UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo)

Piracicaba 2006

VANESSA PREZOTTO SILVEIRA ALMEIDA

Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo)

> Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

> Área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Plínio Barbosa de Camargo

Piracicaba 2006 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Almeida, Vanessa Prezotto Silveira

Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo) / Vanessa Prezotto Silveira Almeida; orientador Plínio Barbosa de Camargo. - - Piracicaba, 2006.

97 f.: fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

Ácidos carboxílicos 2. Aerossol 3. Chuva ácida 4. Emissão biogênica
 Mata Atlântica 6. Queimada I. Título

CDU 504.3(815)

$\mathcal{D}\mathcal{E}\mathcal{D}I\mathcal{C}O$

Aos meus pais Valdir e Sueli, por todo o amor, sempre
Aos meus irmãos Cristiane, Alexandre e Marcelo,
por todo carinho, por toda alegria
OFEREÇO

Ao meu querido Fernando, meu amor, meu amigo Ao meu amado Daniel, minha vida

"Pois na vida, todo fim é um começo..."

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Plínio Barbosa de Camargo, meu orientador e a Professora Luciene Lara, pela compreensão e confiança no meu trabalho durante todos esses anos de amizade.

Ao Professor Luiz Antonio Martinelli por toda atenção, sugestões e incentivo no decorrer e principalmente na finalização deste trabalho.

Aos Professores Epaminondas Ferraz, Jean Ometto, Jorge Moraes, Alex Kruche, Victória Ballester e Marcelo Moreira, pelas idéias compartilhadas.

Às amigas do Laboratório de Ecologia Isotópica (CENA/USP) Neusa Augusti, Fabiana Fracassi, Alexandra Montebello e Camila Oliveira pelo carinho e auxílio.

À amiga Yoko por toda colaboração e carinho e aos amigos Daniela, Gabriela, Salomão, Adriane, Simone, Ivan, Janaína, Fátima, Vânia, Sandra, Alaílson, Juliano, Michela, José Mauro, Gustavo e Rodrigo pela convivência e companheirismo; e aos amigos "não-acadêmicos" que compreenderam minha ausência e incentivaram a realização deste trabalho.

À todos do Laboratório de Ecologia Isotópica (CENA/USP) que compartilharam comigo todo o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

À Neuda, Cláudia, Regina e Alzira, que sempre estiveram dispostas no auxílio da realização do curso de Mestrado e Doutorado no CENA/USP.

Aos Senhores José e Eliseu, pessoas sem as quais as coletas das amostras deste trabalho seriam mais difíceis.

Aos meus sogros Joaquim Fernando e Neide pelo auxílio incondicional e por todo apoio no decorrer destes anos.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – USP pela minha graduação em Engenharia Agronômica e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura pelo Programa de Mestrado e Doutorado em Ciências e por toda a estrutura para a realização dos cursos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo – FAPESP pela bolsa de estudo concedida e pelo suporte financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

ALMEIDA, V. P. S. Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo). 2006. 97 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

Com o objetivo de estabelecer as possíveis correlações entre os ácidos orgânicos na precipitação e as alterações no uso do solo, amostras de água da chuva e aerossol foram coletados nos Parques Estaduais de Intervales (PEI) e Morro do Diabo (PEMD), no Estado de São Paulo, cuia vegetação é formada por florestas pertencentes ao domínio Mata Atlântica. Entre julho de 2002 a julho de 2004 foram coletadas 232 amostras de água de chuva em PEI e 96 amostras em PEMD, determinando-se os teores de formato, acetato, metanosulfonato, piruvato, oxalato maleato, valerato, citrato, butirato, tartarato, cloreto, nitrato, sulfato, sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio por cromatografia iônica (CI). Também foram determinadas as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e o pH das amostras. Entre julho de 2002 a maio de 2003, amostras de aerossol inalável (PM₁₀), subdividido nas frações fina (dp <2,5 μm) e grossa (2.5 <dp <10µm), foram coletadas separadamente, totalizando 60 amostras para cada fração no PEMD e 90 amostras para cada fração no PEI, determinando-se as concentrações em massa por gravimetria e a composição química do material solúvel em água por CI. Eventos de chuva ácida ocorreram nos dois locais ao longo do período de amostragem. Os ácidos orgânicos contribuiram com até 16% da somatória iônica (µeq.L⁻¹) no PEI e até 12% no PEMD, com predominância do ácido acético no PEI e com predominância de ácido fórmico no PEMD. A emissão direta da vegetação foi a principal fonte de ácidos orgânicos no PEI, uma vez que a razão entre o ácido fórmico e ácido acético <1,0. No PEMD, a razão entre ácido fórmico e acético >1,0 indicou como as principais fontes as reações secundárias de oxidação fotoquímicas no local e a emissão direta biogênica da vegetação. A contribuição dos ácidos orgânicos para a acidez da água da chuva foi de até 40% no PEI e até de 30% no PEMD. Adicionalmente, as correlações significantes entre H⁺ e COD (p<0,05) sugerem contribuições de compostos orgânicos para a acidez da água da chuva. A influência de fontes regionais de queima de biomassa e das condições meteorológicas na composição química da atmosfera no PEMD é evidenciada pela concentração média de PM₁₀ (22 µg.m⁻³); pela concentração de "black carbon" (40 ng.m⁻³), superiores às verificadas no PEI, e pela maior contribuição da fração fina do aerossol para a concentração de COD da fração solúvel em água. Por outro lado, no PEI, a fração grossa relacionada à compostos biogênicos, aerossol marinho e partículas de solo foi a maior contribuinte para o COD. Dos ácidos orgânicos detectados no aerossol solúvel em água, o ácido oxálico foi o mais abundante.

Palavras-chave: ácidos orgânicos, água da chuva, aerossol, emissão biogênica, queima de biomassa

ABSTRACT

ALMEIDA, V. P. S. Organic acidity of precipitation and land use in the regions of State Parks Intervales and Morro do Diabo (State of São Paulo). 2006. 97 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

In order to establish the possible correlations among organic acids in the precipitation and land use changes, rain water and aerosol samples were collected in the State Parks of Intervales (PEI) and Morro do Diabo (PEMD), in the State of São Paulo. The vegetation there is formed by *Mata Atlântica* forests (Atlantic forest). Between July, 2002 and July, 2004, 232 samples of rainwater were collected in PEI and 96 samples in PEMD, for the analysis of formate, acetate, methanesulfonate, pyruvate, oxalate, malate, valerate, citrate, butyrate, tartarate, chloride, nitrate, sulfate, sodium, ammonium, potassium, calcium, magnesium for ionic chromatography (CI). The concentrations of dissolved organic carbon (COD), dissolved inorganic carbon (CID) and pH of the samples were also determined. Between July, 2002 and May, 2003, samples of inhalable aerosol (PM₁₀), subdivided in fine fraction (dp <2.5 µm) and coarse fraction (2.5 <dp <10 µm), were collected separately, in a total of 60 samples for each fraction in PEMD and 90 samples for each fraction in PEI, submitted to the analyses of concentration in mass through gravimeter and the chemical composition of the water soluble aerosol for CI. Events of acid rain were verified along the sampling period in both places and the organic acids contributed up to 16% of the ionic sum (μeq.L⁻¹) in PEI and up to 12% in PEMD, with predominance of acetic acid in PEI and with predominance of formic acid in PEMD. The direct emission from vegetation was the main source of organic acids in PEI, once the ratio between the formic acid and acetic acid was < 1.0 and that the effects of biomass burns are not verified. In PEMD, the ratio among formic and acetic acid >1.0 indicated the secondary reactions of photo-chemical oxidation "in situ" and biogenic direct emission from the vegetation as the main source. The contribution of the organic acids for the acidity of the rainwater was up to 40% in PEI and up to 30% in PEMD. In addition to the strong correlations between H^+ and COD (p <0.05) they suggest contributions of organic compositions for the acidity of the rainwater. The influence of regional sources of biomass burning and of the meteorological conditions in the chemical composition of the atmosphere in PEMD is also observed by the medium concentration of PM₁₀ (22 μg.m⁻³) and concentration of "black carbon" (40 ηg.m⁻³), both higher than the ones observed in PEI, and for the highest contribution of fine fraction of aerosol for the concentration of COD analyzed from the water soluble fraction. In PEI, the coarse fraction related to biogenic compounds, marine aerosol and soil particles were the greatest responsible agents for COD. Oxalic acid was the most abundant organic acid detected.

Key-words: organic acids, rainwater, aerosol, biogenic emission, biomass burn.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Proposta de fontes para diferentes classes de ácidos orgânicos encontrados atmosfera. Fonte: Souza; Carvalho (2001)	
Figura 2	Mapa do Estado de São Paulo, as áreas verdes são compostas de florestas, com os destaques indicando os locais de coleta das amostras de água de chuva e aerossol. Fonte: Biota/FAPESP	
Figura 3	Mapa da Bacia do Paranapanema, com indicação de PEMD (22°31' S e 52°10' W). Fonte: São Paulo (2005)	
Figura 4	Mapas da Bacia de Ribeira do Iguape, com indicação de PEI (24°16' S e 48°25' W). Fonte: São Paulo (2005)	
Figura 5	Distribuição da precipitação de água de chuva (mm) em PEI e PEMD – (A). Precipitação média histórica (mm) em PEI e PEMD – (B). Amostragem entre julho de 2002 e julho de 2004. Fonte: DAEE (2005)	
Figura 6	Cromatogramas de ânions (A) e cátions (B) obtidos por cromatografía iônica para amostras de água de chuva (padrão 1,0 ppm)	
Figura 7	Relação de ânions x cátions (µeq.L ⁻¹) para amostras de água de chuva coletadas nas duas campanhas em PEI (A) e PEMD (B)	
Figura 8	Contribuição de FM e TE (%) para a concentração de Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , e SO ₄ ²⁻ na água da chuva em PEI. Campanha 2002-200340	
Figura 9	Distribuição dos eventos observados em relação ao pH para (A) PEMD e (B) PEI. Campanha 2002-2003	
Figura 10	Concentrações dos ácidos orgânicos tartárico, maleico, valérico, cítrico, pirúvico, butírico e MAS, medidos neste trabalho, inferiores a 1µeq.L ⁻¹ . Campanha 2002-2003	
Figura 11	Distribuição dos eventos observados em relação ao valor do pH para (A) PEMD e (B) PEI. Campanha 2003-2004	
Figura 12	Contribuição de FM e TE (%) para a concentração de Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , e SO ₄ ²⁻ na água da chuva em PEI. Campanha 2003-2004	
Figura 13	Concentração dos ácidos orgânicos tartárico, maleico, valérico, cítrico, pirúvico, butírico e MAS, medidos neste trabalho, inferiores a 1µeq.L ⁻¹ .Campanha 2003-2004	
Figura 14	Série temporal da concentração PM ₁₀ (μg.m ⁻³), dado pela somatória do material particulado fino e grosso (A) PELe (B) PEMD	

Figura 15	Distribuição sazonal da concentração de "black carbon" – BC (ηg.m ⁻³) em (A) PEI e (B) PEMD
Figura 16	Concentração média (M _a) em µg.m ⁻³ para PEI, com variação sazonal para FG (A) e FF (B)
Figura 17	Concentração média (M _a) em µg.m ⁻³ para PEMD, com variação sazonal para FG (A) e FF (B)
Figura 18	Série temporal da fração de COD (μg.m ⁻³) solúvel em água do material particulado inalável (PM ₁₀), subdividido nas frações fina e grossa. (A) PEI e (B) PEMD

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Caracterização geral das áreas de estudo PEI e PEMD
Tabela 2	Critério para re-análise das amostras de água de chuva, baseado em BI33
Tabela 3	Média ponderada em volume (MPV) da concentração iônica em amostras de água da chuva em PEMD e PEI. Os valores estão expressos em μeq.L ⁻¹ , com exceção de COD, CID, expressos em μmol.L ⁻¹ . Entre parênteses valores da concentração de FM. Campanha de 2002-2003
Tabela 4	Média ponderada em volume (MPV) da concentração iônica na água da chuva para PEMD e PEI.Os valores estão expressos em μeq.L ⁻¹ , com exceção de COD, CID, expressos em μmol.L ⁻¹ . Valores entre parênteses referem-se a FM. Campanha 2003-2004
Tabela 5	Concentração média (M _a) da composição química para as frações fina e grossa do aerossol (µg.m ⁻³) solúveis em água, para PEI e PEMD. Período entre julho de 2002 a maio de 2003
Tabela 6	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEI. Os valores apresentados em negrito são significativos (p <0,05). Campanha de 2002-2003
Tabela 7	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEMD. Os valores apresentados em negrito são significativos (p <0,05). Campanha de 2002-2003
Tabela 8	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEI. Os valores apresentados em negrito são significativos (p <0,05). Campanha 2003-2004
Tabela 9	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEMD. Os valores apresentados em negrito são significativos (<i>p</i> <0,05). Campanha 2003-2004
Tabela 10	Concentrações de CH ₃ COOH (ácido acético) a HCOOH (ácido fórmico) na água da chuva em diferentes regiões (µmol ⁻¹ - MPV)
Tabela 11	Razão da concentração F/A (ácido fórmico/ácido acético) da água da chuva em PEI e PEMD. Campanhas de 2002-2003 e 2003-2004
Tabela 12	Deposição via água da chuva e contribuição de ácidos orgânicos para o COD na água da chuva para PEI e PEMD. Campanhas de 2002-2003 e 2003-200474
Tabela 13	Contribuição (%) de espécie inorgânicas e orgânicas para a livre-acidez da água da chuva em PEI e PEMD. Campanhas 2002-2003 e 2003-2004

Tabela 14	Matriz de coeficiente de correlação Spearman (ρ), entre as concentrações das espécies químicas da fração solúvel em água de material particulado em PEI, valores significantes a <i>p</i> <0,05 em negrito. Período entre julho de 2002 e maio de 2003
Tabela 15	Matriz de coeficiente de correlação Spearman (ρ), entre as concentrações das espécies químicas da fração solúvel em água de material particulado em PEMD, valores significantes a p <0,05 em negrito. Período entre julho de 2002 e maio de 2003

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 DESENVOLVIMENTO	16
2.1 Revisão de literatura	16
2.1.1 Fontes primárias e secundárias de ácidos orgânicos	17
2.1.2 Ácidos acético e fórmico	19
2.1.3 Variação sazonal e deposição de ácidos orgânicos	20
2.1.4 Ácidos orgânicos no aerossol	22
2.2 Áreas de estudo	23
2.2.1 Parque Estadual do Morro do Diabo – PEMD	24
2.2.2 Parque Estadual de Intervales – PEI	26
2.3 Material e Método	28
2.3.1 Coleta das amostras de água de chuva	28
2.3.2 Coleta das amostras de aerossol	30
2.3.3 Métodos analíticos	31
2.3.3.1 Análise química da água de chuva	31
2.3.3.1.1 Cromatografia iônica	31
2.3.3.1.2 Análise de COD e CID	34
2.3.3.2 Análises do aerossol	35
2.3.3.2.1 Gravimetria	35
2.3.3.2.2 Análise de "black carbon" – BC	36
2.3.3.2.3 Análise química da fração do aerossol solúvel em água	36
2.3.4 Análises estatísticas	36
2.4 RESULTADOS	38
2.4.1 Composição química da água da chuva - campanha 2002-2003	38
2.4.2 Composição química da água da chuva - campanha 2003-2004	45

2.4.3 Composição do aerossol	51
2.4.3.1 Concentração de massa do aerossol	51
2.4.3.2 Caracterização química da fração do aerossol solúvel em água	54
2.4.3.3 COD na fração do aerossol solúvel em água	59
2.5 DISCUSSÃO	61
2.5.1 Acidez orgânica na água da chuva	61
2.5.2 Contribuição dos ácidos orgânicos para o COD na água da chuva	73
2.5.3 Contribuição dos ácidos orgânicos para a acidez livre da água da chuva	75
2.5.4 Acidez orgânica no aerossol	78
3 CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

As alterações químicas na atmosfera, como conseqüência das atividades antrópicas, deveriam ser consideradas prioridades no que concerne ao entendimento de seus efeitos no solo, nos cursos d'água, na vegetação, e aos danos à saúde humana (SAXENA; LIN, 1990; CHATTERTON et al., 2000). A poluição atmosférica é meramente uma conseqüência das atividades antropicas, como por exemplo, o rápido crescimento populacional e o desenvolvimento urbano, industrial e agrícola.

Devido à elevada e descontrolada emissão de poluentes, intensificada nos últimos anos, e ao transporte de materiais orgânicos e inorgânicos nas massas de ar, variações na composição química da atmosfera e da posterior deposição podem afetar diretamente os processos biogeoquímicos dos locais onde se precipita. Para se estabelecer os efeitos dos poluentes nos processos ambientais é de fundamental importância um conhecimento detalhado sobre a química da atmosfera e a precipitação ácida se destaca como um dos parâmetros mais importantes dentre os processos atmosféricos.

Historicamente a deposição ácida esteve ligada aos ácidos nítrico e sulfúrico, sendo um produto da revolução industrial, porém atualmente, um grande número de estudos tem demonstrado a importância dos ácidos orgânicos no processo de acidificação da precipitação. Estes ácidos são considerados uma das classes dominantes dos compostos orgânicos encontrados na atmosfera e podem ser encontrados na água da chuva, na neve e no gelo, no aerossol e mesmo na forma de gases (KEENE; GALLOWAY; HOLDEN, 1983; CHEBBI; CARLIER, 1996). Além disso, podem ser identificados em uma grande variedade de ambientes, como na atmosfera de regiões marinhas e continentais, urbana e rural e em atmosferas de regiões remotas de zonas temperadas e tropicais.

A presença dos ácidos orgânicos na atmosfera é um importante aspecto a ser investigado dentre as várias alterações de caráter global ocorridas nos últimos anos, pois, de uma maneira geral, estes ácidos podem agir de forma significativa na deposição ácida (SANHUEZA et al., 1991; CHEBBI; CARLIER, 1996). No material particulado, os compostos orgânicos, principalmente na fração fina e ultra-fina, podem atuar como núcleo de condensação de nuvem, com o potencial de afetar o clima, acidificar ecossistemas e causar efeitos adversos à saúde humana (GRAHAM et al., 2002).

Os ácidos orgânicos podem resultar de fontes primárias, como as emissões diretas de fonte biogênica ou antrópica e fontes secundárias que são caracterizadas pela emissão de

precursores, que na atmosfera são convertidos nestes ácidos, como por exemplo, através de reações fotoquímicas (CHEBBI; CARLIER, 1996). Além disso, os oceanos também são fontes importantes de ácidos orgânicos (GRAEDEL; WESCHLER, 1981). As principais fontes biogênicas compreendem emissões da vegetação e do solo, além de emissão por reações microbiológicas (CHEBBI; CARLIER, 1996). As atividades antrópicas que dão origem aos ácidos orgânicos na atmosfera englobam os processos de combustão, tais como a queima de combustíveis fósseis, a queima da vegetação e de forma geral a incineração de matéria orgânica (VILLANUEVA-FIERRO et al., 2004). Em áreas com significativo desenvolvimento agrícola a presença de compostos orgânicos e carbono grafítico emitidos pela queima de biomassa têm sido determinados (LEVINE et al., 1995).

Apesar da influência dos ácidos orgânicos na acidez da água da chuva e do material particulado, muito pouco se sabe sobre as causas e efeitos dos mesmos, tanto em áreas com significativo desenvolvimento industrial e urbano, assim como em florestas tropicais. No Brasil, a maioria dos trabalhos envolvendo estudos sobre a acidez da precipitação tem identificado como principais causadores teores elevados de NO₃⁻ e SO₄²⁻ (ARTAXO et al., 2005, FORTI et al., 2001). No entanto, investigações recentes sobre a composição da precipitação na bacia do rio Piracicaba identificaram os ácidos orgânicos como contribuintes importantes para o caráter ácido da precipitação (LARA et al., 2001).

A avaliação da acidez na precipitação, tendo como base de estudo os ácidos orgânicos em áreas florestadas, é escassa e se concentra principalmente na região Amazônica, onde a presença dos ácidos orgânicos pode contribuir com mais de 60% da livre-acidez da água de chuva (KEENE, GALLOWAY; HOLDEN, 1983; WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997). No Estado de São Paulo, são poucas as informações disponíveis sobre os ácidos orgânicos na atmosfera e estas se concentram em regiões altamente urbanizadas e com intensa frota veicular, como a cidade de São Paulo (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999; FORNARO; GUTZ, 2003; LEAL et al., 2004) ou em regiões do interior do Estado, que apresentam rápida urbanização e crescimento industrial, além da influência da prática agrícola de queima de cana-de-açúcar e de pastagens (ALLEN et al., 2004; ROCHA et al., 2003). Estudos sobre os processos envolvendo os ácidos orgânicos na precipitação em área continentais de Mata Atlântica ainda não foram realizados.

A Mata Atlântica, que representou no passado aproximadamente 12% do território nacional, estendendo-se entre os Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Norte, foi explorada desde o início da colonização do Brasil e sua maior parte foi substituída por áreas

agrícolas, de pastagens e centros urbanos (TABANEZ; VIANA, 2000). Os remanescentes de Mata Atlântica no Estado de São Paulo, embora legalmente preservados (ROCHA; COSTA, 1998), continuam sob forte pressão antrópica e por estarem inseridos ou próximos aos centros urbanos, estão sujeitos à deposição de poluentes transportados através de longas distâncias, fator que pode alterar o funcionamento dos processos biogeoquímicos e intensificar os processos de degradação destas áreas.

Dentro deste contexto, a caracterização e o comportamento dos ácidos orgânicos na água da chuva e no aerossol em regiões de remanescentes florestais de Mata Atlântica, como o Parque Estadual de Intervales (PEI) e o Parque Estadual do Morro do Diabo (PEMD) no Estado de São Paulo, justificam-se pelo fato de que podem contribuir no entendimento das alterações dos processos atmosféricos, e podem ser utilizados como ferramenta de avaliação do grau de preservação e dos possíveis impactos da poluição regional nestas áreas.

Mediante o exposto acima, o objetivo deste estudo foi avaliar a importância dos ácidos orgânicos na fase líquida e no material particulado em amostras atmosféricas coletadas em dois remanescentes florestais do Estado de São Paulo, inseridos em regiões com diferentes níveis de intensidade do uso do solo. Em decorrência do primeiro objetivo, foi proposto um segundo objetivo, que seria investigar a possível influência do uso do solo sobre a distribuição dos ácidos orgânicos na precipitação.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão de literatura

Os efeitos da poluição atmosférica têm sido analisados detalhadamente ao longo das últimas três décadas nas regiões mais afetadas, como Europa e EUA (KEENE; GALLOWAY, 1984; BURNS, 2002; HERUT et al., 1999). No hemisfério Sul algumas áreas apresentam níveis de emissões e poluição atmosférica similares aos níveis encontrados no hemisfério Norte, mas pouco se tem estudado sobre os impactos e causas das precipitações ácidas em ambientes tropicais, raros estudos se concentram principalmente em regiões mais industrializadas e na Bacia Amazônica (DE MELLO, 2001; FORTI et al., 2001; ARTAXO et al. 2000, LARA et al., 2001; 2005; FORNARO; GUTZ, 2003).

Gases e partículas emitidos para a atmosfera podem sofrer processos de transformação química e podem ser transportados a curtas ou longas distâncias antes de serem depositados. Mesmo em regiões distantes das fontes de emissão de gases poluidores, o pH da água pode ser naturalmente baixo, de acordo com as características do ecossistema (GALLOWAY; GAUNDRY, 1984). A acidez das precipitações pode ser dividida em dois grupos: precipitação ácida natural, como as encontradas na região amazônica que apresenta um pH baixo resultante da presença de ácidos orgânicos advindos da própria vegetação, e as precipitações ácidas resultantes da presença de ânions acidificantes na atmosfera, provenientes de atividades antrópicas (FORTI et al., 2001, LARA et al., 2001).

A partir de 1970, iniciaram-se os estudos sobre a participação de inúmeras reações fotoquímicas envolvendo diferentes compostos orgânicos voláteis na formação do "smog" fotoquímico, desde então, os ácidos orgânicos têm sido detectados nas amostras do ar troposférico nas fases gasosa, aquosa e particulada em diversos ambientes (GROSJEAN, 1988; KEENE; GALLOWAY, 1984, TALBOT et al., 1988).

Dos ácidos orgânicos na troposfera, os ácidos fórmico e acético são tipicamente encontrados em maiores concentrações nas fases líquida e gasosa (KEENE; GALLOWAY; HOLDEN, 1983). Os ácidos orgânicos mono-carboxílicos (ácido fórmico, acético, valérico e butírico) podem ser formados tanto na fase gasosa como na aquosa na troposfera, os que apresentam mais de um grupo funcional carboxila (oxálico, por exemplo), espécies menos voláteis, são encontrados predominantemente na fase particulada (KAWAMURA; KAPLAN, 1996; SOUZA; CARVALHO, 2001).

2.1.1 Fontes primárias e secundárias de ácidos orgânicos

Por sua grande diversidade no ambiente, os ácidos orgânicos podem ser utilizados como traçadores na química da atmosfera e na identificação das fontes de emissão de poluentes (CHEBBI; CARLIER, 1996; SOUZA; CARVALHO, 2001).

As fontes naturais primárias que podem contribuir para a emissão de ácidos orgânicos na atmosfera são aquelas provenientes de processos de biossíntese no solo por bactérias, fungos, insetos e plantas (CHEBBI; CARLIER, 1996; SOUZA; CARVALHO, 2001).

A emissão direta de ácidos orgânicos pela vegetação foi bem documentada por Talbot et al. (1988), principalmente a concentração dos ácidos fórmico e acético. Foi determinado que a emissão direta pelas plantas proporcionou um incremento de 10 vezes a concentração normal da atmosfera destes ácidos, sendo que a emissão direta do ácido acético pode ser duas vezes superior que a emissão de ácido fórmico. Além disso, o tipo de vegetação também pode influenciar na produção de ácidos orgânicos. Em ambientes temperados, árvores gimnospermas podem produzir mais ácido fórmico que acético e árvores angiospermas, mais acético (KESSELMEIER et al., 1998). Servant et al. (1991), quantificaram as emissões de ácidos acético e fórmico em árvores da floresta tropical no Congo e a emissão direta destes ácidos foi a principal fonte para a atmosfera local. Este estudo também determinou a concentração do ácido acético duas vezes superior quando comparado com a concentração do ácido fórmico.

O solo, como fonte de emissão direta de ácidos orgânicos, foi proposto baseado nos estudos de distribuição vertical destes ácidos em floresta temperadas na Alemanha. A emissão de compostos resultantes do metabolismo microbiológico de bactérias e plantas foi responsável pela ocorrência de ácidos orgânicos no solo (ENDERS et al., 1992).

As atividades antrópicas primárias que dão origem aos ácidos orgânicos na atmosfera englobam os processos de combustão, tais como a queima de combustíveis fósseis, a queima da vegetação e de forma geral a incineração de matéria orgânica (VILLANUEVA-FIERRO et al., 2004; CHEBBI; CARLIER, 1996).

Motores veiculares emitem ácidos orgânicos como produto de combustão incompleta (KAWAMURA; STEINBERGER; KAPLAN, 2001; TALBOT et al., 1988). A emissão direta de queima de combustível fóssil pode resultar ma emissão de ácido acético 4 vezes superior à concentração de ácido fórmico, e a emissão destes ácidos por esta fonte é, aproximadamente, 15 vezes maior que as concentrações encontradas naturalmente na atmosfera (KAWAMURA; KAPLAN, 1986).

Na atmosfera de ambientes rurais e florestais, as principais fontes de ácido acético e fórmico, originários de atividades antrópicas são as queimadas freqüentes que ocorrem, principalmente na época seca (TALBOT et al., 1988). A concentração destes ácidos em plumas de queima de biomassa é extremamente elevada, cerca de 10 vezes maior que a encontrada em ambientes urbanos, sendo que em eventos de queima de matéria orgânica a concentração de ácido acético pode ser ainda, 10 vezes superior à concentração do ácido fórmico (CHEBBI; CARLIER, 1996).

As diferenças de concentrações entre os ácidos orgânicos parecem ser mais evidente em regiões tropicais, principalmente relacionadas com as amplitudes nas variações atmosféricas, como temperatura, precipitação e intensidade luminosa, além das práticas de queima de florestas e de pastagens (KEENE; GALLOWAY, 1988; KEENE; GALLOWAY; HOLDEN, 1983; CHEBBI; CARLIER, 1996). Em regiões de clima temperado, quando as concentrações dos ácidos orgânicos, em áreas urbana e rural, foram comparadas, não houve diferença significativa nas concentrações (GRANBY et al., 1997; GLASIUS et al., 2001).

A produção secundária de ácidos orgânicos mono-carboxílicos envolve a oxidação de vários precursores como os compostos orgânicos voláteis (COV). Fontes antrópicas de COV compreendem queima de biomassa, exaustão veicular e emissão industrial (CHEBBI; CARLIER, 1996).

De acordo com Klause, 1998, o principal mecanismo de produção na fase gasosa são as reações de ozonólise de alcenos e radical peroxyl. Alcenos presentes na atmosfera apresentam muitas fontes, tanto biogênicas quanto antrópicas. Isopreno, e em menor quantidade, monoterpenos são emitidos na maioria por emissões biogênicas e estes últimos são moléculas construídas de unidades de isoprenos e emitidas principalmente de árvores coníferas. O isopreno é emitido por árvores decíduas e gramíneas. Monoterpenos e isoprenos correspondem a, respectivamente, 11% e 44% do fluxo global anual de COV (GUENTHER et al., 1995). A emissão de isopreno é induzida pela luz solar e aumenta exponencialmente com a temperatura. Como consequência, 50% de todo isopreno é emitido nos trópicos (KLAUSEN, 1998). Na floresta Amazônica, a reação de ozônio com isopreno foi sugerida como a principal fonte de ácido fórmico (JACOB; WOFSY, 1988; ANDREAE et al., 1990).

Realmente, as reações fotoquímicas podem ser as principais fontes do ácido fórmico, uma vez que pode ser formado por oxidação do formaldeído na fase aquosa e esta produção pode ser potencializada com o aumento na intensidade luminosa (CHAMEIDES; DAVIS 1983; KEENE; GALLOWAY, 1988; KHARE et al., 1997).

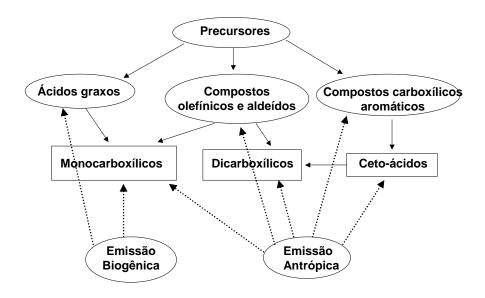


Figura 1 - Proposta de fontes para diferentes classes de ácidos orgânicos encontrados na atmosfera. Fonte: Souza; Carvalho (2001)

2.1.2 Ácidos acético e fórmico

Ácidos fórmico (F) e acético (A) são constituintes comuns na troposfera, tanto nas fases aquosa, gasosa e em partículas de aerossol. Eles são os ácidos orgânicos predominantes na fase aquosa, enquanto que os ácidos dicarboxílicos, como o oxálico, são dominantes no aerossol (CHEBBI; CARLIER, 1996). Devido a maior abundância dos ácidos acético e fórmico nas fases gasosa e aquosa, presentes na troposfera global (TALBOT et al. 1988; HELAS et al., 1992), a maioria dos estudos sobre a caracterização dos ácidos orgânicos na atmosfera se concentram na determinação destes ácidos. Por esta razão, a relação entre F e A é uma importante ferramenta na determinação de fontes diretas, tanto de atividade antrópica ou biogênica, ou formação secundária, uma vez que a razão F/A <1 indica a emissão direta, a razão F/A> 1 indica a formação "in situ" (KHARE et al., 1997; AVERY JR. et al., 2001; PEÑA et al. 2002).

A emissão direta de ácidos orgânicos de queima de biomassa foi comprovada por Talbot et al. (1988). Este trabalho estabeleceu a relação de concentração entre o ácido acético e fórmico presentes na fumaça da queima de biomassa. A concentração de ácido fórmico medida foi 300-500 ppbv e a concentração de ácido acético foi 3000-5000 ppbv, disto à razão F/A observada foi 0,1.

Os ácidos fórmico e acético são alguns dos produtos da emissão direta da vegetação e do solo e da oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (COV) e esta reação é creditada como sendo uma das principais fontes destes ácidos, principalmente em regiões não afetadas por práticas de queima de biomassa ou queima de combustível fóssil (GRANBY et al, 1997; GLASIUS et al., 2000).

Em regiões altamente urbanizadas, a emissão direta de queima de combustível fóssil é a principal fonte dos ácidos acético e fórmico, com a predominância do ácido acético, que juntos correspondem a 78% dos ácidos orgânicos derivados desta queima. Mesmo considerando diferenças na frota de veículos, estudos mostram que as emissões destes ácidos compreendem 1,0 a 13,0 t/mês de ácido acético e 3,0 a 5,0 t/mês de ácido fórmico (SOUZA; CARVALHO, 2001).

Em ambientes rurais e florestais, além da emissão biogênica, outras importantes fontes destes ácidos são as queimadas freqüentes que ocorrem durante o período da seca, estudos mostram que as concentrações destes ácidos são elevadas atingindo valores de 75 a 150 ppbv para ácido fórmico e 750 a 1250 ppbv para ácido acético. Estas concentrações são normalmente 10 vezes superiores às encontradas em regiões urbanas (TALBOT et al., 1988; HELAS et al., 1992).

2.1.3 Variação sazonal e deposição de ácidos orgânicos

Os principais mecanismos de remoção dos ácidos orgânicos compreendem a deposição seca e a deposição úmida. A deposição seca envolve a sedimentação de partículas, enquanto a deposição úmida está associada com a remoção de gases e partículas por gotas de água de nuvem e de chuva (SOUZA; CARVALHO, 2001). De uma forma geral, quando o processo de remoção envolve deposição, o tempo de residência dos ácidos orgânicos na atmosfera pode variar de algumas horas até alguns poucos dias (CHEBBI; CARLIER, 1996). A remoção dos ácidos orgânicos está diretamente relacionada com o grau de partição gás/líquido das espécies, definido pela constante da Lei de Henry (k_H), e depende da temperatura, umidade relativa, pH do meio e concentração de sais dissolvidos (CHEBBI; CARLIER, 1996).

Quando o processo de remoção de ácidos orgânicos da atmosfera se dá através de reações na fase gasosa, os ceto-ácidos, como o pirúvico, são os principais ácidos orgânicos removidos por este processo, uma vez que presentes na atmosfera, são estáveis por poucas horas, decompondo-se por fotólise (GROSJEAN, 1988).

Os ácidos orgânicos da atmosfera podem ser removidos da atmosfera pela reação com o radical OH⁻. No entanto este processo é lento, podendo resultar em um tempo de vida de semanas a 50 dias, o que representa um processo de reação ineficiente (Souza; Carvalho, 2001) porém, é importante se ressaltar que é principlmente nos trópicos onde se concentra a maior presença dos radicais OH⁻ (RAMANATHAN; CRUTZEN; KIEHL, 2001).

Mesmo considerando que os ácidos orgânicos interagem facilmente com a fase aquosa sendo removidos da atmosfera por processos de deposição úmida, estima-se que até 90% dos ácidos orgânicos são removidos da atmosfera por processos de deposição seca, como por exemplo na floresta Amazônica, cuja velocidade da deposição de ácidos orgânicos foi estimada entre 0,5 a 1,0 cm.s⁻¹ (JACOB; WOFSY, 1988).

O tempo de vida dos ácidos orgânicos não é muito bem conhecido. Estimativas variam de algumas horas (KEENE; GALLOWAY, 1988) a mais de uma semana (JACOB; WOFSY, 1988). Os vários resultados obtidos em diversos estudos estão principalmente relacionados com as variáveis de freqüência de precipitação e incertezas sobre os fluxos de deposição (CHEBBI; CARLIER, 1996). Estas incertezas sobre o tempo de vida dos ácidos orgânicos na troposfera interferem no conhecimento sobre a eficiência do transporte de longas distâncias destes compostos.

Em regiões temperadas, os valores de concentração médios dos ácidos orgânicos na chuva geralmente são maiores na época de crescimento vegetal (TALBOT et al., 1988, KEENE; GALLOWAY, 1988; DURANA et al., 1992). Esta variação sazonal pode ser explicada pela emissão primária dos ácidos pela vegetação ou a produção secundária das reações fotoquímicas de terpenos. Uma outra possibilidade poderia ser as mudanças que ocorrem nos parâmetros físicos, como a radiação solar ou a quantidade de chuva (TALBOT et al., 1988). Elevadas concentrações de ácido acético e fórmico durante períodos onde há maior taxa de radiação solar, podem indicar a produção fotoquímica destes ácidos (KHARE et al., 1997). Geralmente acredita-se que altas concentrações observadas na fase de crescimento em países de clima temperado podem ser explicadas pela emissão direta ou da reação secundária do terpeno (KEENE; GALLOWAY, 1988; TALBOT et al., 1988).

Entretanto, as fontes exatas e variações sazonais em países tropicais necessitam de maiores esclarecimentos, uma vez que os parâmetros físico-químicos diferem dos países temperados e as fases de crescimento vegetal não são distintas e a emissão de isopreno é muito maior do que a de terpenos. Em regiões tropicais, onde práticas de queimadas ainda não são verificadas, como a região central Amazônica, a variação da concentração de ácidos

orgânicos está diretamente relacionada com as taxas de emissões biogênicas e parâmetros meteorológicos. De acordo com Andreae et al. (1990), a presença dos ácidos orgânicos na atmosfera da Amazônia, na época seca, foi a maior contribuinte para a acidez da água da chuva e os autores creditaram esta maior concentração às reações secundárias na atmosfera, não descartando que a química da atmosfera na região tropical é muito complexa e é dependente de muitos parâmetros, como reações microbiológicas e reações tanto na vegetação como no solo depois da deposição dos íons presentes na água da chuva, não sendo possível a comparação entre ambientes tropicais e temperados.

2.1.4 Ácidos orgânicos no aerossol

O material orgânico constituinte do aerossol é composto por uma complexa mistura de compostos, abrangendo uma larga escala de estruturas moleculares além de uma rede de reações físico-químicas (GRAHAM et al., 2004).

Estudos sobre ácidos orgânicos, presentes na fração particulada são encontrados na literatura e concentram-se principalmente na região Amazônica e em ambientes urbanos de regiões temperadas (DECESARI et al., 2000; 2006; WANG et al., 2005; MAYOL-BRACERO et al., 2002; GRAHAM et al., 2002; KAWAMURA et al., 2003; HUEGLIN et al., 2005; HUANG et al., 2005). A composição química da fração solúvel de carbono orgânico em água evidencia a ocorrência de espécies oxidadas, principalmente constituída de ácidos dicarboxílicos, ceto-ácidos e alguns compostos carbônicos de baixo peso molecular (WANG et al., 2005; KAWAMURA et al., 2003; MOCHIDA et al., 2003). Os ácidos dicarboxílicos, solúveis em água, são as formas mais abundantes de ácidos orgânicos no aerossol atmosférico, e podem atuar como núcleo de condensação de nuvem e potencialmente afetar o clima em escala local e regional, além dos ciclos hidrológicos e biogeoquímicos (HUANG et al., 2005).

A queima de biomassa é uma fonte primária de ácidos dicarboxílicos e pode ser utilizada para explicar as elevadas concentrações destes ácidos em emissões de queimadas. Por outro lado, reações secundárias na atmosfera, como por exemplo, reações na fase gasosa, geralmente são consideradas as maiores vias de produção dos ácidos dicarboxílicos em diferentes áreas (KAWAMURA et al., 2003).

De acordo com informações sobre a natureza do carbono orgânico nas frações fina e grossa do material particulado deve ser analisada com cuidado porque nem todas as partículas compreendidas no material particulado fino são produzidas pela queima de biomassa, e compostos de origem biogênica, comuns na fração grossa podem ser

constituintes da fração fina (GRAHAM et al., 2002). Além disto, o material particulado grosso pode ser composto de materiais derivados da vegetação, esporos de fungos e material particulado do solo entre outros compostos. É importante ressaltar que na época chuvosa, quando as concentrações de material particulado fino são menores, devido à eficiência da chuva em remover o particulado grosso, compostos voláteis originados tanto da queima de biomassa quanto de emissão biogênica estão presentes como material condensado conjuntamente com partículas grossas (FACCHINI et al., 1999).

2.2 Áreas de estudo

As amostras foram coletadas no Estado de São Paulo em dois parques estaduais. O Parque Estadual de Intervales (PEI), onde se encontra um dos maiores remanescentes de vegetação nativa de Mata Atlântica (Floresta Ombrófila Densa), e no Parque Estadual de Morro do Diabo (PEMD) onde se encontram remanescentes da vegetação nativa Floresta Estacional Semidecidual.

O PEMD situa-se em uma região onde as alterações no uso do solo são mais significativas em relação ao PEI. Por exemplo, ao redor do PEMD predominam pastagens, cana-de-açúcar, soja e alguns centros urbanos.

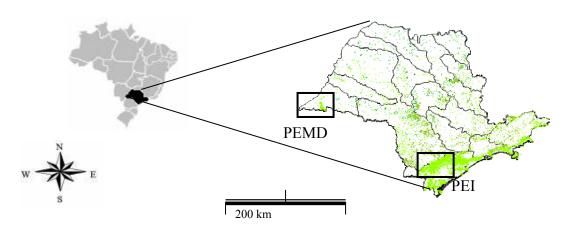


Figura 2 - Mapa do Estado de São Paulo, as áreas verdes são compostas de florestas, com os destaques indicando os locais de coleta das amostras de água de chuva e aerossol. Fonte: Biota/FAPESP

O gradiente de precipitação pode ser um fator determinante nas diferenças encontradas na composição atmosférica entre estes locais de amostragem. Com o objetivo de estudar a variação sazonal, as amostras foram classificadas em dois grupos, o grupo de amostras do período seco (abril à setembro), e o grupo de amostras do período chuvoso

(outubro à março) quando se concentra em média 68% da precipitação em PEI e 72% em PEMD. O período seco em PEMD é caracterizado por baixas temperaturas (em média 18°C, baixo volume de precipitação, com média mensal histórica de 65mm, além da diminuição do número de ventos, em PEI, o período seco é menos evidente, com variações médias de 6°C de temperatura entre a época seca e chuvosa, além disso a precipitação também sofre menores variações no decorrer do ano, na época seca a média mensal histórica de precipitação é 98mm (Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo - DAEE, 2005). Também na época seca é quando se concentram as ocorrências de focos de incêndio no Estado de São Paulo, por exemplo entre julho de 2002 e junho de 2003, foram verificados 1891 focos de incêndio, via imagem de satélite NOAA-12, obtidas do Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos - CPTEC (2005), sendo que desses focos, 1375 foram verificados somente na época seca.

Tabela 1 - Caracterização geral das áreas de estudo PEI e PEMD

	PEI	PEMD
área protegida (hectares)	49.888	37.000
precipitação média anual histórica	1.854 mm	1.131 mm
precipitação média época seca	658 mm	330 mm
precipitação média época chuvosa	1.196 mm	801 mm
altitude (m)	60-1095	320
tipo de vegetação	Floresta Ombrófila Densa	Floresta Estacional Semidecídua
tipo de solo	cambissolos	latossolo vermelho escuro
temperatura média	anual (17-19°C)	distrófico e podzólicos seco e frio no inverno (15-22°C)
		quente e úmido no verão
		(25-40°C)

2.2.1 Parque Estadual do Morro do Diabo-PEMD

O PEMD é composto de uma única gleba cuja área é de 37.000 hectares, encontra-se no Pontal do Paranapanema, que se localiza no sudoeste do Estado de São Paulo. É uma das últimas florestas nativas remanescentes do Estado de São Paulo e a mais ocidental destas. Situa-se na parte oeste do município de Teodoro Sampaio (22°31' de latitude e 52°10' de

longitude), distando aproximadamente 800 km da capital do Estado. A vegetação dominante é a Floresta Estacional Semidecídual (domínio Mata Atlântica) (ROSS, 2003). O relevo é suave ondulado, com altura média de 320m, os solos são predominantemente latossolos, altamente susceptíveis à erosão por serem arenosos (OLIVEIRA et al., 1999). Limita-se ao sul pelo rio Paranapanema, ao leste pelo ribeirão do Estreito e o restante por propriedades particulares.

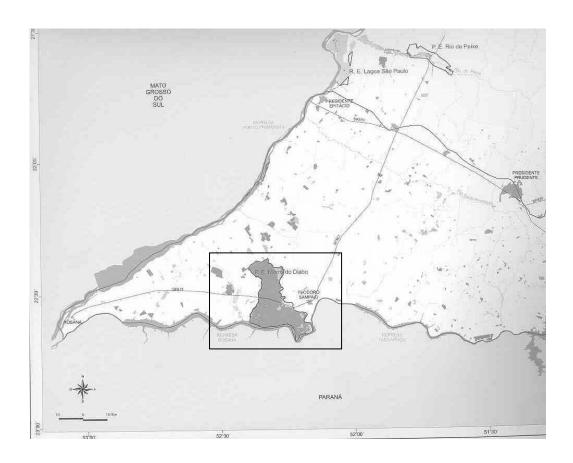


Figura 3 - Mapa da Bacia do Paranapanema, com indicação de PEMD (22º31' S e 52º10' W) – Fonte: São Paulo (2005)

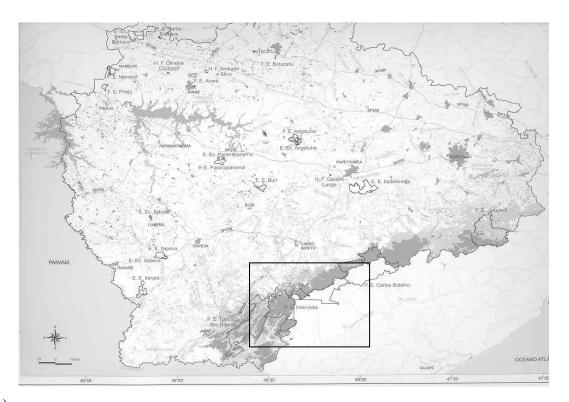
A região apresenta clima quente com inverno seco, temperatura média anual de 23°C e umidade relativa média variando de 70% a 76%. O índice pluviométrico tem como média anual histórica de 14 anos, 1.131 mm, sendo que a estação seca ocorre entre os meses de abril e setembro (330 mm). A predominância do vento é direção leste, seguido por norte, nordeste, com velocidade média de 1,9 m.s⁻¹. O clima é predominantemente continental e, segundo nomenclatura Köppen, o clima na região de PEI é tropical úmido - Aw, com influência de Cwa - mesotérmico de inverno seco, que abrange as regiões mais ao norte de PEMD (DAEE, 2005). Apesar de suas características de solo, flora e fauna representarem os

ecossistemas originais, a região está sofrendo alterações antrópicas importantes. De acordo com Silva (2004), que realizou um estudo de uso de solo nas áreas do entorno do PEMD e de PEI através de imagens de satélite, o uso do solo numa faixa de 3.000 m em PEMD, teve como predominância a ocorrência de pastagens (43%), sendo o restante ocupado por canade-açúcar (11%), solo exposto (6%) e cursos d'água (15%), além da área ocupada com vegetação nativa remanescente.

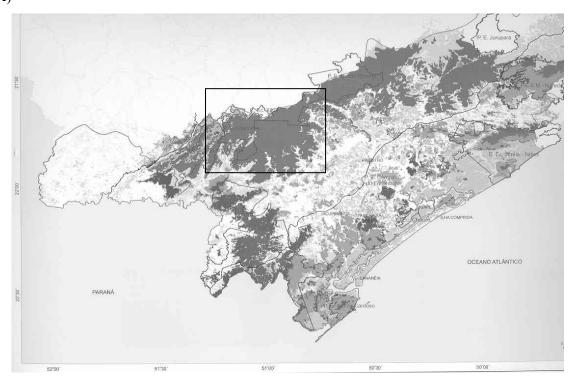
2.2.2 Parque Estadual de Intervales – PEI

O PEI abrange áreas desde o alto da Serra de Paranapiacaba, ao sul do Estado de São Paulo, até as baixadas do Vale do rio Ribeira de Iguape. Formado por uma única gleba, a qual possui a área de 48.000 hectares (áreas que fazem parte da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica), está localizado a 24°16' de latitude e 48°25' de longitude. O PEI está a 270 km da capital do Estado (cidade de São Paulo), e a 120 km do mar. A altitude do Parque varia de 60 a 1.095 metros e a vegetação é formada predominantemente por Floresta Ombrófila Densa (Mata Atlântica) e ocorre uma predominância de cambissolos (OLIVEIRA et al., 1999).

O paredão serrano representado pelas serras do Mar e do Paranapiacaba funciona como uma barreira ao avanço das massas de ar provenientes do oceano e do sul do continente, as quais empurram as nuvens para o alto das serras, onde a temperatura é mais baixa. As nuvens se condensam ocasionando chuvas e muita neblina. A região possui alta precipitação com valores de aproximadamente 2.000 mm no ano, sendo que a precipitação média anual histórica de 10 anos é 1.854 mm e consequentemente a umidade relativa do ar é extremamente alta, de 75% a 100%. O clima predominante é o subtropical de altitude sem estação seca definida (Cfb, segundo nomenclatura Köppen), mas para termos de comparação com PEMD, também foi separado em época seca o intervalo entre os meses abril e setembro. A temperatura média anual para a área da sede do Parque varia entre 17°C e 19°C (DAEE, 2006). De uma forma geral, a direção predominante e a intensidade dos ventos, estão relacionadas, de um lado, às correntes marítimas e, de outro, à circulação atmosférica, a qual, como referido anteriormente, é determinada principalmente pela ação da Frente Polar Atlântica e pelo Anticiclone do Atlântico Sul, que resulta em uma direção predominante do vento de origem sudeste e secundariamente a direção leste, sendo que as velocidades médias anuais atingem 2,6 m.s⁻¹ (ROSS, 2003).



(A)



(B)

Figura 4 - Mapas da Bacia de Ribeira do Iguape, com indicação de PEI (24°16' S e 48°25' W). Fonte: São Paulo (2005)

PEI representa uma das áreas mais significativas dos remanescentes florestais do Estado de São Paulo e a vegetação natural remanescente, que segundo Silva (2004), é a

classe de cobertura do solo de maior interesse para a conservação da biodiversidade, mostrou ampla ocorrência no PEI (96%). De fato esta é a região mais preservada do Estado de São Paulo, quer pelo seu ótimo estado de conservação, quer por apresentar em suas proximidades outras unidades de conservação, como na sua porção nordeste, onde encontramos o Parque Estadual de Carlos Botelho e a na sua porção oeste o Parque Estadual Turístico do Alto da Ribeira - PETAR. O PEI talvez constitua uma das unidades de conservação com menor influência antrópica direta e menor risco de incêndios, sendo assim, foi possível estudar nesse local a influência das emissões biogênicas na composição da atmosfera.

2.3 Material e método

2.3.1 Coleta das amostras de água de chuva

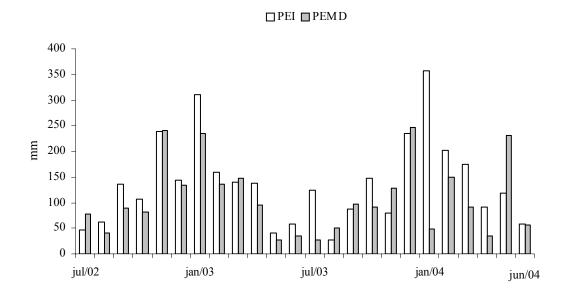
O período de coleta de água de chuva se iniciou em julho de 2002 e se estendeu até julho de 2004, permitindo uma melhor integralização de dados e estudo de tendência, uma vez que separação em dois ciclos hidrológicos (campanha de 2002-2003 e campanha de 2003-2004) permite a análise de série temporal e a avaliação das intensidades das mudanças atmosféricas, além de distinguir entre as possíveis causas naturais ou antrópicas (MOLDAN; CERNY, 1994).

A média histórica de precipitação e a distribuição da precipitação do período amostrado nas duas áreas podem ser observadas na Figura 5, onde também se pode notar que, no período mais seco, em PEMD, a precipitação é mais baixa, principalmente nos meses de julho, agosto e setembro.

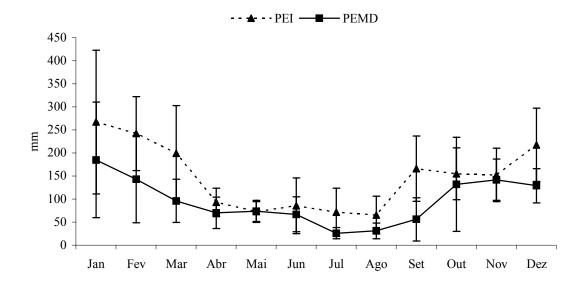
Os recipientes utilizados para a coleta das amostras foram lavados com água ultrapura Milli-Q por mais de sete vezes seguidas, sendo então realizadas medidas de condutividade, de forma a garantir a ausência de íons. Caso o valor de condutividade fosse maior que $0.5~\mu S.cm^{-1}$, um indicativo da presença de resíduos de solução de lavagem, todo o lote de frascos seria enxaguado mais cinco vezes com água ultrapura.

As amostras foram coletadas em um reservatório de teflon de 40 cm de diâmetro, e as alíquotas transferidas para frascos de polietileno (500 ml) contendo 20 mg do preservante timol, que atua como biocida com a finalidade de conservação da amostra, facilitando a detecção de ácidos orgânicos (GILLET; AYERS, 1991). Estas amostras foram utilizadas para determinação de cátions, ânions inorgânicos e orgânicos, carbono inorgânico dissolvido (CID), pH e condutividade. Para determinação de carbono orgânico dissolvido (COD), alíquotas de água de chuva foram tranferidas para frascos de borosilicato (20 ml) contendo

20 μl de HgCl. Após a coleta, estes frascos foram mantidos à temperatura de 4°C, e transportados ao laboratório de Ecologia Isotópica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), para as determinações analíticas.



(A)



(B)

Figura 5 - Distribuição da precipitação de água de chuva (mm) em PEI e PEMD – (A). Precipitação média histórica (mm) em PEI e PEMD – (B). Amostragem entre julho de 2002 e julho de 2004. Fonte: DAEE (2005)

Durante o período de amostragem (ao longo de julho de 2002 até junho de 2004), 100% dos eventos de chuva foram amostrados, integrandos a cada 24 horas.

2.3.2 Coleta das amostras de aerossol

Com o objetivo de se investigar as emissões de compostos, principalmente os originados das queimas de biomassa e de origem biogênica, foram utilizados coletores de aerossóis do tipo Stacked Filter Units (Lara et al., 2005), com amostradores de material particulado fino (dp <2,5 μm) e grosso (2,5 <dp <10 μm). Estes amostradores de particulado fino e grosso apresentam uma entrada de ar com diâmetro de corte nominal de 10 μm, evitando que partículas muito grandes fossem amostradas e permitindo desta maneira, coletar apenas o material inalável (PM₁₀). Nestes coletores os filtros *Nuclepore* com 47 mm de diâmetro de poro são colocados em série, permitindo assim, a separação do particulado em duas faixas distintas de tamanho. O filtro grosso, contendo poros de 8 μm de diâmetro é capaz de reter, por impactação inercial, partículas com diâmetro aerodinâmico maior que 2,5 μm. Estas partículas, no corpo humano, se alojam nas vias respiratórias superiores e são freqüentemente depositadas próximas às fontes emissoras (LARA, 2000). Neste estudo serão denominadas de fração grossa (FG) as partículas de aerossol coletadas neste filtro.

O segundo filtro, chamado fino, contém poros de 0,4 µm de diâmetro e coleta partículas cujo diâmetro aerodinâmico seja inferior a 2,5 µm, ou seja, PM_{2,5}. Neste estudo serão denominadas de fração fina (FF) as partículas de aerossol coletadas neste filtro. Estas partículas têm maior influência na composição da atmosfera, podendo interferir na formação de nuvens, na visibilidade, acidez da precipitação e no corpo humano são mais prejudiciais que as partículas grossas uma vez que se alojam nas vias respiratórias inferiores (SALDIVA, 1995).

Através destes filtros foram determinadas as concentrações de massa total e as composições químicas da fração solúvel em água, tanto para as frações do particulado fino e grosso.

O aerossol foi coletado de forma integral durante aproximadamente um ano (julho de 2002 - maio de 2003) nos dois pontos de estudo. A amostragem de aerossol foi realizada a uma altura de 4,0 metros do nível do solo, utilizando-se uma unidade autônoma de bombeamento, com fluxo médio de 25 L.min⁻¹ e um horímetro foi utilizado para fornecer o tempo integrado de amostragem. A média de duração de coleta para cada filtro foi cerca de

48 horas, então cada filtro foi conservado em placas tipo "Petri" estéreis, fechadas e posteriormente transportadas ao Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP.

2.3.3 Métodos analíticos

2.3.3.1 Análise química da água de chuva

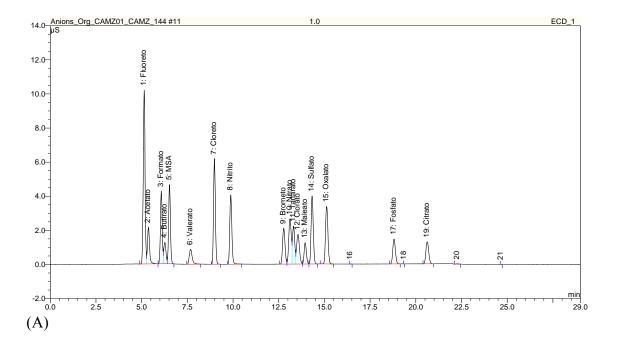
As análises químicas da água de chuva foram feitas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP. Foram realizadas medidas de condutividade elétrica (medidor Amber Science, modelo 2052) e medidas de pH de cada amostra utilizando-se um equipamento modelo ORION, 520A Plus, com eletrodo de vidro, usando solução específica para medidas de pH de baixa força iônica, como é o caso da água de chuva. A calibração foi feita com os padrões de pH 4,0 e 7,0.

2.3.3.1.1 Cromatografia iônica

Para a análise de ânions e cátions foi utilizada a técnica de cromatografia iônica líquida, capaz de separar e medir a concentração de íons em solução.

Os íons foram determinados em um cromatógrafo líquido modelo Dionex DX600 utilizando um auto-amostrador AS40, bomba de gradiente Dionex GP40 e detector eletroquímico ED50 e gerador de eluentes EG40. Para as análises de ânions utilizou-se um gradiente de eluentes, com uma variação da concentração ao longo do tempo de análise, para a determinação de ânions com diferentes valências, principalmente para aumentar a sensibilidade para os ânions orgânicos. Para a análise de cátions utilizou-se o método isocrático, onde não há variação da concentração do eluente – fase móvel – durante a análise.

Para a curva de calibração foram utilizados padrões com concentrações variando de 0,05 ppm a 5,0 ppm, compreendendo a faixa de variação das amostras a serem analisadas. Também foram analisadas amostras da água utilizadas para a preparação dos padrões e repetições das amostras foram feitas a cada lote de vinte amostras analisadas.



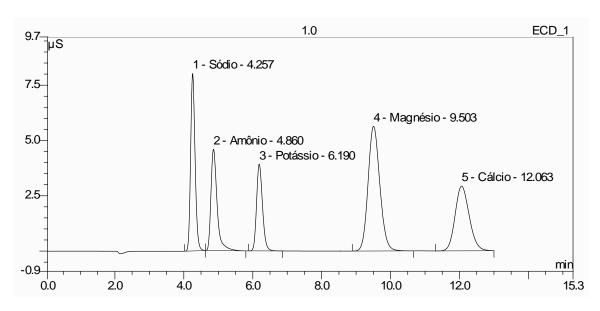


Figura 6 - Cromatogramas de ânions (A) e cátions (B) obtidos por cromatografía iônica para amostras de água de chuva (padrão 1,0 ppm)

(B)

As colunas utilizadas foram Dionex IonPac AS11 e CS12 com pré-colunas AG11 e CG12. Os eluentes foram hidróxido de sódio para ânions e ácido sulfúrico para cátions. Os limites de detecção foram 0,05 μM para ânions e cátions. Para o preparo de padrões, soluções estoques de 1000 ppm de cada íon a ser analisado, como: cloreto (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻), sulfato (SO₄²⁻), sódio (Na⁺), amônio (NH₄⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), formato (CHO₂⁻), acetato (CH₃COO⁻), metanosulfonato – MAS (CH₃SO₃⁻), piruvato

 $(C_3H_3O_3^-)$, oxalato $(C_2O_4^{2^-})$, maleato $(C_4H_3O_4^-)$, valerato $(C_5H_{10}O_2^-)$, citrato $(C_6H_8O_7^{3^-})$, butirato $(C_4H_8O_2^-)$ e tartarato $(C_4H_6O_6^-)$, foram preparadas com sais ultrapuros (Ultra-Sigma). Para melhor compreensão, no texto, as espécies orgânicas analisadas foram descritas por extenso e as inorgânicas, de amplo conhecimento, pelo símbolo químico.

Na Figura 6 podem ser observados os cromatogramas de ânions e cátions, respectivamente, obtidos para água de chuva. Para o cálculo das concentrações foi utilizado o software "Peaknet 6.0" da própria Dionex.

Foi utilizado o critério de balanço iônico (BI) para o controle da qualidade analítica (LARA, 2000). O BI consiste na seguinte relação apresentada pela eq. (1):

$$BI(\%) = 100* \frac{\sum c\acute{a}tions - \sum \hat{a}nions}{\sum c\acute{a}tions + \sum \hat{a}nions}$$
(1)

O BI é calculado para cada amostra analisada e é relacionado à concentração total de cátions e ânions na amostra. Para a exclusão de mostras o critério utilizado foi o indicado pelo National Atmospheric Deposition Program – NADP (1984), o qual sugere que as amostras devem ser re-analisadas se uma das seguintes condições apresentadas na Tabela 2 não for satisfeita.

Tabela 2 - Critério para re-análise das amostras de água de chuva, baseado em BI

\hat{a} nions + c átions (μ eq. L^{-1})	BI %
<50	>60
>50 < 100	>30
>100	>15

A concentração hidrogeniônica livre (H^+), considerada nos cálculos de somatória de cátions foi obtida através da conversão do valor do pH de cada amostra. Na somatória de ânions, para as espécies orgânicas consideradas, assumiu-se, tanto as frações dissociadas e ionizadas dos ácidos acético ($K_a = 1,76 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), fórmico ($K_a = 1,77 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e oxálico ($K_a = 5,42 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) como concentração total (MOCHONAS; GLAVAS, 2002), assim como para os outros ânions orgânicos e no decorrer do texto a nomenclatura utilizada será de ácido com a denominação específica.

No caso das amostras de chuva coletadas no PEI que pertence à bacia do rio Ribeira do Iguape, distante cerca de 120 km do litoral, foi necessário aplicar correções para aportes atmosféricos de origem marinha que devem ser descontados daqueles de origem continental, pois o oceano é a maior fonte de aerossóis e gases para a atmosfera de regiões próximas ao litoral, influenciando a composição de amostras coletadas nessas regiões (KEENE et al., 1986).

Utilizando a metodologia de KEENE et al. (1986), o sódio (Na⁺) foi usado como íon referência da composição marinha (assumindo que a água do mar é a única fonte de Na⁺) para estimar a fração dos outros sais marinhos. Assim, a partir das razões molares desse íon com Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, e SO₄²⁻ nas águas do oceano (Cl⁻/Na⁺=1,161; K⁺/Na⁺= 0,018; Ca²⁺/Na⁺=0,044; Mg²⁺/Na⁺=0,227 e SO₄²⁻/Na⁺=0,121) calcula-se a contribuição marinha em μeq.L⁻¹ (Figura 8) para a concentração desses íons nas amostras de precipitação através das eq. (2) e (3). A fração marinha foi denominada FM e a fração continental de terrestre - TE.

$$[y]_{FMi} = ([y]/[Na^{+}])_{oceano} \times [Na^{+}]_{amostrai}$$
(2)

$$[y]_{TE i} = [y]_{amostra i} - [y]_{FM i}$$

$$(3)$$

Onde:

 $[\text{Na}^+]_{\text{amostra }i} = \text{concentração de sódio na amostra }i \text{ de precipitação }(\mu\text{eq.L}^{\text{-1}})$

 $[y]_{FM i}$ = contribuição marinha para a concentração íon y ($\mu eq.L^{-1}$)

 $[y]/[Na^+]_{oceano}$ = razão íon y e sódio na água do oceano (KENNE et al., 1986)

 $[y]_{TE}$ = contribuição continental para a concentração do íon y (µeq.L⁻¹)

 $[y]_{amostra}$ = concentração do íon na amostra de precipitação em $\mu eq.L^{-1}$

2.3.3.1.2 Análise de COD e CID

A partir de um padrão de bi-fitalato de potássio, obteve-se um padrão primário de concentração de 100 mg.L⁻¹ de CO₂, do qual foram retiradas alíquotas de 25, 50, 100 ml. Foi também preparado um branco com água ultrapura Milli-Q utilizada nas diluições anteriores, obteve-se desta forma a curva desejada de 0, 25, 50, 100 mg.L⁻¹ de CO₂. Para elaboração da

curva analítica de CID o procedimento foi o mesmo, utilizando um padrão de carbonato de sódio (Na₂CO₃) para a obtenção do padrão primário.

Os padrões empregados na análise de COD variaram de 0,0 a 5,0 ppm e de CID variaram de 0,0 a 4,4 ppm, de acordo com a variação da concentração das amostras.

O carbono inorgânico dissolvido (CID) e o carbono orgânico dissolvido (COD) foram determinados em um aparelho TOC-5000A da Shimadzu no próprio Laboratório de Ecologia Isotópica, CENA. No analisador de carbono TOC-5000A o carbono é quantificado na forma de CO₂ em um analisador de gases não dispersivo, empregando um detector infravermelho.

2.3.3.2 Análises de aerossol

O material particulado, ou aerossol, que no decorrer do texto foram utilizados para designar o mesmo componente atmosférico, coletado em PEI e PEMD, tanto nas frações fina (FF), quanto grossa (FG), foi utilizado para determinações de concentração de massa, por gravimetria. Para determinação de "black carbon" (BC), ou fuligem, em FF, e para a análise de concentração iônica do material presente nos filtros, solúvel em água por cromatografia iônica.

2.3.3.2.1 Gravimetria

A gravimetria é a técnica utilizada para quantificar a massa do material particulado coletado nos filtros, ou seja, a massa do filtro é medida antes e depois da amostragem e a diferença entre elas é a massa do material particulado depositado nos filtros. Todos os procedimentos de gravimetria forma realizados em ambiente controlado com temperatura 20°C e umidade relativa de 50%. Para a determinação da massa dos filtros foi utilizada uma balança analítica Metler (precisão 1µg), de alta precisão, no Instituto de Física da USP. Antes dos procedimentos de pesagem os filtros forma submetidos a uma fonte radioativa de ²¹⁰Po durante 24 horas para impedir que atividades eletrostáticas alterem os resultados de gravimetria. Foram utilizados filtros "brancos", a fim de se determinar um acréscimo de massa relativo à umidade. Os filtros "brancos" foram enviados ao campo e passaram pelos mesmos processos de amostragem que os outros filtros. Após a coleta, foi determinado um valor médio de branco, que foi subtraído da massa do filtro amostrado. A partir da massa total de aerossol depositada nos filtros fino e grosso e do volume de ar amostrado é possível obter a concentração da massa do material particulado.

2.3.3.2.2 Análise de "black carbon" - BC

Na fração fina do particulado mediu-se o "black carbon" (BC) ou fuligem, que é definido como um composto carbonáceo, produto de combustão incompleta. Para se determinar as concentrações de BC foi utilizada a técnica de absorção óptica, ou refletância. Esta técnica compreende em submeter o filtro a um feixe de luz na região do visível, parte da intensidade deste feixe é refletida e quantificada por um foto sensor, já que estes compostos carbônicos apresentam elevada seção de choque de absorção de luz (Lara, 2000). A concentração de BC é proporcional à intensidade de luz refletida, sendo determinada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, utilizando-se um equipamento denominado Smoke Stain Reflectometer, Diffusion Sistem (43D).

A concentração de BC (µg.m⁻³) é dada pela eq. (4):

$$BC = [(30,90\pm0,15)-(15,454\pm0,007)*Log(ref)]*\frac{A}{V}$$
 (4)

Onde:

ref = refletância medida

 $A = \text{área do filtro } (14.4 \text{ cm}^2)$

V = volume amostrado (m³)

2.3.3.2.3 Análise química da fração do aerossol solúvel em água

As composições químicas do conteúdo solúvel em água dos filtros fino (FF) e grosso (FG) das amostras de aerossol coletadas nos dois locais de estudo, foram determinadas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP. Para a extração da fração solúvel de cada filtro de aerossol, foi aplicada a metodologia descrita por Galy-Lacaux; Modi, (1998).

Os filtros foram imersos em 20 ml de água Milli-Q ($18 \text{ m}\Omega.\text{cm}^{-1}$), em tubos de prolipropileno de 50 ml, tipo "Falcon", estéreis e acondicionados em banho durante 30 minutos (repetida duas vezes) por excitação ultrassônica. Foram então armazenados no escuro e sob temperatura de 4°C. Estas amostras foram analisadas por cromatografia iônica utilizando o mesmo procedimento analítico mencionado para as amostras de água de chuva.

2.3.4 Análises Estatísticas

Após a avaliação de normalidade e de exclusão de amostras por erros analíticos através do cálculo de balanço iônico, foi aplicada uma análise de validação do banco de

dados utilizando-se uma análise de regressão linear múltipla, tanto para amostras de água de chuva e de aerossol. Para isso foram excluídos "outliers" (OL), que são resultados que não se assemelham ao comportamento geral da base de dados e que são resultantes de eventos esporádicos, gerados durante o processo de amostragem, manipulação ou de procedimentos analíticos. No caso das amostras de água de chuva, os OL representaram menos que 3% do total de amostras e menos que 1% para aerossóis. A estimativa de valores ausentes também foi aplicada, sendo que estes valores são inerentes aos processos de amostragem ou de medidas, sendo, geralmente, valores abaixo do limite de detecção. Segundo Gerab (1996) é possível estimar até no máximo 25% dos valores ausentes de uma variável, sem que acarrete em interferências significativas na análise fatorial, neste trabalho foram estimados 10% dos valores faltantes totais.

Uma forma de apresentação das concentrações de água de chuva é a média ponderada pelo volume (MPV), cuja importância é limitar a influência da diluição da concentração iônica em eventos de chuva muito intensos, assim como as concentrações elevadas em eventos de chuvas pouco intensos. O cálculo de MPV para diferentes espécies de concentração (*Ci*) e volume de chuva (*vi*) para todos os eventos medidos é apresentado na eq. (5):

$$MPV = \frac{\sum_{i}^{n} C_{i} v_{i}}{\sum_{i}^{n} v_{i}}$$
 (5)

A deposição anual (D) foi calculada utilizando-se a MPV e a precipitação total do período, através da eq. (6):

$$D = (MPV) * (\sum_{i=1}^{n} vi)$$
(6)

Para as amostras de aerossol, após a obtenção da composição química da fração solúvel em água, foi aplicado o cálculo para a transformação do valor da concentração

iônica *Ci* para cada amostra, com relação ao volume de ar *vi* amostrado para cada filtro do aerossol – para obtenção da concentração média M_a das espécies determinadas, através da mesma eq. 5 utilizada para determinar MPV de água de chuva (GALY-LACAUX; MODI, 1998).

Após a obtenção dos valores de concentração em MPV, foram aplicados testes de normalidade, seguido dos testes não-paramétricos Mann-Whitney com o objetivo de verificar diferenças sazonais e temporais das duas áreas analisadas. Para a obtenção de coeficientes de correlação (ρ) testes não-paramétricos (Spearman) foram aplicados. As análises estatísticas foram feitas usando o pacote estatístico STATISTICA versão 6.0 para Windows (StatSoft, Inc. 2004). Diferenças a 5% de probabilidade foram tidas como significantes.

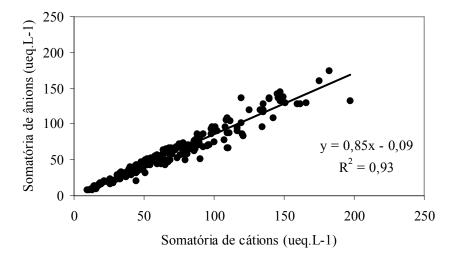
2.4 RESULTADOS

2.4.1 Composição química da água da chuva - campanha 2002-2003

Os resultados da campanha 2002-2003 encontram-se na Tabela 3. Em relação ao volume total de precipitação do período úmido (outubro de 2002 à março de 2003) e período seco (abril de 2003 à setembro de 2003), o volume de chuva coletado no Parque Estadual de Intervales (PEI) no período chuvoso foi cerca de 99% do total e no período seco cerca de 92% do total. No Parque Estadual do Morro do Diabo (PEMD) o volume coletado no período chuvoso foi também cerca de 70% do total precipitado nessa época e aproximadamente 85% do total na época seca.

Do total de 350 amostras coletadas entre 2002 e 2004, somente 7 % tiveram que ser eliminadas devido ao controle feito baseando-se nos valores de BI (Figura 7).

De uma maneira geral, em amostras de água de chuva é comum se encontrar um déficit de íons, ou seja, ocorre uma diferença entre a somatória de cátions e ânions, geralmente, com déficit de ânions orgânicos não medidos (KEENE; GALLOWAY, 1984). Como neste trabalho foram analisados alguns ácidos orgânicos e computados na somatória de ânions, o BI apresentou boa correlação entra cátions e ânions (Figura 7).



(A)

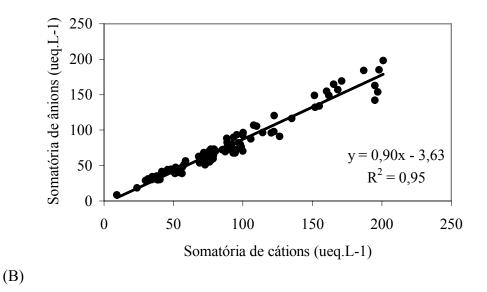


Figura 7 – Relação de ânions x cátions (μeq.L⁻¹) para amostras de água de chuva coletadas nas duas campanhas em PEI (A) e PEMD (B)

Baseando-se na metodologia de Keene et al. (1986), para as concentrações de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, e SO₄²⁻, observou-se que a maioria das fontes é terrestre (TE) (Figura 8). A contribuição marinha (FM) foi somente dominante para o ânion cloreto. Na verdade, houve um déficit de TE de aproximadamente 3,5%, indicando uma possível perda deste ânion do aerossol marinho.

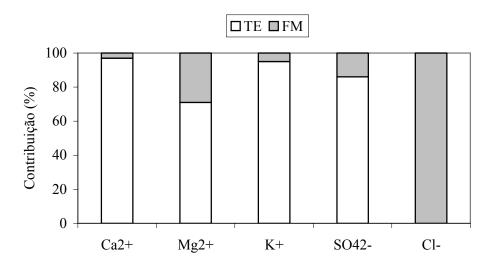
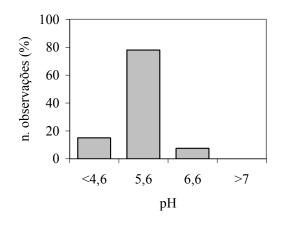


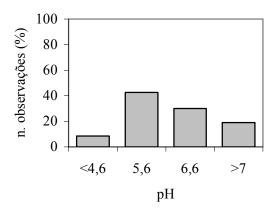
Figura 8 - Contribuição de FM e TE (%) para a concentração de Cl $^-$, Ca $^{2+}$, Mg $^{2+}$, K $^+$, e SO $_4^{2-}$ na água da chuva em PEI. Campanha 2002-2003

As frações de TE de Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ e K⁺ correspondem, respectivamente a 97%, 71%, 86% e 95% do total da concentração destes elementos na água da chuva, tornando evidente o domínio da influência continental sobre estes compostos. A contribuição marinha para estes componentes químicos apresentou o mesmo comportamento quando foram estudadas variações sazonais, não havendo diferença significativa na contribuição ao longo do período de estudo.

Amostras de água de chuva que apresentem valores de pH menor que 5,6 são consideradas ácidas, uma vez que o pH referência (5,6) é resultado da dissolução de CO₂ atmosférico (360 ppmv) em água pura (MOCHONAS; GLAVAS, 2002). As amostras de água da chuva coletadas no PEMD tiveram em sua maioria um caráter ácido e em cerca de 90% dos eventos as amostras tiveram valores de pH menores que 5,6. Por outro lado, em PEI somente metade das amostras coletadas apresentaram valores de pH inferiores a 5,6 (Figura 9). Foram verificadas variações sazonais significativamente diferentes entre os valores de pH medidos tanto em PEI, quanto em PEMD, sendo encontrados valores de caráter mais ácido na época chuvosa em PEI e na época seca em PEMD.



(A)



(B)

Figura 9 - Distribuição dos eventos observados em relação ao pH para (A) PEMD e (B) PEI. Campanha 2002-2003

Na Tabela 3 são apresentadas as concentrações das espécies químicas Ca^{2^+} , Mg^{2^+} , K^+ , $SO_4^{2^-}$ oriundas de fontes terrestres, e entre parênteses as concentrações da FM.

Tabela 3 - Média ponderada em volume (MPV) da concentração iônica em amostras de água da chuva em PEMD e PEI. Os valores estão expressos em μeq.L⁻¹, com exceção de COD, CID, expressos em μmol.L⁻¹. Entre parênteses valores da concentração de FM. Campanha de 2002-2003

		PEI			PEMD	
Época	anual	chuvosa	seca	anual	chuvosa	seca
Precip. (mm)	1515	1075	440	990	626	364
número de amostras	130	94	36	53	32	21
$H^{^{+}}$	7,0 ^a	8,6 ^b	3,3 ^{ab}	11,7 ^a	8,0 b	15,7 ab
рН	5,1	5,0 ^b	5,4 ^b	4,9	5,1 ^b	4,8 ^b
COD	77,6 ^a	80,4	63,9 ^a	90,2 ^a	71,2 ^b	115,8 ^{ab}
CID	53,0 ^a	53,8 ^a	46,2 ^a	29,5 ^a	32,0 ^a	25,7 ^a
NO_3^-	9,7 ^a	8,9	10,8 ^a	15,2 ª	9,9 b	17,7 ab
SO_4^{2-}	8,7 (1,4)	8,8	6,9 ^a	12,1	12,2	12,7 ^a
Cl^{-}	(10,0)	13,5	7,8	7,6	7,4	7,9
Ca^{2+}	22,3 (0,5) ^a	17,6 ^a	25,4 ^a	9,1 ^a	8,0 ^a	10,5 ^a
Mg^{2+}	6,4 (2,6)	4,9 b	9,6 ^b	6,6	4,6 ^b	8,6 ^b
Na^+	(11,6) ^a	8,7 a	12,6 a	6,5 a	4,8 ^a	7,5 ^a
$N\!H_4^{^+}$	4,6 a	4,2 a	5,2 ^a	17,9 a	15,7 a	20,7 ^a
K^{+}	3,6 (0,2)	3,8	3,1	3,6	4,3 ^b	2,6 ^b
acetato	11,5 ^a	10,2 ^a	11,0 a	2,5 a	2,4 ^a	2,7 a
formato	6,6	6,7 ^a	6,2 ^a	6,0	3,9 ab	9,0 ab
oxalato	2,3	2,9 ab	2,0 ^b	1,0	0,6 ab	1,3 ^b
cátions	58,8	47,8	59,2	55,4	40,6	65,6
ânions	50,2	51	44,7	44,4	36,4	51,3
DEF ânions	8,6	-3,2	14,5	11	4,1	14,3

^a = estatisticamente diferentes (p<0,05) para variabilidade espacial

 $^{^{\}rm b}$ = estatisticamente diferentes (p<0,05) para variabilidade sazonal

Na tabela 3 podem ser observadas as diferença entre a soma de cátions e ânions em PEI foi 8,6 μeq.L⁻¹ e em PEMD foi 11 μeq.L⁻¹ em PEMD, sendo a soma de cátions sempre maior que a de ânions (déficit de ânions). O déficit de ânions é muito frequente em amostras de água de chuva e já foi observado em vários tipos de ambientes, tanto aqueles mais ou menos impactados pelas atividades antrópicas (LARA et al., 2001; GALLOWAY; KEENE; LIKENS, 1996; GALY-LACAUX; MODI, 1998). Como foram analisados os ácidos acético, fórmico e oxálico e somados aos ânions, esse déficit foi menor quando comparado com outros estudos, mas a persistência de sua existência pode ser justificada pela ausência de ânions não medidos, como ácido carbônico, outros ácidos orgânicos e nitrito.

As concentrações de ânions e cátions expressas em MPV nas amostras coletadas no PEI, decresceram na seguinte ordem: $Ca^{2+} > Na^+ > acetato > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Mg^{2+} > H^+$ > formato $> NH_4^+ > K^+ > oxalato$. No PEMD esta ordem foi distinta, sendo: $NH_4^+ > NO_3^- > SO_4^{2-} > H^+ > Ca^{2+} > Cl^- > Mg^{2+} > Na^+ > formato > K^+ > acetato > oxalato$.

A concentração de íons H^+ nas amostras coletadas no PEI (média 7,0 μ eq. L^{-1}) foi significativamente inferior (p<0,05) que a concentração média encontrada no PEMD (média 11,7 μ eq. L^{-1}). Isto evidencia que eventos de chuva ácida estão ocorrendo em ambos os parques, mas no PEMD as chuvas apresentam um caráter mais ácido que no PEI.

As concentrações dos ácidos orgânicos tartárico, maleico, valérico, cítrico, pirúvico, butírico e MAS foram também determinadas e os resultados das concentrações foram inferiores a 1μeq.L⁻¹ (Figura 10). Em nosso caso, o limite de detecção por cromatografia iônica para todos os compostos é de 0,05 μeq.L⁻¹. Portanto, esses ácidos orgânicos de menores concentrações não foram avaliados na composição orgânica, pois essas baixas concentrações, muito próximas do limite de detecção, poderia gerar incertezas quanto ao resultado.

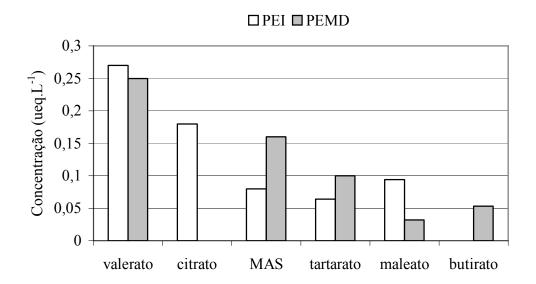


Figura 10 - Concentrações dos ácidos orgânicos tartárico, maleico, valérico, cítrico, pirúvico, butírico e MAS, medidos neste trabalho, inferiores a 1μeq.L⁻¹. Campanha 2002-2003

As concentrações dos ácidos orgânicos acético e fórmico estiveram acima do limite de detecção em mais de 95% das amostras coletadas no PEI e em mais de 80% das amostras coletadas no PEMD. O ácido oxálico foi detectado em mais de 62% das amostras coletadas no PEI e em 59% das amostras coletadas no PEMD.

Os ácidos orgânicos dominantes na água da chuva foram os ácidos fórmico e acético com predominância de ácido fórmico no PEMD e do ácido acético do PEI em ambas as estações. No PEI, o ácido acético teve a maior concentração média dentre os ácidos orgânicos (11,5 μeq.L⁻¹), superior cerca de duas vezes a concentração do ácido fórmico (6,6 μeq.L⁻¹), sendo inclusive maior que as concentrações médias de NO₃⁻, SO₄²⁻ que foram iguais a 9,7 e 10,1 μeq.L⁻¹, respectivamente. Um resultado importante verificado foi que a somatória da concentração dos ácidos orgânicos em PEI (20,4 μeq.L⁻¹) é duas vezes maior que a somatória da concentração dos ácidos orgânicos (9,5 μeq.L⁻¹) em PEMD.

Em PEMD a concentração do ácido fórmico determinada é em média 3 vezes superior que a concentração do ácido acético, em ambas as épocas do ano. Também é possível notar uma diferença significativa entre as concentrações do ácido fórmico entre as épocas seca e chuvosa, sendo que a concentração passou de 3,9 μeq.L⁻¹ na época chuvosa para 9,0 μeq.L⁻¹ na época seca. Neste mesmo local, a concentração de ácido acético não apresentou variação significativa entre as épocas do ano.

Por outro lado, em PEI, as concentrações dos ácidos orgânicos acético e fórmico não apresentaram variação significativa entre as épocas do ano, somente o ácido oxálico apresentou diferença significativa, com maior concentração (2,9 μeq.L⁻¹) na época chuvosa que na época seca (2,0 μeq.L⁻¹).

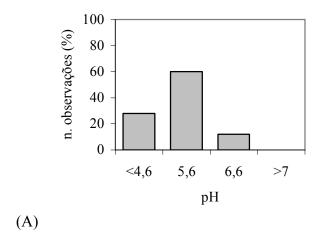
Diferenças significativas entre as concentrações médias anuais de H⁺, COD, CID, NH₄⁺, NO₃⁻ Ca²⁺ e Na⁺ foram verificadas entre PEI e PEMD. Quando se observam as diferenças entre os dois locais, na época seca, essas mesmas espécies químicas apresentam diferenças significativas e à elas se acrescenta o SO₄²⁻.

Os constituintes inorgânicos como os íons NO₃-, SO₄²-, NH₄⁺ e Cl⁻, apresentaram concentrações similares aos compostos orgânicos no PEI e neste mesmo local o íon que apresentou maior concentração foi o Ca²⁺ (22,3 µeq.L⁻¹). Em PEMD, esses constituintes apresentaram maiores concentrações que as verificadas em PEI.

2.4.2 Composição química da água da chuva - campanha 2003-3004

Durante o período de julho de 2003 a junho de 2004 foram coletadas 102 amostras de água de chuva no PEI e 43 amostras no PEMD. No PEMD essas amostras contabilizaram 70% da precipitação total na época seca e 77% na época chuvosa. No PEI as amostras coletadas representaram 94% da precipitação total na época seca e 76% na época chuvosa.

Nesta segunda campanha de amostragem, cerca de 80% das amostras coletadas no PEMD foram ácidas, com valores de pH menores que 5,6. Por outro lado, somente metade das amostras coletadas em PEI apresentou um caráter ácido (Figura 11). Estudando a variação sazonal do pH nas amostras de água de chuva nesta segunda campanha de amostragem, foi verificada diferença significativa somente em PEI, onde o pH apresentou um caráter mais ácido na época chuvosa.



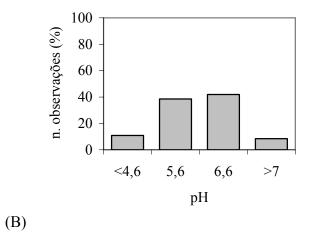


Figura 11 - Distribuição dos eventos observados em relação ao valor do pH para (A) PEMD e (B) PEI. Campanha 2003-2004

Da mesma forma que na primeira campanha de amostragem, nas amostras coletadas no PEI foi aplicada a correção para aporte marinho (Figura 12). No geral, os resultados foram muito semelhantes aos resultados encontrados na primeira campanha; ou seja, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e SO₄²⁻ resultaram de origem predominantemente terrestre. Mesmo a contribuição marinha para a concentração de Mg²⁺ diminuiu da primeira campanha (40%) para a segunda (10%). Isto também foi visto para SO₄²⁻, cuja contribuição marinha diminuiu de 12% para 8% nesta segunda campanha. No caso de Cl⁻, a principal origem permanece marinha, mas nesta segunda campanha a contribuição da FM foi 60% para a concentração total medida. Os resultados entre parênteses na Tabela 4 são as concentrações das frações FM. Não foram observadas diferenças sazonais significativas na contribuição FM nesta segunda campanha.

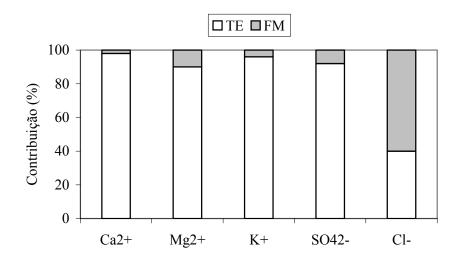


Figura 12 - Contribuição de FM e TE (%) para a concentração de Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, e SO₄²⁻ na água da chuva em PEI. Campanha 2003-2004

Os resultados da concentração iônica das amostras de água de chuva coletadas no PEI e no PEMD para a segunda campanha de coleta encontram-se na Tabela 4. As concentrações foram obtidas em função do volume do evento analisado e do período total considerado (MPV) e referem-se aos dados de período chuvoso, para os dois pontos de amostragem, (outubro de 2003 à março de 2004) e seco (abril à junho de 2004).

O déficit de ânions observado nesta segunda campanha foi maior nas amostras coletadas no PEMD (19,6 µeq.L⁻¹), quando comparadas com as amostras coletadas no PEI (12,8µeq.L⁻¹). Isto implica que compostos acidificantes, como ácido carbônico e outros ácidos orgânicos menores, que não foram analisados ou computados na somatória de ânions, além de nitrito, estariam contribuindo de forma mais significativa para acidez da água de chuva em PEMD.

Assim como na primeira campanha, também foram determinadas nas amostras de água de chuva as concentrações de ácidos valérico, cítrico, metanosulfônico (MAS), maleico e butírico (Figura 13). As concentrações destes ácidos variaram entre 0,05 e 0,4 µeq.L⁻¹, concentrações próximas do limite de detecção, por este motivo estes ácidos não foram contabilizados.

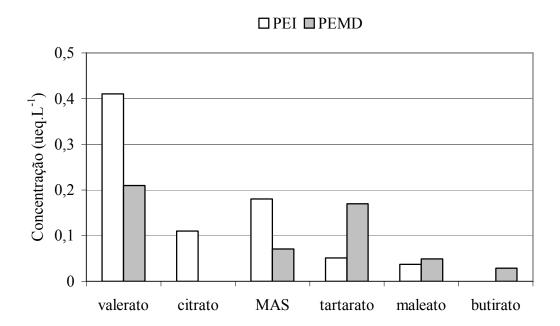


Figura 13 - Concentração dos ácidos orgânicos tartárico, maleico, valérico, cítrico, pirúvico, butírico e MAS, medidos neste trabalho, inferiores a 1μeq.L⁻¹. Campanha 2003-2004

As concentrações em MPV de ânions e cátions no PEI decrescem na seguinte ordem: $Ca^{2^{+}} > Mg^{2^{+}} > Cl^{-} > NO_{3}^{-} > H^{+} > SO_{4}^{2^{-}} > acetato > Na^{+} > NH_{4}^{+} > formato > K^{+} > oxalato.$ Nas amostras coletadas no PEMD, a ordem foi diferente: $H^{+} > NH_{4}^{+} > Ca^{2^{+}} > NO_{3}^{-} > SO_{4}^{2^{-}} > formato > Mg^{2^{+}} > Cl^{-} > acetato > Na^{+} > oxalato (Tabela 4).$

A concentração de H⁺ nas amostras coletas no PEI (10,8 μeq.L⁻¹) foi novamente inferior que a observada em amostras coletadas no PEMD (17,2 μeq.L⁻¹). Isto evidencia, mais uma vez, que eventos de chuva ácida estão ocorrendo em ambos os parques de maneira contínua. No entanto, a acidez parece ser mais pronunciada em eventos de chuva coletados no PEMD.

As principais diferenças interanuais entre a abundância destes compostos químicos foram o aumento significativo da concentração de Mg^{2^+} nas amostras coletadas no PEI e a maior abundância da concentração de H^+ e Ca^{2^+} em PEMD.

Tabela 4 - Média ponderada em volume (MPV) da concentração iônica na água da chuva para PEMD e PEI. Os valores estão expressos em μeq.L⁻¹, com exceção de COD, CID, expressos em μmol.L⁻¹. Valores entre parênteses referem-se a FM. Campanha 2003-2004

		PEI			PEMD	
Época	anual	chuvosa	seca	anual	chuvosa	seca
Precip. (mm)	980	719	251	693	441	252
número de amostras	102	69	33	43	29	14
$H^{^{+}}$	10,8 ac	13,3 ^b	3,3 ab	17,2 ac	14,3 ab	19,8 ab
pН	4,9	4,8 ^b	5,4 ^b	4,8	4,9	4,7
COD	80,8 ^a	81,3	78, 3 ^a	93,8 ^a	81,9 ^b	106,7 ab
CID	19,9 ac	21,0 ^a	17,0 a	67,6 ac	70,3 ^{ab}	62,1 ab
NO_3	11,9	10,1 a	13,0 a	13,4	9,7 ^b	15,3 ^b
SO_4^{2-}	9,6 (0,8)	9,0	10,6	12,2	9,1 ^b	14,4 ^b
Cl^{-}	5,1 (7,6) ac	13,5 ^a	13,1 ^a	4,1 ac	4,0 a	4,6 a
Ca^{2+}	22,0 (0,3) ^a	18,5 ^{ab}	26,4 ab	11,2 ^a	7,8 ^{ab}	13,8 ^{ab}
Mg^{2+}	14,3 (1,4) ac	12,6 ab	16,7 ^{ab}	4,3 ac	3,6 a	4,8 ^a
Na^+	(6,6) ac	6,1 ^a	6,6 ^a	3,0 ac	2,8 ª	3,3 ^a
$N\!H_4^{^+}$	5,5 ^a	5,7 ^a	5,3 ^a	17,0 ^a	14,8 ab	20,2 ab
$K^{^{+}}$	2,8 (0,1)	3,1	2,1	3,5	2,4 ^b	3,6 ^b
acetato	10,2 ^a	12,6 ab	8,0 ab	4,0 ac	3,7 a	4,2 a
formato	4,5 ac	4,4 a	4,5 a	7,7 ^a	6,6 ab	8,2 ab
oxalato	1,3 °	1,9 ^a	1,5	1,2	0,8 a	1,5
cátions	63,8	59,3	60,4	56,2	45,7	65,5
ânions	51	51,5	50,7	42,6	33,9	48,2
DEF ânions	12,8	7,8	9,7	13,6	11,8	17,3

^a = diferenças significativas (p<0,05) para variação espacial

 $^{^{\}rm b}$ = diferenças significativas (p<0,05) para variação sazonal

 $^{^{}c}$ = diferenças significativas (p<0,05) para variação interanual (entre campanhas)

As concentrações dos ácidos orgânicos acético e fórmico estiveram acima do limite de detecção em 84% das amostras coletadas no PEI e em aproximadamente 76% das amostras coletadas no PEMD. As concentrações do ácido oxálico estiveram, acima desse limite em mais de 61% das amostras analisadas no PEI e em cerca da metade das amostras coletadas no PEMD.

O mesmo comportamento dos ácidos fórmico e acético, com predominância em ambas as estações do ano de ácido fórmico nas amostras coletadas em PEMD e do ácido acético nas amostras coletadas PEI, foi também observado nesta segunda campanha. A maior concentração em MPV observada para os compostos orgânicos foi a do ácido acético (10,2 μeq.L⁻¹) em amostradas coletadas em PEI e esta concentração está na mesma faixa que, por exemplo, SO₄²⁻ (10,4 μeq.L⁻¹) e H⁺ (10,8 μeq.L⁻¹). Assim como foi verificado na primeira campanha, a concentração de ácido fórmico em PEMD foi superior cerca de 2 vezes a concentração do ácido acético, mas a diferença na somatória da concentração dos ácidos orgânicos entre PEI e PEMD (16,0 μeq.L⁻¹ e 12,9 μeq.L⁻¹) não foi tão pronunciada nesta campanha.

Em ambos os pontos de estudo as concentrações dos íons nas amostras de água da chuva foram similares as concentrações da campanha interior. Espécies químicas como o NO₃-, SO₄²⁻e NH₄⁺ (13,4 μeq.L⁻¹, 12,2 μeq.L⁻¹ e 17,0 μeq.L⁻¹, respectivamente), também apresentaram concentrações maiores em amostras coletadas no PEMD em relação às amostras coletadas em PEI e assim como na primeira campanha, a concentração de NH₄⁺ foi maior (até 3 vezes) nas amostras coletadas no PEMD que em amostras coletadas no PEI.

Em PEI, somente as concentrações de H⁺, CID, Mg²⁺, formato e oxalato apresentaram variação significante em relação às concentrações verificadas na primeira campanha. A elevada concentração de Ca²⁺ em PEI está de acordo com a detectada no período anterior (2002-2003), concentrações superiores a 20 μeq.L⁻¹, indicando ser uma presença crônica.

Em PEMD, as diferenças entre as concentrações entre as campanhas foram mais expressivas, apresentando variação interanual significativa para H⁺, CID, Cl⁻, Na⁺ e acetato. Esta variação pode ser decorrente de diferenças ocorridas entre outros componentes físico-químicos da atmosfera, como deslocamento de massas de ar e presença de nuvens. Segundo os dados obtidos do DAEE (2006), o volume de precipitação na época seca em PEMD, na segunda campanha de coleta, mesmo sendo representativo em relação à média histórica, foi

menor que no primeiro ano de amostragem, o que poderia indicar o aumento da concentração de poluentes na área.

2.4.3 Composição do aerossol

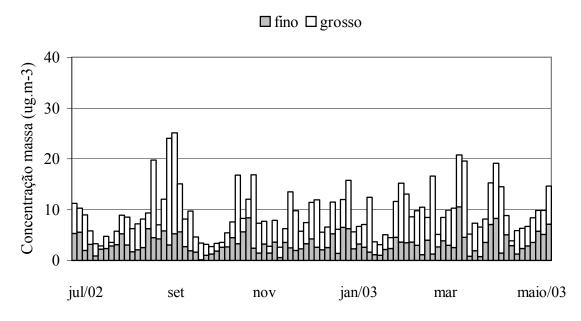
No Estado de São Paulo a susceptibilidade da concentração dos gases e partículas às condições meteorológicas é evidenciada pela dispersão dos poluentes na época chuvosa, causada pelos ventos e chuva, além da instabilidade atmosférica. Na época seca existe a formação de uma camada limite noturna, que ocorre em baixas altitudes, promovendo o acúmulo de poluentes. Também nesta época é que se concentram os eventos de queimadas de cana-de-açúcar e de pastagens no Estado de São Paulo (LARA, 2000).

2.4.3.1 Concentração de massa do aerossol

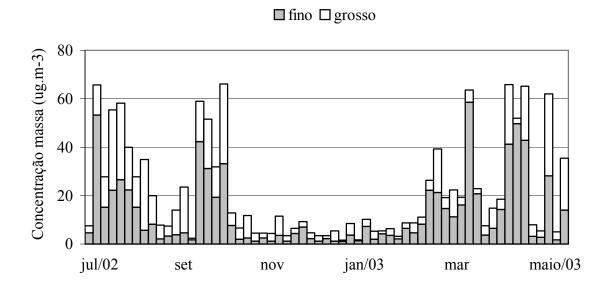
Entre julho de 2002 a maio de 2003 foram coletadas amostras de PM_{10} em filtros subdivididos nas frações fina (FF) e grossa (FG), totalizando no PEMD 60 amostras de FF e 60 amostras de FG e no PEI 90 amostras de FF e 90 amostras de FG. Na Figura 14 pode ser observada a variação temporal da concentração de massa fina e grossa do material particulado inalável (PM_{10}) em amostras coletadas no PEI e PEMD.

Em amostras coletadas no PEMD observou-se uma grande variabilidade sazonal nas concentrações de PM_{10} , com mínimos de $10~\mu g.m^{-3}$ durante a estação chuvosa, e máximos superiores a $50~\mu g.m^{-3}$ durante a estação seca. A massa do material particulado em amostras coletadas no PEI teve um valor médio de $8,80~\mu g.m^{-3}$ e não apresentou variação sazonal durante o período avaliado.

Valores mais baixos de aerossol são características da época mais chuvosa, relacionada com altos índices pluviométricos, aumentando a remoção de material particulado na atmosfera. Este comportamento também foi observado em outras regiões do Estado de São Paulo, como na região de Piracicaba, onde a prática da atividade de queima de cana-deaçúcar é comum. Nesta região a concentração média de PM₁₀ na época seca foi 88,1 μg.m⁻³ e na chuvosa 31 μg.m⁻³ (LARA, 2000). Esta variação sazonal também é observada na Amazônia, onde foram observados valores médios superiores a 50 μg.m⁻³ na época seca e 12 μg.m⁻³ na chuvosa, atingindo muitas vezes, valores inferiores a 2 μg.m⁻³ nos meses com maior volume de precipitação (ARTAXO et al., 2005).



(A)



(B)

Figura 14 - Série temporal da concentração PM_{10} ($\mu g.m^{-3}$), dado pela somatória do material particulado fino e grosso. (A) PEI e (B) PEMD

Com base na distribuição do tamanho das partículas do aerossol observada nas amostras coletadas no PEMD, nota-se que há um predomínio da fração fina e em PEI o predomínio da fração grossa. A contribuição da fração fina em PEMD para o total de massa

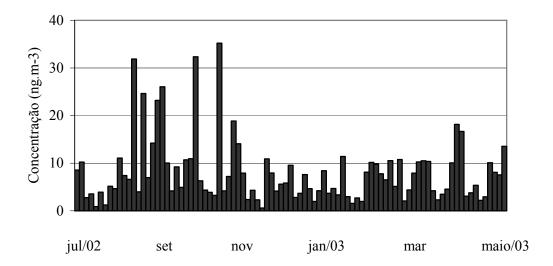
coletado foi 59%. Em PEI a contribuição da fração grossa para o total de massa coletado foi 64%.

Na fração fina do aerossol mediu-se também a concentração de BC, que é um composto carbonáceo, produto de combustão incompleta, que pode ser utilizado como traçador da presença de queima de combustíveis fósseis e queima de matéria orgânica de maneira geral (LARA et al. 2001).

As concentrações de BC, medidas em amostras coletadas em PEI e PEMD (Figura 15), respectivamente, acompanham a distribuição da massa do material inalável (PM₁₀), variando de forma sazonal em PEMD e distribuído de forma constante durante todo o período amostrado em PEI, com exceção de seis eventos isolados, amostrados no período seco, onde a concentração foi superior a 20 ηg.m⁻³.

Em amostras coletadas no PEMD a concentração de BC foi em média 5 vezes superior que em amostras coletadas no PEI. Neste local a concentração média anual de BC foi 8,08 ηg.m⁻³; na época seca a concentração média foi 6,56 (máx-mín = 32,34 - 0,91) ηg.m⁻³ e na época chuvosa a concentração média foi 7,81 (máx-mín = 35,01 - 0,62) ηg.m⁻³. A concentração média de BC no período seco em amostras coletadas no PEMD foi 49,71ηg.m⁻³ (máx-mín = 177,56 - 3,80) e no chuvoso a média foi 30,89 ηg.m⁻³ (máx - mín = 163,00 - 0,26). A concentração anual de BC em amostras coletadas no PEMD foi 40,05 ηg.m⁻³.

A drástica redução nas concentrações de BC no período chuvoso em PEMD deve-se provavelmente a processos de dispersão e remoção deste material da atmosfera pelas chuvas e principalmente pela redução na queima de biomassa neste período. Por outro lado em PEI, as concentrações de BC foram semelhantes as concentrações encontradas em florestas tropicais localizadas em regiões remotas do país (ARTAXO et al., 2002).



(A)

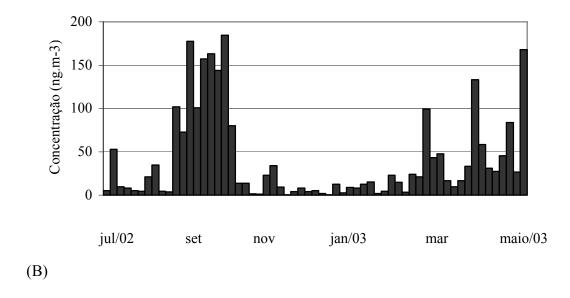


Figura 15 - Distribuição sazonal da concentração de "black carbon" – BC (ng.m⁻³) em (A) PEI e (B) PEMD

2.4.3.2 Caracterização química da fração do aerossol solúvel em água

Para a análise da composição química da fração solúvel em água de amostras coletadas no PEMD foram utilizados 45 filtros da fração fina (FF) e 45 filtros da fração grossa (FG). Em amostras coletadas no PEI foi analisado um total de 60 filtros para ambas as frações. Foram determinados os íons maiores e os íons orgânicos acetato, formato, oxalato, maleato, piruvato, tartarato e metanosulfonato. As concentrações médias referentes ao período compreendido entre julho de 2002 à maio de 2003 estão listadas na Tabela 5.

Em amostras coletadas no PEI foi também calculado o aporte de origem marinha utilizando-se a mesma metodologia usada na água de chuva, proposta por KEENE et al.

(1986). Os valores apresentados entre parênteses na Tabela 5 correspondem a FM. Na fração solúvel do aerossol o Cl⁻, tanto na fração fina, quanto na grossa, foi o íon que conteve a maior contribuição marinha, 56% na fração fina e 100% na fração grossa. As contribuições marinhas para as concentrações de SO₄²⁻, K⁺ e Ca²⁺ foram inferiores a 3% para ambas as frações do aerossol. Em se tratando do Mg²⁺ o aporte marinho foi de 9% e 10% nas frações fina e grossa, respectivamente.

Tabela 5 - Concentração média (M_a) da composição química para as frações fina e grossa do aerossol (μg.m⁻³) solúveis em água, para PEI e PEMD. Período entre julho de 2002 a maio de 2003

	<i>P</i> .	EI	PEN	MD
espécie		ual	anı	
	Fração grossa	Fração fina	Fração grossa	Fração fina
Ca^{2+}	(FG) 0,605 (0,007) ^{ab}	(FF) 0,388 (0,004) ^b	(FG) 0,226	(FF) 0,110
				ŕ
Mg^{2+}	$0,328 (0,038)^{b}$	0,190 (0,019) ^b	0,107	0,096
Na^+	$(0,169)^a$	(0,086)	0,113	0,087
$N\!H_4^{^+}$	0,112	0,169 ^b	0,176 ^a	0,825
$K^{^{+}}$	0,262 (0,004) ab	0,164 (0,002) ^b	0,173 ^a	0,523
Cľ	(0,187)	0,075 (0,099) ^b	0,269 ^a	0,412
NO_3^-	0,682 ab	0,562 ^b	0,992	0,901
SO_4^{2-}	0,677 (0,02)	0,602 (0,01)	0,921	0,846
acetato	0,200 ^b	0,199 ^b	0,072	0,077
formato	0,141	0,154 ^b	0,155 a	0,098
metanosulfonato	0,098	0,093	0,071 ^a	0,125
piruvato	0,257 ^{ab}	0,141	0,087 ^a	0,133
maleato	0,235 ab	0,094	0,068	0,053
tartarato	0,097 ^a	0,052	0,112 a	0,061
oxalato	0,305	0,346 ^b	0,321	0,253

^a = diferença significativa (p<0,05) para variação entre fração fina e grossa

Baseando-se nesses resultados conclui-se que para o Cl⁻ determinado na fração solúvel do aerossol, a FM contribuiu de forma significativa na FF e a totalidade da concentração do Cl⁻ na FG é de origem marinha, assim como aos dados referentes à contribuição marinha na composição química da água de chuva no PEI.

b = diferença significativa (p<0,05) para variação espacial

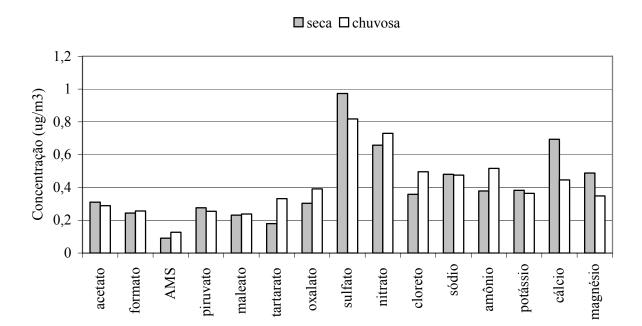
Diferenças significativas entre as frações fina e grossa nas concentrações dos componentes químicos do material particulado solúvel em água em amostras coletadas no PEI foram observadas entre os componentes Ca²⁺, K⁺, NO₃⁻, Na⁺, piruvato, maleato e tartarato. Em PEMD, diferenças significativas entre frações foram observadas para os componentes Cl⁻, NH₄⁺, K⁺, formato, MAS, piruvato e tartarato.

As médias das concentrações para espécies inorgânicas obtidas na FG em amostras coletadas no PEI decresceram na seguinte ordem: $SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > Cl^- > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ e Na^+$. Na FF as concentrações decresceram na seguinte ordem: $SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > Cl^- > NH_4^+ > K^+ e Na^+$. No PEMD as concentrações das espécies inorgânicas decresceram na seguinte ordem na FG: $NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Mg^{2+}$. Em FF as concentrações decrescem na seguinte ordem: $NO_3^- > SO_4^{2-} > NH_4^+ > K^+ > Cl^- > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ (Tabela 5)$

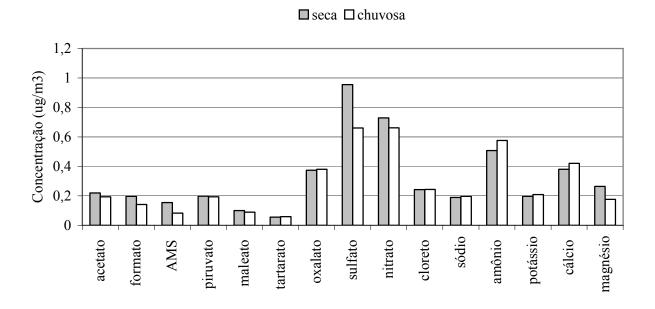
A somatória das concentrações dos ácidos orgânicos em amostras coletadas no PEI foi em média maior em FG (1,323 μg.m⁻³) do que a somatória na FF (1,079 μg.m⁻³). Também, em relação à somatória das concentrações dos ácidos orgânicos em PEMD, uma diferença muito pequena foi observada entre as frações (0,800 μg.m⁻³ para FF e 0,886 μg.m⁻³ para FG). É possível observar que, de maneira geral, existe maior concentração de ácidos orgânicos no material particulado de PEI, em relação à PEMD.

Em relação às concentrações dos ácidos orgânicos em amostras coletadas no PEI, o ácido oxálico foi o mais abundante em ambas as frações de aerossol, seguido na FF pelos ácidos acético, fórmico, pirúvico, maleico, MAS e tartárico. Na FG o ácido oxálico foi seguido de pirúvico, maleico, acético, fórmico, MAS e tártárico.

Analisando-se as concentrações dos ácidos orgânicos em amostras coletadas no PEMD, o ácido oxálico foi o mais abundante, em ambas as frações de aerossol, seguido dos ácidos, em ordem decrescente: pirúvico, MAS, fórmico, acético, tartárico, e maleico na FF e na FG o ácido oxálico foi seguido de fórmico, tartárico, pirúvico, acético, maleico e MAS.

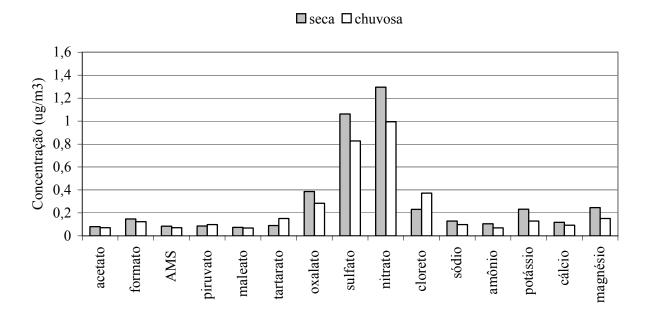


(A)



(B)

Figura 16 - Concentração média (M_a) em $\mu g.m^{-3}$ para PEI, com variação sazonal para FG (A) e FF (B)



(A)

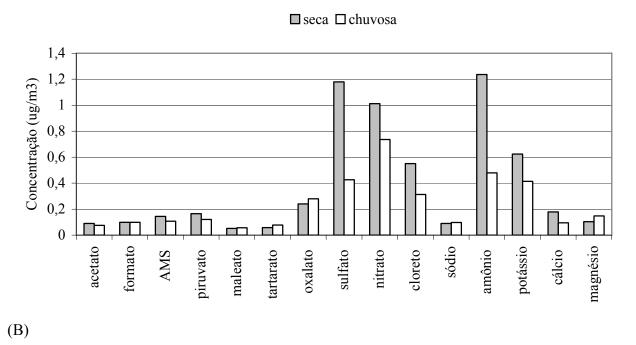


Figura 17 - Concentração média (M_a) em μg.m⁻³ para PEMD, com variação sazonal para FG (A) e FF (B)

O domínio do ácido oxálico sobre os outros ácidos orgânicos na fração de aerossol solúvel em água encontra-se de acordo com outros estudos realizados sobre a distribuição de ácidos orgânicos em material particulado (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999; ALLEN et al., 2004; HUANG et al., 2005; DECESARI et al., 2006).

A concentração média do ácido oxálico em PEI (0,346 μg.m⁻³ na FF e 0,305 μg.m⁻³ na FG) foi superior quando comparada às concentrações dos íons maiores como Cl⁻, K⁺, Na⁺ e NH₄⁺. Por outro lado em PEMD, as concentrações do ácido oxálico nas duas frações foram superiores aos íons inorgânicos Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺.

Em relação à variação sazonal nas concentraçãos das espécies químicas em PEI, é possível notar que para a FG (Figura 16) diferenças significativas (p<0,05) ocorreram para SO_4^{2-} , NH_4^+ , CI^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , tartarato, MAS e oxalato. Na FF diferenças sazonais significativas foram observadas para SO_4^{2-} , Mg^{2+} , formato e MAS. Em PEMD, diferenças significativas, maiores na seca, foram observadas para SO_4^{2-} , NH_4^+ , CI^- , K^+ e NO_3^- na FF (Figura 17).

2.4.3.3 COD na fração do aerossol solúvel em água

Na fração solúvel em água do aerossol coletado em amostras no PEI e PEMD foi analisado o COD. Para tanto, a mesma metodologia de determinação de COD utilizada nas mostras de água de chuva foi aplicada para a determinação de COD no material particulado solúvel em água. Foram analisadas 45 amostras coletadas em PEMD e 60 amostras coletadas em PEI entre julho de 2002 e maio de 2003.

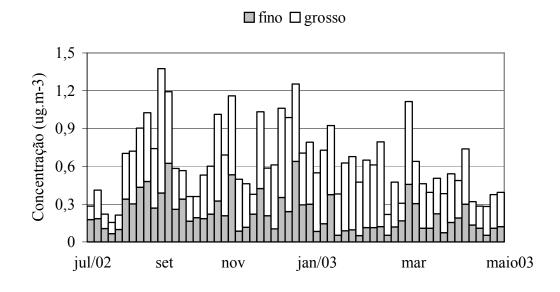
Com base na concentração do COD (Figura 18) foi possível notar a diferença na distribuição das frações FF e FG em PEMD e PEI. A concentração de COD foi dominada pela FF em PEMD, cuja concentração média foi 24,88 µg.m⁻³ e a concentração média de FG foi 20,33 µg.m⁻³.

Em amostras coletadas no PEI a composição de COD foi dominada pela FG do material particulado, cuja concentração média foi 23,59 μg.m⁻³, enquanto a concentração média da FF foi 12,92 μg.m⁻³.

A quantidade de carbono orgânico presente no aerossol é um parâmetro indicativo da qualidade do ar. Os ácidos orgânicos contribuíram na FF com aproximadamente 9% do COD em amostras coletadas no PEI e com aproximadamente 6% na FG. A contribuição (%) individual de ácidos orgânicos na FF distribuiu-se decrescentemente na seguinte ordem: oxalato (2,7%), formato (1,9%), acetato (1,5%), piruvato (1,1%), maleato (0,7%), MAS (0,7%) e tartarato (0,4%). Na FG a contribuição individual foi oxalato (1,3%), piruvato (1,1%), maleato (1,0%), acetato (0,8%), formato (0,6%), tartarato (0,4%) e MAS (0,4%).

Em amostras coletadas no PEMD, a contribuição dos ácidos orgânicos para o COD na FF foi de aproximadamente 3% e na FG foi de aproximdamente 4%. A contribuição

individual de ácidos orgânicos na FF ficou distribuída decrescentemente na seguinte ordem: oxalato (1,0%), piruvato (0,5%), MAS (0,5%), formato (0,4%), acetato (0,3%), tartarato (0,2%), maleato (0,2%). Na FG a concentração individual foi a seguinte: oxalato (1,6%), formato (0,8%), tartarato (0,6%), piruvato (0,4%), acetato (0,4%), MAS (0,3%) e maleato (0,3%).



(A)

(B)

igno grosso

The property of t

Figura 18 - Série temporal da fração de COD ($\mu g.m^{-3}$) solúvel em água do material particulado inalável (PM_{10}), subdividido nas frações fina e grossa. (A) PEI e (B) PEMD

2.5 DISCUSSÃO

2.5.1 Acidez orgânica na água da chuva

As principais características da composição química da água da chuva coletadas em amostras de PEI e PEMD, para as duas campanhas de amostragem, perfazendo dois anos de coletas (outubro de 2002 a julho de 2004), permite destacar dois pontos principais. Primeiro, confirma a importância de fontes continentais para a composição química em amostras coletadas no PEI. Segundo, a destacada e relativamente alta concentração dos íons orgânicos (principalmente acetato e formato), quando comparada com os íons inorgânicos, como NO₃-, SO₄²⁻ e Cl⁻ na água da chuva coletada nos dois locais estudados.

Com os resultados obtidos pode-se observar que houve uma maior variabilidade e nos teores de íons em amostras de água da chuva coletadas entre PEI e PEMD no período seco. O pH foi menor nas duas épocas em amostras coletadas no PEMD e a concentração de H⁺ foi significativamente maior em amostras coletadas no PEMD na época seca.

Em relação à influência marinha na composição atmosférica em PEI, os resultados estão de acordo com os observados em outras áreas litorâneas da região sudeste do Brasil, com a predominância de fontes continentais para a concentração de Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻ e predominância de fonte marinha para Cl⁻. Na região metropolitana do Rio de Janeiro, cerca de 90% do total de Ca²⁺ e K⁺ foram derivados de fontes terrestres, como aerossol de solos, exudados de vegetação e queima de biomassa (CARVALHO; LEPRUN,1991). Em outras regiões da costa do Estado de São Paulo a maior parte de Ca²⁺, SO₄²⁻ e K⁺ encontrados na água da chuva foi predominantemente de origem continental, como em Santos onde a contribuição do TE foi 95%, 71%, 72%, 41% e 13% para Ca²⁺, SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺ e Cl⁻, respectivamente (ABBAS, 1989). Em Ubatuba, a contribuição do TE foi 84%, 67%, 5% e 11% para Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ e Cl⁻ (VIEIRA et al., 1988). O déficit de Cl⁻, verificado neste trabalho também foi observado na cidade do Rio de Janeiro (DE MELLO, 2001) e em Niterói (SILVA FILHO, 1985), sendo este déficit atribuído à volatilização dos gases HCl e Cl₂ (SILVA FILHO, 1985; KEENE et al., 1986). O Cl⁻ não é um elemento conservativo e em locais com elevada concentração de radicais OH, como nos trópicos, os processos de perda de Cl⁻ tendem à se intensificarem (RAMANATHAN; CRUTZEN; KIEHL, 2001).

As Tabelas 6 e 7 mostram os coeficientes de correlação Spearman (ρ), calculados utilizando matriz de correlação para todos os constituintes analisados no PEI e no PEMD para a primeira campanha de amostragem.

Tabela 6 - Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEI. Os valores apresentados em negrito são significativos (*p*<0,05). Campanha de 2002-2003

	_		~~-			~ ~ 2-	~	~ 2+	2+		+			_
	época	H^{+}	COD	CID	NO_3	SO_4^{2-}	Cľ	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na ⁺	NH_4^+	K^{+}	Acet.	Form.
COD	seca	0,48												
	chuvosa	0,55												
CID	seca	0,70	0,70											
	chuvosa	0,20	0,60											
NO_3	seca	0,65	0,27	0,39										
	chuvosa	0,31	0,22	0,19										
SO_4^{2-}	seca	0,70	0,14	0,33	0,94									
	chuvosa	0,33	0,08	0,25	0,91									
Cl^{-}	seca	0,72	0,44	0,67	0,32	0,71								
	chuvosa	0,36	0,49	0,39	0,21	0,59								
Ca^{2+}	seca	0,05	0,12	0,07	0,76	0,75	0,59							
	chuvosa	0,04	0,28	0,16	0,56	0,62	0,37							
Mg^{2+}	seca	0,18	0,01	0,25	0,80	0,78	0,60	0,80						
	chuvosa	0,10	0,13	0,18	0,71	0,71	0,42	0,82						
Na^+	seca	0,16	0,48	0,13	0,53	0,51	0,90	0,50	0,50					
	chuvosa	0,17	0,53	0,06	0,46	0,38	0,90	0,45	0,48					
NH_4^+	seca	0,05	0,02	0,33	0,89	0,90	0,46	0,65	0,64	0,13				
	chuvosa	0,19	0,15	0,18	0,75	0,73	0,42	0,43	0,71	0,27				
K^{+}	seca	0,14	0,21	0,23	0,73	0,76	0,90	0,73	0,72	0,86	0,59			
	chuvosa	0,04	0,17	0,20	0,65	0,60	0,65	0,53	0,65	0,59	0,74			
	seca	0,80	0,78	0,77	0,27	0,92	0,87	0,08	0,18	0,76	0,30	0,77		
Acét.	chuvosa	0,65	0,76	0,68	0,19	0,90	0,85	0,14	0,24	0,54	0,15	0,67		
	seca	0,31	0,75	0,15	0,26	0,09	0,29	0,15	0,25	0,29	-0,01	0,22	0,96	
Form.	chuvosa	0,24	0,69	0,29	0,19	0,11	0,33	0,02	0,16	0,18	-0,06	0,14	0,94	
	seca	0,08	0,05	0,06	0,12	0,09	0,02	0,33	0,15	0,09	0,17	0,15	0,08	0,31
Oxal.	chuvosa	0,16	0,08	0,11	0,25	0,07	0,10	0,27	0,18	0,10	0,32	0,08	0,17	0,29

Geralmente, a correlação entre espécies químicas permite inferências sobre suas fontes. Assim, por exemplo, uma correlação entre Ca²⁺ e Mg²⁺ indica uma origem pedológica dessas espécies que foram lançadas na atmosfera pela ação do vento sobre áreas com solos expostos. Da mesma forma, uma correlação significativa em K⁺ e Cl⁻ sugere que a queima da biomassa seja a principal fonte dessas espécies em locais distantes do oceano. A

acidez de origem inorgânica, a qual está relacionada com emissões antrópicas, pode ser identificada pelas correlações entre H⁺, NO₃⁻ e SO₄²⁻. Por outro lado, a acidez orgânica é indicada pela correlação entre COD e ácidos orgânicos com H⁺ (GALY-LACAUX; MODI, 1998; LARA et al., 2001).

Para PEI foram observadas correlações entre os íons NO₃-, SO₄²⁻ e Cl⁻ com o íon H⁺, indicando relação destes compostos com a acidez da água da chuva. O ácido acético apresentou correlações significativas, nas duas épocas do ano, com SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺ e K⁺ sugerindo uma contribuição marinha para este ácido orgânico, através de oxidação de compostos olefínicos marinhos (GALLOWAY; GAUDRY, 1984; GRAEDEL; WESCHLER, 1981), além disso, a correlação entre COD e H⁺ e a correlação entre o ácido acético com H⁺ (correlação mais significativa entre o íon H⁺, ρ=0,80) no PEI, sugerem a possível participação dos ácidos orgânicos na acidez da água da chuva.

Também no PEI, foi observada tanto para época seca como para a chuvosa uma correlação significativa entre Ca²⁺ e Mg²⁺, sugerindo uma fonte comum para esses íons. É interessante notar que existem jazidas de calcário no entorno do PEI, esta atividade pode ser a fonte de Ca²⁺ e Mg²⁺ para a atmosfera local (SILVA, 2004) e às correlações significativas entre SO₄²⁻ e Ca²⁺ em ambas as estações do ano são indicativos de que as partículas de solos suspensas na atmosfera pela ação do vento sejam a principal fonte de sulfato para a atmosfera.

Nas amostras coletadas durante o período de seca no PEMD foram observadas correlações significativas entre H^+ e COD e entre H^+ e NH_4^+ , indicando que a composição química da água da chuva estaria sendo alterada como conseqüência práticas agrícolas de adubação e de queima de matéria orgânica na época seca. Outro fator importante que demonstra esta possível influência é a correlação significativa encontrada entre H^+ e os traçadores de queima de biomassa na época seca, como K^+ e $C\Gamma$, indicando potencial influência da queima de biomassa, principalmente cana-de-açúcar, para a acidez da água da chuva.

Nas duas épocas, seca e chuvosa no PEMD também foram também observadas correlações significativas nas amostrasentre os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ (Tabela 7). Como já dito, esta correlação indica uma fonte comum entre ambos, provavelmente partículas de solo suspensas no ar pela ação dos ventos.

Tabela 7 – Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEMD. Os valores apresentados em negrito são significativos *p*<0,05. Campanha de 2002-2003

													Ac.	Ac.
	época	$H^{^{+}}$	COD	CID	NO_3	SO_4^{2-}	Cl^{-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^{+}	K^{+}	acét.	For.
COD	seca	0,85												
	chuvosa	0,56												
CID	seca	0,37	0,75											
	chuvosa	0,23	0,33											
NO_3	seca	0,54	0,68	0,66										
	chuvosa	0,29	0,41	0,63										
SO_4^{2-}	seca	0,58	0,28	0,40	0,80									
	chuvosa	0,19	0,38	0,51	0,82									
Cl^{-}	seca	0,45	0,36	0,75	0,72	0,71								
	chuvosa	0,31	0,12	0,34	0,57	0,77								
Ca^{2+}	seca	0,55	0,56	0,43	0,60	0,47	0,47							
	chuvosa	0,23	0,39	0,53	0,53	0,46	0,28							
Mg^{2+}	seca	0,46	0,19	0,37	0,59	0,50	0,16	0,90						
	chuvosa	0,28	0,28	0,49	0,42	0,43	0,32	0,77						
Na^+	seca	0,12	-0,02	0,38	0,43	0,41	0,43	0,57	0,57					
	chuvosa	0,11	0,06	0,29	0,37	0,37	0,39	0,30	0,27					
NH_4^+	seca	0,66	0,60	0,38	0,68	0,67	0,45	0,73	0,58	0,64				
	chuvosa	0,21	0,39	0,47	0,55	0,47	0,37	0,48	0,45	0,34				
K^{+}	seca	0,62	0,22	0,41	0,73	0,67	0,50	0,82	0,80	0,77	0,84			
	chuvosa	0,41	0,10	0,52	0,64	0,57	0,52	0,46	0,48	0,73	0,66			
Ác	seca	0,57	0,63	0,26	0,48	0,13	0,15	0,56	0,49	0,17	0,50	0,55		
acético	chuvosa	0,22	0,26	0,11	0,49	0,22	0,18	0,32	0,28	0,30	0,34	0,40		
Ac	seca	0,58	0,65	0,13	0,64	0,53	0,16	0,64	0,22	0,15	0,56	0,54	0,86	
fórmico	chuvosa	0,28	0,21	0,05	0,46	0,52	0,31	0,31	0,20	0,10	0,30	0,25	0,91	
Ac.	seca	-0,01	0,21	0,15	0,28	0,16	0,25	0,05	-0,02	0,01	0,22	0,18	0,30	0,55
oxálico	chuvosa	0,10	0,18	0,06	0,33	0,21	0,18	0,18	0,05	0,12	0,24	0,09	0,22	0,21

As correlações significativas entre H⁺ e os ácidos acético e fórmico também são indicativas da contribuição dos ácidos orgânicos para a acidez da água da chuva no PEMD. A correlação significativa entre H⁺ e COD é outro indicador da influência do carbono orgânico na acidez da precipitação, principalmente na época seca, quando se concentram atividades de práticas de queima de biomassa.

As Tabelas 8 e 9 mostram a matriz dos coeficientes de correlação Spearman (ρ) para todos os constituintes analisados em amostras de chuva coletadas no PEI e no PEMD durante a segunda campanha de amostragem.

Nas amostras coletadas em PEI, o íon H⁺ apresentou correlação significativa com NO₃⁻, Cl⁻, COD e ácido acético, indicando uma influência destes compostos sobre a acidez da água da chuva. O ácido acético apresentou correlações com Cl⁻, Na⁺ e CID nas duas épocas do ano, este fato sugere contribuição marinha para a concentração deste ácido em PEI.

Tabela 8 – Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEI. Os valores apresentados em negrito são significativos (*p*<0,05). Campanha 2003-2004

													Ac.	Ac.
	época	$H^{^{+}}$	COD	CID	NO_3	SO_4^{2-}	Cl^{-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^+	K^{+}	Acé	fór
COD	seca	0,61												
	chuvosa	0,63												
CID	seca	0,13	0,76											
	chuvosa	0,25	0,70											
NO_3	seca	0,67	0,27	0,21										
	chuvosa	0,54	0,33	0,11										
SO_4^{2-}	seca	0,24	0,30	0,31	0,66									
	chuvosa	0,13	0,26	0,29	0,51									
Cl^{-}	seca	0,65	0,35	0,25	0,17	0,78								
	chuvosa	0,48	0,37	0,16	0,22	0,49								
Ca^{2+}	seca	0,20	0,40	0,31	0,65	0,78	0,43							
	chuvosa	0,35	0,28	0,28	0,65	0,77	0,47							
Mg^{2+}	seca	0,29	0,24	0,16	0,31	0,76	0,71	0,78						
	chuvosa	0,32	0,33	0,20	0,38	0,82	0,64	0,77						
Na^+	seca	0,10	0,30	0,21	0,43	0,44	0,91	0,24	0,42					
	chuvosa	0,22	0,18	0,11	0,41	0,42	0,92	0,30	0,40					
NH_4^+	seca	0,14	0,25	0,12	0,67	0,65	0,29	0,15	0,31	0,22				
	chuvosa	0,21	-0,02	0,04	0,65	0,66	0,16	0,21	0,29	0,18				
$K^{^{+}}$	seca	0,31	0,25	0,21	0,15	0,54	0,43	0,47	0,66	0,74	0,32			
	chuvosa	0,24	0,41	0,29	0,27	0,59	0,54	0,53	0,68	0,79	0,27			
Ac.	seca	0,76	0,82	0,54	0,18	0,21	0,74	0,14	0,01	0,69	0,27	0,18		
acético	chuvosa	0,73	0,86	0,53	0,22	0,13	0,67	0,06	-0,07	0,66	0,16	0,15		
Ac.	seca	0,30	0,68	0,33	0,20	0,09	0,25	0,09	0,17	0,11	0,36	0,15	0,90	
fómico	chuvosa	0,28	0,73	0,21	0,14	0,30	0,23	0,28	0,26	0,19	0,14	0,05	0,89	
Ac.	seca	0,02	0,21	0,15	0,27	0,15	0,01	0,06	0,18	0,29	0,21	0,24	0,19	0,09
oxálico	chuvosa	0,01	0,15	0,12	0,21	0,06	0,07	0,19	0,28	0,14	0,30	0,15	0,18	0,26

A correlação entre COD e H⁺ em ambas as épocas do ano e a correlação entre o ácido acético e H⁺ também para ambas as épocas do ano, sugerem a potencial participação dos ácidos orgânicos na acidez da água da chuva, uma vez que foram observadas fortes

correlações entre ácido acético e H⁺ (ρ=0,76 e 0,73) e correlações entre o ácido fórmico com COD (ρ=0,68 e 0,73, para épocas seca e chuvosa).

Da mesma forma que na primeira campanha, nas amostras de chuva coletadas no PEI, Ca²⁺ e Mg²⁺ apresentaram uma correlação significativa em ambas as épocas do ano indicando uma fonte comum para ambos, provavelmente de pedológica.

A possível contribuição do solo como fonte de SO_4^{2-} para atmosfera continuou sendo válida nas amostras de água de chuva coletadas no PEI durante a segunda campanha, pois foram observadas correlações significativas de SO_4^{2-} com Ca^{2+} em ambas as épocas do ano.

As análises de correlação entre as concentrações encontradas em amostras coletadas no PEMD demonstram que a erosão do solo na área do entorno do Parque seja provavelmente uma fonte comum de Ca²⁺ e Mg²⁺, explicando assim as significativas correlações entre estes dois cátions em ambas as épocas do ano.

Assim como foi verificado na primeira campanha de 2002-2003, na campanha de 2003-2004 foram observadas significativas correlações entre NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Cl⁻, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺ principalmente na época seca em PEMD, provavelmente decorrentes da relação entre estes íons e fontes comuns de atividades antrópicas como práticas agrícolas de adubação, solo exposto e queima de biomassa.

Mesmo com concentrações mais elevadas que em amostras coletadas no PEI, de uma maneira geral, as concentrações de NO₃⁻ e SO₄²⁻ observadas em amostras coletadas no PEMD ainda foram inferiores às observadas em regiões urbanas e agrícolas do Estado de São Paulo (LARA et al., 2001) e dentro das faixas de concentrações encontradas para várias regiões do mundo, (KIEBER et al., 2002; KEENE; GALLOWAY, 1988; MOCHONAS; GLAVAS, 2002; SANHUEZA; FIGUEROA; SANTANA, 1996; KUMAR et al., 1996; AVERY JR et al., 2001; FORNARO; GUTZ, 2003).

Os teores de SO₄²⁻ e de NO₃⁻, verificados em PEI e PEMD, também foram inferiores aos encontrados em outras regiões de florestas situadas em áreas remotas da África (LACAUX; CACHIER; DELMAS, 1993) e semelhantes aos valores encontrados na Amazônia Central (WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997; LARA et al., 2005).

No entanto, é importante ressaltar-se que a concentração de NH₄⁺ (em média 17,0 μeq.L⁻¹) encontrada em PEMD foi similar as concentrações observadas nas regiões do Estado de São Paulo acima citadas. As atividades agrícolas têm sido evidenciadas como possíveis fontes do nitrogênio na forma de NH₄⁺ (LARA et al., 2001), principalmente em regiões com influência destas atividades, como em PEMD.

Tabela 9 – Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEMD. Os valores apresentados em negrito são significativos *p*<0,05. Campanha de 2003-2004

													Ac.	Ác.
	época	H^{+}	COD	CID	NO_3	SO_4^{2-}	Cl	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	NH_4^+	K^{+}	acé	fór
COD	seca	0,77												
	úmida	0,21												
CID	seca	0,65	0,66											
	úmida	0,71	0,33											
NO_3^-	seca	0,61	0,29	0,54										
	úmida	0,44	0,34	0,59										
SO_4^{2-}	seca	0,68	0,36	0,52	0,79									
	úmida	0,51	0,28	0,43	0,75									
Cl^{-}	seca	0,61	0,37	0,67	0,67	0,80								
	úmida	0,49	0,32	0,42	0,61	0,69								
Ca^{2+}	seca	0,22	0,10	0,48	0,58	0,79	0,32							
	úmida	0,34	0,06	0,44	0,54	0,68	0,35							
Mg^{2+}	seca	0,10	0,15	0,52	0,53	0,63	0,21	0,95						
	úmida	0,18	0,29	0,38	0,40	0,55	0,12	0,86						
Na^+	seca	0,39	0,29	0,33	0,28	0,35	0,35	0,49	0,47					
	úmida	0,20	0,15	0,21	0,36	0,29	0,27	0,44	0,40					
NH_4^+	seca	0,72	0,61	0,43	0,53	0,73	0,55	0,68	0,52	0,28				
	úmida	0,46	0,44	0,43	0,51	0,62	0,49	0,51	0,50	0,18				
K^{+}	seca	0,49	0,10	0,25	0,22	0,27	0,66	0,54	0,56	0,35	0,36			
	úmida	0,33	-0,05	0,34	0,36	0,32	0,47	0,44	0,53	0,32	0,24			
Ac.	seca	0,47	0,63	0,21	0,28	0,22	0,19	0,20	-0,05	0,32	0,21	0,38		
acético	úmida	0,29	0,35	0,16	0,16	0,34	0,23	0,06	0,12	0,34	0,29	0,36		
Ac.	seca	0,61	0,72	0,31	0,28	0,38	0,22	0,19	0,16	0,31	0,24	0,09	0,76	
fórmico	úmida	0,37	0,39	0,35	0,32	0,29	0,34	0,06	0,20	0,18	0,08	0,17	0,82	
Ac.	Seca	0,06	0,18	0,15	0,13	-0,05	0,14	0,10	-0,04	0,01	0,19	0,08	0,31	0,61
oxálico	chuvosa	0,04	0,25	0,22	0,18	0,17	0,20	0,08	0,02	0,14	0,18	0,16	0,26	0,33

A importância do solo como fonte para as espécies Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻ e SO₄²⁻ na água da chuva foi bastante clara, tanto em amostras coletadas no PEI, quanto em amostras coletadas no PEMD. As correlações significativas entre estes íons indicam que os mesmos possuem fontes comuns, tais como partículas de solo, erodidas por práticas agrícolas no entorno do PEMD e de práticas de mineração realizadas próximas ao PEI. A importância do solo como fonte destas espécies também foi observada em outros trabalhos de composição química da água da chuva em áreas rurais, como na savana africana na Nigéria (GALLY-

LACAUX; MODI, 1998) e em regiões agrícolas do Estado de São Paulo (LARA et al., 2001). A elevada concentração de Ca²⁺ (22,3 μeq.L⁻¹) provavelmente está associada ao fator exploração mineral no entorno de PEI (SILVA, 2004), esta concentração de Ca²⁺ é maior que os encontrados em regiões de florestas tropicais tanto na África (LACAUX; CACHIER; DELMAS, 1993) quanto na Amazônia (WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997).

A variação sazonal da concentração iônica da água da chuva observada em amostras coletadas no PEMD está diretamente relacionada com as mudanças nos componentes meteorológicos, que apresentam maiores diferenças entre as épocas seca e chuvosa, como volume de precipitação e intensidade luminosa e com a intensificação das práticas agrícolas na região. A sazonalidade na concentração iônica na água da chuva de amostras coletadas em PEI, não foi tão evidenciadada, isto se deve em parte pela elevada umidade e distribuição equilibrada da precipitação e pela menor influência de atividades antrópicas na área.

O caráter ácido da água da chuva que foi observada tanto em amostras coletadas no PEI como no PEMD, parece ter origens distintas. A acidez mais elevada no PEMD pode estar sendo gerada, possivelmente, por atividades antrópicas (práticas agrícolas) que se concentram na época seca, como queima de pastagens e de cana-de-açúcar na região. Por outro lado, no PEI, a emissão biogênica de compostos orgânicos parece ser responsável por parte da acidez, assim como foi verificado na região amazônica (ANDREAE et al., 1990; WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997).

Uma das principais características encontradas neste trabalho em relação aos ácidos orgânicos é a diferença das concentrações dos ácidos acético e fórmico em amostras de água de chuva coletadas no PEI e no PEMD (Tabelas 3 e 4). Em amostras coletadas no PEI a concentração anual do ácido acético (11,5 μeq.L⁻¹ na primeira campanha e 10,2 μeq.L⁻¹ na segunda) foi maior que a concentração do ácido fórmico (6,6 μeq.L⁻¹ e 4,5 μeq.L⁻¹ na primeira e na segunda campanha, respectivamente), sem apresentar variação sazonal. Por outro lado, em amostras coletadas no PEMD, o ácido fórmico foi mais abundante (6,0 μeq.L⁻¹ e 7,7 μeq.L⁻¹ nas duas campanhas), geralmente, com concentrações anuais cerca de 2 a 3 vezes superiores ao ácido acético (2,5 μeq.L⁻¹ e 4,0 μeq.L⁻¹ nas duas campanhas) A variação sazonal do ácido fórmico entre as épocas seca e chuvosa foi significativa, cerca de 1,5 vez maior na época seca que na chuvosa, comportamento observado durante ao dois anos de amostragem.

Comparando-se os teores dos ácidos orgânicos na água da chuva, nos dois locais de estudo deste trabalho, foram notadas similaridades às encontradas em outras regiões do

mundo, em diversos ambientes, tanto remotos, rurais e urbanos, como em regiões tropicais ou temperadas (Tabela 10).

Tabela 10 - Concentrações de CH_3COOH (ácido acético) a HCOOH (ácido fórmico) na água da chuva em diferentes regiões (μmol^{-1} - MPV)

Local		ão - μmol ⁻¹ - PV	Referência
	ácido	ácido	_
T. C. A	acético	fórmico	_
Influência Marinha	1.6	1.6	KIEDED -4 -1 2002
Nova Zelândia	1,6	1,6	KIEBER et al., 2002
Patras (Grécia) Ilha de Amsterdan	5,8	3,7	MOSCHONAS; GLAVAS, 2002
,	0,5	3,2	GALLOWAY; GAUDRY, 1984
(inverno) – Oceano Índico			
Remotos			
Katherine (Austrália)	4,2	10,5	LIKENS et al., 1987
Amazônia (Brasil)	9,3	2,9	WILLIAMS; FISHER;
			MELACK, 1997
Altos de Pipe (Venezuela)			SANHUEZA; FIGUEROA;
seca	1,4	1,7	SANTANA, 1996
Chuvosa	0,5	0,7	
Urbanos			
Caracas (Venezuela)	9,9	10,7	SANHUEZA et al., 1991
Hari Parvat (Índia)	11,6	2,4	KUMAR et al., 1996
Los Angeles (EUA)	4,1	12,4	SAKUGAWA et al., 1993
Wilmington (EUA)			AVERY Jr; WILLEY; WILSON,
Inverno	2,0	3,5	1991
Verão	3,5	7,3	
São Paulo (Brasil)	9,0	17,1	FORNARO; GUTZ, 2003
Rural			
Virginia Central (EUA)	0,6	0,3	KEENE; GALLOWAY, 1984
Chaguaramas (Venezuela)	7,8	8,5	SANHUEZA et al., 1991
Campanha 2002-2003			Este trabalho
PEI - anual	11,5	6,6	
Seca	10,5	6,2	
Chuvosa	10,2	6,7	
PEMD - anual	2,5	6,0	
Seca	2,7	9,1	
Chuvosa	2,4	3,9	
Campanha 2003-2004			Este trabalho
PEI – anual	10,2	4,5	
Seca	8,0	4,5	
Chuvosa	12,6	4,5	
PEMD – anual	4,0	7,7	
Seca	4,1	8,2	
Chuvosa	3,7	6,6	

Nas áreas de savana da Venezuela, Sanhueza; Figueroa; Santana, (1996), especularam que as fontes de ácido acético e ácido fórmico seriam hidrocarbonetos que sofrem oxidação na atmosfera e que a emissão direta do solo poderia ser significante durante a época seca nessa região. Também estabeleceram que, na fase gasosa, os ácidos orgânicos são essencialmente acético e fórmico e que ambos podem representar juntos 25% dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera, excluindo-se o metano.

De uma maneira geral, as concentrações de ácidos orgânicos em regiões temperadas, remotas e urbanas estão relacionadas com as fases de crescimento e não-crescimento da vegetação. Por outro lado, em regiões urbanas a presença de ácidos orgânicos está relacionada com atividades antrópicas, como queima de combustível fóssil e processos de incineração em geral (AVERY Jr; WILLEY; WILSON, 1991; AVERY JR, 2001; KEENE; GALLOWAY, 1984; SAKUGAWA et al., 1993).

Em um período de nove anos houve um aumento significativo na concentração de ácidos orgânicos em amostras de água de chuva coletadas na região da Carolina do Norte (EUA) (AVERY Jr. et al., 2001), sendo claramente demonstrada pelos autores a importância de fontes antrópicas no aumento observado.

Em regiões rurais tropicais, a composição dos ácidos orgânicos está diretamente relacionada com a precipitação e presença de nuvens, uma vez que a intensidade luminosa é elevada e diretamente relacionada com emissões do solo (KUMAR et al., 1996; SANHUEZA; FIGUEROA; SANTANA, 1996). Mas a importância do solo como fonte direta de ácido orgânicos é pouco estudada e alguns autores apresentam dados controversos sobre esta importância (KAWAMURA; STEINBERGER; KAPLAN, 2001; ENDERS et al., 1992). Devido à variabilidade desta fonte e sua dependência a outros fatores como natureza do solo, cobertura vegetal, temperatura e umidade, os fluxos de ácidos orgânicos do solo e suas fontes ainda não são inteiramente conhecidas (CHEBBI; CARLIER, 1996).

Assim como foi observado em amostras coletadas no PEI, em outras regiões remotas vegetadas por florestas tropicais, como na Amazônia Central (WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997), a emissão direta da vegetação parece ser a principal fonte de ácidos orgânicos.

As correlações significantes entre os ácidos fórmico e acético em amostras coletadas no PEI, tanto na época seca, como na chuvosa (ρ =0,96 e 0,94, na primeira campanha e ρ =0,86 e 0,91, para segunda campanha) indicam que estes ácidos possuem fontes comuns, senão a mesma fonte. Nas amostras coletadas no PEMD as correlações entre os ácidos

acético e fórmico foram ligeiramente menores que em amostras coletadas no PEI, principalmente na época chuvosa (ρ =0,86 na primeira campanha e 0,76 na segunda). Na época seca esta correlação foi mais significativa (ρ =0,91 e 0,82, na primeira e segunda campanha, respectivamente).

Correlações significativas entre ácido acético e fórmico, assim como foram observadas em amostras coletadas em PEI e PEMD foram também observadas em uma área rural de clima tropical no Centro-Norte da Índia (KHARE et al., 1997). A elevada correlação (0,98) foi creditada pelos autores a mesma origem de ambos os ácidos orgânicos, que ou possuem fontes comuns ou, se apresentam fontes diferentes, possuem formas parecidas de produção e reação. Os autores também encontraram uma correlação significativa entre ácido fórmico e formaldeído (0,95), sugerindo que o formaldeído é a maior fonte de ácido fórmico na água da chuva.

Utilizando como referência a razão entre os teores de ácidos acético e fórmico (F/A), pode-se obter uma indicação das fontes destes ácidos. A razão F/A foi utilizada em muitos trabalhos como marcadora da importância relativa da emissão direta destes ácidos (F/A < 1) ou da formação através de razões fotoquímicas (F/A >1) (GROSJEAN, 1989; ANDREAE, 1990; SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999; FORNARO; GUTZ, 2003).

Considerando-se as fontes em regiões tropicais, a emissão direta biogênica pode elevar a concentração de ácido acético em relação ao ácido fórmico, assim como a emissão direta causada por atividades antrópicas tais quais queima de biomassa e de combustíveis fósseis (CHEBBI; CARLIER, 1996).

Tabela 11 – Razão da concentração F/A (ácido fórmico/ácido acético) da água da chuva em PEI e PEMD. Campanhas de 2002-2003 e 2003-2004

	P	EI – razão I	F/A	PEMD – razão F/A					
época	anual	seca	chuvosa	anual	seca	chuvosa			
Campanha						_			
2002/2003	0,57	0,59	0,66	2,37	3,35	1,62			
Campanha									
2003/2004	0,44	0,56	0,36	1,93	1,99	1,78			

As menores razões F/A observadas (Tabela 11) em amostras coletadas no PEI, com valores <1,0, indicam que a emissão direta é a principal fonte destes ácidos orgânicos, assim como a produção através de reações fotoquímicas é a principal fonte dos ácidos orgânicos em amostras coletadas em PEMD (F/A>1). Este mesmo comportamento foi verificado nas duas campanhas e indica uma tendência significativa, uma vez que não houve variação sazonal.

A predominância de ácido acético na água da chuva em amostras coletadas no PEI difere de alguns trabalhos realizados em regiões remotas, como na região central do Oceano Índico, com razão F/A igual a 6,4 (GALLOWAY; GAUDRY, 1984), em Torres del Paine no Chile cuja razão F/A foi igual a 5,5 (GALLOWAY et al., 1996), em Altos de Pipe, uma região de floresta úmida tropical na Venezuela, cuja razão F/A foi 1,1 (SANHUEZA; FIGUEROA; SANTANA, 1996) e na Amazônia Central, onde a razão F/A foi igual a 1,7 (ANDREAE et al., 1990), neste trabalho, a metodologia de coleta e conservação das amostras de água de chuva foram diferentes da utilizada em PEI e PEMD, por outro lado, também para a Amazônia Central, Williams; Fisher; Melack, (1997) encontraram uma maior abundância do ácido acético em relação ao ácido fórmico, resultando numa razão F/A igual a 0,32, de acordo com o verificad em PEI.

O domínio do ácido fórmico em relação ao ácido acético observado no PEMD pode estar relacionado com as condições meteorológicas e com práticas agrícolas, assim como foi postulado por Sanhueza; Figueroa; Santana, (1996), que destacam que, condições de maior intensidade luminosa, como ocorre em PEMD na época seca, com a diminuição da presença de nuvens, favorecem a oxidação de precursores de ácido fórmico, como o formaldeído.

Glasius et al. (2000) realizaram análises isotópicas na água de chuva com o objetivo de identificar a real fonte de ácido acético e fórmico. Os autores identificaram que, para a região norte da Europa, a principal fonte dos ácidos orgânicos são as oxidações fotoquímicas de precursores biogênicos. Não foram encontradas evidências de grandes emissões diretas de ácidos acético e fórmico de veículos, do solo e da vegetação. Mesmo em áreas com influência antrópica, a contribuição biogênica para os ácidos orgânicos foi acima de 55% e fora das áreas urbanas a contribuição de emissão biogênica foi acima de 80%. Estes resultados indicam que possivelmente a maior fonte de ácidos orgânicos na atmosfera, principalmente dos ácidos acético e fómico sejam as emissões biogênicas.

2.5.2 Contribuição dos ácidos orgânicos para o COD na água da chuva

O COD, carbono orgânico dissolvido, é um componente essencial no entendimento da composição química na fase aquosa da atmosfera, é o maior componente da água da chuva, tanto nas regiões marinhas quanto nas continentais e está presente em concentrações maiores que os ácidos nítrico e sulfúrico combinados. Um dos aspectos mais importantes dos processos biogeoquímicos ligados ao COD é que o mesmo pode ser removido completamente da troposfera em uma forma parcialmente ionizada via deposição úmida, sendo que este fato deve necessariamente ser considerado nos modelos de fluxo de carbono e de aquecimento global (WILLEY et al., 2000).

De acordo com Kieber et al. (2002), apesar de toda importância do COD no ciclo global do carbono, poucos estudos são realizados sobre sua distribuição na água de chuva e no aerossol em regiões tropicais (WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997; SÉMPERE; KAWAMURA; STEINBERGER; KAPLAN, 2001; KIEBER et al., 2002). Algumas exceções são os estudos realizados entre 1992 a 1995 em La Selva na Costa Rica, onde foi encontrada uma concentração média de 58 μmol.L⁻¹ (EKLUND et al., 1997) e em El Verde (Porto Rico), onde a concentração média foi de 52 μmol.L⁻¹. Em uma ilha localizada ao Sul da Nova Zelândia foram encontradas concentrações médias iguais a 69 e 51 μmol.L⁻¹ para o verão e o inverno, respectivamente (KIEBER et al., 2002).

Em Piracicaba, cidade do Estado de São Paulo com intensa influência na atmosfera da emissão de poluentes da queima de cana-de-açúcar, os valores de COD, na época seca e chuvosa foram iguais a 134,5 μmol.L⁻¹ e 78,8 μmol.L⁻¹, respectivamente. O valor relativamente mais elevado na época seca estaria diretamente relacionado com a prática de queima. No PEI os valores intermediários de COD (77,6 e 80,8 μmol.L⁻¹ nas primeira e segunda campanha) parecem estar relacionados com emissões biogênicas de compostos orgânicos, inclusive compostos primários que não foram avaliados neste projeto, como terpenos, isoprenos, ácidos graxos, entre outros. No PEMD as concentrações de COD (90,2 e 93,9 μmol.L⁻¹ nas primeira e segunda campanhas) parecem estar mais relacionadas com práticas agrícolas de queima de biomassa, assim como observado para outras regiões agrícolas do Estado de São Paulo (LARA et al., 2001).

A contribuição de ácidos orgânicos (%) para o COD foi calculada como o total de carbono contribuído da concentração em MPV dos ácidos orgânicos, dividido pela concentração de COD em MPV de acordo com KIEBER et al., 2002 (Tabela 12).

No PEI a contribuição dos ácidos orgânicos para o COD foi 30% na primeira campanha, sendo que a soma de ácido acético e fórmico combinados, contribuiu com mais de 23%. Na segunda campanha a contribuição dos ácidos orgânicos para a água da chuva foi 23%, e os ácidos acético e fórmico, contribuíram juntos para 18% deste total.

Os ácidos orgânicos contribuíram com 12% do COD na água da chuva no PEMD nas duas campanhas, deste total, o ácido acético e o ácido fórmico contribuíram juntos com 11%, na primeira campanha e com 9,5% na segunda campanha.

Tabela 12 – Deposição via água da chuva e contribuição de ácidos orgânicos para o COD na água da chuva para PEI e PEMD. Campanhas de 2002-2003 e 2003-2004

		% de Contr	ribuição	Deposição úmida (mmol.m ⁻²)							
	ácido	ácido	ácido oxálico	ácido	ácido	ácido oxálico	COD				
Local	acético	fórmico	e menores	acético	fórmico	e menores					
Campanha 2002	-2003										
PEMD - anual	2,8	6,5	2,8	2,5	6,0	1,2	89,2				
seca	2,0	8,0	1,2	1,0	3,3	0,3	42,2				
chuvosa	3,8	5,7	1,9	1,5	2,4	0,5	44,6				
PEI - anual	14,8	8,4	7,0	17,5	10,0	4,1	117,6				
seca	14,7	8,8	8,8	4,7 2,8		1,1	28,1				
chuvosa	12,6	7,8	6,8	11,0	7,2	3,1	86,4				
Campanha 2003	-2004										
PEMD - anual	3,8	7,7	1,2	2,8	5,4	0,4	65,1				
seca	3,3	6,6	1,3	1,1	2,0	0,2	25,4				
chuvosa	2,3	7,0	1,1	1,6	2,9	0,2	36,2				
PEI - anual	12,6	5,3	5,2	10,1	4,4	1,9	79,3				
seca	8,0	4,0	4,0	2,2	1,2	0,4	21,0				
chuvosa	15,7	4,3	5,7	9,0	3,2	1,7	58,5				

Tanto no PEI, como de maneira especial no PEMD, o incremento na contribuição de COD pode ter origem em outras fontes adicionais de carbono, no caso de PEI, partículas orgânicas biogênicas e em PEMD, partículas orgânicas resultantes de combustão, uma vez que em PEMD o COD teve uma correlação significativa com os ácidos acético e fórmico somente na época seca.

Este comportamento também foi observado na Nova Zelândia (KIEBER et al., 2002). Nestes casos, na época seca, o incremento na contribuição para a fração COD pode ser

causado por eventos terrestres de queima de biomassa. Da mesma forma na Amazônia central, os ácidos orgânicos acético e fórmico foram responsáveis por somente 14% do COD, provavelemente os compostos orgânicos isoprenos emitidos pela vegetação, compõe a fração restante, além de outros ácidos orgânicos não avaliados no trabalho, uma vez que os efeitos de queima de biomassa na atmosfera foram desconsiderados neste local (WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997).

Outras formas de carbono orgânico, que contribuem para o COD na água da chuva, incluem ácidos graxos, hidrocarbonetos e fenóis entre outros, mas que geralmente estão presentes em menores frações que os ácidos orgânicos (KAWAMURA; KAPLAN, 1986). Os maiores componentes do COD na água da chuva podem ser, entretanto, partículas insolúveis orgânicas, incluindo "black carbon", proteínas, celulose e ácidos húmicos, que também possuem fontes antrópicas e biogênicas (KAWAMURA; STEINBERGER; KAPLAN, 2001).

O padrão de deposição de ácido acético e fórmico (Tabela 12) é similar aos valores de deposição úmida destes compostos observados em regiões de savana africana (GALY-LACAUX; MODI, 1998). O fluxo de carbono via deposição da água da chuva, no ano de 2002-2003 no PEI, foi 1,42 g C.m⁻² por ano e no PEMD igual a 1,0 g C.m⁻² por ano. Na segunda campanha o fluxo de C no PEI foi igual a 0,9 g C.m⁻² por ano e no PEMD igual a 0,8 g C.m⁻² por ano.

2.5.3 Contribuição dos ácidos orgânicos para a acidez livre da água da chuva

Considerando que os ânions acidificantes Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, acetato, formato e oxalato estão somente na forma de ácidos livres, lembrando que SO₄²⁻ e oxalato são ânions dipróticos, é possível se determinar a relativa contribuição destes a acidez livre potencial da água da chuva, estimada através das eq. (7) e (8) (KEENE; GALLOWAY, 1984; KAWAMURA; STEINBERGER; KAPLAN, 2001).

% contribuição = [ânion específico]
$$x 100/\Sigma$$
ânions (7)

$$\Sigma \hat{a}nions = [NO_3^-] + [formato] + 2x[SO_4^{2-}] + [acetato] + [Cl^-] + 2x[oxalato]$$
 (8)

Onde:

[ânion específico] = concentração do ânion específico ($\mu eq.L^{-1}$) Σ ânions = somatória dos ânions com potencial poder acidificante ($\mu eq.L^{-1}$) [NO₃-], [formato], [SO₄²⁻], [acetato], [Cl-], [oxalato] = concentração ($\mu eq.L^{-1}$)

Neste estudo, as contribuições anuais obtidas (Tabela 13) dos principais componentes para a acidez da água da chuva no PEMD, na primeira campanha foram na ordem decrescente: $NO_3^- \to SO_4^{2-} \to Cl^- \to formato \to acetato \to oxalato, na segunda campanha esta seqüência foi: <math>NO_3^- \to SO_4^{2-} \to formato \to Cl^- \to acetato \to oxalato.$

Na primeira campanha realizada no PEI, os componentes que contribuíram para a livre acidez da água da chuva ficaram distribuídos na seguinte ordem decrescente: acetato \rightarrow Cl $^- \rightarrow$ SO $_4^2 \rightarrow$ NO $_3^- \rightarrow$ formato \rightarrow oxalato e na segunda campanha a contribuição para a acidez livre foi Cl $^- \rightarrow$ NO $_3^- \rightarrow$ SO $_4^{2-} \rightarrow$ acetato \rightarrow formato \rightarrow oxalato.

Tabela 13 – Contribuição (%) de espécie inorgânicas e orgânicas para a livre-acidez da água da chuva em PEI e PEMD. Campanhas 2002-2003 e 2003-2004

	% contribuição para livre-acidez										
	Campanho	a 2002-2003	Campanha 2003-200								
espécie	PEI	PEMD	PEI	PEMD							
NO_3	19,5	34,5	23,0	31,5							
SO_4^{2-}	20,0	27,0	20,5	28,5							
Cl	20,0	17,0	25,0	9,5							
acetato	23,0	5,5	20,0	9,5							
formato	13,0	13,5	9,0	18,0							
oxalato	4,5	2,5	2,5	3,0							

Verificou-se que a contribuição dos ácidos orgânicos para a acidez livre da água da chuva no PEI foi 41% na primeira campanha e aproximadamente 31% na segunda campanha. No PEMD a contribuição dos ácidos orgânicos na primeira campanha foi aproximadamente 22% e superior a 30% na segunda campanha.

Avaliando-se o efeito da sazonalidade na contribuição para a acidez livre da água da chuva nos dois locais de estudo, notou-se que no PEI, na época seca da primeira campanha,

o acetato foi o maior contribuinte seguido do NO₃-, do Cl⁻, do SO₄²-, do formato e do oxalato. Na segunda campanha o Cl⁻ foi o maior contribuinte, seguido de NO₃-, do SO₄²-, do acetato, do formato e do oxalato. Na época chuvosa, o íon que de forma relativa mais contribuiu para a acidez livre foi o Cl⁻.

No PEMD o padrão de contribuição relativa seguiu a mesma ordem nas duas campanhas e nas épocas seca, com o NO₃⁻, sendo o maior contribuinte seguido de SO₄²⁻, ácido fórmico, Cl⁻ e ácido acético e oxálico, somente na época chuvosa da primeira campanha que pode ser observada uma inversão de contribuição do NO₃⁻ e do SO₄²⁻.

Se considerarmos que a concentração de H⁺ (totalmente dissociada), atua como único neutralizador para os ânions acidificantes maiores (NO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻), o NH₄⁺, que apresenta uma concentração mais elevada no PEMD e o Ca²⁺ (na forma de carbonato de cálcio) no PEI podem estar atuando como neutralizadores dos ácidos orgânicos fracos, acético e fórmico nestes locais (ROCHA et al., 2003).

Em relação à contribuição dos ácidos orgânicos para a acidez livre da água da chuva, a mesma foi similar à contribuição encontrada em áreas urbanas situadas no noroeste da Espanha, onde os ácidos orgânicos contribuíram com 27% a acidez total livre da água da chuva. Neste caso o ácido oxálico contribuiu com mais de 7,0 % (PEÑA et al., 2002). No Brasil, na cidade de São Paulo, a contribuição dos ácidos orgânicos foi 45% em 2000 (FORNARO; GUTZ, 2003) e 35% entre 2002 e 2003 (LEAL et al., 2004). Nos EUA, na Carolina do Norte, a contribuição dos ácidos orgânicos (ácido acético e fórmico) representou entre 19% e 23% da acidez da água da chuva (AVERY Jr; WILLEY; WILSON et al., 1991).

Em regiões de floresta tropical, a contribuição dos ácidos acético e fórmico pode chegar a 65% (KEENE; GALLOWAY; HOLDEN, 1983). Na Amazônia central a contribuição dos ácidos acético e fórmico observada por Williams; Fisher; Melack (1997) foi 53% e por Andreae et al. (1990) foi 49%. Na África, na floresta equatorial de Mayombé, os ácidos acético e fórmico, juntos, contribuíram para 32% da acidez livre (LACAUX; CACHIER; DELMAS, 1993), assim como foi obtido em PEI e PEMD, dentro da faixa entre 20 e 40%. No entanto, ainda muito pouco se sabe sobre ácidos orgânicos em regiões tropicais.

Na região de PEMD e de certa forma em todo o Estado de São Paulo, a prática da queima de biomassa consiste principalmente da queima de pastagens e de cana-de-açúcar, atividades que se concentram na época seca, entre os meses de maio e outubro, mas mesmo na época seca, os ácidos orgânicos contribuíram com até 30% da acidez da água da chuva, destacando-se que na época chuvosa da segunda campanha esta taxa foi 39%. A avaliação da

acidez livre na água da chuva demonstrou a contribuição significativa em média dos ácidos orgânicos (até 40%) no PEI e no PEMD (22%). A importância da emissão direta da vegetação, assim como da produção secundária por reações fotoquímicas, demonstradas mediante as correlações entre os ácidos acético e fórmico e através da razão F/A também foi verificada, indicando que existe um conjunto de fontes primárias e secundárias para os ácidos orgânicos determinados neste trabalho.

2.5.4 Acidez orgânica no aerossol

Como nos últimos anos existe um consenso sobre a capacidade do carbono orgânico solúvel em água, presente nas partículas atmosféricas, atuar de forma siginificativa na formação dos núcleos de condensação de nuvem (GRAHAM et al., 2004), o estudo sobre o carbono orgânico no aerossol, sua natureza e atividade tomou uma importância maior sobre os efeitos das atividades antrópicas na atmosfera, principalmente em atividades que emitem grande quantidade de carbono para atmosfera, como queima de biomassa, onde os componentes orgânicos solúveis em água podem compreender entre 45-75% do total do carbono contido na massa de aerossol (GRAHAM et al., 2002).

As informações sobre a natureza do carbono orgânico nas frações fina e grossa do material particulado devem ser analisadas com cuidado por duas razões. Primeiro nem todas as partículas que compõem o material particulado fino são produzidas pela queima de biomassa, pois alguns compostos de origem biogênica são constituintes comuns nesta fração (GRAHAM et al., 2002). Em segundo lugar, o material particulado grosso inclui materiais derivados da vegetação, esporos de fungos e material particulado do solo entre outros compostos. É importante ressaltar que na época chuvosa, quando as concentrações de material particulado fino é menor, compostos semi-voláteis originados tanto da queima de biomassa quanto de emissão biogênica estão presentes como material condensado conjuntamente com partículas grossas (FACCHINI et al., 1999).

No Brasil, alguns estudos sobre a composição orgânica do material particulado solúvel em água têm sido realizados com o objetivo de se estudar o comportamento em queimadas na região Amazônica (GRAHAM et al., 2002), a influência de queimadas de cana de açúcar em regiões agrícolas no interior do Estado de São Paulo (ALLEN et al., 2004), e a composição orgânica na cidade de São Paulo (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999). A composição do aerossol em áreas preservadas de Mata Atlântica no Estado de São Paulo, analisadas neste trabalho, é evidentemente influenciada por diferentes fontes relacionadas com o uso do solo nas regiões de PEI e PEMD.

As concentrações de massa do material inalável (PM₁₀) e BC acompanharam a variação da deposição da água da chuva, principalmente em PEMD, onde a variação no volume de água de chuva precipitado é maior. Este comportamento é típico de aerossóis atmosféricos, que tendem a ser modelados pelas condições meteorológicas (GERAB, 1996, LARA, 2000).

A qualidade do ar é avaliada por parâmetros, que no caso do Estado de São Paulo, são controlados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (CETESB, 2002). O material particulado inalável (PM₁₀) é um destes parâmetros utilizado principalmente em grandes centros urbanos. O nível limite de concentração para PM₁₀ é 150 μg.m⁻³, em média de 24 horas. Até 50 μg.m⁻³, a qualidade atmosférica é considerada boa, tendo este parâmetro de qualidade, acima de 51 μg.m⁻³ até 150 μg.m⁻³ é considerada regular, ainda atendendo ao padrão. Mas segundo a CETESB (2002), em se considerando uma concentração média aritmética anual o valor limite é 60 μg.m⁻³.

De acordo com os resultados de PM₁₀ obtidos no PEI e no PEMD é possível observar que tanto em PEI quanto em PEMD (concentração média anual 8,80 μg.m⁻³ e 21,59 μg.m⁻³, respectivamente) as concentrações foram inferiores à concentração limite de qualidade do ar. Em 18% das amostras de aerossol, coletados em PEMD na época seca, a concentração de PM₁₀ foi superior a 50μg.m⁻³. Para centros urbanos, como a cidade de São Paulo, a concentração média de PM₁₀, durante a época seca foi 77 μg.m⁻³ (CASTANHO, 2001) e em Piracicaba, interior do Estado de São Paulo, que além de centro urbano é caracterizada pela presença de indústria pesada e práticas de queima de cana-de-açúcar, a concentração de PM₁₀ foi 88 μg.m⁻³ (LARA, 2000). No período chuvoso, a concentração de PM₁₀ para estes dois locais foram 32 μg.m⁻³ e 38 μg.m⁻³, respectivamente (CASTANHO, 2001; LARA et al., 2005).

Quando se compara a concentração de PEI e PEMD, é possível observar que em PEI a concentração do material particulado inalável é inferior a regiões mais impactadas pela ação antrópica, e que sua concentração média de PM₁₀ é comparável à outras regiões remotas, como a floresta tropical na região Amazônica, cuja concentração média determinada foi aproximadamente 10,00 μg.m⁻³ (ARTAXO et al., 2005). Assim sendo, as concentrações encontradas no PEI, no Estado de São Paulo, sugerem que esta região pode ainda ser considerada remota, sendo a atmosfera deste local pouco afetada por atividades antrópicas.

A análise de BC também pode definir as diferenças na composição atmosférica no PEI e no PEMD. Em grandes centros urbanos, a principal fonte de BC é a emissão veicular, por outro lado, em Piracicaba a maior fonte deste de BC para atmosfera foram as práticas de queima de cana-de-açúcar, associada a emissão do solo (LARA, 2000).

Dos ácidos orgânicos determinados nas amostras deste trabalho no aerossol solúvel em água, o mais abundante foi o ácido oxálico, que contabilizou aproximadamente 40% do total dos ácidos orgânicos na fração fina em amostras coletadas no PEI e 35% no PEMD, e na fração grossa 22% no PEI e 40% no PEMD. Estes resultados explicam o particular comportamento dos ácidos dicarboxílicos, que apresentam baixos valores de vapor de pressão e são convertidos facilmente em partículas (CHEBBI; CARLIER, 1996, KAWAMURA et al., 2003). A maior abundância do ácido oxálico está de acordo com os resultados encontrados por Allen et al. (2004), na região de Araraquara, interior do Estado de São Paulo, região caracterizada pela influência na atmosfera da prática de queima de cana-de-açúcar. Como a emissão primária deste ácido orgânico é baixa, as principais fontes do ácido oxálico seriam reações secundárias na atmosfera.

Os ácidos acético e fórmico, que na fase aquosa são encontrados em maior abundância, contabilizaram juntos 10% dos ácidos orgânicos determinados no PEI tanto para a fração fina, quanto grossa. No PEMD estes dois ácidos contabilizaram juntos menos de 4% dos ácidos orgânicos no material particulado solúvel em água. Os resultados encontrados são menores aos encontrados para regiões urbanas, cujas fontes diretas da queima de combustível veicular pode duplicar a concentração encontrada nos locais de estudo (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999). Emissão biogênica de aerossóis, como o pólen, processos de queima de biomassa e conversão da fase gasosa para a particulada, tem sido propostos como fontes dos ácidos acético e fórmico encontrados na fase particulada (TALBOT et al. 1988; SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999).

As concentrações de Ca²⁺, e Mg²⁺ significativamente maiores na FG do que na FF e a correlação entre Ca²⁺, Mg²⁺, na fração grossa (Tabela 10) indicam fontes comuns, do material de solo suspenso, das práticas de mineração no entorno de PEI. Estes resultados sugerem que no material particulado coletado no PEI existem fontes marinhas e terrestres contribuindo para a composição química do aerossol.

A ausência de correlação entre NH₄⁺, K⁺ e Cl⁻ é um indicativo de que eventos de queima de biomassa pouco influenciaram a composição atmosférica em amostras coletadas no PEI. Este fato é reforçado pelo estudo sobre o uso do solo no entorno do PEI que não detectou focos de significativos de incêndio significativos (SILVA, 2004).

Tabela 14 - Matriz de coeficiente de correlação Spearman (ρ), entre as concentrações das espécies químicas da fração solúvel em água de material particulado em PEI, valores significantes a *p*<0,05 em negrito. Período entre julho de 2002 e maio de 2003

		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na ⁺	NH_4^+	K^{+}	Cľ	NO ₃	SO_4^{2-}	Ace	For	MAS	Piru.	Male.	Tar.
Mg^{2+}	fina grossa	0,50 0,71													
Na ⁺	fina grossa	0,21 0,13	0,30 0,19												
NH_4^+	fina grossa	0,31 0,20	0,21 0,10	0,04 0,13											
$K^{^{+}}$	fina grossa	0,49 0,25	0,49 0,14	0,05 0,17	0,21 0,30										
Cľ	fina grossa	0,37 0,27	0,58 0,28	0,27 0,32	0,20 0,16	0,15 0,10									
NO_3	fina grossa	0,17 0,37	0,30 0,22	0,42 0,48	0,19 0,24	0,08 -0,01	0,34 0,21								
SO_4^{2-}	fina grossa	0,25 0,11	0,28 0,14	0,30 0,17	0,14 0,28	0,13 0,17	0,37 0,23	0,28 0,24							
acetato	fina grossa	0,35 0,17	0,07 0,19	0,16 0,28	0,29 0,17	0,09 0,11	0,12 0,55	0,21 0,30	0,50 0,27						
formato	fina grossa	0,32 0,27	0,14 0,26	0,04 0,07	0,06 0,17	0,27 0,15	0,21 0,29	0,17 0,08	-0,04 0,08	0,58 0,64					
MAS	fina grossa	0,17 0,19	0,08 -0,02	0,78 0,57	0,20 0,13	0,06 -0,07	0,26 0,14	0,29 0,18	0,58 0,28	0,31 0,44	0,30 0,62				
piruvato	fina grossa	0,22 0,28	0,10 0,14	0,18 0,16	0,49 0,21	0,06 0,17	0,17 0,26	0,17 0,24	0,05 0,15	0,19 0,16	0,32 0,19	0,21 0,18			
maleato	fina grossa	0,13 0,21	0,18 0,09	0,25 0,23	-0,06 0,09	0,04 0,13	0,33 0,24	0,70 0,24	0,08 -0,04	0,25 0,13	0,20 0,10	0,57 0,21	0,08 0,12		
tartarato	fina grossa	0,12 0,04	-0,08 0,12	0,17 0,24	0,18 0,10	0,21 0,15	0,70 0,27	0,31 0,30	0,18 0,29	0,70 0,22	0,16 0,40	0,90 0,30	0,24 0,12	0,40 0,70	
oxalato	fina grossa	0,26 0,30	0,20 0,11	0,21 0,19	0,16 0,31	0,06 0,01	0,02 0,10	0,36 0,18	0,16 0,30	0,21 0,14	0,26 0,76	0,40 0,46	-0,03 0,10	0,13 0,05	0,24 0,21

Como o ácido oxálico foi o ácido orgânico da fração solúvel em água com a concentração mais elevada, os ácidos acético e fórmico foram os seguintes mais abundantes e apresentaram correlções significativas entre eles (ρ =0,58 e ρ =0,64, nas FF e FG) nas amostras coletadas PEI. Também não foi verificada diferença significatica entre eles, sendo o ácido acético um pouco mais abundante que o ácido fórmico. As correlações entre o ácido acético e SO_4^{2-} e CI^- (ρ =0,50, ρ =0,55) pode indicar uma certa influência marinha na concentração de ácido acético, assim como na concentração de MAS, cujas correlações observadas entre esse ácido acético e Na^+ (ρ =0,78 e 0,57 para FF e FG), além da correlação de MAS e SO_4^{2-} (ρ =0,58, na FF).

Tabela 15 - Matriz de coeficiente de correlação (ρ), entre as concentrações das espécies químicas da fração solúvel em água de material particulado em PEMD, valores significantes a *p*<0,05 em negrito. Período entre julho de 2002 e maio de 2003

		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na ⁺	NH_4^+	K^{+}	Cľ	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ace.	For.	MAS	Piru.	Male.	Tar.
Mg^{2+}	fina grossa	0,78 0,71													
Na^+	fina grossa	0,25 0,60	0,26 0,29												
NH_4^+	fina grossa	0,32 0,71	0,50 0,85	0,53 0,80											
K^{+}	fina grossa	0,57 0,21	0,58 0,16	0,96 0,40	0,71 0,33										
CĪ	fina grossa	0,31 0,53	0,28 0,30	0,16 0,80	0,83 0,82	0,87 0,94									
NO_3^-	fina grossa	0,19 0,67	0,21 0,17	0,29 0,40	0,46 0,18	0,31 0,92	0,38 0,35								
SO_4^{2-}	fina grossa	0,39 0,33	0,41 0,35	0,21 0,25	0,35 0,24	0,71 0,35	0,35 0,39	0,48 0,82							
acetato	fina grossa	0,18 0,16	0,26 0,05	0,11 0,08	0,42 0,18	0,31 0,60	0,57 0,21	0,16 0,25	0,19 0,15						
formato	fina grossa	0,25 0,60	0,17 0,60	0,21 0,18	0,50 0,15	0,39 0,90	0,21 0,12	$0,08 \\ 0,02$	0,05 0,11	0,24 0,13					
MAS	fina grossa	0,31 0,25	0,15 0,09	0,29 0,33	-0,02 0,08	0,01 0,08	0,11 0,31	0,25 0,22	0,14 0,17	0,50 0,35	0,92 0,80				
piruvato	fina grossa	0,24 0,18	0,11 0,04	0,02 0,11	0,09 0,17	0,05 0,10	0,25 0,07	0,26 0,19	0,19 0,12	0,28 0,11	0,33 0,25	0,22 0,50			
maleato	fina grossa	0,15 0,21	0,05 -0,01	0,07 0,09	0,25 0,22	0,13 0,08	0,38 0,11	0,39 0,15	0,17 0,05	0,67 0,46	0,46 0,48	0,82 0,35	0,21 0,15		
tartarato	fina grossa	0,08 0,05	0,09 0,01	0,12 0,07	0,19 -0,03	0,26 0,17	0,36 0,27	0,05 0,11	0,13 0,22	0,35 0,19	0,89 0,29	0,60 0,22	0,11 0,25	0,25 0,36	
oxalato	fina grossa	0,06 0,13	0,07 0,35	0,24 0,38	0,12 0,08	0,27 0,33	0,21 0,16	0,19 0,09	$0,10 \\ 0,07$	0,50 0,33	0,85 0,40	0,77 0,31	0,23 0,08	0,60 0,71	0,90 0,33

As correlações significativas na fração fina entre Cl⁻ e NH₄⁺ (ρ=0,83) e entre Cl⁻ e K⁺ (ρ=0,87) são indicativos de que eventos de queima de biomassa são diretamente responsáveis por estes elementos no aerossol atmosférico coletados no PEMD. As correlações entre Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e NH₄⁺ na fração grossa do material particulado (Tabela 15) evidencia a influência de partículas advindas da erosão do solo na atmosfera e de compostos de práticas de adubação, uma vez que nas áreas do entorno de PEMD, práticas agrícolas como preparo de solo para plantio de cana-de-açúcar e outras culturas aliadas as práticas de adubação nitrogenada são bastante comuns.

Também foram observadas correlações significativas entre o ácido fórmico e K^+ (ρ =0,90), além das correlações significativas deste ácido orgânico com Ca^{2+} e Mg^{2+} (ρ =0,60

e ρ =0,60, respectivamente), na fração grossa. Não foi observada correlação entre o ácido acético e fórmico, indicando fontes distintas destes ácidos ou processos diferentes de produção secundária para a presença no material particulado. No caso de ácido acético, a correlação com NH₄⁺ e Cl⁻ na fração fina (ρ =0,42 e ρ =0,57) em amostras coletadas no PEMD, indicaria uma contribuição de queima de biomassa para a concentração deste ácido neste local.

Dos ácidos orgânicos, somente o ácido pirúvico não apresentou correlações com outros ácidos orgânicos. A ausência de correlação entre MAS e os traçadores comuns de queima de biomassa, como Cl⁻, K⁺ e NH₄⁺ sugere que a principal fonte deste ácido seria a formação fotoquímica secundária e não a queima de biomassa.

O MAS apresentou correlação significativa na FF, com exceção do piruvato, com todos os outros ácidos orgânicos (Tabela 15), indicando uma possível fonte comum entre eles. Foi verificada uma correlação significativa entre MAS e o ácido fórmico (ρ =.0,92 e ρ =0,80, FF e FG, respectivamente), e uma correlação mais fraca, porém significativa com o ácido acético (ρ =0,50 na FF).

Nas amostras coletadas no PEMD foram observadas correlações entre os ácidos orgânicos nas duas frações do aerossol de forma mais freqüênte que em amostras coletadas no PEI. Este fato indicaria que em PEMD as fontes destes compostos são comuns e pouco numerosas; e que as reações secundárias fotoquímicas prevaleceriam como principal fonte. Como o ácido pirúvico não apresentou correlação com nenhum composto em amostras coletadas no PEMD, a sua formação por processos alternativos na fase gasosa da atmosfera, relacionada com o transporte regional em massas de ar, pode ser um indicativo em relação à sua origem.

O ácido maleico foi encontrado de forma significativa na FG em amostras coletadas no PEI, com concentração média de 0,235 μ g.m⁻³. Para a FF, o valor encontrado (0,093 μ g.m⁻³) é similar à concentração deste ácido observada no PEMD. De acordo com Huang et al. (2005), concentrações deste ácido foram reportadas em atmosfera de ambientes marinhos, polares, áreas rurais e urbanas, e que suas fontes poderiam ser universais. A sua correlação com o ácido tártárico (ρ =0,40, fração fina e ρ =0,70 fração grossa) pode indicar que este último também apresenta fontes universais.

As correlações significativas encontradas entre MAS, ácido tartárico, pirúvico e oxálico em amostras coletadas no PEMD (Tabela 15) é um indicativo que estes ácidos apresentam fontes comuns, sendo a principal fonte reações secundárias de precursores na

atmosfera, principalmente por apresentarem correlações com o ácido fórmico, que também tem como fonte reações fotoquímica "in situ".

As razões F/A (0,77 e 0,70 para FF e FG, respectivamente) calculadas no PEI, indicam que a principal fonte destes ácidos associados ao material particulado é a emissão direta biogênica, concordando esta tendência com os resultados encontrados nas amostras de água de chuva. A correlação entre eles (ρ = 0,58 e 0,61, fração fina e grossa) sugere uma fonte em comum. Em PEMD, a inexistência de correlação entre o ácido acético e fórmico (ρ= 0,24 e 0,13, fração fina e grossa) e razões F/A elevadas (1,27 e 2,15, fração fina e grossa) sugerem que estes ácidos possuem fontes distintas de emissão e que reações secundárias controlam a produção do ácido fórmico, favorecendo a produção deste ácido em relação ao ácido acético.

Por outro lado, na região de Araraquara no Estado de São Paulo, que possuí características similares quanto ao uso do solo e condições climáticas da área em que PEMD se insere, Allen et al. (2004), encontraram baixas razões F/A no material particulado solúvel em água (0,67 e 0,83, para FF e FG), divergindo dos valores encontrados em PEMD. Os autores dicutem que fontes distintas de emissão, além de outros mecanismos podem favorecer a deposição ou a produção de ácido acético e fórmico, como diferentes taxas de partição partícula/gás durante o transporte em massas de ar, degradação fotoquímica do ácido fórmico, formação fotoquímica de ácido acético de hidrocarbonetos ou ainda emissões diretas (biogênicas ou antrópicas) que favoreçam o ácido acético em relação ao ácido fórmico.

3 CONCLUSÕES

O estudo da acidez orgânica da precipitação no Estado de São Paulo, tendo como base duas áreas de remanescentes de floresta tropical domínio "Mata Atlântica", foi realizado entre os anos de 2002 e 2004, levando em consideração determinar as possíveis influências das alterações do uso do solo nas regiões destes locais na composição química, destacando-se a composição orgânica da água da chuva e de aerossol.

Eventos de chuva ácida foram verificados ao longo do período de amostragem, tanto em PEI quanto em PEMD. Em PEMD os eventos de precipitação ácida ocorreram em quase a totalidade dos eventos amostrados (92%) e em PEI em aproximadamente (51%) dos eventos amostrados. Esta tendência foi observada durante os dois anos de amostragem.

Os ácidos acético e fórmico, como possíveis colaboradores para a precipitação ácida, nas amostras de água de chuva analisadas, representaram juntos até 16% da somatória iônica (µeq.L⁻¹) em PEI e até 12% em PEMD, com a predominância do ácido acético em relação ao ácido fórmico em PEI e a inversão deste padrão na distribuição desses ácidos em PEMD, e a fonte biogênica, como principal emissor de ácidos orgânicos pode ser considerada a principal fonte, nestes casos analisados, uma vez que as maiores em PEI.

Levando em consideração que os efeitos de queima de biomassa não são verificados no PEI, e que as maiores concentrações de ácidos orgânicos foram verificadas neste local, a razão entre o ácido acético e ácido fórmico mostra que a principal fonte destes ácidos é a emissão direta de origem biogênica. No PEMD, a razão entre ácido fórmico e acético mostra uma maior susceptibilidade aos efeitos das atividades antrópicas e às variações das condições meteorológicas, principalmente observadas na época seca, uma vez que as principais fontes dos ácidos orgânicos são reações secundárias de oxidação fotoquímicas no local, de precursores emitidos possivelmente da vegetação, do solo exposto e de queima de matéria orgânica.

Baseado na contribuição dos de íons acidificantes para a potencial acidez livre da água da chuva, foi possível observar que a somatória dos ácidos orgânicos, acético e fórmico, é responsável por até 40% da acidez livre da água da chuva no PEI e até 30% no PEMD, adicionado a isso, as correlações entre H⁺ e COD nos dois parques estudados sugere contribuições de compostos orgânicos para a acidez da água da chuva. Estimando-se que os ácidos acético e fórmico contribuem com aproximadamente 20% do COD no PEI e aproximadamente 10% no PEMD, outros compostos orgânicos, não medidos neste trabalho, contribuem de forma significativa na composição do COD.

A confirmação da influência na composição da água da chuva advinda das alterações do uso do solo no PEMD pode ser evidenciada através das concentrações dos íons que, reconhecidamente, são originários de emissões antrópicas (NO₃-, NH₄+, Cl- e SO₄- por exemplo). No PEMD os valores de concentrações destes compostos são bastante semelhantes ao verificado em outras áreas agrícolas do Estado de São Paulo, principalmente de NH₄+, além disto, as correlações observadas entre os componentes ligados à queima de biomassa (NO₃-, K+ e Cl-) e entre material de solo erodido, (Mg²⁺ e Ca²⁺) são indicativos da influência antrópica na composição atmosférica deste local. Por outro lado no PEI, as concentrações destes compostos são menores, confirmando que os efeitos de poluição tendo fontes de escala regional ainda pouco têm influenciado a composição química da água da chuva neste local.

A proximidade de PEI com o oceano influenciou de forma significativa a composição de Na⁺, Cl⁻ e Mg²⁺ neste local. A fração marinha é relevante para a concentração de SO₄²⁻, mas a prática de mineração de calcário, no entorno de PEI, é a principal fonte terrestre de elementos erodidos do solo, principalmente de Ca²⁺. A contribuição do oceano para a concentração de ácido acético não pode ser descartada, devido às correlações encontradas entre este ácido, Na⁺ e Cl⁻.

A influência das alterações do uso do solo e das condições meteorológicas também pode ser verificada pela variação das concentrações do material particulado inalável e de BC na atmosfera. No PEI a concentração média de PM₁₀ foi 8,8 μg.m⁻³, no PEMD a concentração média foi aproximadamente 2,5 maior que no PEI. Em apenas 6 dias durante a época seca a concentração de PM₁₀ esteve acima do padrão de qualidade de ar estabelecido pela CETESB. A concentração de BC no PEMD foi 5 vezes superior que a medida no PEI, isto é um forte indício da presença de material particulado advindo da queima de biomassa na atmosfera de PEMD.

Da mesma forma que foi observada nas amostras de água de chuva, a concentração química da fração solúvel em água do aerossol foi distinta entre amostras coletadas no PEI e no PEMD. A fração fina do material particulado foi o maior contribuinte para a concentração de COD analisado da fração solúvel em água do aerossol no PEMD, indicando o predomínio da queima de biomassa na composição do carbono orgânico do material particulado. No PEI a fração mais abundante na composição de COD do material particulado solúvel em água foi a fração grossa, relacionada a compostos de material biogênico, aerossol marinho e partículas de solo. Dos ácidos orgânicos detectados no aerossol solúvel em água,

o ácido oxálico foi o mais abundante, seguido de acético e fórmico no PEI e fórmico e acético no PEMD.

Desta forma, a acidez orgânica avaliada em amostras coletadas no PEI e PEMD, está diretamente relacionada com o uso do solo e com as variações climáticas, quando estas são mais pronunciadas. A manutenção e a preservação dos remanescentes florestais dependem, entre muitos fatores, da deposição do material atmosférico via água da chuva ou deposição seca, uma vez que as mudanças decorrentes nos processos biogeoquímicos podem acelerar a degradação ambiental e influenciar na perda da biodiversidade destas últimas áreas de floresta de domínio Mata Atlântica no Estado de São Paulo.

REFERÊNCIAS

ABBAS, M. Z.M. **Técnicas quimiométricas na avaliação da água das chuvas em Cubatão, SP**. 1989. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1989.

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

ANDREAE, M. O. et al. Precipitation chemistry in Central Amazonia. **Journal of Geophysical Research,** Washington, v. 95, p. 16987-16999, 1990.

ARTAXO, P. et al. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon Basin. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 34, p. 4085-4096, 2000.

ARTAXO, P. et al. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 107, p. 8081, 2002. doi:10.1029/JD000666.

ARTAXO, P. et al. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 35, n. 2, p. 185-196, 2005.

AVERY JUNIOR, G. B.; WILLEY, J. D.; WILSON, C. A. Formic and acetic acids in coastal North Caroline rainwater. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 25, p. 1875-1879, 1991.

AVERY JUNIOR, G. B. et al. Impact of recent urbanization on formic and acetic concentrations in Coastal North Carolina rainwater. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 3353-3359, 2001.

BIOTA - FAPESP. Programa de Pesquisas em Caracterização, Conservação e Uso Sustentável da Biodiversidade do Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.biota.org.br. Acesso em: 20 jan. 2005

BURNS, D. A. **The effects of atmospheric nitrogen deposition in the Rocky Mountains of Colorado and Southern Wyoming** – a synthesis and Critical Assessment of published results. Troy, New York: US Geological Survey2002. (Water Resources Investigations Report, 02-4066).

CARVALHO, C. N.; LEPRUN, J. C. Atmospheric deposition to a rural tropical site. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 14, p. 99-112, 1991.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CENTRO DE PREVISÃO DO TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS - CPTEC. Banco de dados de queimadas. Brasil: Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em: http://www.dpi.inpe.br/ proarco/bdqueimadas/. Acesso em 20 ago. 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de qualidade de ar no estado de São Paulo** – 2002. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente – 2003. (Série Relatórios). Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/. Acesso em: 15 out. 2005.

CHAMEIDES, W. L.; DAVIS, D. D. Aqueous-phase source of formic acid in clouds. **Nature**, London, v. 304, p. 427-432, 1983.

CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. **Atmospheric Environmental**, Oxford, v. 24A, p. 4233, 1996.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. Banco de dados hidrometeorológicos. São Paulo: Secretaria de Energia, Recursos Hídricos e Saneamento, 2006. Disponível em: http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/bdhm.exe/plu. Acesso em: 17 jun 2005.

DECESARI, S. et al. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach. **Journal of Geophysical Research,** Washington, v. 105, p. 1481-1489, 2000.

DECESARI, S. et al. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondonia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics,** Mainz, v. 6, p. 375-402, 2006.

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

EKLUND, J. T.; McDOWELL, W. H.; PRINGLE, C. M. Seasonal variation of tropical precipitation chwemistry: LaSelva, Costa Rica. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 31, p. 3903-3910, 1997.

ENDERS, G. et al. Biosphere/atmosphere interactions: integrated research in a European coniferous forest ecosystem. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 26, p. 171-189, 1992.

FACCHINI, M. C. et al. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. **Nature**, London, v. 401, p. 257-259, 1999.

FORNARO, A., GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2- contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 37, p. 117-128, 2003.

FORTI, M. C. et al. Deposition of sulfate, nitrate and H+ in the Brazilian territory. **Water, Air and Soil Pollution,** Dordrecht, v. 130, p. 1121-1126, 2001.

GALLOWAY, J. N.; GAUNDRY, A. The composition of precipitation on Amsterdam island, Indian ocean. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 18, p. 2649-2656, 1984.

GALLOWAY, J. N.; KEENE, W. C.; LIKENS, G. E. Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location: Torres del Paine National Park, Chile. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 101, n. D3, p. 6883-6897, 1996.

GALY-LACAUX, C.; MODI, A. I. Precipitation chemistry in Sahelian Savanna of Niger, Africa. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, v. 30, n. 3, p. 319-343, 1998.

GERAB, F. **Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossois atmosféricos na região amazônica**. 1996. 203 f. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

GILLET, R. W.; AYERS, G. P. The use of thymol as a biocide in rainwater samples. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 25, p. 2677-2681, 1991.

GLASIUS, M. et al. Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 34, p. 2471-2479, 2000.

GLASIUS, M. et al. The relative contribution of biogenic and anthropogenic sources to formic and acetic acids in the boundary layer. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 106, p. 7415-7426, 2001.

GRAEDEL, T. E.; WESCHELER, C. J. Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. **Review of Geophysics**, Washington, v. 19, p. 505-539, 1981.

GRAHAM, B. et al. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 1. Characterization by NMR and GC/MS. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 107, n. D20, p. 8047, 2002. doi: 10.1029/2001JD000336.

GRAHAM, B. et al. Local and regional contributions to the atmospheric aerosol over Tel Aviv, Israel: a case study using elemental, ionic and organic tracers. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 1593-1604, 2004.

GRAHAM, B. et al. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 108, n. D24, p. 4766, 2003. doi:10.1029/2003JD003990.

GRANBY, K. et al. Carboxylic acids: Seasonal variation and relation to chemical and meteorological parameters. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, v. 28, n. 1-3, p. 195-207, 1997.

GROSJEAN, D. Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSMCS. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 22, p. 1637-1648, 1988.

GROSJEAN, D. Organic acids in Southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 23, p. 1506-1514, 1989.

HELAS, G.; BINGEMER, H.; ANDREAE, M.O. Organic acids over equatorial Africa – results from DECAFE -88. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 97, n. D6, p. 6187-6193, 1992.

HERUT, B. et al. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the southeast Mediterranean: sources, fluxes, and a possible impact. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 44, n. 7, p. 1683-1692, 1999.

HUANG, X. F. et al. Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM2.5 in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 39, n. 16, p. 2819-2827, 2005.

HUEGLIN, C. et al. Chemical characterization of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near city and rural sites in Switzerland. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 39, n. 4, p. 637-651, 2005.

JACOB, D. J.; WOFSY, S. C. Photochemical production of carboxylic acids in a remote controlled atmosphere. In: UNSWORTH M. H.; REIDEL, D. (Ed.). **Acid deposition processes at high elevation sites**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. p. 73-92.

KAWAMURA, K.; KAPLAN, I. R. Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 20, p. 115-124, 1986.

KAWAMURA, K.; STEINBERG, S.; KAPLAN, I. R. Concentrations of monocarboxilic and dicarboxilic acids and aldehydes in Southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 30, p. 1035-1052, 1996.

KAWAMURA, K. et al. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxilic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 3917-3926, 2001.

KAWAMURA, K. et al. Water-soluble dicarboxylic acids in the tropospheric aerosols collected over east Asia and western North Pacific by ACE-Asia, C-130 aircraft. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 108, n. D23, Art.no. 8639, 2003.

KEENE, W. C.; GALLOWAY, J. N.; HOLDEN, J. D. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 88, p. 5122-5130, 1983.

KEENE, W.C.; GALLOWAY, J. N. Organic acidity in precipitation of North America. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 18, n. 11, p. 2491-2497, 1984.

KEENE, W. C. et al. Sea-salt corrections and interpretation of constituent rations in marine precipitation. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 91, n. D6, p. 6647-6658, 1986.

KEENE, W. C.; GALLOWAY, J. N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding. **Tellus**, Campo Grande, v. 40B, p. 322-334, 1988.

KESSELMEIER, J. et al. Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant Mediterranean oak species in relation to a North American species. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 32, n. 11, p. 1947-1953, 1998.

KHARE, P. et al. HCHO, HCOOH and CH3COOH in air and rain water at rural tropical site in North Central India. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 31, p. 3867-3875, 1997.

KIEBER, R. J. et al. Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 36, p. 3557-3563, 2002.

KLAUSEN, H. S. **Photochemical oxidants in the troposphere**. 1998. 115 f. Master thesis - Department of Chemistry, University of Southern Denmark, Odense, 1998.

KUMAR, N. et al. Formate and acetate levels in monsoon and winter rainwater at Dayalbagh, Agra (India). **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, v. 23, p. 81-87, 1996.

LACAUX, J. P.; CACHIER, H.; DELMAS, R. Biomass burning in Africa: Na overview of its impact on atmospheric chemistry. In: CRUTZEN, P. J. (Ed.). **Fire in the environment**: the ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires. New York: John Wiley, 1993.

LARA, L. B. L. S. Composição química atmosférica na bacia do rio Piracicaba: Variabilidade espacial e temporal. 2000. 80 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

LARA, L. B. L. S. et al. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LARA, L. L. B. et al. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 39, n. 26, p. 4627-4637, 2005.

LEVINE, J. S. et al. Biomass burning: A driver for global change. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 29, p. 120-125, 1995.

LEAL, T. F. M. et al. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004. ISS 0100-40-42

CHATTERTON, T. et al. Air quality in Norwich, UK multi-scale modelling to assess the significance of city, county and regional pollution sources. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 65, n. 1-2, p. 425-433, 2000.

MAYOL-BRACERO, O. L. et al. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 107, p. 8091, 2002. doi:10.1029/2001JD000522.

MOCHIDA, M. et al. Distributions of oxygenated organic compounds in aerosols over the western Pacific and off the coast of East Asia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 67, n. 18, p. A299, 2003. Supplement 1.

MOCHONAS, N.; GLAVAS, S. Weak organic acidity in a wet-only precipitation atudy at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. **Atmospheric Research**, Amsterdam, v. 63, p. 147-157, 2002.

MOLDAN, B.; CERNY, G.H. Small catchments research. In: MOLDAN, B.; CERNY, J. (Ed.). **Biogeochemistry of small catchments**. A tool for research. Chichester: John Wiley, 1994. chap. 1, p. 1-30. (SCOPE, 51).

NATIONAL ATMOSPHERIC DEPOSITION PROGRAM – NADP., **Data report, Precipitation chemistry**, fourth quarter, 1981, Fort Collins: Colorado State University, Natural Resource Ecology Laboratory, 1983. v. 5, n. 4.

OLIVEIRA, J. B. de et al. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo.** Campinas: Instituto Agronômico; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 64 p.

PEÑA, R. M. et al. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 36, p. 5277-5288, 2002.

RAMANATHAN, V. et al. Atmosphere - aerosols, climate, and the hydrological cycle. **Science**, Washington, v. 94, n. 5549, p. 2119-2124, 2001.

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

ROSS, J. L. S. (Org.). Geografia do Brasil. São Paulo: EDUSP, 2003. 548 p.

SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I. R.; SHEPARD, L. S. Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic-acids in Los Angeles rainwater-their sources and deposition rates. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 27, p. 203-219, 1993.

SALDIVA, P. H. N. et al. Air pollution and mortality in elderly people a time-series study in São Paulo, Brazil. **Environmental Health**, London, v. 50, p. 159-163, 1995.

SANHUEZA, E.; FIGUEROA, L.; SANTANA, M. Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 30, p. 1861-1873, 1996.

SANHUEZA, E. et al. HCHO and HCOOH in tropical rains. **Ambio**, Stockholm, v. 20, n. 3-4, p. 115-118, 1991.

SÃO PAULO (Estado). **Inventário florestal da vegetação natural do Estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente; Instituto Florestal, 2005. Atlas, 200 p.

SAXENA, V. K.; LIN, N. H. Cloud chemistry measurements and estimates of acidic deposition on an above cloud base coniferous forest. **Atmospheric Environment, Part A -General Topics**, Oxford, v. 24, n. 2, p. 329-352, 1990.

STATSOFT, INC. STATISTICA. **Statistica 6.0**, 2004. Disponível em: http://www.statisoft.com. Acesso em jan. 2004

SÉMPERE, R.; KAWAMURA, K. Low molecular weight dicarboxcylic acids and related polar compounds in remote marine air samples from the western Pacific. **Atmospheric Environment,** Oxford, v. 30, p. 1609-1619, 1996.

SERVANT, J. et al. Carboxilic monoacids in the air of Mayombe Forest (Congo) – role of the forest as a source or sink. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, v. 12, n. 4, p. 367-380, 1991.

SILVA, A. M. Análise da cobertura do solo da área de entorno de três unidades de conservação localizadas no estado de São Paulo. **Holos - Environment**, Rio Claro, v. 4, n. 2, 2004.

SILVA FILHO, E.V. Estudo da chuva ácida e entradas atmosféricas de Na, K, Ca, Mg e Cl na bacia do Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca – RJ. 1985. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1985.

SOUZA, S. R.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Low molecular weight carboxilic acids in a urban atmosphere: winter measurements in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 33, p. 2563-2574, 1999.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Origem e implicações dos ácidos dicarboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 60-67, 2001.

TABANEZ, A. A. J.; VIANA, V. M. Patch structure within Brazilian Atlantic forest fragments and implications for conservation. **Biotropica**, Washington, v. 32, n. 4B, p. 925-933, 2000. Special issue.

TALBOT, R. W. et al. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids in midlatitude temperate site. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 93, p. 1638-1652, 1988.

ROCHA, A. A.; COSTA, J. P. O. Não matarás: a Reserva da Biosfera da Mata Atlântica e sua aplicação no Estado de São Paulo. Brasília: UNESCO, 1998. 262 p.

VIEIRA, B. M. et al. Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região leste do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 6, p. 17-23, 1988.

VILLANUEVA-FERRO, I.; POPP, C. J.; MARTÍN, R. S. Biogenic and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New México. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 38, p. 249-260, 2004.

WANG, W. et al. Characterization of oxygenated derivatives of isoprene related to 2-methyltetrols in Amazonian aerosols using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, London, v. 19, p. 1343-1351, 2005.

WILLEY, J. D. et al. Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 14, p. 139-148, 2000.

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