ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (considerar o valor mais alto)		Classe da Severidade local da poluição
Valor da média mensal durante um ano	Valor máximo mensal durante um ano	
<25	<50	a – Muito Leve
25 a 75	50 a 175	b – Leve
76 a 200	176 a 500	c – Média
201 a 350	501 a 850	d – pesada
>350	>850	e – muito pesada

Tabela 7: Fatores de correção da Classe de severidade local da poluição em função dos níveis de DNS medidos com o CDDP

DNS medido com o coletor de depósito direcional de poeira (g) (considerar o valor mais alto)		Correção da Classe da severidade local da poluição
Valor da Média Mensal durante 1 ano	Valor máximo mensal durante 1 ano	Correção da Classe da severidade local da poluição
<0,5	<1,5	Nenhum
0,5 a 1,0	1,5 a 2,5	Aumento de uma classe
<1,0	>2,5	Aumento de uma ou duas classes e considerar a mitigação (lavagem)

ANEXO B - VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

A validação do método é feita para garantir que a metodologia analítica seja exata, reprodutível e flexível sobre uma faixa específica em que uma substância será analisada. Esta avaliação que garante a conformidade com as exigências legais a um fim proposto (interesse direto ou de terceiros) do método analítico.

A validação é o processo que prova e apresenta evidência documentada de que o método proposto realiza aquilo para o qual está indicado para fazer.

B-1 Parâmetros de validação do Ensaio de Cromatografia Iônica:

O método analítico segue as normas ASTM D 6919 – 17 e ASTM D 4327 – 17, e os parâmetros de estabilidade e validação foram obtidos pela avaliação da deriva das concentrações do padrão de calibração PC3 e PA5 durante o período de estudo estão apresentados na Tabela 8 a seguir:

Tabela 8: Estudo de estabilidade dos padrões analíticos para o ensaio de Cromatografia Iônica

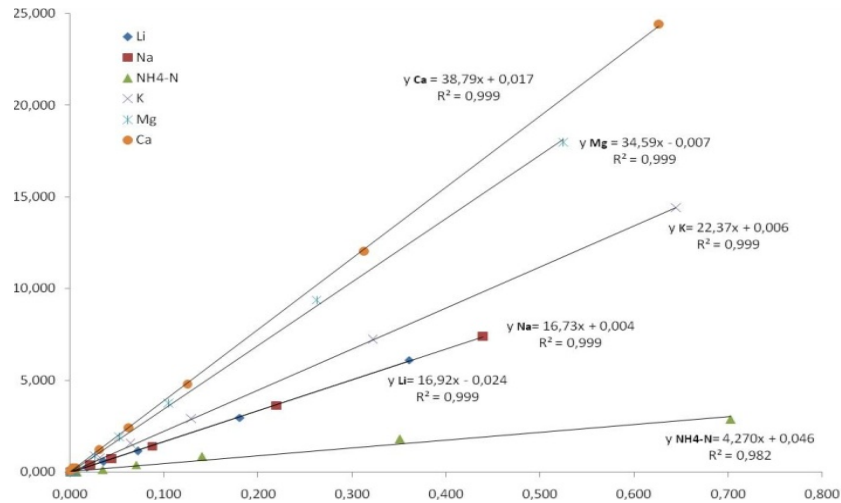
Cátions e Ânions	Conc (mg/L)	Desvio (%)	TR (min)	Desvio (%)	Conc. Nominal (mg/L)	Recuperação (%)
Na ⁺	2,0	6,4	4,1	2,5	2,0	99,4
NH ₄ -N ⁺	2,1	7,3	4,9	2,3	2,0	108,2
K ⁺	5,0	4,0	5,6	2,4	5,0	100,0
Mg	2,5	7,5	11,6	2,8	2,5	99,8
Ca ⁺²	5,0	5,9	14,5	2,9	5,0	100,6
F ⁻	1,0	15,0	8,3	9,2	1,0	102,2
Cl ⁻	5,0	7,1	12,5	5,4	5,0	100,2
NO ₂ -N ⁻	1,5	7,7	13,8	5,4	1,5	99,1
Br ⁻	5,0	9,3	15,2	5,7	5,0	100,5
NO ₃ -N ⁻	1,1	6,9	16,0	5,8	1,1	99,8
SO ₄ ⁻²	5,0	7,3	18,9	4,3	5,0	100,3
HPO ₄ ⁻ P ⁻²	3,3	6,3	22,6	3,9	3,3	100,0

Na figura 44 observam-se as curvas analíticas, as equações de calibração e seus coeficientes de correlação, assim como os cromatogramas típicos dos padrões de cátions e ânions obtidos por diluição (400, 200, 100,40 e 20) de soluções padrão comerciais (DIONEX seis cátions 046070 e DIONEX sete ânions 057590).

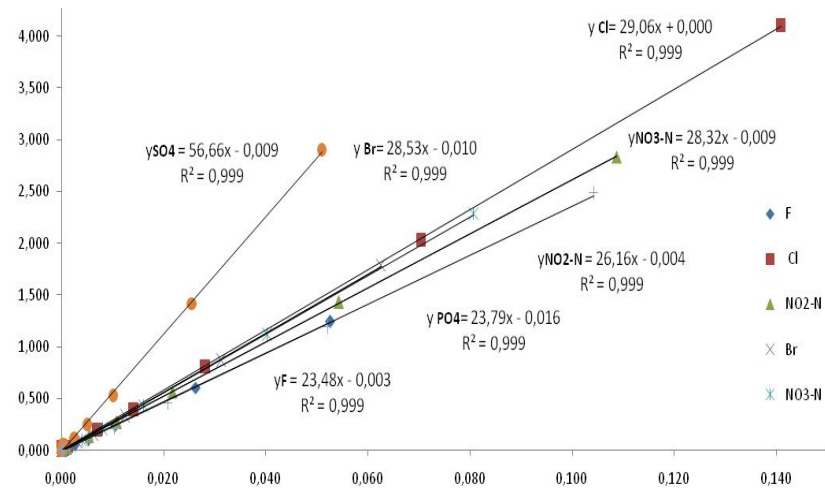
Na tabela 9 tem-se os limites de detecção dos diferentes cátions e ânions estudados, os valores foram calculados considerando as sensibilidades obtidas pelas regressões com o método dos mínimos quadrados e os desvios padrão do branco analítico, assim o $LD = 3 \times DP_{\text{branco}}$.

Tabela 9: Valores dos limites de detecção obtidos por cromatografia de íons com detecção condutométrica.

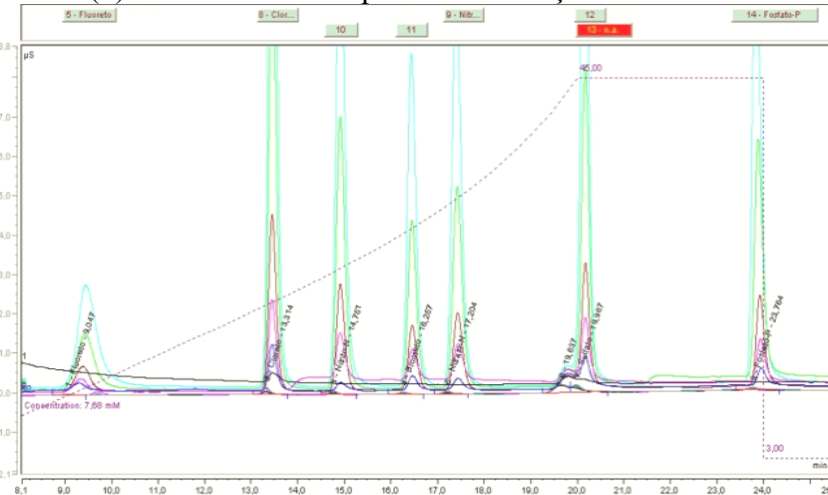
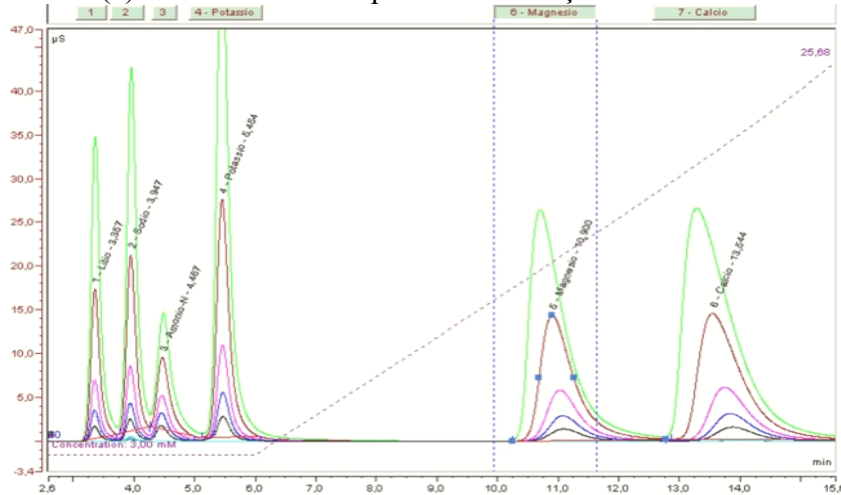
Determinação de Cátions		Determinação de Ânions	
Íon	$\mu\text{mol.L}^{-1}$	Íon	$\mu\text{mol.L}^{-1}$
Li^+	36,1	F^-	5,3
Na^+	43,9	Cl^-	14,1
NH_4^+N	70,3	$\text{NO}_2^- \text{N}$	10,9
K^+	64,5	Br^-	6,3
Mg^{+2}	52,5	$\text{NO}_3^- \text{N}$	8,1
Ca^{+2}	62,6	SO_4^{-2}	5,1
-	-	PO_4^{-2}	10,4



(a) Curvas analíticas para determinação de Cátions

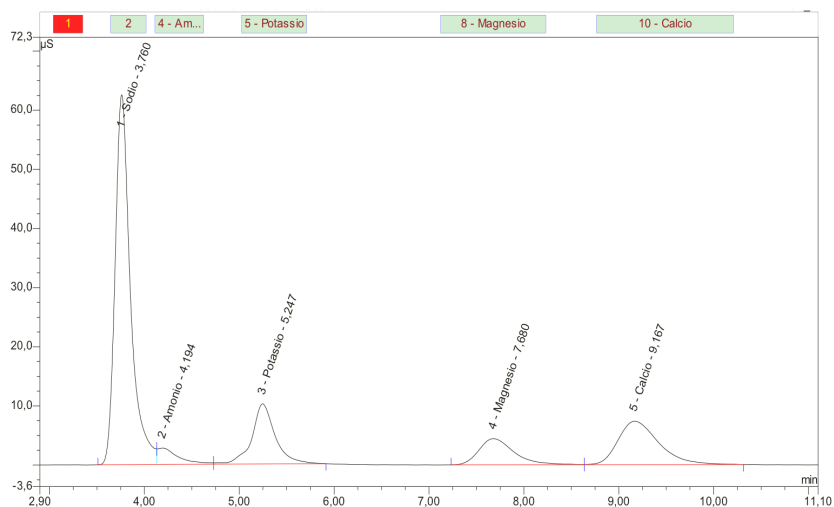


(b) Curvas analíticas para determinação de Ânions

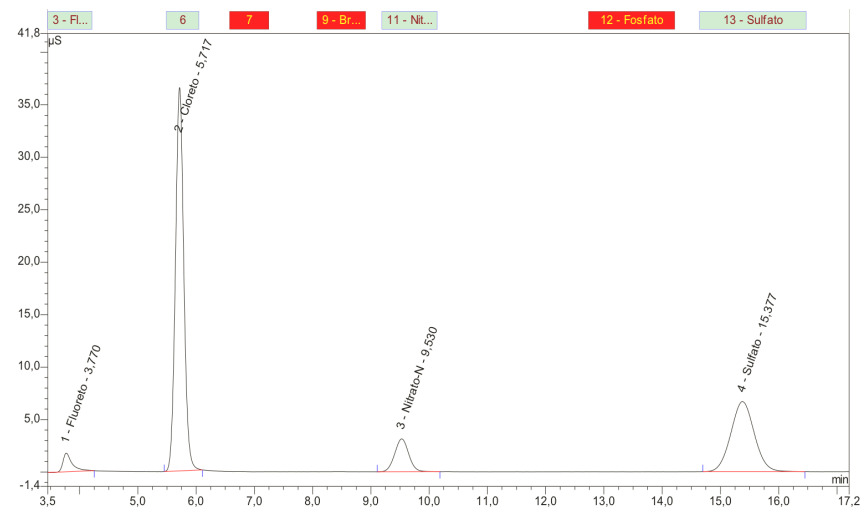


(c) Cromatogramas dos padrões de Cátions com diluições de 400 a 20x. d) Cromatogramas dos padrões de Ânions com diluições de 400 a 20x.

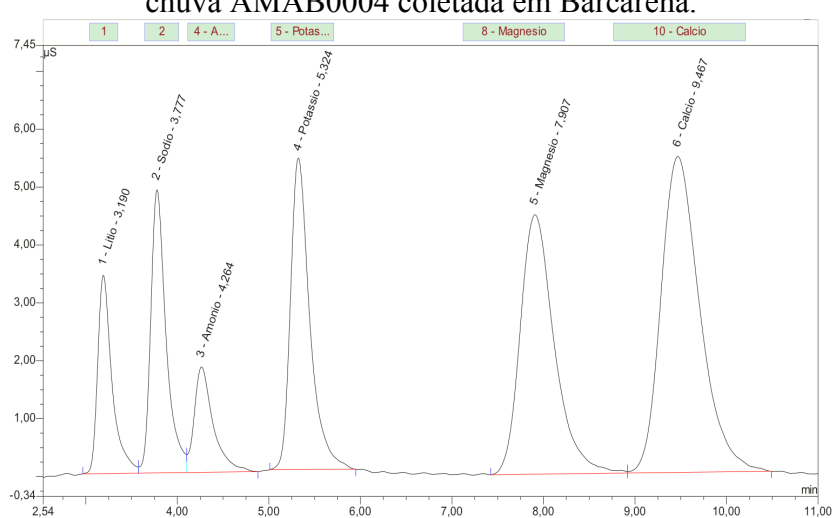
Figura 28: Curvas analíticas de cátions e ânions e os cromatogramas típicos dos padrões.



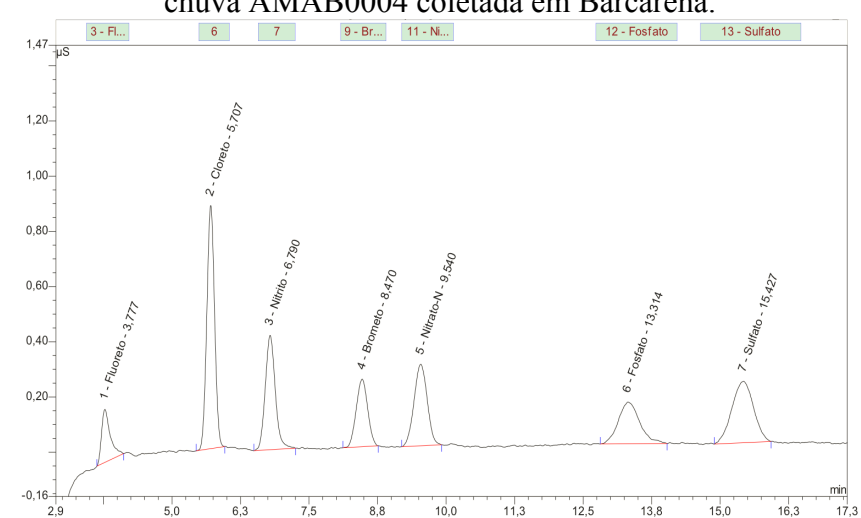
(a) Cromatograma da determinação de cátions na amostra de água de chuva AMAB0004 coletada em Barcarena.



(b) Cromatograma da determinação de ânions na amostra de água de chuva AMAB0004 coletada em Barcarena.



(b) Cromatograma do Padrão PC2 (diluição200x)



(c) Cromatograma do Padrão PA2 (diluição200x)

Figura 29: Cromatogramas típicos das amostras de água de chuva e os padrões multicomponentes para determinação de cátions e ânions

B-2 Parâmetros de validação do Ensaio de ICP-MS

Nesta etapa demonstra-se a execução e os experimentos de validação necessários ao ensaio elementar e isotópico para amostras particulados atmosféricos, pela técnica de espectrometria de emissão atômica com detecção de massas realizada no equipamento ICP-MS ICap-Qc Thermo do Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada - LAMIGA-ICP-MS do Instituto de Geociências – UFPA.

Exatidão e precisão das operações de diluições, pesagem e identificação dos brancos de reagente e de método analítico.

Fez-se a verificações da exatidão e precisão da balança analítica SARTORIUS (faixa até 210g; modelo 210D) por meio de dois conjuntos de pesos padrão calibrados RBC (figura 2: P25 de 1-500mg e P49 de 1-100g) e a verificação gravimétrica das três micropipetas HT (figura 3: 100-1000 μ L, 1000-5000 μ L e 1000-10000 μ L). Esta verificação tem periodicidade trimestral e é utilizada numa carta-controle dos dispositivos.

Foram preparada uma curva analítica rastreável ao padrão Multielementar N Tune F 50 μ g/L (com os 62 elementos a seguir: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Rb, Re, Sb, Se, Sc, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr em meio de 2% HNO₃ e traços de HF). A partir do padrão estoque se preparou por diluição a curva analítica.

Foram avaliadas as curvas analíticas para 62 elementos e 124 isótopos que apresentaram os seguintes parâmetros de calibração, conforme a tabela 10.

Tabela 10: Parâmetro de avaliação das curvas analíticas utilizadas no segundo experimento de validação. (Continua)

Elementos	Isótopos	Parâmetros da curva analítica				
		Coef. Linear	Coef. Angular	Coef. Correlação	LOD	BEC
Li	7Li	90646,782	14691,298	0,9996	0,004	0,162
Be	9Be	20166,589	11416,617	0,99864	0,006	0,566
B	10B	5840,159	3148,057	0,99939	0,026	0,539
	11B	25528,188	13913,499	0,99927	0,027	0,545
Na	23Na	-338484,82	35154498,8	0,31880	0,000	-103,85
Mg	24Mg	143855,922	679596,067	0,97607	0,074	4,724
	25Mg	20404,248	89968,672	0,97927	0,059	4,409
	26Mg	23911,666	116165,078	0,97886	0,120	4,858
Al	27Al	140622,602	968665,530	0,96848	0,057	6,888
Si	29Si	10216,958	3082040,218	0,58871	14,56	301,65
P	31P	7856,189	86751,479	0,97397	0,347	11,042
K	39K	203505,883	6045734,900	0,96863	0,810	29,708
Ca	42Ca	30383,891	1399269,991	0,88480	1,467	46,053
	43Ca	6972,494	115612,484	0,91495	0,476	16,581
	44Ca	107994,263	1120850,372	0,91701	0,208	10,379
	48Ca	169740,650	71846,037	0,99956	0,009	0,423
	46Ca	14078,302	7671,804	0,99957	0,057	0,545
Sc	45Sc	218099,132	68151,584	0,99995	0,020	0,312
Ti	46Ti	14112,331	7244,145	0,99965	0,013	0,513
	47Ti	13461,849	3831,270	0,99973	0,022	0,285
	48Ti	169910,489	70833,113	0,99957	0,003	0,417
	49Ti	11125,285	1825,938	0,99980	0,032	0,164
	50Ti	18923,435	4058,046	0,99970	0,017	0,214
V	50V	18972,839	4035,202	0,99970	0,012	0,213
	51V	179703,767	-5919,278	0,99994	0,018	-0,033
Cr	50Cr	18815,836	4481,209	0,99969	0,020	0,238
	52Cr	159384,629	72990,856	0,99988	0,030	0,458
	53Cr	17932,053	8489,556	0,99973	0,108	0,473
	54Cr	28735,113	141456,446	0,99266	0,250	4,923

Tabela 10: Parâmetro de avaliação das curvas analíticas utilizadas no segundo experimento de validação.(Continua)

Elemento s	Isótopos	Parâmetros da curva analítica				
		Coef. Linear	Coef. Angular	Coef. Correlação	LOD	BEC
Fe	54Fe	29006,576	139935,854	0,99278	0,109	4,824
	57Fe	8434,921	102795,161	0,97783	0,201	12,187
Mn	55Mn	270757,535	54123,770	0,99984	0,012	0,200
Co	59Co	189096,104	26645,260	0,99977	0,005	0,141
Ni	60Ni	40216,942	14952,168	0,99954	0,005	0,372
	62Ni	6165,788	1968,509	0,99965	0,027	0,319
	64Ni	59432,654	205143,233	0,99056	0,037	3,452
Cu	63Cu	95962,088	96478,303	0,99915	0,117	1,005
	65Cu	46409,366	46699,417	0,99921	0,122	1,006
Zn	64Zn	58833,486	205047,193	0,99038	0,036	3,485
	66Zn	34581,843	123052,342	0,99004	0,043	3,558
	67Zn	5869,291	22886,855	0,99147	0,138	3,899
	68Zn	26117,383	102860,708	0,99070	0,075	3,938
	70Zn	38597,776	13754,083	0,99947	0,014	0,356
Ga	71Ga	127605,231	26546,642	0,99965	0,006	0,208
Ge	73Ge	13368,022	4167,740	0,99969	0,017	0,312
As	75As	25026,552	15803,817	0,99879	0,025	0,631
Se	77Se	2787,563	5656,123	0,99598	0,205	2,029
Se	82Se	3463,565	11556,420	0,99599	0,330	3,337
Rb	85Rb	274929,673	5896,123	0,99987	0,001	0,021
Sr	84Sr	2559,849	42315,621	0,99944	0,998	16,531
	86Sr	39757,020	23008,412	0,99969	0,017	0,579
	87Sr	136836,891	24052,968	0,99964	0,003	0,176
	88Sr	358917,780	52292,210	0,99984	0,005	0,146
Zr	90Zr	198908,052	-45497,396	0,99992	0,016	-0,229
Nb	93Nb	204965,764	-152825,709	0,99930	0,002	-0,746
Mo	92Mo	105959,675	5211,365	0,99972	0,009	0,049
	94Mo	95312,515	2930,958	0,99973	0,008	0,031
	95Mo	49575,084	6198,408	0,99974	0,005	0,125
	96Mo	64704,522	4050,888	0,99978	0,010	0,063
	97Mo	31366,239	3540,117	0,99979	0,017	0,113
	98Mo	79880,997	9493,836	0,99972	0,002	0,119
	100Mo	33713,867	2884,364	0,99975	0,005	0,086
Pd	105Pd	1948,152	479,577	0,99988	0,174	0,246
Ag	107Ag	171233,739	-10687,156	0,99932	0,021	-0,062

Tabela 10: Parâmetro de avaliação das curvas analíticas utilizadas no segundo experimento de validação. (Continua)

Elementos	Isótopos	Parâmetros da curva analítica				
		Coef. Linear	Coef. Angular	Coef. Correlação	LOD	BEC
Cd	106Cd	5704,140	1451,235	0,99954	0,032	0,254
	108Cd	3462,479	1127,034	0,99940	0,041	0,325
	110Cd	37962,688	19449,806	0,99890	0,002	0,512
	111Cd	39564,490	21427,811	0,99884	0,009	0,542
	112Cd	77491,520	41201,302	0,99894	0,002	0,532
	113Cd	58874,517	21650,853	0,99929	0,005	0,368
	114Cd	94178,478	50034,441	0,99896	0,002	0,531
	116Cd	97901,569	16379,874	0,99971	0,007	0,167
Sn	112Sn	78798,639	38883,277	0,99901	0,004	0,493
	114Sn	94712,018	48268,926	0,99903	0,004	0,510
	115Sn	457926,712	17863,717	0,99987	0,000	0,039
	116Sn	97431,281	15526,532	0,99963	0,006	0,159
	117Sn	35562,724	432,476	0,99982	0,008	0,012
	118Sn	112374,905	6076,958	0,99978	0,007	0,054
	119Sn	45081,394	-438,832	0,99987	0,006	-0,010
	120Sn	154323,540	11552,804	0,99979	0,006	0,075
	122Sn	25713,991	3797,861	0,99967	0,010	0,148
	124Sn	34675,889	6690,151	0,99963	0,006	0,193
In	115In	459137,816	29163,001	0,99984	0,000	0,064
Sb	121Sb	112521,060	38128,259	0,99944	0,003	0,339
Te	125Te	7580,281	8438,708	0,99660	0,020	1,113
Ba	130Ba	39766,939	61496,504	0,99652	0,002	1,546
	132Ba	755,068	120036,145	0,98416	3,821	158,974
	134Ba	16588,205	51905,860	0,99946	0,323	3,129
	135Ba	44901,415	15000,048	0,99921	0,004	0,334
	136Ba	55123,371	58812,665	0,99934	0,042	1,067
	137Ba	78012,721	27024,708	0,99922	0,005	0,346
	138Ba	512367,478	118311,508	0,99958	0,002	0,231
Cs	133Cs	450180,503	4020,861	0,99995	0,000	0,009
Ce	140Ce	488529,994	-62078,455	0,99994	0,000	-0,127
Pr	141Pr	597401,721	-97468,304	0,99995	0,000	-0,163
Nd	146Nd	93429,971	-1309,720	0,99988	0,001	-0,014
Sm	147Sm	86347,735	-2546,325	0,99985	0,003	-0,029
Eu	153Eu	340732,030	-5800,649	0,99991	0,000	-0,017
Gd	157Gd	104004,539	-2689,680	0,99987	0,001	-0,026
Tb	159Tb	1018208,87	-86221,076	0,99995	0,000	-0,085
Dy	163Dy	162403,896	-8535,435	0,99988	0,000	-0,053
Ho	165Ho	703343,082	-63267,201	0,99993	0,000	-0,090
Er	166Er	220939,870	-16508,379	0,99993	0,000	-0,075

Tabela 10: Parâmetro de avaliação das curvas analíticas utilizadas no segundo experimento de validação. (Conclui)

Elementos	Isótopos	Parâmetros da curva analítica				
		Coef. Linear	Coef. Angular	Coef. Correlação	LOD	BEC
Yb	172Yb	152888,251	-4890,864	0,99989	0,000	-0,032
Lu	175Lu	696154,383	-131081,435	0,99991	0,000	-0,188
Hf	178Hf	190609,758	-41326,342	0,99994	0,001	-0,217
	180Hf	260793,191	-95982,899	0,99992	0,000	-0,368
Ta	181Ta	332070,559	-647268,117	0,99283	0,005	-1,949
W	182W	132349,073	-14093,187	0,99991	0,001	-0,106
Re	185Re	231785,439	-64639,484	0,99991	0,000	-0,279
Ir	193Ir	1253,859	-302,188	0,99990	0,055	-0,241
Pb	202Pb	997,479	1068,914	0,99979	0,181	1,072
	204Pb	7629,727	743,323	0,99985	0,035	0,097
	205Pb	448571,194	-151275,175	0,99985	0,002	-0,337
	206Pb	134887,938	21331,681	0,99985	0,001	0,158
	207Pb	117346,630	19342,554	0,99980	0,004	0,165
	208Pb	317234,661	-55157,890	0,99987	0,001	-0,174
	210Pb	4,315	3,200	0,99974	1,585	0,742
Tl	203Tl	163229,904	2746,463	0,99987	0,001	0,017
	205Tl	444256,485	-145239,495	0,99987	0,000	-0,327
Bi	209Bi	495334,684	-115942,011	0,99994	0,000	-0,234
Th	232Th	581928,437	-80433,326	0,99994	0,000	-0,138
U	238U	597850,579	-33882,735	0,99987	0,000	-0,057

Após a verificação das sensibilidades, linearidades e limites de detecção adequados, será feita a avaliação da exatidão dos resultados utilizando materiais de referência certificados (MRC) compatíveis para a validação da dissolução dos mesmos utilizando o Microondas SPEEDWAVE para garantir a dissolução total da matriz dos particulados atmosféricos.

ACOPLAMENTO LIBS ICP-MS

E para a validação dos resultados do ensaio por LIBS, foi feito o acoplamento LIBS/ICP-MS, para a análise 5 MRC (Buffalo River, Fine Dust, Fly ash, Fosfato de rocha e Resíduo de chumbo em tinta).

Assim, foram adquiridos os espectros ópticos no LIBS (Ca 370, 393 e 396nm; Fe 373, 375, 381 e 404nm; Mn 383nm; Al 396nm; V 372 e 395nm) e de massa no ICP-MS, sendo monitorados o sinal transiente no tempo e então medidas as intensidades dos isótopos (25Mg, 27Al, 39K, 46Ca, 48Ca, 46Ti, 49Ti, 50Ti, 53Cr, 54Cr, 57Fe, 58Fe, 59Co, 61Ni, 62Ni, 64Ni, 65Cu, 68Zn, 108Cd, 111Cd, 114Cd, 134Ba, 205Pb, 208Pb, 210Pb) inicialmente sem o uso de padrões internos.

Puderam ser correlacionadas as calibrações das espécies Al, Ca e Fe, em ambas as técnicas, os demais elementos ora foram analisados pelo LIBS ora pelo ICP-MS, devido a seleção da janela espectral de 390nm no LIBS e da seleção de isótopos feita no ICP-MS. Para ilustrar a aquisição de sinal em ambos os equipamentos, tem-se na Figura 30, onde há aquisição do espectro óptico no LIBS e o espectro de massas no ICP-MS simultaneamente.

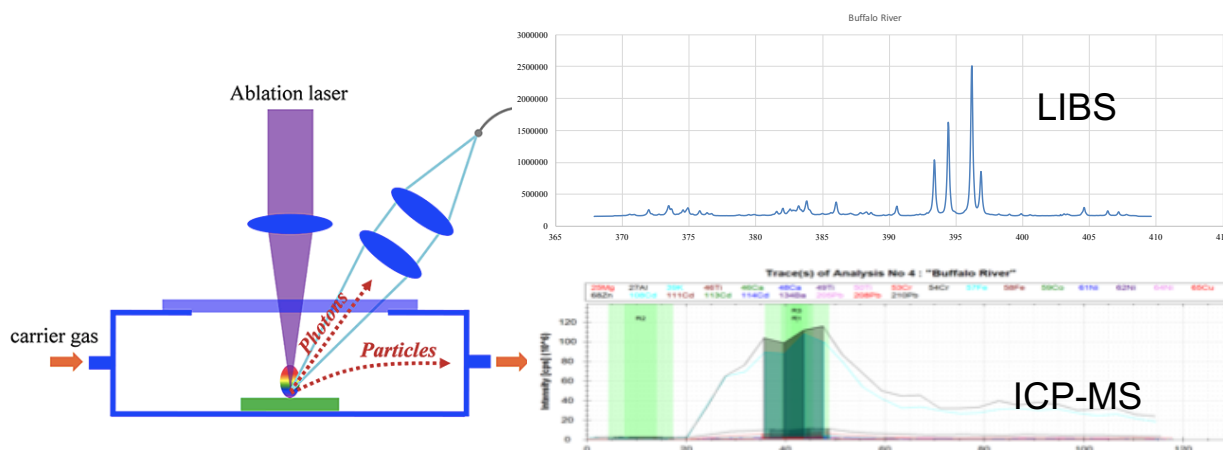


Figura 30: Representação da obtenção das regiões de espectro óptico e de massas obtidos pelo acoplamento do LIBS com o ICP-MS.

No espectro de massa adquirido no tempo de 120s, fez-se a seleção de regiões ótimas de medição, a partir do início do feixe do laser obedecendo a condição de compromisso.

A seguir vê-se na Figura 31, a delimitação das regiões R1, R2 e R3 de estudo para integração das intensidades de sinal ($\text{cps} \times 10^6$) *versus* o tempo de resposta (s) para os MRC analisados, a partir das quais foram elaboradas as curvas analíticas de quantificação.

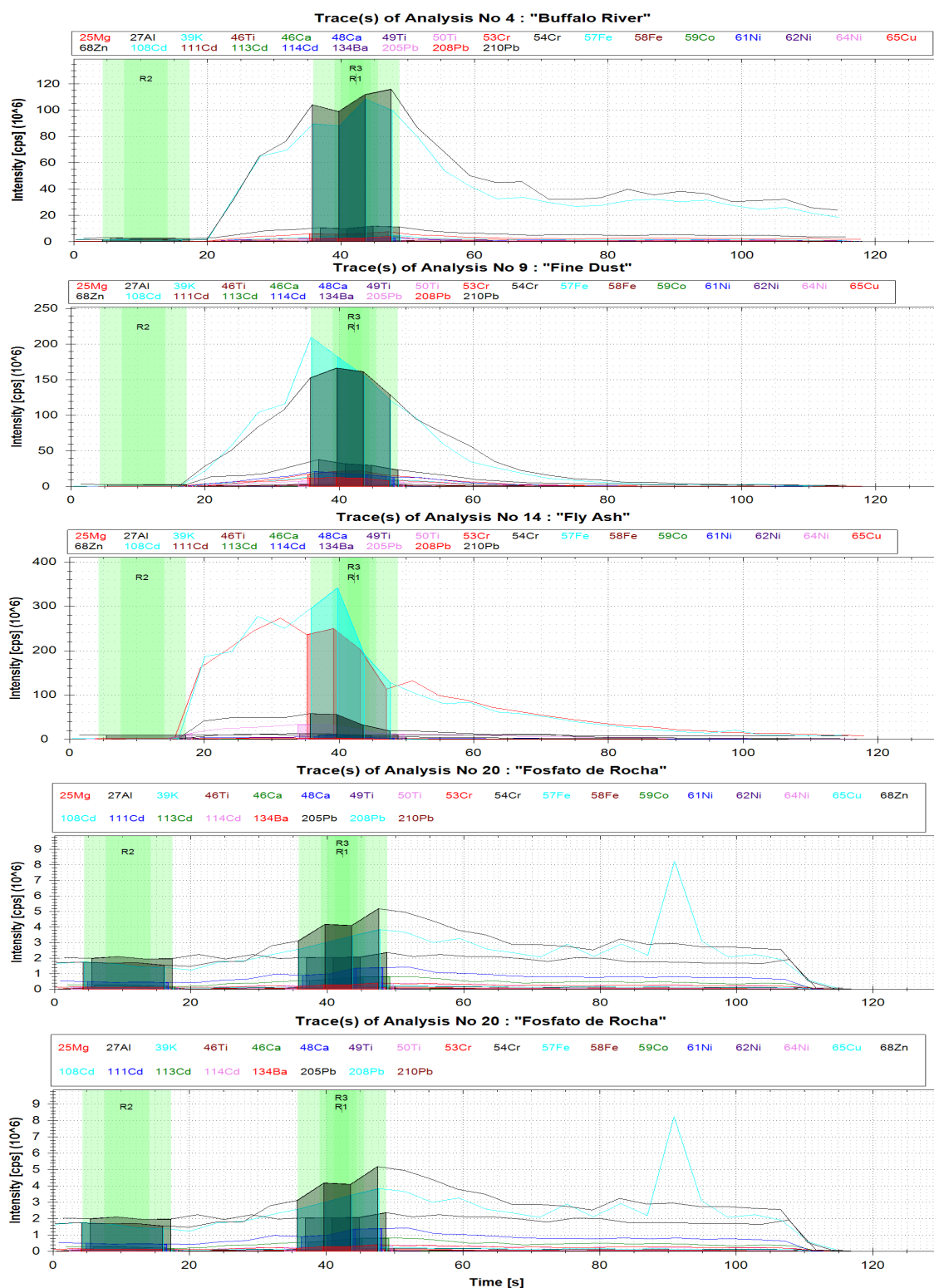


Figura 31: Seleção das regiões de integração de sinal R1, R2 e R3 do ICP-MS.

Nota-se que R1 e R3 são regiões de medição com intervalos de medição menor e maior respectivamente e R2 é a região de aquisição de sinal do branco, quando as espécies carregadas do LIBS ainda não alcançaram o quadrupolo e detector do ICP-MS.

Na figura 5, tem-se o espectro óptico em detalhe obtido na região de 390nm para os diferentes MRC.

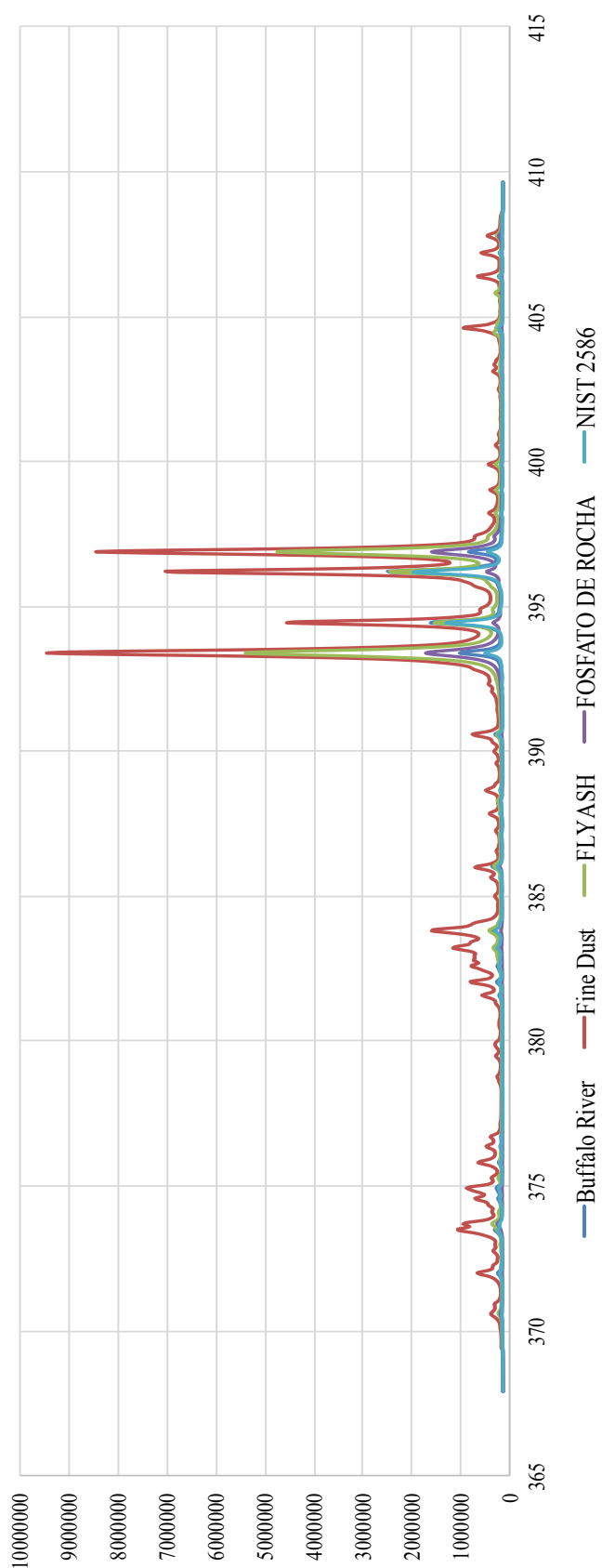


Figura 32: Espectro dos MRC obtidos pelo LIBS no comprimento de onda 390 nm.

Na Figura 33 tem-se as curvas analíticas obtidas através dos espectros ópticos, no LIBS e de massas no ICP-MS para os elementos Al (12.a), Ca (12.b) e Fe (12.c), utilizando diferentes comprimentos de onda e razões de massa disponíveis para a calibração cruzada das técnicas.

Nota-se que para todos os isótopos analisados (27Al, 46Ca, 57Fe, 58Fe), a seleção da região de medição R1, apresentou maior sensibilidade e melhor linearidade para a calibração. Também nota-se que a calibração do cálcio nos comprimentos de onda 370, 393 e 396nm analisado pelo LIBS apresentou melhor ajuste que a análise pelo ICP-MS. E no caso dos demais elementos Alumínio e Ferro os melhores ajuste da calibração deram-se pelo ICP-MS, sendo essa resposta mais esperada, uma vez que o detector de massas é mais sensível que o óptico. Além da validação cruzada, fez-se a análise dos isótopos 53Cr, 54Cr, 59Co, 61Ni, 64Ni, 68Zn, 108Cd, 111Cd, 113Cd, 137Ba e 205Pb, 208Pb e 210Pb com detecção apenas pelo ICP-MS conforme pode ser visto nas Figuras 33 e 34.

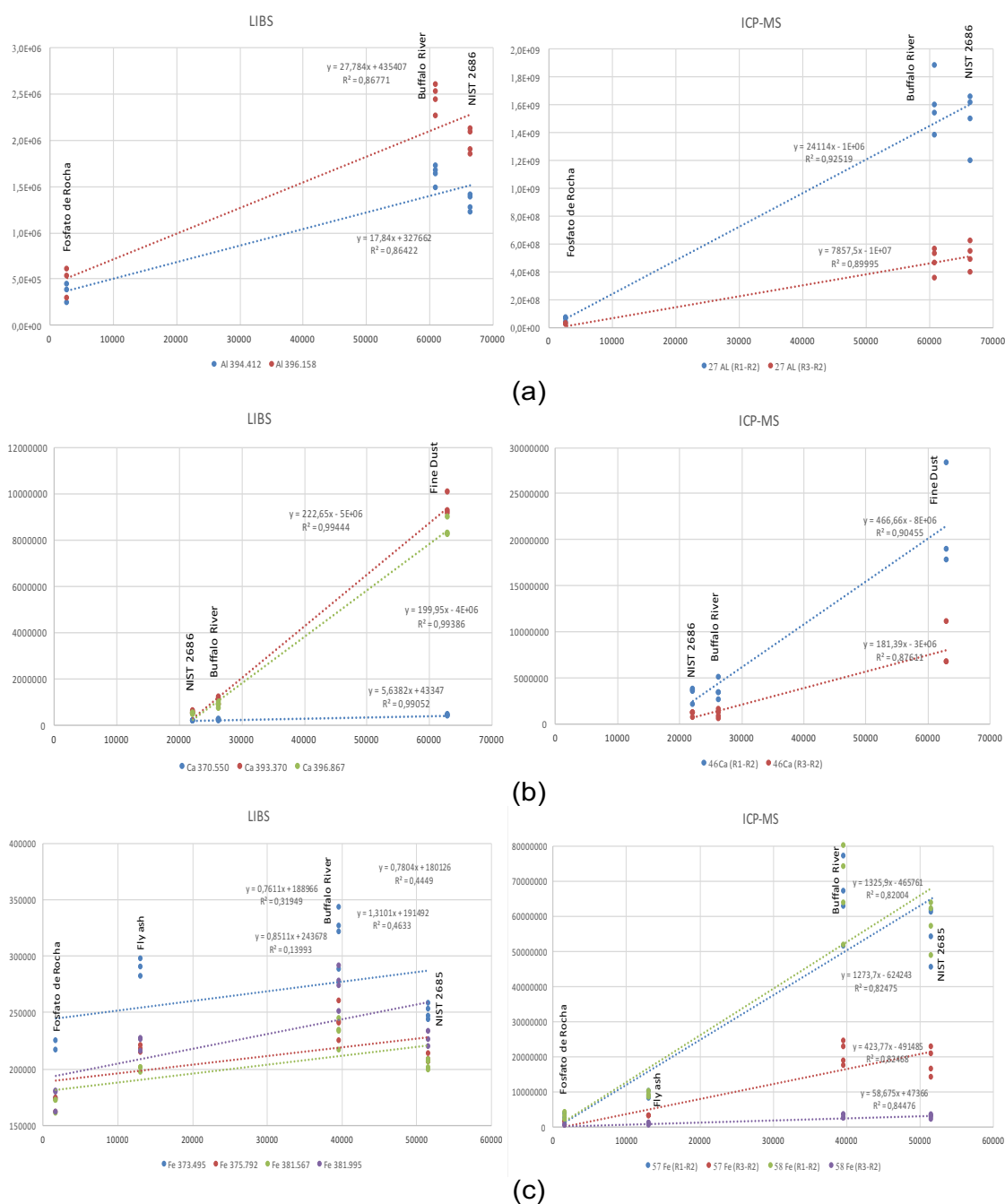


Figura 33: Curvas analíticas obtidas na calibração cruzada entre as medições dos MRC realizados no LIBS / ICP-MS para o elemento Fe.

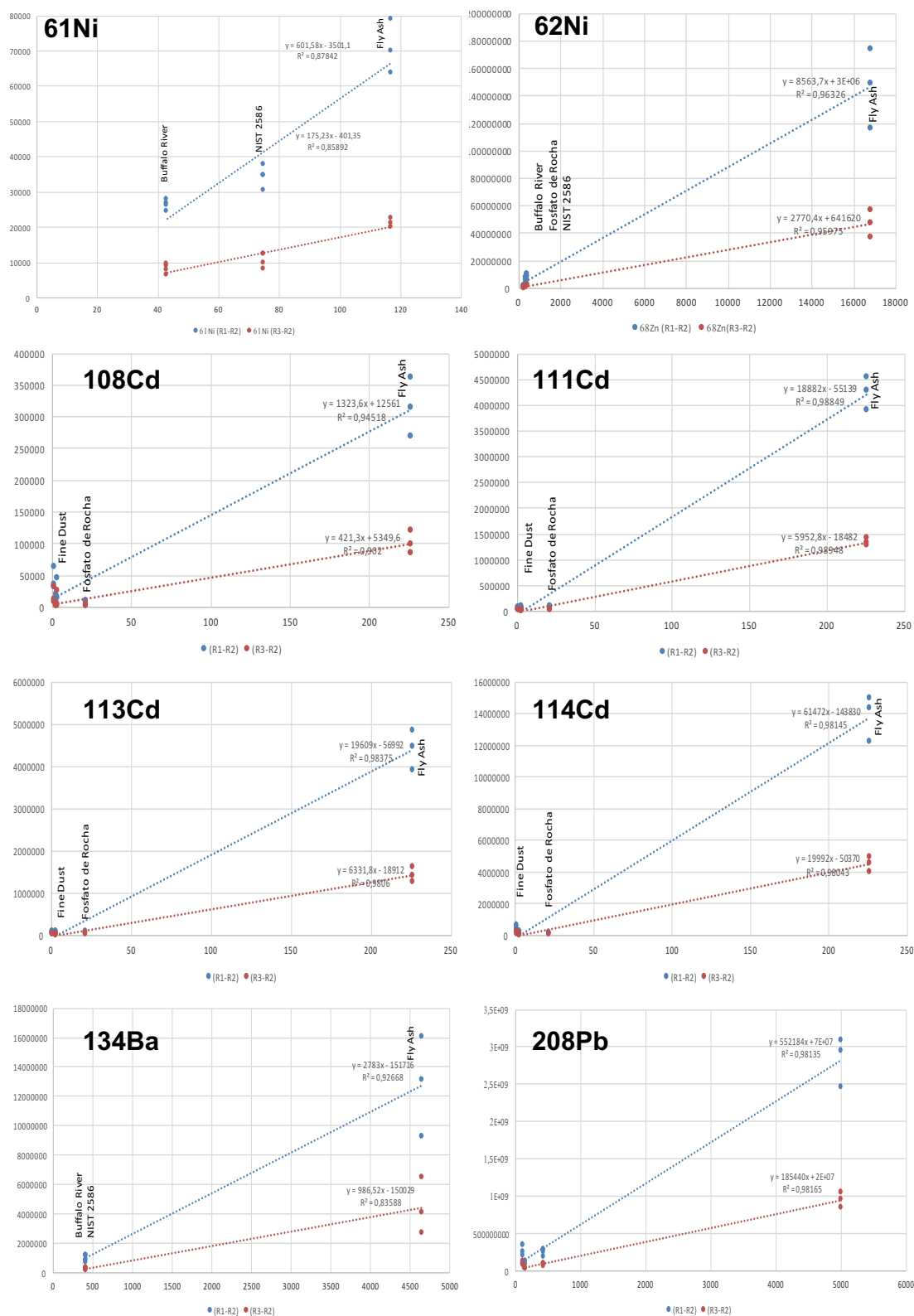


Figura 34: Curvas analíticas obtidas para as medições dos MRC realizadas apenas no ICP-MS para os elementos Ni, Cd, Ba e Pb nos respectivos isótopos.

B-3 MATERIAIS DE REFERÊNCIA

São relacionadas nas Figuras de 35 a 37 os principais certificados dos materiais de referências utilizados nesse estudo MRC: 1- ERM- CZ120 particulado atmosférico (PM10); 2- BCR- 0176R de cinzas de incinerador e 3- U-QCI-715 de água sintética. E nas figuras de 38 a 40 tem-se os MRC's acessórios utilizados em métodos alternativos ou compartivos ICP-OES, ICP-MS e LIBS para a quantificação das espécies elementares no MPA.



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® -CZ120

FINE DUST (PM ₁₀ -LIKE)		
Element	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Arsenic	7.1	0.7
Cadmium	0.90	0.22
Lead	113	17
Nickel	58	7

¹⁾ Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method. The certified values and their uncertainties are mass fractions based on the mass of the sample after conditioning as described in EN12341. They are traceable to the SI.

²⁾ The certified uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

Additional Material Information			
Element	Mass fraction	Element	Mass fraction
	Value [mg/kg]		Value [mg/kg]
Aluminium	34100 ¹⁾	Molybdenum	33.2 ²⁾
Antimony	64.7 ²⁾	Neodymium	22.2 ¹⁾
Barium	562.2 ²⁾	Potassium	10998 ²⁾
Bromine	10.2 ²⁾	Rubidium	52.3 ²⁾
Caesium	3.1 ²⁾	Samarium	4.1 ²⁾
Calcium	63043 ²⁾	Scandium	7.4 ²⁾
Cerium	56.8 ²⁾	Silicon	229000 ¹⁾
Chlorine	10033 ¹⁾	Sodium	14211 ²⁾
Chromium	201 ²⁾	Strontium	251 ²⁾
Cobalt	14.3 ²⁾	Tantalum	1.0 ²⁾
Copper	462 ¹⁾	Terbium	0.6 ²⁾
Dysprosium	3.3 ¹⁾	Thorium	7.0 ²⁾
Elemental carbon	45433 ²⁾	Titanium	4372 ¹⁾
Europium	0.8 ²⁾	Total carbon	111333 ²⁾
Gallium	8.7 ¹⁾	Total organic carbon	76633 ²⁾
Gold	0.02 ¹⁾	Tungsten	4.1 ¹⁾
Hafnium	8.4 ²⁾	Uranium	2.6 ²⁾
Iron	38144 ²⁾	Vanadium	72.4 ¹⁾
Lanthanum	25.0 ²⁾	Ytterbium	1.7 ²⁾
Magnesium	13200 ¹⁾	Zinc	1240 ²⁾
Manganese	611 ¹⁾	Zirconium	341 ²⁾

¹⁾ The mass fraction represents the mean value of two results provided by two laboratories. The measurements were performed by k_0 -NAA.

²⁾ The mass fraction represents the mean value of six individual results provided by one laboratory. The measurements were performed by k_0 -NAA.

³⁾ The mass fraction represents the mean value of three individual results provided by one laboratory. The results were obtained by coulometric titration.

⁴⁾ The mass fraction represents the mean value of three individual results provided by one laboratory. The results were obtained by X-ray fluorescence spectroscopy.

Figura 35: Material de Referência Certificado ERM- CZ120.

Indicative Values		
	Mass Fraction	
	Indicative value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Hg	1.60	0.23
Mn	730	50
V	35	6

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor k = 2 according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

Additional Material Information		
	Mass Fraction	
	Value ¹⁾ [mg/kg]	
Ag	33.1	
Au	0.604	
Ba	4650	
Br	836	
Ce	47.7	
Cs	8.27	
Eu	0.868	
Hf	4.85	
La	30.2	
Na	34600	
Rb	102	
Sc	2.91	
Ta	2.02	
Th	5.28	
W	26.3	

1) This data has been obtained by k₁-NAA. The data are given here for information only.



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BCR[®] – 176R

CERTIFICATE OF ANALYSIS

	FLY ASH	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
As	54	5
Cd	226	19
Co	26.7	1.6
Cr	810	70
Cu	1050	70
Fe	13100	500
Ni	117	6
Pb	5000	500
Sb	850	50
Se	16.3	1.9
Ti	1.32	0.21
Zn	16800	400

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor k = 2 according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

Figura 36: Material de Referência Certificado BCR – 176R

ULTRAccheck[®] WP Minerals

11 Analytes

calcium	3.5-110 mg/L
chloride	35-275 mg/L
fluoride	0.3-4.0 mg/L
magnesium	2-40 mg/L
potassium	4-40 mg/L
sodium	6-100 mg/L
spec. conductance	200-1000 µmhos/m
sulfate	5-125 mg/L
total dissolved solids	30-650 mg/L
total alkalinity as CaCO ₃	10-120 mg/L
total hardness as CaCO ₃	10-275 mg/L

Sample consists of two solutions. Dilute
10 mL of each solution to 1 L in the same
flask for final working test sample.

QCI-715 2 x 20 mL *

Figura 37: Material de Referência Certificado QCI- 715

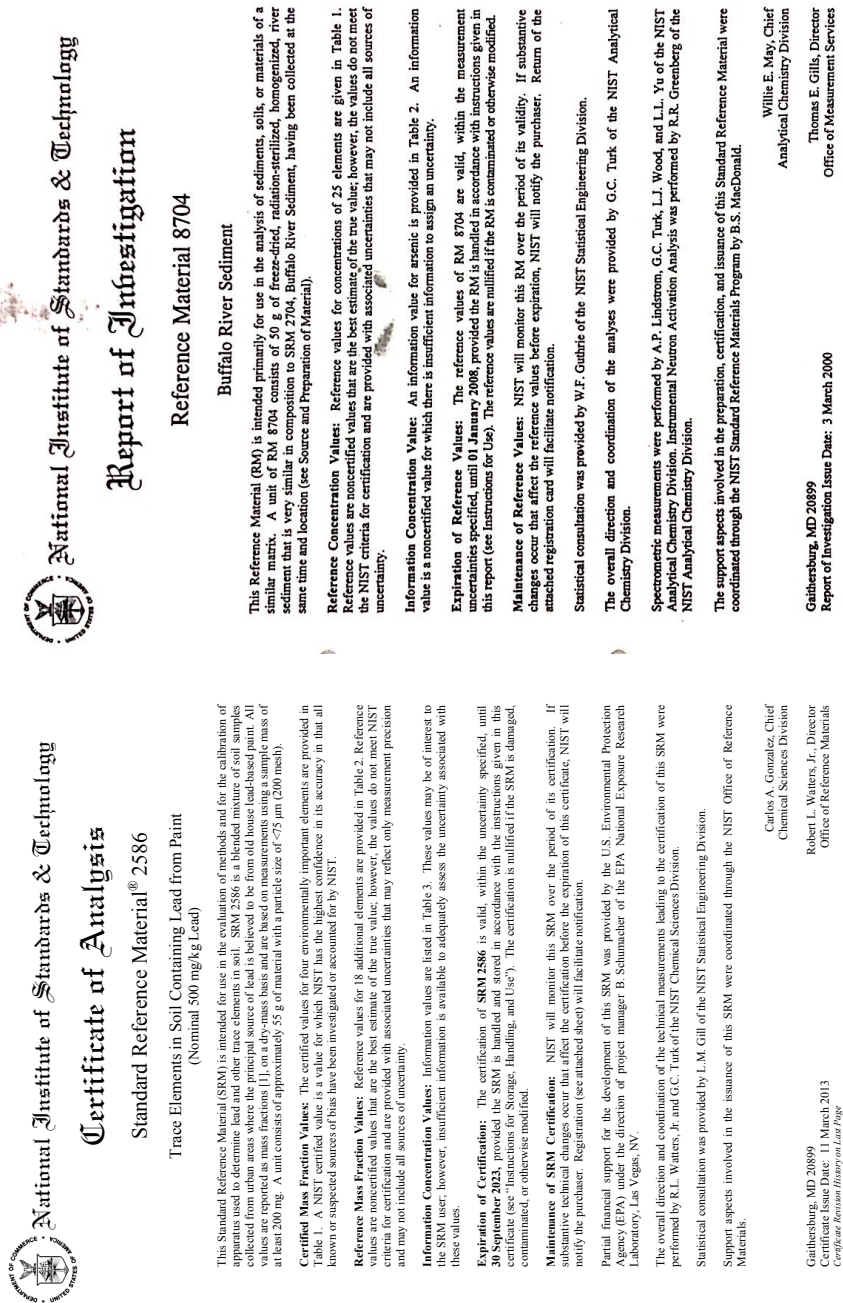


Figura 38: MRC's NIST 2586 (Elementos traços em solo contendo Pb de tintas) e NIST 8704 (sedimento do rio Buffalo).

Certified Reference Material

HISS-1, MESS-3, PACS-2

Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents

The following tables show those constituents for which certified and information values have been established. Certified values are based on the results of determinations by at least two independent methods of analysis. The uncertainties represent 95% confidence limits for an individual sub-sample of 250 mg or greater. The uncertainties in the certified values of the butyltins are based on the expanded uncertainties.**

	Trace Metals (milligrams per kilogram)		
	HISS-1	MESS-3	PACS-2
Antimony	(0.13)*	1.02 ± 0.09	11.3 ± 2.6
Arsenic	0.801 ± 0.099	21.2 ± 1.1	26.2 ± 1.5
Beryllium	0.129 ± 0.023	2.30 ± 0.12	1.0 ± 0.2
Cadmium	0.024 ± 0.009	0.24 ± 0.01	2.11 ± 0.15
Chromium	30.0 ± 6.8†	105 ± 4	90.7 ± 4.6
Cobalt	(0.65)*	14.4 ± 2.0	11.5 ± 0.3
Copper	2.29 ± 0.37	33.9 ± 1.6	310 ± 12
Lead	3.13 ± 0.40	21.1 ± 0.7	183 ± 8
Lithium	2.83 ± 0.54	73.6 ± 5.2	32.2 ± 2.0
Manganese	66.1 ± 4.2	324 ± 12	440 ± 19
Mercury	(0.01)*	0.091 ± 0.009	3.04 ± 0.20
Molybdenum	(0.13)*	2.78 ± 0.07	5.43 ± 0.28
Nickel	2.16 ± 0.29	46.9 ± 2.2	39.5 ± 2.3
Selenium	0.050 ± 0.007	0.72 ± 0.05	0.92 ± 0.22
Silver	0.016 ± 0.002	0.18 ± 0.02	1.22 ± 0.14
Strontium	96.9 ± 11.2	129 ± 11	276 ± 30
Thallium	(0.06)*	0.90 ± 0.06	(0.6)*
Tin	(0.11)*	2.50 ± 0.52	19.8 ± 2.5
Uranium	(0.26)*	(4)*	(3)*
Vanadium	6.80 ± 0.78	243 ± 10	133 ± 5
Zinc	4.94 ± 0.79	159 ± 8	364 ± 23
Tributyltin (as Sn)**	---	---	0.890 ± 0.105
Dibutyltin (as Sn)**	---	---	1.047 ± 0.064
Monobutyltin (as Sn)**	---	---	(0.6)*

*information value only
† see page 3
** a separate certificate for the butyltins is available.



Figura 39: MRC's Hiss-1 (Sedimento marinho)

Element	analytical method	Element	analytical method
Ag	AAN ICP-MS INAA	Mo	AA COL ICP-MS POL
Al	COL ICP INAA XRF	N	COL VOL
As	AF ICP-MS INAA	Ni	AA IC ICP INAA XRF
Au	AAN	Nb	ICP-MS
B	COL ES ICP ICP-MS	Ne	ICP ICP-MS INAA
Ba	AAN ICP ICP-MS INAA XRF	Ni	AA AAN ICP ICP-MS
Be	AAN ICP ICP-MS	P	COL ICP XRF
Bi	AF ICP-MS	Pb	AA AAN ES ICP ICP-MS POL XRF
Br	COL IC INAA XRF	Pt	ICP-MS
Ca	AA ICP INAA XRF	Rb	AAN ICP-MS INAA XRF
Cd	AAN ICP-MS POL	Rz	ICP-MS
Ce	AAN ICP-MS POL	S	COL IC ICP VOL XRF
Cl	COL IC INAA	Sb	AF INAA
Co	AA AAN ICP ICP-MS INAA	Sc	ICP ICP-MS INAA
Cr	AA ICP-MS INAA	Se	AF COL INAA
Cu	AA ES ICP ICP-MS XRF	Si	COL GR XRF
Dy	ICP ICP-MS	Sm	ICP ICP-MS INAA
Er	ICP ICP-MS	Sr	ES ICP-MS POL
Eu	ICP ICP-MS INAA	Te	AA ICP ICP-MS INAA XRF
F	COL ISE	Ti	ICP ICP-MS INAA
Fe	AA ICP INAA XRF	Tl	ICP-MS INAA
Ga	AAN ICP-MS	Tl	AA COL ICP XRF
Gd	ICP ICP-MS	Ti	ICP-MS
Hf	INAA	Tm	ICP ICP-MS
Hg	AA AF	U	ICP-MS INAA LF
Hs	ICP ICP-MS	V	ICP ICP-MS INAA POL XRF
K	AA IC ICP INAA XRF	W	COL POL
La	ICP ICP-MS INAA	Y	ICP ICP-MS
Li	AA AAN FP ICP ICP-MS	Yb	ICP ICP-MS INAA
Lr	ICP-MS INAA	Zn	AA ICP ICP-MS INAA XRF
Mg	AA ICP XRF	Zr	ICP-MS
Mn	AA ICP ICP-MS INAA XRF		

AA: Atomic Absorption Spectrometry
AF: Atomic Fluorescence Spectrometry
ES: Emission Spectrometry
GR: Gravimetry
ICP: Inductively Coupled Plasma emission spectrometry
ICP-MS: ICP Mass Spectrometry
ISE: Ion Selective Electrode method
POL: Polarography
XRF: X-Ray Fluorescence Spectrometry

AAN: Non-Flame Atomic Absorption Spectrometry
COL: Colorimetry
FP: Flame Photometry
IC: Ion Chromatography
INAA: Instrument Neutron Activation Analysis method
LF: Laser Fluorescence Spectrometry
VOL: Volumetry

Wang
Professor Wang Haizhou, Chief
China National Analysis Center for Iron and Steel



Certificate of Certified Reference Materials

NCS DC 73347 — NCS DC 73351

- DC73347 Hair
- DC73348 Bush Branches and Leaves
- DC73349 Bush Branches and Leaves
- DC73350 Leaves of Poplar
- DC73351 Tea

Reissued in 2014

Approved by China National Analysis Center for Iron and Steel

(Beijing China)

Figura 40: NCS DC 73347 (Cabelo Humano).

Valores de referência para a fração massa (na base seca) atribuídos aos elementos determinados no MR CRM-Agro E2001a e incerteza expandida (U_{MR})* em %¹

Elementos	Média± U_{MR}	U_{MR} (%)
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	483,6± 204,6	42
Ca (g kg^{-1})	187,8± 36,3	19
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	425,3± 76,3	18
Cu (mg kg^{-1})	803,8± 86,5	11
Fe (mg kg^{-1})	2725± 213	8
K (g kg^{-1})	35,6± 4,3	12
Mg (g kg^{-1})	10,8± 2,7	25
Mn (mg kg^{-1})	1567 ± 141	9
Na (g kg^{-1})	80± 15	19
P (g kg^{-1})	84,5± 17,3	20
Pb (mg kg^{-1})	18,5± 9,6	52

*Intervalo a 95% de confiança.

**Número de resultados dos laboratórios participantes aceitos que foram utilizados para calcular os valores de consenso.

Figura 41: MRC's CRM –Agro E2001a (Suplemento mineral).

Tabela 1 - Frações de massa de As, Cd, Cr, Pb, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn obtidas nas porções amostradas em digestão assistida por micro-ondas com cavidade (n=3).

Elementos	100 mg		200 mg		300 mg	
	Média ± Desvio	RSD %	Média ± Desvio	RSD %	Média ± Desvio	RSD %
As (mg kg ⁻¹)	62,91 ± 2,25	3,58	59,32 ± 0,93	1,56	59,59 ± 1,71	2,87
Ca (mg kg ⁻¹)	321,73 ± 13,61	4,23	328,13 ± 9,26	2,82	314,57 ± 2,86	0,91
Cd (mg kg ⁻¹)	89,84 ± 2,89	3,21	94,40 ± 2,88	3,05	94,10 ± 3,48	3,69
Cr (mg kg ⁻¹)	161,91 ± 4,18	4,58	158,18 ± 2,97	1,88	158,82 ± 3,99	2,51
Cu (mg kg ⁻¹)	10,59 ± 0,34	3,2	11,03 ± 0,41	3,71	10,47 ± 0,48	4,55
Fe (g kg ⁻¹)	62,92 ± 1,50	2,38	61,02 ± 0,74	1,21	59,21 ± 5,93	10,01
K (mg kg ⁻¹)	249,38 ± 14,66	5,88	244,01 ± 6,64	2,72	246,29 ± 1,77	4,48
Mg (mg kg ⁻¹)	373,22 ± 9,35	2,51	362,14 ± 20,05	5,54	365,03 ± 6,89	1,89
Mn (mg kg ⁻¹)	154,59 ± 2,29	1,48	153,52 ± 0,59	0,39	151,38 ± 0,45	0,3
Na (mg kg ⁻¹)	77,27 ± 0,75	0,97	78,21 ± 1,21	1,55	76,01 ± 1,59	2,1
P (mg kg ⁻¹)	243,19 ± 0,93	0,38	241,21 ± 3,97	1,64	238,19 ± 2,82	1,18
Pb (mg kg ⁻¹)	172,41 ± 4,02	2,33	168,73 ± 2,47	1,46	165,41 ± 4,94	2,99
Zn (mg kg ⁻¹)	14,84 ± 1,48	9,96	15,86 ± 0,27	1,68	15,24 ± 1,13	7,44

Foi realizada a análise de variância ANOVA de fator único dentro de um intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$) para avaliar se existem diferenças entre as três massas amostradas. Na

Figura 42: MRC's CRM Agro E2002a (Latossolo amarelo).

. Valores de referência para a fração de massa (com base na matéria seca) atribuída aos elementos determinados no CRM-AGRO E2003a e incerteza expandida (U_{MR})* (em porcentagem)

Elemento	Média $\pm U_{MR}$ (mg kg⁻¹)	U_{MR} (%)
Al	2840,43 \pm 136,66	5
As	15,53 \pm 7,25	47
Ca (%)	35,99 \pm 5,64	16
Cd	21,26 \pm 3,02	14
Cr	288,78 \pm 18,91	7
Cu	36,25 \pm 12,65	35
Fe	1708,60 \pm 62,13	4
K	567,87 \pm 51,71	9
Mg	2695,87 \pm 132,55	5
Mn	16,29 \pm 6,90	42
Na	5350,20 \pm 273,43	5
Ni	32,82 \pm 8,38	25
P (%)	14,27 \pm 3,94	28
V	158,14 \pm 9,49	6
Zn	277,91 \pm 12,80	5

*Intervalo a 95% de confiança.

Valores informativos para a fração de massa atribuída aos elementos determinados no MR de fosfato de rocha (mg kg⁻¹) por INAA..

Elemento	Intervalo Informativo (mg kg⁻¹)
Ba	829 - 900
Ce	32,4- 35,00
Co	0,43 – 0,54
Eu	3,01 – 3,12
Hf	0,58 – 0,75
La	98,2 - 101
Sb	2,11 – 2,47
Sc	8,32 – 8,55
Sm	12,4 – 13,2
Th	3,51 – 3,82
U	135 - 144
Yb	14,4 – 14,9

Figura 43: MRC's CRM Agro E2003a (Fosfato de Rocha).



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA



PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de **DARILENA MONTEIRO PORFÍRIO**

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **DARILENA MONTEIRO PORFÍRIO** orientando do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA), composta pelos professores doutores Kleber Franke Portella (UFPR), José Carlos de Araújo Cardoso Filho (UFPA), Jean Michel Lafon (UFPA) e Carlos Emmerson Ferreira da Costa (UFPA) após apresentação da sua tese intitulada **“O INTEMPERISMO TROPICAL COMO AGENTE DE DEGRADAÇÃO DE CADEIAS DE ISOLADORES DE ALTA TENSÃO NA AMAZÔNIA ORIENTAL: ESTUDO DE CASO EM BARCARENA-PA E SÃO LUÍS-MA”**, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou a sua apresentação de forma clara, muito bem organizada e com domínio completo da temática e administração do tempo de exposição. Durante a arguição a candidata demonstrou profundo conhecimento da pesquisa desenvolvida ao responder às questões levantadas e inclusive esclarecendo dúvidas e procedimentos analíticos levantados. O trabalho escrito foi apresentado na forma de cinco artigos, sendo um já aceito e dois submetidos.

Finalmente, a banca examinadora, considerando a grande relevância do trabalho, desenvolvido concomitantemente com as suas atividades profissionais e concluído em tempo hábil, decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado de Darilena Monteiro Porfírio com **Distinção**.

Betém, 13 de novembro de 2018.

Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Kleber Franke Portella (UFPR)

Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho (UFPA)

Prof. Dr. Jean Michel Lafon. (UFPA)

Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa (UFPA)