ISABELA GOMES PERRY

APORTE DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA APA DE PETRÓPOLIS: USO DE MODELAGEM ATMOSFÉRICA PARA EXPLICAR RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Geoquímica

Orientador: William Zamboni de Mello

NITERÓI

2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

P 4621 Perry, Isabela Gomes.
Aporte de poluentes atmosféricos na APA de Petrópolis: uso de modelagem atmosférica para explicar resultados experimentais./Isabela Gomes Perry.- Niterói: [s.n.], 2007.

101 f. il.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Geociências – Geoquímica ambiental) – Universidade Federal Fluminense, 2007. Orientador: Prof. Dr. William Zamboni de Mello.

1. Meteorologia. 2. Poluente atmosférico. 3. Deposição atmosférica. 4. Produção intelectual. I. Título.

CDD 551.5

ISABELA GOMES PERRY

APORTE DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS NA APA DE PETRÓPOLIS: USO DE MODELAGEM ATMOSFÉRICA PARA EXPLICAR RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós - Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do **Grau de Mestre**. Área de Concentração**: Geoquímica Ambiental**.

Aprovada em fevereiro de 2007.

BANCA EXAMINADORA

PROF. DR. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO
ORIENTADOR/UFF

PROF. DR. CLEMENTE AUGUSTO SOUZA TANAJURA
LNCC/MCT

PROF. DR. EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO
UFF

PROF. DR. RENATO CAMPELLO CORDEIRO
UFF

NITERÓI
2007

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. William Zamboni de Mello que me orientou durante toda a realização deste trabalho;

A Dra. Claudia Alves do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) pela responsabilidade e competência na Modelagem de Dispersão de Poluentes;

A Dra. Cacilda pela atenção a parte estatística deste trabalho;

A Dra. Silvia Sella do Departamento de Química Analítica pela abertura do seu Laboratório de Química Analítica para realização das analises de cátions no equipamento de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica;

Ao Ph.D. Clemente Tanajura por nos receber no LNCC possibilitando a instalação do equipamento de amostragem da UFF, e por abrir as portas do CATO para a realização da Modelagem de Dispersão;

A colega de Laboratório, Andréa Rocha, por estar sempre pronta a ajudar. E a Giselle Parno Guimarães pelas músicas que animam o trabalho no Laboratório;

Aos professores da Geoquímica pelas aulas do primeiro ano de Mestrado;

Aos motoristas, Chicão e Alexandre, por todas às idas a Petrópolis;

A Eliane por me ajudar em momentos cruciais e a todos os funcionários do CATO/LNCC por me receberem nas quintas-feiras;

Ao Romanazzi pela manutenção do equipamento de coleta;

Ao meu grande pai, Luiz Alberto Perry, pela grandeza do seu amor, incentivo e confiança;

A minha adorável mãe, Wânia Sixel Sallin, pelos abraços, pelas palavras sinceras, e por todo o seu amor e carinho;

Ao meu irmão querido, Leonardo Gomes Perry, somente, por existir;

Ao Rodrigo Sobrinho, meu namorado, a quem dedico esse agradecimento pela harmonia e felicidade na minha vida. Pelas idéias malucas e pelas risadas de todos os dias. E, por termos, um lar.

“O ambientalista que gosta de acreditar que a vida é frágil e delicada e que está em perigo diante da brutalidade do homem, não gosta do que vê quando olha o mundo através de Gaia. A donzela desamparada que ele esperava resgatar, surge como uma mãe canibal saudável e robusta. O mesmo ambiente utilizará a Segunda Lei da Termodinâmica como um espelho, e verá nela uma justificativa para a apócrifa Lei de Murphy: “Se alguma coisa puder dar errado, dará errado”. Ele divisa o nosso universo como o cenário para uma tragédia, onde nos somos os participantes de um jogo mortal em que não podemos empatar e muito menos vencer”.

James Lovelock

RESUMO

A APA-Petrópolis, localizada a 863m de altitude na Serra do Mar – RJ apresenta mais de 50% de sua área coberta por Mata Atlântica, que é considerada um “hot spot” em termos de biodiversidade mundial. Elevados fluxos de SO_4^{2-}, NO_3^- e NH_4^+ estão sendo depositados na região e a origem principal desses poluentes é a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) principalmente, situada a poucos quilômetros do extremo sudoeste da APA-PE. As principais espécies responsáveis pela acidez na água da chuva na APA-Petrópolis são H^+, NH_4^+, SO_4^{2-} e NO_3^-. O fluxo de deposição úmida de NH_4^+ é mais alto que o fluxo de NO_3^-, sendo o fluxo total (deposição seca e úmida) estimado em 14 kgN ha^{-1} ano^{-1}. O excesso de N em ecossistemas tropicais acarreta uma série de danos à flora podendo levar à extinção de determinadas espécies. A fração marinha predominou para Na^+, Mg^{2+} e Cl^- e a não marinha para Ca^{2+}, K^+ e SO_4^{2-}, sendo a contribuição desta fração maior durante o período úmido. É provável que as altas temperaturas estejam causando o aumento da transpiração da floresta neste período acarretando no aumento do transporte de íons de origem biológica pela ação dos ventos.

PALAVRAS-CHAVES: poluentes atmosféricos; transporte; dispersão; deposição atmosférica.

ABSTRACT

The APA-Petrópolis, above 863m height in the Sea Mountain - RJ more than 50% of its area covered for Atlantic Forest, which is considered a “hot spot” of the world-wide biodiversity. High depoitions fluxes of exc-SO_4^{2-}, NO_3^- and NH_4^+ have been found in this region and the major source of these pollutants seems to be the Metropolitan Region of Rio de Janeiro (RMRJ), situated near the southern boundary of the APA-Petrópolis. Those are the major chemical species controlling rainwater pH at APA-Petrópolis. The wet deposition flux of NH_4^+ was higher than that of NO_3^-. Total deposition (wet + dry) of inorganic N was estimated to be around 14,4 kgN ha^{-1} $year^{-1}$. The excess of N in tropical ecosystems can possibly cause damages to the flora and could lead to the extinction of species. The sea-salt fraction predominated for Na^+, Mg^{2+} and Cl^- and the non-sea-salt fraction for Ca^{2+}, K^+ and SO_4^{2-}. The non-sea-salt contribution predominates during the wet period.

KEYWORDS: Atmospheric pollutants; transport; dispersion; atmospheric deposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bacia Aérea III, principal área fonte de poluentes inserida na RMRJ, e ao norte a APA-Petrópolis com o local de amostragem em DESTAQUE..... 18

Figura 2 - Deslocamento da pluma de monóxido de Carbono (CO) referente à queima de biomassa vegetal (escala de cores indica a concentração de CO) com a intensificação dos ventos do sul (http://www.cptec.inpe.br/meio_ambiente/index.shtml) 20

Figura 3 - Ciclo do enxofre destacando em preto os compostos abordados no texto 23

Figura 4 - Ciclo do nitrogênio destacando em preto os compostos abordados no texto 24

Figura 5 - Variação da temperatura com a elevação da altitude dentro da troposfera: (a) desvio normal; (b) mudança do desvio de positivo (+) para negativo (-), característica da inversão térmica..... 28

Figura 6- Banda de nebulosidade do fenômeno ZCAS estendendo-se da região amazônica ao centro do Atlântico Sul (CLIMANALISE/CPTEC/INPE) 30

Figura 7 - Domínio das três grades simuladas pelo RAMS. O x representa o centro das três grades 41

Figura 8 - Localização das fontes (REDUC e Av Brasil) e do local de amostragem (coordenadas da estação meteorológica LNCC/SIMERJ) 44

Figura 9 - Volume de chuva na APA-Petrópolis comparado à média histórica (1931-1975)... 46

Figura 10 - Correlação entre cátions e ânions inorgânicos na água da chuva 48

Figura 11 - Correlação entre a condutividade medida e a condutividade calculada na água de chuva..... 48

Figura 12 - Dispersão entre condutividade medida ($\mu S\ cm^{-1}$) e a altura chuva (mm) durante o período seco (n = 18) 49

Figura 13 - Dispersão entre condutividade medida ($\mu S\ cm^{-1}$) e a altura de chuva (mm) durante o período úmido (n = 24) 49

Figura 14 - Box-Whiskers para as variáveis analisadas ($\mu Eq\ L^{-1}$) na água da chuva durante o período seco 53

Figura 15 - Box-Whiskers para as variáveis analisadas ($\mu Eq\ L^{-1}$) na água da chuva durante o período úmido..... 53

Figura 16 - Relação entre as medidas de tendência central (média, MPV e mediana) no período seco 54
Figura 17 - Relação entre as medidas de tendência central (média, MPV e mediana) no período úmido 54
Figura 18 - Histograma da variável pH na água da chuva durante o período seco 55
Figura 19 - Histograma da variável pH na água da chuva durante o período úmido 55
Figura 20 - Correlação entre cátions e ânions nas partículas inorgânicas solúveis sedimentadas 57
Figura 21 - Correlação entre a condutividade medida e a condutividade calculada na deposição seca 57
Figura 22 - Histograma do pH na deposição seca durante o período seco 58
Figura 23 - Histograma do pH na deposição seca durante o período úmido 58
Figura 24 - Box-Whiskers da fração inorgânica solúvel (μEq L^{-1}) das particulas sedimentadas durante o período seco 59
Figura 25 - Box-Whiskers da fração inorgânica solúvel (μEq L^{-1}) das particulas sedimentadas durante o período úmido 59
Figura 26 - Variação dos íons majoritários (μEq L^{-1}) e do volume de chuva (mm) nas amostras semanais durante o período seco indicando os extremos e outliers 61
Figura 27 - Variação dos íons majoritários (μEq L^{-1}) e do volume de chuva (mm) nas amostras semanais durante o período úmido indicando os extremos e *outliers* 62
Figura 28 - Porcentagem de contribuição dos extremos e *outliers* com o fluxo de deposição úmida e seca na APA-PE 65
Figura 29 - Concentração dos íons majoritários na água de chuva na APA-PE 66
Figura 30 - Fluxo de deposição dos íons majoritários na APA-PE via deposição úmida 67
Figura 31 - Média das concentrações das espécies de origem marinha e não marinha durante o período seco 69
Figura 32 - Média das concentrações das espécies de origem marinha e não marinha durante o período úmido 69
Figura 33 - Fluxo de poluentes (kg ha^{-1} ano^{-1}) via deposição úmida na APA-PE, PARNASO (Rodrigues e De Mello, 2006), PNI (De Mello e De Almeida, 2004) e RMRJ (De Mello, 2003). 70

Figura 34 - Relação entre pH e NH4+ da APA-PE (863m), Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) (1000m) e Parque Nacional de Itatiaia (PNI) (820m) 71

Figura 35 - Concentração de fração inorgânica solúvel (µEq L^{-1}) nas amostras semanais durante o período seco indicando *outliers* e extremos 73

Figura 36 - Concentração de fração inorgânica solúvel (µEq L^{-1}) nas amostras semanais durante o período úmido indicando *outliers* e extremos 74

Figura 37 - Fluxo de deposição das espécies inorgânicas solúveis via deposição seca nos períodos seco e úmido 75

Figura 38 - Retro-trajetória de massas de ar a partir do ponto de amostragem (marcado como estrela) com inicio às 11TMG de 26 de agosto de 2006..... 81

Figura 39 - Evolução da pluma de NOx a cada 6 TMG em uma simulação de frente fria de 48h, sendo: (a) 06: 30; (b) 12:30; (c) 18:30; (d) 24: 30; (e) 30:30; (f) 36:30; (g) 42: 30; (h); (i) 48: 30..... 84

Figura 40 - Evolução da pluma de SO_2 a cada 6 TMG em uma simulação de frente fria de 48h, sendo: (i) 06: 30; (j) 12:30; (k) 18:30; (l) 24: 30; (m) 30:30; (n) 36:30; (o) 42: 30; (p) 48: 30..... 86

Figura 41 - (a) Precipitação de chuva acumulada em 48 horas (mm h^{-1}); (b) erro da precipitação de chuva simulada pelo RAMS nas três grades (g1, g2, g3) em relação ao observado na estação meteorológica (LNCC/FIDERJ); (c) deposição de NOx por deposição úmida nas 48h de simulação da frente fria; (d) deposição de SO2 por deposição úmida nas 48h de simulação da FF 88

Figura 42 - Evolução da pluma de NOx a cada 6 TMG em uma simulação de brisa de 24h, sendo: (a) 06: 30; (b) 12:30; (c) 18:30; (d) 24: 30..... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das três grades simuladas pelo RAMS..... 42

Tabela 2 - Massas de SO2 e NOx (10^5 g dia^{-1}) emitidas pela REDUC e pela Av. Brasil na RMRJ 43

Tabela 3 - Concentrações (µeq L^{-1}) das espécies inorgânicas solúveis na água da chuva durante o período seco (n = 18) e úmido (n = 24)..... 51

Tabela 4 - Concentrações (µeq L-1) das espécies inorgânicas solúveis na água da chuva não considerando os valores extremos e outliers durante o período seco e úmido 51

Tabela 5 - Matriz de correlação dos íons majoritários na água da chuva no período seco com extremos e outliers 64

Tabela 6 - Matriz de correlação dos íons majoritários na água da chuva no período úmido com extremos e outliers..... 64

Tabela 7 - Fluxo de deposição úmida e seca (Eq ha^{-1} ano^{-1}) dos principais poluentes de origem antrópica 75

Tabela 8 - Análise de Componentes Principais (ACP) com rotação Varimax para o período seco da deposição úmida 77

Tabela 9 - Análise de Componentes Principais (ACP) com rotação Varimax para o período úmido da deposição úmida 79

Tabela A1 - Valores das concentrações dos íons majoritários analisados na água da chuva da APA-Petrópolis no período de agosto de 2005 a agosto de 2006..... 100

Tabela A2 - Valores das concentrações das partículas inorgânicas solúveis sedimentadas na APA-Petrópolis no período de agosto de 2005 a agosto de 2006..... 101

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
2 BASE TEÓRICA 15
2.1 EMISSÃO DE POLUENTES 15
2.1.1 Fontes Naturais 15
2.1.2 Fontes Antrópicas 16
2.2 INTERAÇÕES QUÍMICAS A PARTIR DAS ESPÉCIES DE ENXOFRE E NITROGÊNIO EMITIDAS PARA A ATMOSFERA 21
2.2.1 Compostos de enxofre 21
2.2.2 Compostos de nitrogênio 22
2.3 TRANSPORTE, DISPERSÃO E DILUIÇÃO DE POLUENTES 24
2.3.1 Climatologia dos ventos 25
2.3.2 Sistemas de Brisa 25
2.3.3 Frentes 27
2.3.4 Inversão térmica 27
2.3.5 Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) 29
2.4 DEPOSIÇÃO DOS POLUENTES 30

2.4.1 Deposição úmida 30
2.4.2 Deposição seca 31
2.5 CONSEQUÊNCIAS DA DEPOSIÇÃO DE POLUENTES 32
2.5.1 Saúde humana 32
2.5.2 Fauna e Flora 32
3 ÁREA DE ESTUDO 34
3.1 APÉCTOS HISTÓRICOS 34
3.2 GEOLOGIA, CLIMATOLOGIA E HIDROLOGIA 35
3.3 VEGETAÇÃO, FAUNA E FLORA 36
4 MATERIAIS E MÉTODOS 38
4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM 38
4.2 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS 38
4.3 ANÁLISES QUÍMICAS 39
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA 39
4.5 MODELAGEM 40
4.5.1 Retro-trajetória ou Trajetória reversa das massas de ar 40
4.5.2 Modelagem de dispersão de poluentes 41
5 RESULTADOS 46
5.1 DEPOSIÇÃO ÚMIDA 47
5.2 DEPOSIÇÃO SECA 56
6 DISCUSSÃO 60
6.1 DEPOSIÇÃO ÚMIDA 60
6.2 DEPOSIÇÃO SECA 71
6.3 ORIGEM DOS ÍONS MAJORITÁRIOS NA ÁGUA DA CHUVA NA APA-PE 76
6.3.1 Técnica Multivariada de Análise de Fatores 76
6.3.2 Retro-trajetória das massas de ar 79
6.3.3 Modelagem de Dispersão Lagrangiana Estocástica para NOx e SO_2 81
7 CONCLUSÃO 90
8 REFERÊNCIAS 93
9 APÊNDICES 99

1 INTRODUÇÃO

A cidade de Petrópolis encontra-se na Área de Proteção Ambiental (APA-Petrópolis) localizada na Serra do Mar ao Norte da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). A APA-PE apresenta mais de 50% de sua área coberta por floresta de Mata Atlântica. Originalmente a Mata Atlântica ocorria do Rio Grande do Sul até o Rio Grande do Norte atingindo também o Mato Grosso do Sul e partes da Argentina e Paraguai. No entanto, hoje em dia o que se tem são ilhas florestais que representam aproximadamente 8% do que restou dos 1.300.000 km^2 ocupados originalmente.

A Mata Atlântica, considerada como um *hot spot* em termos de biodiversidade vegetal mundial é um ecossistema valioso para o equilíbrio ambiental (Phoenix et, al., 2006). No entanto, a nossa economia vigente, baseada no crescimento sem integração com o meio ambiente, está levando à estagnação dos recursos naturais e acarretando o desequilíbrio do meio ambiente do qual se é parte integrante.

O segundo maior pólo econômico do País, a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), com inúmeras fontes contínuas de emissão de gases e partículas para a atmosfera, está localizada a poucos quilômetros da APA-Petrópolis. As principais indústrias e vias de tráfego da RMRJ estão localizadas no município de Duque de Caxias que detém os mais elevados fluxos de óxidos de nitrogênio (NOx) e dióxido de enxofre (SO_2) da RMRJ para a atmosfera (FEEMA, 2004)

Os poluentes emitidos por atividades antrópicas e as partículas e gases emitidos por fontes naturais (marinha e terrestre) sofrem reações químicas na atmosfera que levam a formação de poluentes secundários sob a ação direta ou indireta das variáveis meteorológicas em diferentes escalas dimensional e temporal.

O deslocamento das massas de ar ou “ventos”, tanto no sentido horizontal como no sentido vertical, agem no transporte, dispersão e diluição dos poluentes primários e secundários para áreas adjacentes e até mesmo para áreas distantes do ponto de emissão. Os poluentes são depositados através das chuvas (deposição úmida) ou por ação da gravidade (deposição seca). O aumento no fluxo de deposição de poluentes em ecossistemas florestais pode acarretar perda da biodiversidade vegetal.

Este trabalho visa o estudo do transporte e aporte atmosférico de poluentes para o extremo sudoeste da APA - Petrópolis, através da análise dos íons inorgânicos Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, H^+, NH_4^+, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} na deposição seca e úmida durante o período de 2005 a 2006. Os objetivos específicos:

- Determinar as concentrações dos íons Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, H^+, NH_4^+, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} através de análises químicas da água da chuva e os fluxos de deposição úmida e seca desses íons na APA-Petrópolis;
- Verificar as variações sazonais das concentrações dos íons inorgânicos solúveis na água da chuva e dos fluxos de deposição seca e úmida;
- Identificar possíveis fontes naturais e antrópicas através do uso de Estatística Exploratória;
- Utilizar as técnicas de Retro-Trajetória de Massas de Ar e Modelagem de Dispersão Lagrangiana Estocástica conjugada com simulações de modelos numéricos de circulação da atmosfera.

2 BASE TEÓRICA

2.1 EMISSÃO DE POLUENTES

2.1.1 Fontes naturais

- Marinha

Os íons inorgânicos majoritários na água do mar são sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}). Estes íons podem ser transportados para a atmosfera na forma de aerossóis (partículas sólidas ou líquidas de tamanho coloidal suspensas em um gás) pela ação dos ventos. Na linha costeira da RMRJ o aerossol marinho é fonte dominante dos íons Na^+, Cl^- e Mg^{2+} (DE MELLO, W. Z., 2001).

Os Oceanos também geram significativamente o sulfeto de dimetila (CH_3SCH_3) ou DMS, composto reduzido de origem orgânica que na atmosfera sofre oxidação (PITTS et al., 2000).

Concentrações mais elevadas dos íons inorgânicos de origem marinha são freqüentes durante o período seco possivelmente devido à intensificação das massas de ar frio que se deslocam ao longo do litoral brasileiro e atingem a região sudeste carregadas em aerossóis de origem marinha (SARDENBERG, 2003).

Os padrões de qualidade do ar da U. S. Environmental Protection Agency com relação às partículas na atmosfera são expressos em termos da massa do material particulado, ou seja, partículas “finas” com diâmetro <2,5 µm por unidade de volume do ar ($PM_{2,5}$) e partículas “grossas” com diâmetro entre 2,5 e 10 µm (PM_{10}) (PITTS et al., 2000). Os aerossóis de origem natural (marinha, biogênica e crustal) emitidos diretamente para a atmosfera, como também os aerossóis gerados através de reações químicas ($NaNO_3$, $NaSO_4$ e $CaSO_4$) inserem-se no particulado grosso (2,5 – 10 µm), enquanto que os aerossóis gerados na atmosfera através de reações químicas entre gases estão inseridos na fração do particulado fino (<2,5 µm).

- Biológica (vegetação, solo e água)

A transpiração das plantas acarreta a migração de Ca^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^-, K^+, Mg^{2+} e Na^+ para a superfície das folhas e a ação dos ventos transporta os aerossóis para a atmosfera. As partículas biogênicas podem ser importantes no aporte global de aerossol como também nos ciclos biogeoquímicos de diversos elementos (LARA et al., 2001).

A vegetação também é responsável pela emissão de gases reduzidos de enxofre que rapidamente são oxidados a sulfato (SO_4^{2-}) e geralmente a taxa de emissão desses gases aumenta com a temperatura (FALL et al., 1988). Além da geração de amônia (NH_3) e diversos compostos orgânicos voláteis (VOC`s) como o metano (CH_4) (MANAHAN, 1993).

Altas concentrações de aerossóis primários e secundários de origem biológica são detectadas na região da Amazônia. Durante o período úmido o íon potássio (K^+) está associado exclusivamente ao aerossol de origem biológica (PM_{10}) e no período seco à queima de biomassa vegetal (LARA et al., 2001).

2.1.2 Fontes antrópicas

O homem é responsável pela maior parte das emissões de poluentes para a atmosfera, através de fontes diversas, como, indústrias, veículos leves e pesados, esgoto e queima de biomassa vegetal.

- Indústrias e veículos

No Estado do Rio de Janeiro, a Região Metropolitana é uma das principais áreas fonte de poluentes atmosféricos do Brasil (FEEMA, 2004) sendo responsável pela emissão de 53 mil t ano^{-1} de dióxido de enxofre (SO_2) e 31 mil t ano^{-1} de óxidos de nitrogênio ($NOx = NO + NO_2$) por fontes fixas e 7,5 mil t ano^{-1} SO_2 e 60 mil t ano^{-1} NOx por fontes móveis (FEEMA, 2004; LOUREIRO, 2005; PIRES, 2005).

A Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEEMA) subdividiu a RMRJ em bacias aéreas. A bacia aérea, consiste de uma área delimitada pela topografia, que pode dificultar a dispersão de poluentes gerados por atividades industriais, sócio-econômicas e pelo setor de transporte (DE OLIVEIRA, 2004).

As principais fontes fixas (indústrias) e móveis (vias de tráfego de veículos leves e pesados) concentram-se no Centro-Oeste da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) inserido na Bacia Aérea III. Esta é responsável pelos maiores fluxos de emissão de poluentes atmosféricos na RMRJ e encontra-se inserida em uma área plana de aproximadamente 930 km^2 que integra parte dos municípios da Baixada Fluminense (Duque de Caxias, Magé, Belforroxo, Nova Iguaçu, Nilópolis) e o Centro do Rio (Figura 1).

A principal fonte móvel de emissão de poluentes na Bacia Aérea III é a Avenida Brasil, que possui intenso fluxo de veículos pesados movidos a diesel e é responsável por 25 a 30% do total de emissões por fontes móveis na RMRJ (FEEMA, 2004; LOUREIRO, 2005). Com relação às fontes fixas, as refinarias de petróleo inseridas na bacia aérea III, são responsáveis por 42% do total de emissões geradas por indústrias de grande, médio e pequeno porte na RMRJ (FEEMA, 2004; PIRES, 2005).

Os principais poluentes emitidos pelas atividades de refino são SO_2 e hidrocarbonetos, e pelas fontes móveis são SO_2 e NOx (NO + NO_2) . Pires (2005) concluiu que as altas taxas de emissão das refinarias inseridas na RMRJ são devido às inúmeras operações unitárias envolvidas neste processo, já que o número de refinarias na RMRJ é reduzido.

O gás natural veicular (GNV) muito utilizado pela frota de veículos leves do Brasil apresenta fatores de emissão de gases poluente inferiores aos demais combustíveis fósseis, e contribui com a diminuição nas taxas de emissão de SO_2, NOx e material particulado inalável. No entanto, o uso do gás natural aumenta as taxas de emissão de hidrocarbonetos (CORRÊA et al., 2005).

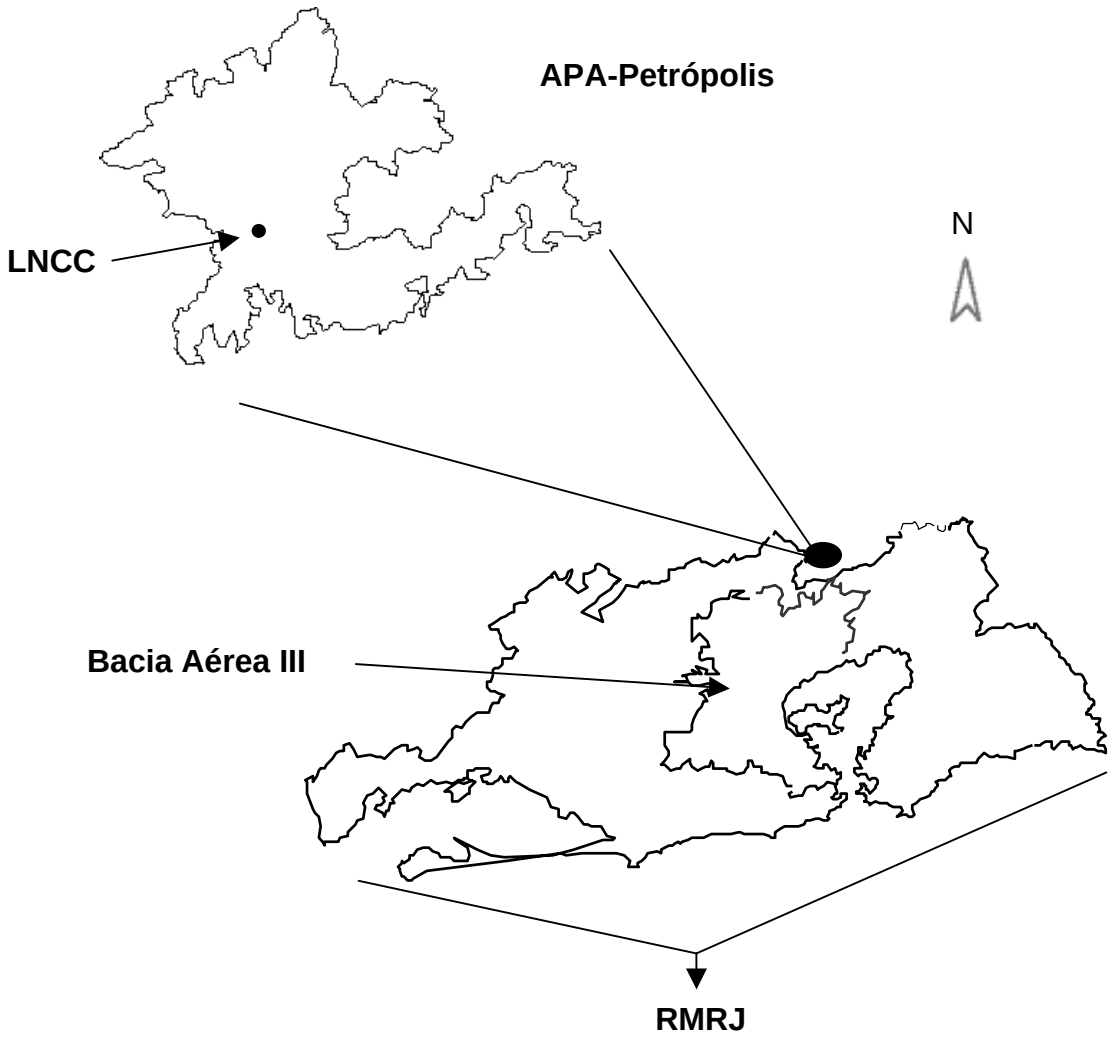

Figura 1 Bacia Aérea III, principal área fonte de poluentes inserida na RMRJ, e ao norte a APA-Petrópolis com o local de amostragem em destaque.

- Queima de biomassa vegetal

Na agricultura, a queima de biomassa é utilizada como um processo de limpeza da área para o plantio. As queimadas também são realizadas na produção de carvão para uso como combustível doméstico e industrial (ANDREAE, 1996).

As queimadas emitem grandes concentrações de gases e partículas que formam uma pluma de poluentes que pode ser transportada por longas distâncias junto às massas de ar.

Durante o período seco (junho – outubro) são detectados numerosos focos de incêndios na América do Sul (http://www.cptec.inpe.br/queimadas). No Brasil, 85% da queima da biomassa ocorre no Cerrado brasileiro, localizado na região centro-oeste (ALVALA et al., 1998). As massas de ar que transportam os poluentes das regiões de queimadas na América do Sul deslocam-se para o sul e sudeste devido ao efeito da cordilheira dos Andes sobre a atmosfera da América do Sul (ANDREAE, 1996; FREITAS et al., 2005).

Na região Sul do Brasil a associação entre os íons amônio (NH_4^+) e potássio (K^+) na água de chuva levou a suposição da queima de biomassa como uma das fontes de origem antrópica (MIGLIAVACCA et al., 2005). No Uruguai, um evento de chuva visivelmente contaminado com carbono grafítico foi atribuído aos incêndios na região centro-oeste brasileiro após análise da trajetória reversa das massas de ar através do modelo Hsplit - Web com método de movimento vertical (ZUNCKEL et al., 2003).

As frentes frias que avançam pelo sudoeste e sul do continente transportam a pluma para o norte e nordeste com valores máximos de concentração em aproximadamente 2 km do solo (Figura 2) (FREITAS et al., 2005; BOIAN et al., 2004). No Parque Nacional de Itatiaia no sudeste do Brasil a análise da trajetória reversa mostrou a pluma de incêndios do centro-oeste brasileiro sobre a região em um evento de chuva que apresentou elevadas concentrações de NH_4^+ e fuligem, indicando que o transporte de longa-distância de aerossóis da queima de biomassa pode contribuir com a deposição atmosférica de poluentes em ecossistemas da região sudeste (DE MELLO, W. Z.; et al., 2002).

Os incêndios florestais também são muito freqüentes na região da APA-Petrópolis durante o período seco. Grandes áreas de Mata Atlântica são devastadas pelo fogo, que na maioria das ocorrências são gerados pela ação do homem.

Durante a queima de biomassa são emitidos gases como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), NH_3 e NOx, como também hidrocarbonetos, e aerossóis de K^+ , Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+} e SO_4^{2-}.

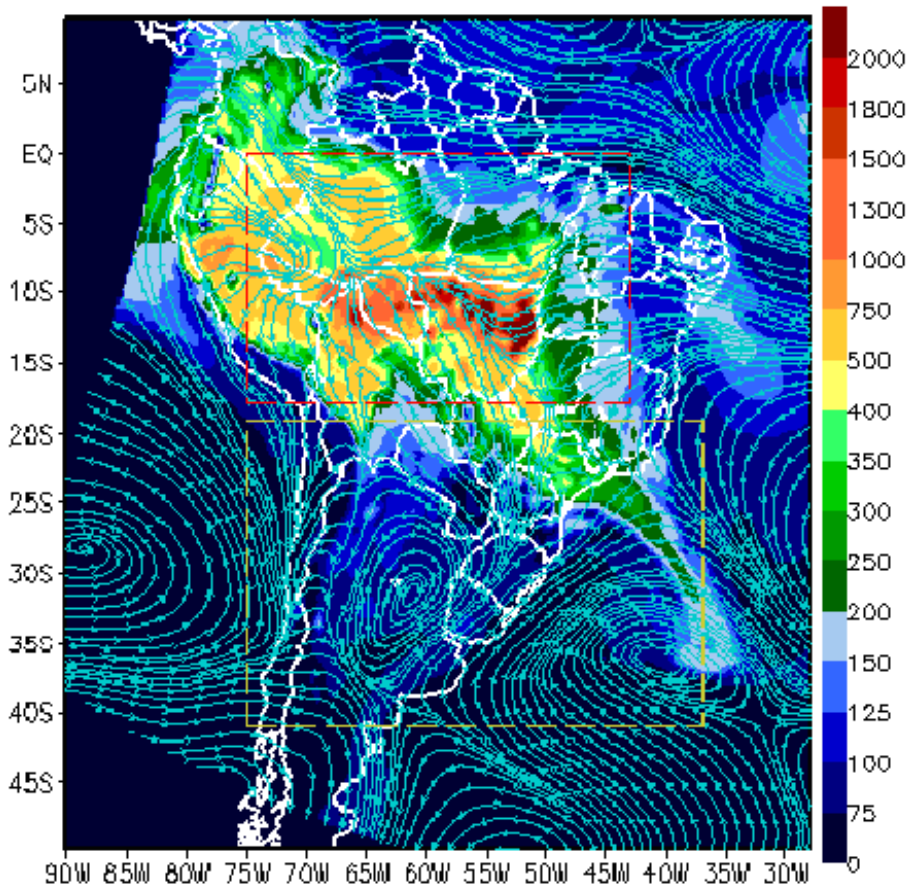

Figura 2 Deslocamento da pluma de monóxido de carbono (CO) referente à queima de biomassa vegetal (escala de cores indica a concentração de CO) com a intensificação dos ventos do sul (http://www.cptec.inpe.br/meio_ambiente/index.shtml).

As concentrações de monóxido de carbono (CO) e material particulado fino (<2,5 µm) na atmosfera devido às emissões de queimadas na América do Sul e parte da África são estimadas através do sistema de monitoramento de transporte desenvolvido por (Freitas et. al. (2004)FREITAS et al., 2004) que está disponível na página eletrônica do CPTEC/INPE (www.cptec.inpe.br/maio_ambiente).

O íon potássio (K^+) é um indicador da pluma de incêndios por ser rapidamente adsorvido pelo carbono grafítico e carreado por longas distâncias antes de ser depositado pela ação da chuva ou pela ação da gravidade (ANDREAE, 1996).

- Esgoto doméstico

O aporte de esgoto doméstico nos rios sem tratamento prévio é uma fonte de poluentes para a atmosfera. Tanto no solo como na água, a decomposição da matéria orgânica pela ação de bactérias desnitrificantes gera nitrogênio gasoso (N_2) e óxido nitroso (N_2O) como produto intermediário. Na decomposição da matéria orgânica também são gerados NH_3 e ácido sulfídrico (H_2S).

A Baía de Guanabara, inserida na RMRJ, é um ecossistema grandemente impactado devido principalmente ao aporte de esgoto doméstico nos municípios adjacentes. O setor Noroeste da Baía é responsável pelos maiores fluxos de NH_3 para a atmosfera devido à elevada carga de esgoto que recebe dos rios São João de Meriti, Irajá, canal da Penha, Iguaçu e Saracuí, e também devido à baixa profundidade e a pouca circulação de água (GUIMARÃES et al., 2005). Até o momento não existem informações adicionais sobre as demais fontes de emissão de NH_3 na RMRJ.

O nitrogênio na forma de NH_3 vem contribuindo significativamente com a elevação em escala global da porção de nitrogênio que entra na biosfera via atmosfera (NADP/USA, 2005).

Na Inglaterra as principais fontes de NH_3 são a agricultura e a agropecuária, no entanto diversas outras fontes de origem não agrícola (SUTTON et al., 2000) contribuem com aproximadamente 20% do total de emissão. Estas fontes compreendem emissões humanas, animais de estimação, esgoto doméstico, dentre outras.

2.2 INTERAÇÕES QUÍMICAS A PARTIR DAS ESPÉCIES DE ENXOFRE E NITROGÊNIO EMITIDAS PARA A ATMOSFERA

2.2.1 Compostos de enxofre

Os H_2S e DMS (CH_3SCH_3) emitidos para a atmosfera são oxidados a SO_2 que sob a ação de espécies oxidativas é convertido ao íon sulfato (SO_4^{2-}). Este processo pode ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase aquosa, e os principais oxidantes são o radical hidroxila (OH) na fase gasosa e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e/ou o

ozônio (O_3) troposférico na fase aquosa (Figura 3). Em dias sem nuvens o radical hidroxila (OH) é responsável por 5-10% h^{-1} de conversão de SO_2 durante o verão e por 0.3-1% h^{-1} de SO_2 durante o inverno. Enquanto que na presença de nuvens ou nevoeiro, os oxidantes O_3 e/ou H_2O_2 são responsáveis pela conversão de 20-100% h^{-1} de SO_2 (EATOUGH et al., 1994) .

As maiores taxas de oxidação de compostos de nitrogênio e enxofre na atmosfera ocorrem durante o verão. A taxa de conversão do SO_2 aumenta junto com a concentração de O_3, e ambas as reações em fase gasosa e aquosa são importantes na oxidação. Enquanto que na conversão dos óxidos de nitrogênio (NOx) a nitrato (NO_3^-) as reações em fase gasosa predominam (KHODER, 2002).

As reações que ocorrem entre espécies químicas de um mesmo estado físico (reações homogêneas) são mais significativas que às reações entre espécies químicas de diferentes estados físicos (reações heterogêneas). No entanto, em plumas de poluentes com alta densidade de partículas (>100 $\mu g\ m^{-3}$), como excesso de fuligem e grafite, as reações heterogêneas tornam-se mais significativas devido ao fato do SO_2 ser facilmente adsorvido à superfície sólida das partículas (EATOUGH et al., 1994).

O SO_4^{2-} tende a ser adsorvido por partículas e gotas, e dessa forma o tempo de residência dessa espécie na atmosfera passa a ser determinado pelos processos de deposição úmida e seca (SEINFELD et al., 1997).

2.2.2 Compostos de nitrogênio

Os óxidos de nitrogênio (NOx) representam as espécies gasosas, óxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). O gás NO emitido principalmente pela queima de combustíveis fósseis é rapidamente oxidado a NO_2 pelo ozônio troposférico (O_3) e o NO_2 pode sofrer reação fotoquímica gerando NO (Figura 4). Essas reações são controladas pela intensidade luminosa, temperatura e presença de partículas de hidrocarbonetos na atmosfera (WELLBURN, 1988).

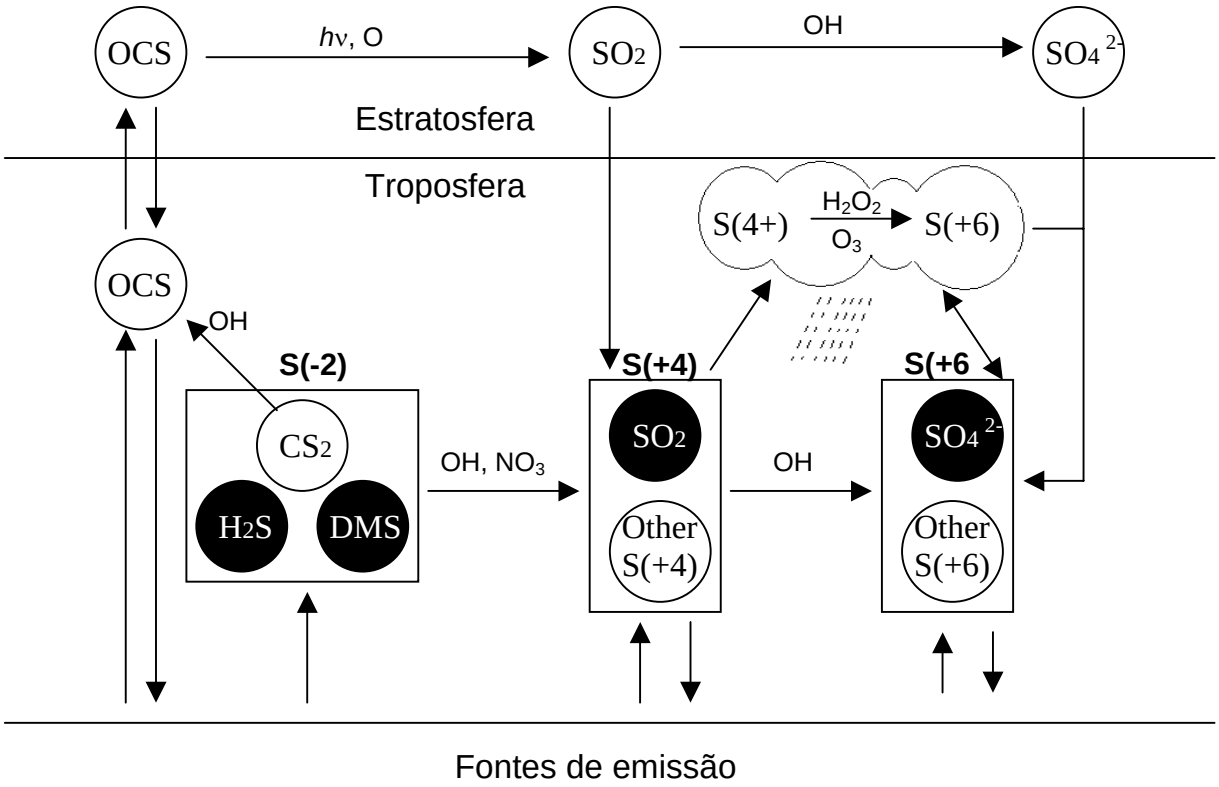

Figura 3 Ciclo do enxofre destacando em preto os compostos abordados no texto.

Durante o dia o NO_2 reage com o OH gerando HNO_3 e durante a noite o NO_2 reage com o radical nitrato (NO_3) gerando pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5) e sucessivamente o HNO_3. O radical hidroxila (OH) necessita de energia luminosa para ser formado e apresenta curto período de vida na atmosfera e por isso age apenas durante o dia, enquanto que o radical NO_3 é estável apenas durante a noite pois durante o dia sofre fotólise.

A amônia (NH_3) emitida para a atmosfera sofre hidrolise ácida gerando o íon amônio (NH_4^+) (SEINFELD et al., 1997) que pode gerar os aerossóis de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) e nitrato de amônio (NH_4NO_3) favorecendo a elevação do pH da água da chuva.

Os ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) também podem reagir com o Na^+ para formar sulfato de sódio (Na_2SO_4) e o nitrato de sódio ($NaNO_3$), comum quando massas de ar de origem marinha se misturam com massas de ar poluídas de áreas urbanas (MARIANI et al., 2007).

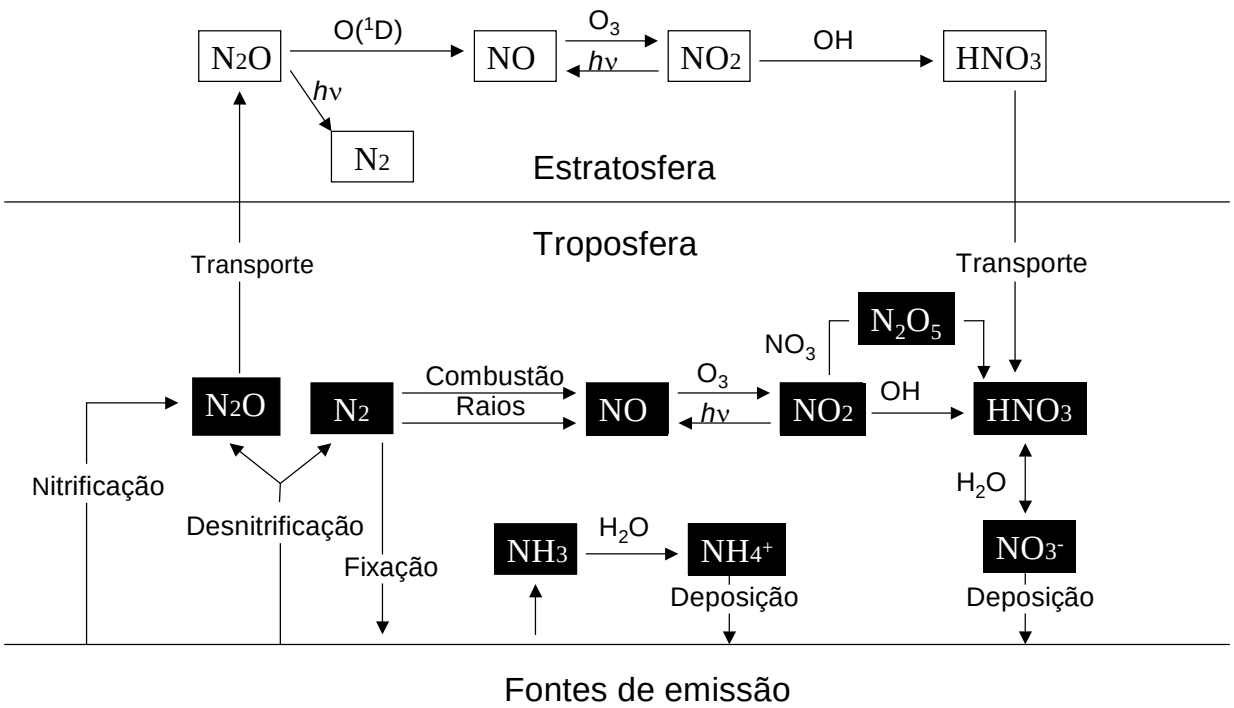

Figura 4 Ciclo do nitrogênio destacando em preto os compostos abordados no texto.

As concentrações dos poluentes, e conseqüentemente seus impactos são determinados pelas taxas de emissão dos poluentes, pela natureza e eficiência de suas transformações químicas e pelos processos de deposição seco e úmido. Estes processos são afetados diretamente pela dispersão e transporte dos poluentes na atmosfera como também por fatores meteorológicos como temperatura, intensidade da energia luminosa que chega a superfície, inversões de temperatura, nuvens e nevoeiro (PITTS et al., 2000).

2.3 TRANSPORTE, DISPERSÃO E DILUIÇÃO DE POLUENTES

O transporte e a dispersão dos poluentes são favorecidos pelos “ventos” que consistem do movimento ascendente e descendente (movimento vertical) do ar como também do fluxo horizontal (movimento advectivo) do ar. Os ventos

transportam vapor de água, logo apresentam importante papel na formação de nuvens, nevoeiro e precipitação úmida (http://handle.dtic.mil/100.2/ADA423996).

2.3.1 Climatologia dos ventos

O padrão geral da circulação dos ventos consiste de migrações em larga escala de ar frio e quente devido ao aquecimento irregular da superfície da Terra. As regiões próximas ao Equador são mais aquecidas pela luz solar do que às regiões polares, isso ocasiona o deslocamento ascendente de ar quente em direção às regiões polares e o deslocamento descendente de ar frio em direção ao Equador.

Devido a fatores como a distribuição irregular dos oceanos e continente, terrenos irregulares, variações diárias da temperatura e mudanças sazonais, existem regiões semipermanentes de alta e baixa pressão que controlam o movimento atmosférico geral nas diferentes regiões do globo terrestre (http://handle.dtic.mil/100.2/ADA423996).

O clima de uma certa região resulta da interação da circulação geral da atmosfera com as características locais, podendo apresentar variações segundo a época do ano (http://www.master.iag.usp.br/ensino/sinotica/aula01/AULA01.htm).

Em larga-escala, a região sudeste do Brasil é influenciada pela massa tropical marítima proveniente da Alta Semi-Permanente do Atlântico Sul e pela massa polar marítima proveniente da Alta Subtropical do Pacífico Sul. A movimentação das massas de ar impulsiona a ocorrência das zonas frontais ou frentes.

Interagindo com o sistema geral de ventos em larga escala estão os sistemas de ventos locais que causam significativas alterações no clima em escala regionais, como por exemplo, os sistemas de brisa.

2.3.2 Sistemas de Brisa

- Marítima - terrestre

A diferença no aquecimento entre o continente e o oceano com gradientes de temperatura de aproximadamente 1°C a cada 20 km, gera fluxos de energia diferenciados para a atmosfera, causando gradientes de pressão em determinados níveis acima da superfície que impulsionam o movimento divergente e convergente em diferentes pontos, formando uma célula de circulação (ATKINSON, 1981).

O deslocamento de ar das camadas superficiais do mar para o continente é denominado brisa marítima e têm inicio no final da manhã atingindo seu máximo no final da tarde. E, o deslocamento de ar do continente para o mar denomina-se brisa terrestre e é comum durante o período noturno.

As brisas marítimas atuam no transporte dos aerossóis de origem marinha para o continente e são importantes mecanismos de limpeza da atmosfera da RMRJ agindo no transporte dos poluentes para a Serra do Mar (RODRIGUES et al., 2006).

- Vale - montanha

Similarmente à brisa marítima – terrestre, o aquecimento diferenciado entre vale e montanha é responsável pelos gradientes de pressão que impulsionam os movimentos que irão gerar a célula de circulação. No entanto, este sistema é mais eficiente, pois necessita de uma quantidade menor de calor para gerar uma circulação de tamanho comparável ao sistema de brisa marítima – terrestre, mas com intensidades maiores (ATKINSON, 1981). A brisa de vale *upslope* é análoga à brisa marítima e a brisa de montanha *downslope* análoga à brisa terrestre.

As diferenças de temperatura em áreas de montanha tendem a criar uma circulação convectiva que durante o período diurno é conhecido como “vento de vale”, e consiste de uma corrente superficial de ar quente dirigida para e acima da montanha *upslope* e de uma corrente mais alta e fria na direção oposta. Ao longo das inclinações da montanha, o aumento da circulação de ar devido às diferenças de temperatura é um fator do desenvolvimento de nuvens cúmulus sobre os picos, que geram chuvas rápidas e intensas durante a estação úmida (TREWARTHA, 1968).

A brisa de montanha é comum durante o período noturno e consiste de uma corrente de ar superficial e frio descendo as encostas das montanhas em direção ao vale *downslope* e de uma corrente de ar mais alta e quente subindo as encostas das

montanhas (TREWARTHA, 1968). Sendo que a temperatura de superfície que controla os sistemas de brisa é definida pelo balanço radioativo (STULL, 1988).

2.3.3 Frentes

A Frente é uma zona de transição entre duas massas de ar com diferentes densidades e temperaturas causando alterações nas variáveis meteorológicas (como temperatura, pressão, umidade relativa e direção do vento). As frentes são classificadas pelo movimento das massas de ar quente e fria. Quando uma massa de ar frio avança sob uma massa de ar quente denomina-se frente fria, e quando uma massa de ar quente avança sobre o ar frio denomina-se frente quente. Quando não ocorre avanço de ar frio nem quente forma-se uma frente estacionária entre o ar frio e quente que ocasiona precipitação estratiforme que pode ser significativa caso a frente permaneça estacionária por um longo período (HOLTON, 1992).

As massas de ar frio que atingem o Brasil são originárias do Anticiclone Subtropical do Pacífico Sul. As frentes frias avançam tanto pelo interior como pelo litoral do Brasil dependendo da localização dos centros de alta pressão.

2.3.4 Inversão Térmica

Em situações normais a temperatura na troposfera decresce com a elevação da altitude (Figura 5a). No entanto, existem casos em que a temperatura do ar numa certa altura da troposfera tende a aumentar com a elevação da altitude e logo após retorna ao seu estado normal, ou seja, ocorre uma alteração no desvio padrão de positivo para negativo para positivo (Figura 5b). A região com desvio negativo denomina-se camada de inversão, e o ar frio abaixo desta camada por ser mais denso não consegue atravessar a camada de inversão com ar mais quente (PITTS et al., 2000).

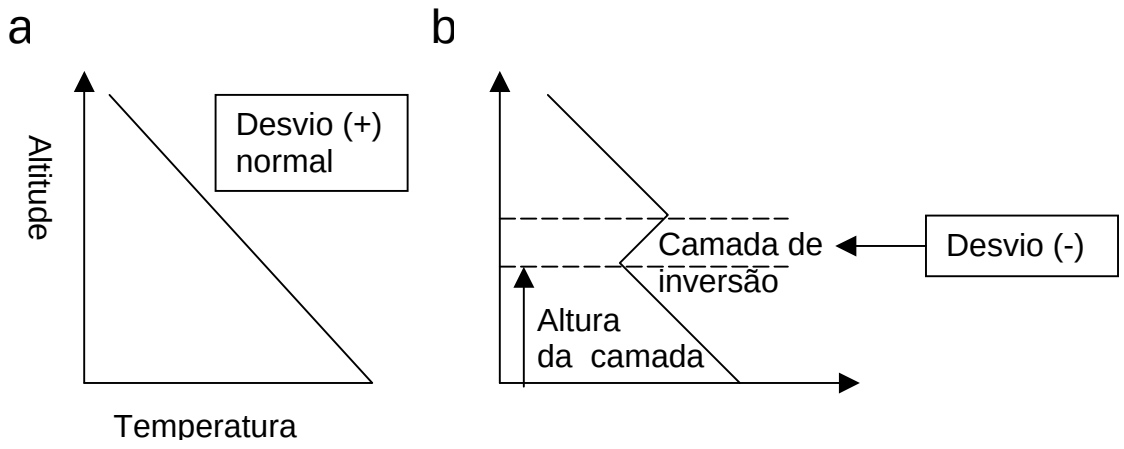

Figura 5 Variação da temperatura com a elevação da altitude dentro da troposfera: (a) desvio normal; (b) mudança do desvio de positivo (+) para negativo (-), característica da inversão térmica.

Na RMRJ durante o período de maio a setembro (principalmente entre junho e julho) os sistemas de alta pressão (Alta Semi-Permanente do Atlântico Sul) favorecem a inversão térmica (estagnação atmosférica) em baixos níveis devido à maior estabilidade da atmosfera. As características topográficas da Bacia Aérea III, principal área fonte de poluentes da RMRJ, favorecem ainda mais a estagnação atmosférica.

A estabilidade atmosférica é definida pelo perfil vertical da temperatura potencial equivalente e pelo cisalhamento do vento (HOLTON, 1992). O grau de estabilidade determina a capacidade de expansão vertical dos poluentes, ou seja, uma atmosfera muito estável dificulta a mistura vertical dos poluentes.

Durante uma noite fria e calma a atmosfera é tipicamente estável. A superfície começa a ser aquecida com o nascer do Sol, e também as camadas da atmosfera próximas à superfície. O aumento da temperatura favorece o processo de convecção e a turbulência atmosférica aumenta ao longo do dia. Quando a radiação solar sobre a superfície diminui a superfície tende ao resfriamento e a camada estável próxima à superfície começa a se formar novamente no início da noite.

A existência de nuvens reduz a amplitude do ciclo diurno da temperatura de superfície bloqueando a radiação solar durante o dia e emitindo radiação de onda longa durante a noite.

Entre setembro e abril a atmosfera da RMRJ é menos estável e os sistemas convectivos são mais atuantes devido ao encontro das massas de ar quente e frio, como também devido as ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul). Uma

atmosfera menos estável favorece o transporte dos poluentes das áreas fontes de emissão para outras regiões.

Períodos de inversão térmica (estabilidade atmosférica) em grandes áreas fonte de poluentes atmosféricos favorecem o acúmulo dos poluentes próximo às fontes. Os poluentes emitidos abaixo da camada de inversão térmica sofrem pouca mistura ao longo da camada propiciando mais tempo aos processos fotoquímicos e outras reações químicas geradoras de poluentes secundários na atmosfera.

A dispersão dos poluentes é favorecida pela turbulência provocada pelo deslocamento de ar sobre obstáculos da superfície, e torna-se mais intensa com o aumento da velocidade do vento e rugosidade da superfície.

Os maciços litorâneos da Tijuca, Pedra Branca e Gericinó-Mendanha (1024 m, 1021 m e 887 m de altitude, respectivamente) posicionados no sentido oeste - leste da RMRJ dificultam a entrada da brisa marítima na RMRJ, enquanto a Serra do Mar dificulta a circulação do vento de nordeste climatológico. Em contrapartida, a Baía de Guanabara canaliza a brisa marítima, e as montanhas excitam a convecção profunda mediante a entrada das frentes frias, facilitando a diluição e o transporte de poluentes da RMRJ para outras regiões (DE OLIVEIRA, 2004).

Elevados fluxos de deposição de poluentes no Parque Nacional da Serra dos Órgãos localizado na Serra do Mar ao norte da Baia de Guanabara foram associados principalmente às emissões de SO_2, NOx e NH_4^+ da RMRJ (RODRIGUES et al., 2005).

2.3.5 Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS)

Este é um importante fenômeno que ocorre durante o verão da América do Sul, com duração de quatro a dez dias. Durante a influência das ZCAS são comuns os episódios de estiagem prolongada nas regiões ao nordeste e sudoeste da ZCAS e de enchentes nas regiões onde ocorre intensa influência da ZCAS.

O CLIMANALISE (http://www.cptec.inpe.br/products/climanalise) monitora o fenômeno da ZCAS através de imagens de satélite (Figura 6) que identificam o fenômeno por uma banda de nebulosidade de orientação NW – SE que se estende do sul da região amazônica até a região central do Atlântico Sul. A configuração de

nebulosidade característica das ZCAS é semelhante à configuração de convergência de umidade.

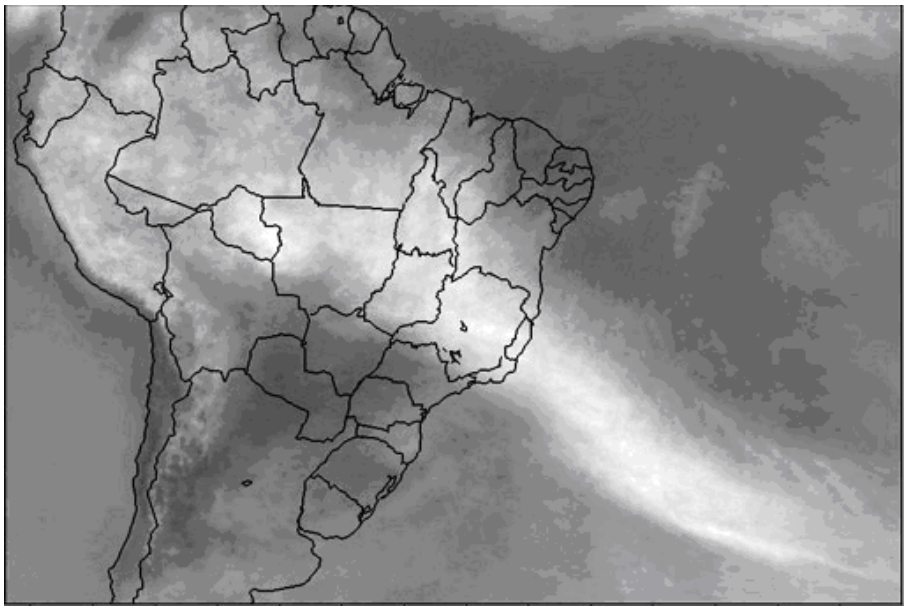

Figura 6 Banda de nebulosidade do fenômeno ZCAS estendendo-se da região amazônica ao centro do Atlântico Sul (CLIMANALISE/CPTEC/INPE).

2.4 DEPOSIÇÃO DOS POLUENTES

As deposições atmosféricas (úmida e seca) desempenham um papel essencial no controle de elementos biogeoquímicos presentes na atmosfera agindo como fontes de nutrientes para os ecossistemas (LEAL et al., 2004).

2.4.1 Deposição úmida

Este processo se refere à deposição dos poluentes por meio das chuvas, que agem com muita eficiência na limpeza da atmosfera. Chuvas rápidas e intensas são causadas por sistemas convectivos que são os principais responsáveis pela precipitação de gases e partículas durante as estações úmidas (GALY-LACAUX et al., 1998).

As principais espécies inorgânicas solúveis na água da chuva são os íons SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH_4^+ e H^+. Uma parte dos óxidos de nitrogênio e o óxidos de enxofre é removida da atmosfera pela ação das chuvas como íons nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}), respectivamente (LEVY et al., 1988).

O pH da chuva (pH = 5,6) devido à presença de ácido carbônico (HCO_3) pode ser diminuído pela presença do ácido sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3), clorídrico (HCl) e acético (HCOOH) na atmosfera, como também pode ser elevado por bases como o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e a amônia (NH_3).

As espécies nitrogenadas (NOx e NH_3), como também seus produtos de reação, apresentam tempo de residência curto na atmosfera e por isso são depositadas no mesmo ponto de emissão ou em áreas próximas às fontes (GALLOWAY et al., 1995). Isto ocorre porque essas espécies são facilmente absorvidas pelas gotas de chuva e da nuvem por serem muito solúveis em águam, ao contrário do SO_2 que depende da acidez das gotas para ser absorvido (GONCALVES et al., 2000).

As gotas de chuva também podem colidir com as partículas de aerossol (primárias e secundárias) como podem absorver gases. No entanto, a varredura de aerossóis e gases por meio da chuva depende grandemente da composição química destes.

Partículas de origem crustal (minerais primários e secundários) e de origem biológica (pólen, esporos, bactérias, fungos, fezes, fragmentos de insetos) constituem a parte insolúvel que pode ser depositada por meio das chuvas ou por ação da gravidade (LARA et al., 2001).

Trabalhos realizados no Estado do Rio de Janeiro e São Paulo apontam para a problemática da deposição de poluentes via sistema atmosférico (DE MELLO, W. Z., 2001; SARDENBERG, 2003; LARA et al., 2001; RODRIGUES et al., 2005; LEAL et al., 2004; DE MELLO, W. Z. et al., 2004) e mostram evidências da poluição gerada pelas emissões de SO_2, NOx (NO + NO_2) e NH_3 por atividades antropogênicas.

A acidez da água da chuva vem sendo neutralizada pelas altas concentrações de NH_3 na atmosfera, como foi mostrado na Região Metropolitana de São Paulo (LEAL et al., 2004; FORNARO et al., 2006).

2.4.2 Deposição seca

A deposição seca de partículas grossas (2,5 – 10 μm) ocorre pela ação da gravidade (GALY-LACAUX et al., 1998) como também por colisão com superfície de plantas ou solo. A deposição seca de gases e partículas finas ($<$ 2,5 μm) ocorre principalmente por difusão através da camada superficial laminar e pela

transferência turbulenta do material respectivamente (ANDERSEN et al., 1999). Além disso, a deposição seca de gases e partículas finas também está relacionada à superfície de deposição.

A deposição úmida e seca dos íons inorgânicos pode ocorrer em cada uma das etapas das reações químicas mostradas nas figuras 3 e 4. No entanto, a grande complexidade da deposição de gases e partículas finas torna difícil a amostragem e o cálculo do fluxo de deposição. Por isso, muitos trabalhos recorrem às estimativas do fluxo de deposição seca para obter um fluxo total aproximado (ANDERSEN et al., 1999; KIMBERLY et al., 2005; STODDARD, 1994).

2.5 CONSEQUÊNCIAS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E DA DEPOSIÇÃO DE POLUENTES

2.5.1 Saúde humana

A poluição atmosférica pode causar uma série de danos à saúde da população (oftálmicos, pele, gastro-intestinais, cardio-vasculares, respiratórios, câncer) que reflete no setor econômico principalmente nas grandes cidades industrializadas (BELL et al., 2006).

Na Região Metropolitana de São Paulo foi evidenciada a correlação entre a poluição do ar e os problemas respiratórios em crianças (RIBEIRO et al., 2003), reforçando a necessidade de políticas de controle de emissão de poluentes nas grandes metrópoles.

2.5.2 Fauna e flora

O aumento na mobilização de nitrogênio (N) pelas atividades humanas provoca alteração no balanço deste elemento entre os diferentes compartimentos de um ecossistema (GALLOWAY, 1998).

Em meados da década de 90 quase 32% de toda a área com cobertura de Mata Atlântica do país recebeu aporte atmosférico de N na faixa de 10 – 15 kg N ha^{-}

^{1} ano^{-1}. Em 2050 aproximadamente 95% e 68% das áreas de Mata Atlântica estarão recebendo aportes superiores a 10 e 15 kg N ha^{-1} ano^{-1}, respectivamente (PHOENIX et al., 2006).

A poluição gerada pelo complexo industrial de Cubatão - SP, região com características físicas e meteorológicas semelhantes à RMRJ, foi considerada fator de risco para o bioma da Mata Atlântica na Serra do Mar (GONCALVES et al., 2000; DE FRANCA et al., 2004; KLUMPP et al., 1994; MORAES et al., 2003; VAUTZ et al., 2003)

Ecossistemas florestais no Sudeste brasileiro são potencialmente susceptíveis à chuva ácida devido ao aumento no consumo de combustíveis fósseis, gás natural e carvão utilizados no diferentes setores da economia (DE MELLO, W. Z. et al., 2004), alem disso as características geoquímicas dos solos diminuem a possibilidade de neutralização dos efeitos da chuva ácida (Nodermann et al). Nos trópicos as plantas crescem em solos ácidos não limitados em nitrogênio, ao contrário dos sistemas temperados (SILVA, 2005). Se o aporte de N em um ecossistema tropical for superior a sua demanda biológica, o sistema perde a capacidade de retenção de N acarretando a lixiviação desta espécie para as águas subterrâneas e superficiais (córregos e rios), e o aumento dos fluxos de NO e N_2O para a atmosfera (MATSON et al., 1999).

3 ÁREA DE ESTUDO

O Zoneamento da APA Petrópolis, publicado em 2003, enfatizou as peculiaridades ambientais da região, como também sua importância histórica nos séculos XIX-XX e o desenvolvimento socioeconômico.

3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS

Pelo ano de 1700 as vertentes íngremes de até 2000 m da Serra do Mar com sua vegetação fechada era um obstáculo assustador para os colonizadores. Mas, com tamanha quantidade de ouro que estava sendo explorado em Minas Geraes o Governador Geral Artur de Sá e Menezes ordenou a abertura de um novo caminho que iniciava ao fundo da Baía de Guanabara, subia a Serra do Mar por Xerém e terminava em Vila Rica, atual Ouro Preto. Essa ligação ficou conhecida como Caminho Novo.

No entanto, a travessia da Serra de Mar iniciada por Xerém provocou inúmeros acidentes e após 20 anos uma antiga trilha de índios que atravessava a fazenda de Bernardo Proença foi aberta para passagem.

Proença construiu o Porto de Estrela, onde hoje é a praia de Mauá, e a partir daí tinha início a variante do Caminho Novo que subia a Serra do Mar pela hoje chamada, Serra Velha. Chegando ao alto da Serra, a variante de Proença seguia para onde fica hoje a Rodoviária Velha na cidade de Petrópolis. Continuando o caminho até as Geraes os tropeiros seguiam pelas ruas Silva Jardim, Quissamã, Correias e Secretário. Esse era um pequeno trajeto do Caminho do Ouro.

Em 1827, Dom Pedro I subiu a Serra pelo Caminho Novo e seguiu para Correas com sua filha de sete anos muito doente, para que ela pudesse usufruir um clima mais ameno para recuperar a saúde. Nessa época já havia inúmeras fazendas ao longo do Caminho Novo, cujos proprietários haviam obtido destaque na política e na segurança da Colônia.

Dom Pedro ficou estonteado com o local e logo veio a adquirir a Fazenda do Córrego Seco, onde está localizada a cidade de Petrópolis fundada em 16 de março de 1843 por seu filho Dom Pedro II.

Dom Pedro II determinou que a Fazenda do Córrego Seco fosse submetida ao projeto de desenvolvimento urbano proposto pelo Engenheiro Major Koeler, o qual defendia a modernização de Petrópolis com a valorização da paisagem e do meio ambiente. O traçado das ruas seguia rios e morros e as casas tinham as frentes voltadas para o rio. Dessa forma, Koeler a 100 anos antes do Código Florestal fez com que os rios deixassem de ser utilizados como esgotos escondidos ao fundo das casas e fossem incorporados à paisagem cotidiana da cidade.

A presença de D. Pedro II em Petrópolis durante o 2º Reinado foi marcante por sua influência, constância, e pelo seu amor à cidade. Na época em que foi exilado, D. Pedro II pedia a quem o visitava, “Fale-me de Petrópolis”.

Em 1857 Petrópolis foi elevada à categoria de Cidade e entre os anos de 1894 e 1903 a Cidade foi Capital Federal.

A partir de 1960, com a mudança da capital federal para Brasília e com as mudanças políticas que sucediam, a cidade de Petrópolis passou por grandes mudanças, ficando esquecida a filosofia ambientalista do Plano Koeler e criando facilidades para o crescimento desenfreado.

Os morros e as margens dos rios foram ocupados sem qualquer preocupação ambiental e grandes áreas cobertas por floresta foram devastadas. Porem, em 1980 o Presidente Figueiredo instituiu a DL #80, proibindo as construções que descaracterizavam o centro histórico, e impôs um prazo para a elaboração de uma legislação do uso do solo e atribuiu à cidade o título de Cidade Imperial.

Em 1982, foi criada a primeira Área de Proteção Ambiental do Brasil (APA) incluindo parte dos Municípios de Petrópolis, Magé, Duque de Caxias e Guapimirim. E, em 1997 iniciaram-se as atividades do Conselho Gestor da APA-Petrópolis composta pelo Instituto Ecotema, Ibama e por representantes do Poder Público e da Sociedade Civil Organizada.

Nos dias atuais, a cidade de Petrópolis volta-se para o turismo, expondo as marcas arquitetônicas e urbanísticas de seu passado com destaque para o Museu Imperial, a Catedral de São Pedro de Alcântara, o Palácio de cristal e a Casa de Santo Dumont.

3.2 GEOLOGIA, CLIMATOLOGIA E HIDROLOGIA

A paisagem da APA é caracterizada por montanhas escarpadas, exibindo imensos afloramentos gnáissicos ou graníticos encimados por florestas e campos de altitude e quase sempre envoltos em nuvens orogenéticas.

Esses paredões rochosos entremeiam-se em encostas abruptas formadas por solos jovens e muito instáveis. São encostas heterogêneas, formadas por camadas de gnaisses e granitos.

Ao relacionar o solo, o clima da região e a topografia o resultado são os escorregamentos que todos os anos causam prejuízos à população.

O clima da região sofre influências marítimas e continentais, e geralmente é descrito como um clima de transição entre climas quentes nas latitudes baixas e climas mesotérmicos do tipo temperado nas latitudes médias.

A região apresenta um período chuvoso e quente que se estende de novembro a abril, e um período mais seco com ocorrência de temperaturas baixas que se estende de maio a outubro. As precipitações mais intensas concentram-se nos meses de dezembro a fevereiro e durante o período seco a região sofre com os incêndios florestais que na maioria das ocorrências são causadas pela ação irresponsável do homem.

A APA-Petrópolis representa um importante divisor de águas na Serra do Mar, com uma vertente oriental voltada para a Baía de Guanabara e uma vertente ocidental voltada para a bacia do rio Paraíba do Sul. A vertente ocidental é centralizada pelo rio Piabanha que é um importante vaso drenante da região.

O rio Piabanha atravessa a APA-Petrópolis no sentido SSW-NNE, e sofreu intensa ocupação de suas margens assim como grande parte de seus afluentes durante o crescimento acelerado na segunda metade do século XX.

3.3 VEGETAÇÃO, FAUNA E FLORA

Todas as espécies vegetais da APA Petrópolis pertencem ao bioma da Mata Atlântica, entendido como complexo vegetacional de clímax edáfico e climático de Floresta Ombrófila Densa.

Em 2002, a partir do Zoneamento da APA - Petrópolis, foi compilado o Mapa de Vegetações da APA que permite a identificação das principais fisionomias da

vegetação da área. Cerca de 57% da área total da APA Petrópolis é coberta por floresta, desde àquelas em estágio inicial da sucessão secundárias até às densas e conservadas.

As Zonas de Vida Silvestre da APA estão localizadas na Serra do Couto e na Serra da Maria Comprida. E, a APA - Petrópolis faz parte do intercâmbio entre indivíduos da fauna e flora, através do Corredor de Biodiversidade da Serra do Mar que visa a manutenção da biodiversidade da Mata Atlântica através da conexão dos vários fragmentos de floresta que ainda restam.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

Um coletor automático de deposição úmida e seca Graseby/GMW modelo APS 78-100 foi instalado no Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) localizado no extremo sul da APA - Petrópolis (22°31’43“ S, 43°12’45“ W; altitude:863 m) a poucos metros de uma estação meteorológica coordenada pelo CATO/ SIMERJ/ LNCC (www.lncc.br/cato).

O local de instalação do coletor é bastante adequado por oferecer segurança ao equipamento de coleta, por ser uma área plana com pouca movimentação de veículos e possuir espaço aéreo sem interferências de prédios e árvores.

4.2 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de deposição úmida e seca foram recolhidas uma vez por semana no período de agosto de 2005 a agosto de 2006 e o material era transferido diretamente do recipiente coletor para frascos de polipropileno de 500 mL. Os frascos de polipropileno foram previamente descontaminados com três lavagens, sendo uma a cada dia, com água destilada e uma lavagem em seqüência com água deionizada. As amostras de deposição úmida eram transferidas para o frasco de 500mL e o volume restante era medido o volume com o auxilio de uma proveta para o cálculo da altura de precipitação.

O processo de amostragem da deposição seca consistiu de três lavagens (~ 100 mL) consecutivas do compartimento seco com água deionizada e posterior transferência de cada amostra ao frasco de polipropileno de 500 mL. Esse procedimento garante a remoção da maior parte do material solúvel contido no compartimento seco.

Após o recolhimento das amostras de deposição úmida e seca, os frascos foram transportados para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais do Departamento de Geoquímica da UFF onde foram realizadas imediatamente as medições de pH e condutividade em um medidor WTW (*Wissenschaftlich*

Technische Werkstätten), com os respectivos modelos pH330 e LF330. Logo em seguida, as amostras foram filtradas em filtro de acetato de celulose 0,22 µm, mas, uma pequena fração de cada amostra foi reservada antes da filtragem para posterior analise de amônio (NH_4^+).

As alíquotas filtradas e não filtradas foram estocadas a –20 °C para as análises químicas dos íons inorgânicos solúveis. Considerando que o crescimento de grande parte dos microorganismos é paralisado a 5°C, a temperatura que utilizamos na estocagem das amostras preserva as amostras da decomposição microbial (KRUPA et al., 1999).

4.3 ANÁLISES QUÍMICAS

O amônio (NH_4^+) foi analisado pelo método de azul de indofenol que consiste da formação de um complexo de cor azul que se forma a partir da reação química entre o NH_4^+, o ácido isocianúrico e o fenol. A leitura da solução final foi feita em um espectrofotômetro *Hitachi* modelo U-1100 com comprimento de onda em 630 nm. Os ânions cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) foram determinados por cromatografia líquida (*Shimadzu*, modelo LC-10AD) equipada com detector de condutividade (CDD-6A). A fase móvel consiste de uma solução de ácido tartárico (3,0018g) com hidróxido de sódio (0,600g) avolumado para 2000 mL com água deionizada. A vazão do eluente foi de 1,4 mL min^{-1} e não foi usado sistema de supressão (RODRIGUES et al., 2006). A espectrometria de emissão de chama foi utilizada nas medições de Na^+ (c.o. 589nm; fenda 0,5mm) e K^+ (c.o. 766,5nm; fenda 1mm), e a absorção atômica foi utilizada para Mg^{2+} (c.o. 285,2nm; fenda 0,5mm) e Ca^{2+} (c.o. 422,7nm; fenda 0,5mm). As análises foram realizadas no Laboratório de Química Analítica do departamento de Química Analítica da UFF e o equipamento utilizado foi um SpectrAA 300, com chama de ar – acetileno.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A Técnica Multivariada de Análise de Fatores foi realizada nos dados da deposição úmida para os períodos seco e úmido separadamente. A Técnica Multivariada trata das relações entre um conjunto de variáveis através da correlação

em um conjunto de “Fatores”, que podem, ou não, serem correlacionados entre si (HAIR et al.). Consiste de três etapas básicas: preparação da matriz de correlação; extração dos Fatores e a rotação de dados (rotação Varimax) para uma solução final à procura de fatores mais simples e interpretáveis.

A ACP foi realizada através do software Etatística 6.0., considerando um nível de significância de 95%. As cargas maiores que 0,5 foram consideradas significativas, no entanto as variáveis com cargas menores foram utilizadas para auxiliar na interpretação dos resultados (MIGLIAVACCA et al., 2005; ZUNCKEL et al., 2003).

4.5 MODELAGEM

4.5.1 Retro-trajetória ou Trajetória reversa das massas de ar

A trajetória reversa das massas de ar foi realizada em um estudo de caso através do modelo HYSPLIT-WEB (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) versão 4.8, disponibilizado na web pelo NOAA`s - Air Resources Laboratory (ARL) (www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html).

A trajetória reversa indica a história Lagrangiana das massas de ar. É comum o acoplamento das retro-trajetórias com dados observados da composição química da água da chuva para inferir as origens dos poluentes (ZUNCKEL et al., 2003; AVILA et al., 2003; BEVERLAND et al., 1998).

A trajetória de uma massa de ar é a integração da posição de uma parcela de ar ao longo do tempo, sendo que esta parcela de ar sofre deslocamento devido à ação dos ventos e da turbulência. A integração em função do tempo pode ser realizada para frente (forward) ou para trás (backward).

Interpretar a trajetória reversa junto a um padrão de dispersão de uma pluma de poluente é incoerente, pois as trajetórias representam o caminho realizado por uma única partícula em um tempo e lançamento inicial, enquanto que um poluente expande-se tanto horizontalmente quanto verticalmente devido à difusão e pode realizar diferentes caminhos a partir da trajetória inicial.

4.5.2 Modelagem de dispersão de poluentes

As simulações de dispersão foram também realizadas pelo laboratório CATO/LNCC utilizando modelagem Lagrangiana Estocástica (Alves, 2006) com dados meteorológicos do modelo de previsão numérica RAMS 6.0 (Regional Atmospheric Modelling System). As condições de contorno do RAMS foram feitas a partir dos dados provenientes do modelo espectral *Global Forecast System* do *National Centers for Environmental Prediction* (NCEP) com resolução de 0.5^{o} de latitude e longitude.

Foram realizadas simulações da entrada de frente fria (FF) e da Camada Limite Convectiva (CLC) no cluster de estações de trabalho Sun do LNCC. O RAMS foi inicializado para a simulação do evento da entrada de frente fria as 00TMG de 18/10/2005 e para o evento de CLC as 00TMG de 11/01/2006. O tempo total da simulação de cada um dos eventos foi de 48 h e foram utilizadas três grades com diferentes resoluções (Figura 7). As principais características dessas grades são mostradas na tabela 1.

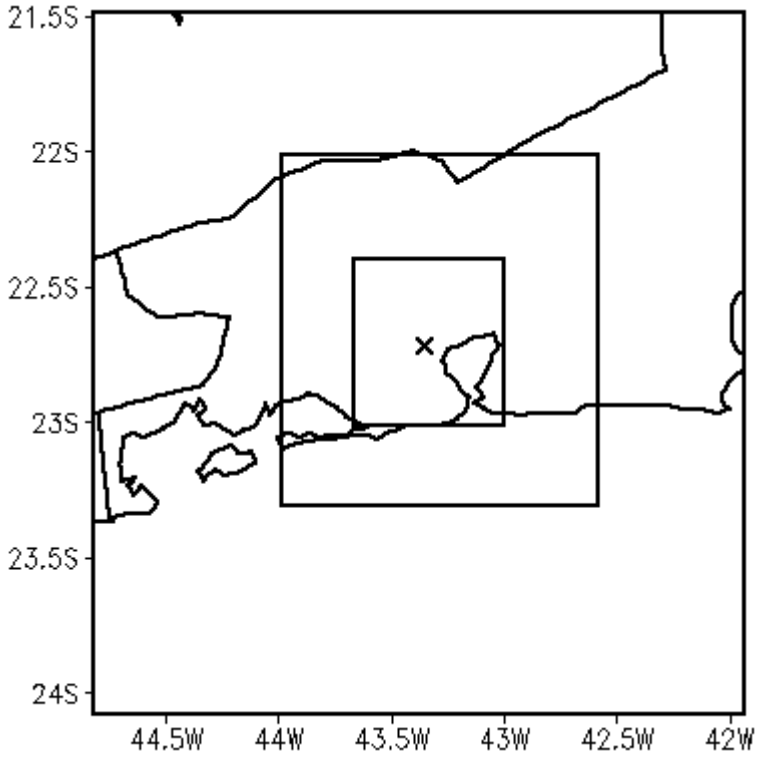

Figura 7 Domínio das três grades simuladas pelo RAMS. O x representa o centro das três grades.

Tabela 1 Características das três grades simuladas pelo RAMS.

Grades	Número de pontos	Resolução horizontal (km)	Centro
1 - Principal	(20, 20, 38)	16	22.72°S, 43. 35°W
2 - Aninhada	(38, 38, 38)	4	22.72°S, 43. 35°W
3 - Aninhada	(70, 70, 38)	1	22.72°S, 43. 35°W

As simulações de dispersão foram realizadas na máquina multiprocessada *Itaipava* (Sun Fire 6800, com 24 processadores e 40Gb de memória RAM) do LNCC.

A técnica de deposição úmida especifica para gases foi implementada na modelagem (HERTEL et al., 1995). No entanto, a deposição seca de gases e partículas finas não foi considerada devido a grande complexidade. Como também não foram consideradas as reações químicas que as espécies SO_2 e NOx estão sujeitas na atmosfera.

Dados da massa depositada de SO_2 e NOx na superfície são disponíveis apenas para o evento FF pois somente neste ocorreu à deposição úmida. Por isso, as características de cada substância foram levadas em consideração na deposição úmida. Na simulação CLC foi realizada uma simulação para cada substância como no evento de FF, no entanto na simulação da CLC o programa não faz diferença entre as duas substâncias (NOx e SO_2) por não considerar a deposição de massa.

As simulações da dispersão foram iniciadas as 00:30 TMG pois alguns campos meteorológicos necessários como entrada não são fornecidos pelo RAMS no tempo inicial de simulação (00TMG). Logo, as simulações de dispersão tiveram tempo total de 47h 30min.

Foram realizadas simulações de dispersão dos poluentes SO_2 e NOx emitidos pelas principais fontes fixa (REDUC) e móvel (Avenida Brasil) da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ).

A emissão de massa de cada fonte (Tabela 2) foi constante no tempo e a massa emitida é equivalente às taxas de emissão de SO_2 e NOx do Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da RMRJ (FEEMA, 2004). Considerando que as emissões de SO_2 e NOx oriundas das refinarias no relatório da FEEMA são predominantemente da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC).

Tabela 2 Massas de SO_2 e NOx (10^5 g dia^{-1}) emitidas pela REDUC e pela Av. Brasil na RMRJ.

Fonte	NOx	SO_2
Petroquímica	315	771
Av. Brasil	551	62

Fonte: FEEMA (2004)

A Avenida Brasil foi segmentada em oito pontos (BR1 – BR8) da Rodovia Rio – São Paulo a Rua Lauro Miller (Figura 8). Cada ponto da Av. Brasil foi simulado como um volume de 31(comprimento) x 31(largura) x 1 m(altura) centrado em 1 m acima do solo (http://doweb.rio.rj.gov.br) e a altura das chaminés da REDUC foram simuladas com um volume de 1 x 1 x 1 m centrado em 30 m acima do solo (http//petrobras.com.br/boletim).

Foram utilizados como entrada do programa de dispersão os dados provenientes das grades 1 e 3 simuladas pelo RAMS (Tabela 1). Cerca de 500.000 partículas foram utilizadas em cada simulação, sendo que cada partícula representava cerca de 330 g de gás considerado (SO_2 ou NOx).

Foram elaboradas figuras mostrando a evolução do campo de concentração (kg m^{-3}) simulado pelo programa de dispersão, e a evolução do campo de vento (m s^{-1}) em superfície (23,861m) simulado pelo RAMS. As figuras têm intervalos de 6 horas considerando um total de 48 horas de simulação da FF e CLC para SO_2 e NOx.

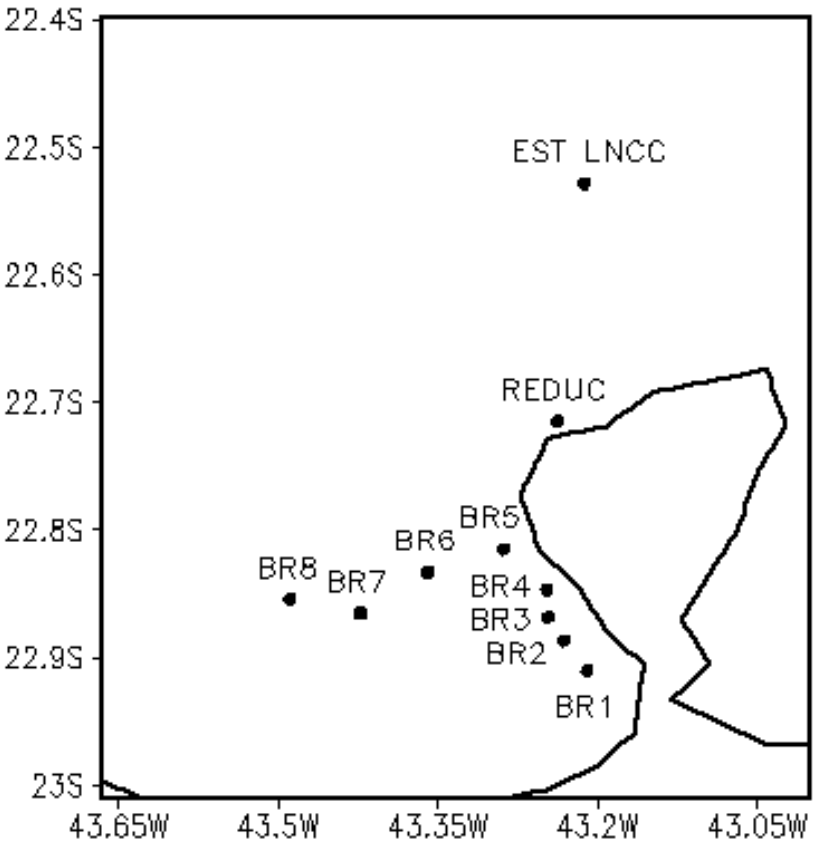

Figura 8 Localização das fontes (REDUC e Av Brasil) e do local de amostragem (coordenadas da estação meteorológica LNCC/SIMERJ).

Algumas explicações da descrição Lagrangiana são apresentadas abaixo:

- Descrição Lagrangiana

A descrição Lagrangiana descreve o movimento observando a trajetória de um conjunto de partículas (DE ALMEIDA et al., 1997). A menor parcela de qualquer substância é uma partícula, e qualquer propriedade (massa, velocidade, temperatura, salinidade, etc.) ou princípio de conservação de massa se aplica no mínimo a uma partícula (DE ALMEIDA et al., 1997).

O Modelo Lagrangiano Estocástico de Partículas (MLEP) emprega a modelagem da difusão molecular para aproximar a contribuição da turbulência no transporte da partícula (Alves, 2006).

A turbulência está relacionada aos processos mecânicos e térmicos gerados pelo contato do fluxo de ar com a superfície, que faz com que as moléculas movam-

se desordenadamente no tempo e no espaço. A turbulência quando não considerada leva a subestimação das concentrações dos poluentes em determinada posição e tempo (ALVES et al., 2006).

As principais vantagens da descrição Lagrangiana é a conservação de massa, a inexistência de difusão numérica, a não exigência do uso de grade computacional e a alta resolução. No entanto, o principio de conservação de massa torna impossível à modelagem dos processos químicos que ocorrem na atmosfera.

5 RESULTADOS

No período de amostragem (2005-2006) o volume de chuva precipitado na APA-PE foi 2791 mm, cujo valor é superior à média histórica (1931-1975) de 2001 mm (SIMERJ/LNCC) (Figura 9).

Nos meses de novembro e dezembro de 2005 choveu acima da média devido à entrada de sistemas frontais e formação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) (CLIMANALISE/INPE). Em abril de 2006 o aumento das chuvas no norte do Estado do Rio de Janeiro foi relacionado à interação entre a convergência da massa de ar úmida oriunda da Amazônia e a entrada de frentes frias, e em setembro de 2005 a entrada de sistemas frontais ocasionou chuvas fortes com ocorrência de granizo e perdas materiais à população de Petrópolis.

O período seco (maio-outubro) e o período úmido (novembro-abril) na Região Sudeste apresentam características bem diferenciadas tanto no volume de chuva quanto nos sistemas meteorológicos predominantes, que causam variações significativas nas concentrações dos íons majoritários na água da chuva. Por esse motivo, as análises estatísticas do banco de dados se referem aos dois períodos separadamente.

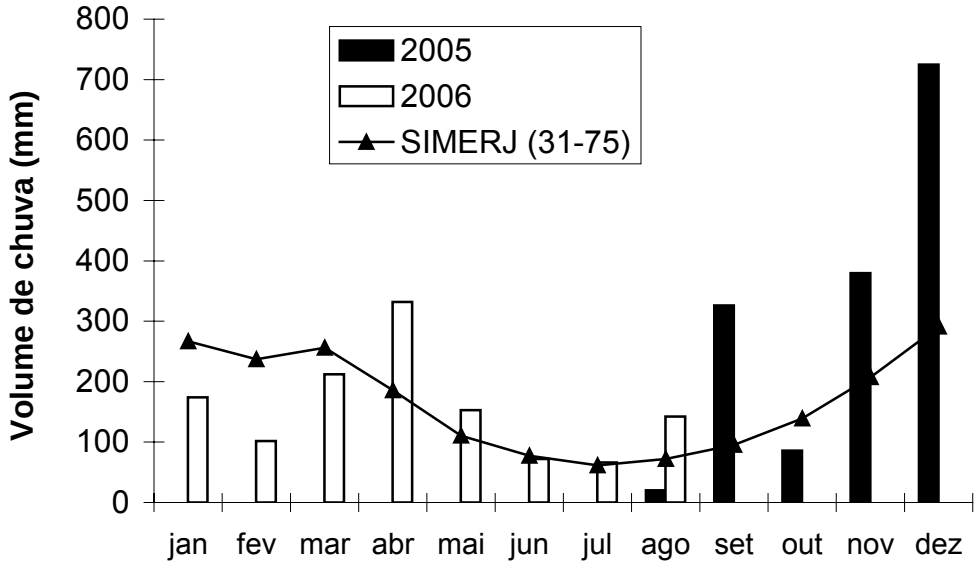

Figura 9 Volume de chuva na estação do SIMERJ/LNCC na APA-Petrópolis comparado à média histórica (1931-1975).

No período de agosto de 2005 a agosto de 2006 foram totalizadas 49 idas semanais ao campo de amostragem. No entanto, o número de amostras da deposição úmida (n = 42) e seca (n = 46) é inferior ao total de idas ao campo devido a problemas no equipamento de amostragem, contaminação de amostras por fezes de pássaros e/ou gramíneas e no caso da deposição úmida a não ocorrência de chuvas em algumas semanas (APÊNDICE).

5.1 DEPOSIÇÃO ÚMIDA

O balanço iônico ($\sum_{cátions} - \sum_{ânions}$) e a comparação entre condutividade medida e a condutividade calculada nas amostras de deposição úmida foram altamente significativos o que evidencia a boa qualidade das análises químicas (Figuras 10 e 11).

A diferença, 22,4 μEq L^{-1}, entre cátions e ânions corresponde ao valor 22,2 μEq L^{-1} estimado analiticamente para os ânions carboxílicos em São Paulo (LEAL et al., 2004). Logo, este déficit de ânions em relação aos cátions é possivelmente devido a não quantificação dos ânions orgânicos mono e dicarboxílicos (HCO_2^-, $CH_3CO_2^-$, $C_2O_4^{2-}$ e $CH_3COCO_2^-$) (DE MELLO, 2001), no entanto o balanço iônico e a correlação entre a condutividade medida e calculada mostraram que os principais íons foram analisados nas amostras de chuva na APA-PE.

O período seco (n = 18) de maio a outubro, apresentou medidas de condutividade mais elevadas e baixas precipitações de chuva, enquanto o período úmido (n = 24) de dezembro a abril apresentou condutividades mais baixas e precipitações mais altas (Figura 12 e 13). Nos dois períodos as amostras com condutividade alta estão relacionadas a volumes de chuva menores, e as amostras com condutividade mais baixa aos maiores volumes de chuva.

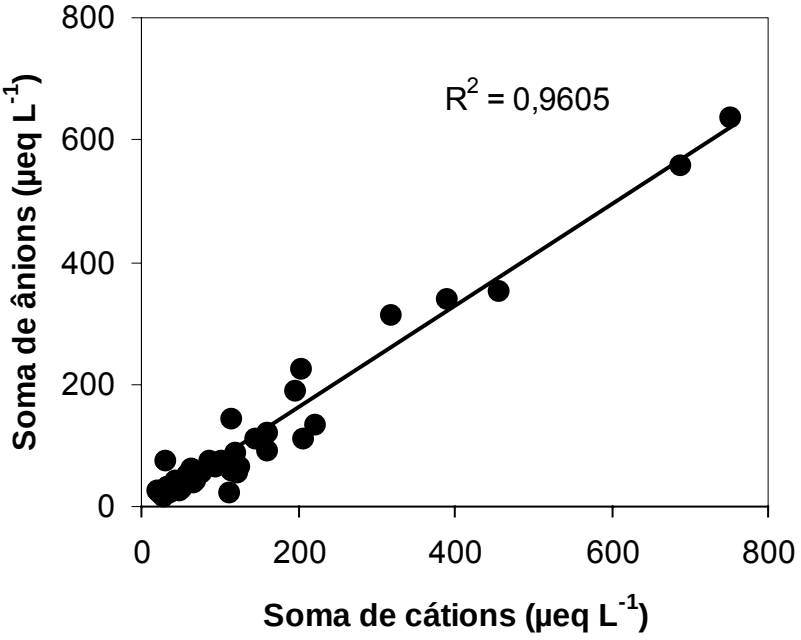

Figura 10 Correlação entre cátions e ânions inorgânicos na água da chuva.

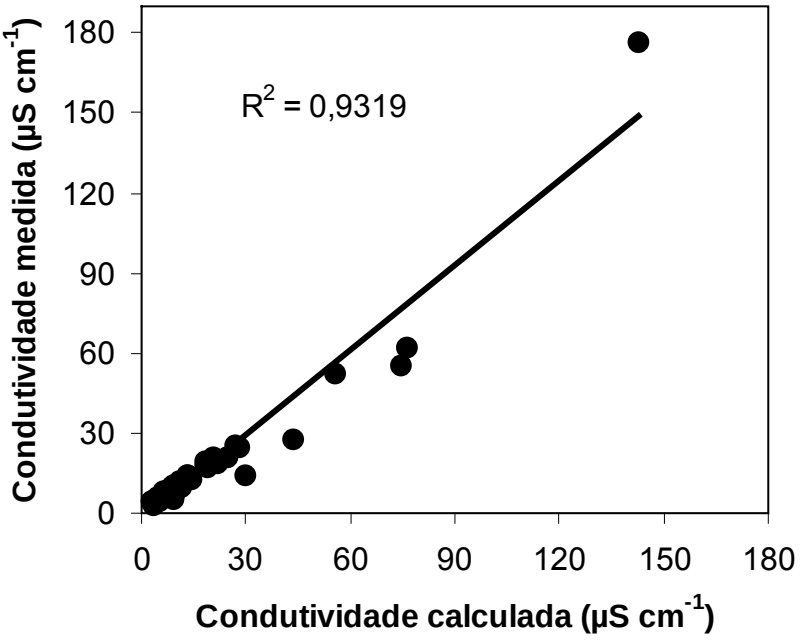

Figura 11 Correlação entre a condutividade medida e a condutividade calculada na água de chuva.

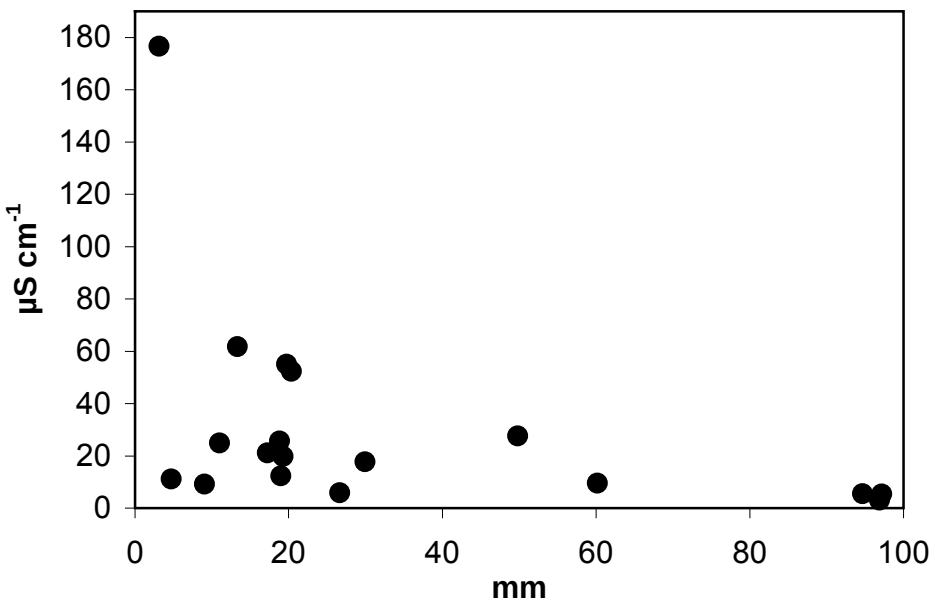

Figura 12 Dispersão entre condutividade medida (µS cm $^{-1}$) e o volume de chuva (mm) durante o período seco (n = 18).

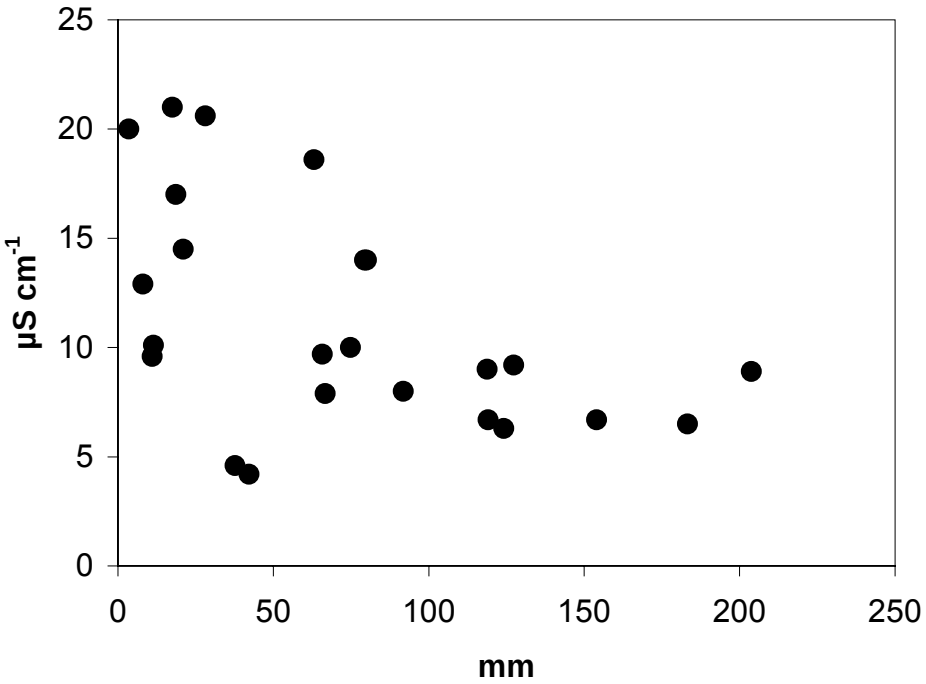

Figura 13 Dispersão entre condutividade medida (µS cm $^{-1}$) e o volume de chuva (mm) durante o período úmido (n = 24).

Os valores de condutividade refletem as concentrações dos íons majoritários na água da chuva, logo, os valores mais elevados de condutividade no período seco decorrem das concentrações mais elevadas deste período em relação ao período úmido, que reflete também nos valores de tendência central como a média aritmética (MA), a mediana e a média ponderada pelo volume (MPV) (Tabela 3).

Os desvios padrão (DP) em torno das médias aritméticas (MA) das variáveis (íons inorgânicos) do período seco são também mais altos em relação ao período úmido. Isso se deve ao extenso intervalo entre os valores máximos e mínimos de cada variável que foi superior no período seco.

Os Box-Whiskers distribuem os valores de concentração ($\mu Eq\ L^{-1}$) de cada variável do período seco e úmido respectivamente, ao longo de quartís em torno do ponto mediano (Figuras 14 e 15). Os valores acima do intervalo de confiança de 95% são extremos e *outliers* que interferem na homogeneidade da distribuição de freqüência das variáveis e por isso foram retirados da análise exploratória do banco de dados das variáveis que contem tais valores a fim de evitar o tendenciamento na análise dos resultados (Figuras 16 e 17).

A retirada destes valores leva à diminuição dos intervalos entre mínimos e máximos e consequentemente dos desvios em torno das médias aritméticas das variáveis (Tabela 4). Os desvios após a retirada dos extremos e *outliers* foram verificados pelo Erro Padrão (EP) para tornar possível a análise da variância entre as variáveis, mediante o diferente número de amostras (n) da cada variável.

Os alongamentos dos quartis acima ou abaixo do ponto médio indicam assimetria (média aritmética $\neq$ mediana) na distribuição de freqüência. A retirada de extremos e *outliers* homogeneizaram as distribuições de freqüência das variáveis, no entanto os alongamentos acima da mediana na maioria das variáveis mostram distribuições assimétricas tanto no período seco como no período úmido (Figuras 16, 17).

Em uma distribuição assimétrica positiva a média aritmética é superestimada devido aos valores de concentração mais elevados que causam o alongamento no 3º e/ou 4º quatis. Já, em uma distribuição assimétrica negativa a média aritmética é subestimada pelas concentrações mais baixas que provocam o alongamento no 1º e/ou 2º quartís.

Tabela 3 Concentrações (µEq L^{-1}) das espécies inorgânicas solúveis na água da chuva durante o período seco (*n* = 18) e úmido (*n* = 24).

	pH	H^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Período seco										
Média	4,65	22,3	77,3	11,7	50,0	17,1	38,8	99,2	30,3	57,8
DP	1,00	49,4	96,5	8,3	59,7	25,0	38,0	123,5	34,9	88,3
Máximo	7,32	199,5	385,3	36,7	226,1	113,7	163,9	454,3	159,9	399,4
Mínimo	3,70	0,0	2,6	3,3	3,0	1,9	5,5	6,5	5,0	8,1
Mediana	5,36	4,4	35,6	7,6	21,7	13,2	24,0	34,8	23,7	39,8
MPV	5,05	8,9	48,1	8,4	30,0	8,8	23,5	66,8	20,4	30,5
Período úmido										
Média	4,94	11,5	25,8	7,1	12,7	7,9	20,1	21,2	14,1	20,1
DP	0,91	14,7	22,3	4,0	9,8	10,9	16,2	15,0	9,1	11,1
Máximo	7,76	66,1	79,3	20,6	38,9	53,2	81,6	50,8	33,1	46,2
Mínimo	4,18	0,0	2,7	3,8	2,0	1,4	7,4	3,9	1,8	6,3
Mediana	5,15	7,1	19,6	5,8	9,3	4,5	14,9	18,1	12,0	15,7
MPV	5,01	9,8	27,8	6,9	10,8	5,5	13,6	20,8	10,0	17,0

DP: Desvio padrão.

Tabela 4 Concentrações (µEq L^{-1}) das espécies inorgânicas solúveis na água da chuva não considerando os valores extremos e *outliers* durante o período seco e úmido.

	pH	H^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Período seco										
n		15	17	17	17	17	16	17	17	16
Média	5,32	4,8	59,2	10,2	39,6	11,4	28,3	78,3	22,6	34,1
EP	0,24	1,5	14,6	1,4	10,1	1,6	4,7	21,5	3,3	4,7
Máximo	7,32	15,8	194,2	22,5	119,2	27,6	72,8	282,1	57,6	74,3
Mínimo	3,70	0,0	2,6	3,3	3,0	1,9	5,5	6,5	5,0	8,1
Mediana	5,71	1,9	33,0	7,1	18,3	12,5	22,9	31,9	22,9	32,6
MPV	5,33	4,7	35,7	8,2	22,7	8,2	20,9	52,1	20,4	26,4
Período úmido										
n		21	24	22	23	22	23	24	24	24
Média	5,16	6,9	25,8	6,1	11,6	5,1	17,4	21,2	14,1	20,1
EP	0,07	1,3	22,3	0,5	1,7	0,8	2,0	3,1	1,9	2,3
Máximo	5,51	22,9	79,3	11,3	31,2	13,6	41,3	50,8	33,1	46,2
Mínimo	4,45	0,0	2,7	3,8	2,0	1,4	7,4	3,9	1,8	6,3
Mediana	5,18	6,6	19,6	5,5	8,6	4,0	14,7	18,1	12,0	15,7
MPV	5,22	6,0	27,8	5,2	9,4	3,5	13,1	20,8	10,0	17,0

EP: Erro padrão.

A composição da água da chuva é muito influenciada pelas variações climatológicas, principalmente pelo volume de chuva, logo a assimetria no conjunto de dados das variáveis químicas é comum nesse tipo de estudo. Por isso, a utilização da média ponderada pelo volume de chuva (MPV) é mais conveniente pelo fato de eliminar os efeitos de superconcentração e diluição de certas amostras levando à normalização da distribuição de freqüência.

As figuras 16 e 17 mostram o distanciamento da MA e da mediana em relação a MPV de cada variável. A retirada destes valores de cada variável tende a aproximar a MA e a mediana da MPV.

Com relação ao pH das amostras, o período seco (n = 15), sem os extremos e *outliers* da variável H^+, teve sete amostras com pH abaixo de 5,5 (Figura 22) e o período úmido (n = 21) apresentou 15 amostras abaixo de 5,5 (Figura 23), ou seja, 47% e 71% das amostras nos período seco e úmido respectivamente, ficaram abaixo do pH 5,61 resultante da ionização de ácido carbônico (HCO_3) em águas naturais (Figura 18 e 19).

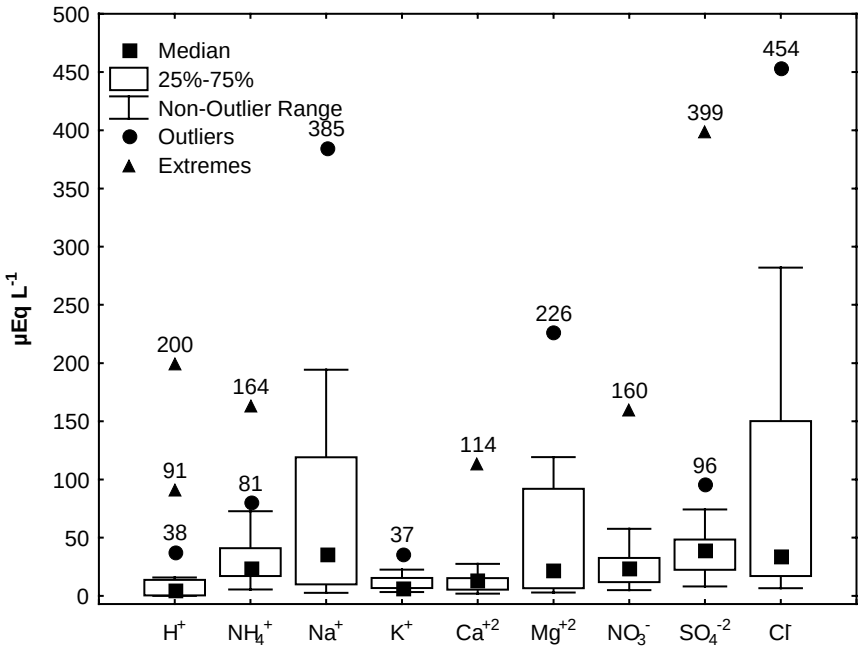

Figura 14 Box-Whiskers para as variáveis analisadas (µEq L^{-1}) na água da chuva durante o período seco.

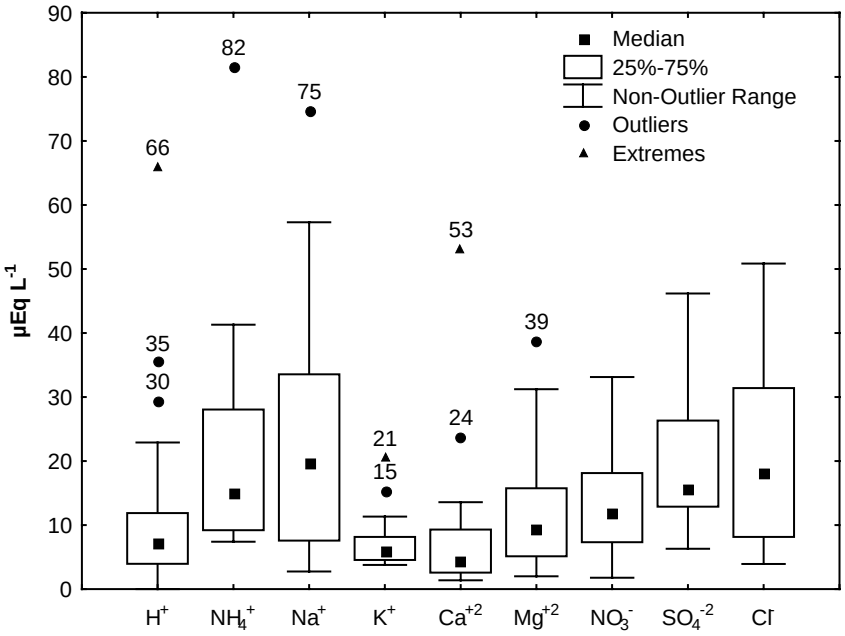

Figura 15 Box-Whiskers para as variáveis analisadas (µEq L^{-1}) na água da chuva durante o período úmido.

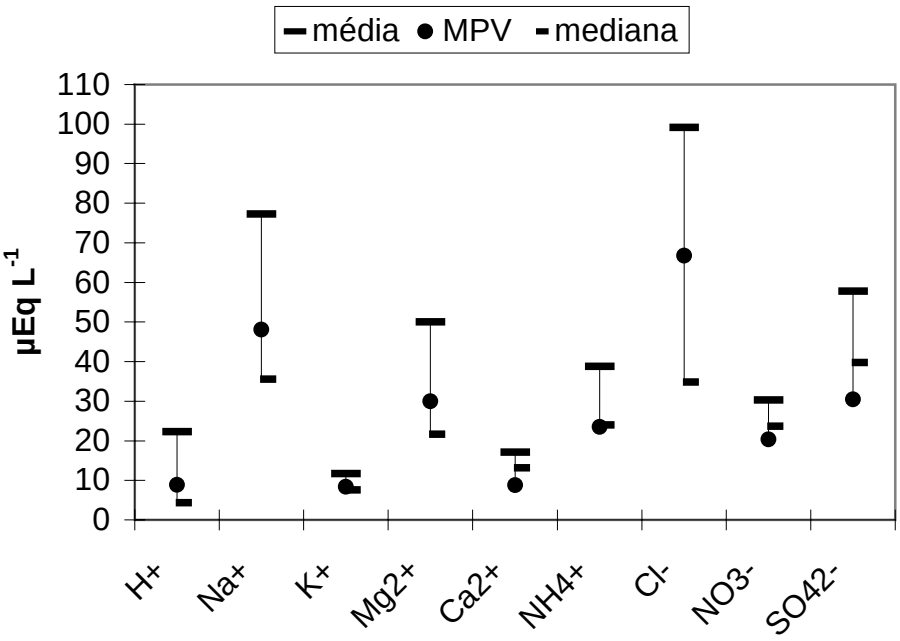

Figura 16 Relação entre as medidas de tendência central (média, MPV e mediana) no período seco.

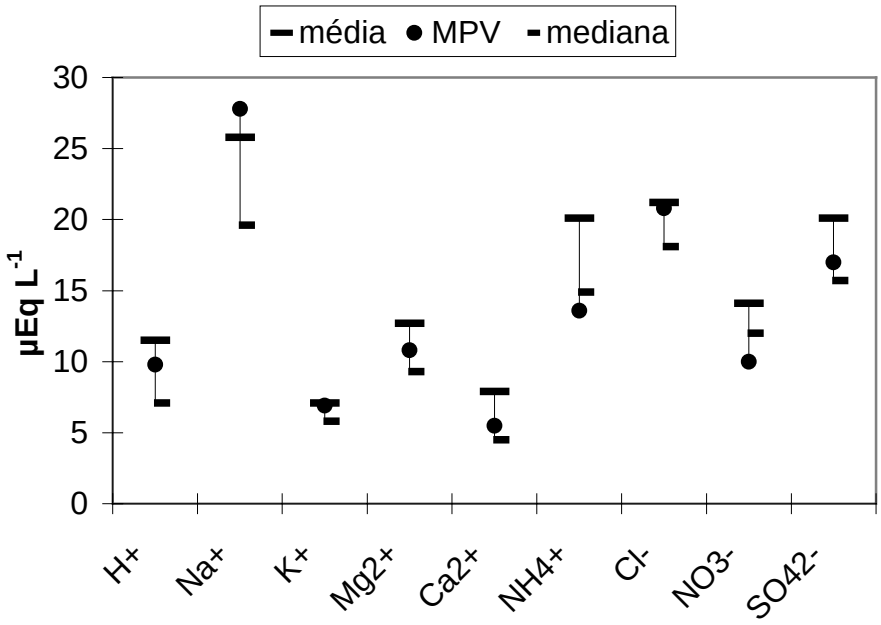

Figura 17 Relação entre as medidas de tendência central (média, MPV e mediana) no período úmido.

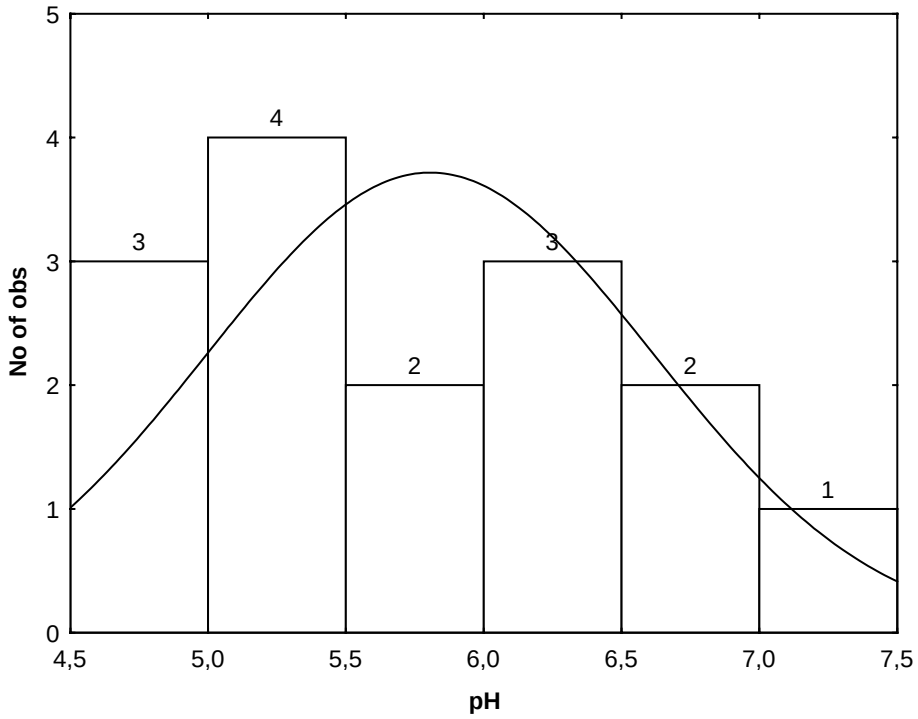

Figura 18 Histograma da variável pH na água da chuva durante o período seco

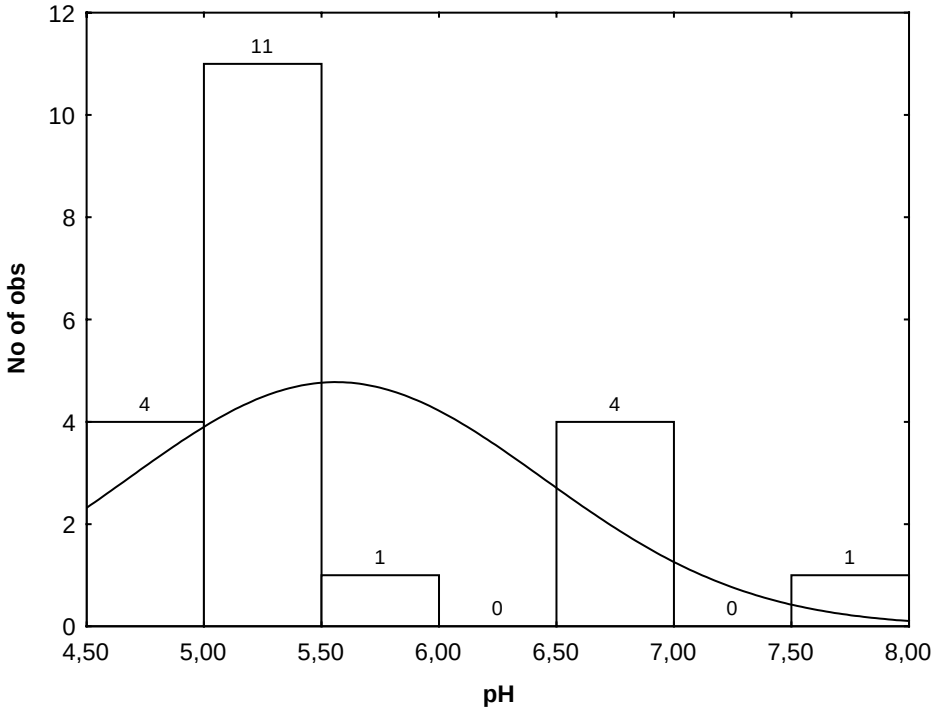

Figura 19 Histograma da variável pH na água da chuva durante o período úmido

5.2 DEPOSIÇÃO SECA

A correlação significativa entre cátions e ânions (Figura 20) como também da condutividade medida com a calculada (Figura 21) mostra que as principais espécies foram determinadas nas amostras de deposição seca e o déficit de ânions em relação aos cátions é provavelmente devido aos ânions carboxílicos não analisados.

A média do pH na deposição seca foi superior à média da deposição úmida. O período seco apresentou pH 5,97 superior ao pH 5,59 do período úmido, como também a deposição úmida que apresentou pH mais elevado durante o período seco. O número de observações com pH abaixo de 5,50 na deposição seca foi inferior à deposição úmida (Figura 22 e 23).

Os valores extremos e *outliers* das variáveis dos períodos seco e úmido (Figuras 24 e 25) da deposição seca que não forem explicados serão retirados do cálculo dos fluxos de deposição como foi realizado com a deposição úmida.

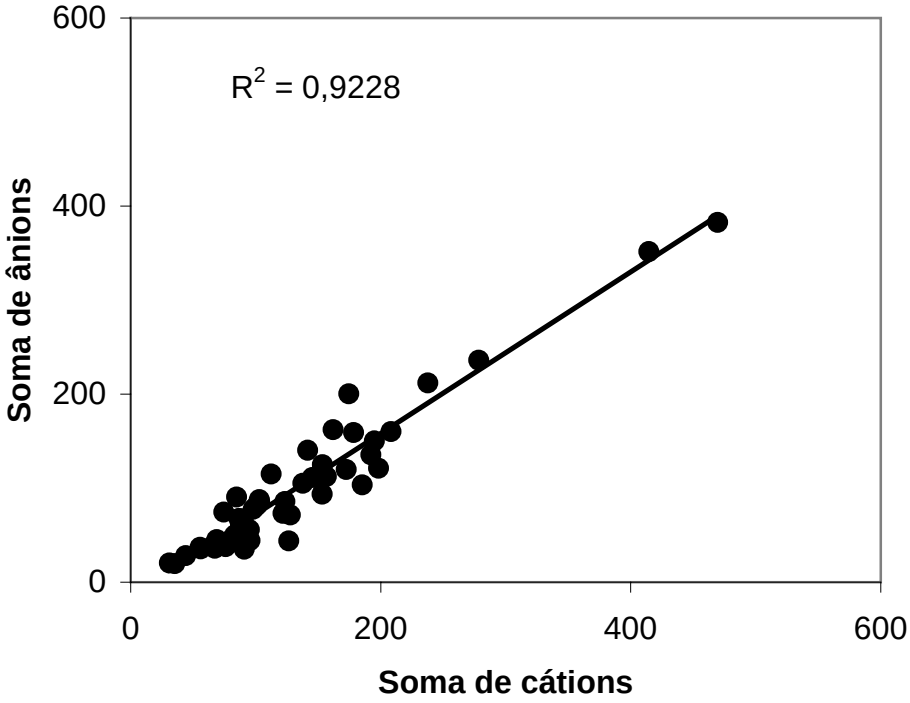

Figura 20 Correlação entre cátions e ânions nas partículas inorgânicas solúveis sedimentadas.

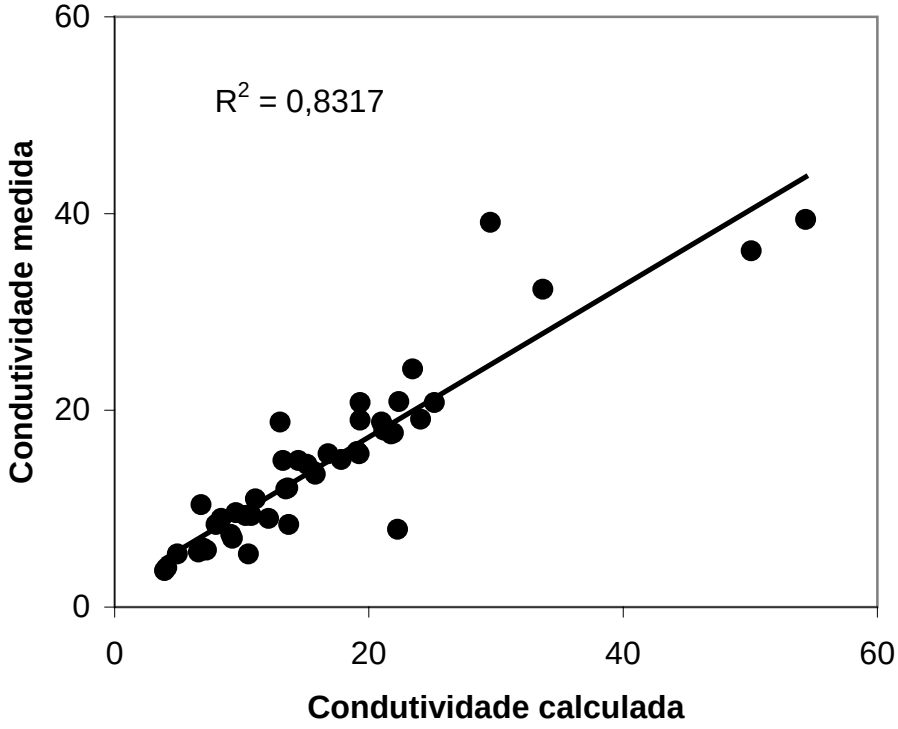

Figura 21 Correlação entre a condutividade medida e a condutividade calculada na deposição seca.

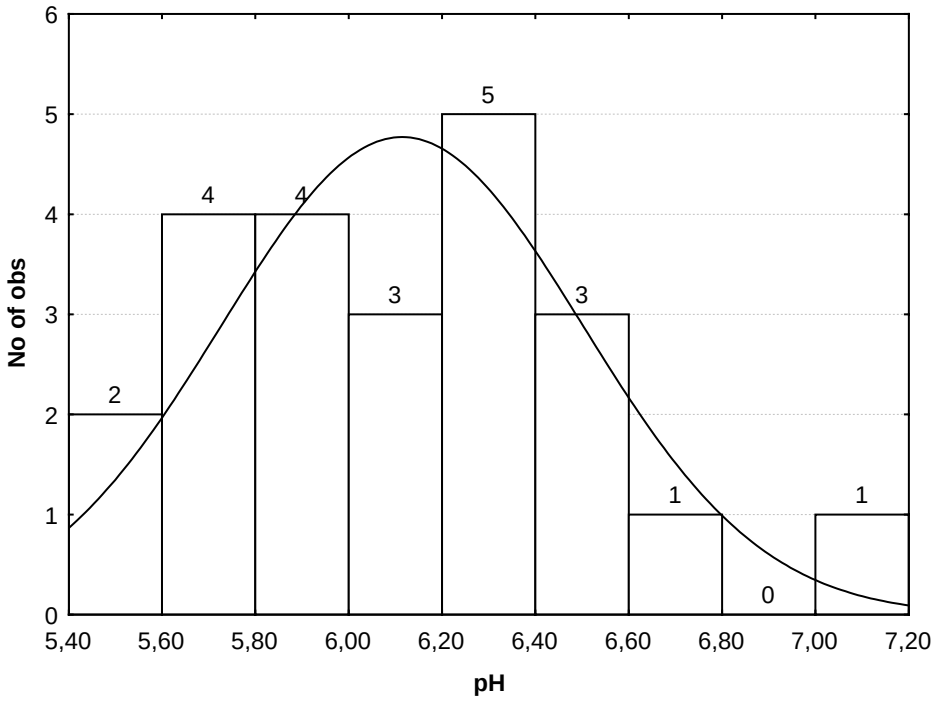

Figura 22 Histograma do pH na deposição seca durante o período seco.

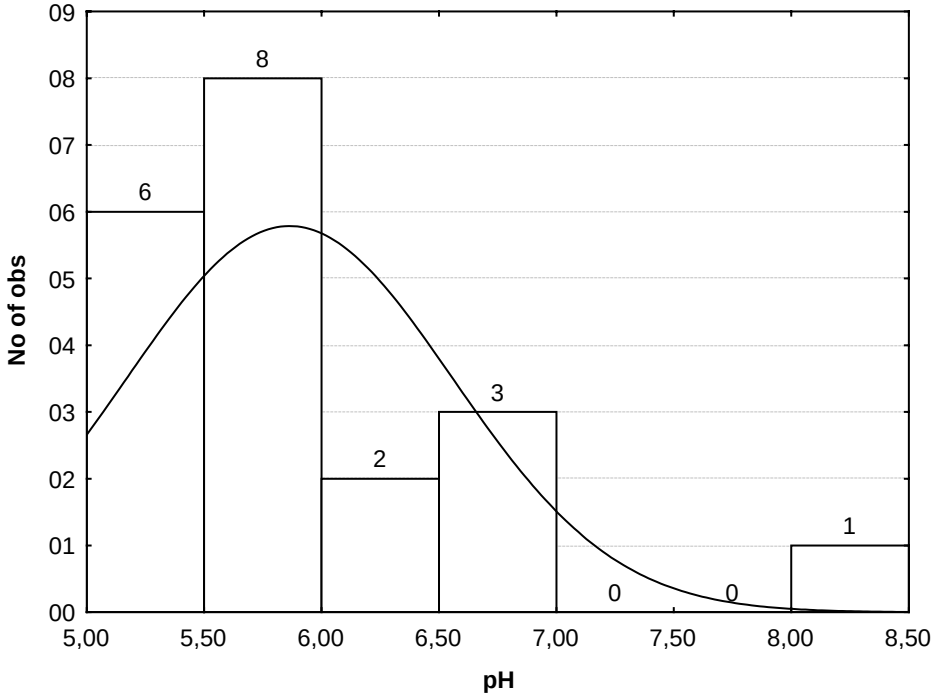

Figura 23 Histograma do pH na deposição seca durante o período úmido.

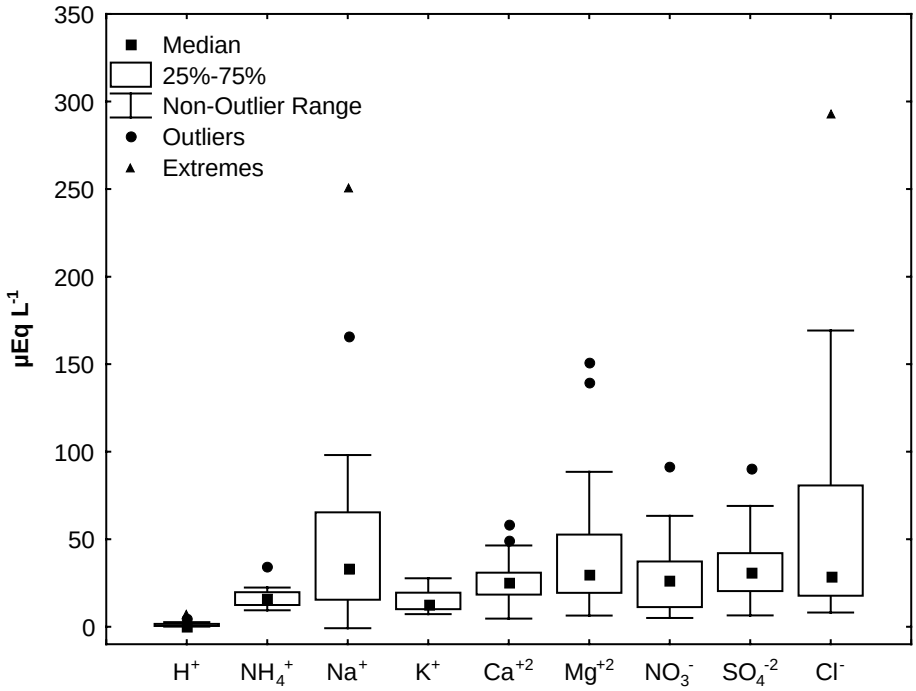

Figura 24 Box-Whiskers da fração inorgânica solúvel ($\mu Eq\ L^{-1}$) das partículas sedimentadas durante o período seco.

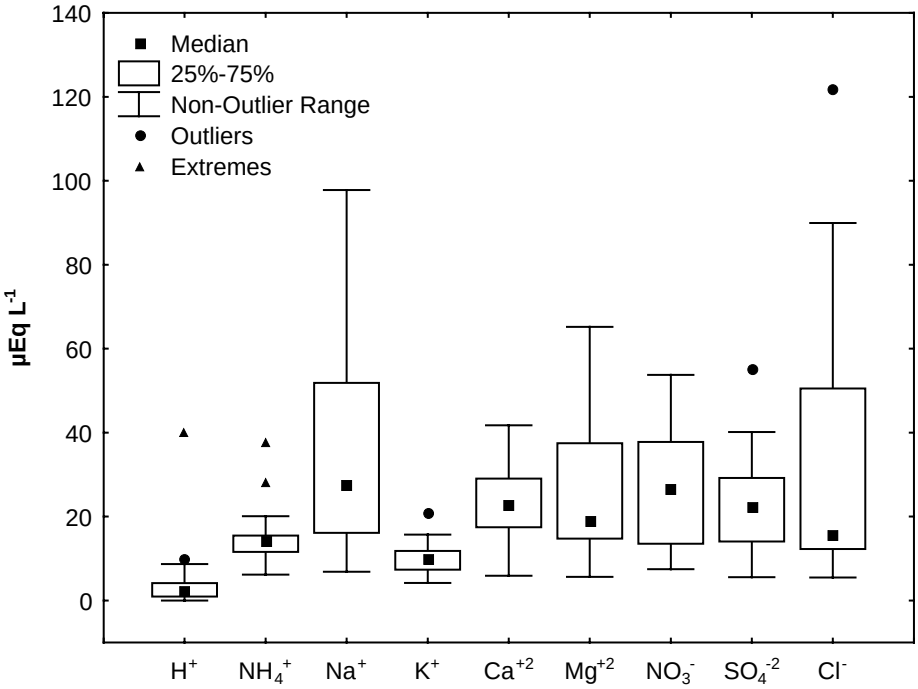

Figura 25 Box-Whiskers da fração inorgânica solúvel ($\mu Eq\ L^{-1}$) das partículas sedimentadas durante o período úmido.

6 DISCUSSÃO

6.1 DEPOSIÇÃO ÚMIDA

A deposição de poluentes através da chuva é um mecanismo de limpeza da atmosfera e a eficiência dessa varredura varia com o volume de chuva precipitado e com o número de ocorrência de eventos de chuva. Normalmente, o período inicial das chuvas é acompanhado de altas concentrações das espécies solúveis de origem inorgânica (DE MELLO, 1988).

Nos dois períodos, as amostras com volumes de chuva menores apresentam concentrações mais elevadas dos íons majoritários, enquanto as amostras com maiores volumes de chuva apresentam concentrações inferiores (Figuras 26 e 27), evidenciando de forma mais detalhada a relação entre a condutividade e o volume de chuva nos períodos seco e úmido mostrada anteriormente nas figuras 12 e 13, respectivamente.

Os *outliers* e extremos do período seco referem-se a quatro amostras (Figura 26). Para verificar se os extremos e *outliers* são verdadeiros (tecnicamente justificáveis) ou falsos (contaminantes, falhas instrumentais, operacionais ou de amostragem), torna-se necessário analisar as correlações do conjunto de variáveis em cada uma das amostras. Por isso, a concentração dos íons majoritários (µEq L^{-1}) junto ao volume de chuva (mm) de cada amostra dos períodos seco e úmido são mostradas nas figuras 26 e 27, respectivamente.

A correlação entre *outliers* e/ou extremos nas amostras 050905, 051010 e 060630 como também a correlação do *outlier* da amostra 050829 com outras variáveis da mesma amostra, indicam que estes são valores verdadeiros e por isso não devem ser retirados do cálculo de fluxo de deposição úmida dos íons majoritários na APA-PE.

As correlações positivas e significativas entre os íons inorgânicos solúveis na água da chuva (Tabelas 5 e 6) mostram que estas espécies podem ser provenientes de uma mesma origem primária (natural ou antrópica) ou podem ser produtos de reações químicas na atmosfera. As espécies Na^{+}, Mg^{2+} e Cl^{-} são *outliers* e extremos de 060630,

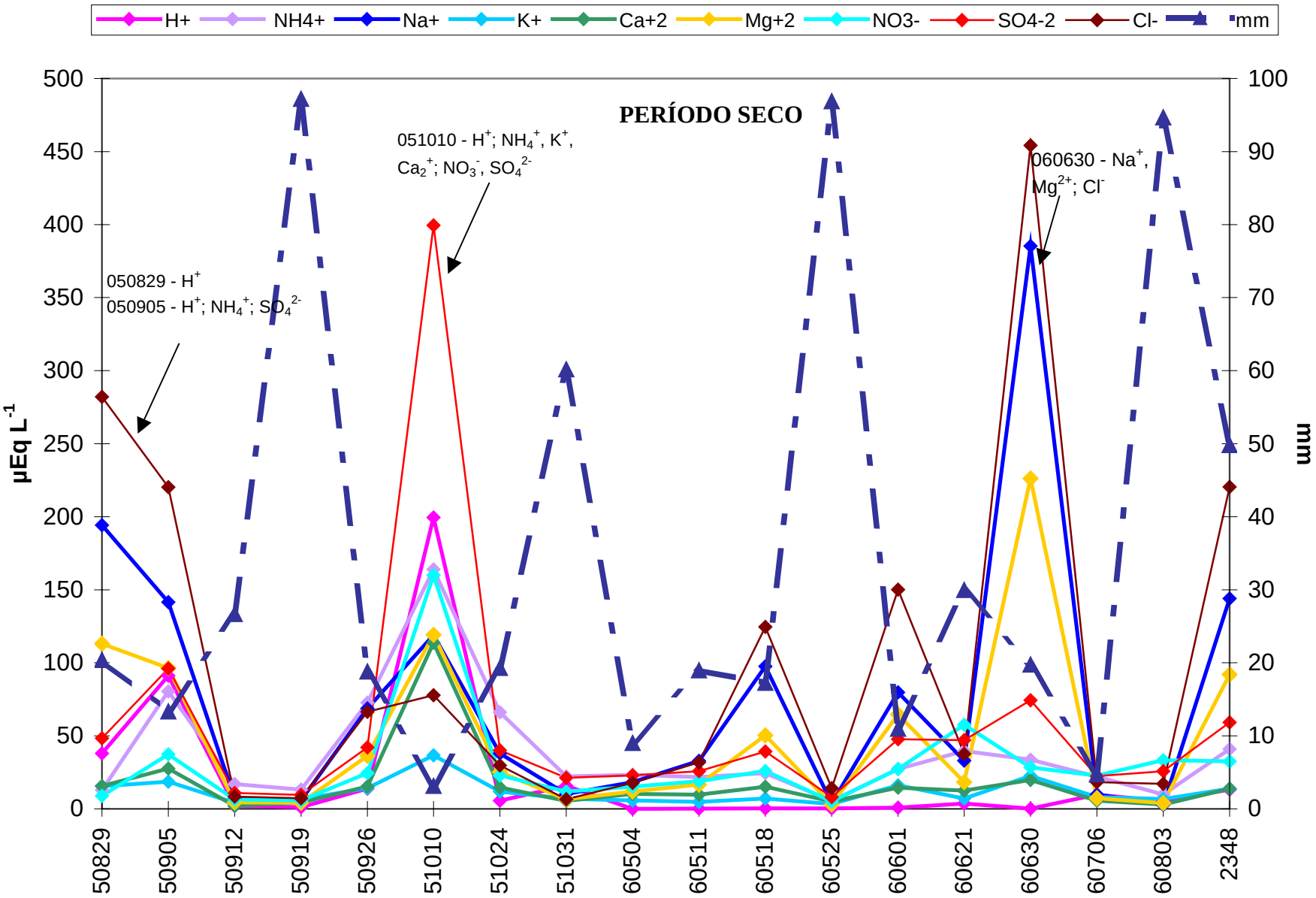

Figura 26 variação dos íons majoritários (µEq L^{-1}) e da precipitação de chuva (mm) nas amostras semanais durante o período seco indicando os extremos e outliers.

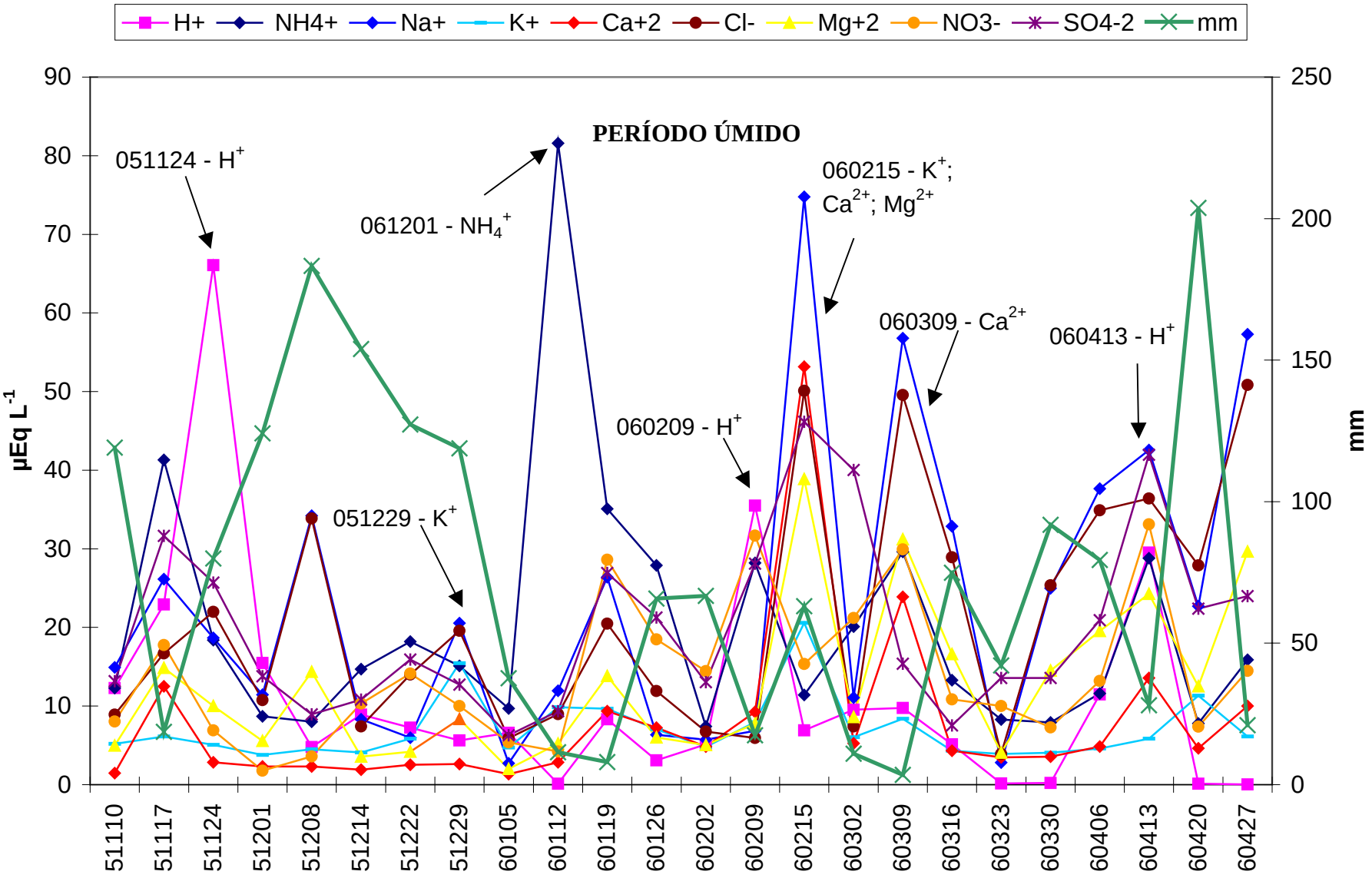

Figura 27 Variação dos íons majoritários (µEq L^{-1}) e da precipitação de chuva (mm) nas amostras semanais durante o período úmido indicando os extremos e *outliers.*

e são altamente correlacionadas nos períodos seco e úmido respectivamente (Tabelas 5 e 6). De Mello (2001) mostrou que estes íons são os principais aerossóis de origem marinha. Na amostra 051010 do período seco, a correlação positiva de K^+ com NH_4^+ (Tabela 5) pode indicar queima de biomassa como mostrou Migliavacca et. al. (2005) em um evento de chuva no Uruguai. A correlação significativa entre H^+, NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} no período seco indica origem continental antrópica e natural. Estas espécies podem interagir entre si e gerar produtos secundários como H_2SO_4, HNO_3, NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$. Os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} são altamente correlacionados entre si e como as espécies anteriores, são de origem continental devido à reação de espécies de Ca^{2+} com SO_4^{2-}. O *outlier* H^+ da amostra 050829 correlaciona-se com o SO_4^{2-} que apresentou concentração bem elevada.

No período úmido os *outliers* e extremos estão mais distribuídos ao longo do período amostrado. Nas amostras 051229, 060209, 060215, 060309 e 060413 os *outliers* e ou extremos estão correlacionados entre si ou com outras variáveis com concentrações também elevadas. Em contrapartida, o extremo de 051124 e *outlier* de 060112 não são correlacionáveis a nenhuma outra variável. Em 051124 o extremo na variável H^+ pode ter sido causado por erro instrumental ou por um aporte de ânions orgânicos que não pode ser explicado devido a não quantificação destas espécies. A amostra 060112 estava visivelmente contaminada por insetos e fezes que possivelmente causaram o outlier na variável NH_4^+. Por isso, estes valores serão considerados como falsos e serão excluídos do calculo de fluxo de deposição úmida.

Os *outliers* e extremos considerados como verdadeiros representam até 20% (e.g. Ca^{2+}) do fluxo de deposição da maioria das variáveis (Figura 28). Durante o período seco estes valores contribuíram com o fluxo de deposição na maior parte das variáveis, enquanto no período úmido contribuíram significativamente com o fluxo de deposição das variáveis K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}.

Tabela 5 matriz de correlação das variáveis analisadas na água da chuva do período seco considerando extremos e outliers .

	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	NO_3^-	SO_4^{-2}
NH_4^+	**0,87**							
Na^+	0,21	0,22						
K^+	**0,81**	**0,83**	**0,63**					
Ca^{+2}	**0,94**	**0,90**	0,28	**0,87**				
Mg^{+2}	0,38	0,38	**0,98**	**0,77**	0,46			
NO_3^-	**0,86**	**0,87**	0,18	**0,78**	**0,94**	0,35		
SO_4^{-2}	**0,94**	**0,89**	0,30	**0,87**	**1,00**	0,47	**0,95**	
Cl^-	0,11	0,09	**0,97**	0,54	0,15	**0,94**	0,04	0,16

Correlações marcadas são significativas para $p < 0,01$, N = 18

Tabela 6 matriz de correlação das variáveis analisadas na água da chuva no período úmido considerando extremos e outliers.

	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	NO_3-	SO_4^{-2}
NH_4^+	0,08							
Na^+	-0,12	-0,12						
K^+	-0,13	0,18	0,51					
Ca^{+2}	0,00	0,04	**0,61**	**0,69**				
Mg^{+2}	-0,01	-0,03	**0,84**	0,45	**0,79**			
NO_3^-	0,23	0,26	0,15	0,16	0,39	0,39		
SO_4^{-2}	0,36	0,11	0,40	0,42	**0,63**	**0,53**	**0,60**	
Cl^-	-0,05	-0,11	**0,87**	0,36	**0,61**	**0,94**	0,22	0,33

Correlações marcadas são significativas para $p < 0,01$, N = 24

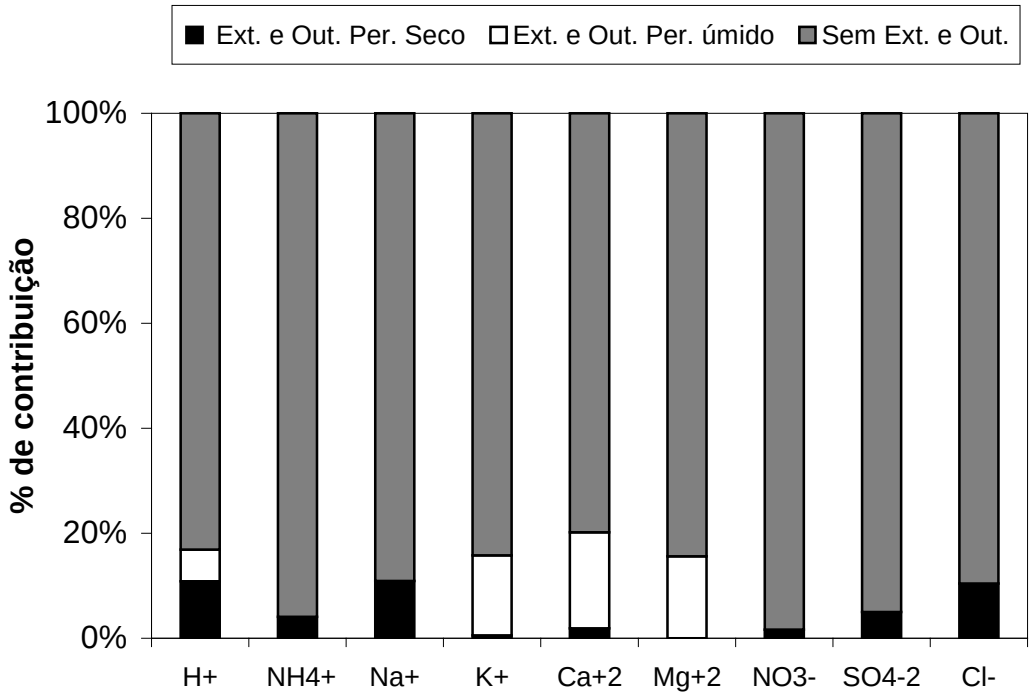

Figura 28 Porcentagem de contribuição dos extremos e *outliers* com o fluxo de deposição úmida e seca na APA-PE.

O fluxo de deposição úmida foi mais alto no período úmido (Figura 30) para a maioria dos íons analisados, e apenas os íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-) tiveram fluxos mais elevados no período seco, provavelmente devido a maior freqüência das frentes frias que atingem a APA-PE transportando aerossóis do Oceano Atlântico.

Considerando-se somente as fontes antropogênicas da RMRJ emitindo poluentes continuamente durante o ano inteiro, as concentrações e os fluxos de deposição desses poluentes variam em função dos fatores meteorológicos.

A camada de ar próxima à superfície tende a ter concentrações mais elevadas de poluentes primários e secundários no período seco (Figura 29), devido aos poucos eventos de chuva, aos pequenos volumes de chuva precipitada e também às ocorrências de inversão térmica na RMRJ. A eficiência do arraste dos íons inorgânicos solúveis pelo processo de deposição úmida é determinada pelo volume de chuva precipitado e pelo número de

ocorrências de eventos de chuva. Logo, o período úmido apresenta maiores fluxos de deposição úmida dos íons inorgânicos solúveis devido a maior ocorrência de chuvas e aos maiores volumes de chuva inerentes a este período (Figura 30).

Durante o período úmido, a atmosfera fica menos concentrada em poluentes devido ao aumento da dispersão, resultante da intensificação dos movimentos advectivos e convectivos, e à maior eficiência do processo de arraste dos poluentes por ação das chuvas.

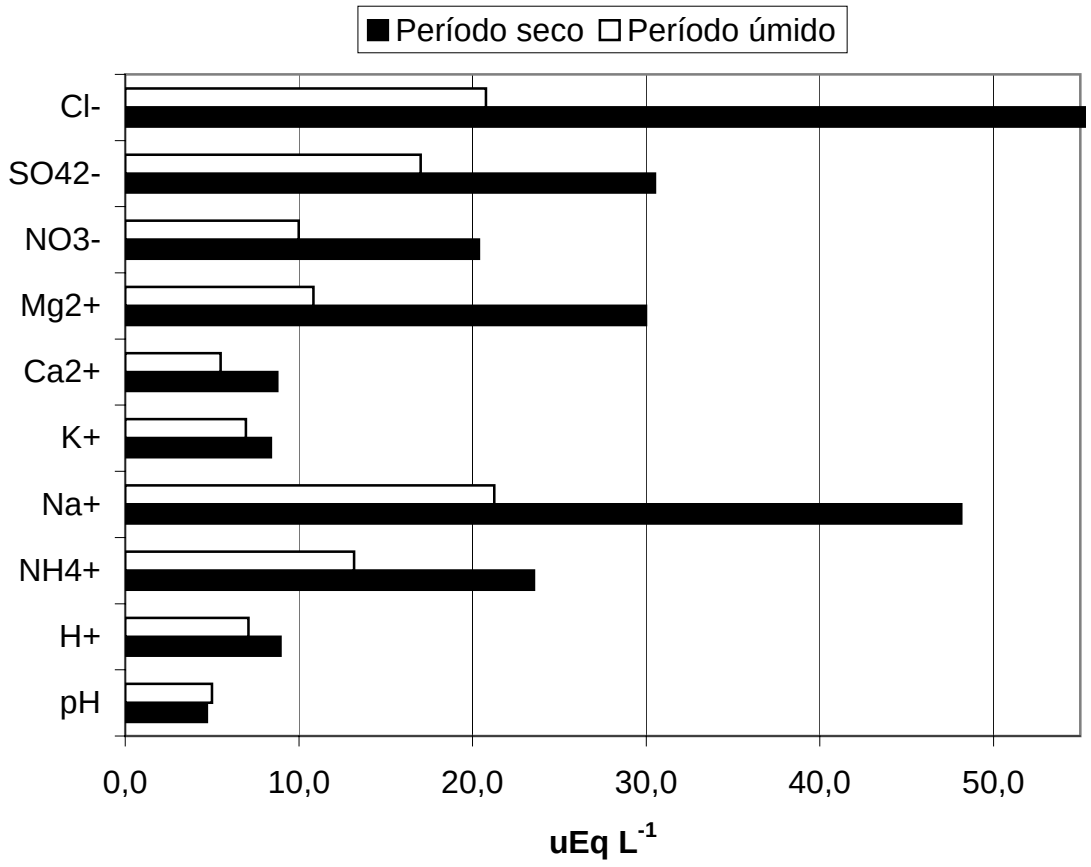

Figura 29 Concentração dos íons majoritários na água de chuva na APA-PE.

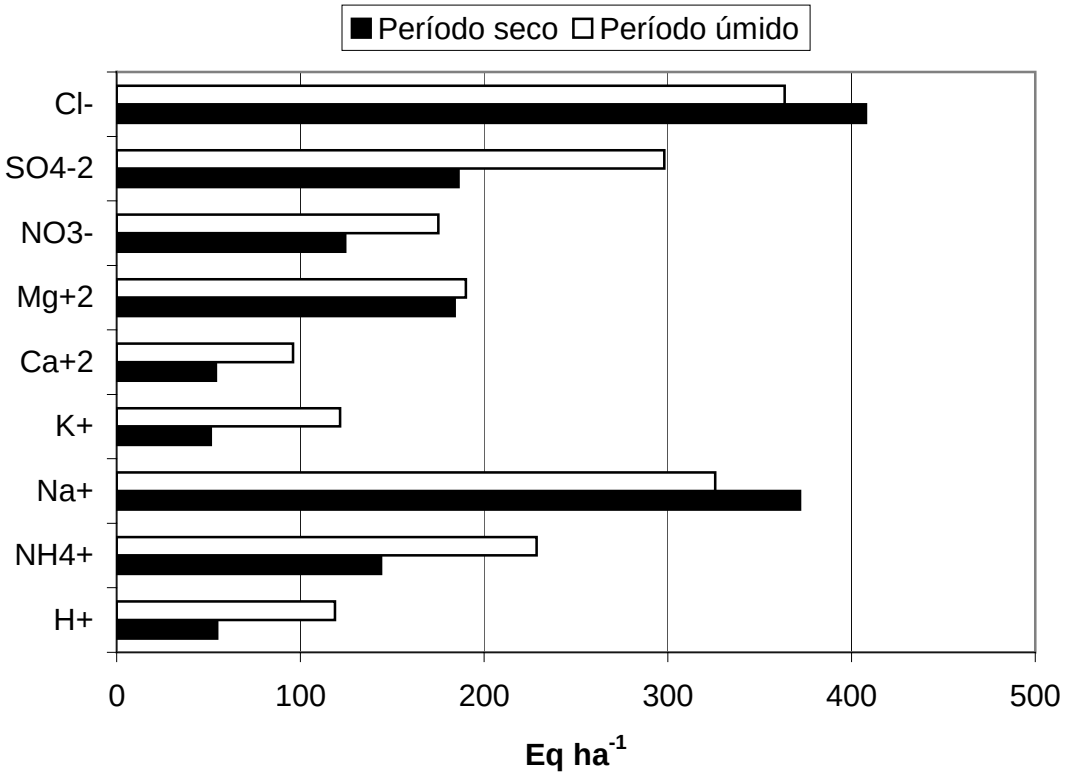

Figura 30 Fluxo sazonal de deposição dos íons majoritários na APA-PE via deposição úmida.

Os íons majoritários originários da água do mar (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, SO_4^{2-} e Cl^-) são carreados para o continente pela ação dos ventos sobre a superfície do mar. No caso de áreas próximas ao litoral, o Na^+ é considerado ser predominantemente de origem marinha, enquanto os demais íons apresentam origem marinha e não marinha (natural e antrópica). Os íons NH_4^+ e NO_3^- são de origem não marinha continental (natural e antrópica).

A fração de origem não marinha das espécies Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, SO_4^{2-} e Cl^- pode ser estimada como mostrado abaixo, considerando o Na^+ como o indicador da origem marinha.

$$[X]_{mar} = \{[X]/[Na^+]\}_{mar} \times [Na^+]_{analisado}$$

onde $[X]_{mar}$ representa a concentração estimada da espécie (Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, SO_4^{2-} ou Cl^-) de origem marinha; $\{[X]/[Na^+]\}_{mar}$ é a razão entre as concentrações dos íons X e Na^+ na água do mar; e $[Na^+]_{analisado}$ corresponde à concentração de Na^+ na água da chuva. A diferença entre a concentração do

íon X na água da chuva ($[X]_{analisado}$) e a concentração do íon X estimada como de origem marinha ($[X]_{mar}$), resulta na concentração de origem não marinha (natural e antrópica) do íon X ou excesso do íon X (exc – [X]) em relação à concentração de X na água do mar.

$$exc\text{-}[X] = [X]_{analisado} - [X]_{mar}$$

As concentrações da maioria das espécies de origem marinha e de origem não marinha são mais elevadas durante o período seco (Figura 31 e 32), e apenas o íon H^+ exclusivo da fração não marinha foi mais elevado no período úmido. Visto que a correlação entre as espécies NH_4^+, SO_4^{2-} e NO_3^- como também de Ca^{2+} com SO_4^{2-} foram significativas apenas no período seco (Tabelas 5 e 6), é possível que a ação da NH_3 e do Ca^{2+} sobre a acidez da água da chuva tenha sido menor no período úmido. Estas espécies apresentam propriedades de neutralização do pH da água da chuva ao reagirem com os ácidos H_2SO_4 e HNO_3 gerando $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 e $CaSO_4$, o que causa a diminuição da concentração de H+ e o conseqüente aumento do pH da água da chuva.

Nos dois períodos, a fração não marinha predominou para Ca^{2+}, K^+ e SO_4^{2-} e a fração marinha predominou para Na^+, Cl^-. O íon magnésio predominou na fração não marinha no período seco e na fração marinha no período úmido.

O K^+ na fração não marinha é originário da vegetação como mostrou Artaxo et. al. (1994), e também é um indicador da queima de biomassa vegetal. A fração não marinha de K^+ nos períodos seco e úmido foram similares 7,3 e 6,3 $\mu Eq\ L^{-1}$ respectivamente, mostrando que o K^+ originário principalmente das emissões biogênicas durante o período úmido é tão representativo quanto o K^+ originário das queimadas como também das emissões biogênicas durante o período seco. A fração significativa do K^+ de origem biológica durante o período úmido pode ser devido às altas temperaturas inerentes a este período que favorecem o aumento da evapotranspiração.

Na APA-Petrópolis verifica-se excesso de Cl- no período seco e déficit de Cl^- no período úmido (Figuras 31 e 32). De Mello (2001) encontrou déficit de Cl^- em ambos os períodos na RMRJ, entretanto, o período úmido apresentou

déficit mais acentuado. O déficit de Cl^- ocorre em virtude de reações entre o aerossol de sal marinho (NaCl) e os ácidos (HNO_3 e H_2SO_4), resultando na volatilização de HCl.

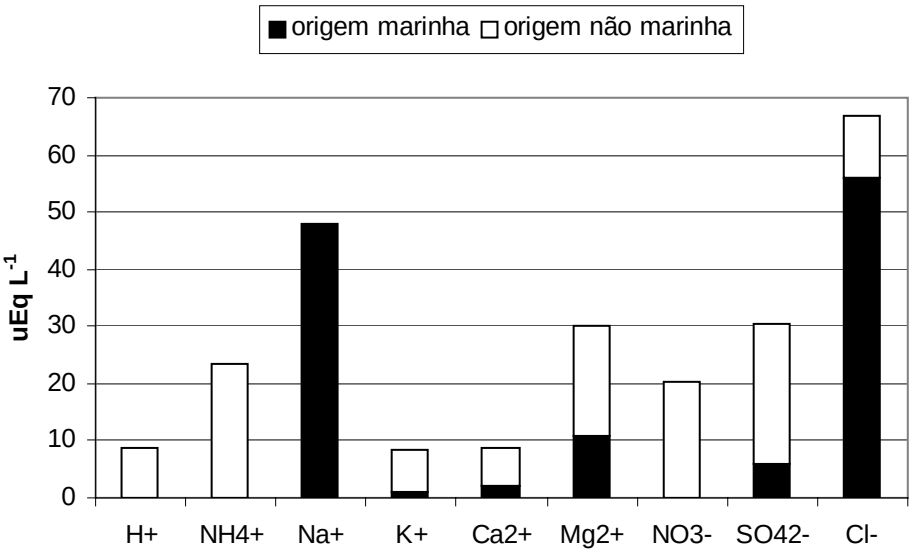

Figura 31 Média das concentrações das espécies de origem marinha e não marinha durante o período seco.

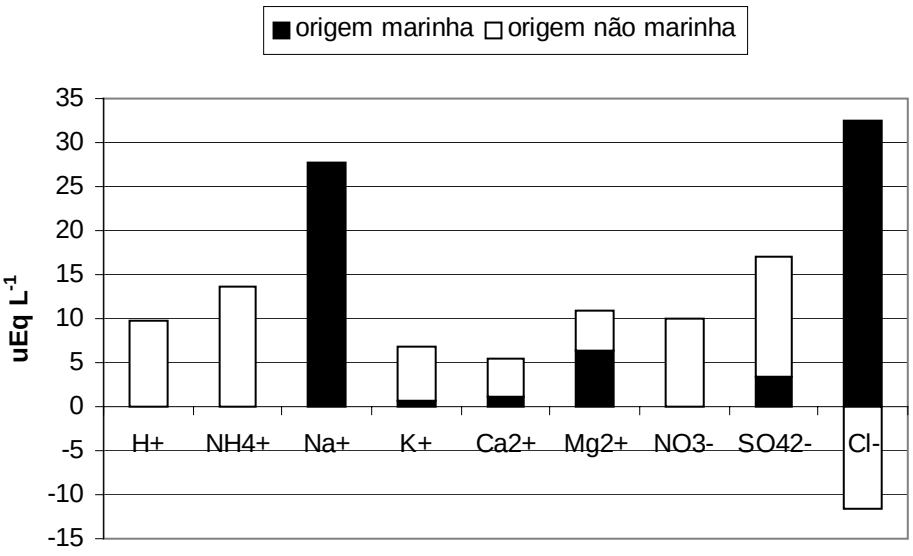

Figura 32 Média das concentrações das espécies de origem marinha e não marinha durante o período úmido.

Dentre os íons majoritários analisados na água da chuva da APA-PE, as espécies de N (NH_4^+ + NO_3^-) e exc-SO_4^{2-} são originárias principalmente da ação antrópica. O fluxo de NO_3^- na APA-PE é superior aos Parques Nacionais da Serra dos Órgãos (PARNASO) e de Itatiaia (PNI) como também da RMRJ (Figura 33). O fluxo de NH_4^+ da APA-PE equivale ao fluxo registrado na RMRJ, e o fluxo de ExcSO_4^{2-} foi superior ao registrado na RMRJ.

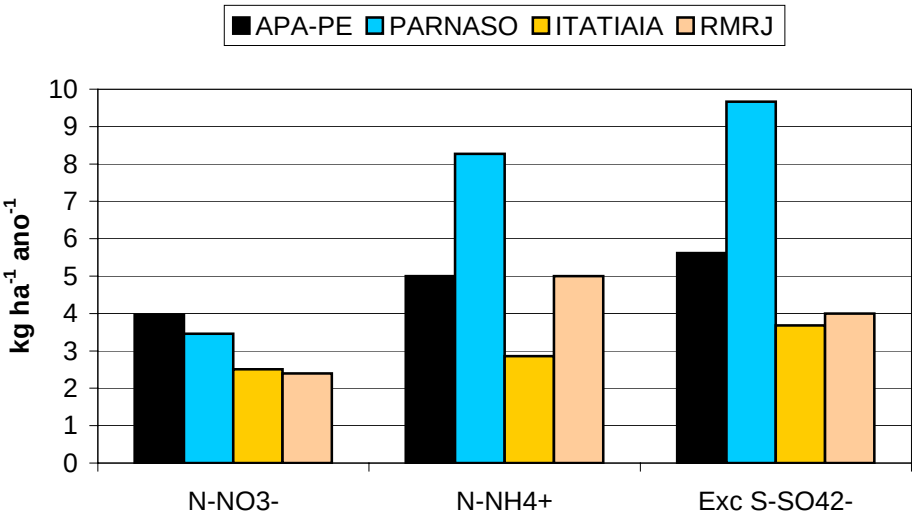

Figura 33 Fluxo de poluentes (kg ha^{-1} ano^{-1}) via deposição úmida na APA-PE, PARNASO (RODRIGUES et al., 2006), PNI (DE MELLO et al., 2004) e RMRJ (DE MELLO, 2003).

A razão molar [(exc-SO_4^{2-}) + NO_3^-]/[NH_4^+ + H^+] de 1,0 e 1,2 nos períodos seco e úmido respectivamente, indicam que na APA-PE os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) e a amônia (NH_3) são os principais responsáveis pelo controle do pH da água da chuva, como também foi mostrado nos Parques Nacional da Serra dos Órgãos e de Itatiaia que apresentaram razão molar de 1,1 (RODRIGUES et al., 2006; DE MELLO et al., 2004). Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) os ácidos orgânicos contribuem com aproximadamente 34,9% da acidez livre potencial da água da chuva (LEAL et al., 2004)

A comparação da APA-PE com o Parque Nacional da Serra dos Órgãos e o Parque Nacional de Itatiaia mostrou relação direta do NH_4^+ com o pH da chuva (Figura 34).

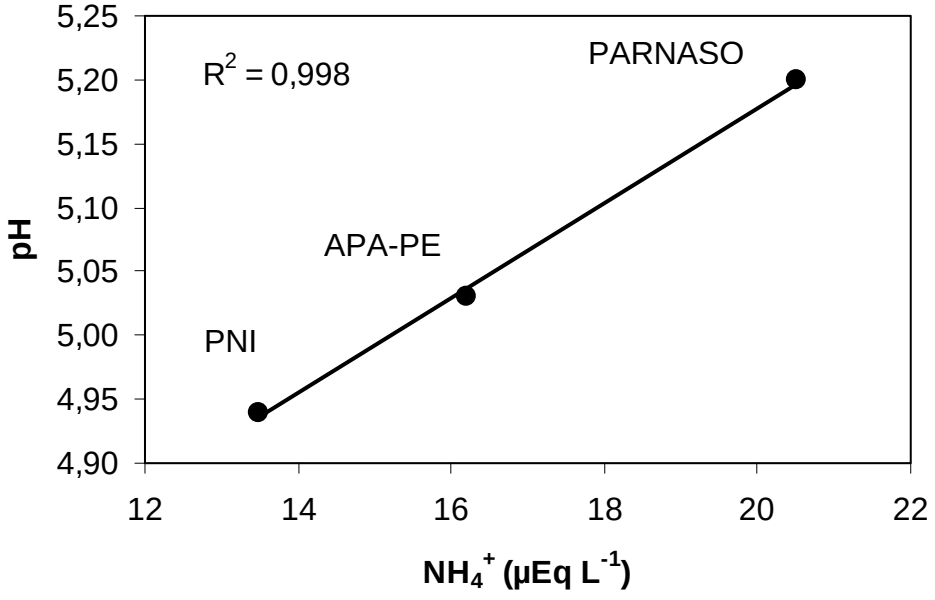

Figura 34 Relação entre pH e NH_4^+ da APA-PE (863m), Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) (1000m) e Parque Nacional de Itatiaia (PNI) (820m).

6.2 DEPOSIÇÃO SECA

O fluxo de deposição total das espécies analisadas é a soma dos fluxos de deposição úmida e seca. Andersen et. al. (1999) mostrou que a deposição seca de partículas finas (<2,5 ·m) e gases é complexa e depende grandemente da superfície de deposição. Andersen et. al. (1999) e Tarnay et. Al. (2001) também mostraram que a deposição seca de nitrogênio pode ser superior à deposição úmida visto que os gases HNO_3 e o NH_3 são responsáveis por elevados fluxos de nitrogênio via deposição seca. Por isso, o coletor utilizado de deposição seca subestima os fluxos de deposição seca por não permitir a coleta de gases e particulado fino.

A variação das concentrações dos íons inorgânicos analisados ($\mu Eq\ L^{-1}$) para cada amostra do período seco e úmido respectivamente são mostradas nas figuras 35 e 36. Da mesma forma que na deposição seca, os *outliers* e extremos explicados foram mantidos no calculo de fluxo de deposição enquanto que os valores não explicados foram excluídos.

Durante o período seco (Figura 35) os *outliers* e extremos das amostras 060630, 060824 e 060621 são correlacionáveis entre si e/ou com outras variáveis que também apresentaram concentrações mais elevadas.

O restante dos *outliers* e/ou extremos correspondentes às amostras 050905, 051010 e 060525 não puderam ser explicados. A amostra 060525 continha fezes de pássaros o que provavelmente causou o *outlier* da variável NH_4^+, e as outras duas amostras tiveram *outlier* em H+, que podem ter sido causados por erro na medição de pH ou por um input de ácidos orgânicos.

No período úmido (Figura 42) os *outliers* e extremos de 051110, 051208 e 051222 são correlacionáveis entre si e/ou com outras vaiáveis com concentrações mais elevadas. A amostra 051222 continha grama que pode ter causado o extremo de NH_4^+, e o extremo H^+ da amostra 051124 pode ter sido causado por erro instrumental ou input de ácidos orgânicos.

Os *outliers* e extremos não explicados foram excluídos do cálculo de fluxo como também foi realizado nas amostras de deposição úmida. Os fluxos de deposição seca durante os períodos seco e úmido (Figura 37) foram inferiores aos fluxos da deposição úmida (Figura 34). Os fluxos de deposição seca foram mais elevados durante o período seco devido a menor ocorrência de eventos de chuva neste período (Figura 43).

Os fluxos de deposição seca dos principais poluentes de origem antrópica N (NH_4^+ + NO_3^-) e Exc-SO_4^{2-} são inferiores aos fluxos de deposição úmida (Tabela 7) e correspondem a 12 e 9% da deposição total respectivamente. Como mostrado anteriormente o coletor utilizado não coleta gases e partículas finas que são representativos no fluxo de deposição seca.

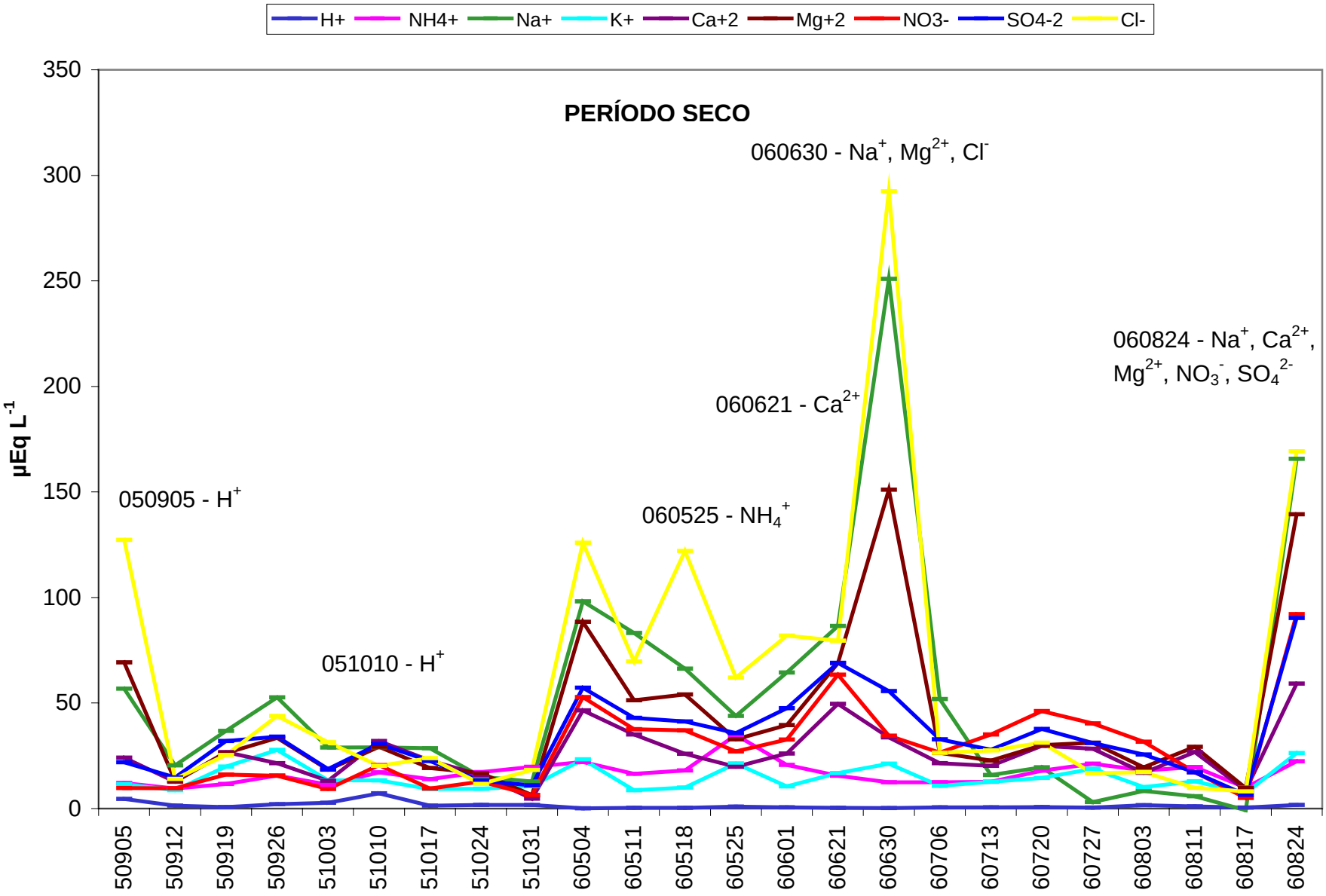

Figura 35 Concentração de fração inorgânica solúvel (µEq L^{-1}) nas amostras semanais durante o período seco indicando outliers e extremos.

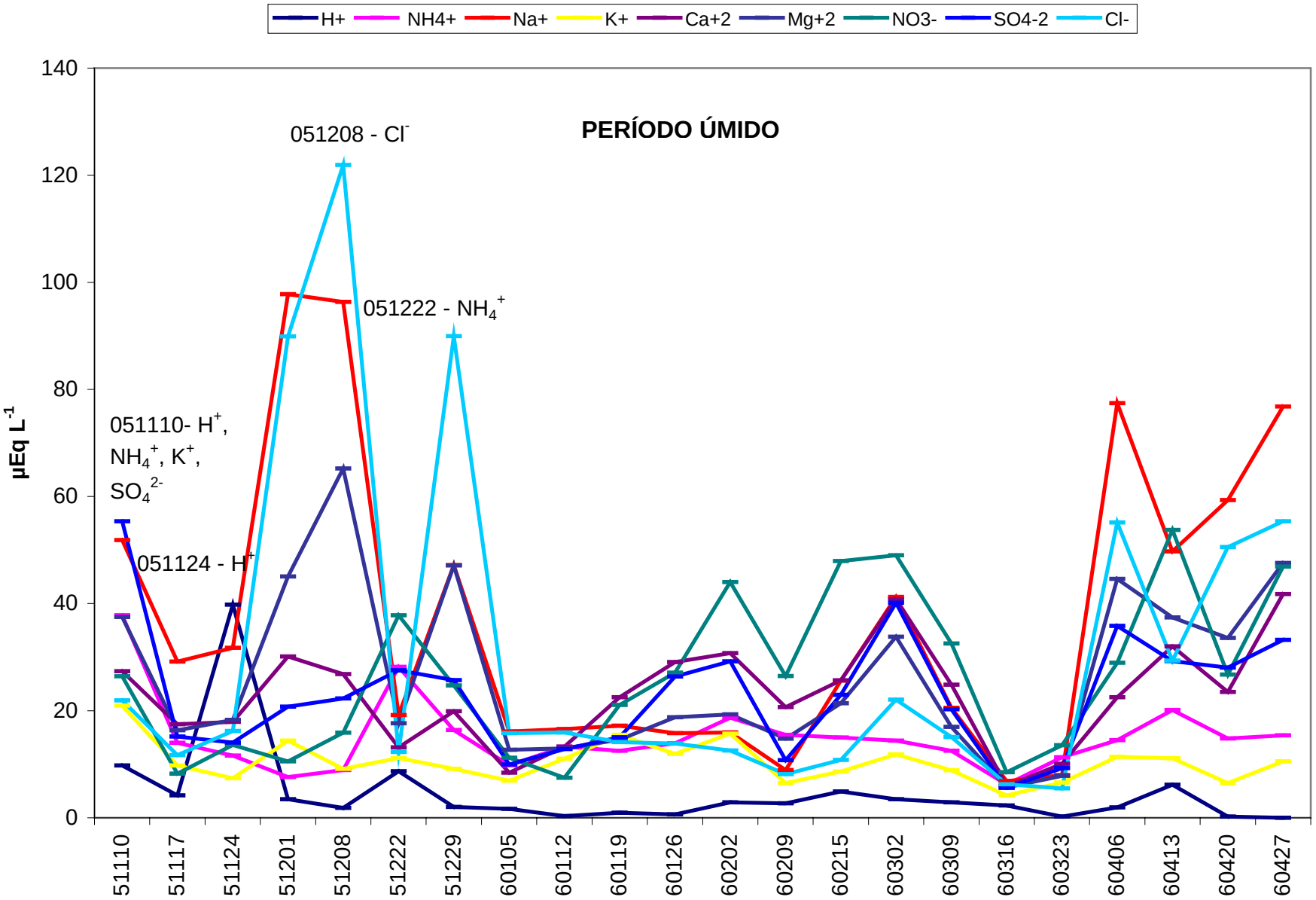

Figura 36 Concentração de fração inorgânica solúvel (µEq L^{-1}) nas amostras semanais durante o período úmido indicando outliers e extremos.

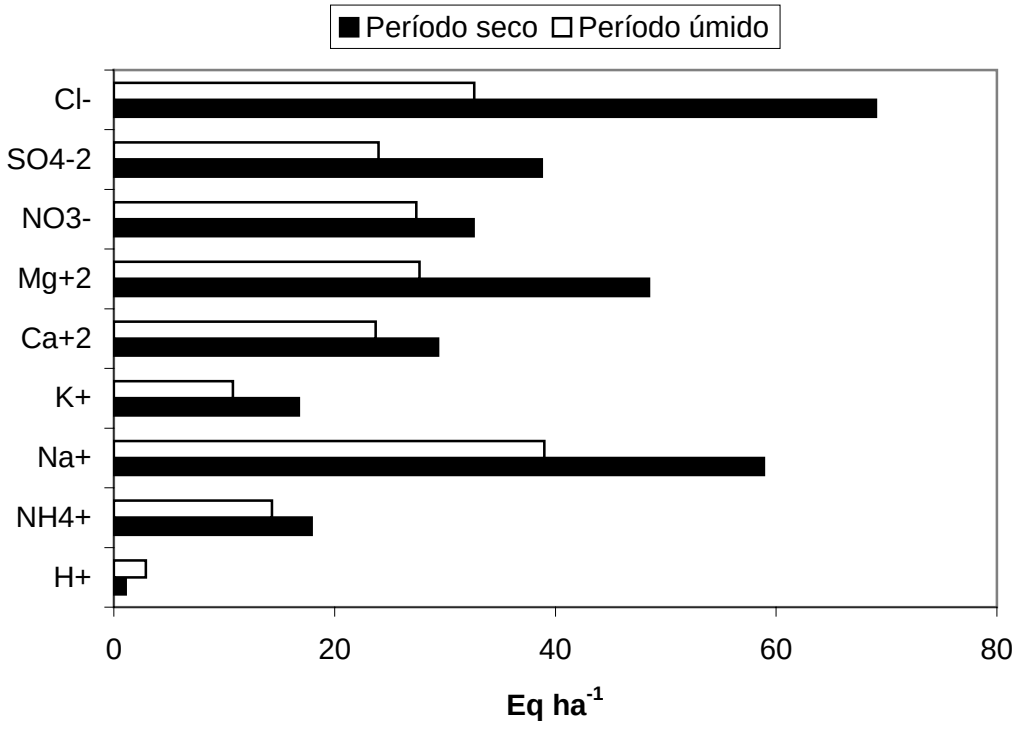

Figura 37 Fluxo sazonal de deposição seca dos íons inorgânicos durante o período seco e úmido.

Tabela 7 Fluxo de deposição úmida e seca (Eq ha^{-1} ano^{-1}) dos principais poluentes de origem antrópica

	Deposição úmida	**Deposição seca**	**Fluxo total**
N (NH_4^+ + NO_3^-)	671	92	763
Exc-SO_4^{2-}	404	39,14	443

Sttodard (1994) estimou o fluxo de deposição seca do N (NH_4^+ + NO_3^-) a partir dos valores de fluxo de deposição úmida, assumindo que a deposição seca representa em média 35% da deposição total de N (NH_4^+ + NO_3^-). Dessa forma, considerando o fluxo de deposição úmida de 671 Eq N ha^{-1} ano^{-1} ou 9,4 kg N ha^{-1} ano^{-1} (Tabela 7), o fluxo estimado da deposição seca na APA-PE seria 361 Eq N ha^{-1} ano^{-1} ou 5,0 kg N ha^{-1} ano^{-1}, e o fluxo total seria 1032 Eq N ha^{-1} ano^{-1} ou 14,4 kg ha^{-1} ano^{-1}. Sendo assim, considerando a estimativa do fluxo de deposição seca, o fluxo medido experimentalmente para a deposição seca na APA-PE foi subestimado em 26%.

6.3 ORIGEM DOS ÍONS MAJORITÁRIOS NA ÁGUA DA CHUVA NA APA-PE

6.3.1 Técnica Multivariada de Análise de Fatores

A Análise de Fatores foi realizada para as variáveis da deposição úmida com o objetivo de identificar possíveis fontes que estejam contribuindo com o elevado fluxo de poluentes na APA-PE.

Os *outliers* e extremos considerados como falsos foram substituídos pelas médias aritméticas das suas respectivas variáveis dos períodos seco e úmido, para manter o número de casos amostrados.

- Período seco

No período seco (N = 18) foram extraídos dois fatores que explicam 88% da variância total dos dados (Tabela 8). O Fator 1 explica 54% da variância e apresenta associação positiva e significativa com H^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, NO_3^- e SO_4^{2-}, enquanto o Fator 2 explica 34% da variância e apresenta associação positiva e significativa com Na^+, Mg^{2+} e Cl-.

As espécies agrupadas no Fator 1 decorrem predominantemente de fontes antrópicas. A associação significativa entre SO_4^{2-} e NO_3^- indica principalmente a origem antrópica, devido às emissões dos gases SO_2 e NOx através da queima de combustível fóssil e indústrias. A associação entre NO_3^-, SO_4^{2-} e NH_4^+ também no Fator 1, indica que os aerossóis NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$ estão sendo gerados através das reações químicas de NH_3 com HNO_3 e H_2SO_4, respectivamente. O H^+ agrupado no mesmo fator resulta principalmente do balanço entre os íons NO_3^-, SO_4^{2-} e NH_4^+.

A associação de K^+ e Ca^{2+} com o Fator 1 indica origem biológica, natural e/ou antrópica (atividade de queimadas). A associação inversa, mas não significativa entre o volume de chuva (mm) e as espécies iônicas nos Fatores 1

e 2, indica que as elevadas concentrações dos íons de origem antrópica e biológica estão relacionadas aos pequenos volumes de chuva.

O Fator 2 agrupou significativamente as espécies Na^{+}, Mg^{2+} e Cl^{-}, que predominam no aerossol de origem marinha, e por isso este fator têm como principal origem a fonte marinha.

Tabela 8 Análise de Componentes Principais (ACP) com rotação Varimax para o período seco da deposição úmida.

	Fator 1	**Fator 2**
mm	-0,37	-0,37
H+	**0,94**	0,11
NH4+	**0,94**	0,12
Na+	0,11	**0,99**
K+	**0,80**	0,56
Ca+2	**0,97**	0,17
Mg+2	0,29	**0,95**
NO3-	**0,95**	0,06
SO4-2	**0,97**	0,18
Cl-	-0,02	**0,99**
Variância explicada	54%	34%

Em negrito, cargas fatoriais significativas > 0,60

- Período úmido

No período úmido também foram extraídos dois fatores que explicam 72% da variância total dos dados (Tabela 9). O Fator 1 explica 41% da variância pelo agrupamento de Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Cl^{-}, enquanto o Fator 2 explica 31% através do agrupamento de H^{+}, NH_4^{+}, NO_3^{-}, SO_4^{2-} e do volume de chuva (mm).

A associação inversa não significativa do volume de chuva (mm) com as demais espécies do Fator 1, com também a associação inversa significativa no Fator 2, indica que os pequenos volumes de chuva estão relacionados ao aumento das concentrações das espécies iônicas.

Os íons Na^+, K^+, Ca^+, Mg^{2+} e Cl^- agrupados significativamente no Fator 1 são majoritários na água do mar. As espécies Na^+, Mg^{2+} e Cl^- apresentam cargas fatoriais mais elevadas em relação aos demais íons majoritários, enfatizando a dominância destas espécies no aerossol de origem marinha depositado na APA-Petrópolis. De Mello (2001) mostrou a dominância dos íons Na^+, Mg^{2+} e Cl^- na água da chuva coletada no litoral da RMRJ localizado a poucos quilômetros da APA.

Ainda no Fator 1, o íon K^+ além da origem marinha, pode também estar associado ao aerossol de origem biológica conforme estudo apresentado por Artaxo e Hans-Christen (1994).

No período úmido, os principais constituintes do aerossol de origem marinha (Na^+, Mg^{2+} e Cl^-) foram agrupados no Fator 1 (fator primário) que explica a maior parte da variância dos dados desse período. Enquanto que no período seco os mesmos íons foram agrupados no Fator 2 (fator secundário) que explica menor parte da variância dos dados, no entanto apresenta cargas fatoriais mais elevadas dos íons Na^+, Mg^{2+} e Cl^- em relação ao Fator 1 do período úmido.

No entanto, apesar das principais espécies de origem marinha estarem correlacionadas no Fator 1 (fator primário) explicando a maior parte da variância dos dados do período úmido, a correlação destas espécies é mais significativa no Fator 2 (fator secundário) do período seco. Isto possivelmente se deve a intensificação das frentes frias que se enriquecem em aerossóis de origem marinha ao longo do litoral do Atlântico Sul como foi mostrado por Sardenberg (2003).

A associação positiva do SO_4^{2-} e NO_3^- no Fator 2 do período úmido, indica origem antrópica como mostrado também no período seco. A associação entre H^+, SO_4^{2-} e NO_3^- evidencia a formação de ácidos (H_2SO_4 e HNO_3). A associação de NO_3^-, SO_4^{2-} e NH_4^+ mostra a geração dos aerossóis NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$ através das reações de NH_3 com HNO_3 e H_2SO_4, respectivamente.

Em relação ao período úmido, o período seco apresentou fatores de carga mais elevados para as espécies H^+, NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-}, além de agrupá-las no Fator 1 que explica a maior parte da variância (54%) dos dados deste período. Os períodos de inversão térmica, comuns durante o período seco na RMRJ, dificultam a mistura vertical dos poluentes emitidos na RMRJ e

favorecem as reações químicas geradoras de poluentes secundários como os ácidos (H_2SO_4 e HNO_3) e aerossóis (NH_4NO_3 e $(NH_4)_2SO_4$).

Tabela 9 Análise de Componentes Principais (ACP) com rotação Varimax para o período úmido da deposição úmida

	Fator 1	**Fator 2**
mm	-0,10	**-0,71**
H^+	-0,10	**0,76**
NH_4^+	0,04	**0,87**
Na^+	**0,96**	0,06
K^+	**0,64**	0,05
Ca^{2+}	**0,85**	0,27
Mg^{2+}	**0,95**	0,17
NO_3^-	0,23	**0,88**
SO_4^{2-}	0,50	**0,63**
Cl^-	**0,91**	-0,05
Variância Explicada	41%	31%

Em negrito, cargas fatoriais significativas > 0,60

6.3.2 Retro-trajetória das massas de ar

As direções predominantes das massas de ar que atingem a APA-PE são de sul, nordeste ou norte (FIDERJ). A explicação da variação das concentrações dos íons inorgânicos solúveis na água da chuva é dificultada pelo fato da coleta ter sido realizada semanalmente, ou seja, a maioria das amostras contém um volume de água de chuva que resultou de diferentes massas de ar o que dificulta na maioria dos casos a identificação da origem das fontes de poluentes.

A amostra 50829 que corresponde à semana de 22-29 de agosto de 2005 apresentou altas concentrações ($\mu Eq\ L^{-1}$) de Na^+, Mg^{2+}, Cl^- , K^+ e SO_4^{2-} (APÊNDICE), devido a um único evento de chuva (20,4 mm) de 25-26 de agosto (LNCC/SIMERJ).

A retro-trajetória da massa de ar que originou este evento de chuva na APA-PE foi iniciada na localização do LNCC (22.53S; 43.22W) em 26 de agosto às 11TMG (Figura 38). A duração da retro-trajetória corresponde ao período de precipitação de 24h e cada linha representa 6h de trajetória a partir do ponto de amostragem.

O modelo utilizado foi o Hysplit – Web (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html) com dados meteorológicos FNL (1997 – 2006) do *Global Data Assimilation System* (GDAS) do *National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction* (NCEP) da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), com movimento vertical calculado pelo Modelo de Velocidade Vertical.

A retro-trajetória mostra que a massa de ar que originou as chuvas na semana de 22-29 de agosto de 2005 foi típica da entrada de uma frente fria que atingiu a APA – PE em 25 de agosto (LNCC/SIMERJ).

No período seco as frentes frias são as principais responsáveis pela ocorrência das chuvas. Essas massas de ar quando se deslocam pelo litoral sul do Brasil são enriquecidas em aerossol de origem marinha, principalmente em Na^+, Cl^- e Mg^{2+} (SARDENBERG, 2003). A frente fria que atingiu a APA – PE percorreu o litoral (Figura 44) favorecendo o enriquecimento da massa de ar em aerossóis de origem marinha. No entanto, o excesso de Mg^{2+} (61%); Cl^- (20%); K^+ (73%) e SO_4^{2-} (52%) em relação ao indicador Na^+ de origem marinha indica que a amostra 50829 contem também espécies de origem não marinha (antrópica e/ou biológica).

O elevado excesso de K^+ pode ser devido à intensa atividade de queima de biomassa vegetal que é muito comum durante o período seco no continente brasileiro. As massas de ar frio oriundas do quadrante sul podem ser enriquecidas pelas espécies constituintes das plumas de incêndios de origem continental (FREITAS et al., 2004). Sendo assim, a precipitação causada com o avanço das frentes pode conter concentrações elevadas de K^+ originário das queimadas continentais de longa e pequena distância.

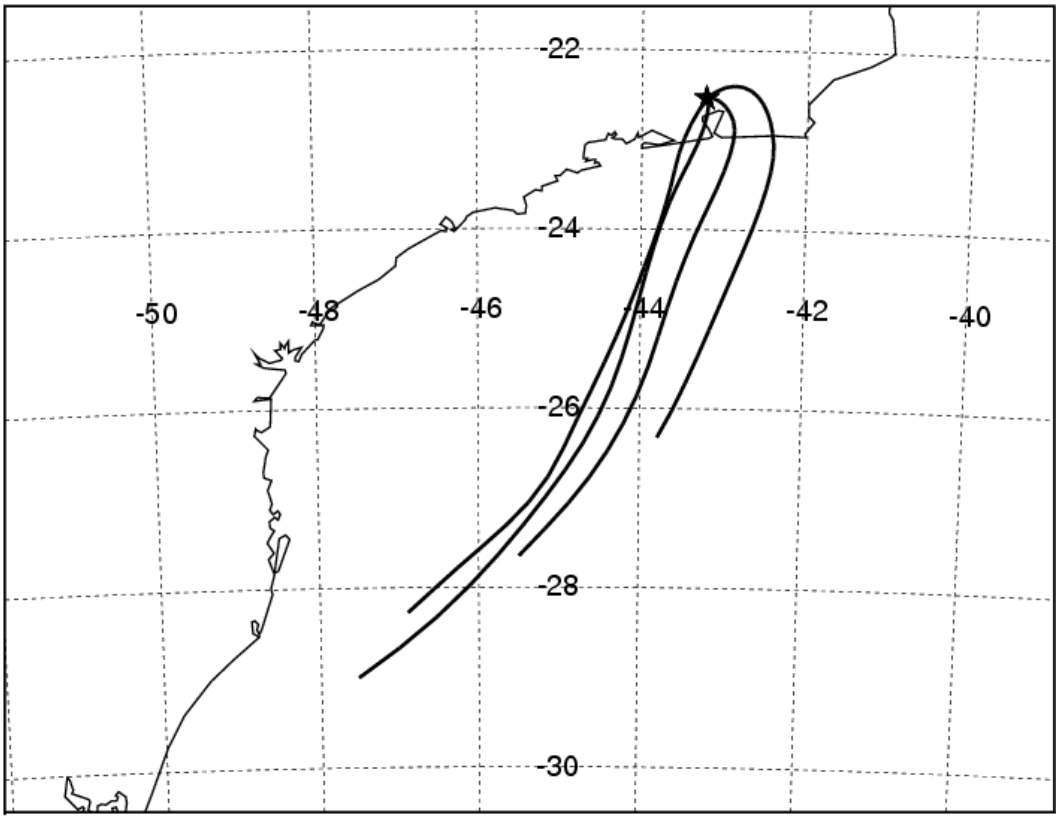

Figura 38 Retro-trajetória de massas de ar a partir do ponto de amostragem (marcado como estrela) com duração de 24h e início às 11TMG de 26 de agosto de 2006 (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html) .

6.3.3 Modelagem de Dispersão Lagrangiana Estocástica para NOx e SO_2

Foram realizadas simulações de dispersão para cada uma das substâncias (SO_2 e NOx) emitidas pela REDUC e pela Avenida Brasil mediante a entrada de uma frente fria (FF) com início às 00:30TMG do dia 18/10/05 e também sob a influência das brisas (CLC) com início às 00:30TMG do dia 11/01/06. Portanto, foram quatro simulações, considerando as substâncias separadamente (NOx e SO_2) em cada um dos eventos (FF, CLC).

As figuras 39 e 40 mostram a evolução do campo de concentração (kg m^{-3}) para NOx e SO_2 respectivamente, simuladas pelo programa de dispersão, e o campo de vento superficial (m s^{-1}) em uma entrada de FF, simulado pelo RAMS versão 6.0.

O RAMS – *Regional Atmospheric Modelling System* – simula fenômenos atmosféricos em diversas escalas: como frentes, ciclones e zonas de convergência em grande escala; brisas, linhas de instabilidade e sistemas convectivos em mesoescala; e nuvens e tornados em microsescala (http:www.atnet.com/).

As simulações da evolução das plumas de SO_2 e NOx com o sistema da CLC foram similares, e por isso, as figuras mostradas são referentes apenas à simulação do NOx (Figura 42) nas 24h30min correntes. O total da simulação de dispersão dos poluentes na CLC foi de 47h30min igualmente a FF, no entanto, as primeiras 24h30min retratam bem o efeito da CLC. Excluímos algumas figuras da simulação com a CLC, para não sobrecarregar a tese e por não influírem na discussão da dispersão dos poluentes em um sistema de CLC.

A frente fria avançou lentamente sobre a RMRJ e atingiu a APA-PE causando chuva com inicio às 18TMG do dia 18/10/05 e término às 02TGM de 20/10/05. Na entrada de FF os ventos de sudoeste transportaram as plumas de NOx e de SO_2 (Figuras 39a, 40i) emitidas pela REDUC e pela Avenida Brasil para o nordeste e para o norte do Estado (Figuras 39 b,c; 40 j, k), atingindo inclusive o Estado de Minas Gerais (Figura 39 d; 40 l). O campo de vento muda da direção SW para S e as plumas de NOx e SO_2 são transportadas pela FF para o norte do Estado (Figuras 39 e,f; 40 m,n). A mudança do campo de vento para SE e E indica que a FF está deixando o Estado e as plumas se deslocam para NW (Figuras 39 g,h; 40 o,p).

Como as simulações não consideram as reações químicas sofridas pelas espécies SO_2 e NOx na atmosfera e a deposição seca desses gases, não é possível a realização de uma análise quantitativa da evolução das concentrações de cada uma das plumas ao longo do período simulado. No entanto, no evento de FF a deposição de massa de cada uma das substâncias foi implantada através deposição úmida e por isso as características de cada uma das substâncias foram levadas em consideração (HERTEL et al., 1995).

A precipitação observada (23,2 mm) pela estação meteorológica do LNCC/FIDERJ ao longo das 48 h simuladas com a entrada da FF foi superestimada pelo RAMS nas três grades (G1, G2 e G3) (Figura 41 c). A precipitação de chuva acumulada nas 48 h é mostrada na figura 47a com a grade 1 que mais se aproximou do valor observado. Nesta figura, a região da

Serra do Mar ao norte da Baía de Guanabara foi a mais afetada pelas chuvas causadas pela passagem da FF. Conseqüentemente, as deposições acumuladas de NOx e de SO_2 por meio das chuvas (Figuras 41 b, d) foram mais elevadas também nessa região. No entanto, a deposição úmida de SO_2 e NOx na APA-PE pode ter sido superestimada pela simulação da precipitação de chuva pelo RAMS, como também pela não simulação da deposição seca desses gases devido à complexidade do processo.

Na simulação da CLC o campo de vento superficial às 6:30TMG apresenta características da brisa terrestre (Figura 42a), e às 12:30TMG o campo de vento apresenta características do início da brisa marítima.

Nas figuras 42a, b o campo de vento transporta a pluma de NOx para o Oceano Atlântico atingindo a Zona Sul do Rio de Janeiro. A intensificação da brisa marítima (Figura 42 c) altera o campo de vento superficial que empurra a pluma para o Sudoeste do Estado.

O campo de vento superficial da CLC impede o transporte da pluma para regiões distantes ao norte da RMRJ. E, o poluente dispersado atinge regiões adjacentes aos pontos de emissão considerados na RMRJ, sendo a região da Serra do Mar ao norte da Baía de Guanabara atingida por elevadas concentrações de NOx.

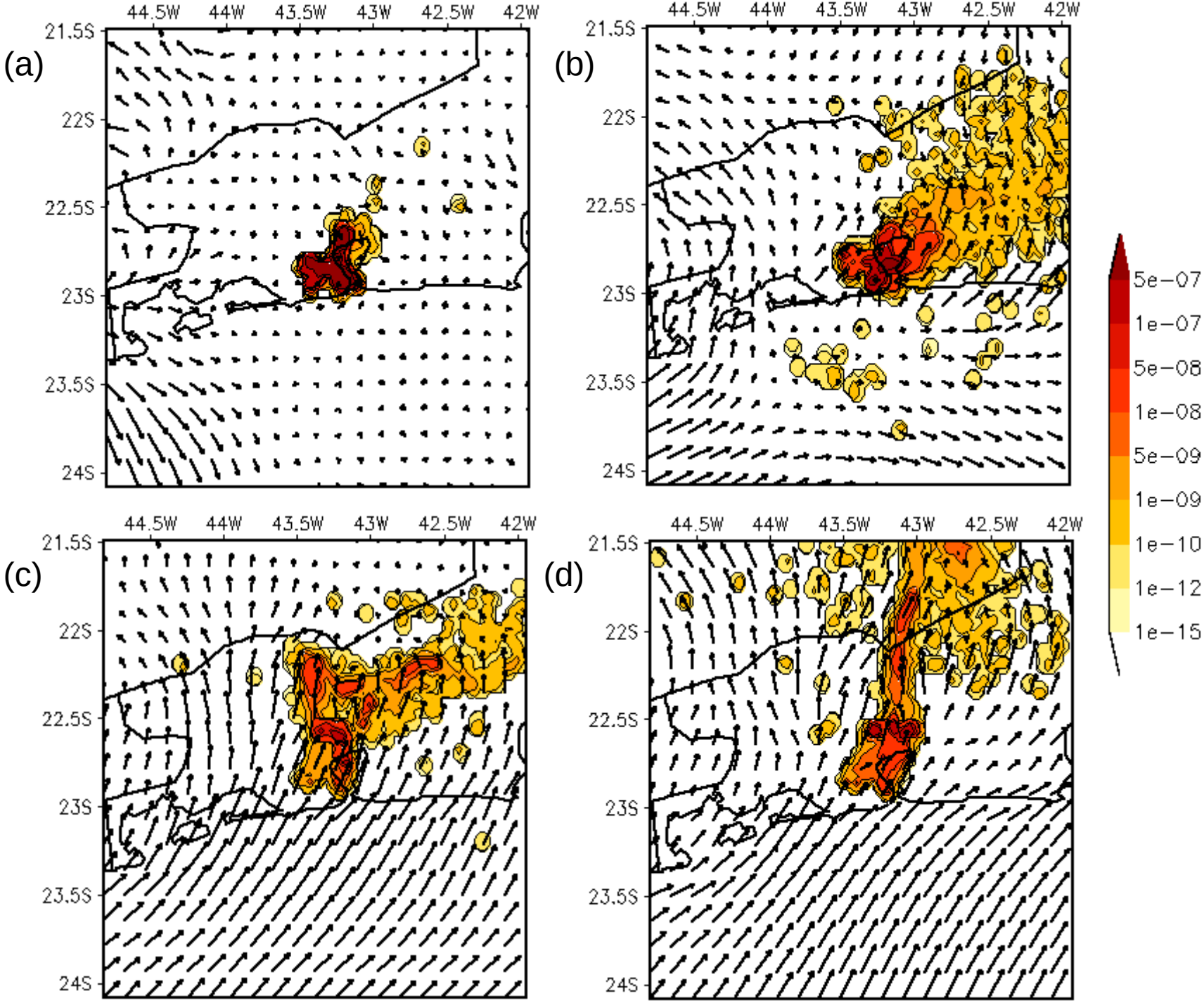

Figura 39 Evolução da pluma de NOx (kg m^{-3}) a cada 6 TMG em uma simulação de frente fria de 48h, sendo: (a) 06: 30; (b) 12:30; (c) 18:30; (d) 24: 30; (e) 30:30; (f) 36:30; (g) 42: 30; (h); (I) 48: 30.

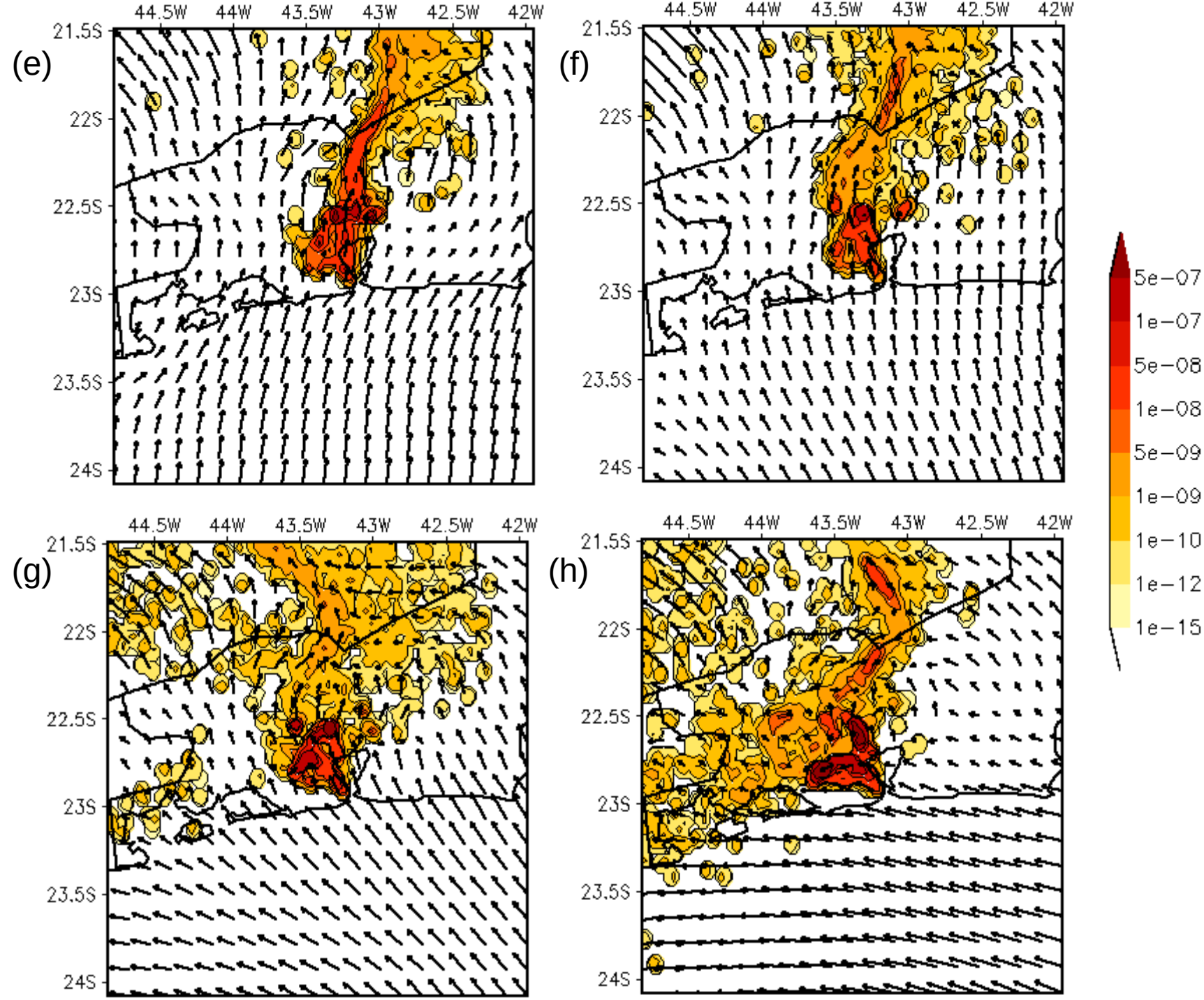

Figura 39 Evolução da pluma de NOx (kg m^{-3}) a cada 6 TMG em uma simulação de frente fria de 48h, sendo: (a) 06: 30; (b) 12:30; (c) 18:30; (d) 24: 30; (e) 30:30; (f) 36:30; (g) 42: 30; (h); (I) 48: 30

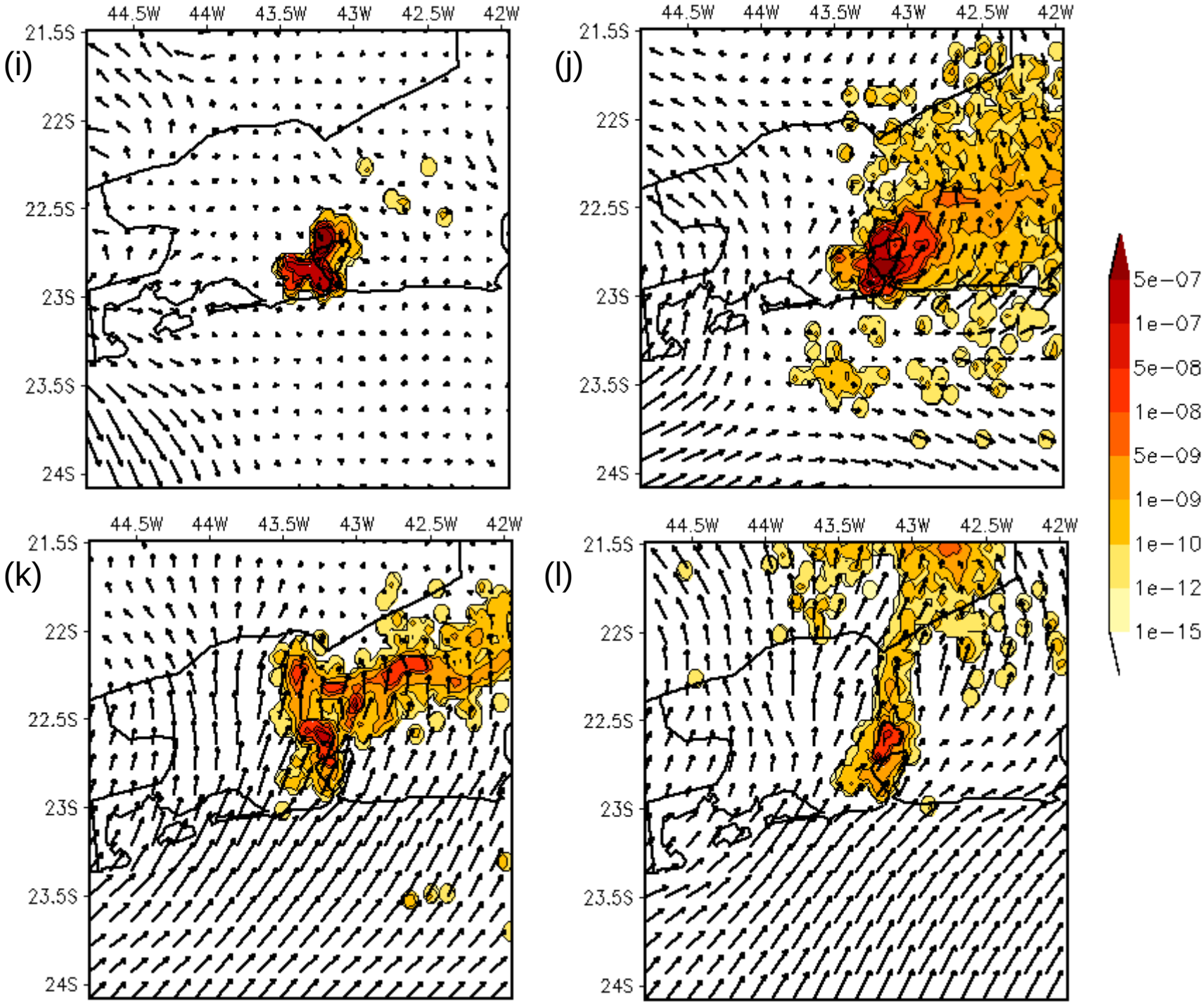

Figura 40 Evolução da pluma de SO2 (kg m^{-3}) a cada 6 TMG em uma simulação de frente fria de 48h, sendo: (i) 06: 30; (j) 12:30; (k) 18:30; (l) 24: 30; (m) 30:30; (n) 36:30; (o) 42: 30; (p) 48: 30.

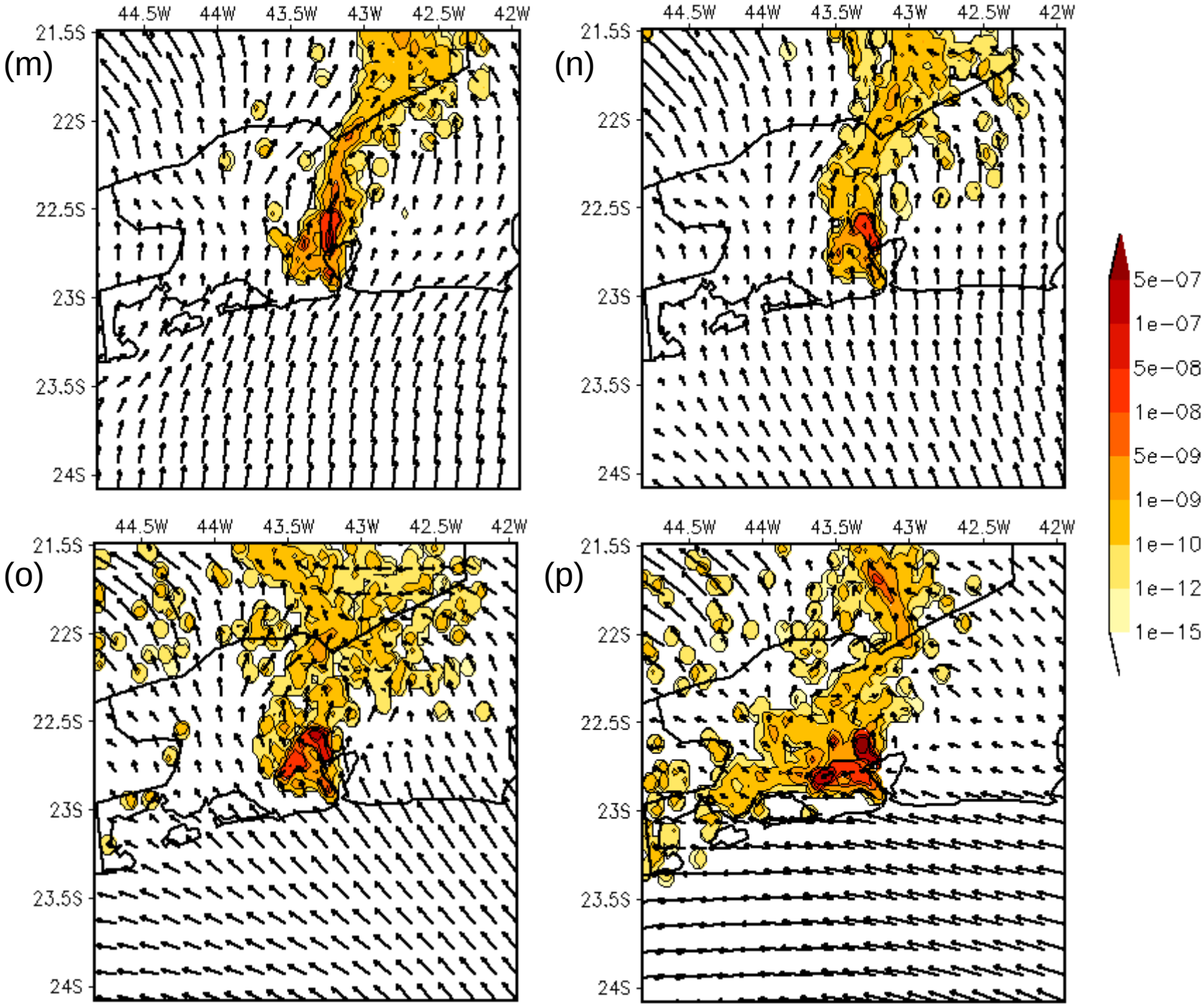

Figura 40 evolução da pluma de SO2 (kg m^{-3}) a cada 6 TMG em uma simulação de frente fria de 48h, sendo: (i) 06: 30; (j) 12:30; (k) 18:30; (l) 24: 30; (m) 30:30; (n) 36:30; (o) 42: 30; (p) 48: 30.

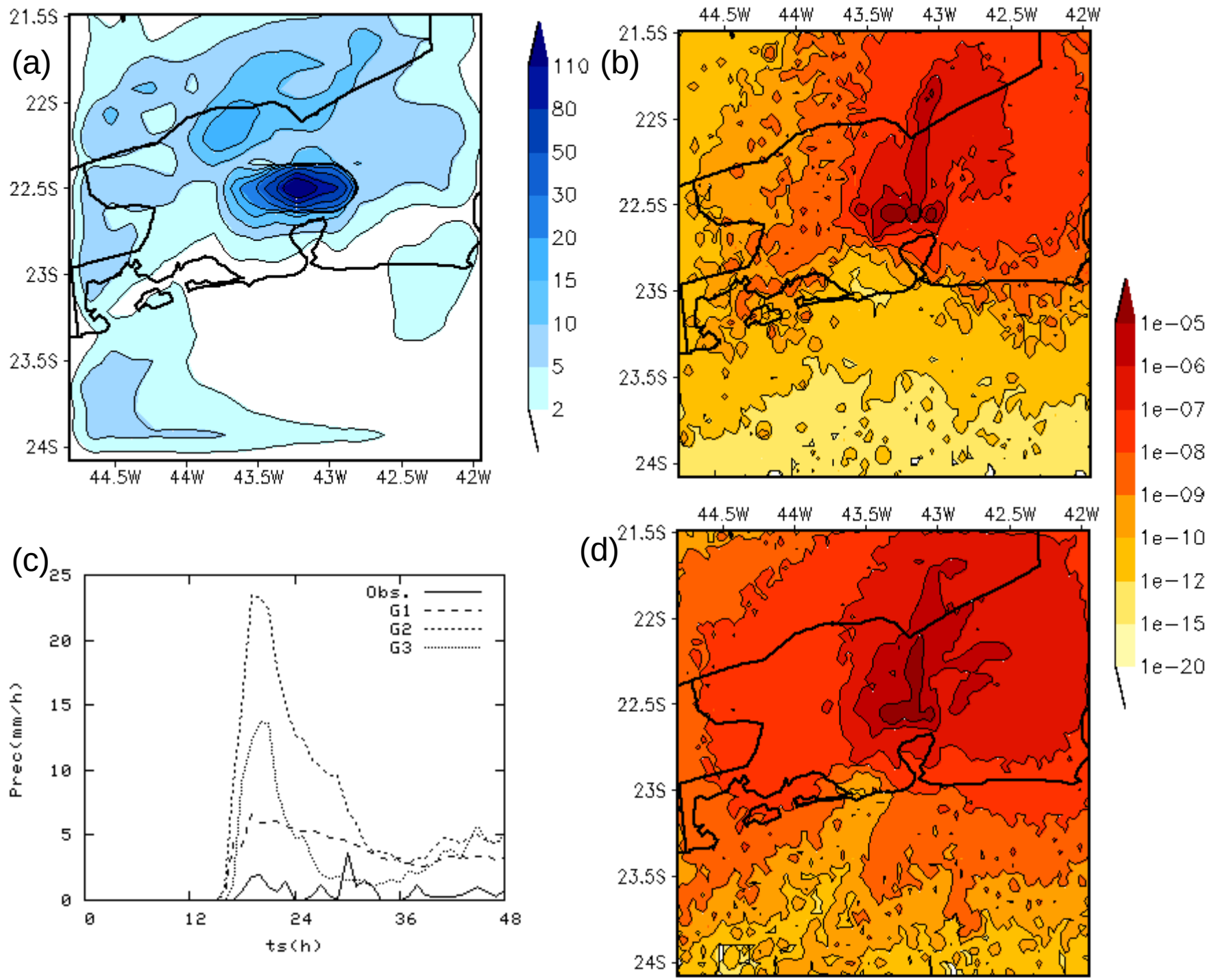

Figura 41 (a) precipitação de chuva acumulada na grade 1 em 48 horas (mm h^{-1}); (b) erro da precipitação de chuva simulada pelo RAMS nas três grades (g1, g2, g3) em relação ao observado na estação meteorológica (LNCC/FIDERJ); (c) massa de NOx (kg m^{-3}) depositada pela chuva nas 48h de simulação da FF; (d) massa de so_2 (kg m^{-3}) depositada pela chuva nas 48h de simulação da FF.

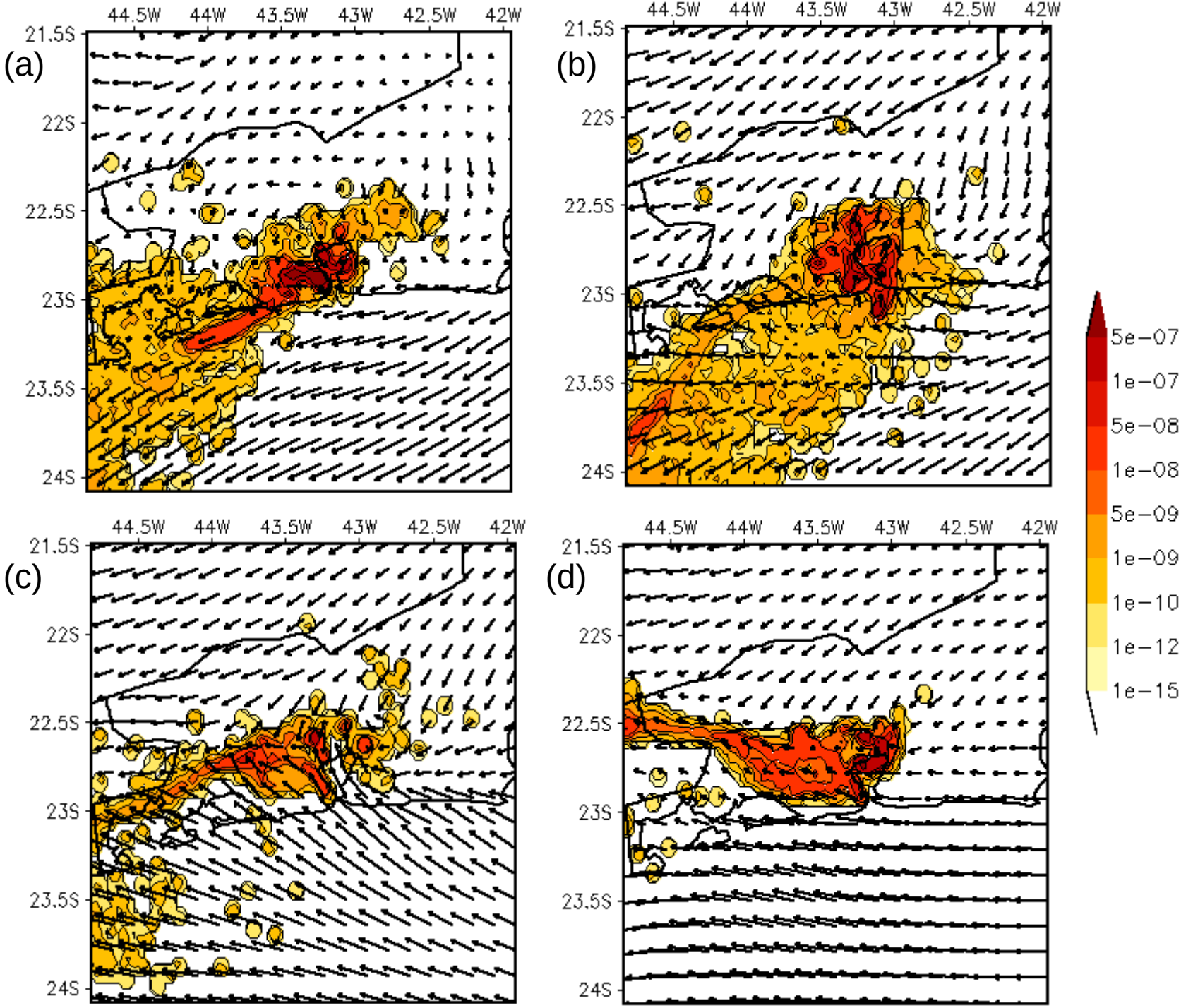

Figura 42 evolução da pluma de NOx (kg m^{-3}) a cada 6 TMG em uma simulação de brisa de 24h, sendo: (a) 06: 30; (b) 12:30; (c) 18:30; (d) 24: 30.

7 CONCLUSÃO

As concentrações das espécies iônicas solúveis na água da chuva da APA-Petrópolis foram mais elevadas durante o período seco (maio-outubro). Em contrapartida, o mesmo período apresentou fluxos de deposição inferiores ao período úmido (novembro-abril). O baixo volume de chuva inerente ao período seco diminui a eficiência de arraste dos poluentes via deposição úmida, logo, as chuvas representam um importante mecanismo de remoção de poluentes da atmosfera.

No período seco os fluxos de deposição seca são mais elevados em relação ao período úmido, ou seja, a deposição de partículas grossas no período seco é maior. No entanto, o fluxo de deposição seca dos poluentes foi subestimado devido à ineficiência do equipamento de amostragem na coleta dos gases e partículas finas de nitrogênio e enxofre.

Nos dois períodos o pH da água de chuva é controlado pelo balanço entre os íons NH_4^+, SO_4^{2-} e NO_3^-. Existe relação direta do NH_4^+ com o pH da água da chuva como foi mostrado para a APA-Petrópolis, Parque Nacional da Serra dos Órgãos e Parque Nacional de Itatiaia. O período úmido na APA-Petrópolis apresenta pH inferior ao período seco, provavelmente devido ao NH_4^+ mais elevado na água da chuva.

O fluxo de deposição úmida para N-NH_4^+ na APA-Petrópolis é 20% superior ao fluxo de N-NO_3^-. O fluxo total de N inorgânico medido na APA-PE foi estimado como sendo 14,4 kgN ha^{-1} ano^{-1}. Phoenix (2006) estudou 34 *hot spots* em termos de biodiversidade mundial e estimou que em 2050 a Mata Atlântica estará recebendo aproximadamente 20 kgN ha^{-1} ano^{-1}. Fato preocupante, já que poucos esforços têm sido realizados na tentativa de minimizar as emissões de N para a atmosfera, principalmente com relação às emissões de NH_3.

Dentre os íons majoritários na água do mar, a fração marinha predominou para Na^+, Mg^{2+} e Cl^- e a fração não marinha predominou para Ca^{2+}, K^+ e SO_4^{2-}. Enquanto as espécies iônicas NH_4^+ e NO_3^+ são exclusivamente de origem não marinha.

Os íons NO_3^- e SO_4^{2-} são principalmente de origem antrópica da RMRJ. Durante os períodos seco e úmido as massas de ar frio originárias do Pacífico Sul, transportam aerossóis de origem marinha e poluentes gerados na RMRJ para a APA-Petrópolis.

Nos dois períodos ocorre a formação dos aerossóis NH_4NO_3 e $NH_4(SO_4)_2$ na atmosfera. No entanto, os períodos de inversão térmica, comuns durante o período seco na RMRJ, diminuem a dispersão dos poluentes dos pontos de emissão, e favorecem ainda mais a geração de poluentes secundários NH_4NO_3 e $NH_4(SO_4)_2$ próximo das fontes de emissão.

Durante o período seco, o íon K^+ depositado pelas chuvas geradas principalmente pelas frentes frias, pode ser proveniente da queima de biomassa vegetal como também das emissões biogênicas. Enquanto que durante o período úmido a principal origem do K^+ é biológica, sendo a fração não marinha do K^+ neste período tão significativo quanto a fração não marinha de K^+ do período seco. Isto pode ser devido à maior temperatura durante o período úmido que pode provocar o aumento da transpiração da Mata Atlântica na Serra do Mar acarretando no aumento da transferência dos aerossóis de origem biológica para a atmosfera pela ação dos ventos.

Devido ao fato das coletas terem sido realizadas semanalmente torna-se difícil explicar a variação das concentrações dos íons inorgânicos solúveis na água da chuva já que diferentes massas de ar podem ser responsáveis por diferentes eventos de chuva em uma mesma semana. A retro-trajetória das massas de ar para o estudo caso da amostra 050829 indica que o único evento de chuva que ocorreu nesta semana na APA-PE foi decorrente da passagem de uma frente fria e por isso a amostra continha elevadas concentrações dos principais aerossóis de origem marinha (Na^+, Mg^{2+}, Cl^-). Como também as elevadas concentrações de K^+ desta amostra podem ser devido ao enriquecimento das massas de ar frio com espécies derivadas da queima de biomassa continental.

A modelagem de dispersão lagrangiana estocástica indica que mediante a entrada das frentes frias por SW, os poluentes (SO_2 e NOx) emitidos pelas principais fontes fixa (REDUC) e móvel (Av. Brasil) da RMRJ são transportados para o N e NE do estado como também para outros estados como Minas Gerais.

Na simulação da Camada Limite Convectiva (CLC) a brisa marítima auxilia no transporte da pluma de SO_2 e NOx para o interior do Estado durante o período diurno, enquanto que durante o período noturno a brisa continental auxilia no transporte da pluma em direção ao Oceano Atlântico favorecendo a limpeza da atmosfera das regiões ao norte e noroeste da RMRJ.

8 REFERÊNCIAS

ANDERSEN, H. V.; HOVMAND, M. F. Review of dry deposition measurements of ammonia and nitric acid to forest. *Forest Ecology and Management*, v.114, p.5-18, 1999.

ANDREAE, M. O. Biomass Burning: Its History, Use, and Distrbution and Its Impact on Environmental Quality and Global Climate. In: LEVINE, J. S. (Ed.). *Global Biomass Burning – Atmospheric, Climatic and Biospheric Implications*, 1996. 3-21 p.

ALVALA, P. C.; KIRCHHOFF, V. W. J. H. Observations of atmospheric methane and carbon monoxide in Brazil: SCAR-B mission. *Journal of Geophysical Research*, v.103, n.D24, p.32,101-32,105, 1998.

ALVES, C. M.; TOLEDO, E. M. Coupling of Eulerian and Lagrangian approaches in the treatment of turbulence applied to particle dispersion. In: LNCC Meeting on Computational Modelling 2006, Petrópolis. *Anais.* Petrópolis: LNCC, 2006.

ALVES, C. M. *Modelos Estocásticos para tratamento da dispersão de material particulado na atmosfera*. Petrópolis, 2006Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional do Laboratório Nacional de Computação Científica.

ATKINSON, B. W. *Meso-scale Atmospheric Circulations*, London: Academic Press, 1981.

AVILA, A.; ALARCÓN, M. Precipitation chemistry at rural Mediterranean site: Between anthropogenic pollution and natural emissions. *Journal of Geophysical Research*, v.108, n.D9, p.4278, 2003.

BELL, M. L.; DAVIS, D. L.; GOUVEIA, N.; BORJA-ABURTO, V. H.; CIFUENTES, L. A. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. *Environmental Research*, v.100, p.431-440, 2006.

BEVERLAND, I. J.; CROWTHER, J. M.; SRINIVAS, M. S. N.; HEAL, M. R. The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rainfall in south-east England. *Atmospheric Environment*, v.32, n.6, p.1039-1048, 1998.

BOIAN, C.; KIRCHHOFF, V. W. J. H. Measurements of CO in an aircraft experiment and their correlation with biomass burning and air mass origin in South America. *Atmospheric Environment*, v.38, n.37, p.6337-6347, 2004.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles *Atmospheric Environment*, v.39, n.25, p.4513-4518, 2005.

DE ALMEIDA, A. B.; EIGER, S.; ROSMAN, P. C. C. *Métodos Numéricos em Recursos Hídricos*. Brasil: ABRH/COPPETEC, 1997, v.3.

DE FRANCA, E. J.; FERNADES, E. A. D.; BACCHI, M. A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v.49, n.1-3, p.579-592, 2004.

DE MELLO, W. Z. Variabilidade na composição química da água da chuva durante a precipitação. *Ciência e Cultura*, v.40, n.10, p.1008-1011, 1988.

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

DE MELLO, W. Z.; ALMEIDA, M. D.; FREITAS, S. R. Episodes of Polluted Rainwater During the dry Season at the Itatiaia Massif, Southeastern Brazil. In: American Geophysical Union, Fall Meeting, 2002, San Francisco. *Abstracts*. San Francisco, 2002.

DE MELLO, W. Z. *Composição química da chuva no litoral da RMRJ*. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 9, 2003. Belém, *Anais.* Belém, 2003.

DE MELLO, W. Z.; DE ALMEIDA, M. D. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environmental Pollution*, v.129, n.1, p.63-68, 2004.

DE OLIVEIRA, J. L. F. S., I. DE A.; ROSAS, R. O. ; LANDAU, L. 2004. Bacia Aérea III: uma unidade de gerenciamento da qualidade do ar da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Disponível em: < http://www.ebape.fgv.br/radma/doc/FET/FET-034.pdf > Acesso em: 2005

EATOUGH, D. J.; CAKA, F. M.; FARBER, R. J. The Conversion of SO2 to Sufate in the Atmosphere. *Israel Journal of Chemistry*, v.34, p.14, 1994.

FALL, R.; ALBRITTON, D. L.; FEHSENFELD, F. C.; KUSTER, W. C.; GOLDAN, P. D. Laboratory studies of some environmental variable controlling sulfu emissions from plants. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v.6, p.341-362, 1988.

FEEMA. Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Disponível em: < http://www.feema.rj.gov.br/admin_fotos/INVENTARIO_%20Relatorio.pdf > Acesso em: 2005

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983–2003. *Atmospheric Environment*, v.40, p.5893-5901, 2006.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; SILVA DIAS, M.; SILVA DIAS, P.; CHATFIELD, R.; PRINS, E.; ARTAXO, P.; GRELL, G.; RECUERO, F. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. *Environmental Fluid Mechanics*, 2004.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; DIAS, M. A. F. S.; DIAS, P. L. S. Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul. *Estudos Avançados*, v.19, n.53, p.167-185, 2005.

GALLOWAY, J. N.; SCHLESINGER, W. H.; LEVY, H.; MICHAELS, A.; SCHNOOR, J. L. Nitrogen-Fixation - Anthropogenic Enhancement-Environmental Response. *Global Biogeochemical Cycles*, v.9, n.2, p.235-252, 1995.

GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. *Environmental Pollution*, v.102, p.15-24, 1998.

GALY-LACAUX, C.; MODI, A. I. Precipitation Chemistry in the Sahelian Savanna of Niger, Africa. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v.30, p.319–343, 1998.

GONCALVES, F. L. T.; MASSAMBANI, O.; BEHENG, K. D.; VAUTZ, W.; SCHILLING, M.; SOLCI, M. C.; ROCHA, V.; KLOCKOW, D. Modelling and measurements of below cloud scavenging processes in the highly industrialised region of Cubatao-Brazil. *Atmospheric Environment*, v.34, n.24, p.4113-4120, 2000.

GUIMARÃES, G. P.; DE MELLO, W. Z. Estimativa do fluxo de amônia na interface ar-mar na Baía de Guanabara: estudo preliminar. *Química Nova*, v.29, n.1, p.54-60, 2006.

HAIR, J. R.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BACK, W. C. *Multivariate Data Analysis*. New Jersey: Prentice-Hall, 1998.

HERTEL, O.; CHISTENSEN, J.; RUNGE, E. H. Development and testing of a new bariable scale air pollution model - acdep. *Atmospheric Environment*, v.29, n.11, p.1267 - 1290, 1995.

HOLTON, J. R. *Introduction to dynamic meteorology*: New York Academic Press, 1992.

KHODER, M. I. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere*, v.49, p.675–684, 2002.

KIMBERLY, A. H.; PAUL, B. S. Measurement of wet deposition of inorganic and organic nitrogen in a forest environment. Journal of Geophysical Research, v.110, n.G02010, p.1-14, 2005.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. Plants as Bioindicators of Air-Pollution at the Serra-Do-Mar near the Industrial-Complex of Cubatao, Brazil. *Environmental Pollution*, v.85, n.1, p.109-116, 1994.

KRUPA, S.; NOSAL, M. Rainfall composition in Minnesota: integrating the chemistry, synoptic meteorology and numerical modelling. *Environmental Pollution*, v.104, n.3, p.477-483, 1999.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, v.35, n.29, p.4937-4945, 2001.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, v.27, n.6, p.855-861, 2004.

LEVY, H.; MOXIM, W. J. Examining the global impact of local/regional air pollution: the role of global chemical transport models. In: *Air Pollution Modeling and its Application VII*. Cambridge: Plenum Publishing Corp., v. 13, p.139-157, 1988.

LOUREIRO, L. N. *Panorâmica sobre Emissões Atmosféricas Esrtdo de Caso: Avaliação do Inventário de Emissões Atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para Fontes Móveis*. Rio de Janeiro, 2005. 153 f. Mestrado - COPPE, Universidade Federal Fluminense, 2005.

PIRES, D. O. *Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 2005. 188 f. Mestrado - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

MANAHAN, S. E. *Fundamental of Environmental Chemistry*. Michigan: Lewis, 1993. 825 p.

MARIANI, R. L.; DE MELLO, W. Z. $PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment*, v. 41, p.2887-2892, 2007.

MATSON, P. A.; MCDOWELL, W. H.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M. The globalization of N deposition: ecosystem consequences in tropical environments. *Biogeochemistry*, v.46, n.1-3, p.67-83, 1999.

MIGLIAVACCA, D. M.; TEIXEIRA, E. C.; MACHADO, A. C. D. M. Composição química da precipitação atmosférica no Sul do Brasil - Estudo preliminar. *Rev Química Nova*, v.28, n.3, p.371-379, 2005.

MORAES, R. M.; DELITTI, W. B. C.; MORAES, J. Gas exchange, growth, and chemical parameters in a native Atlantic forest tree species in polluted areas of Cubatao, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.54, n.3, p.339-345, 2003.

NADP/USA. The Naitonal Atmospheric Deposition Program: 25 years of monitoring in support of science and policy: An ammonia workshop: the state of science and future. *Environmental Pollution*, v.135, p.343 - 346, 2005.

PHOENIX, G. K.; HICKS, W. K.; CINDERBY, S.; KUYLENSTIERNAW , J. C. I.; TOCK, W. D. S.; DENTENER, F. J.; GILLER, K. E.; AUSTIN, A. T.; LEFROY, R. D. B.; GIMENO, B. S.; ASHMORE, M. R.; INESON, P. Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: the need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. *Global Change Biology*, v.12, p.470–476, 2006.

PITTS, B. J.; PITTS, J. N. J., Eds. *Upper and Lower Atmosfhere - Theory, Experiments and Application*. San Diego: Academic Press, 2000.

RIBEIRO, H.; CARDOSO, M. R. A. Air pollution and children`s health in São Paulo (1986 - 1998). *Social Science & Medicine*, v.57, p.2013-2022, 2003.

RODRIGUES, R. A. R.; DE MELLO, W. Z.; SOUZA, P. A. Deposições atmosféricas de íons majoritários na bacia do alto curso do rio Paquequer – Parque Nacional da Serra dos Órgãos. In: Cecíclia C. de Faria. *Ciência e Conservação na Serra dos Órgãos*. Teresópolis: Parque Nacional da Serra dos Órgãos, 2007.

RODRIGUES, R. A. R.; DE MELLO, W. Z.; DE SOUZA, P. A. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra dos Órgãos, RJ. *Quimica Nova* (aceito em 2007 para publicação).

SARDENBERG, H. J. *Fatores de Controle da Composição Química da Chuva da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Niterói, 2003. 75 f. Mestrado - Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2003.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and phisics: From air pollution to climate change.* New York: Wiley- Interscienc, 1997, 1309 p..

SILVA, A. R. *Fluxos de N e P orgânicos e inorgânicos e íons majoritários no baixo curso do rio Campo Belo, Itatitia, RJ*. Niterói, 2005. 235 f. Mestrado - Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2005.

STODDARD, J. L. Long-Term Changes in Watershed Retention of Nitrogen - Its Causes and Aquatic Consequences. *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, v.237, p.223-284, 1994.

STULL, R. B. *An introduction to boundary layer meteorology*. Boston: Kwwer Academic, 1988. 666 p.

SUTTON, M. A.; DRAGOSITS, U.; TANG, Y. S.; FOWLER, D. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment*, v.34, p.855-869, 2000.

TREWARTHA, G. T. *An Introduction to Climate*. New York: McGraw-Hill, 1968, p. 4.

VAUTZ, W.; PAHL, S.; PILGER, H.; SCHILLING, M.; KLOCKOW, D. Deposition of trace substances via cloud droplets in the Atlantic Rain Forest of the Serra Do Mar, São Paulo State, SE Brazil. *Atmospheric Environment*, v.37, n.23, p.3277–3287, 2003.

WELLBURN, A. Air Polution and Acid Rain. Harlow: Longman Scientific and Technical, 1988. 274 p.

ZUNCKEL, M.; SAIZAR, C.; ZARAUZ, J. Rainwater composition in northeast Uruguay. *Atmospheric Environment*, v.37, n.12, p.1601-1611, 2003.

APÊNDICES

Tabela A1 Valores das concentrações dos íons majoritários analisados na água da chuva da APA-Petrópolis no período de agosto de 2005 a agosto de 2006.

					Deposição úmida								
					Concentração (μEq L^{-1})								
Semanas	Data Inicial	Data Final	Amostra	Prec. calc. (mm)	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
1	22/08/05	29/08/05	50829	20,4	38,0	12,9	194,2	15,4	15,6	113,0	8,9	48,4	282,1
2	29/08/05	05/09/05	50905	13,3	91,2	80,5	141,6	18,7	27,6	96,5	37,4	96,1	220,2
3	05/09/05	12/09/05	50912	26,6	1,9	17,0	6,9	4,1	1,9	4,5	6,4	10,9	8,4
4	12/09/05	19/09/05	50919	97,2	1,1	13,2	6,0	6,7	4,2	4,1	5,8	9,6	7,2
5	19/09/05	26/09/05	50926	18,8	13,8	72,8	68,7	14,2	15,3	36,3	24,6	42,1	66,5
6	26/09/05	03/10/05	51003 *	18,0									
7	03/10/05	10/10/05	51010	3,1	199,5	163,9	119,1	36,7	113,7	119,2	159,9	399,4	77,9
8	10/10/05	17/10/05	51017 **	5,8									
9	17/10/05	24/10/05	51024	19,3	5,6	66,1	38,1	11,8	14,6	25,2	22,9	40,2	29,8
10	24/10/05	31/10/05	51031	60,2	15,8	22,3	10,2	6,9	5,4	6,5	11,8	21,2	6,5
11	31/10/05	10/11/05	51110	119,1	12,3	12,3	14,9	5,2	1,5	5,0	8,1	13,2	8,9
12	10/11/05	17/11/05	51117	17,7	22,9	41,3	26,1	6,1	12,5	14,9	17,8	31,6	16,7
13	17/11/05	24/11/05	51124	79,9	66,1	18,4	18,7	5,1	2,8	10,0	6,9	25,7	22,0
14	24/11/05	01/12/05	51201	124,1	15,5	8,7	11,4	3,8	2,3	5,6	1,8	13,8	10,8
15	01/12/05	08/12/05	51208	183,2	4,8	8,0	34,2	4,5	2,3	14,3	3,6	8,9	33,9
16	08/12/05	14/12/05	51214	153,9	8,9	14,7	8,3	4,1	1,9	3,6	10,3	10,8	7,4
17	14/12/05	22/12/05	51222	127,3	7,2	18,2	6,0	5,9	2,5	4,2	14,1	15,9	14,0
18	22/12/05	29/12/05	51229	118,8	5,6	15,1	20,6	15,5	2,6	8,3	10,0	12,7	19,6
19	29/12/05	05/01/06	60105	37,6	6,6	9,7	2,7	4,7	1,4	2,0	5,4	6,3	5,9
20	05/01/06	12/01/06	60112	11,4	0,1	81,6	12,0	9,9	2,8	5,2	4,2	9,4	9,0
21	12/01/06	19/01/06	60119	8,0	8,3	35,1	26,4	9,7	9,4	13,8	28,6	26,9	20,5
22	19/01/06	26/01/06	60126	65,8	3,1	27,9	6,3	7,1	7,3	6,0	18,5	21,3	11,9
23	26/01/06	02/02/06	60202	66,7	5,1	7,4	5,7	4,8	4,8	5,0	14,4	13,0	6,8
24	02/02/06	09/02/06	60209	17,5	35,5	28,2	6,9	8,0	9,3	7,7	31,7	28,1	5,9
25	09/02/06	15/02/06	60215	63,1	6,9	11,4	74,8	20,6	53,2	38,9	15,4	46,2	50,1
26	15/02/06	02/03/06	60302	11,0	9,5	20,1	11,1	6,0	5,3	8,6	21,2	40,0	7,4
27	02/03/06	09/03/06	60309	3,4	9,8	29,6	56,8	8,4	23,9	31,2	29,9	15,4	49,6
28	09/03/06	16/03/06	60316	74,9	5,1	13,3	32,9	4,3	4,3	16,6	10,9	7,5	28,9
29	16/03/06	23/03/06	60323	42,2	0,2	8,3	2,8	3,9	3,5	4,1	10,0	13,6	3,9
30	23/03/06	30/03/06	60330	91,8	0,2	7,9	25,0	4,1	3,6	14,5	7,3	13,6	25,4
31	30/03/06	06/04/06	60406	79,4	11,5	11,6	37,6	4,6	4,8	19,6	13,2	20,9	34,9
32	06/04/06	13/04/06	60413	28,1	29,5	28,8	42,6	5,8	13,6	24,3	33,1	42,0	36,4
33	13/04/06	20/04/06	60420	203,8	0,1	7,8	22,7	11,3	4,6	12,5	7,4	22,4	27,9
34	20/04/06	27/04/06	60427	21,0	0,0	15,9	57,3	6,1	10,0	29,7	14,5	24,0	50,8
35	27/04/06	04/05/06	60504	9,0	0,0	23,4	18,3	5,8	10,2	11,8	15,1	23,0	17,8
36	04/05/06	11/05/06	60511	19,0	0,2	21,7	32,9	4,8	9,7	16,6	18,9	25,8	31,9
37	11/05/06	18/05/06	60518	17,2	0,3	24,6	97,6	7,1	15,2	50,4	26,0	39,4	124,6
38	18/05/06	25/05/06	60525	96,9	0,4	5,5	3,8	3,3	5,2	3,0	5,0	8,1	14,1
39	25/05/06	01/06/06	60601	11,0	0,7	27,3	79,9	16,2	14,5	64,7	27,4	47,8	150,2
40	01/06/06	21/06/06	60621	29,9	3,5	39,7	33,1	7,1	12,5	18,3	57,6	47,1	37,7
41	21/06/06	30/06/06	60630	19,8	0,2	33,8	385,3	22,5	19,8	226,1	28,5	74,3	454,3
42	30/06/06	06/07/06	60706	4,7	9,8	22,0	10,0	8,1	5,6	7,3	22,7	22,4	18,4
43	06/07/06	13/07/06	60713 ***										
44	13/07/06	20/07/06	60720 *	1,0									
45	20/07/06	27/07/06	60727 ***										
46	27/06/06	03/08/06	60803	94,7	5,2	9,9	2,6	6,7	2,9	3,9	33,4	25,8	17,1
47	03/08/06	11/08/06	60811 ***										
48	11/08/06	17/08/06	60817 ***										
49	17/08/06	24/08/06	60824	49,8	13,2	40,9	143,9	13,8	13,9	91,9	32,6	59,2	220,4
			n = 42	2385,4									

* Contaminada; ** problemas no coletor; *** sem chuva

Tabela A2 Valores das concentrações das partículas inorgânicas solúveis sedimentadas na APA-Petrópolis no período de agosto de 2005 a agosto de 2006.

				Deposição seca								
				Concentração (µEq L^{-1})								
	Data Inicial	Data Final	Amostra	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
1	22/08/05	29/08/05	50829 *									
2	29/08/05	05/09/05	50905	4,6	12,1	56,8	11,5	24,1	69,2	9,7	22,0	127,3
3	05/09/05	12/09/05	50912	1,4	9,5	20,4	8,7	12,6	13,1	9,6	14,7	14,1
4	12/09/05	19/09/05	50919	0,7	11,6	36,8	19,9	26,7	26,3	16,1	32,0	25,3
5	19/09/05	26/09/05	50926	2,1	15,7	52,6	27,7	21,5	33,5	15,6	34,0	43,9
6	26/09/05	03/10/05	51003	2,7	11,3	28,9	13,4	13,2	18,3	9,3	18,8	31,4
7	03/10/05	10/10/05	51010	7,2	17,1	29,0	13,4	32,0	29,2	20,6	30,6	20,2
8	10/10/05	17/10/05	51017	1,4	13,9	28,6	9,3	22,7	19,2	9,4	22,6	23,9
9	17/10/05	24/10/05	51024	1,7	17,2	15,1	9,4	15,9	16,8	12,8	13,2	11,6
10	24/10/05	31/10/05	51031	1,7	19,8	12,8	10,7	4,6	6,4	6,4	10,9	18,3
11	31/10/05	10/11/05	51110	9,8	37,8	51,9	21,0	27,4	37,5	26,4	55,4	21,9
12	10/11/05	17/11/05	51117	4,2	14,0	29,2	9,8	17,5	16,3	8,3	15,2	11,7
13	17/11/05	24/11/05	51124	39,8	11,6	31,7	7,4	17,9	18,3	13,6	14,1	16,2
14	24/11/05	01/12/05	51201	3,5	7,6	97,8	14,4	30,1	45,0	10,5	20,8	89,9
15	01/12/05	08/12/05	51208	1,9	8,9	96,3	9,2	26,8	65,2	15,9	22,3	121,9
16	08/12/05	14/12/05	51214 **									
17	14/12/05	22/12/05	51222	8,7	28,2	19,2	11,2	13,2	17,7	37,8	27,5	12,3
18	22/12/05	29/12/05	51229	2,0	16,4	47,2	9,2	19,9	47,1	24,7	25,7	89,9
19	29/12/05	05/01/06	60105	1,7	9,8	16,1	6,9	8,4	12,7	11,2	9,9	15,8
20	05/01/06	12/01/06	60112	0,3	13,3	16,6	11,0	13,3	13,0	7,5	12,8	16,0
21	12/01/06	19/01/06	60119	1,0	12,5	17,2	15,5	22,5	14,6	21,1	15,0	14,1
22	19/01/06	26/01/06	60126	0,6	13,9	15,8	11,9	29,1	18,8	27,1	26,4	13,9
23	26/01/06	02/02/06	60202	2,9	18,7	15,9	15,7	30,7	19,3	44,0	29,2	12,6
24	02/02/06	09/02/06	60209	2,7	15,5	8,9	6,5	20,6	14,8	26,5	10,8	8,2
25	09/02/06	15/02/06	60215	4,9	15,0	25,6	8,7	25,7	21,4	48,0	22,9	10,8
26	15/02/06	02/03/06	60302	3,5	14,4	41,2	11,8	40,8	33,8	49,0	40,1	22,1
27	02/03/06	09/03/06	60309	2,9	12,5	20,5	8,9	24,8	17,0	32,5	20,3	15,1
28	09/03/06	16/03/06	60316	2,3	6,2	6,9	4,2	5,9	5,7	8,5	5,6	6,3
29	16/03/06	23/03/06	60323	0,2	11,3	8,0	6,6	10,1	7,8	13,6	9,3	5,5
30	23/03/06	30/03/06	60330 **									
31	30/03/06	06/04/06	60406	1,9	14,5	77,4	11,4	22,5	44,6	28,9	35,8	55,2
32	06/04/06	13/04/06	60413	6,2	20,1	49,8	11,1	32,0	37,4	53,8	29,3	29,3
33	13/04/06	20/04/06	60420	0,2	14,8	59,3	6,5	23,5	33,6	26,7	28,0	50,6
34	20/04/06	27/04/06	60427	0,0	15,4	76,8	10,5	41,8	47,6	46,9	33,2	55,4
35	27/04/06	04/05/06	60504	0,1	22,0	98,1	23,3	46,5	88,4	52,8	57,2	126,0
36	04/05/06	11/05/06	60511	0,3	16,4	83,2	8,7	35,1	51,3	37,6	42,9	69,7
37	11/05/06	18/05/06	60518	0,3	18,0	66,3	9,9	25,9	54,1	37,1	41,2	122,0
38	18/05/06	25/05/06	60525	0,9	34,9	43,8	21,4	19,8	32,8	27,1	35,8	62,0
39	25/05/06	01/06/06	60601	0,6	20,7	64,5	10,6	26,1	39,6	32,7	47,5	81,9
40	01/06/06	21/06/06	60621	0,4	15,5	86,5	16,8	49,6	68,9	63,4	69,0	79,6
41	21/06/06	30/06/06	60630	0,2	12,5	250,9	21,3	33,7	151,0	34,5	55,6	292,5
42	30/06/06	06/07/06	60706	0,6	12,4	51,9	10,7	21,5	26,3	26,5	32,8	26,4
43	06/07/06	13/07/06	60713	0,6	12,7	15,9	12,7	20,2	22,8	35,1	27,9	27,5
44	13/07/06	20/07/06	60720	0,6	17,9	19,6	14,5	29,7	30,1	46,2	37,8	31,2
45	20/07/06	27/07/06	60727	0,5	21,2	3,1	18,9	28,3	31,1	40,3	31,1	16,7
46	27/06/06	03/08/06	60803	1,5	18,1	8,3	10,1	16,9	19,6	31,6	25,6	17,3
47	03/08/06	11/08/06	60811	1,0	19,7	5,8	13,0	26,7	29,2	17,2	17,1	9,8
48	11/08/06	17/08/06	60817	0,5	9,9	-0,8	7,3	8,7	9,7	5,0	6,5	8,2
49	17/08/06	24/08/06	60824	1,7	22,4	165,7	26,2	59,2	139,4	92,1	90,3	169,2
			n = 46									

* Contaminada; ** problemas no coletor.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo