

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA REGINA DE OLIVEIRA CASARTELLI

**COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO BRUTA E DA
PRECIPITAÇÃO INTERNA (THROUGHFALL) EM
FLORESTAMENTOS DE PLANTAS INTRODUZIDAS NA
PLANÍCIE COSTEIRA DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL,
E SUA UTILIZAÇÃO NO MONITORAMENTO DAS
PRECIPITAÇÕES ATMOSFÉRICAS**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Nicolai Mirlean
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Co-orientadora

Porto Alegre, setembro de 2006

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (agosto de 2002) e (setembro de 2006), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Nicolai Mirlean e Co-orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Manuel Armando Valeriano Madeira

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

Prof. Dr. Pedro Selbach

Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Maia

Prof. Dr. Nicolai Mirlean
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Co-orientadora

Maria Regina de Oliveira Casartelli
Doutoranda

Dedicatória

*À Dani, minha querida filha
De certo, esta conquista está
marcada pelo estímulo de seu
amor ...*

AGRADECIMENTOS

À FURG, representada pelo Colegiado do Departamento de Geociências e na pessoa do Chefe do Laboratório de Oceanografia Geológica, Prof. Gilberto Griep por acreditar na importância da formação e capacitação de técnicos, contribuindo para homologação do processo de dispensa parcial das atividades profissionais para cursar o Programa de Pós-Graduação, meu sincero reconhecimento.

À Direção do NEEJA e CRE pela concessão de licença de afastamento das minhas atividades como professora estadual de nível médio para realizar o estágio no exterior.

À FAPERGS pela aprovação de Projeto de Pesquisa com a concessão de subsídios financeiros, que possibilitou a realização das atividades experimentais no campo durante o monitoramento das precipitações atmosféricas.

À CAPES pela concessão da bolsa sanduíche no Programa de Doutorado no Brasil com Estágio no Exterior-PDEE para realizar o estágio de quatro meses no Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

Ao Presidente do Departamento de Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, Prof. Dr. Manuel Madeira pelo aceite, por todo o apoio técnico-científico, assessoramento, orientação, paciência e carinho durante todas as etapas de desenvolvimento do estágio e minha estada em Lisboa, meu sincero reconhecimento e eterna gratidão.

Ao Diretor-Presidente da CIEL, ao Exmo. Sr. Comandante do Quartel do 8º Regimento de Cavalaria e a proprietária do Sítio Ackropolis por concederem permissão da instalação de coletores para a realização do monitoramento da precipitação atmosférica.

Ao coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química, Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro pelo profissionalismo e orientações quanto ao atendimento de normas e regulamentações que o norteiam.

Ao Professor Dr. Nicolai Mirlean pela orientação, ensinamentos, competência e profissionalismo que foram fundamentais para o desenvolvimento deste estudo meu reconhecimento.

À Professora Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba pela orientação, ensinamentos, amizade e apoio que sempre estiveram presente e foram importantes para a realização deste estudo meu sincero reconhecimento.

À Dr^a. Maria Xesús Gómez Rey, Pesquisadora Visitante do Departamento de Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa,

Portugal por todo o apoio técnico, orientação, ensinamentos, dedicação e amizade meu sincero reconhecimento e gratidão.

Ao Laboratório de Química Analítica Ambiental – IQ, UFRGS nas pessoas Prof^a. Dr^a. Tânia Pizzolato e Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba e sua equipe técnica, em especial Simone Barrionuevo, Cristine de Lucas e Anáí Loureiro, pelo apoio técnico, profissionalismo e amizade que, de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento principalmente da parte experimental deste estudo.

Ao Laboratório de Oceanografia Geológica – LOG, FURG na coordenação do Prof. Gilberto Griep, por todo o apoio logístico, técnico que, de certo sem os quais não seria possível o desenvolvimento experimental e analítico de todo este estudo, meu reconhecimento e sincera gratidão.

A todos os professores e pesquisadores do programa de Pós-Graduação em Química da UFRGS por todos os ensinamentos, meu reconhecimento.

Aos bolsistas de iniciação Cristian Conceição, a Adriana Demoliner e Vinicius Kutter, pelo tempo que passamos juntos durante as saídas de campo, no laboratório e pela amizade que muito contribuíram para a realização do presente trabalho, minha sincera gratidão.

Ao secretário do LOG, Manoel Gonçalves e do Curso de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Clabisnei Melo, pela generosidade em resolver problemas de ordem burocrática e pela amizade, meu sincero reconhecimento.

À técnicas Lutiane e Iolanda, pela amizade, carinho, disponibilidade e compreensão demonstrados principalmente durante meu afastamento das atividades técnicas.

Ao Prof. Dr. Carlos Tagliani pelas sugestões e correção sobre a caracterização da área de estudo.

À Fabiane Resende pela revisão e correções da redação de todo o texto.

Ao Alam de Oliveira, Eduardo Albergone e em especial a José Antiqueira pela paciência, amizade e disponibilidade na confecção dos mapas.

Ao Gilberto Oliveira “Milico” pelo auxílio técnico durante as saídas de campo meu reconhecimento.

Aos pesquisadores Prof. Dr. Girão, Prof^a. Dr^a. Manuela, Prof^a. Dr^a. Ana Carla, Prof. Dr. Nuno Cortez, Dr. Jorge Nunes, à secretária Maria Cristina Neves, a Madalena, aos técnicos Paulo e Luís, e aos demais colegas do Departamento de Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, meu agradecimento pela companhia agradável, pelas saídas de campo por toda a Portugal, pelos cafés, almoços..., meu muito obrigado.

As gurias brasileiras Fabiane, Fabi, Nilda, entre outras, bem como galegas... portuguesas... , pelos bons momentos compartilhados durante nossa estada em Lisboa...

A todos colegas e amigos que conquistei ao longo deste estudo pela companhia, cafés, discussões, bate-papos, piadas.... que muito contribuíram no sentido de amenizar a longa jornada deste estudo, minha gratidão e amizade.

A minha filha, minha mãe, irmã e Luciane, por tudo que compartilhamos, principalmente pela compreensão de minha ausência e pelo incentivo a prosseguir neste estudo, sincera gratidão e amor.

Por fim, agradeço ao meu grande mestre – meu Deus - por ter me amparado e iluminado todos os meus dias, permitindo que este estudo tenha sido concluído com força, determinação e muita dedicação.

... que a chuva caía de mansinho nos campos.....

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS**Aceito para publicação**

1. Casartelli, Maria R.; Peralba, Maria do C.; Mirlean, Nicolai; Schifino, José
STUDY OF METAL-COMPLEXED ORGANIC MATTER IN THROUGHFALL BY GEL FILTRATION AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY Revista *Fresenius Environmental Bulletin*, em 05/2006

Artigos publicados

1. Nicolai Mirlean, Maria Regina Casartelli, Maria Do Carmo Ruaro Peralba
METAIS PESADOS NA ÁGUA DE TRANSPRECIPITAÇÃO EM FLORESTAMENTOS NA ZONA LITORÂNEA SUL DO RIO GRANDE DO SUL.
Geoquímica Brasiliensis, em 06/2003
- 1 Mirlean, Nicolai; Andres, Vlad E; Casartelli, M.R.
A SIMPLE TECHNIQUE FOR THE AUTOMATIC OPENING OF A WET DEPOSITION COLLECTOR.
Journal of Environmental Monitoring, Cambridge, v. 5, n. 4, 591-592, 2003.
1. Casartelli, M.R., Mirlean, N, Peralba, M.C.R.
ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DE PRECIPITAÇÃO INTERNA SOB PLANTAS DE ESPÉCIE INTRODUZIDA NA ZONA LITORÂNEA SUL DO RS
Revista Analytica. São Paulo, v.2, n.8, p.28-34, 2004

SUMÁRIO

I	INTRODUÇÃO	22
	1.1 OBJETIVOS	29
	1.1.1 Objetivo Geral	29
	1.1.2 Objetivos Específicos	29
II	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
	2.1 O PROBLEMA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	31
	2.2 ESTUDOS DE POLUIÇÃO NO BRASIL	35
	2.2.1 Poluição da Atmosfera	35
	2.2.2 Estudos Precedentes	38
III	LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS REGIÕES DE ESTUDO	45
	3.1 LOCALIZAÇÃO DAS REGIÕES DE ESTUDO	45
	3.2 SÍTIOS DE AMOSTRAGEM	50
	3.2.1 Rio Grande	51
	3.2.1 Porto Alegre	54
	3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS REGIÕES DE ESTUDO	55
	3.3.1 Clima e Recursos Hídricos	55
	3.3.1.1 Aspectos climáticos	55
	3.3.1.2 Aspectos hídricos superficiais	58
	3.3.2 Geologia e Geomorfologia	59
	3.3.3 Solos	62
	3.3.4 Vegetação	63
	3.3.5 Uso e Ocupação do Solo	65
IV	PARTE EXPERIMENTAL	68
	4.1 SISTEMA DE AMOSTRAGEM	68
	4.1.1 Coletores	70
	4.1.2 Amostragem da Precipitação Bruta e da Precipitação Interna com Periodicidade Mensal	72
	4.1.3 Amostragem de Precipitação Bruta e da Precipitação Interna de Eventos Consecutivos de Precipitação	72
	4.1.4 Amostragem da Precipitação Bruta e da Precipitação Interna Durante Eventos Individuais da Precipitação	73
	4.2 CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS “IN SITU”	74
	4.3 LIXIVIAÇÃO EXPERIMENTAL	75
	4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA	76
	4.4.1 Protocolo de Descontaminação	76
	4.4.2 Preparação das amostras	77
	4.4.3 Métodos Analíticos	77
	4.4.3.1 pH e Condutividade Elétrica	77
	4.4.3.2 Metais traço	78
	4.4.3.3 Cátions e Ânions	80
	4.4.3.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	81
	4.4.3.5 Distribuição de Compostos Orgânicos presentes na Precipitação Interna	82
	4.4.3.6 Determinação do Teor de Nutrientes nas Folhas de <i>Eucalyptus sp.</i>	83
	4.5 CÁLCULOS E MÉTODOS ESTATÍSTICOS	84

V RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1 QUANTIDADE E CARACTERÍSTICAS DA PRECIPITAÇÃO BRUTA E DA PRECIPITAÇÃO INTERNA	89
5.1.1 Quantidade da Precipitação	89
5.1.1.1 Precipitação bruta	89
5.1.1.2 Precipitação interna	91
5.1.2 Características da Precipitação Bruta e da Precipitação Interna	92
5.1.2.1 Valores de pH	92
5.1.2.2 Condutividade Elétrica	96
5.1.2.3 Carbono Orgânico Dissolvido	98
5.1.2.4 Concentração de Cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e NH_4^+)	99
4.1.2.4.1 Precipitação bruta	99
4.1.2.4.2 Precipitação interna	103
5.1.2.5 Concentração de Ânions (Cl^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-})	105
4.1.2.5.1 Precipitação bruta	105
4.1.2.5.2 Precipitação Interna	110
5.1.2.6 Origem dos Íons	111
5.1.2.7 Análises Estatísticas	115
5.1.2.7.1 Análises de Correlação de Pearson e de Cluster	115
5.1.2.7.2 Análise de Componentes Principais	118
5.1.2.8 Fluxos Anuais dos Íons	125
5.1.2.8.1 Precipitação bruta	125
5.1.2.8.2 Precipitação interna	128
5.1.2.9 Aplicação do Modelo de Copa	134
5.1.2.9.1 Deposição Seca	134
5.1.2.9.2 Circulação Interna (absorção e lixiviação)	135
5.1.2.9.3 Deposição Total	137
5.1.3 Metais Traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb E Zn) na Precipitação Bruta e na Precipitação Interna	140
5.1.3.1 Concentração dos Metais Traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn)	140
5.1.3.1.1 Precipitação bruta	140
5.1.3.1.2 Precipitação interna	145
5.1.3.2 Efeitos do Volume de Precipitação sobre a Concentração dos Metais Traço	149
5.1.3.3 Análises Estatísticas	150
5.1.3.3.1 Análise de Correlações de Pearson e de Cluster	150
5.1.3.3.1 Análise de Componentes Principais	155
5.1.3.4 Fluxos Anuais dos Metais Traço	159
5.1.3.4.1 Precipitação bruta	159
5.1.3.4.2 Precipitação interna	161
5.1.3.5 Fatores de Enriquecimento	163
5.2 EFEITO DA COBERTURA VEGETAL NA CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇO E NA DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANICOMETÁLICOS DA PRECIPITAÇÃO INTERNA	168
5.2.1 Características da Precipitação Interna de Espécies Introduzidas no Litoral Sul do RS	168
5.2.1.1 Quantidade de Precipitação	169
5.2.1.2 Valores de pH e Condutividade Elétrica	170
5.2.1.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	172

5.2.1.4 Concentração de Metais Traço na Precipitação Bruta e na Precipitação Interna	173
5.2.1.4.1 Precipitação bruta	173
5.2.1.4.2 Precipitação interna	174
5.2.1.5 Análise de Correlação de Pearson	175
5.2.1.6 Comparação entre a Precipitação Interna por Evento Isolado e por Acumulação Mensal	177
5.2.2 As Espécies Vegetais e a Dinâmica da Concentração de Metais na Precipitação Interna durante um Evento de Chuva	178
5.2.3 Efeito da Cobertura de <i>Bambusa Sp.</i> e <i>Pinus Sp.</i> na Distribuição dos Compostos Organometálicos da Precipitação Interna	183
5.2.3.1 Definição dos Limites de Inclusão e de Exclusão da Coluna de Cromatografia em Gel G-25S	184
5.2.3.2 Determinação das Associações Metal-orgânicas na Precipitação Interna do <i>Bambusa sp.</i> e do <i>Pinus sp.</i>	186
5.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS	191
VI CONCLUSÕES	201
VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	203
VIII ANEXOS	218

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Localização da área de estudo para a realização do monitoramento da composição química da precipitação bruta e da precipitação interna durante o ano de 2002	48
Figura 2	Localização dos sítios de amostragem na região de Porto Alegre para a realização do estudo no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2003	49
Figura 3	Localização dos sítios de amostragem na região de Rio Grande para a realização do estudo no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2003	50
Figura 4	Vista geral das matas de eucalipto correspondentes aos sítios de amostragem da área de Rio Grande (A–sítio rural; B–sítio suburbano; C– sítio urbano; D– sítio industrial)	52
Figura 5	Vista geral do distrito industrial da região do Rio Grande	53
Figura 6	Vista geral do sítio de amostragem RG 5 - Rodovia RS 734, área pertencente ao Country Club Cidade do Rio Grande	53
Figura 7	Vista geral do sítio rural “Akropolis” nas proximidades do Parque Estadual de Itapuã	54
Figura 8	Vista geral do florestamento de <i>Eucalyptus sp.</i> correspondente ao sítio de amostragem (sítio industrial) e da fábrica CIEL, região de Porto Alegre	55
Figura.9	Bacias hidrográficas do complexo Lagunar Patos-Mirim	59
Figura 10	Esboço geológico do estado do Rio Grande do Sul	60
Figura 11	Mapa de relevo do estado do Rio Grande do Sul	61
Figura 12	Mapa simplificado de localização das regiões de estudo e sítios de amostragem	69
Figura 13	Detalhe do coletor utilizado para recolher amostras de precipitação bruta e de precipitação interna com periodicidade mensal	71
Figura 14	Fotografias dos coletores utilizados para recolher amostras de precipitação bruta (A) e de precipitação interna (B) durante eventos individuais	72
Figura 15	Distribuição mensal (mm) da precipitação anual registrada no período de 1991-2001 e no ano de estudo (2002) em Porto Alegre (a) e Rio Grande (b)	91
Figura 16	Diagramas referentes aos valores médios de pH medidos na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nas diferentes áreas estudadas das regiões de Rio Grande (a) e de Porto Alegre (b)	95
Figura 17	Variação do pH na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande (RG) (PA), valores máximos, mínimos e médios	96
Figura 18	Variação da condutividade elétrica (CE) na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios das regiões de Porto Alegre (PA) e de Rio Grande (RG), valores máximos, mínimos e médios	97
Figura 19	Aspectos da vegetação atingida pelas emissões oriundas das fábricas de fertilizantes no distrito industrial de Rio Grande (RS), destacando a perda parcial da coloração verde de suas partes aéreas- (clorose)	110
Figura 20	Valores médios (%) referentes aos aportes de origem marinha e não marinha de alguns íons (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} e S-SO_4^{2-}) na precipitação bruta para o período de estudo das regiões de de Porto Alegre (A) e Rio Grande (B)	114

Figura 21	Dendogramas da análise de Cluster realizada pelo método de Ward entre os coeficientes de correlação dos principais íons da precipitação bruta na região de Rio Grande (A) e de Porto Alegre (B) para o período de estudo	116
Figura 22	Diagrama representativo das linhas de regressão linear entre $[\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-]$ e principais cátions $[\text{Ca}^{2+} + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+]$ presentes na precipitação bruta recolhida nos sítios industriais de Rio Grande (a) e de Porto Alegre (b) no ano de 2002	124
Figura 23	Distribuição percentual da contribuição de cátions e ânions na precipitação interna ($\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) nos diferentes sítios (RU-rural; UR-urbano; IN- industrial) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre	131
Figura 24	Variação da concentração de Mn (a) e Zn (b) na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI), no sítio industrial de Rio Grande	148
Figura 25	Percentuais referentes a concentração individual de cada elemento traço na contribuição total de metais traços analisados na precipitação bruta (PB) ($\mu\text{g L}^{-1}$) e na precipitação interna (PI) ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos diferentes sítios (RU-rural; SU-suburbano; UR-urbano; IN- industrial) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre	148
Figura 26	Dendogramas da análise de cluster realizada pelo método de Ward entre os coeficientes de correlação dos principais íons da precipitação bruta na região de Rio Grande para o período de estudo	152
Figura 27	Dendogramas da análise de cluster realizada pelo método de Ward entre os coeficientes de correlação dos principais íons da precipitação bruta na região de Porto Alegre para o período de estudo	153
Figura 28	Distribuição percentual da contribuição de metais pesados analisados na precipitação bruta (a) e na precipitação interna (b) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) nos diferentes sítios (RU-rural; SU- suburbano; UR-urbano; IN- industrial) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre	163
Figura 29	Diagrama representativo dos fatores de enriquecimento (FE) para os metais traço presentes nos diferentes sítios nas regiões de (a) Rio Grande (RG) e (b) Porto Alegre (PA)	164
Figura 30	Distribuição dos metais pesados presentes na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) sob o <i>Eucalyptus sp</i> nos diferentes sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre	167
Figura 31	Valores médios, máximos e mínimos de pH na precipitação bruta, bem como na precipitação interna das diferentes espécies	171
Figura 32	Valores médios, máximos e mínimos de condutividade elétrica (CE) na precipitação bruta e precipitação interna das diferentes espécies	171
Figura 33	Concentrações médias de COD na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) de diferentes espécies	172
Figura 34	Correlações entre COD e condutividade elétrica (CE); a- <i>Bambusa sp.</i> e b- <i>Syzygium sp.</i> (n=5)	176
Figura 35	Comparação entre as concentrações de metais nas amostras de precipitação interna por evento e acumulada sob <i>Eucalyptus sp.</i>	178
Figura 36	Diagramas de dispersão entre carbono orgânico dissolvido (COD) e os valores de pH na precipitação interna do <i>Bambusa sp.</i> ; do <i>Eucalyptus sp.</i> e do <i>Pinus sp.</i>	180
Figura 37	Correlações entre as concentrações de metais e carbono orgânico dissolvido (COD) ($p < 0,05$; $n=6$) na precipitação interna de (a) <i>Bambusa sp.</i> ; (b) <i>Eucalyptus sp.</i> ; (c) <i>Pinus sp.</i>	182

Figura 38	Distribuição das concentrações dos metais pesados durante o estudo experimental	183
Figura 39	Representação gráfica das curvas de eluição do <i>Blue Dextran</i> e da Glicose na coluna cromatográfica G25S	185
Figura 40	Diagrama da reta de regressão linear correspondente à coluna G25S	186
Figura 41	Distribuição do peso molecular e metais traço (Cu, Fe) presentes na precipitação interna (A= <i>Bambusa sp.</i> e B= <i>Pinus sp.</i>)	188
Figura 42	Distribuição do peso molecular e metais traço (Mn, Zn) presentes na precipitação interna (A= <i>Bambusa sp.</i> e B= <i>Pinus sp.</i>)	189

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Emissões diárias (tonelada dia ⁻¹) de poluentes gerados pela queima de combustíveis automotivos no município de Porto Alegre (POA) e sua Região Metropolitana (RMPA)	25
Tabela II	Principais resíduos dos processos de produção de fertilizantes	25
Tabela III	Tipos de fontes e os principais poluentes; SO _x – óxido de enxofre; Nox – óxido de nitrogênio; CO – monóxido de carbono; HC – hidrocarbonetos MP- material particulado	36
Tabela IV	Lista de indústrias pertencentes ao complexo industrial-portuário de Rio Grande, RS	38
Tabela V	Concentrações típicas de íons maiores na precipitação bruta (mg L ⁻¹) de origem continental e marinha	39
Tabela VI	Principais fontes dos íons presentes na precipitação bruta	39
Tabela VII	Principais associações entre os íons na precipitação bruta	40
Tabela VIII	Distribuição da ordem “hierárquica” de íons maiores na precipitação bruta com diferentes contribuições (marinha, continental e antropogênica)	40
Tabela IX	Valores relativos as precipitações e temperaturas médias sazonais, avaliadas entre 1931 e 1960 para a região de Rio Grande	56
Tabela X	Principais elementos climáticos registrados nas estações meteorológicas de Porto Alegre (8° DISME) e de Rio Grande (EMRG) no ano de 2002	57
Tabela XI	Dados de alguns elementos climáticos registrados na Estação Meteorológica de Rio Grande no período de 1991 a 2000 e no 8° Distrito de Meteorologia de Porto Alegre no período de 1912 a 1997	58
Tabela XII	Descrição geral da área de ocorrência e classes taxonômicas que compõem as Unidades de Mapeamento de solos identificados no município de Porto Alegre	63
Tabela XIII	Ocorrência dos diferentes tipos de vegetação natural na região de Porto Alegre	65
Tabela XIV	Aspectos referentes à localização dos sítios de amostragem	68
Tabela XV	Concentração de Cd e Pb determinados em amostra de água natural (NIST-SRM 1640) por AAS-Forno de Grafite, com RSD < 10%	78
Tabela XVI	Limites de detecção (3 σ para o sinal de “background” em água purificada e acidificada com HNO ₃ 0,014 M) com RSD \leq 10% para os metais traço analisados em sub-amostras (20 μ L) de precipitação bruta e precipitação interna em AAS-FG	79
Tabela XVII	Programa de temperatura e tempo do forno de grafite para a determinação de metais traço analisados, os parâmetros referentes as etapas de secagem foram os mesmos para todos os elementos	79
Tabela XVIII	Concentração (mg L ⁻¹) de cátions determinados em amostra de água natural (NIST-SRM 1640)	80
Tabela XIX	Parâmetros analíticos para o método de determinação de cátions e ânions por cromatografia iônica	81
Tabela XX	Volumes mensais e anuais (mm) correspondentes à precipitação bruta (PB) nos sítios das áreas de Porto Alegre e de Rio Grande, durante o período de estudo	90
Tabela XXI	Volumes mensais e anuais (L m ⁻²) correspondentes à precipitação interna (PI) nos sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre, durante o período de estudo	91
Tabela XXII	Razão entre os totais anuais (L m ⁻²) da precipitação interna (PI) e da precipitação bruta (PB) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande	92

Tabela XXIII	Dados referentes a precipitação bruta (PB) e precipitação interna (PI) determinados em vários sistemas florestais	92
Tabela XXIV	Valores médios de pH na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande	93
Tabela XXV	Comparação entre os valores de pH determinados na precipitação bruta em diferentes localidades	94
Tabela XXVI	Valores médios da condutividade elétrica (CE) da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande	97
Tabela XXVII	Valores das concentrações médias ponderadas de carbono orgânico dissolvido (COD) na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande	98
Tabela XXVIII	Valores das concentrações ($\mu\text{Eq L}^{-1}$) médias ponderadas dos principais cátions da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande	100
Tabela XXIX	Fatores de enriquecimento (FE) estimado a partir das razões entre as concentrações médias anuais dos cátions na precipitação interna (PI) e na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande	104
Tabela XXX	Valores das concentrações ($\mu\text{Eq L}^{-1}$) médias ponderadas dos principais ânions da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande	106
Tabela XXXI	Fatores de enriquecimento (FE) estimado a partir das razões entre as concentrações médias anuais dos ânions na precipitação interna (PI) e na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande	111
Tabela XXXII	Razões molares entre as concentrações médias ponderadas pelo volume ($\mu\text{mol}_c \text{ L}^{-1}$) de alguns íons e a do sódio (Ion/Na) na precipitação bruta e na água do mar	113
Tabela XXXIII	Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos principais íons presentes na precipitação bruta recolhida nos diferentes sítios da região de Rio Grande	122
Tabela XXXIV	Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos principais íons presentes na precipitação bruta recolhida nos diferentes sítios da região de Porto Alegre	122
Tabela XXXV	Valor estimado do fator neutralizante $[\text{FN}=\text{X}/(\text{SO}_4+\text{NO}_3)]$ relativos aos íons presentes na precipitação bruta dos diferentes sítios (RU- rural, SU -suburbano, UR- urbano e IN -industrial) das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande	123
Tabela XXXVI	Valor estimado do fator neutralizante $[\text{FN}=\text{X}/(\text{PO}_4+\text{F})]$ relativos aos íons presentes na precipitação bruta dos diferentes sítios (RU- rural, SU -suburbano, UR- urbano e IN -industrial) das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande	124
Tabela XXXVII	Valor estimado para a correlação entre a soma de principais cátions (Ca^{2+} , K^+ e NH_4^+) e os ânions PO_4^{3-} e NO_3^- e para a razão entre cada cátion e PO_4^{3-} presentes na precipitação bruta dos diferentes sítios (RU-rural, SU-suburbano, UR-urbano e IN-industrial) das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande	125
Tabela XXXVIII	Comparação da deposição anual de íons ($\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) da	126

	precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo (RU-rural; SU-suburbana; UR-urbano; IN-industrial) com as observadas em Candiota, RS; na Bacia de Piracicaba, SP; na Amazônia Central, bem como, com áreas costeiras da Europa	
Tabela XXXIX	Valores do fluxo de nutrientes ($\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) devidos à precipitação bruta (PB), à precipitação interna (PI), diferença (PI-PB) e razão (PI/PB) entre os fluxos, nos sítios rurais (RU), suburbano (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre	127
Tabela XL	Ordem sequencial decrescente dos fluxos de nutrientes na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre	130
Tabela XLI	Valores referentes à deposição anual de íons ($\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) através da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) determinados neste estudo e em outros estudos realizados no Brasil e em outros países	133
Tabela XLII	Estimativa de fluxos ($\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) de deposição seca e circulação interna (absorção [-] e lixiviado da copa [+]) nos sítios rurais (RU), suburbano (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre	134
Tabela XLIII	Estimativa da proporção (%) da deposição seca e da circulação interna expressas em percentagem do fluxo líquido anual ($\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), para o ano de 2002, nos sítios rurais (RU), suburbanos (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das áreas de Rio Grande e Porto Alegre	136
Tabela XLIV	Teor de nutrientes nas folhas de Eucalipto dos sítios rurais (RU), urbanos (UR) ou suburbanos (SU) e industriais (IN) de Rio Grande e de Porto Alegre	137
Tabela XLV	Deposição total anual de elementos (kg ha^{-1}) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR) e industriais (IN) considerados nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre	138
Tabela XLVI	Fluxos anuais (kg ha^{-1}) de nutrientes por intermédio de deposição seca, nos sítios de estudo das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre	139
Tabela XLVII	Proporção (%) da deposição seca relativamente à deposição total, nos sítios rurais (RU), suburbanos (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) de Rio Grande e Porto Alegre	139
Tabela XLVIII	Valores das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) médias ponderadas dos metais traço da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande	142
Tabela XLIX	Valores médios ou intervalos de concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de metais traço na precipitação bruta reportado na literatura em diversos países e neste estudo para as regiões de Porto Alegre e de Rio Grande	144
Tabela L	Valores referentes às emissões mundiais (mil ton ano^{-1}) de metais traço por fontes naturais e biogênicas	145
Tabela LI	Fatores de enriquecimento (FE) estimado a partir das razões entre as concentrações médias anuais dos metais traço na precipitação interna (PI) e na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande	146
Tabela LII	Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos metais traço presentes na precipitação bruta (PB) recolhida nos diferentes sítios da região de Rio Grande	157
Tabela LIII	Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos metais traço presentes na precipitação bruta (PB) recolhida nos diferentes sítios da região de Porto Alegre	158
Tabela LIV	Valores do fluxo de metais traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) devidos à precipitação	160

	bruta (PB) e à precipitação interna (PI), da diferença (PI-PB) e da razão (PI/PB) entre os fluxos, nos sítios rurais (RU), suburbano (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre	
Tabela LV	Ordem sequencial decrescente dos fluxos de metais traço na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre	162
Tabela LVI	Fluxos médios ($\text{g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) dos metais traço na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios (RU-rural, SU-suburbano, UR-urbano, IN-industrial) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre e os respectivos volume de precipitações (mm a^{-1})	165
Tabela LVII	Fluxos médios ($\text{g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) dos metais traço na precipitação interna (PI) nos diferentes sítios (RU-rural, SU-suburbano, UR-urbano, IN-industrial) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre e os respectivos volume de precipitações (mm a^{-1})	165
Tabela LVIII	Valores referentes aos Fatores de Enriquecimentos (FE) obtidos pela razão entre os fluxos médios ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) de metais traço na precipitação interna (PI) sob <i>Eucalyptus sp</i> e na precipitação bruta (PB), ($\text{FE} = \text{PI/PB}$), nos sítios (RU- rural, SU-suburbano, UR-urbano, IN-industrial) das regiões de Rio Grande (RG) e Porto Alegre (PA) no ano de 2002	166
Tabela LIX	Dados meteorológicos observados durante a ocorrência dos eventos de precipitação no período de estudo (11/07 a 10/08/2002)	169
Tabela LX	Valores médios referentes ao volume (mL), valor de pH, condutividade elétrica (CE) ($\mu\text{S cm}^{-1}$), carbono orgânico dissolvido (COD) (mg L^{-1}) e concentração de metais traço ($\mu\text{g L}^{-1}$) na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) das diferentes espécies consideradas no estudo no intervalo de julho a agosto de 2002	173
Tabela LXI	Valores referentes às medidas de peso e área das folhas utilizadas no experimento (número de amostras de cada espécie, $n=6$)	179
Tabela LXII	Valores de pH, da condutividade elétrica e das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) determinados na precipitação interna (PI) referente ao evento de chuva ($n=5$) e ao estudo experimental de lixiviação ($n=6$)	180
Tabela LXIII	Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cu, Ni e Zn na PI sob as diferentes espécies durante o evento de chuva e no ensaio experimental da lixiviação	182
Tabela LXIV	Dados de calibração da coluna empacotada com <i>Sephadex G-25S</i> , F_1 to F_{19} corresponde ao volume de exclusão ($V_0 = 95 \text{ mL}$) e F_{38} ao volume de inclusão ($V_e = 190 \text{ mL}$)	185
Tabela LXV	Valores de condutividade elétrica (CE), pH e carbono orgânico dissolvido determinados nas amostras de precipitação bruta (PB) e de precipitação interna (PI)	187

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

CEASA	Central de Abastecimento do Rio Grande do Sul
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CIEL	Companhia de Indústrias Eletro-Químicas
CLIMANÁLISE	Análise do Clima no Brasil- CPTEC
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
Da	Dalton
8° DISME	Distrito de Meteorologia de Porto Alegre
DMAE	Departamento Municipal de Águas e Esgotos-RS
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EMRG	Estação Meteorológica de Rio Grande
FAURG	Fundação de Apoio da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
FEE	Fundação de Economia e Estatística
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção ao Meio Ambiente-RS
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
IN	Sítio Industrial
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
METROPLAN	Fundação Metropolitana de Planejamento
OMS	Organização Mundial de Saúde
PA	Região de Porto Alegre
PB	Precipitação bruta – <i>bulk precipitation</i>
PI	Precipitação interna – <i>throughfall</i>
PM	Peso molecular ou massa molecular
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
RG	Região de Rio Grande
RMPA	Região Metropolitana de Porto Alegre
RFFSA	Rede Federal de Ferrovias Sociedade Anônima
RU	Sítio Rural
RS	Estado do Rio Grande do Sul
SEMA	Secretaria Estadual de Meio Ambiente
SISEPRA	Sistema Estadual de Proteção Ambiental
SP	Estado de São Paulo
SU	Sítio Suburbano
UR	Sítio Urbano
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
Ve	Volume de eluição
Vo	Volume livre
WHO	World Health Organization – OMS – Organização Mundial da Saúde

RESUMO

Estudou-se a composição química da precipitação bruta e da precipitação interna em sítios rurais, suburbano, urbanos e industriais, com diferentes níveis de impacto antropogênico, nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre (Rio Grande do Sul), com cobertura florestal semelhante, durante o ano de 2002, para avaliar a deposição seca e úmida. Determinou-se o pH, a condutividade elétrica, o carbono orgânico dissolvido, as concentrações de cátions (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+) e ânions (Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) e de metais traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn). Os valores de pH foram menores nos sítios rurais do que nos sítios industriais. A deposição anual de Ca e P no sítio industrial de Rio Grande foi muito maior do que nos outros sítios. A deposição anual de N e S foi maior nos sítios industriais do que nos sítios rurais, mas não se verificou acidificação da precipitação devido à ação neutralizante das espécies iônicas alcalinas. A qualidade da precipitação bruta e da precipitação interna resulta da interação entre os aerossóis marinhos e as emissões industriais. Os metais traço mostraram-se eficientes como marcadores da contaminação nos diferentes sítios impactados. A avaliação das características químicas das precipitações atmosféricas com base na análise da precipitação interna permite indicar com maior contraste a qualidade da precipitação atmosférica de áreas com diferentes níveis de contaminação.

ABSTRACT

Chemical composition of bulk precipitation and throughfall was assessed in rural, urban and industrial sites around Rio Grande and Porto Alegre areas (Rio Grande do Sul), with similar forest cover, during 2002 to evaluate wet and dry deposition. Those sites were chosen according to levels of anthropogenic influence. Values of pH, electrical conductivity, dissolved organic carbon, concentrations of cations (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+), anions (Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-}) and trace metals were determined. Values of pH were lower in rural than in industrial sites. Annual deposition of Ca and P in the industrial site of Rio Grande was much larger as compared to other sites. Annual deposition of N and S in rural sites was much less than in industrial sites. However, this deposition did not induce strong acidification, suggesting that alkaline species are probably neutralizing acid deposition. Quality of bulk precipitation and throughfall results from the interaction between marine aerosols and industrial emissions. Trace elements showed high potential as markers of atmospheric contamination. Assessment of chemical characteristics of atmospheric precipitations by throughfall analysis can indicate a greater contrast between atmospheric precipitation qualities from sites with different contamination level.

I. INTRODUÇÃO

A atmosfera tem evoluído como uma consequência da história da vida sobre a Terra e uma boa evidência está presente nas mudanças ocorridas, não somente como resultado dos fenômenos naturais mas, principalmente, em função das atuais atividades humanas.¹

A composição da atmosfera terrestre está constituída por gases – *componentes gasosos* – e partículas sólidas ou líquidas – *componentes particulados* – que se dispersam no meio gasoso formando o *aerossol atmosférico*.² Tanto o oxigênio, como o nitrogênio e outros gases minoritários se mantêm numa proporcionalidade muito constante por longas datas. Porém, essa uniformidade não é sustentada para outros componentes minoritários, como por exemplo, o dióxido de carbono (CO₂), que se encontra relativamente muito variável, face às alterações provocadas pelas atividades humanas.³ Nesse sentido, seguramente qualquer mudança na composição da atmosfera terrestre pode ser apenas o início de uma série de alterações que serão desencadeadas nos processos biogeoquímicos de nível global. Considera-se que através da circulação na atmosfera se deslocam diversos constituintes biogeoquímicos entre o continente e o mar, resultando na circulação global de elementos.¹

A composição da atmosfera pode sofrer acentuadas variações que provêm de fontes naturais diversas.⁴ Como exemplo, têm-se as erupções vulcânicas ao emitirem gases considerados poluentes (SO₂, H₂S e metano), podendo o respectivo efeito ocorrer até em grandes distâncias da fonte emissora. Os fogos naturais constituem outra fonte pela emissão de poluentes como o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, os óxidos de nitrogênio e as cinzas. As tempestades de poeira ao transportar grandes quantidades de partículas também são uma fonte natural de contaminação do ar em muitas partes do globo. A composição do

aerossol atmosférico nas regiões costeiras, devido à permanente emissão do oceano sob a forma de partículas de sal, tem efeito corrosivo e determina elevadas deposições de sódio, cálcio, magnésio e cloreto, além das concentrações dos íons sulfato, amônio e nitrato. Esses elementos fazem parte da fração grosseira do aerossol atmosférico, provindos essencialmente dos oceanos ou da ação do vento sobre os solos, tornando-se especialmente importantes nas regiões costeiras e durante os períodos de estiagem.⁵ Assim, em muitas regiões ocorrem fortes alterações na qualidade do ar por aumentos significativos dos níveis de substâncias na atmosfera, devido a causas de origem natural.

A poluição do ar pode ser considerada como a introdução direta ou indireta, resultante da atividade humana, de substâncias na atmosfera que prejudicam a saúde humana e a qualidade do ambiente.⁶ Considera-se que o “ar não poluído” é simplesmente um conceito, pois a atividade humana determina, por si só, que o ar não afetado pela mesma não existe em absoluto.⁴

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados em *primários* ou *secundários* conforme sejam diretamente emitidos para a atmosfera ou resultem de transformações biológicas, físicas e/ou químicas a partir dos primários. Por exemplo, tem-se como poluente secundário o ozônio, cuja formação é fotoquímica e associada à presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de hidrocarbonetos.^{7, 8, 64}

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução 003, de 28 de Junho de 1990 (Anexo 1), define *poluente atmosférico* como:

*“qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que torne ou possa tornar o ar: I. impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; II. inconveniente ao bem-estar público; III. danoso aos materiais, à fauna e à flora; IV. prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.*⁹

Considera-se que a natureza e as fontes de poluentes são quase ilimitadas e variáveis com a evolução econômica e do conhecimento, assim como o são as preocupações da sociedade acerca deles. Os problemas da poluição do ar existem em todas as escalas, desde a escala local até a escala global. Fontes individuais de emissões tóxicas podem ter forte influência em áreas localizadas ou afetar também áreas bastante distantes.⁶ Assim, os problemas da poluição atmosférica têm de ser equacionados no âmbito local, por exemplo, unidade ou processo industrial, ou dos centros urbanos, no âmbito regional, isto é, as áreas até

onde se faz sentir a influência de emissões de fontes locais e de centros urbanos, e naturalmente em nível continental e global.⁴

A deposição de poluentes atmosféricos como resultado dos processos de emissão e de dispersão da poluição aérea, devido às diversas atividades antropogênicas, é um dos problemas que mais tem preocupado a sociedade no último século e tem ampliado o número de regiões submetidas a riscos ecológicos.¹⁰⁻¹²

Nesse sentido, os poluentes atmosféricos interferem fortemente nas características da precipitação exercendo enorme influência nos ecossistemas. Por isso, a composição da atmosfera e da precipitação atmosférica tem constituído matéria de grande preocupação global, para prevenir que a remoção de poluentes para a superfície terrestre, por intermédio da deposição, origine conseqüências negativas em todos os receptores (humanos, animais, vegetais e materiais) expostos à atmosfera.⁵

As grandes concentrações urbanas e as diversas atividades industriais são consideradas as determinantes nos processos correntes de alteração da química da atmosfera e na deposição de poluentes.^{4,6,12,13} Assim, nas grandes áreas urbanas, devido à circulação de elevado número de veículos automotivos, é emitido para o ambiente um verdadeiro “cocktail” de óxidos de nitrogênio, enxofre e amônia, monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, partículas e metais pesados. Por exemplo, o maior centro urbano do país, São Paulo, de acordo com estimativas do ano de 2005, conta com uma frota aproximada de 7,4 milhões de veículos, responsáveis por 97% das emissões de CO, 96% de NOx, 42% de SOx e 40% de material particulado.¹⁴ Também, no centro urbano da capital do estado do Rio Grande do Sul e na sua Região Metropolitana, dada a elevada concentração de veículos automotivos⁷, tem-se registros de grandes emissões diárias de poluentes gerados por esses mesmos veículos (Tabela I), mostrando enormes cargas (90,0 e 92,7%, respectivamente) de dióxido de carbono e geração total de óxidos em torno de 98,8 e 99,1%, respectivamente, no ano de 1996.¹⁵ Dada a elevada concentração de gases e partículas provenientes de veículos automotivos, estes se tornam portanto responsáveis pelos fortes decréscimos da qualidade do ar e significativos efeitos negativos na saúde tanto no local onde atuam como em áreas adjacentes afetadas pelo transporte das emissões.^{13,14,16}

As emissões dos processos industriais são variadas e muitas vezes complexas. Assim, problemas específicos de poluição podem ser originados pela indústria química, produção de ácidos, indústria de fertilizantes fosfatados, produtos químicos inorgânicos, refinarias de petróleo, indústria metalúrgica, indústria de celulose, indústria siderúrgica.⁴ A produção de fertilizantes inorgânicos, por exemplo, gera variados compostos como resíduos (fluoretos,

óxidos de nitrogênio, enxofre e amônia, entre outros), que são liberados na atmosfera (Tabela II), muitos dos quais apresentam enorme toxicidade e especificidade.^{18,14}

Tabela I - Emissões diárias (tonelada dia⁻¹) de poluentes gerados pela queima de combustíveis automotivos no município de Porto Alegre (POA) e sua Região Metropolitana (RMPA)^{15,17}

Poluentes	POA	RMPA
Material particulado (MP)	5,2	10,5
Óxido de enxofre (SOx)	3,7	7,4
Óxido de nitrogênio (NOx)	26,0	45,9
Dióxido de carbono (CO ₂)	3.417,0	7.855,0
Monóxido de carbono (CO)	300,8	487,5
Hidrocarbonetos	39,3	65,3
Total de Emissões	3.792,0	8.471,6

Tabela II - Principais resíduos dos processos de produção de fertilizantes¹⁸

Unidade de Fabricação	Fonte de poluição	Poluente	Destino
Amônia	Condensado do processo, vazamentos e derramentos	NH ₃ , CO ₂ , metanol	Água
Uréia	Ciclo de reação concentrados e torre de “prilling”	NH ₃ , Uréia	Ar, água
Ácido nítrico	Gás residual	NOx	Ar
Ácido sulfúrico	Gás residual	SOx, névoa ácida	Ar
Ácido fosfórico	Reator e concentrador, lavador concentrado na torta de filtro	F ⁻ , P ₂ O ₅ , gesso	Ar, água
Superfosfato	Misturador “Den”	F ⁻	Ar
Fertilizante NPK granulado	Pré-neutralizador e granulador lavador	NH ₃ , F ⁻ , particulado	Água, ar

Dentre os componentes atmosféricos gasosos com maior impacto nos ecossistemas terrestres, destacam-se os compostos de nitrogênio e de enxofre.² A enorme quantidade de gases contendo nitrogênio (NH₃, NO e NO₂) e enxofre (SO₂) emitidos para a atmosfera em virtude da combustão do carvão, gasolina e outros combustíveis fósseis, assim como da queima das florestas e dos resíduos agrícolas, são devolvidos à superfície terrestre pela água da chuva, geralmente sob a forma de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Estes processos originam a chamada “chuva ácida”, que vem a ser uma enorme fonte de ácidos sulfúrico e nítrico.¹⁹ Dado ainda que as emissões desses gases (as causas primárias da chuva ácida) podem ser transportadas a grandes distâncias, o efeito da chuva ácida pode se fazer sentir até centenas de quilômetros da respectiva fonte. A acidificação da precipitação tem originado modificações acentuadas nos ecossistemas terrestres e aquáticos, afetando a folhagem e a vitalidade das florestas, as produções agrícolas, a qualidade do solo (acidificação do solo e aumento do teor de alumínio, que pode atingir níveis tóxicos e reduzir a absorção de cálcio) e da água.^{6,20,21}

Além destes, constituem-se também em impactos as ações sobre o patrimônio construído e os impactos econômicos, ou seja, os custos inerentes à saúde humana.⁶ Assim, perante todos os impactos da poluição do ar no ambiente, o da chuva ácida ainda é o mais conhecido e divulgado, principalmente por se tratar de uma questão comum a muitos países. Na América do Sul, pouca ênfase tem sido dada à questão da chuva ácida. No Brasil, embora poucos estudos venham sendo divulgados na literatura, na sua maioria, investigam os impactos da chuva ácida associados ao transporte de poluentes por longas distâncias entre os limites de seus estados e além das fronteiras brasileiras.²²⁻²⁶

O gás amônia pode depositar-se na superfície terrestre tanto por processos físicos, ao ser removido pelas precipitações, como por químicos, através das reações de neutralização com a formação de sais de amônio. Dada a sua afinidade com a água, característica especialmente importante na circulação no ambiente,² é considerado composto indispensável na formação e neutralização de aerossóis de NO₃ e SO₂ em atmosfera poluída.²⁷ Também atua como fonte e sorvedouro dos compostos de NO_x, por indiretamente consumir e gerar esses compostos na atmosfera. A amônia, importante componente impactante, é produzida a partir de poucos processos industriais, ressaltando as emissões de instalações industriais onde se produzem amônia e fertilizantes¹³ e na indústria de petróleo como agente neutralizante. Outra fonte de emissão para compostos de nitrogênio e especificamente para a amônia são as emissões por queima de combustíveis fósseis, relacionadas ao intenso tráfego de veículos.²⁸ No entanto, a sua principal fonte é reconhecidamente a produção animal e os respectivos resíduos e dejetos, sendo as emissões devido principalmente à decomposição da uréia e ácido úrico dos dejetos animais.^{6,13} A proporção das emissões totais, na Europa, atribuída aos estrumes e resíduos decorrentes da produção animal intensiva pode atingir valor de 80% do total.¹³ O gás amônia é também volatilizado diretamente das culturas fertilizadas e das áreas de pastagem.¹³ Assim, a emissão de amônia está fortemente relacionada às modificações do sistema de uso da terra⁶, sobretudo no que diz respeito à intensificação da pecuária extensiva, em condições cada vez mais pontuais, e ao crescente uso de fertilizantes. Desse modo, as emissões de amônia estão sobretudo localizadas nas áreas rurais com criação extensiva de animais (bovinos, ovinos, suínos); tais emissões, ao contrário das industriais, são em baixa concentração e em extensas áreas.^{137,327} Elevadas concentrações de amônia podem causar danos diretos na vegetação, mas em baixas concentrações são absorvidas pelas folhas sem afetar o metabolismo das vegetações; as elevadas concentrações têm também efeito acidificante no solo devido à nitrificação.^{6,29}

O fluoreto, outro importante componente impactante da atmosfera, pode originar-se naturalmente das atividades vulcânicas e dos aerossóis marinhos. Entretanto, o lançamento de fluoreto para a atmosfera devido às atividades antropogênicas nos anos mais recentes tem sido mais importante em níveis locais. Emissões com material rico em flúor são produzidas pelos processos químicos inerentes à produção de fertilizantes (nomeadamente de fertilizantes fosfatados), produção de aço, e fábricas de alumínio e vidro. Nos anos mais recentes tem causado um largo acréscimo das emissões fluoradas tanto na forma de HF, como na forma particulada (p. ex. minerais: fluorita, fluorapatita e criolita e fluoretos sólidos, como SiF₄) e ainda como H₂SiF₆.^{6,30-32}

O flúor, basicamente HF, é mais agressivo à vegetação que os fluoretos sólidos.³³ De forma geral é aceito que nenhum ou pequeno dano ocorra em espécies sensíveis quando expostas a concentrações menores que 0,2 µg m⁻³,³¹ embora algumas espécies tolerem concentrações bem maiores.³³ O fluoreto constitui-se tóxico para muitas vegetações, tanto diretamente (p. ex. clorose e/ou necrose),³⁴⁻³⁶ como pela sua acumulação no solo, sendo a partir daí fonte de doenças para animais (p. ex. fluorose em bovinos).^{6,27,37} Também com a degradação na qualidade atmosférica pode determinar crises agudas de doenças respiratórias em seres humanos, em casos extremos facilita a perda óssea e determina calcificações.³⁸⁻⁴⁰

Também os metais traço, resultantes de várias atividades podem constituir uma fonte adicional de elevada quantidade de emissões. A toxicidade de contaminantes inorgânicos libertados anualmente para o meio ambiente excede a estimada para os contaminantes das fontes orgânicas e radioativas combinadas.¹⁹ Entre esses contaminantes encontram-se os metais traço, como cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), cromo (Cr), manganês (Mn), molibdênio (Mb), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn), bem como o mercúrio (Hg), que ao serem transportados pela atmosfera, são prontamente removidos pela precipitação.^{10,41} As fontes de contaminantes inorgânicos são variadas, destacando-se a queima de combustíveis fósseis, metalurgias e outros processos tecnológicos que libertam os contaminantes inorgânicos para a atmosfera e que podem ser transportados a grandes distâncias e depois depositados na vegetação e solos. Por exemplo, o chumbo, o níquel e o boro são aditivos da gasolina. O bórax é utilizado em detergentes, fertilizantes e retardantes de fogos florestais.

Devido à complexidade dos processos de deposição, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de elucidar as vias de transferências dos elementos e compostos tóxicos presentes nas precipitações atmosféricas e, em geral, utilizam os compartimentos dos sistemas florestais para identificação e avaliação dessas transferências e fluxos biogeoquímicos.⁴²⁻⁴⁴

Para estimar a deposição atmosférica nos ecossistemas florestais a avaliação dos componentes químicos, principalmente elementos maiores e poluentes ácidos, da precipitação interna é considerada de fundamental importância.^{16, 45,46} No entanto a informação disponível acerca de metais pesados na precipitação interna é relativamente limitada⁴⁷⁻⁵¹ e, além disso, obtida através de metodologia pouco padronizada no tocante à amostragem, manuseio e métodos analíticos.⁵² Daí muitos estudos a respeito da deposição atmosférica de metais têm sido freqüentemente analisados somente em áreas abertas não influenciadas pela cobertura florestal.^{26,48,53-57}

Nos países em desenvolvimento, como o Brasil, o estudo dos fenômenos geoquímicos atmosféricos desenvolvidos nas três últimas décadas tem sido de grande relevância, em especial no tocante à poluição atmosférica, face aos seus efeitos sobre o meio ambiente de grandes centros urbanos como São Paulo, Rio de Janeiro, Curitiba, Porto Alegre.^{7,8,59-61} Porém, dentre os estudos em questão, poucos são os que têm por finalidade conhecer o padrão de ciclagem dos nutrientes em ecossistemas florestais em diferentes regiões impactadas. Inclusive, no estado do Rio Grande do Sul, não se encontram disponíveis estudos na literatura científica que focalizem a interação da precipitação bruta junto às áreas florestadas. Entretanto, existem zonas muito próximas a áreas florestadas, que se encontram expostas a fortes emissões atmosféricas provindas tanto de fontes naturais (por sua proximidade com o Oceano Atlântico), como antropogênicas, determinada pelo uso intensivo do solo (pecuária extensiva e atividades agrícolas) e ocupação desordenada causada pela concentração de atividades industriais e intenso tráfego de veículos nos principais eixos urbanizados. A influência antrópica pode ser observada pela vegetação exótica (*Acacia*, *Eucalyptus* e *Pinus*) que se encontra amplamente distribuída no estado do Rio Grande do Sul, sendo encontrada tanto junto às áreas de matas naturais como no interior de mosaicos urbano-industrializados. Apesar disso as características do respectivo *background* da precipitação interna de tais espécies não foram ainda estudadas nessa região, assim como também não foram elaborados os métodos de caracterização quantitativa da intensidade de deposição dos poluentes na precipitação interna. Assim, é necessário o estudo de metais traço e dos principais cátions e ânions na precipitação interna para gerar os primeiros dados que permitirão elaborar medidas de monitoramento da poluição das precipitações. Além disso, esse estudo poderá constituir-se em importante ferramenta, já que estabelecerá conhecimentos básicos acerca da caracterização dos *inputs* de diversas espécies químicas sob coberturas de *Eucalyptus sp.* em diferentes áreas impactadas. Existe a previsão de um expressivo aumento no plantio de áreas florestadas por vegetações exóticas, principalmente *Eucalyptus* e *Pinus*, as quais serão

utilizadas pela indústria de celulose, que está por ser instalada na metade sul do estado do Rio Grande do Sul.

De acordo com a informação disponível, é evidente que existem ainda grandes lacunas no tocante a estudos relativos à caracterização da precipitação atmosférica, tendo em conta a diversidade das potenciais fontes emissoras de poluentes. Além disso, ainda é mais evidente a lacuna da avaliação da deposição global de poluentes, ou seja, da avaliação da deposição úmida e deposição seca, tendo em consideração as diferenças ou gradientes entre as áreas consideradas não ou pouco afetadas pelas fontes antropogênicas e aquelas sujeitas a forte influência das mesmas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a biogeoquímica da precipitação bruta e da precipitação interna (*throughfall*) sob vegetações introduzidas, em zonas de diferentes impactos antropogênicos, na extremidade sul da planície costeira do Rio Grande do Sul (região de Rio Grande) e na proximidade de seus limites, ao norte e sudeste (região de Porto Alegre).

1.1.2 Objetivos Específicos

- conhecer a composição química da precipitação bruta e da precipitação interna (“throughfall”) como parcelas ativas no ciclo biogeoquímico em diferentes zonas impactadas (rurais, suburbana, urbanas e industriais) com a cobertura florestal de espécies introduzidas na planície costeira do RS;

- avaliar o efeito da natureza da cobertura florestal na concentração de metais traço, ao identificar a distribuição dos compostos organometálicos na precipitação interna pela aplicação das técnicas de cromatografia em gel e espectrometria por absorção atômica;

- avaliar a deposição úmida e seca e delinear os princípios gerais de monitoramento regional da qualidade da precipitação atmosférica, identificando a espécie mais representativa no estudo da precipitação interna como marcador de contaminação atmosférica.

Para atingir essas metas estudou-se (a) a composição química da precipitação bruta e da precipitação interna de espécies de *Eucalyptus sp.* selecionadas em áreas expostas à diferente intensidade de atividades antropogênicas (sítios rurais, suburbano, urbanos e industriais), durante o período de um ano; (b) os fluxos dos principais elementos químicos decorrentes da precipitação bruta e do “throughfall” nos diferentes sítios das áreas de estudo durante esse período, considerando o mesmo tipo de cobertura florestal; (c) as características do “throughfall” de cinco espécies de vegetações introduzidas [*Acacia sp.* (Leguminosae), *Bambusa sp.* (Gramineae), *Eucalyptus sp.* e *Syzygium sp.* (Myrtaceae), *Pinus sp.* (Pinaceae)] num dos sítios de estudo durante eventos de chuva individuais e consecutivos; (d) a mobilidade dos metais traço na precipitação interna e suas transformações sob a influência antrópica da composição química da precipitação interna para caracterizar quantitativamente o efeito da contaminação.

O presente estudo está dividido em cinco capítulos. Além desta introdução, no segundo capítulo faz-se uma pequena abordagem das deposições atmosféricas e um breve histórico da poluição da atmosfera e o estado da arte relacionados aos estudos precedentes realizados no Brasil, bem como, no terceiro capítulo, descreve-se genericamente a área onde o estudo decorreu e caracteriza-se os sítios de amostragem; no quarto abordam-se a parte experimental com a descrição das metodologias utilizadas no recolhimento de amostras e nos diversos processamentos laboratoriais; no quinto apresenta-se os diversos resultados com suas respectivas discussões; finalmente faz-se as considerações gerais e delinea-se as conclusões pertinentes.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O PROBLEMA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

As várias conseqüências negativas da poluição atmosférica para os diferentes sistemas ambientais, em geral, relacionam-se à rápida oxidação de elementos e compostos químicos presentes na atmosfera e subsequente carreamento pela precipitação bruta.^{12,62} Assim, é necessário considerar a *Deposição Global*, que se entende como processo ou conjunto de processos através dos quais gases e partículas são removidos da atmosfera e depositados sobre a superfície terrestre. A deposição global inclui, por um lado, a *Deposição úmida* – processo por meio do qual gases e partículas são incorporados em gotas de água e transferidos para a superfície terrestre pela precipitação atmosférica⁶³ – e, por outro, a *Deposição seca* – processo pelo qual os gases ou partículas são depositados diretamente na superfície terrestre. A importância relativa desses dois processos de deposição depende de muitos fatores, nomeadamente do tipo de substância (gasosa ou particulada) e da respectiva fonte, da sua solubilidade na água, da quantidade e regime de precipitação e da natureza da superfície.⁶⁴

Os poluentes atmosféricos transportados pela precipitação podem ser transferidos até longas distâncias das fontes emissoras e serem depositados em áreas remotas (ou áreas pouco influenciadas por emissões antropogênicas). Em contraste, o grau de importância da deposição seca decresce fortemente com o aumento da distância da fonte emissora.⁶⁵⁻⁶⁷ Assim, após a emissão e transformação na atmosfera, os constituintes atmosféricos são transportados e, em última instância, removidos da atmosfera através dos mecanismos de deposição atmosférica.² Como exemplo disso, os metais presentes na atmosfera que se originam principalmente de metalúrgicas, queima de combustíveis fósseis, exaustores veiculares, entre outras atividades humanas, permanecem nela até serem removidos pelos

diferentes processos de limpeza, incluindo a deposição seca, a retenção pela estrutura foliar e a lavagem pela precipitação bruta.^{41,68,69} Os metais pesados emitidos pelos processos de combustão, em geral, possuem relativamente alta solubilidade e reatividade, devido à pequena dimensão das partículas pelas quais são carreados.⁷⁰ Desse modo, são prontamente dissolvidos na precipitação bruta, especialmente em condições de baixo pH, resultando em poluição por intermédio da precipitação bruta.⁷¹ Por outro lado, os metais pesados transportados sob a forma de pequenas partículas, principalmente carbonadas, aderem-se facilmente à cobertura vegetal, devido à natureza hidrofóbica (*waxy*) da superfície das folhas.⁷²

Nesse sentido, o transporte atmosférico através das deposições atmosféricas tem sido objeto de muito estudo, com a intenção de entender esse complexo processo, onde um número notável de estudos procuram definir as formas de transferências de elementos presentes nas precipitações atmosféricas através dos compartimentos florestais.^{42,73-75} Isso resulta das coberturas florestais serem particularmente efetivas na intercepção e retenção de solutos atmosféricos em virtude de sua extensa área superficial e grande resistência aerodinâmica, tornando-se, aliás, sensíveis aos poluentes atmosféricos como consequência dessa capacidade de retenção.⁷⁶⁻⁷⁸ Além de tais características, a copa das árvores funciona como “filtro” das deposições atmosféricas¹⁶ e a qualidade ou composição da precipitação bruta que atinge a superfície florestal é modificada durante uma breve mas significativa interação com a superfície dos órgãos da árvore⁷⁹, antes de atingir a superfície dos solos. Assim, a composição química da precipitação interna (gotejo) e da água por escorrimento ao longo do tronco é governada por uma complexa interação dos processos atmosféricos, hidrológicos e bioquímicos. Assim, são reconhecidos dois principais mecanismos que afetam a composição química da precipitação interna ou precipitação que atravessa a copa das árvores: (i) lavagem de componentes da deposição seca oriunda da folhagem e ramos superficiais e (ii) trocas na cobertura, tais como lixiviação de nutrientes da planta ou absorção de íons provindos da chuva. Logo, é de extrema importância fazer a distinção entre essas duas origens (entrada externa e redistribuição interna, respectivamente), mas para a qual não existem metodologias expeditas, apesar das variadas tentativas desenvolvidas nesse sentido.^{80,81}

No contexto exposto, a composição química da precipitação interna constitui-se em um relevante indicador da natureza e grau da poluição do ar, principalmente em lugares que distam bastante das fontes emissoras, como a grande maioria dos poluentes atmosféricos que eventualmente possam ser retidos pela precipitação bruta. Nesse sentido, muitos estudos, tanto em ecossistemas tropicais como temperados⁸²⁻⁸⁸, demonstram que a precipitação interna

de regiões com atmosfera contaminada está diretamente relacionada à rápida elevação da disponibilidade de elementos que podem atingir níveis de elevada toxicidade para as plantas.⁸⁹⁻⁹² A composição da precipitação interna também se torna importante na ciclagem de nutrientes no ecossistema⁹³⁻⁹⁵, principalmente pelo acréscimo de nutrientes, que poderá contribuir para o ganho total e disponibilidade no ecossistema.

Assim, o desenvolvimento da cobertura vegetal modificada pela química da precipitação tem sido reconhecido por longa data.^{65,67,79,96} O enriquecimento de elementos na precipitação abaixo da cobertura vegetal, relativamente à precipitação bruta, é devido principalmente à deposição seca e lixiviação de solutos intercelulares das folhas. Entretanto, alguns nutrientes podem não mostrar tal enriquecimento porque eles são absorvidos pelas superfícies das plantas e por organismos epífitos.^{42,97} A discriminação entre esses processos na cobertura florestal é importante porque a deposição seca representa principalmente um acréscimo externo de nutrientes no ecossistema, enquanto a lixiviação representa principalmente a recirculação com o sistema de nutrientes previamente trazidos do solo pelas árvores. É também importante determinar a magnitude do fluxo acrescido da cobertura vegetal, onde o acréscimo líquido para o ecossistema não pode ser inferido da precipitação líquida.^{79,96,98}

Nas coberturas vegetais, em particular nas de natureza florestal, a precipitação que incide sobre a vegetação – *Precipitação incidente* – subdivide-se em várias frações. Uma parte da água da chuva que contacta com a vegetação é interceptada e depois evaporada – *Intercepção*. A fração da precipitação incidente que não se evapora ao atravessar a cobertura “lava” e incorpora os materiais e elementos anteriormente depositados e acumulados nas diversas superfícies vegetais (folhas, ramos e caules). A precipitação drenada pelas estruturas da cobertura subdivide-se ainda na fração que escorre pelas folhas e ramos e passa entre os elementos da cobertura gotejando no solo – *Precipitação interna* ou *Precipitação sob a cobertura*- e na parte que escorre ao longo dos troncos das árvores – *Escorrimento ao longo dos troncos*.⁹⁹ Assim, a precipitação interna e o escoamento ao longo dos troncos contêm não só os constituintes atmosféricos diretamente incorporados nas gotas da água da chuva, mas também aqueles que se depositaram por via seca sobre as superfícies vegetais e, eventualmente, também os lixiviados a partir das superfícies dos órgãos das plantas.^{63,100}

A determinação da deposição seca pode ser efetuada por dois processos metodológicos. Por um lado tem-se os métodos de determinação direta que se baseiam na medição da concentração atmosférica de partículas e gases e na determinação de suas taxas de deposição^{65,101}, os quais não são simples e originam resultados nem sempre concordantes. Por

outro lado, usam-se métodos indiretos que estimam a entrada da deposição baseando-se nas mudanças da composição química da precipitação incidente que passa através das coberturas vegetais¹⁰²⁻¹⁰⁵, ou seja, a precipitação bruta. Esses métodos consideram a cobertura vegetal como um sistema receptor com algum grau de auto-regulação, onde os nutrientes podem ser adicionados ou retirados da precipitação bruta, dependendo da disponibilidade dos mesmos no ambiente.^{106,107} Tais métodos têm por vantagem o uso da floresta como um sistema receptor, o que parece constituir o sistema de amostragem mais aceitável⁴², sendo também menos dispendiosos e mais fáceis de serem efetuados.

Em diferentes florestas no mundo, as deposições atmosféricas têm sido estudadas através de medidas de deposição úmida e total, precipitação interna e escoamento pelo tronco.^{67,79} Por exemplo, em florestas no Mediterrâneo, as deposições atmosféricas têm sido principalmente medidas em sítios montanhosos pouco afetados pela poluição.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Os estudos de fluxos de precipitação interna também têm sido empregados como indicadores de interceptação de neblinas e nevoeiros para ecossistemas de montanha¹⁰⁴ e de regiões costeiras.¹¹¹ Atualmente, são muito utilizados nos estudos de contaminação ácida como estimativa direta da deposição de enxofre.¹⁰³

Através do estudo da precipitação interna das coberturas florestais, dependente das respectivas espécies, torna-se possível entender a transferência dos elementos tóxicos (*input*) e ainda utilizar como indicador de poluição atmosférica em monitoramento regional da poluição da baixa atmosfera por períodos de médio a longo prazo. Através da precipitação interna podem ser estimados o fluxo e o balanço de elementos e compostos químicos nos sistemas florestais.^{50,112}

Em geral, a avaliação da deposição global pode ser feita através da recolha da precipitação interna e do escoamento ao longo dos troncos ou simplesmente da precipitação interna. No entanto, como o escoamento ao longo dos troncos tanto em árvores jovens como adultas, é uma fração muito reduzida comparativamente à da precipitação interna^{78,113,114}, o mesmo pode ser menosprezado sem grande margem de erro por representar uma fração muito pequena da deposição global.^{74,115,116}

Dentre os inúmeros estudos até o momento desenvolvidos em todos os continentes, observa-se relativamente um maior interesse em identificar a distribuição e o *input* de nutrientes como Na, Cl, K, Ca, Mg e P, em comparação à participação de metais traço. De certo, isso se deve ao fato de que a presença desses nutrientes revele importantes informações sobre os principais processos de remoção e/ou incorporação de tais componentes presentes no

ar atmosférico. Mesmo que a composição química das precipitações, principalmente a interna, em termos de metais traço, seja ainda pouco conhecida^{48,117}, a caracterização metálica da mesma, além de ter grande importância na avaliação da ciclagem biogeoquímica dos componentes num sistema florestal, pode revelar, por suas associações paragenéticas, os tipos de indústrias e atividades antrópicas responsáveis pela poluição da atmosfera¹¹⁸, tornando-se, portanto, uma excelente ferramenta para avaliação local ou ainda regional da poluição da atmosfera baixa.

2.2 ESTUDOS DE POLUIÇÃO NO BRASIL

2.2.1 Poluição da Atmosfera

A qualidade do ar deixou de ser um problema de bem-estar e passou a representar efetivamente um risco à população a partir da Revolução Industrial, com o uso intensivo de técnicas baseadas na queima de grandes quantidades de combustíveis fósseis (carvão, lenha e, posteriormente, óleo combustível). No século XX, os centros urbanos expressivamente maiores e mais populosos, e o uso intenso e crescente de veículos automotores, determinaram com mais frequência episódios críticos de poluição do ar, principalmente em alguns países industrializados da Europa. Muitos outros episódios caracterizados por elevados índices de poluição atmosférica têm sido registrados nos grandes centros urbanos do mundo, como: Cidade do México, Los Angeles, Detroit, São Paulo, Londres, Tóquio e Osaka.³ Nesses centros, mesmo quando não são registrados episódios críticos, os níveis de qualidade do ar são tão baixos, que os organismos vivos (humanos, animais e vegetais) se encontram permanentemente expostos aos efeitos de poluentes, isso porque o risco reside no tempo de exposição, já que uma substância tóxica, mesmo que presente em pequena quantidade no ar, pode se tornar perigosa por seu efeito cumulativo nos organismos vivos.¹¹⁹

Nas cidades latino-americanas as causas da poluição atmosférica estão relacionadas principalmente à concentração do tráfego de veículos num espaço cada vez mais limitado, devido à intensa atividade econômica da população urbana e à ausência de um planejamento eficiente das cidades; com o elevado consumo de gasolina e a ausência de equipamento para reduzir as emissões que caracterizam os países mais pobres e com a ocupação de áreas de produção industrial ou trechos próximos das vias intensas de circulação para residências ou

local de trabalho, expondo grande parcela da população, diariamente, à emissão de poluentes liberados por veículos automotores ou industriais.¹²⁰

A Organização Mundial de Saúde – OMS – estima que atualmente mais de 100 milhões de pessoas na América Latina estão expostas a níveis de contaminantes atmosféricos que excedem os valores recomendados, incluindo milhões de pessoas expostas à contaminação do ar em interiores, devido à queima de biomassa e de outras fontes.¹²¹ Na Tabela III são apresentadas as substâncias usualmente consideradas poluentes do ar e suas principais origens.

Tabela III -Tipos de fontes e os principais poluentes¹²²; SO_x - óxido de enxofre; NO_x - óxido de nitrogênio; CO - monóxido de carbono; HC - hidrocarbonetos MP- material particulado

Modalidade da Fonte	Tipos de Fontes	Poluentes	
ANTROPOGÊNICAS	FIXAS		
	Processos Industriais	MP, SO _x , NO _x , CO, HC	
	Caldeiras, Fornos e Aquecedores	MP, SO _x , NO _x , CO, HC	
	Construção Civil	MP	
	Queima ao Ar Livre e Queimadas	MP, Fumaça, SO _x , NO _x ,	
	Exploração, Beneficiamento, Movimentação e Estocagem de Materiais Fragmentados	CO, HC MP	
	MÓVEIS		
	Tipo de Veículo	Tipo de combustível	
	Aviões	Querosene	NO _x , HC, MP
	Navios e Barcos	Diesel/Óleo	NO _x , HC, MP, SO _x , CO
	Combustível		
Caminhão e Ônibus	Diesel	NO _x , HC, MP, SO _x , CO	
Automóveis e Motos	Gasolina/Álcool/Gás	NO _x , MP, CO, HC, Aldeídos	
NATURAIS	Oceanos	MP	
	Decomposição Biológica	SO ₂ , NO ₂ , HC	
	Praias, Dunas	MP	
	Queimadas	CO, NO _x , MP, Fumaça,	
	Superfícies sem cobertura vegetal	MP	

No Brasil, com o forte e expressivo desenvolvimento industrial de seus estados, considerado o maior da América Latina, também existe uma preocupação de âmbito nacional com os impactos das emissões atmosféricas. Para tanto, a qualidade do ar na maioria dos centros urbanos vem sendo monitorada por órgãos ambientais de âmbito federal, estadual e municipal, a partir de critérios estabelecidos e regulamentados por legislação ambiental nacional.^{9,123}

No Anexo 2 são apresentados exemplos de níveis de referência internacionais, os padrões de qualidade do ar adotados pela USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Anexo 2A) e os níveis máximos recomendados pela OMS – Organização Mundial da Saúde (1995) (Anexo 2B) para os principais poluentes. No Anexo 3 são

mostrados os principais poluentes indicadores da qualidade do ar, enquanto nos Anexos 4 e 5 são apresentados, respectivamente, os padrões nacionais de qualidade do ar e os critérios para episódios agudos de poluição do ar estabelecidos para nível nacional.⁹

No Rio Grande do Sul, a Lei n.º 10.330, de 27 de dezembro de 1994, estabeleceu o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) como órgão superior do Sistema Estadual de Proteção Ambiental (SISEPRA), atribuindo-lhe a competência para propor e acompanhar a implementação da Política Estadual de Proteção ao Meio Ambiente, a qual é estabelecida em consonância com os preceitos constitucionais e a legislação vigente, é o instrumento orientador das ações dos órgãos e entidades do estado e dos municípios que integram o SISEPRA. Essa política atende aos preceitos estabelecidos na Constituição Federal de 1988, art. 225; no Capítulo IV da Constituição do estado do Rio Grande do Sul de 1989; na Lei Federal n.º 6.938, de 31 de agosto de 1981; no Decreto Federal n.º 99.274, de 6 de junho de 1990; na Lei Estadual n.º 10.330, de 27 de dezembro de 1994 e, mais recentemente, a Lei Estadual n.º 11.520, de 03 de agosto de 2000, a qual institui o Código Estadual do Meio Ambiente. O referido Código, visando implementar uma política de prevenção de deterioração significativa da qualidade do ar, em seu Capítulo III “Da Utilização e Conservação do Ar”, artigos 145 a 153, determina a aplicação dos Padrões Secundários de Qualidade do Ar para Áreas de Classe I e II, sendo os Padrões Primários (menos restritivos) empregados para Áreas de Classe III.⁷

Nesse contexto, mais recentemente tem aumentado o número de trabalhos científicos que versam acerca da gestão da qualidade do ar atmosférico não somente no que se refere aos seus grandes centros urbanos, como São Paulo, Rio de Janeiro, Porto Alegre¹²⁴⁻¹²⁷, mas também a outros centros de menor porte, por exemplo o município de Rio Grande, no RS, classificado como cidade de pequeno porte, mas que tem instalado em sua região um concentrado complexo industrial-portuário (Tabela IV).⁷ Por seu perfil industrial, há registros da presença de elevados teores de dióxido de enxofre e material particulado nas emissões atmosféricas que ultrapassaram muitas vezes os limites máximos da qualidade do ar.¹²⁸⁻¹³⁰ Mais recentemente, as emissões atmosféricas na região de Rio Grande são monitoradas pela FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, vinculada à Secretaria Estadual de Meio Ambiente – SEMA, que periodicamente divulga os resultados obtidos relativos às cargas dos principais poluentes presentes no ar atmosférico (Anexo 6; Anexo 7).

Tabela IV - Lista de indústrias pertencentes ao complexo industrial-portuário de Rio Grande, RS¹³¹

Tipos de indústrias	Atividades	Empresas
QUÍMICAS	Terminais graneleiros	TECON RIO GRANDE S/A TERMASA S/A TANAC S/A IND COM DE MADEIRA
	Fertilizante	ADUBOS TREVO S/A-IARA DO BRASIL BUNGE FERTILIZANTES S/A ROULLIER BRASIL S/A
	Petróleo	COPEL-SUL-CIA PETROQUÍMICA DO SUL REFINARIA E DISTRIBUIDORA DE PRODUTOS DE PETRÓLEO IPIRANGA S/A GRANEL QUÍMICA LTDA TRANSPETRO
ALIMENTOS	Óleo vegetal	BUNGE ALIMENTOS BIANCHINI
	Pescado	ALBANO DE OLIVEIRA E CIA LTDA FURTADO S/A COM E IND IND. ALIMENTICIA LEAL SANTOS LTDA JUNÇÃO IND. COM. PESCADOS LTDA MARSILVA IMP. EXP. PESCADOS LTDA NETUNO LTDA PAULO HEPP PESCADOS LTDA PESCAL S/A SOUTO OLIVEIRA S/A TORQUATO PONTES PESCADOS S/A UNIMAR IND. E COM. PESCADOS LTDA

2.2.2 Estudos Precedentes

Considera-se, conforme já se referiu, que a presença das diferentes espécies químicas nas precipitações atmosféricas são propriamente o reflexo da composição do ar na baixa atmosfera – troposfera. Entre essas espécies encontram-se os íons dissolvidos na precipitação bruta, pertencentes a dois grupos principais: (i) aqueles derivados primariamente das partículas presentes no ar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^-), e (ii) aqueles que provêm principalmente dos gases atmosféricos (SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^-). Essas partículas e gases, por sua vez, são oriundas de uma variedade de fontes (Tabelas V e VI), e as associações entre os diferentes elementos na precipitação bruta resultam, em última análise, dessas fontes (Tabela VII).³ Logo, a distribuição dos principais componentes nas precipitações atmosféricas encontra-se relativamente controlada pelas contribuições provindas do mar (aerossóis marinhos); do continente (poeira dos solos, emissões biológicas) e das atividades antropogênicas (emissões industriais, queima de biomassa; emissões veiculares). A distribuição dos principais íons deve seguir uma ordem hierárquica ($\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- = \text{NH}_4^+$), segundo sua participação relativa na composição das precipitações.^{132,133} Assim a importância relativa de cada componente fica expressa por sua posição ocupada na seqüência, onde da – esquerda para a direita – indica a importância da

contribuição de origem marinha em relação às demais fontes (continentais e antropogênicas) (Tabela VIII).

Tabela V - Concentrações típicas de íons maiores na precipitação bruta (mg L^{-1}) de origem continental e marinha³

Íon	Origem da Precipitação Bruta	
	Continental	Marinha e Costeira
Na^+	0,2-1,0	1,0-5,0
Mg^{2+}	0,05-0,5	0,4-1,5
K^+	0,1-0,3 ^a	0,2-0,6
Ca^{2+}	0,1-3,0 ^a	0,2-1,5
NH_4^+	0,1-0,5 ^b	0,01-0,05
H^+	pH=4-6	pH=5-6
Cl^-	0,2-2,0	1,0-10,0
SO_4^{2-}	1,0-3,0 ^{a,b}	1,0-3,0
NO_3^-	0,4-1,3 ^b	0,1-0,5

^a(em áreas continentais remotas: K^+ =0,02-0,07; Ca^{2+} =0,02-0,20; SO_4^{2-} =0,2-0,8); ^b(em áreas poluídas: NH_4^+ = 1-2; SO_4^{2-} = 3-8; NO_3^- = 1-3)

Tabela VI - Principais fontes dos íons presentes na precipitação bruta^{3,134}

Íon	Origem		
	Input marinho	Input terrestre	Input poluentes
Na^+	Sais marinhos	Poeira do solo Intemperismo mineral	Queima de biomassa Fertilizantes
Mg^{2+}	Sais marinhos	Poeira do solo	Queima de biomassa Pedreiras (dolomita) Fertilizantes
K^+	Sais marinhos	Aerossóis biogênicos Poeira do solo	Queima de biomassa Fertilizantes
Ca^{2+}	Sais marinhos	Poeira do solo	Fábrica de cimento Fábrica de pedra Queima de combustíveis Queima de biomassa
H^+	Reação de gases	Reação de gases	Queima de combustíveis
Cl^-	Sais marinhos	Vulcões	Produção industrial de HCl Produção industrial de K Fábrica de papel
F^-	Sais marinhos	Vulcões Intemperismo das rochas	Indústria de Alumínio Fábrica de cimento Fábrica de fertilizantes Fábrica de tijolos
SO_4^{2-}	Sais marinhos, DMS, decomposições de origem biológica	DMS, H_2S , etc. Decomposições de origem biológica, Vulcões, Poeiras do solo	Queima combustível fóssil Queima de biomassa Fábrica de cimento Metalúrgica
NO_3^-	N_2 reações fotoquímicas	NO_2 por decomposições biológicas N_2 reações fotoquímicas	Auto-emissões Combustíveis fósseis Queima biomassa Fertilizantes
NH_4^+	NH_3 de atividades biológicas	NH_3 por decomposição bacterial	Fertilizantes de NH_3 Decomposição de resíduos animal, humano (combustão)
PO_4^{3-}	Aerossóis biogênicos adsorvidos pelos sais marinhos	Poeira do solo	Queima de biomassa Fertilizantes
HCO_3^-	CO_2 no ar	CO_2 no ar; Poeira do solo	-

Tabela VII - Principais associações entre os íons na precipitação bruta^{3,135}

Origem	Associações
“Inputs” marinhos	Cl ⁻ - Na ⁺ - Mg ²⁺ - SO ₄ ²⁻
“Inputs” solos	Al ³⁺ - Fe ³⁺ - Si ⁴⁺ - Ca ²⁺ - (K ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺)
“Inputs” biológicos	NO ₃ ⁻ - NH ₄ ⁺ - SO ₄ ²⁻ - K ⁺
Queima de biomassa	NO ₃ ⁻ - NH ₄ ⁺ - P ³⁻ - K ⁺ - SO ₄ ²⁻ - (Ca ²⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺)
Poluição industrial	SO ₄ ²⁻ - NO ₃ ⁻ - Cl ⁻
Fertilizantes	K ⁺ - PO ₄ ³⁻ - NH ₄ ⁺ - NO ₃ ⁻

Tabela VIII - Distribuição da ordem “hierárquica” de íons maiores na precipitação bruta com diferentes contribuições (marinha, continental e antropogênica)

Procedência	
Marinha ³	Cl ⁻ = Na ⁺ > Mg ²⁺ > SO ₄ ²⁻ > Ca ²⁺ > K ⁺ > NO ₃ ⁻ = NH ₄ ⁺
Amazônia ¹³³	Cl ⁻ = Na ⁺ > Mg ²⁺ > K ⁺ > Ca ²⁺ > SO ₄ ²⁻ > NO ₃ ⁻ = NH ₄ ⁺
RMSP ²⁴	NH ₄ ⁺ > NO ₃ ⁻ > Na ⁺ > SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻ > Ca ²⁺ > K ⁺ > Mg ²⁺
RMPA ⁵³	NH ₄ ⁺ > Ca ²⁺ > SO ₄ ²⁻ > Na ⁺ > Cl ⁻ > Mg ²⁺ > K ⁺ > NO ₃ ⁻

RMSP- Região Metropolitana de São Paulo, SP; RMPA- Região Metropolitana de Porto Alegre, RS.

Os estudos relacionados à química da atmosfera e à poluição têm sido muito desenvolvidos praticamente em todos os continentes, sendo numerosos em especial nos países industrializados do Hemisfério Norte¹³⁶, enquanto que nos países das regiões tropical e subtropical têm sido estudado com menor ênfase^{136,137}, existindo pouca informação disponibilizada para áreas em desenvolvimento pertencentes a essas regiões. Todavia, tem-se presenciado grandes mudanças no sistema de uso do solo e um expressivo aumento de grandes concentrações urbanas, determinantes de forte poluição do ar devido ao aumento de emissões relativo à intensa circulação de veículos automotores. Muitas vezes localizados nas imediações dessas aglomerações são instaladas com frequência unidades de produção de energia, bem como diversas outras estruturas industriais, sem que entretanto tenham sido introduzidas as necessárias medidas de controle da poluição, contribuindo para intensificar a poluição em nível local e regional.^{22,127,136-142} Esse perfil também, de certo modo, manifesta-se para o estado do Rio Grande do Sul, onde se verifica grandes aglomerações urbanas e a instalação de diversas indústrias, com o subsequente acréscimo de consumo de energia e o uso do carvão como uma fonte alternativa para o seu fornecimento.²²

No Brasil têm sido desenvolvidos muitos estudos a respeito da composição química da precipitação bruta e da precipitação interna em regiões com florestas naturais, em áreas próximas das condições naturais ou consideradas não afetadas pelas emissões antropogênicas. Tal é o caso dos estudos realizados para caracterizar a composição da deposição úmida, mostrando variações espacial e sazonal relacionadas ao *input* de íons, além de indicar as principais fontes atuantes na composição da chuva na floresta tropical úmida da

Amazônia^{97,143,144,145,146,147,148,149,150,151,152}, e para mostrar a distribuição de nutrientes na precipitação bruta e estimar os fluxos hidroquímicos sobre a vegetação secundária (*Phenakoppermum guyannense*) na região leste do estado do Amazonas.¹⁵³ Outros estudos relacionados com as deposições atmosféricas e intercâmbio com a copa da floresta no maciço do Itatiaia (RJ), na estação das chuvas, foram realizados na Floresta Atlântica^{154,155}. Nessa mesma região, foi relatada a influência antrópica sobre a composição iônica da precipitação bruta apesar da distância (~100 km) dos grandes centros urbanos.¹⁵⁶ Também na área de encosta da Mata Atlântica e na Mata de Restinga, na Ilha do Cardoso, estado de São Paulo, foi realizado um estudo dos aspectos da ciclagem de nutrientes minerais.¹⁵⁷ No Paraná, com o intuito de caracterizar a dinâmica biogeoquímica de alguns nutrientes (P, K, Ca, Mg, Zn, Fe) em ambientes de restinga do litoral paranaense, foram realizados estudos na Ilha do Mel¹⁵⁸ e na Floresta do Palmito, em Paranaguá,¹⁵⁹. Na Ilha do Mel o estudo acerca da ciclagem de nutrientes minerais foi realizado em duas formações de vegetação (floresta seca e paludosa) características dos cordões arenosos da planície litorânea (restinga baixa – formação com estrato arbóreo superior com alturas entre 8 e 15 m e restinga alta com alturas entre 15 e 25 m).

Além dos estudos acima mencionados, vários outros têm sido levados a efeito no tocante à composição da precipitação atmosférica e/ou deposição úmida em diferentes regiões do Brasil, consideradas fortemente afetadas pela deposição atmosférica em áreas industrializadas e de intensa concentração urbana. Destacam-se os estudos sobre os efeitos de diferentes tipos de atividades antropogênicas (urbanas, industriais e agrícolas) e suas emissões na composição química da precipitação bruta de quatro áreas da bacia do rio Piracicaba, estado de São Paulo, sudeste do Brasil¹³⁷; os estudos da química atmosférica e da deposição úmida na região metropolitana e na cidade de São Paulo¹⁶⁰⁻¹⁶⁴; os estudos sobre as origens dos principais constituintes iônicos da precipitação na área costeira da região metropolitana do Rio de Janeiro¹⁶⁵ e sobre a química da precipitação do Parque Nacional da Tijuca, localizado na cidade do Rio de Janeiro¹⁶⁶, os estudos sobre a deposição de enxofre e o pH da água da chuva realizados nas imediações de uma central termoelétrica situada numa zona rural do estado do Paraná¹²⁷; os estudos sobre as influências de solos calcários nas características da chuva na região metropolitana de Belo Horizonte, estado de Minas Gerais¹⁶⁷; os estudos sobre a caracterização geoquímica do material particulado presente na precipitação bruta sobre a costa subtropical, na região sudeste do Brasil¹⁴⁰; os estudos sobre os distúrbios na ciclagem de nutrientes em sítios da Mata Atlântica afetados pela forte poluição aérea oriunda do pólo industrial de Cubatão (com fábricas de fertilizantes e de cimento, petroquímica, termoelétrica,

entre outras), no estado de São Paulo, região sudeste do Brasil^{122,139,141,142,168-170}; os estudos sobre os níveis de deposição na cobertura vegetal em florestas subtropical úmida (Floresta Subtropical Premontanha Úmida) no estado do Rio de Janeiro.¹³⁸ Para além desses, referem-se também os estudos sobre as variações da deposição atmosférica de chumbo e mercúrio no Sudeste do Brasil (região do vale de Rio Paraíba e área costeira do estado do Rio de Janeiro, região Sudeste do Brasil).^{171,172}

Em áreas de povoamentos florestais implantados, existem poucos estudos concernentes à entrada de nutrientes pela precipitação bruta e pela lixiviação das copas. Na literatura, estão disponíveis os estudos realizados em florestas homogêneas de pinheiros tropicais, Agudos, São Paulo¹⁷³, e à composição da água de precipitação bruta e de precipitação interna como contribuição no *input* de nutrientes em ecossistemas de plantações florestais de *Eucalyptus* e *Pinus*.¹⁷⁴

Salienta-se que dos estudos realizados relativos à entrada de nutrientes no ecossistema florestal por via da precipitação interna^{157,169,175,176}, poucos foram desenvolvidos com o intuito de monitorar a poluição atmosférica, embora seja reconhecido que a cobertura vegetal (principalmente no que se refere a sua interação com as deposições atmosféricas) é um dos objetos naturais bastante receptivo para avaliação do impacto atmosférico, em nível local e regional, durante o monitoramento da composição química da atmosfera baixa, por períodos de médio a longo prazo. Assim, embora tenham sido realizados inúmeros estudos a respeito da ciclagem de nutrientes, poucos têm por finalidade avaliar a grande importância de conhecer a composição química da deposição atmosférica, com o intuito de monitorar a poluição atmosférica, mesmo sabendo que a quantidade de nutrientes e metais traço que entram num ecossistema pela deposição pode apresentar enorme variação local e temporal, tanto devido à proximidade de fontes emissoras, quanto à época do ano.

Na maior parte desses estudos desenvolvidos, a composição da precipitação interna foi avaliada principalmente em relação à presença de elementos majoritários para estimar a deposição atmosférica em ecossistemas florestais. Por isso, as informações disponíveis relativas à presença de metais traço na precipitação interna existem em número bastante reduzido.^{140,158,177} Por outro lado, as deposições úmidas e secas de metais têm sido analisadas na precipitação bruta.^{53,171} Tal fato também se verifica em outros países da Europa, na América do Norte^{46,178,179}, no Japão^{47,51}. Conforme já se referiu, os metais traço em forma de aerossóis são depositados nas florestas através da deposição úmida (precipitação bruta) e deposição seca (filtragem pela cobertura vegetal), sendo que na atmosfera se originam principalmente por várias atividades humanas, como refino de metais, queima de combustível

fóssil, exaustão veicular, entre outras. Em geral, permanecem na atmosfera até serem removidos por diversos processos de “limpeza”, especialmente se o pH da chuva for muito baixo, resultando em precipitações poluídas.⁷¹

No estado do Rio Grande do Sul têm sido desenvolvido estudos relacionados à caracterização química somente da precipitação bruta.^{127,180,181} Desses, alguns foram conduzidos na região metropolitana de Porto Alegre com a intenção de investigar a presença de chuvas ácidas e de identificar suas fontes.¹⁸²⁻¹⁸⁵ Outros foram realizados na parte sul da região costeira do estado do Rio Grande do Sul, município de Rio Grande, com a intenção de caracterizar geoquimicamente a composição iônica da precipitação bruta.^{131,180,186}

No estado do Rio Grande do Sul (RS) tem-se assistido nas últimas três décadas a uma grande concentração urbana e um forte desenvolvimento industrial, nomeadamente na zona litorânea¹⁸⁷. Em consequência, o nível de poluição do ar foi considerado elevado nas principais zonas urbanas do estado.^{7,53,181,183,184,188,189} No entanto, os estudos desenvolvidos com vistas à caracterização da poluição atmosférica são ainda reduzidos. Os estudos que foram realizados até o momento incidiram sobretudo na composição da precipitação atmosférica, com enfoque principal dos níveis e origem da acidificação das chuvas na região de Porto Alegre, Bagé, Candiota, Aceguá¹⁸¹⁻¹⁸⁵ e na região de Rio Grande.¹⁸⁰ Outros estudos foram realizados em diferentes áreas impactadas na região de Rio Grande¹³¹ com a intenção de caracterizar geoquimicamente a presença de íons na precipitação bruta. Também estudos relativos à composição química da precipitação atmosférica e fontes de poluição na Bacia Hidrográfica de Guaíba, região de Porto Alegre, foram realizados⁵³, assim como outros, realizados no município de Porto Alegre e na sua região metropolitana para avaliar a composição da precipitação global e da precipitação úmida na área de influência de uma central de energia na região de Candiota.^{22,181} Outros importantes estudos foram efetuados para quantificar os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) associados nas partículas atmosféricas (PM₁₀) na área metropolitana de Porto Alegre e para identificar as suas principais fontes¹⁹⁰. As maiores contribuições são oriundas principalmente das emissões veiculares (tais como óleo diesel, petróleo, álcool e querosene), devido ao intenso tráfego nas áreas urbanas. Somando-se a tais contribuições, outras fontes foram indicadas dentre elas: as emissões industriais (óleos lubrificantes), as emissões relacionadas às queimas de resíduos hospitalares e de carvão (usinas termoelétricas).

Outros estudos de natureza complementar reportam que as águas freáticas da região de Rio Grande estão em grande parte influenciadas pela deposição de poluentes, incluindo metais traço, devido a emissões de indústrias de fertilizantes, tanto na vizinhança das fontes como em

áreas afastadas das mesmas.^{32,186} A partir desses diferentes estudos ficou evidenciada a forte influência antropogênica na precipitação atmosférica, encontrando-se relacionada às centrais de produção de energia; à criação extensiva de gado²²; à utilização de fertilizantes¹⁸⁶. Também alguns desses estudos revelaram a ocorrência de chuva ácida apenas durante alguns eventos de precipitação^{22,180,181}, sendo o pH médio da precipitação atmosférica muitas vezes superior a 5,6. Aliás, em outros estudos, no estado do Paraná¹²⁷, observou-se, inclusive que, apesar da elevada deposição de enxofre, o pH da água da chuva não mostrou indícios de acidificação, o que foi atribuído ao efeito neutralizante de espécies iônicas alcalinas.

Porém, apesar da variedade de estudos realizados, não foi desenvolvido nenhum relativo à composição da precipitação atmosférica influenciada pelas coberturas vegetais (precipitação interna ou precipitação sob cobertura vegetal), tanto no tocante a nutrientes, a metais traços como aos constituintes orgânicos. Além disso, também não foi obtida informação referente às especificidades de cada um das coberturas relativamente à sua interação com a precipitação atmosférica. Assim, não foram obtidas informações sobre a deposição global e naturalmente sobre a deposição seca em áreas florestais na região do estado do Rio Grande do Sul.

III. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS REGIÕES DE ESTUDO

3.1 Localização das Regiões de Estudo

O presente estudo realizou-se na extremidade sul da planície costeira do estado do Rio Grande do Sul e na proximidade de seus limites, ao norte e sudeste, na região compreendida entre os paralelos de 29° 18' e 33° 48' de latitude sul e os meridianos 50° 28' e 53° 01' de longitude oeste incluindo, por um lado, a região correspondente aos municípios de Porto Alegre, Viamão, Esteio (pertencentes à região metropolitana de Porto Alegre – RMPA) e, por outro, a correspondente ao de Rio Grande. Ocupando uma faixa adjacente ao Oceano Atlântico Sul, com 620 km de extensão por cerca de 70 km de largura média, essa planície abriga um dos maiores complexos lagunares do mundo, onde se destacam a Laguna dos Patos e as Lagoas Mirim e Mangueira, compondo um sistema de grande importância ambiental e socioeconômica dentro do contexto brasileiro (Figura 1).

Do ponto de vista ambiental, compreende um dos mais complexos ecossistemas existentes no planeta: a restinga, representada por formações vegetais sob influência direta do mar, distribuídas por terrenos arenosos do Quaternário recente, geralmente com algum teor salino, sujeita à intensa radiação solar e acentuada ação eólica e pelo fato de possuir uma diversidade de habitats circunscritos a essa formação, sendo de especial interesse e valor, mas extremamente frágil e fortemente suscetível às perturbações antrópicas.¹⁹¹

Do ponto de vista socioeconômico, destaca-se pela presença de importantes centros urbano-industriais do estado do Rio Grande do Sul, localizados às margens da Laguna dos Patos, maior lagoa costeira do Oceano Atlântico Sul Ocidental (10.360 km²), que drena uma

bacia de aproximadamente 200.000 km², nela situando-se cerca de 60% da população do Rio Grande do Sul.¹⁹²

O estado do Rio Grande do Sul, com uma população de 10.187.798 habitantes, dos quais 81,65 % corresponde à população da área urbana e 18,35% à rural, delimita-se a norte-nordeste com o estado de Santa Catarina, a oeste-noroeste com a República Argentina, a sul-sudoeste com a República do Uruguai e a leste é banhado pelo Oceano Atlântico. De acordo com dados de 2002 do IBGE¹⁹³, o estado tem uma área territorial de 281.748,54 km² (3.3% do território brasileiro) e ocupa o extremo meridional do Brasil. Desse total, 10.049,62 km² e 2.811,53 km² são referentes, respectivamente, à Laguna dos Patos e Lagoa Mirim. Seus limites geográficos se estendem entre as longitudes 57°36'14"W - 49°42'00"W e as latitudes 33°45'37"S - 27°05'20"S (Figura 1).

O município de Porto Alegre, situando-se a nordeste do Estado do Rio Grande do Sul e aproximadamente a 100 km do Oceano Atlântico, possui uma área total de 476,30 km², sendo 431,85 km² de continente e 44,45 km² de ilhas (Figura 2). Sua população é de 1.428.696 habitantes.¹⁹⁴

A região metropolitana de Porto Alegre (RMPA) encontra-se na área centro-leste do estado do Rio Grande do Sul, na interface da região costeira e continental (Figura 2). Sua localização é muito distinta, pois imediatamente a sul é banhada pela Laguna dos Patos; a leste há a planície costeira e o Oceano Atlântico (a uma distância que varia de 80 a 100 km). Está constituída por 31 municípios distribuídos numa área de 9.825,61 km², onde aproximadamente 36% (3,7 milhões de habitantes) da população do estado está concentrada.¹⁹⁵

O município de Viamão, com uma extensão de 1494,2 km², encontra-se na extremidade sudeste da RMPA, possuindo uma população de 226.669 habitantes¹⁹⁵, sendo que 93% dessa população concentra-se em zona urbana pouco industrializada. Nesse município encontra-se o Parque Estadual de Itapuã, situado a 57 km e a sudeste de Porto Alegre, com 5.556,5 hectares (Figura 2). A região de Itapuã é uma unidade de conservação de proteção integral e guarda a última amostra dos ambientes originais da RMPA, mesclando campos, dunas, lagoas, ilhas, praias e morros às margens do limite do Lago Guaíba com a Laguna dos Patos, num dos últimos remanescentes dos ecossistemas originais da região.¹⁹⁶

O município de Rio Grande, com uma população de 195.392 habitantes¹⁹⁵, tem uma área de 3.338,33 km², dividida em cinco distritos: 1º Distrito – Cidade do Rio Grande e Balneário do Cassino; 2º Distrito – Ilha dos Marinheiros e ilhas menores (Ilha das Pombas, dos Cavalos, da Pólvora, Leonídio, Caldeirão, das Cabras e Constância); 3º Distrito – Povo

Novo, Torotama, Mosquito e Martin Coelho; 4º Distrito – Taim e 5º Distrito – Vila da Quinta. Limita-se ao Norte com o município de Pelotas e a Laguna dos Patos, ao Sul com Santa Vitória do Palmar, a Leste com o Oceano Atlântico e a Oeste com Pelotas e Arroio Grande, através da Lagoa Mirim e Canal São Gonçalo. As principais vias de acesso terrestre ao município estão representadas pelas rodovias federais BR 392 (Pelotas – Rio Grande) e a BR 471 (Chuí – Rio Grande) e pela ferrovia da RFFSA. Por água, há vias navegáveis que dão acesso pela Laguna dos Patos e por via marítima até o Porto do Rio Grande (Figura 3).



Figura 1- Localização da área de estudo para a realização do monitoramento da composição química da precipitação bruta e da precipitação interna durante o ano de 2002



Figura 2 –Localização dos sítios de amostragem na região de Porto Alegre para a realização do estudo no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2003

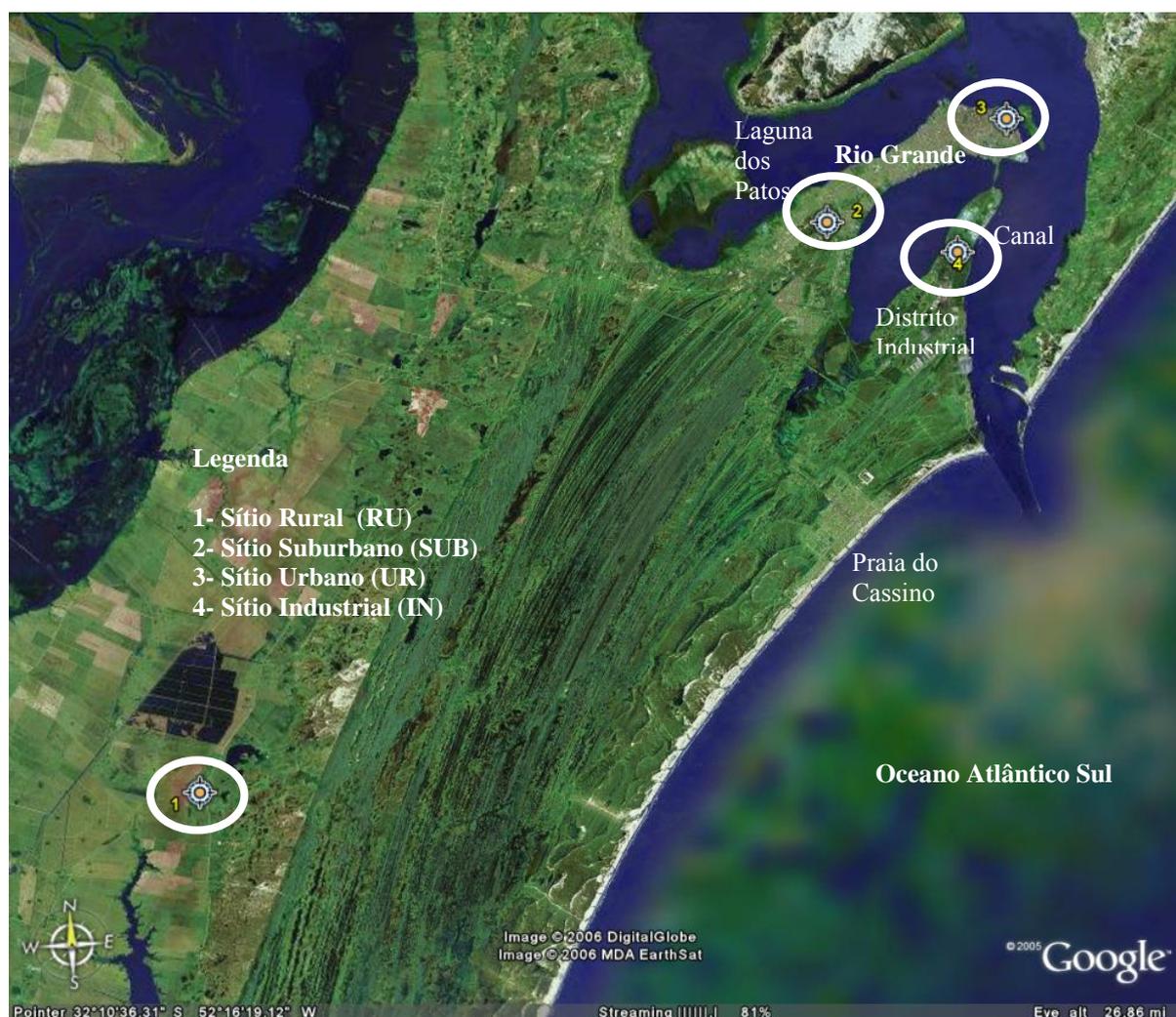


Figura 3 – Localização dos sítios de amostragem na região de Rio Grande para a realização do estudo no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2003

3.2 Sítios de Amostragem

Os locais de amostragem considerados localizaram-se em parte na região do município de Rio Grande, localizado na Planície Costeira do Rio Grande do Sul (Figura 12), entre os paralelos $31^{\circ} 47' 02''$ e $32^{\circ} 39' 45''$ de latitude Sul e entre os meridianos de $52^{\circ} 03' 10''$ e $52^{\circ} 44' 10''$ de longitude Oeste.

Os outros locais de amostragem considerados localizaram-se na região pertencente ao município de Porto Alegre, entre as coordenadas $30^{\circ} 01' 59''$ S e $51^{\circ} 13' 48''$ W, e a sua região metropolitana. As Figuras 2 e 3 apresentam em detalhes a localização desses sítios de amostragem.

3.2.1 Rio Grande

Para o presente estudo foram escolhidos no município de Rio Grande alguns sítios para implantação do sistema de amostragem. Nessa região foram selecionados sítios de amostragem em florestamentos de *Eucalyptus sp.* localizados em área rural (corresponde ao ponto background), suburbana (dentro do perímetro urbano e afastado da concentração urbana e industrial), urbana (localizado no centro urbano) e industrial (localizado dentro do complexo industrial). Para a escolha de tais áreas levaram-se em consideração os seguintes aspectos: representatividade da região de estudo e facilidade de acesso para adaptações necessárias aos coletores e frequência de amostragem; existência de florestamentos de *Eucalyptus sp.* na zona rural, urbana e industrial; segurança no interior dos sítios para proteção dos coletores, de modo a precaver a destruição dos mesmos por parte da comunidade, e conseqüente perda de amostras.

Na área em epígrafe foram então eleitos quatro sítios (devidamente vedados) de amostragem mensal da precipitação bruta e da precipitação interna que se discrimina a seguir.

- **RG 1 – sítio rural (RU)** – mata de *Eucalyptus* (~ 3 ha) envolvida por área de pastagem e por cultivo de arroz, situada no distrito de Santa Isabel, entre Rio Grande e Santa Vitória do Palmar; distante 17 km da linha de costa (Figura 4A). Esse sítio fica afastado do centro urbano (~ 44,5 km) e do distrito industrial (~ 39,4 km). A área em estudo possui solos do tipo Gleissolos Melânico Eutrófico GMe₂.¹⁹⁷

- **RG 2 – sítio suburbano (SUB)** – mata de *Eucalyptus* (cortina de abrigo, ≈ 2 ha) no interior do Campus Universitário da FURG, zona afastada (5,7 km do complexo industrial e 8,7 km do centro urbano) do perímetro central urbano-industrial (Figura 4B). Esse sítio fica a 8 km da linha oceânica e se encontra a W da zona industrial.

O sítio de amostragem em questão foi também escolhido para o estudo da concentração de metais traço na solução da precipitação interna de eventos individuais da precipitação em povoamentos de *Eucalyptus sp.*, *Pinus sp.* e *Bambusa sp.*, por se tratar de uma área mais adequada na região, no que se refere às condições geoquímicas, antropogênicas e geobotânicas inerentes ao estudo. Esse sítio se encontra na zona litorânea, distante cerca de 8 km das margens da linha de costa oceânica, com solos arenosos distrícos e florestamentos na forma de cortinas de abrigo do vento. Segundo estudos anteriores, tais sítios estão preservados de grande parte da influência das precipitações atmosféricas provindas do complexo industrial do Rio Grande.¹⁸⁰

Nesse mesmo sítio de amostragem também foi realizado um estudo preliminar para a escolha do tipo de coletor a ser utilizado na amostragem de precipitação interna, num florestamento de *Pinus elliotti*, de aproximadamente 4 ha.

- **RG 3 – sítio urbano (UR)** – esse sítio de amostragem localizou-se num pequeno bosque de *Eucalyptus* (menos de 1 ha), no centro da cidade, numa área adstrita ao Quartel do 6º Batalhão de Polícia Militar (6º BPM), situada na Avenida Portuária. Situa-se a NE da região industrial e dista, em linha reta, 6,4 km da linha de costa (Figura 4C).

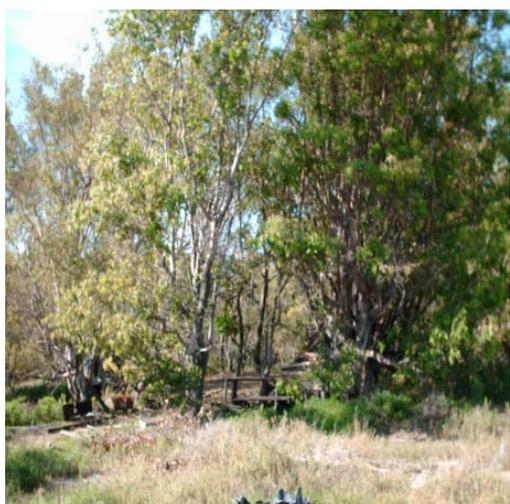
- **RG 4 – sítio industrial (IN)** – esse sítio de amostragem situou-se no Distrito Industrial de Rio Grande, num bosque de *Eucalyptus*, com aproximadamente 3 ha, localizado na área de armazenamento de blocos tétropodes (blocos para reconstituição dos molhes da barra) pertencente ao Ministério de Planejamento e Obras, junto à rodovia federal BR 392, (Figuras 4D e 5). Esse sítio dista, em linha reta, 7 km da linha de costa.



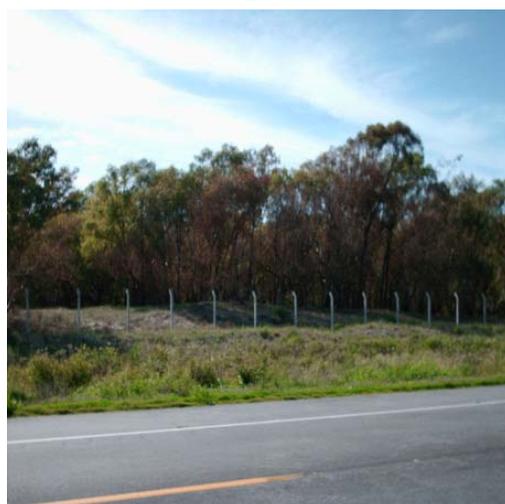
A



B



C



D

Figura 4 – Vista geral das matas de *Eucalyptus sp.* correspondentes aos sítios de amostragem da área de Rio Grande (A–sítio rural; B–sítio suburbano; C– sítio urbano; D–sítio industrial)



Figura 5 – Vista geral do distrito industrial da região do Rio Grande

Além desses locais de amostragem foi considerado um outro local (**RG 2A – Rodovia RS 734**), situado entre a zona urbana do município de Rio Grande e o balneário Cassino (terreno pertencente ao Country Club) para estudar a concentração de metais traço em eventos de precipitação consecutivos. Considerou-se que esse sítio tinha reduzida influência antropogênica, distando mais de 1 km da rodovia e 11,5 km da costa oceânica. O local foi escolhido por disponibilizar várias espécies de plantas introduzidas na região e simultaneamente proporcionar segurança aos coletores. A área corresponde a um terreno plano (campo de golfe) coberto por relvados, onde, além de pequenas formações de *Bambusa* sp, existem várias árvores espaçadas das espécies *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp., *Syzygium* sp., *Acacia* sp. (Figura 6).



Figura 6 – Sítio de amostragem RG 2A - Rodovia RS 734, área pertencente ao Country Club Cidade do Rio Grande

3.2.2 Porto Alegre

Na região de Porto Alegre (PA), de modo similar à região de Rio Grande, foram selecionados sítios para amostragem da precipitação bruta e precipitação interna na área rural, urbana e industrial.

- **PA 5 – sítio rural (RU)** – esse sítio se localizou numa mata de eucalipto de aproximadamente 4 ha, no interior de um sítio (Sítio Ackropolis) a 3 km da unidade de conservação do Parque Estadual de Itapuã (município de Viamão) e a sudeste da RMPA de Porto Alegre (Figura 7). Esse sítio se encontra distante, em linha reta, 65,7 km da linha de costa, 33,5 km da área urbana de Porto Alegre e 59 km da área industrial da RMPA. A área escolhida possui solos do tipo Argissolo Vermelho Amarelo distrófico arênico PVad₁.¹⁹⁷



Figura 7 - Vista geral do sítio rural “Akropolis” nas proximidades do Parque Estadual de Itapuã

- **PA 6 – sítio urbano (UR)** – numa faixa de *Eucalyptus sp.* localizada na zona central da cidade (na área pertencente ao quartel do 8º Regimento de Cavalaria), situada entre as Avenidas Bento Gonçalves e Salvador França, que pertence ao principal eixo de movimento veicular de Porto Alegre. Esse sítio se distancia cerca de 94,3 km da linha oceânica.

- **PA 7 – sítio industrial (IN)** – uma pequena mata de *Eucalyptus sp.* (menos de 1 ha) localizada no interior da planta da fábrica de sulfato de alumínio (CIAL), situada na região norte de Porto Alegre (Figura 8), no município de Esteio, junto à rodovia federal BR 116, que pertence à principal via de escoamento, ligando o estado do Rio Grande do Sul ao

resto do Brasil. Esse sítio se encontra a aproximadamente 102 km distante, em linha reta, da costa oceânica. A área foi aterrada com lama vermelha (*red mud*) constituída por resíduos de bauxita, uma das matérias-primas utilizadas na produção de sulfato de alumínio (utilizam mensalmente 900 toneladas de ácido sulfúrico, 98% e 600 toneladas de bauxita seca moída como matéria-prima, tendo uma produção média mensal de 1,8 mil toneladas de sulfato de alumínio, sendo que cerca de 900 toneladas são em fase líquida).



Figura 8 – Vista geral do florestamento de *Eucalyptus* sp. correspondente ao sítio de amostragem (sítio industrial) e da fábrica CIEL, região de Porto Alegre

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS REGIÕES DE ESTUDO

3.3.1 Clima e Recursos Hídricos

3.3.1.1 Aspectos Climáticos

No estado do Rio Grande do Sul são freqüentes as variações interanuais na precipitação pluviométrica, aliás características no Atlântico Sudoeste, com períodos prolongados de chuvas ou secas, as quais parecem estar associadas aos efeitos do ciclo El Niño–Oscilação Sul sobre o clima global, influenciando diretamente a quantidade de descarga de água doce continental, e, portanto, os processos biogeoquímicos nos ecossistemas costeiros e marinhos do Atlântico Sudoeste.^{198,199}

Por sua localização, a região do estado do Rio Grande do Sul tem um clima fortemente influenciado pelas massas de ar frio que migram das regiões polares. Segundo Köppen, a região pode ser classificada como zona fundamental temperada, tipo úmido fundamental,

variedade específica subtropical, isto é, clima subtropical úmido (Cfa), com chuvas distribuídas pelo ano (pelo menos 60 mm de precipitação em cada mês) e estações bem definidas. A precipitação média histórica é de 1300–1400 mm ano⁻¹.²⁰⁰ A temperatura média nos meses mais quentes é de 22°C.²⁰¹

Na região de Rio Grande os três meses mais chuvosos, com base em dados do período de 1958 – 1978, são julho, agosto e setembro, e o trimestre mais seco corresponde aos meses de outubro, novembro e dezembro.²⁰² Essa distribuição, quando analisada com a evapotranspiração potencial, revela totais anuais de deficiência hídrica acima de 100 mm e por até 5 meses no setor sul da área. A Tabela IX, que apresenta as precipitações e temperaturas médias sazonais, avaliadas entre 1931 e 1960 para a região de Rio Grande, mostra os seguintes resultados:

Tabela IX - Valores relativos as precipitações e temperaturas médias sazonais, avaliadas entre 1931 e 1960 para a região de Rio Grande^{191,202}

	VERÃO	OUTONO	INVERNO	PRIMAVERA	MEDIA/ANO
T °C	22,8	19,1	13,3	17,1	18,1
PPT (mm)	246,7	298,6	328,4	288,1	1161,8

PPT-precipitação

A região de Porto Alegre tem como característica marcante a grande variabilidade dos elementos meteorológicos do tempo ao longo do ano, por estar localizada numa zona de transição climática em que massas de ar tropical marítimas (mais freqüente durante o verão) se alternam com massas de ar polar marítimas (mais freqüentes durante o inverno).²⁰³

As Tabelas X e XI apresentam alguns dos principais elementos climáticos registrados nas estações meteorológicas de Porto Alegre (8° DISME) e de Rio Grande (EMRG) para um período de dez anos (de 1991 a 2000) e para o ano de 2002. Os totais médios anuais (1993–2002) de precipitação nos municípios de Rio Grande e de Porto Alegre no período de estudo foram na ordem de 1340 e 1500 mm, respectivamente.

Durante o período de estudo a temperatura média anual variou de 17,5°C no Rio Grande a 20,2°C em Porto Alegre. As médias das temperaturas do mês mais quente (Março) foram 25,8 e 21,7°C, respectivamente em Porto Alegre e Rio Grande, as do mês mais frio (Julho em Porto Alegre e Junho em Rio Grande) foram respectivamente 14,1 e 10,7°C.

A forte influência do Anticiclone do Oceano Atlântico Sul determina um regime de ventos para a costa Sul do Brasil, com predominância de ventos do quadrante NE nos meses de primavera e verão, e dos ventos de W-SW nos meses de inverno, associados à passagem das frentes frias.²⁰⁴ Prevaecem ventos sudeste (SE) como primeira direção e nordeste (NE)

como segunda direção na região metropolitana de Porto Alegre (RMPA)²⁰¹, e no extremo sul (Rio Grande), os ventos do nordeste (NE) dominam na maior parte do ano (22,3%), mas, no outono e inverno predominam os ventos do sul, sobretudo ventos de SW (13,5%).²⁰⁵⁻²⁰⁷

Devido à proximidade da região de Rio Grande com a linha de costa, existe também a contribuição de brisas terrestre e marítima, fenômeno diário ocasionado pela diferença de temperatura entre o oceano e o continente, em função da diferença de calor específico e sua condução. Assim, além da grande variação dos sistemas de vento, durante o dia ocorre um gradiente de pressão que gera deslocamento de ar em direção ao continente (brisa marítima) e durante a noite ocorrendo o inverso, quando a brisa terrestre é gerada pelo movimento do ar em direção ao oceano.²⁰⁸

Tabela X - Principais elementos climáticos registrados nas estações meteorológicas de Porto Alegre (8° DISME) e de Rio Grande (EMRG) no ano de 2002

	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Anual
8°DISME													
Taxa evaporação	104	91	97	61	48	41	41	54	17	61	95	110	822
Umidade relativa	70	70	76	80	82	82	83	80	77	81	73	75	77
Temperatura	25	24	26	21	19	15	14	17	16	21	22	24	20
Direção do Vento	SE	SE	S	SE	CC	CC	E	E	SE	SE	E	S	SE
Intensidade Vento	1,7	1,7	1,3	1,5	1,1	1,2	1,6	1,6	1,7	1,9	2,4	1,9	1,6
Precipitação	125	119	93	124	100	142	164	146	127	151	112	122	1525
EMRG													
Taxa evaporação	139	122	86	67	69	50	56	77	65	112	143	59	1054
Umidade relativa	82	81	87	86	88	88	87	85	87	84	85	82	85
Temperatura	21	21	22	17	17	11	12	13	16	18	20	21	17
Direção do Vento	NE	SP	NE	SP	SP	SW	NE	NE	NE	NE	SP	SP	NE
Intensidade Vento	2,6	2,3	2,2	1,4	1,5	1,4	1,8	2,5	2,4	3,2	2,1	2,0	2,1
Precipitação	98	123	105	128	107	126	152	108	109	101	91	97	1345

Taxa de Evaporação (mm); Umidade Relativa (%); Temperatura média mensal (°C); Intensidade média do vento: m s⁻¹; Precipitação: mm; Direção Preferencial do Vento: N-Norte; S-Sul; NE-Nordeste; SE- Sudeste; SW-Sudoeste; E- Leste; CC- Calmaria, SP-sem direção preferencial.

Na região de Porto Alegre tem sido comumente constatado e reportado o fenômeno de inversão térmica.²⁰³ A inversão térmica de radiação, também chamada inversão térmica de superfície, caracteriza-se pelo significativo resfriamento noturno da camada de ar junto às superfícies dos solos, principalmente nas depressões do relevo. A ocorrência média anual de inversão térmica de superfície no município de Porto Alegre é de 8 dias, podendo alcançar totais de 60 a 148 dias no ano.

Com relação à umidade relativa, na região de Rio Grande o valor médio anual foi de 84%, sendo maior no mês de junho e menor em dezembro (Tabela XI); a amplitude anual é de cerca de 7%, característica de regiões costeiras, que possuem ampla disponibilidade de vapor de água ao longo do ano.²⁰⁵ No período de estudo a maior taxa de umidade relativa ocorreu no mês de julho (83,0%) e a menor nos meses de janeiro e fevereiro (70,0%). De acordo com as

normais climatológicas, o mês de junho apresenta menor taxa de evaporação, enquanto janeiro é o que apresenta maior média mensal efetiva de evaporação. No período de estudo a menor taxa de evaporação também ocorreu no mês de setembro (17,2 mm), tendo a maior ocorrido no mês de dezembro (110,5 mm).

Em Porto Alegre, a taxa de umidade relativa média do ar é de 76%, sendo que a maior foi registrada no mês junho e a menor no mês de dezembro. Com relação à taxa de evaporação, a maior tem sido registrada em dezembro e janeiro e a menor em junho e julho.²⁰³ Durante o período de estudo a menor taxa de umidade foi exibida no mês de fevereiro (81,1%) e a maior no mês de maio (88,2%). As menores taxas de evaporação ocorreram no mês de junho (44,3 mm) e as maiores no mês de novembro (143,3 mm).

Tabela XI - Dados de alguns elementos climáticos registrados na Estação Meteorológica de Rio Grande no período de 1991 a 2000²⁰⁵ e no 8º Distrito de Meteorologia de Porto Alegre no período de 1912 a 1997²⁰³

ELEMENTOS CLIMÁTICOS	RIO GRANDE	PORTO ALEGRE
Temperatura média do ar	18,0° C	19,4° C
Temperatura máxima média do ar	22,2° C	24,9° C
Temperatura mínima média do ar	14,6° C	15,2° C
Umidade relativa média do ar	84%	76%
Insolação (duração anual)	2.243 horas	2310 horas
Precipitação anual média	1300 mm	1324 mm
Número de dias de chuva	137 dias	135 dias
Direção do vento	NE (nordeste) – 22,3% SW (sudoeste) – 13,5%	E (leste) – 22% ESE (leste-sudeste) – 17%

3.3.1.2 Aspectos Hídricos Superficiais

Os recursos hídricos da Planície Costeira do estado do Rio Grande do Sul estão muito bem representados por um dos maiores complexos lagunares do mundo, onde se destacam três grandes corpos lagunares: a Laguna dos Patos, e as lagoas Mirim e Mangueira, além de um grande número de lagoas menores distribuídas ao longo da linha de costa.¹⁹¹

O Complexo Hidrográfico Patos compreende oito bacias que totalizam uma área de 136.772 km², e o Complexo Mirim abrange uma área de 46.751 km², distribuída por seis bacias, totalizando os dois complexos uma área total de 183.523 km². Toda essa carga hídrica, após ser captada pelos corpos lagunares na sua borda ocidental, acaba desaguando no Oceano Atlântico pelo canal de Rio Grande (Figura 9).²⁰³

A região hidrográfica da Bacia do Guaíba, com uma área de 84.763,5 km², é a mais densamente habitada do estado, concentrando-se a maior parte das atividades comerciais e industriais. O rio Jacuí, juntamente com os rios da bacia hidrográfica do Caí, Sinos e Gravataí, desembocam diretamente no Lago Guaíba e contribuem com uma vazão média de 38.000 m³

s^{-1} , onde 84,6% é atribuído ao rio Jacuí. O Lago Guaíba possui 470 km² de superfície, tem uma profundidade média de 2 m e encontra-se a 4 m acima do nível do mar. Com forma de cotovelo e cerca de 50 km de comprimento, estende-se desde o Delta do Jacuí, ao norte, até a Ponta de Itapuã, ao sul, onde alcança uma profundidade máxima de 31 metros. As flutuações do nível das águas da Laguna dos Patos e a direção e intensidade dos ventos predominantes na região são os fatores controladores da dinâmica de escoamento do Lago Guaíba.²⁰³

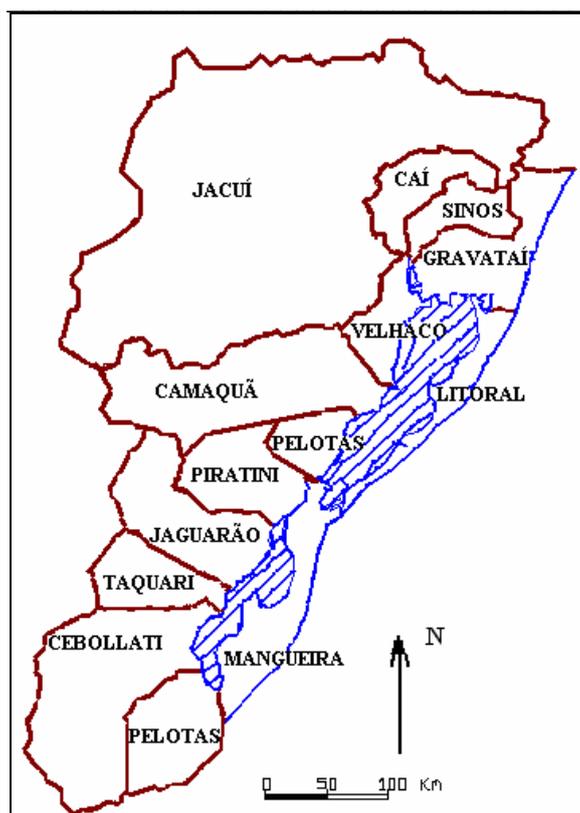


Figura 9 - Bacias hidrográficas do complexo lagunar Patos-Mirim¹⁹¹

3.3.2 Geologia e Geomorfologia

O estado do Rio Grande do Sul apresenta uma compartimentação morfológica com quatro unidades distintas: Planalto das Araucárias, Depressão Central, Escudo Sul-Rio-grandense e Planície Costeira²⁰⁹ (Figura 10).

A origem do Escudo Sul-Rio-grandense está vinculada ao Ciclo Orogênico Brasileiro (450-700 m.a.), durante a evolução da Plataforma Sul-Americana no Brasil.²¹⁰ O Escudo Uruguaio-Sul-Rio-grandense é constituído pelo Cráton do Rio de La Plata, de idade

Arqueana, e pela faixa móvel Brasiliana desenvolvida na sua borda oriental – o Cinturão Dom Feliciano.²¹¹

A estruturação da Planície Costeira começou a se delinear com o transporte dos sedimentos clásticos terrígenos, oriundos das partes mais elevadas (ao sul, provenientes do Escudo Sul-Rio-grandense e ao Norte, da Depressão Central e Planalto das Araucárias) para o interior da Bacia de Pelotas. Aí, sob a ação dos processos físicos costeiros e influência da variação relativa do nível do mar, desde o Terciário até o Recente, acumularam-se em uma grande variedade de ambientes deposicionais, compondo o mosaico geomorfológico que hoje se observa nessa região.²¹²

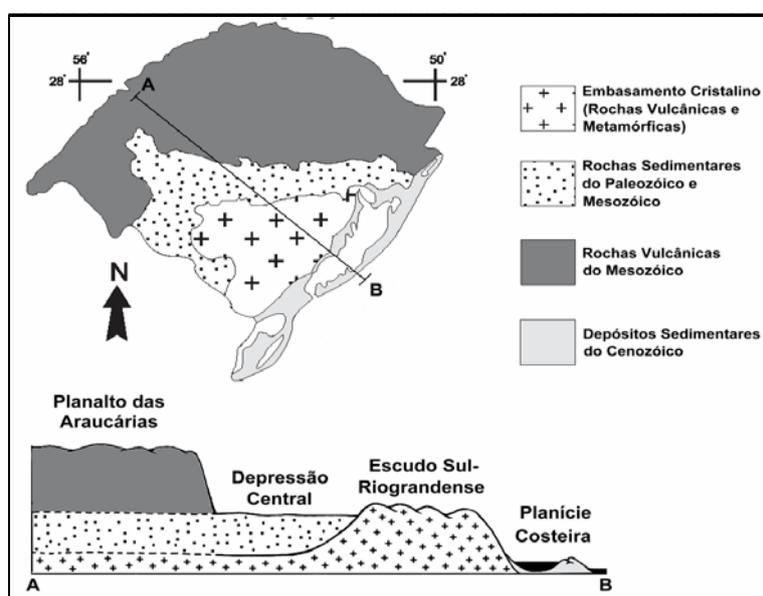


Figura 10 - Esboço geológico do estado do Rio Grande do Sul¹⁹¹

Os depósitos eólicos de dunas litorâneas, parcialmente fixadas por vegetação, têm uma ampla distribuição. As dunas livres, devido à menor cobertura vegetal, são mais ativas. Os depósitos compõem-se de areias quartzosas finas a médias, cores creme, bem arredondadas e selecionadas. As laminações plano-paralelas ou cruzadas de alto ângulo são raras. Morfologicamente esses depósitos apresentam uma topografia ondulada característica, porém variável de acordo com sua posição em relação à distância da linha de costa atual e ao grau de cobertura vegetal.¹⁹¹

Os depósitos marinhos praias têm uma ampla distribuição no município de Rio Grande. As areias quartzosas são finas, de cores claras, bem selecionadas, apresentando laminações plano-paralelas e cruzadas, mutuamente truncadas. Nas proximidades da área

urbana de Rio Grande esses depósitos estão parcialmente cobertos por depósitos eólicos de dunas litorâneas e mantos de aspersão eólica, os quais apresentam areias quartzosas finas a médias, bem selecionadas, de cores claras e bem arredondadas.

A Figura 11 apresenta o mapa de relevo do estado do Rio Grande do Sul. A região de Rio Grande apresenta uma topografia predominantemente plana, onde as cotas altimétricas mais elevadas não ultrapassam 20 metros. Na faixa litorânea o relevo é ondulado devido à presença do campo de dunas. Apesar do relevo plano em geral, a região mostra uma grande variedade de formas que refletem não só a gênese Quaternária da região, submetida às variações relativas do nível do mar no Pleistoceno, mas também o grande dinamismo natural atual provocado principalmente pelo vento.²¹³

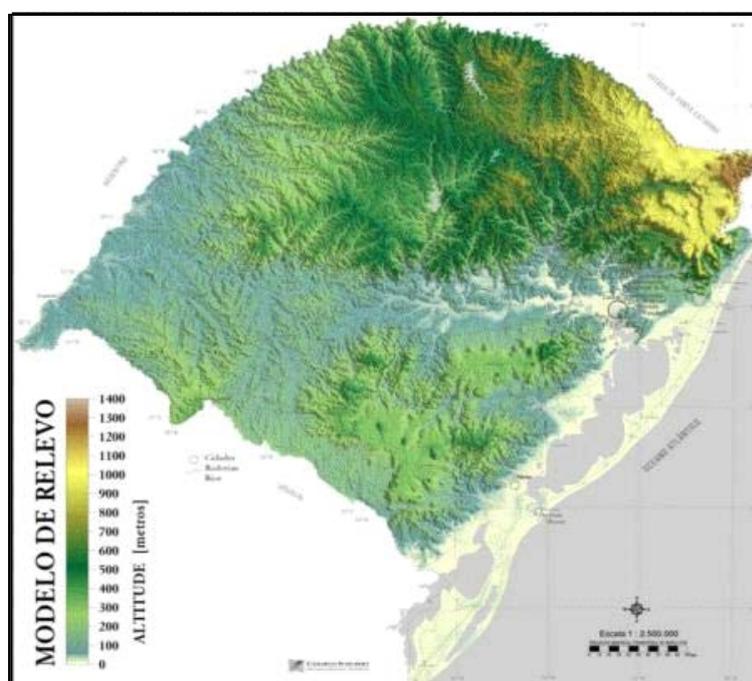


Figura 11 - Mapa de relevo do estado do Rio Grande do Sul²¹³

A Planície Costeira constituída por áreas de depósitos arenosos, entrecortados por cursos de água e lagoas, ocorre aproximadamente por um terço da área total da RMPA. Nesse domínio encontram-se as unidades geológicas mais recentes dos períodos quaternário e terciário (cenozóicas); esse último menos representativo. Predominam substratos areníticos e sedimentos aluviais recentes, com um relevo que varia de plano a levemente ondulado.²¹⁴

Na região de Porto Alegre quatro grupos de rochas graníticas podem ser observados (granitos, granodioritos, monzogranitos, sienogranitos). Nessa região o modelo de paisagem é

resultante de elevações residuais de rochas graníticas pertencentes ao Escudo Sul-Rio-Grandense.

Os modelados da paisagem da região de Porto Alegre possuem diferentes formas, constituídas por (a) feições residuais, como cristas e morros isolados de topos convexos; (b) formas de dissecação (erosão), do tipo colinas residuais, que ocorrem no limite com o município de Viamão; (c) formas de acumulação por ação fluvial, que predominam na região norte, como planícies, terraços e delta; (d) formas de acumulação por ação lacustre, que prevalecem ao sul como terraço e cordões arenosos. Na margem do Lago Guaíba são reconhecidas formas residuais do tipo pontais e formas de acumulação constituídas por enseadas e praias.²⁰³

3.3.3 Solos

Os solos com textura entre arenosa e média predominam na área que se estende a Planície Costeira e são classificados como Planossolos, Argissolos, Luvisolos e Neossolos Flúvicos. Na Depressão Central os solos apresentam textura que varia de arenosa a argilosa, predominando os Planossolos, Argissolos Vermelho-amarelo, Neossolos Flúvicos, Gleissolos Húmicos e Lateríticos.¹⁹⁹

Nas terras com sedimentos transicionais costeiros de planícies lagunares antigas (pleistocênicas) predominam amplamente os solos minerais hidromórficos (Planossolos e Gleissolos pouco Húmicos), com horizontes impermeáveis. Atualmente estão sendo utilizados para pastagens e cultivo de arroz predominantemente irrigado.¹⁹¹

Na região do município de Porto Alegre, através de mapeamento geotécnico, podem ser individualizadas doze unidades de mapeamento de solos identificados (Tabela XII). Os mesmos foram classificados conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos¹⁹⁷, (Anexo 8) pelo qual cada solo identificado e classificado constitui uma unidade taxonômica.²¹⁵

Na região do município de Rio Grande, junto as planícies inundáveis, às margens do Canal de São Gonçalo, Lagoa Mirim e Laguna dos Patos, ocorrem solos hidromórficos diversificados (Gleissolos Húmicos, Gleissolos pouco Húmicos, Neossolos Flúvicos, Argissolos e Luvisolos hidromórficos, Organossolos, Planossolos Nátrico, Gleissolos Sálco e Neossolos Quartzarênicos). Essas áreas são utilizadas para pastoreio nos meses de verão.¹⁹¹

As áreas mais elevadas do município de Rio Grande são constituídas por relevo plano com solos não inundáveis, predominantemente arenosos, de baixa fertilidade e

imperfeitamente a mal drenados. São terras não aptas para cultivos aráveis mas utilizáveis para florestamento.¹⁹¹ A planície não inundável é constituída por relevo plano, com solos mal drenados, rasos, de média fertilidade (Planossolos e Gleissolo pouco húmico eutrófico). São terras aptas para cultivos aráveis, tendo severas limitações que restringem a escolha de plantas ou requerem manejo muito especial.¹⁹¹ Em áreas parcialmente inundáveis e bordas do mar e das lagoas ocorrem solos arenosos com baixo potencial agrícola (Luvisolos hidromórficos e Neossolos Quartzarênicos). Essas áreas, correspondentes aos cordões litorâneos holocênicos, não são aptas para cultivos aráveis e pouco viáveis para pastagens, mas utilizáveis para florestamento.¹⁹¹

Tabela XII - Descrição geral da área de ocorrência e classes taxonômicas que compõem as Unidades de Mapeamento de solos identificados no município de Porto Alegre²¹⁵

Símbolo	Descrição da unidade de mapeamento	Área de ocorrência
PV1	Grupo indiferenciado de Argissolos Vermelhos e Argissolos Vermelho-amarelos	Topo e encosta de elevações, em relevo suavemente ondulado e ondulado
PV2	Associação de Argissolos Vermelhos ou Argissolos Vermelho-Amarelos com Cambissolos Háplicos	Topo e encosta de elevações, em relevo ondulado e fortemente ondulado e nos terços inferiores de encostas de morros em relevo fortemente ondulado e montanhoso
CX	Associação de Cambissolos Háplicos com Neossolos Litólicos ou Neossolos Regolíticos	Topo e encosta de morro, em relevo fortemente ondulado a montanhoso
SG1	Associação de Planossolos Hidromórfico, Gleissolos Háplicos e Plintossolos Argilúvicos	Planícies aluviais e lagunares com microrelevo
SG2	Associação de Planossolos Hidromórfico, Gleissolos Háplicos e Neossolos Háplicos e Neossolos Flúvicos	Áreas marginais ao longo de Arroios em relevo plano
GX	Associação de Gleissolos e Planossolos Hidromórficos	Planícies aluviais e lagunares
G1	Associação de Gleissolos e Neossolos Flúvicos	Planícies aluviais situadas nas ilhas do Delta do Jacuí
G2	Associação de Gleissolos Planossolos e tipos de terreno	Planícies aluviais e lagunares com áreas alteradas pela ação humana
RQ	Associação de Neossolos Quartzarênicos e Gleissolos	Feixes de restinga ocupando relevo plano e suavemente ondulado
RU1	Neossolos Flúvicos	Planícies aluviais situadas em ilhas do Delta do Jacuí
RU2	Associação de Neossolos Flúvicos e Tipos de Terreno	Diques marginais e aterros ocupando relevo plano nas bordas da ilha do Delta do Jacuí
TT	Tipo de Terreno	Áreas com influência antrópica (aterros, pedreiras, etc)

3.3.4 Vegetação

No Rio Grande do Sul a combinação dos atributos geológicos, geomorfológicos, climáticos, hidrológicos e pedológicos resultaram no desenvolvimento de comunidades vegetais. Assim, a cobertura vegetal reflete a posição meridional do estado, de transição entre a região tropical, com predomínio de matas, e a zona temperada, onde são características as campinas e florestas mais abertas (Tabela XIII). Desse modo, tem-se no estado a predominância dos campos que recobrem a metade sul de seu território e ocorrem ainda, em

superfícies elevadas, os chamados campos de altitude. Além das matas, típicas das áreas de planalto e serras, que se encontram atualmente muito devastadas, em função da expansão das atividades econômicas.²¹⁶

Por efeito, na região do município de Rio Grande, por sua posição geográfica e características de zona costeira, a vegetação distribui-se num gradiente que varia de acordo com o afastamento da linha de costa, onde os terrenos mais afastados da costa e as dunas obliteradas apresentam uma maior diversidade e cobertura vegetal devido, em grande parte, ao substrato mais estável e influenciado pelas oscilações do lençol freático. Podem ocorrer os campos savanóides, as formações pioneiras de áreas úmidas, as marismas.^{191,217,218}

Na região referente ao município de Porto Alegre e sua região metropolitana ocorrem principalmente quatro tipos de florestas nativas, dois tipos de campos savanóides e dois tipos de formações pioneiras das áreas úmidas²⁰³ (Tabela XIII).

Todas essas formações naturais de vegetações encontram-se fortemente alteradas pelas atividades humanas (urbanização, extração de minerais, atividades agrícolas e pastoris). As áreas ainda hoje cobertas por formações vegetais pouco antropizadas são limitadas e circunscritas a pequenas áreas secundárias com maior dificuldade de acesso, como as encostas íngremes dos morros graníticos e as áreas úmidas do delta do Jacuí e da porção sul do município de Porto Alegre.^{203,214}

Desse modo, nas duas regiões de estudo, além das vegetações nativas com baixa pressão antrópica, ocorrem campos manejados, campos degradados, áreas de cultivo e áreas sem vegetação.²¹⁵ A classe nomeada de campo manejado constitui-se de uma formação herbácea submetida a pastejo ou a cortes periódicos, formando uma cobertura vegetal bastante homogênea. São típicas de áreas de criação de gado, lavouras de arroz, áreas de lazer e gramados urbanos. A classe referida a campo degradado designa uma formação herbácea submetida à alta pressão antrópica, com redução do número de espécies e da densidade de cobertura, constituindo uma cobertura vegetal descontínua e pouco densa. Nas áreas de cultivos tem-se a silvicultura (cultivo de espécies lenhosas exóticas, como *Pinus*, *Eucalyptus* e *Acacia*); a lavoura perene (cultivo de espécies perenes, especialmente pomares) e a lavoura sazonal (cultivo de espécies anuais ou olerícolas). Por fim, as áreas sem vegetação correspondem aos afloramentos rochosos e aos solos expostos sem cobertura vegetal.²¹⁵

Atualmente, o estado do Rio Grande do Sul possui uma área de aproximadamente 400 mil hectares ocupada por monocultura de *Eucalyptus sp.*, *Pinus sp.* e *Acacia sp.*²⁰³ Das áreas florestadas com plantas exóticas, destacam-se o plantio de *Eucalyptus sp.*, que representam 99,95% de árvores plantadas na cidade de Porto Alegre e 53,9% na RMPA. Nessa mesma

região também ocorrem o plantio de *Acacia* (35,2%) e *Pinus* americano (10,3%).²¹⁹⁻²²⁰ Tais florestamentos com espécies exóticas (*Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.*) representam uma parcela significativa da região do município de Rio Grande, ocupando áreas originalmente cobertas por campos arenícolas. Essas florestas foram implantadas preferencialmente sobre as dunas obliteradas e mantos de aspersão atrás dos campos de dunas ativas.¹⁹¹

Tabela XIII - Ocorrência dos diferentes tipos de vegetação natural na região de Porto Alegre²⁰³

Classificação fisionômica ecológica/nome popular do tipo vegetação	Ocorrência
Floresta Ombrófila Densa Submontana de Solos Profundos / mata alta	Nas encostas dos morros
Floresta Ombrófila Densa Submontana de Solos Rasos / mata baixa	Habitam as bordas das matas em contato com formação aberta dos campos
Floresta Ombrófila Densa de Terras Baixas/mata com figueiras em terras baixas	Prevalecem em cordões arenosos na região sul
Floresta Estacional Semidecidual Aluvial/mata aluvial	Acompanham os pequenos cursos d'água, assim como as margens dos rios, lagos e ilhas do Delta
Estepe – Parque/Campos secos, campos com butiás	Bastante reduzida, limitada ao topo dos morros, às colinas na região leste e às encostas do sudeste de morros da região sul
Estepe / Campo úmido, potreiro	Esses campos dominam preferencialmente na zona sul e em áreas do Delta Jacuí.
Formações pioneiras de influência fluvial, arbustivas-árborea/banhado alto, sarandizal, maricazal	Em ilhas do Delta do Jacuí, de matas com figueiras em terras baixas
Formações pioneiras de influência fluvial herbáceas/juncal, marcófitos flutuantes	Junto aos lagos, no interior dos corpos d'água, margem lodosas dos rios e lagos

3.3.5 Uso e Ocupação do Solo

Nos últimos cinquenta anos, o Brasil passou de um país essencialmente agrícola para um país essencialmente urbano, com 81,2% de sua população vivendo nas cidades. A atratividade metropolitana e o êxodo rural constante resultam num quadro de acelerado e não planejado crescimento urbano.²²¹ O aumento das demandas sociais em função dessa expansão urbana afeta, de forma intensa, os recursos naturais de ecossistemas. Com efeito, os ecossistemas costeiros têm sido o alvo principal da ocupação populacional.^{194,222-227}

Na composição da economia do estado do Rio Grande do Sul destacam-se a agricultura, a pecuária e as atividades industriais, que conta com elevado número de indústrias de tipologias bem distintas. Dentre elas, cerca de 6600 indústrias são de alto e médio potencial poluidor.⁷ As indústrias metalúrgicas, mecânicas, químicas, petroquímicas, petrolíferas e de

papel e celulose têm maior potencial de poluição atmosférica. De forma geral, quanto à concentração industrial e veicular, merecem destaque Gravataí, Cachoeirinha, Canoas, Esteio, Porto Alegre, Novo Hamburgo e São Leopoldo, todos integrantes da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA). Na metade sul do Estado, Rio Grande é um município que apresenta algumas indústrias de fertilizantes e uma refinaria de petróleo com potencial de poluição atmosférica.⁷

Quanto à agricultura, o estado do Rio Grande do Sul cultiva, tradicionalmente, soja, trigo, arroz, milho, algodão, cana-de-açúcar, feijão, café, etc. Na pecuária destacam-se as criações de bovinos, ovinos, eqüinos e suínos. Existem também reservas minerais no estado, especialmente cobre e calcário.

A área agrícola da RMPA é de 315.350 hectares e representa, aproximadamente 1,5% da área agrícola estadual.^{214,227} Essa região apresenta diversificada e significativa produção agrícola, como arroz, hortifrutigranjeiros.^{228,230} Também a criação de búfalos tem forte representação na produção estadual desses produtos. O município de Viamão, além de ser pouco industrializado, caracteriza-se por sua área rural possuir regiões de minifúndios e sítios de lazer, e por liderar em absoluto a produção na região de cultivos de arroz (50%) e ainda por possuir fazendas de criação de gado.²²⁷

De um modo geral, nas áreas de planície e de coxilhas, são desenvolvidas a criação extensiva (principalmente bovinos de corte e secundariamente, de leite), o reflorestamento e atividades agrícolas (principalmente arroz irrigado e olericultura). Nas áreas de relevo mais acentuado, são desenvolvidos o reflorestamento e a fruticultura (principalmente a cultura de pêsego), além de outras atividades agrícolas comerciais (cultura de melancia, batata-doce e melão) e de autoconsumo (cultura de mandioca, milho e feijão).^{214,230}

As florestas ocupam 17,5% da área agrícola na RMPA, com 52% acima da média estadual, que se situa em 11,5%. A região possui percentuais inferiores ao estado em florestas nativas (6,5% e 8,6%, respectivamente) e muito superior quanto às florestas plantadas (11,0% e 2,9%, respectivamente). A atividade de reflorestamento com *Eucalyptus* está grandemente influenciada pelo mercado representado pela fábrica de celulose RIOCEL, localizada em Guaíba.²²⁷

O cultivo de arroz representa 88% da produção agrícola do município de Rio Grande e desenvolve-se sobre os terrenos transicionais costeiros de planícies lagunares, a oeste da barreira litorânea. A criação de gado, bovinos e ovinos, se dá, via de regra, de forma intensiva, em pastagens naturais. Os florestamentos com espécies exóticas ocupam uma parcela significativa da região, sendo plantados principalmente o *Pinus* americano, o

Eucalyptus e a *Acacia* negra. Os talhões de *Pinus* (representa 67% de árvores plantadas) são mais freqüentes e volumosos do que os de *Eucalyptus* (33% de árvores plantadas), sendo que ambas as espécies ocupam atualmente áreas originalmente cobertas por campos arenícolas (IBGE, 1992).²²⁸ O *Pinus* ocupa 2727 ha enquanto o *Eucalyptus* abrange áreas descontínuas que totalizam 5094 ha.¹⁹¹

A economia do município de Rio Grande é caracterizada por acentuada predominância do setor secundário, numa ampla interação com o sistema viário, liderado pelas instalações portuárias. Assim, os principais produtos movimentados em containeres são o fumo, calçados, couro, madeira, móveis, resinas. Também são movimentados fertilizantes, tanino, carvão mineral, produtos químicos, principalmente ácido sulfúrico, amônia, fosfato monoamônico granulado, superfosfato cálcio simples, hiperfosfato natural reativo, fosfato diamônio, sulfato de potássio, metanol, ureia, benzeno, metil etil cetona, tolueno, entre outros. Em relação ao setor industrial, Rio Grande responde por 43% do total do PIB da Zona Sul, encontra-se representado principalmente pelas atividades de produção de fertilizantes, derivados de petróleo e alimentos, sobressaindo a indústria pesqueira.

As características socioeconômicas de Porto de Alegre e sua região metropolitana evidenciam-se no perfil econômico do estado do Rio Grande do Sul. Destacam-se os municípios de Porto Alegre e de Canoas em produção econômica devido às suas atividades diversificadas e alicerçadas em setores mais dinâmicos de produção industrial.²³¹

A RMPA tem sua estrutura econômica baseada no setor industrial, concentrando-se em torno de 50% do PIB gerado nas indústrias do estado. As indústrias de bens de produção estão mais concentradas na RMPA do que as de bens de consumo.²¹⁴ A composição do PIB total do município de Porto Alegre foi de 19,8% em relação ao do estado para o ano de 1996. Para os setores da indústria, comércio e serviço o PIB em Porto Alegre alcançou os percentuais de 12,4, 27,1 e 29,0%, respectivamente. Enquanto que a composição setorial do PIB no estado foi de 55%, 10% e 35%, respectivamente para serviços, agropecuária e indústria.^{203,232}

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SISTEMA DE AMOSTRAGEM

As amostras de precipitação bruta e de precipitação interna foram recolhidas nos sítios de amostragens e corresponderam a dois tipos de áreas distintas, a saber: áreas de florestamentos afastadas dos centros urbanos (suburbanas e rurais) e áreas de florestamentos nos perímetros urbanos, sob influência de intenso trânsito veicular e de emissões industriais (Tabela XIV).

Tabela XIV - Aspectos referentes à localização dos sítios de amostragem

Sítio	Coordenadas Geográficas (UTM)		Distância à costa (km)*	Localização
1-RG-RU	0362609 E	6428386 N	17,0	Área pertencente à Fazenda de Regina Oliveira, em Santa Isabel, entre os municípios de Rio Grande e Santa Vitória do Palmar
2-RG-SUB	0390272 E	6451285 N	8,0	Área pertencente ao Campus Universitário-FURG, na Avenida Itália, km 8, município de Rio Grande
2A-RG-RS	0387208 E	6443833 N	11,5	Área do Country Club, junto à rodovia estadual RS 734, que liga o centro urbano e o balneário do Cassino, município de Rio Grande
3-RG-UR	0398076 E	6455313 N	6,4	Área pertencente ao Quartel do 6º Batalhão de Polícia Militar, na proximidade do Porto Novo, município de Rio Grande
4-RG-IN	0395730 E	6449758 N	7,0	Área pertencente ao Ministério de Obras e Planejamento, no distrito industrial, próximo à BR 392, município de Rio Grande
5-POA-RU	0498423 E	6644860 N	65,7	Área pertencente ao Sítio Ackropolis, a 3 km do Parque Estadual Itapuã, município de Viamão
6-POA-UR	0482379 E	6674332 N	94,3	Área pertencente ao Quartel do 8º Regimento de Cavalaria, entre as Avenidas Salvador França e Bento Gonçalves, no centro urbano do município de Porto Alegre
7-POA-IN	0483278 E	6699823 N	102,1	Área da fábrica de sulfato de alumínio - CIEL (Companhia de Indústria Eletroquímica), junto a rodovia federal BR116 no município de Esteio

*Distância relativa mais próxima calculada perpendicularmente à linha de costa, através dos programas “The Geographic Calculator”, “Auto Cad R14”, “Surfer 8.0”.

Os sítios considerados localizam-se na extremidade sul da planície costeira do Rio Grande do Sul (região de Rio Grande) e na proximidade de seus limites, ao norte e sudeste (região de Porto Alegre), (Figura 12). Essas duas áreas foram escolhidas por serem as mais representativas dentro do estado do Rio Grande do Sul em relação ao tipo de ocupação urbano-industrial e por diferirem em suas características regionais (como por exemplo: extensão geográfica, tipo de práticas agrícolas, densidade ocupacional), permitindo, desta forma, uma abordagem comparativa no que diz respeito à deposição atmosférica em função de diferentes tipos e níveis de contaminação.

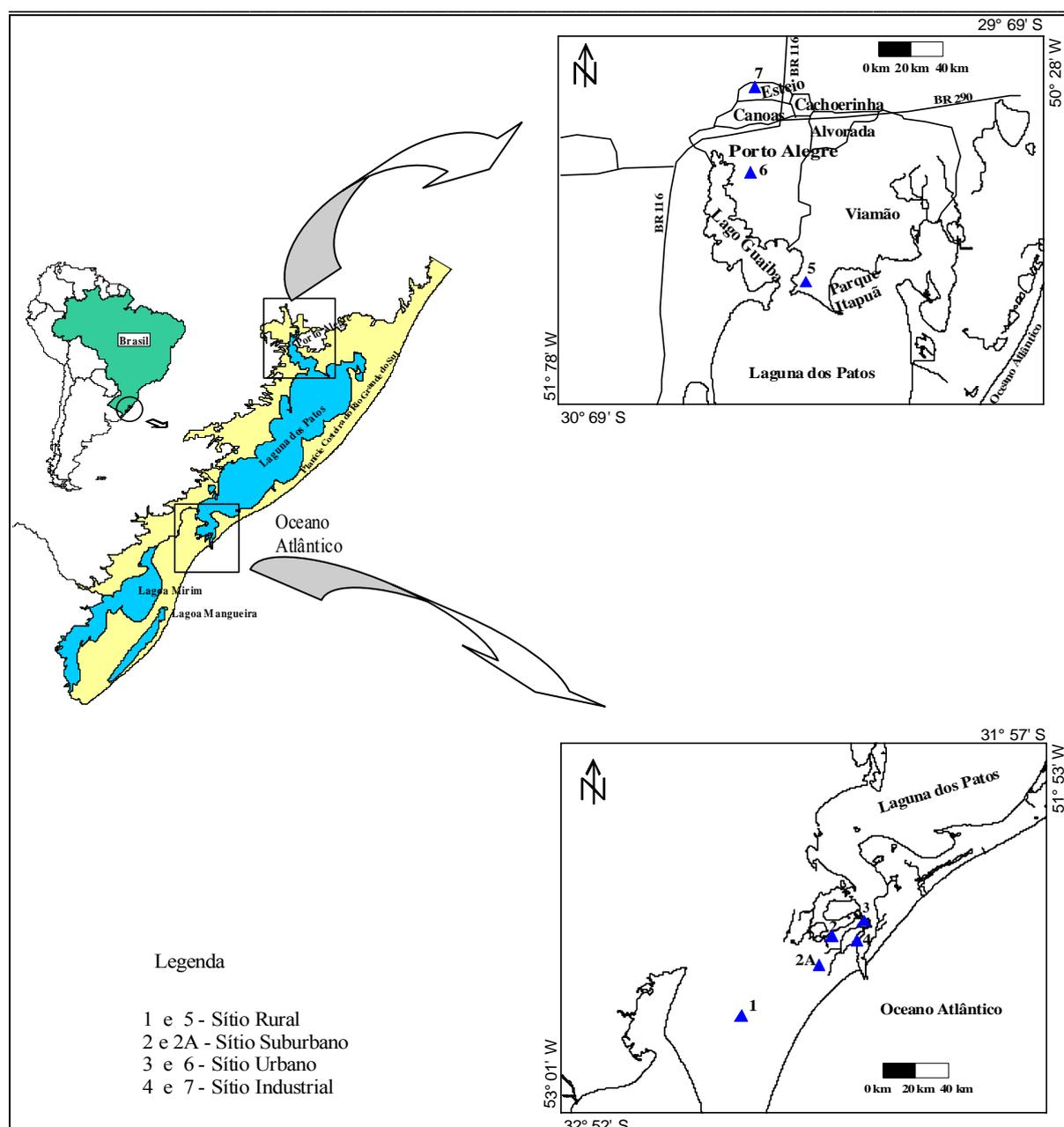


Figura 12 - Mapa simplificado de localização das regiões de estudo e sítios de amostragem

4.1.1 Coletores

Nos estudos realizados com balanços de água em ecossistemas florestais, os volumes de precipitação são normalmente quantificados com coletores permanentemente abertos^{46, 86,232}, empregando-se para definir essa medida o termo “bulk precipitation”, que designamos no presente estudo como precipitação bruta (PB). Esse mesmo tipo de coletor também é empregado para medir o volume de precipitação que chega à superfície do solo, após atravessar a copa das árvores - “throughfall” - termo traduzido por nós como precipitação interna (PI).

Antes de iniciar a coleta sistemática de amostras de precipitação bruta e de precipitação interna foram realizados alguns testes para fundamentar a escolha dos materiais para a construção dos coletores, a partir de adaptações do modelo padrão descrito na literatura internacional.^{48,234}

Para constatar a pureza dos materiais utilizados na confecção dos coletores foi realizada análise de metais pesados nos diferentes tipos de tubos e de telas (nylon e plástico). A partir dos resultados foi selecionada uma mangueira de polipropileno transparente (usada em sistema de purificadores de água - “tipo neo life”).

Para verificar a possibilidade de perda de elementos traço por adsorção nas paredes do polietileno da bombona, utilizada como reservatório mensal da amostra no campo, foi determinada a concentração de metais traços numa solução sintética. Essa solução foi preparada a partir da adição de concentrações conhecidas de metais traços ($\text{Cd}=1\mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Cu}=3\mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Fe}=200\mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Mn}=100\mu\text{g L}^{-1}$; Ni e $\text{Pb}=2\mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Zn}=5\mu\text{g L}^{-1}$) em 1 litro de água purificada (obtida em sistema de purificação tipo Milli-Q, com resistividade igual a 18,3 $\Omega\text{-cm}$). Uma alíquota foi separada para a dosagem de metais e o restante transferido para uma bombona (5 L), tampada hermeticamente, mantida à temperatura ambiente e protegida da luz por trinta (30) dias.

Transcorrido esse período, novamente foi realizada análise de metais para comparar e verificar a recuperação dos elementos traço. A análise revelou que todos os metais foram recuperados quantitativamente quase na sua totalidade (média: $105\pm 26\%$) e com níveis aceitáveis ($108\pm 23\%$) para os metais Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.⁵¹ Contrariamente, para a concentração de Fe, os valores foram menores ($44\pm 5\%$), o que se atribui à precipitação desse metal, correspondendo a comportamento semelhante já reportado na literatura.⁵¹ Assim, os valores apresentados no estudo de amostragem de periodicidade mensal, para esse metal, poderão estar subestimados. No entanto, esse decréscimo não é possível ser considerado

porque a precipitação do Fe, para além da respectiva concentração, varia com o pH da solução e com a concentração de constituintes orgânicos.⁵¹

Sendo assim, na coleta de amostras com periodicidade mensal foram usados coletores do tipo funil, constituído por um funil de polietileno (12 cm de diâmetro), com tela própria revestida por tela de nylon com malha de 63 μm , sendo a haste conectada por uma mangueira de polipropileno transparente (usada em sistema de purificadores de água para consumo doméstico do tipo “neo-life”) a um frasco coletor de polietileno (5 litros) (Figura 13). Tanto o frasco como a mangueira foram cobertos por saco plástico preto para proteger da luz do sol. O frasco com a amostra recolhida foi enterrado no solo para manter uma temperatura mais baixa ao abrigar da luz e calor do sol. Todas as conexões foram cuidadosamente vedadas com cola de silicone inerte, de modo a impedir a contaminação por contato com o solo e/ou a entrada de organismos no interior do frasco coletor.

Para as amostragens específicas relativas a eventos individuais de precipitações, as amostras de precipitação bruta e de precipitação interna foram recolhidas em coletores tipo “bulk precipitation”, constituído por um funil de polietileno (12 cm de diâmetro), com tela plástica na abertura menor, conectado diretamente a um frasco de polietileno com capacidade de 1 litro (Figura 14).



Figura 13 - Detalhe do coletor utilizado para recolher amostras de precipitação bruta e de precipitação interna com periodicidade mensal

4.1.2 Amostragem da Precipitação Bruta e da Precipitação Interna com Periodicidade Mensal

As amostras de precipitação interna foram sempre coletadas sob florestamentos de *Eucalyptus sp.* e as amostras de precipitação bruta foram coletadas em área aberta próximas de cada um dos florestamentos.

Os coletores foram distribuídos sob as copas das árvores para recolher a precipitação interna. O funil foi fixado em estaca de madeira a 1,5 metros acima do solo e conectado por tubo de polipropileno transparente a um frasco de polietileno com capacidade de 5 litros que ficou enterrado no solo (Figura 14).



A

B

Figura 14 - Fotografias dos coletores utilizados para recolher amostras de precipitação bruta (A) e de precipitação interna (B) durante eventos individuais

4.1.3 Amostragem de Precipitação Bruta e da Precipitação Interna de Eventos Consecutivos de Precipitação

As amostras da precipitação interna foram recolhidas no interior de um sítio florestado pertencente ao Country Club de Rio Grande, localizado junto à rodovia RS 734, latitude 32°08'11" S e longitude 52°11'45" W (RG 2A - Rodovia RS 734, Figura 12) sob a copa de árvores espaçadas de quatro espécies introduzidas no estado do Rio Grande do Sul (*Acacia sp.*, *Eucalyptus sp.*, *Pinus sp.*, *Syzygium sp.*) e sob a cobertura de *Bambusa sp.* igualmente introduzida. Os coletores foram colocados sob as copas dessas espécies, fixados por estacas

de madeiras a 1,5 m acima do solo (Figura 14B). Simultaneamente foi coletada a precipitação bruta, em área aberta, afastada da arborização, a uma distância mínima de 30 m (Figura 14A). As coletas foram realizadas durante o período de 11 de julho a 10 de agosto de 2002 para cada evento de chuva. No total foram recolhidas amostras de precipitação bruta e de precipitação interna correspondentes a cinco eventos consecutivos de chuva (22 e 23/07; 25 e 26/07; 27/07; 31/07; 08 e 09/08).

4.1.4 Amostragem da Precipitação Bruta e da Precipitação Interna durante Eventos Individuais da Precipitação

Essa amostragem, com a finalidade de caracterização da precipitação bruta e da precipitação interna em área considerada pouca afetada por contaminação, foi realizada numa zona localizada dentro dos limites da área urbana do Rio Grande (RG 2 - área suburbana (SUB-RG), porém afastada da influência direta das emissões atmosféricas industriais, em florestamentos de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* e em formações de *Bambusa sp.*, isto é, sob espécies introduzidas.

Foram distribuídos, em pontos fixos e espaçados entre si de 1 a 2 metros, cinco coletores em plantios homogêneos de cada uma das espécies enumeradas, e dois coletores para recolherem a precipitação bruta em áreas de campo aberto, distantes aproximadamente 100 m do limite dos plantios de *Bambusa sp.* (área I) e de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* (área II).

Cada coletor era constituído de um funil de polipropileno com 12 cm de diâmetro interno, tela protetora própria (malha de $\pm 1\text{mm}$) entre a parte inferior do funil e a haste, acoplado a um frasco de polietileno de 1 litro, modelo comumente usado.⁹ Os coletores foram fixos em estacas de madeira, a 1,5 m da superfície do solo, e afastados dos troncos de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* e entre os colmos de *Bambusa sp.*, em locais com projeção máxima da folhagem.

A amostragem foi realizada durante o primeiro evento de chuva ocorrido no outono do ano de 2000, 02 de maio de 2000, período que determinações prévias indicaram ser o mais estável em relação às variações a alguns dos parâmetros da precipitação bruta, tais como o pH e a condutividade elétrica.¹⁸⁰

A duração total desse evento foi de aproximadamente dezoito horas e ocorreu após um período de dez dias sem qualquer precipitação, considerando-se duas fases. A primeira incluiu a porção tanto da precipitação bruta como da precipitação interna recolhidas durante as duas

primeiras horas da precipitação (primeira fase). A segunda fase incluiu a precipitação recolhida durante as dezesseis horas restantes do evento (segunda fase).

Nesse mesmo local também foram recolhidas soluções de precipitação bruta durante um evento ocorrido em 24 de outubro de 2000, para realizar estudos da lixiviação de metais com folhas de *Eucalyptus sp.* e *Bambusa sp.* e acículas de *Pinus sp.*.

Para efeito da identificação da distribuição dos compostos organometálicos, as amostras de precipitação bruta e de precipitação interna foram também coletadas no mesmo sítio sob cobertura de plantações de *Bambusa sp.* e de *Pinus sp.* durante evento de chuva ocorrido em 29 de setembro de 2002. Esse evento ocorreu 48 horas após o último registrado, o que era um dos requisitos para realizar a amostragem. Antes do início do evento de precipitação foram distribuídos, em cada local da amostragem, os coletores tipo funil descritos no sub-item 4.1.4. Após o término do evento, os coletores eram recolhidos e imediatamente transportados para o laboratório a fim de serem realizados os procedimentos analíticos descritos nos sub-itens 4.4.2, 4.4.3.1, 4.4.3.2, 4.4.3.4 e 4.4.3.5.

4.2 CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS “IN SITU”

Como as amostragens de precipitação interna foram realizadas por períodos ininterruptos, surgiram problemas de conservação da solução, sendo necessária a utilização de conservantes nas amostras. Sem tais conservantes, muitos compostos não poderiam ser avaliados devido ao crescimento intenso de microorganismos nas amostras.²³⁵

Foram testadas três substâncias químicas como conservantes da precipitação interna: o azoteto de sódio (NaN_3), o tolueno e o timol saturado.

Para a respectiva testagem foi recolhida amostra de precipitação interna no florestamento de *Pinus sp.* durante um evento de precipitação, ocorrido em 1º de junho de 2001. No laboratório, essa amostra foi filtrada e analisada (pH, carbono orgânico dissolvido e condutividade elétrica). Logo após foram distribuídas alíquotas da mesma amostra de precipitação interna (1 L) em frascos de plástico (5 L). Um dos frascos foi considerado como controle (sem adição de conservante) e a cada um dos três outros se acrescentou um tipo de conservante: azoteto de sódio ($0,0019 \text{ gL}^{-1}$), tolueno (4 gotas L^{-1}), timol saturado (5 mL^{-1}). Os frascos foram hermeticamente vedados. Para possibilitar a saída de ar, foi colocado na tampa um sifão de plástico ($\pm 20 \text{ cm}$). Todos os frascos contendo as amostras foram enterrados no solo em condições naturais por trinta dias. Depois de transcorrido esse período, as amostras foram filtradas e analisadas.

De acordo com as análises feitas no laboratório referentes aos parâmetros de carbono orgânico dissolvido e condutividade elétrica o azoteto de sódio apresentou os melhores resultados ($6,5 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $40,7 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) em relação ao controle ($7,3 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $40,6 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$), apresentando-se como o mais apropriado para ser utilizado como conservante da precipitação interna durante amostragem com periodicidade mensal. Deste modo, o conservante adotado durante a amostragem com periodicidade mensal da precipitação bruta e da precipitação interna sob a cobertura de *Eucalyptus sp.* foi o azoteto de sódio (NaN_3), adicionando-se 10 mL de solução de NaN_3 (0,03%) em cada recipiente antes de fixá-lo no campo para recolher as amostras.

4.3 LIXIVIAÇÃO EXPERIMENTAL

Para a modelagem de lixiviação experimental, a precipitação foi amostrada durante um evento (24 de outubro de 2000), que ocorreu 41 horas após chuva precedente, garantindo uma poluição mínima das folhas por material particulado atmosférico no momento de amostragem de precipitação interna.

Foram cortados alguns galhos com folhas, de *Bambusa sp.*, *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* um pouco antes do início da chuva.

No laboratório, as folhas foram destacadas dos galhos cuidadosamente, para não destruir o seu tecido e separadas em cinco amostras para cada espécie. O peso específico (g cm^{-2}) da folha foi determinado como medida de pesagem de cinco pedaços cortados com área definida em diferentes partes da folha. Para o experimento foram tomadas amostras com aproximadamente mesma área foliar ($\pm 1300 \text{ cm}^2$).

O experimento foi realizado logo após as duas horas consecutivas de ocorrência da chuva; para tanto foi recolhida a precipitação bruta. As amostras das folhas de cada espécie foram acondicionadas em sacos de polipropileno com determinado volume de precipitação bruta (30 mL) para manter um contato máximo entre folhas e solução. Para evitar o contato da água da chuva com os pontos de destaque dos talos, essas partes das folhas foram mantidas do lado de fora do saco e presas com fita adesiva. O tempo de permanência das amostras das folhas de cada espécie com a precipitação bruta foi de 2, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos.

4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA

4.4.1 Protocolo de Descontaminação

Tanto o processo de fabricação de frascos e vidrarias, assim como a sua reutilização representam sérios riscos de contaminação de amostras. Assim, para evitar a contaminação das mesmas durante a preparação e estocagem, o procedimento de descontaminação de todo o material utilizado deve ser muito rigoroso.²³⁶ Neste estudo, a descontaminação dos frascos coletores, funis e componentes (tubos, mangueiras e telas) foi similar ao da vidraria e aos protocolos em geral utilizados.⁵²

Para o procedimento de descontaminação foi utilizada uma solução de HNO_3 , preparada por diluição do produto concentrado do reagente para análise (Merck p.a). Antes do uso, a vidraria foi sempre deixada, por um período mínimo de 24 horas, em banho numa solução de HNO_3 $1,4 \text{ mol L}^{-1}$. A solução nítrica foi depois descartada e o material foi enxaguado abundantemente com água desionizada, pelo menos cinco vezes, utilizando-se no último enxágüe água tipo I, grau reagente ($18,3 \text{ } \Omega\text{-cm}$), obtida em sistema purificador (Barnstead Easy Pure System[®]). A seguir, o material foi colocado a secar em estufa ($\approx 50^\circ\text{C}$) e após a secagem foi estocado em local limpo até a sua utilização.

A manutenção e descontaminação dos coletores foram realizadas após o recolhimento das amostras de precipitação. Todos os componentes avariados foram substituídos por novos. Para a descontaminação foram realizadas três lavagens com água desionizada, após as quais os frascos eram preenchidos com solução de HNO_3 $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ e os componentes deixados em banho também em solução de HNO_3 $1,4 \text{ mol L}^{-1}$, por um mínimo de 24 horas. A seguir, a solução era descartada e os materiais enxaguados, no mínimo cinco vezes, com água desionizada sendo o último efetuado com água tipo I (obtida em sistema purificador com resistividade $18,3 \text{ } \Omega\text{-cm}$), que permanecia nos frascos coletor e de armazenagem por 24 horas.

Após o enxágüe, todos os materiais foram secos em estufa ($\approx 30^\circ\text{C}$) e, depois de secos, foram guardados em sacos plásticos até o momento de sua utilização. Para certificar a descontaminação dos frascos, uma alíquota do último enxágüe foi separada para verificar se a solução apresentava o pH e a condutividade igual ao da água purificada (obtida em sistema de purificação, com resistividade de $18,3 \text{ } \Omega\text{-cm}$). Também uma porção dessa solução era submetida às análises de cromatografia e de espectrometria de absorção atômica.

4.4.2 Preparação das Amostras

Logo após a coleta todas as amostras foram levadas para o laboratório de geoquímica (LOG-FURG) e/ou ao de química ambiental (IQ-UFRGS). Realizada a medição do respectivo volume, cada amostra foi filtrada num sistema sob vácuo (conjunto de “holders”, Cole Parmer) através de uma membrana de acetato de celulose (Millipore®, porosidade de $0,45\mu\text{m}$ de diâmetro), que previamente foi lavada por imersão em solução de HNO_3 $0,14\text{ mol L}^{-1}$, enxaguada, no mínimo três vezes, em água purificada, e seca em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante uma hora. Aliquotas das amostras filtradas foram separadas em frascos e mantidas resfriadas ($\approx 4\text{ }^\circ\text{C}$) até os procedimentos analíticos.

Para as análises de metais traço foi separada uma porção de 50 mL e acidificada com 20 μL de uma solução de HNO_3 $0,014\text{ mol L}^{-1}$ (Merck, suprapuro). Para as análises de ânions as sub-amostras foram conservadas com clorofórmio, 3 μL para cada mL de amostra.^{185,237}

As amostras de precipitação bruta e de precipitação interna utilizadas para determinar a distribuição dos compostos organometálicos foram previamente concentradas através da técnica de pré-concentração em gelo.²³⁸ Uma alíquota de amostra de precipitação interna foi transferida para um balão de fundo redondo que se manteve coberto por gelo picado. Esse sistema foi conectado a um rotavapor a fim de manter um movimento constante de toda amostra pelas paredes do balão e conseqüente resfriamento. Quando aproximadamente 70% da amostra passava para o estado sólido (i. e. formação de uma película de gelo nas paredes do balão) a porção líquida restante ($\pm 30\%$) denominado de extrato, era transferida do balão para um frasco de vidro.

Logo após, os extratos obtidos na pré-concentração das amostras de precipitação interna foram submetidos à cromatografia em gel.

4.4.3 Métodos Analíticos

4.4.3.1 pH e Condutividade Elétrica

As determinações de pH foram realizadas por intermédio de eletrodo de vidro “Analion” e um potenciômetro digital (Accumet, modelo n°15) e as de condutividade elétrica com um condutivímetro digital (Oakton, modelo WD-35607-10) em sub-amostras não filtradas da precipitação bruta e da precipitação interna coletadas.

O potenciômetro foi calibrado, antes de cada leitura, com soluções tampão de 4,01 e 7,00 a 25°C. A resolução das medidas foi de 0,01 unidades de pH e todas as medidas seguiram os critérios em geral utilizados.²³⁹ O condutímetro foi calibrado, antes de cada leitura, com soluções padrão de 0,01 mol L⁻¹ de KCl.

4.4.3.2 Metais Traço

Os metais traço considerados para o presente estudo foram: Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. A seleção desses metais foi baseada na importância dos referidos elementos como indicadores de poluição pelo acréscimo antropogênico, na mobilidade geoquímica, na toxicidade e no potencial de bioacumulação no ambiente.⁵²

A determinação dos teores dos metais pesados foi efetuada em sub-amostras da precipitação bruta e da precipitação interna, nas soluções do estudo experimental de lixiviação e na solução eluída decorrente da identificação dos compostos orgânicos. Essa determinação foi efetuada pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS, marca GBC 932 Analítica, modelo GF3000) dotado de amostrador automático e controlado por computador.

A validação do método analítico e o desempenho do equipamento (GFAAS) foram observados pela sensibilidade, precisão e exatidão, controlados pela análise de metais traço em amostra de material referente, certificado de água natural (NIST-SRM 1640) (Tabela XV).

Antes de cada análise foi otimizado um protocolo analítico (corrente da lâmpada de cátodo oco; comprimento de onda; abertura de fenda; temperatura de atomização; faixa ótima de trabalho; sensibilidade; volume de sub-amostra; programa do forno) e curvas analíticas foram preparadas a partir de soluções padrão, seguindo critérios descritos no manual de instrução do equipamento²⁴⁰ e na literatura^{241,242} (Tabelas XVI e XVII).

Tabela XV - Concentração de Cd e Pb determinados em amostra de água natural (NIST-SRM 1640) por AAS-Forno de Grafite, com RSD < 10%

Metal traço	Valor determinado (mg kg ⁻¹)	Valor Certificado (mg kg ⁻¹)
Cd	0,017 (±0,005)	0,023 (±0,004)
Pb	0,025(±0,003)	0,028(±0,002)

O volume injetado no forno de grafite, a cada ciclo, foi sempre igual a 20 µL. O modificador químico utilizado na determinação de Cd e de Pb foi uma solução de 5 µg de Pd (5 µL da solução 1 g L⁻¹) mais 3 µg de Mg (NO₃)₂ (5 µL da solução 0,6 g L⁻¹).

Tabela XVI - Limites de detecção (3σ para o sinal de "background" em água purificada e acidificada com HNO_3 0,014 M) com $\text{RSD} \leq 10\%$ para os metais traço analisados em sub-amostras (20 μL) de precipitação bruta e precipitação interna em AAS-FG

Elemento	Corrente lâmpada cátodo oco (mA)	λ (nm)	Fenda (nm)	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Diluição (n°)	Pré-concentração (n°)
Cd	3,0	228,8	0,5	0,204	-	1 a 3
Cu	3,0	324,7	0,2	0,802	-	1 a 2
Fe	7,0	248,3	0,2	2,101	10 a 50	-
Mn	5,0	279,5	0,5	1,605	10 a 50	-
Ni	4,0	232,0	0,2	2,203	-	1 a 5
Pb	5,0	217,0	1,0	0,604	-	1 a 5
Zn	5,0	213,9	0,5	0,080	5 a 10	-

Tabela XVII - Programa de temperatura e tempo do forno de grafite para a determinação de metais traço analisados, os parâmetros referentes as etapas de secagem foram os mesmos para todos os elementos

Etapas	Temperatura $^\circ\text{C}$	Rampa s	Tempo na temperatura s	Vazão de argônio, mL min^{-1}
Cd				
Secagem 1	90	10	5	250
Secagem 2	120	30	10	250
Pirólise	700*	0	2,0	250
Atomização	1500	1,0	3,0	0
Limpeza	1700	2,0	1,0	250
Cu				
Pirólise	800	0	2,0	0
Atomização	2300	0,8	3,0	250
Limpeza	2400	2,0	1,0	250
Fe				
Pirólise	800	0	2,0	0
Atomização	2300	1,0	3,0	250
Limpeza	2400	2,0	1,0	250
Mn				
Pirólise	700	0	2,0	0
Atomização	2400	0,9	3,0	250
Limpeza	2500	2,0	1,0	250
Ni				
Pirólise	900	0	2,0	0
Atomização	2400	1,0	3,0	250
Limpeza	2500	2,0	1,0	250
Pb				
Pirólise	800*	0	2,0	0
Atomização	2000	0,9	3,0	250
Limpeza	2100	2,0	1,0	250
Zn				
Pirólise	400	0	5,0	0
Atomização	1800	1,0	3,0	250
Limpeza	1900	2,0	1,0	250

*Com modificador, 2 μL (5 μL da solução 1 g L^{-1} de Pd + 5 μL da solução 0,6 g L^{-1} de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)

Todas amostras de precipitação bruta e de precipitação interna foram analisadas em triplicada e as análises foram repetidas sempre que a concentração ultrapassava o coeficiente de variação (RSD), utilizando-se diluição e pré-concentração (Tabela XVI). O número de pré-concentrações foi específico para cada elemento traço e realizado de acordo com os critérios

prescritos no manual de instrução do equipamento.²⁴⁰ O limite de detecção operacional para os metais traço (3σ para o sinal de "background" em água purificada e acidificada - HNO_3 0,014 M) está mencionado na Tabela XVI.

A água utilizada no preparo das soluções proveio de um sistema purificador (com resistividade 18,3 $\text{M}\Omega\text{-cm}$). As soluções de HNO_3 para a determinação dos metais traço foram preparadas por diluição do produto concentrado da linha Suprapur Merck (Darmstadt, Alemanha).

A partir de uma solução Tritisol Merck 1000 mg L^{-1} dos metais traço em estudo foram preparadas soluções de 25 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 0,1% v/v (0,014 M) para construir a curva analítica com cinco pontos, via amostrador automático.

4.4.3.3 Cátions e Ânions

A determinação dos teores de cátions e ânions nas sub amostras de precipitação bruta e precipitação interna coletadas com periodicidade mensal foi efetuada por Cromatografia Iônica, utilizando-se um cromatógrafo iônico (Dionex[®], Modelo DX120) com detector de condutividade elétrica e sistema de supressão química (CSRS[®]-ULTRA e ASRS-ULTRA[®] 4mm). Para análise dos cátions (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+) utilizou-se uma coluna de separação (IonPac CS14), uma pré-coluna (IonPac CG16) e uma solução de 22,0 mmol L^{-1} de ácido sulfúrico como fase móvel, com um fluxo de 1,0 mL min^{-1} . Para análise de ânions (Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) foi usada uma coluna aniônica (IonPac AS14), uma pré-coluna (IonPac AG14) e uma solução de 3,5 mmol L^{-1} de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e 1,0 mmol L^{-1} de carbonato de sódio (Na_2CO_3) como fase móvel, com um fluxo de 1,5 mL min^{-1} , com regime isocrático. As concentrações de H^+ foram calculadas a partir dos valores medidos de pH.

A validação do método analítico e o desempenho das colunas foram observados pela análise de cátions presentes numa amostra padrão internacional de água natural (NIST-SRM 1640), (Tabela XVIII).

Tabela XVIII - Concentração (mg L^{-1}) de cátions determinados em amostra de água natural (NIST-SRM 1640)

Cátion	Valor encontrado (mg L^{-1})	Valor Certificado (mg kg^{-1})
Na^+	32,609 ($\pm 2,304$)	29,350
K^+	1,150 ($\pm 0,110$)	0,994
Ca^{2+}	7,380 ($\pm 0,237$)	7,045
Mg^{2+}	5,070 ($\pm 0,530$)	5,819

As condições cromatográficas e a otimização dos métodos analíticos foram executados de acordo com a metodologia descrita e adotada por Barrionuevo (2001).¹⁸⁵ Para identificar os tempos de retenção de cada íon a ser analisado, foram realizadas análises cromatográficas individualmente de uma solução padrão, com concentração de 5 mg L⁻¹. Para constatar a boa resolução referente à separação entre os picos dos analitos foram preparadas soluções que continham 3 mg L⁻¹ de cada íon estudado. Os limites de detecção para a cromatografia iônica encontraram-se na faixa de 0,1-10,0 µg L⁻¹ (Tabela XIX).

Tabela XIX - Parâmetros analíticos para o método de determinação de cátions e ânions por cromatografia iônica

Elemento	Tempo de Retenção (min)	r ²	Intervalo de concentração (mg L ⁻¹)	Limite de Detecção (µg L ⁻¹)
Na ⁺	9,47	0,9998	1,00-15,00	0,15
NH ₄ ⁺	12,37	0,9986	0,125-4,00	0,19
K ⁺	21,95	0,9999	1,00-14,00	0,23
Mg ²⁺	25,62	0,9998	0,250-5,00	0,16
Ca ²⁺	36,25	0,9990	0,125-4,00	0,34
F ⁻	2,17	0,9997	0,125-4,00	0,42
Cl ⁻	2,97	0,9998	0,125-4,00	0,40
NO ₃ ⁻	5,07	0,9986	0,500-8,00	1,72
PO ₄ ³⁻	6,18	0,9985	0,500-8,00	6,36
SO ₄ ²⁻	7,28	0,9967	1,00-30,00	2,45

A linearidade e precisão foram controladas em cada análise com a construção de curva analítica com soluções padrão. No Anexo 9 pode ser observado o cromatograma referente a análise de uma das soluções padrão. O teste de repetibilidade foi obtido pela injeção repetida (pelo menos cinco vezes) de uma solução padrão de 1 mg L⁻¹ para ânions e para cátions nas mesmas condições de operação, observando-se o tempo de retenção (tr) e a área (A).²⁴³

4.4.3.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Os teores de carbono orgânico dissolvido foram determinados em todas as amostras de precipitação bruta e de precipitação interna por oxidação da matéria orgânica com uma solução de dicromato de potássio em meio ácido sulfúrico concentrado, empregado em excesso.²⁴⁴ No processo em questão, a matéria orgânica é oxidada a CO₂ enquanto que o dicromato de potássio (Cr₂O₇²⁻) é reduzido a Cr³⁺. Após o consumo, a quantidade em excesso de oxidante não reduzido é medida pela titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal com indicador redox (ferroína). O carbono orgânico oxidável é expresso como carbono de glicose (C₆H₁₂O₆).

Para determinar a quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD), de cada fração obtida através da cromatografia em gel, utilizou-se um espectrofotômetro UV/VIS (Spectrometer Micronal[®] B582, Brasil). As medidas de absorção das amostras foram realizadas em uma célula de quartzo com 10 mm de caminho óptico, num comprimento de onda de 230 nm (selecionado o λ de maior absorvidade, previamente à análise).²⁴³ A absorvidade molar fornece importante indício referente ao grau de aromaticidade e possivelmente do peso molecular das substâncias absorventes.²⁴⁵ Assim, pela correlação entre a absorção em $\lambda=230$ nm e ambos, o peso molecular e percentual de aromaticidade, podem ser estimados, inicialmente e por aproximação, o peso molecular e o conteúdo aromático da matéria orgânica.

4.4.3.5 Distribuição de Compostos Orgânicos Presentes na Precipitação Interna

Após a pré-concentração em gelo, as amostras de precipitação bruta e interna foram submetidas à Cromatografia em Gel.

Foi utilizada uma coluna de vidro (comprimento = 66,5 cm, diâmetro interno = 2,0 cm) com tampa na porção superior e constrição na ponta inferior. A coluna foi cuidadosamente empacotada com uma suspensão de gel (*Sephadex G-25 superfine*, Loba *Feinchemie*, Austria) em solução salina (NaCl 0,3% w/v) até uma altura de 55,4 cm. Através de um tubo de silicone (diâmetro = 4,0 mm), a coluna foi conectada a uma bomba dosadora peristáltica (Milan[®]), que manteve um fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹ da fase móvel.

Após o acondicionamento da coluna (passagem de 200 mL de eluente a 1,5 mL min⁻¹), foi determinado o volume livre de exclusão (V_o) por eluição de 5,0 mL de uma solução de 2,0 mg mL⁻¹ de *Blue Dextran*, 2000 kDa, fabricado por *Pharmacia*, Suécia. A eluição de *Blue Dextran* foi monitorada por espectrofotometria (UV) a 630 nm. Para a calibração foram eluídas soluções de polietilenoglicol-PEG (*Loba Chemie Fischamend*, Austria) de diferentes massas moleculares (400, 1000, 1500 e 3000 Da) e glicose (180 Da). As soluções padrão foram eluídas individualmente com água bi-destilada, tipo I grau reagente, com resistividade de 18,3 M Ω -cm obtida num sistema de purificação (*Barnstead Easy Pure System*[®]) e foram coletadas frações de 5,0 mL. A determinação do volume para os compostos iônicos foi realizada pela passagem de uma solução de NaCl (0,3 gL⁻¹).

Depois de calibrar a coluna, foram aplicados 5,0 mL do extrato obtido na pré-concentração das amostras de precipitação interna e submetido à cromatografia em gel. Após a eluição completa de cada amostra, foram eluídos 270 mL de uma solução de citrato de sódio

(0,1 mol dm⁻³ 2,6 mS cm⁻¹), para remover possíveis traços de metais que tenham sido adsorvido pelo gel.

Concluída a cromatografia em gel, foi determinado o conteúdo de metais e de COD em cada fração eluída das amostras de precipitação bruta e de precipitação interna.

O cálculo do peso molecular (PM) das espécies orgânicas presentes nas amostras de precipitação bruta e precipitação interna foi obtido através da determinação de uma reta de calibração, que permitiu estimar o peso molecular das espécies orgânicas presentes nas frações separadas na cromatografia em gel. Para uma série de compostos com moléculas de formas e densidades similares, existe uma relação linear entre os valores de Kav (constante de distribuição) e o logaritmo de seus pesos moleculares.²⁴³ Do mesmo modo, é possível verificar que, em certo intervalo, existe uma relação linear entre o volume de eluição (Ve/Vo) e o logaritmo de seus pesos moleculares (Log PM). Com base neste princípio conceitual, foi construída uma curva de calibração ou de seletividade para a coluna G-25S, que relacionou o volume de eluição relativo (Ve/Vo) ao logaritmo de pesos moleculares dos padrões (Log PM).

Para construir a curva de calibração foram calculados: – os volumes de eluição (Ve), para cada solução padrão (soluções de glicose e solução de polietilenoglicol de diferentes pesos moleculares), através do produto entre o número que correspondeu à fração eluída com maior concentração de carbono orgânico dissolvido ($\mu\text{g C L}^{-1}$, medida em $\lambda=630\text{nm}$) e o seu volume (5 mL); – o volume livre (Vo), que correspondeu ao produto entre o volume da fração (5 mL) relativa ao limite de exclusão; – os valores dos logaritmos referentes aos pesos moleculares de cada solução padrão.

4.4.3.6 Determinação do Teor de Nutrientes nas Folhas de *Eucalyptus sp.*

A determinação do teor de nutrientes (N, P, Ca, Mg, K e Mn) nas folhas de *Eucalyptus sp.* foi efetuada no Laboratório de Solos, do Departamento de Ciências do Ambiente (Instituto Superior de Agronomia), em Lisboa, Portugal.

Foram recolhidas folhas de *Eucalyptus sp.*, em cada sítio de amostragem com periodicidade mensal, que se encontravam dispostas aproximadamente a um terço da projeção da cobertura vegetal. As folhas foram destacadas, limpas e passadas ligeiramente por água destilada, para eliminar restos de pólenes e poeiras, foram secas em estufa a 80°C durante 48 horas, para obtenção do respectivo peso seco. Após esta secagem as folhas foram moídas num moinho centrífugo com um crivo de malha de 0,5mm para realizar as análises químicas.

O N (Kjeldahl) das folhas foi determinado por intermédio de um sistema de destilação Kjeltex Auto 1030 Analyzer. A solubilização dos elementos minerais (Ca, Mg, K, Mn e P) foi efetuada num digestor CEM Microave Digestion System Model MDS-2000. Foi colocado 0,5 g de material em tubos LDV (Line Digestion Vessel), em contato com 10 mL de HNO₃ concentrado a 65%. A solução resultante foi evaporada em copos de “Fourneau”, solubilizando-se o resíduo pela adição de 10 mL de HCl 3M. A concentração de Ca, Mg, K e Mn nos extratos das folhas foi determinada por EAA; a de P foi determinada colorimetricamente.

4.5 CÁLCULOS E MÉTODOS ESTATÍSTICOS

O processamento e a interpretação geoquímica sobre a distribuição espaço-temporal e o enriquecimento de nutrientes e metais pesados na precipitação interna, sob as diferentes espécies de plantas introduzidas e em diferentes áreas impactadas, foram realizados baseando-se em tratamentos estatísticos.

Efetou-se uma análise estatística descritiva sumária para as concentrações obtidas na precipitação bruta e na precipitação interna para as diferentes áreas estudadas, calculando-se os principais parâmetros estatísticos, como: a média aritmética, a mediana, o erro padrão, o desvio padrão, o coeficiente de variação, o mínimo, o máximo e a média ponderada pelo volume.

Para avaliar as relações entre as diferentes áreas estudadas e entre os parâmetros quantificados em cada uma delas foram calculados e analisados os coeficientes de correlação de Pearson.

Com a finalidade de identificar possíveis fontes que determinam a química da precipitação se aplicou uma técnica multivariante: a Análise Cluster, que permite formar grupos de elementos segundo sua origem.⁸⁶ Os dados referentes aos parâmetros foram previamente padronizados para eliminar o efeito escala devido às diferentes faixas nos valores de concentração. Como medida de similaridade se empregou a distância euclidiana ao quadrado e o método de Ward, que permite ligar dois pontos (clusters) com um mínimo de acréscimo na distância entre eles.

Além da classificação cluster, aplicou-se outra técnica estatística multivariante: a Análise dos Componentes Principais (PCA), com a intenção de realizar uma interpretação quantitativa das distintas fontes associadas aos elementos da precipitação. O cálculo de PCA se baseia numa matriz de correlação que elimina o efeito produzido pelas variáveis com

elevada variância. Realiza-se uma rotação ortogonal pelo método Varimax para simplificar a interpretação dos autovalores obtidos.^{86,246} O número de componentes consideradas foi determinado através do critério de Kaiser.²⁴⁷

Todo o processamento estatístico foi realizado a partir de programas “Statistica for Windows 6.0”; “SPSS for Windows 13.0” e “Microsoft Office Excel 2003”.

O cálculo do balanço iônico foi adotado como critério de controle de qualidade dos resultados obtidos nas análises de íons, o qual foi determinado a partir do balanço iônico obtido pela razão entre os somatórios de cátions e ânions ($\Sigma c^+ : \Sigma a^-$), sendo aceitável para um estudo analítico quantitativo completo se o resultado dessa razão se encontrar na faixa 0-15%.²⁴⁸

Para expressar a composição química da precipitação bruta e interna, utilizou-se a média ponderada pelo volume de precipitação (MPV), com o intuito de eliminar a influência do maior peso relativo dos valores de concentração mais elevados, os quais normalmente estão relacionados aos menores volumes de precipitação.^{86,88,137} As concentrações dos íons ponderadas pelo volume de precipitação foram calculadas a partir da expressão:

$$MPV = \frac{\Sigma[Xi] \times V}{V_{total}} \quad (1)$$

onde,

MPV – Média ponderada do íon pelo volume;

[Xi]– Concentração de cada íon, em $\mu\text{Eq L}^{-1}$ e de cada metal traço em $\mu\text{g L}^{-1}$, das amostras mensais;

V_i – Volume da precipitação bruta ou interna (L m^{-2}) mensal;

V_{total} – Somatório dos volumes mensais no período de estudo (L m^{-2}).

A média do valor do pH foi calculada a partir da média da concentração de H correspondente a cada valor de pH, aplicando-se a expressão $\text{pH} = -\log [\text{H}]$.

Os fluxos de deposição de elementos químicos na precipitação bruta e na precipitação interna, em cada período de amostragem, foram calculados a partir da expressão:

$$F = [CI] \times V \times 10^{-2} \quad (2)$$

onde,

[CI] – Concentração do íon (mg L^{-1}) e do metal traço ($\mu\text{g L}^{-1}$);

V – Volume da precipitação bruta ou interna (L m^{-2});

10^{-2} – Fator que inclui a conversão de m^2 para ha e de mg para kg e para metais esse fator será igual a 10^{-5} .

O cálculo dos fluxos anuais foi obtido pelos somatórios dos produtos das concentrações (mg L^{-1}) das amostras mensais pelos respectivos volumes precipitação (L m^{-2}), convertendo o valor final a $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, aplicando-se a expressão:

$$F = 10^{-2} \times \sum_{i=1}^n CI_i \times VL_i \quad (3)$$

onde,

n – Número anual de amostras;

CI_i – Concentração iônica (mg L^{-1}) no período i ($i=1, \dots, n$);

VL_i – Volume referente à amostra (L m^{-2}) do período i ($i=1, \dots, n$);

10^{-2} – Fator que corresponde a conversão de m^2 para ha e de mg para kg.

Para determinar os fluxos do íon hidrogênio, utilizou-se a concentração calculada a partir dos valores de pH.^{100,249,250}

Para avaliar a possibilidade da contribuição de sais marinhos serem incorporados nas concentrações dos íons (Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) na precipitação sobre áreas continentais, utilizou-se a comparação da relação Na^+/Cl^- na precipitação e na água do mar e as razões molares entre esses íons e o sódio. Para tanto, calculou-se a quantidade do aporte marinho e não marinho para cada íon, assumindo que todo o Na^+ presente na precipitação chega do mar e que não houve fracionamento de sua transferência na atmosfera. Em estudos similares, o sódio foi adotado como elemento de referência na determinação da influência marinha e, por consequência, das demais fontes de íons na precipitação bruta, por exemplo, as de origem

antrópica.^{26-28,137} Em geral, a adoção do Na^+ se deve à inexistência de outros elementos de referência e dificuldade de se identificar e quantificar fontes de sódio em centros urbanos.²⁵³

Para estimar os valores médios de aporte marinho e não marinho de cada íon foram utilizadas as seguintes expressões:

$$\%[\text{X}_m] = \frac{100 \times \Sigma [\text{Na}^+_{\text{PB}}] \times [\text{X}/\text{Na}^+]}{\Sigma [\text{X}_{\text{PB}}]} \quad (4)$$

onde,

$[\text{X}_m]$ = Deposição marinha do íon;

$\Sigma[\text{Na}^+_{\text{PB}}]$ = Deposição mensal ($\mu\text{Eq m}^{-2}$) do Na^+ na precipitação bruta;

$\Sigma[\text{X}_{\text{PB}}]$ = Deposição mensal ($\mu\text{Eq m}^{-2}$) do íon na precipitação bruta;

$[\text{X}/\text{Na}^+]$ = Razão (eq/eq) entre o íon e o Na^+ na água do mar ($\text{S}=0,12$; $\text{Mg}=0,227$; $\text{Ca}=0,044$; $\text{K}=0,021$; $\text{Cl}=1,164$) reportado na literatura.²⁵⁴

$$\% [\text{X}_{\text{nm}}] = 100 - [\text{X}_m] \quad (5)$$

$[\text{X}_{\text{nm}}]$ = deposição não marinha do íon.

O cálculo do balanço no compartimento da cobertura florestal pode ser realizado considerando-se como entrada a precipitação, que inclui tanto a deposição úmida como seca, e como saída a precipitação interna.⁸⁶ Como neste estudo não se dispõe de medidas diretas de deposição seca nem de circulação interna utilizou-se o modelo de “balanço de copa” e comumente aplicado em estudos similares.^{42,86,88,251,252} Por tal aproximação se considera que a circulação interna é nula ou desprezível para certos elementos, como o sódio (Na^+), o qual pode então ser utilizado como elemento traçador para calcular a deposição seca de outros elementos como por exemplo: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e P-PO_4^{3-} , mediante a equação:

$$\text{DS} = \frac{\text{PINa} - \text{PBNa}}{\text{PBNa}} \times \text{PB X} \quad (6)$$

onde,

DS – Deposição seca;

PBNa – Concentração de Na^+ na precipitação bruta;

PINa – Concentração de Na^+ na precipitação interna;

X - Concentração do íon Ca^{2+} , ou Mg^{2+} , ou K^+ , ou P-PO_4^{3-} na precipitação bruta.

Similarmente, para calcular a deposição seca de nitrogênio (N-NO_3^- e N-NH_4^+) aplicou-se o mesmo modelo⁴² com adaptações²⁵⁵, onde o elemento traçador Na^+ é substituído pelo S-SO_4 . A deposição seca de nitrogênio foi calculada a partir da seguinte equação:

$$DS = \frac{PISO_4 - PBSO_4}{PB SO_4} \times PB Y \quad (7)$$

onde,

DS – Deposição seca;

$PBSO_4$ – Concentração de SO_4^{2-} na precipitação bruta;

$PISO_4$ – Concentração de SO_4^{2-} na precipitação interna;

Y – Concentração do íon N-NH_4^+ , ou N-NO_3^- na precipitação bruta.

A circulação interna de cada íon foi obtida a partir da equação:

$$\pm CI_{(x,y)} = PI_{(x,y)} - PB_{(x,y)} - DS_{(x,y)} \quad (8)$$

onde,

$CI_{(x,y)}$ – Circulação interna da copa;

$PI_{(x,y)}$ – Fluxo em (kg ha^{-1}) do íon x, y devido à precipitação interna;

$PB_{(x,y)}$ – Fluxo em (kg ha^{-1}) do íon x, y devido à precipitação bruta;

$DS_{(x,y)}$ – Deposição seca do íon x, y

Se o resultado da circulação interna for um valor positivo (+), corresponderá a lixiviação da cobertura vegetal; se negativo, indicará a absorção pela cobertura vegetal.

A deposição atmosférica (DA) foi calculada como a soma da deposição seca (DS) e da precipitação bruta (PB), isto é,

$$DA_{(x,y)} = PB_{(x,y)} + DS_{(x,y)} \quad (9)$$

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 QUANTIDADE E CARACTERÍSTICAS DA PRECIPITAÇÃO BRUTA E DA PRECIPITAÇÃO INTERNA

5.1.1 Quantidade da Precipitação

5.1.1.1 Precipitação bruta

Os volumes de precipitação bruta (PB) quantificados mostraram variações tanto entre as duas regiões de Porto Alegre e Rio Grande como entre os sítios de estudo de cada uma delas (Tabela XX). Para validação dos dados sobre o volume de PB obtidos nos sítios de estudo, os mesmos foram comparados com os registros pluviométricos das estações meteorológicas mais próximas desses sítios da região de Porto Alegre e de Rio Grande (Tabela XX).

A precipitação total anual registrada na estação meteorológica de Porto Alegre (8° DISME) durante o período de estudo foi de 1.718,5 mm e na de Rio Grande (EM da FURG) foi 2.005,2 mm. As alturas pluviométricas mensais se situaram entre 72,4 e 186,6 mm para Porto Alegre e entre 56,2 e 276,7 mm para Rio Grande.

Embora tenham ocorrido diferenças acentuadas nos dados climatológicos entre as duas regiões (Tabela XX), elas não foram suficientemente importantes para determinarem anomalias nas características de distribuição da precipitação nas diferentes áreas impactadas. Portanto, observou-se um comportamento mais ou menos homogêneo em todos os sítios, se comparado à distribuição da pluviosidade registrada nas estações meteorológicas ao longo do ano.

Tabela XX - Volumes mensais e anuais (mm) correspondentes à precipitação bruta (PB) nos sítios das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande, durante o período de estudo

Sítio	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Agos	Set	Out	Nov	Dez	TAnual
Rio Grande													
Rural	168	239	185	239	207	67	154	186	176	80	-	199*	1900
Suburbana	230	142	166	195	187	62	88	132	152	80	243	67	1743
Urbana	150	159	203	248	199	s/a	106	264	178	146	221	85	1960
Industrial	203	230	186	310	210	80	106	239	168	159	256	80	2226
EMFURG	277	56	176	258	223	78	175	162	181	81	276	63	2005
Porto Alegre													
Rural	97	53	85	106	246	57	181	196	177	101	96	s/a	1395
Urbana	88	80	139	133	286	88	152	199	s/a	146	86	31	1425
Industrial	80	133	104	124	270	123	174	248	-	473*	110	66	1904
8° DISME	72	83	152	139	152	179	187	154	168	177	117	137	1719

*Volume correspondente a dois meses de amostragem; TAnual: total anual (mm); s/a: sem amostragem; EMFURG: Estação Meteorológica da Fundação Universidade Federal do Rio Grande; 8°DISME: 8°Distrito de Meteorologia

Na região de Porto Alegre a distribuição da PB durante o período de estudo não foi muito diferente do padrão normal registrado nas séries históricas dos últimos dez anos (1992-2002), revelando dois períodos bem distintos: um mais chuvoso, entre os meses de março e outubro com precipitações muito acima de 100 mm, e um menos úmido, entre os meses de novembro e fevereiro.

Na região de Rio Grande, além da quantidade de precipitação registrada no ano de estudo ser muito superior do que a da série histórica dos últimos dez anos (1992-2002), também se observou um padrão de variação mensal bastante diferenciado, ocorrendo picos máximos de precipitação bastante acima da média, nomeadamente nos meses de janeiro, abril e novembro.

Na Figura 15 (a e b) comparam-se os valores mensais de precipitação durante o ano de 2002 (1718 e 2005 mm) e os valores médios mensais observados nos últimos dez anos (1526 e 1341 mm), em Porto Alegre e Rio Grande. A partir do padrão de distribuição mensal, observa-se que o período de estudo apresentou um volume anual de precipitação superior ao característico dessas regiões, com diferenças mais acentuadas em Rio Grande do que em Porto Alegre. Essa diferenciação no volume de precipitação tem sido atribuída ao fenômeno “El Niño”, que atuou durante o ano de estudo.^{190,205}

Os efeitos do “El Niño” no ano de 2002 foram de baixa a moderada intensidade na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), onde o valor da precipitação apresentou um desvio positivo, mas ligeiro, em relação às médias históricas de pluviosidade.¹⁹⁰ Porém, na região de Rio Grande observou-se um comportamento bem mais atípico, não somente pelo grande acréscimo de precipitação mas também por uma distribuição ao longo do ano completamente modificada em relação às condições médias (Figura 15 b).

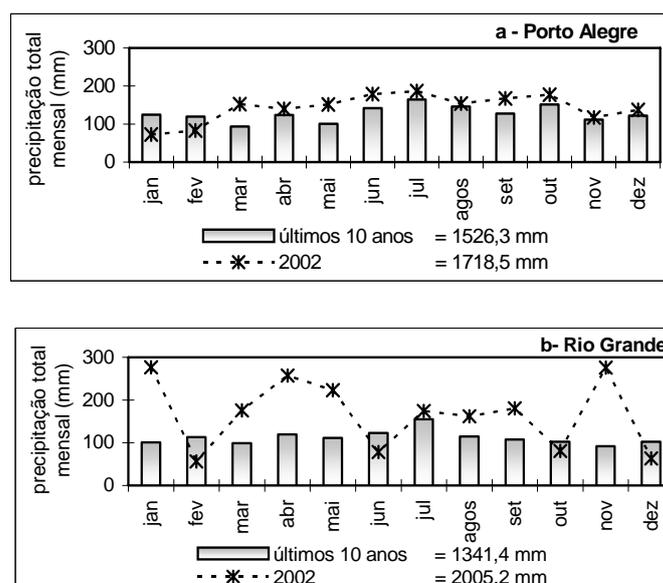


Figura 15 - Distribuição mensal (mm) da precipitação anual registrada no período de 1991-2001 e no ano de estudo (2002) em Porto Alegre (a) e Rio Grande (b)

5.1.1.2 Precipitação interna

Os volumes de água de precipitação interna (PI) foram em geral menores do que o volume da precipitação bruta, exceto os correspondentes ao da área urbana de Porto Alegre (Tabelas XXI e XXII). Essa diminuição de volume se deve, principalmente, aos processos de evaporação na superfície da folhagem e dispersão de gotejamento durante a passagem da chuva através da copa das árvores.^{90,256}

Tabela XXI - Volumes mensais e anuais (mm) correspondentes à precipitação interna (PI) nos sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre, durante o período de estudo

Sítios	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Agos	Set	Out	Nov	Dez	TAnual
Rio Grande													
Rural	141	212	132	195	190	63	115	168	162	50	-	190*	1618
Suburbana	212	124	153	186	141	63	80	133	149	58	221	65	1584
Urbana	133	141	141	195	124	s/a	88	220	115	130	141	75	1504
Industrial	195	221	167	292	198	69	97	233	162	143	230	68	2075
Porto Alegre													
Rural	884	44	77	97	160	18	159	106	154	79	86	s/a	1070
Urbana	71	80	138	150	349	97	176	136	s/a	116	89	35	1437
Industrial	62	97	76	97	205	103	113	221	-	363*	165	88	1591

*Volume correspondente a dois meses de amostragem; TAnual: total anual (mm); s/a: sem amostragem.

Nos diferentes sítios de Porto Alegre e de Rio Grande observaram-se diferenças importantes da quantidade de precipitação interceptada pelas copas das árvores (Tabela XII). A PI anual pode representar até 75% da precipitação bruta quando esta é elevada, superior a 1900 mm. Quando as chuvas são mais escassas e a intensidade das mesmas é menor, a

intercepção pelas copas das árvores é mais acentuada, evaporando-se delas uma elevada proporção de água interceptada.^{86,103}

Tabela XXII – Razão entre os totais anuais (L m⁻²) da precipitação interna (PI) e da precipitação bruta (PB) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre			Rio Grande			
	RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
PI/PB	0,77	1,01	0,84	0,85	0,91	0,77	0,93

Admite-se que o fato do volume da PI registrado na área urbana de Porto Alegre ser da ordem de grandeza do da PB esteja em correspondência com algumas particularidades morfológicas das copas das árvores (como por exemplo a confluência de ramos) durante a intercepção da chuva pelas mesmas.⁷⁴ Nos outros sítios de estudo os volumes da PI variaram entre 76,7 e 93,2%, em relação à PB. Esse intervalo se aproxima dos percentuais referidos por alguns autores (73-87,5%) para diferentes espécies de *Eucalyptus sp.* em várias regiões do Globo (Tabela XXIII).

Tabela XXIII – Dados referentes a precipitação bruta (PB) e precipitação interna (PI) determinados em vários sistemas florestais^{86,158}

Sistema florestal	Local	PB (mm)	PI (% PT)	ET (% PB)	Intercepção (% de PB)
<i>Eucalyptus sp.</i>	Porto Alegre, Brasil ^a	1718	87	-	-
<i>Eucalyptus sp.</i>	Rio Grande, Brasil ^a	2005	86	-	-
<i>E.globulus</i>	Pegões, Portugal ⁹⁰	626	87	2	-
<i>E.globulus</i>	Pontevedra, Espanha ²⁵⁷	1796	79	7	14
<i>E. regnans</i>	Austrália ²⁵⁸	1598	74	7	19
<i>E. obliqua</i>	Austrália ²⁵⁸	1149	85	< 1	15
<i>Eucalyptus sp.</i>	Austrália ^{84,99}	777	85	5	-
<i>E. saligna</i>	Brasil ¹⁵⁸	-	-	-	12
<i>P. radiata</i>	A Coruna, Espanha ⁸⁶	2015	74	4	26
	A Coruna, Espanha ⁸⁶	1961	78	11	22
	Lugo, Espanha ⁸⁶	1961	78	11	22
<i>P. sylvestris</i>	A Coruna, Espanha ²⁵⁹	1634	63	-	-
<i>P. pinaster</i>	Lezírias, Portugal ²⁶⁰	541	83	< 1	-
<i>P. sylvestris</i>	Bulgária ²⁶¹	584	73	-	26
<i>P. caribaea</i>	Brasil ¹⁵⁸	-	-	-	7

^aNeste estudo; PT: pluviosidade total; PI: precipitação interna; ET: escoamento pelo tronco.

5.1.2 Características da Precipitação Bruta e da Precipitação Interna.

5.1.2.1 Valores de pH

A acidificação das precipitações atmosféricas depende da concentração aniônica bem como da presença das espécies catiônicas. O pH ácido revela principalmente a presença de

ácidos inorgânicos fortes (H_2SO_4 ; HNO_3 , HCl) e ácidos orgânicos fracos (ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, e outros ácidos carboxílicos) nas precipitações, enquanto que os valores do pH neutro ou alcalino indicam a neutralização dos ácidos por espécies alcalinas. Entre os componentes básicos de maior abundância na atmosfera, que se encontram na atmosfera como materiais particulados ou na sua fase gasosa, estão os carbonatos (predominantemente CaCO_3 e MgCO_3) e o gás amônia (NH_3).²⁶²⁻²⁶⁵

O valor médio do pH da precipitação bruta (PB) na região de estudo variou entre 5,0 (sítio rural de Porto Alegre) e 6,1 (no sítio industrial de Rio Grande) para a totalidade dos sítios considerados nas duas regiões de estudo (Tabela XXIV). Em qualquer das regiões verificou-se uma variação crescente desse valor dos sítios rurais (5,0-5,1) para os urbanos (5,4-5,7) e para os industriais (5,8-6,1) (Tabela XXIV). O valor mínimo mensal de pH foi medido na área rural de Porto Alegre (4,3), o qual foi bastante inferior ao valor mínimo da área industrial de Rio Grande (5,8). Os baixos valores de pH que determinaram um caráter ácido nas áreas rurais podem ser atribuídos à presença predominante de ácidos orgânicos fracos (por exemplo os ácidos fórmico e acético) em relação às bases como o gás amônia (NH_3) e o carbonato de cálcio (CaCO_3), como tem sido reportado por alguns autores para a Amazônia central,^{148,151,266} para regiões tropicais^{145,154,267} e para áreas rurais não poluídas da Venezuela.²⁶⁸

Tabela XXIV - Valores médios de pH na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre			Rio Grande			
	RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
PB	5,0	5,7	5,8	5,1	5,4	5,4	6,1
PI	4,6	5,8	5,8	5,3	5,2	5,5	5,8

Os valores de pH observados nos sítios rurais e, sobretudo nos sítios urbanos e industriais, podem ser considerados no âmbito das condições atmosféricas normais, por caírem no intervalo de valores (5,0-6,0) que, na generalidade, é considerado como o pH em equilíbrio com o dióxido de carbono atmosférico.^{6,19,269} Tal fato está em correspondência com a larga predominância (94% em Rio Grande e 88% Porto Alegre) dos valores de pH iguais ou superiores a 5,0 e, obviamente com a baixa concentração de H^+ estimada, que é muito baixa em relação à soma restantes de cátions. Um pH igual a 5,0 ($\text{H}^+=10 \mu\text{Eq L}^{-1}$) é considerado como limite de contribuição natural²⁷⁰, isto é, abaixo deste valor caracteriza contribuições antrópicas.

Os valores médios de pH medidos na PB enquadram-se no intervalo reportado para a região de Candiota (RS)²⁶ e para as áreas urbanas do Rio de Janeiro¹⁶⁵, de Porto Alegre¹⁸² e de Rio Grande¹⁸⁰ e para a Amazônia¹⁵¹ (Tabela XXV). No entanto, são claramente superiores aos determinados tanto em áreas muito industrializadas, como em regiões rurais no Estado de São Paulo (pH 4,4-4,5)¹³⁷. Os valores de pH da PB nas áreas industriais de Porto Alegre e de Rio Grande não mostraram caráter ácido ou fortemente ácido como comumente é reportado para regiões fortemente industrializadas, nas quais têm sido assinalados valores de pH na faixa de 4,0-4,5.^{16,137,271-272}

As variações dos valores de pH na PB e na PI apresentaram um padrão mais ou menos homogêneo em cada sítio de estudo, onde o desvio padrão se encontra no intervalo de 0,3 e 0,7). Os coeficientes de variação para os valores de pH foram todos menores que 10%, indicando baixa variabilidade temporal em todos os sítios estudados (Anexos 11, 13, 17 e 19).

Tabela XXV – Comparação entre os valores de pH determinados na precipitação bruta em diferentes localidades

Localidade	pH	
	Média	Mín-Máx
Amazônia Central ¹⁵⁰	4,7	4,0-5,3
Amazônia Central ¹⁵¹	4,7	4,5-5,0
Venezuela ²⁷⁰	4,8	4,4-5,2
São Paulo ¹³⁷	4,4 e 4,5	4,3-4,8
São Paulo ²⁸	5,0	4,0-7,0
Salvador ²⁷⁴	4,8	4,8-6,7
Rio de Janeiro ¹⁵⁶	5,0	4,2-5,7
Paraná ¹²⁷	5,0	4,0-6,6
Candiota, RS ²⁶	5,5	4,3-7,5
Rio Grande, RS ^a	5,1-6,1	4,6-6,7
Porto Alegre, RS ^a	5,0-5,7	4,3-6,5

^aNeste estudo

Os valores médios de pH na precipitação interna (4,6- 5,8) mostraram, de modo geral, pequenas diferenças com os da PB (5,1- 6,1) para a globalidade dos sítios das duas regiões de estudo (Figura 16). No sítio rural de Porto Alegre o valor médio de pH na PI mostrou um caráter ácido (4,6), onde, aliás, foi observado o valor mínimo (4,3), tanto na PB como na PI. Os valores mínimos na PI das demais áreas oscilaram entre 4,8 e 5,5. (Anexos 17 e 19). Para alguns autores esse decréscimo pode estar associado ao acúmulo de óxidos de nitrogênio e de enxofre, principalmente em períodos mais secos, liberados pelas queimas de vegetação (técnica ainda bastante praticada) e captados pelas copas das árvores.^{173,156}

A Figura 16 apresenta a distribuição do pH na PB e na PI nos diferentes sítios, na qual é possível observar as oscilações ocorridas ao longo do período de estudo. Assim como observado na PB também ocorreu uma diminuição do valor de pH na PI na área rural de Porto

Alegre nos meses de julho, agosto e setembro. Possivelmente, essa variação deve estar associada ao aumento considerável das atividades industriais e agrícolas. Nessa época do ano há aumento considerável na produção de fertilizantes e nas áreas agriculturáveis são preparadas as terras para plantio de arroz. Com exceção do sítio rural de Porto Alegre, não se identificou claramente a acidificação da PI em qualquer dos outros sítios estudados (Figura 17).

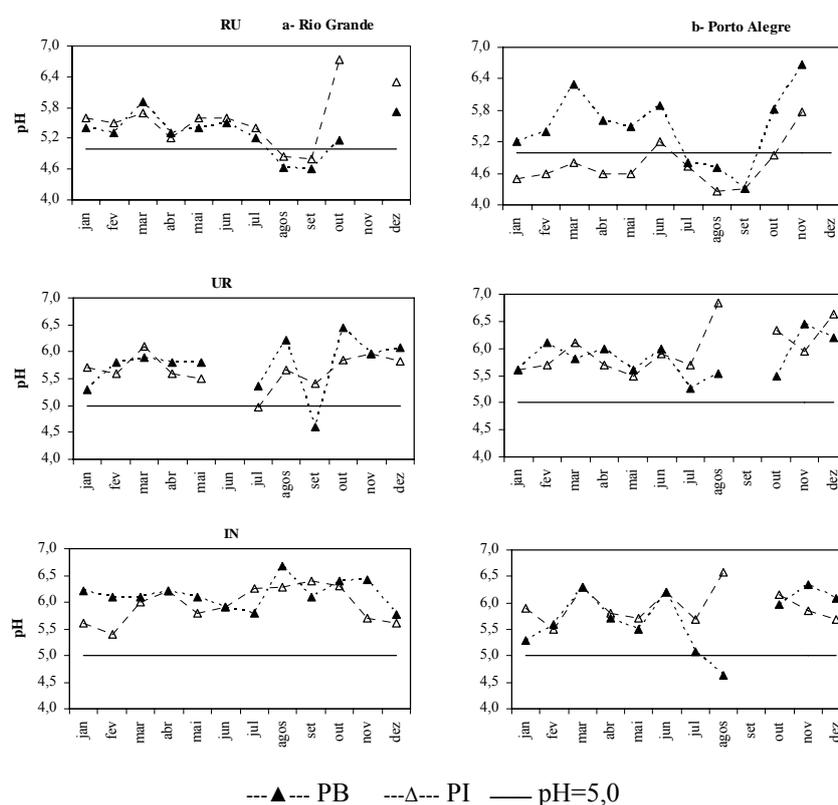


Figura 16 - Diagramas referentes aos valores médios de pH medidos na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nas diferentes áreas estudadas das regiões de Rio Grande (a) e de Porto Alegre (b)

É comum ocorrerem decréscimos significativos dos valores de pH na PI de *Eucalyptus sp.*, conforme foi observado sob *Eucalyptus globulus* em Portugal²⁶⁰ e para outras espécies de *Eucalyptus*, na Austrália²⁷⁵. O mesmo padrão foi observado sob outras espécies florestais, como por exemplo *Pinus radiata*,⁸⁶ *Pinus tabulaeformis* Carr. e *Quercus liaotungensis* Koiz²⁷⁶ e povoamentos de outras coníferas⁷⁹ e de pinheiros tropicais¹⁷³. É possível que o padrão do presente estudo esteja relacionado à elevada concentração de elementos ou compostos neutralizantes. Aliás, vão nesse sentido os estudos realizados no Parque Nacional da Tijuca (RJ)¹⁴⁰, os quais revelaram que o pH da PI pode apresentar até uma unidade mais alta do que na PB. Isso foi atribuído à concentração elevada de Ca^{2+} na água da chuva, que seria

suficiente por si só para neutralizar a acidez da PI. Também foi observado pH mais próximo da neutralidade (6,3-6,5) nas precipitações internas reportadas para a Serra da Coroa Grande (Mangaratuba, RJ)²⁷⁷.

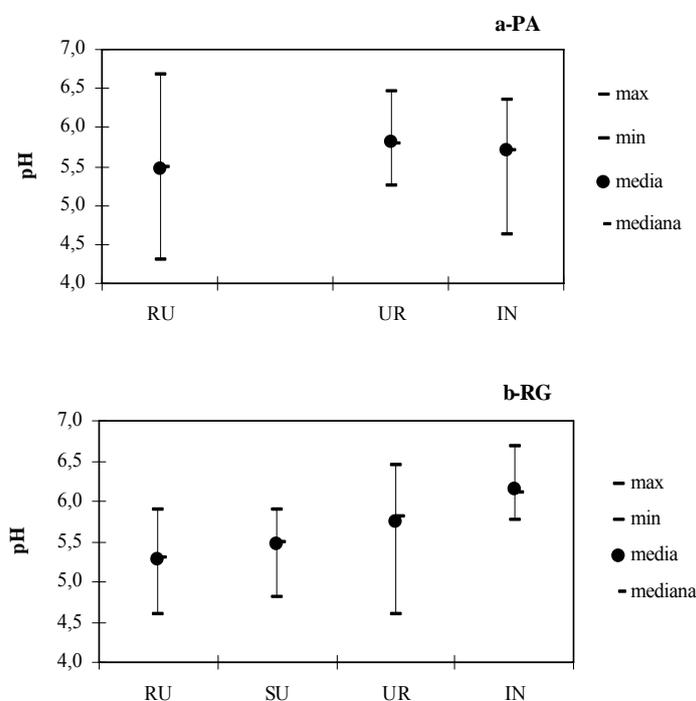


Figura 17 - Variação do pH na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande (RG) (PA), valores máximos, mínimos e médios

5.1.2.2 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica (CE) média na PB atingiu o valor médio mais elevado ($30,9 \mu\text{S cm}^{-1}$) no sítio industrial da região de Rio Grande, representando menos da metade nos restantes dos sítios de estudo ($10,1$ e $13,8 \mu\text{S cm}^{-1}$). O valor mínimo ($4,9 \mu\text{S cm}^{-1}$) foi registrado na área rural de Porto Alegre e o máximo ($73 \mu\text{S cm}^{-1}$) na área industrial de Rio Grande (Tabela XXVI), (Anexo 11). Os coeficientes de variação para os valores de CE foram sempre superiores a 10%, para todos os sítios, indicando grandes flutuações, especialmente no sítio industrial de Rio Grande (Anexo 11 e 13).

A Figura 18 mostra a distribuição da CE na precipitação bruta nos diferentes sítios, podendo ser observado que na região de Rio Grande, principalmente no sítio industrial, os valores foram bem mais elevados, quando comparados com os de Porto Alegre, indicando uma grande contribuição no aporte de espécies iônicas que provêm das atividades industriais.

Tabela XXVI - Valores médios da condutividade elétrica (CE) da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre			Rio Grande			
	RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)						
PB	13,4	10,1	13,8	10,6	11,2	12,6	30,9
PI	34,3	59,7	37,6	38,5	28,3	64,4	55,5

Os valores médios de CE medidos na PB nos diferentes sítios estudados das duas regiões – Porto Alegre e Rio Grande – são similares aos reportados para a Bacia Hidrográfica de Guaíba, RS ($13,2 \mu\text{S cm}^{-1}$)⁵⁷, para o Parque Nacional de Itatiaia, RJ ($13,3 \mu\text{S cm}^{-1}$)¹⁵⁶, para uma região rural nas proximidades de uma usina termoeletrica, próximo da cidade de Figueira, PR ($23,8 \mu\text{S cm}^{-1}$)¹²⁷, para a região costeira tropical, em Salvador, BA ($30,7 \mu\text{S cm}^{-1}$)²⁷⁴ e para região central de São Paulo, SP ($18,7 \mu\text{S cm}^{-1}$)²⁸.

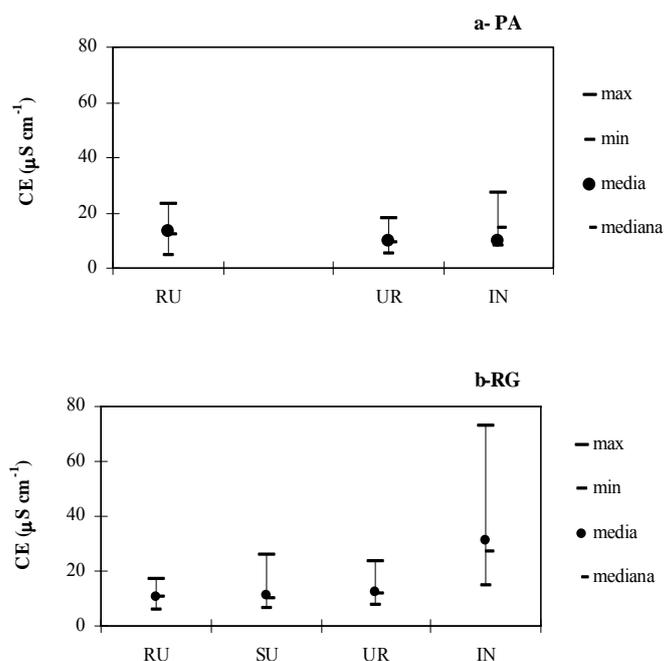


Figura 18 - Variação da condutividade elétrica (CE) na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios das regiões de Porto Alegre (PA) e de Rio Grande (RG), valores máximos, mínimos e médios

As correlações entre a CE e as concentrações dos ions foram, na maioria das vezes, positivas principalmente nos sítios urbano e industrial das duas regiões de estudo (Anexos 14 e 15). Assim foram observadas fortes correlações positivas entre a CE e a concentração de

NO_3^- ($r=0,83$ e $r=0,84$, $p<0,01$) nos sítios rurais; a concentração de K^+ ($r=0,81$ e $r=0,93$, $p<0,01$) e a concentração de NH_4^+ ($r=0,78$ e $r=0,88$, $p<0,01$) nos sítios industriais, respectivamente das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande. Também se observou correlação positiva entre a concentração de PO_4^{3-} ($r=0,77$, $p<0,01$; $r=0,68$, $p<0,05$), respectivamente nos sítios rural e industrial de Porto Alegre, bem como nos sítios suburbano, urbano e industrial de Rio Grande ($r=0,77$; $r=0,71$ e $r=0,83$, $p<0,01$, respectivamente).

A precipitação interna (PI) apresentou uma grande variabilidade dos valores médios de CE ($28,3$ - $64,4 \mu\text{S cm}^{-1}$), os quais foram cerca de até cinco vezes mais elevados do que na precipitação bruta. O valor mínimo ($12,1 \mu\text{S cm}^{-1}$) de CE foi registrado na área rural de Porto Alegre e o máximo ($182,4 \mu\text{S cm}^{-1}$) na área urbana de Rio Grande (Anexos 17 e 19). O acréscimo da CE na PI de todos os sítios foi paralelo ao acréscimo da concentração das várias espécies iônicas, ocorrendo então correlações fortemente significativas entre esses parâmetros. Por exemplo, no sítio industrial de Rio Grande, onde a CE aumentou aproximadamente três vezes, observaram-se fortes correlações com as concentrações de PO_4^{3-} ($r=0,96$, $p<0,01$), Ca^{2+} ($r=0,87$), K^+ ($r=0,84$), F^- ($r=0,82$) e NH_4^+ ($r=0,81$), (Anexo 20).

5.1.2.3 Carbono Orgânico Dissolvido

Os teores médios de carbono orgânico dissolvido (COD) na PB foram muito baixos, variando entre $0,9$ e $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela XXVII). Esses teores variaram desde $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, no sítio rural de Rio Grande, até $6,1 \text{ mg L}^{-1}$ no sítio urbano de Porto Alegre. Não se observou um gradiente entre os diferentes sítios previamente considerados com diferente grau de impacto. Os valores médios de COD obtidos no presente estudo aproximam-se dos reportados para regiões sob forte influência urbana e industrial na Bacia de Piracicaba, SP ($0,71$ - $1,13 \text{ mg L}^{-1}$)¹³⁷ e em área próxima de Manaus, Amazônia ($1,91 \text{ mg L}^{-1}$)¹⁵¹, enquadrando-se também nos determinados para outras regiões do Globo ($0,58$ - $11,3 \text{ mg L}^{-1}$).^{51,260,275}

Tabela XXVII - Valores das concentrações médias ponderadas pelo volume de carbono orgânico dissolvido (COD) na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre			Rio Grande			
	RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
	COD (mg L^{-1})						
PB	2,0	1,8	2,3	1,2	0,9	1,4	0,9
PI	13,4	12,7	6,7	5,5	4,8	5,3	3,5

O teor médio de COD na PI foi de 3,5 a 13,4 mg L⁻¹ e aumentou na ordem de três a sete vezes em relação à PB, observando-se um decréscimo dos teores médios de COD dos sítios rurais para os industriais (Tabela XXVII). Observou-se ainda uma enorme variação nos teores de COD nas diferentes áreas, sendo o menor valor (1,1 mg L⁻¹) medido nos sítios suburbano e industrial de Rio Grande e o maior (56,4 mg L⁻¹) no sítio rural de Porto Alegre.

As correlações entre o COD e as concentrações dos íons foram mais numerosas e mais fortes do que na PB, mormente nos sítios rurais, isso se deve ao aumento expressivo do teor de COD nessas áreas em relação às áreas urbanas e industriais (Anexos 20 e 21). Tal comportamento sugere que a matéria orgânica é um dos principais componentes a atuar na deposição atmosférica da maioria dos cátions nessas áreas.

O aumento do teor de COD da PI é atribuído ao enriquecimento da água da chuva em constituintes orgânicos hidrossolúveis que são removidos pela lavagem das copas.^{86,275,278-279} O teor de COD também se enquadra no intervalo dos valores obtidos no sul da Austrália (2,4-4,0 mg L⁻¹)²⁷⁵ e em Portugal (18,5 mg L⁻¹)²⁶⁰ para várias espécies de *Eucalyptus sp.*

5.1.2.4 Concentração de Cátions (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ e NH₄⁺)

5.1.2.4.1 Precipitação bruta

Os resultados referentes às concentrações médias mensais dos cátions básicos (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ e NH₄⁺) na PB estão apresentados na Tabela XXVIII e os dados referentes às variações temporais nas concentrações nos Anexos 10 e 12 e o resumo dos principais parâmetros estatísticos nos Anexos 11 e 13.

As concentrações médias ponderadas pelo volume foram, em geral, menores do que as outras medidas de tendência central, indicando que as concentrações mais elevadas estão associadas aos menores volumes da precipitação bruta. De fato, na maior parte dos casos, as médias aritméticas foram maiores do que as medianas, indicando que a distribuição da frequência é assimétrica e possui poucos valores muito elevados (Anexos 11 e 13).

A concentração de algumas espécies catiônicas correlacionou-se negativamente, em alguns casos, ao volume da precipitação bruta, como tem sido observado por vários autores.^{78,91,156,260,276,281} Na região de Porto Alegre, destacam-se as correlações (p<0,01) entre o volume da precipitação bruta e a concentração do Na⁺ (r=-0,84, r=-0,76, r=-0,69, respectivamente nos sítios rural, urbano e industrial), a concentração de Ca²⁺ (r=-0,66, p<0,05) no sítio urbano e a de Mg²⁺ (r=-0,59, p<0,05) no sítio industrial. Na região de Rio

Grande, no sítio industrial foram observadas correlações negativas entre o volume da precipitação e as concentrações de H^+ ($r=-0,77$, $p<0,01$), Mg^{2+} ($r=-0,72$, $p<0,01$) e Ca^{2+} ($r=-0,71$, $p<0,01$); no sítio rural observou-se a correlação com a concentração de NH_4^+ ($r=-0,73$, $p<0,01$) (Anexos 14 e 15).

Os valores estimados das concentrações médias ponderadas de H^+ foram mais elevados nos sítios rurais do que nos urbanos e industriais de ambas regiões, Porto Alegre e Rio Grande. Inclusive esses valores foram mais altos do que a concentração de H^+ como resultado da dissolução de CO_2 atmosférico ($pCO_2=3,7 \times 10^{-4}$ atm) na água pura ($2,5 \mu Eq L^{-1}$; $pH=5,6$).

Tabela XXVIII - Valores das concentrações ($\mu Eq L^{-1}$) médias ponderadas dos principais cátions da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre						Rio Grande					
	H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+	H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+
	RU						RU					
PB	12,7	1,4	13,3	45,4	4,4	17,2	7,9	6,0	10,0	44,6	3,9	12,9
PI	27,2	10,8	38,2	96,8	32,1	19,9	5,3	16,6	37,2	129,4	66,8	22,5
	SU						SU					
PB	-	-	-	-	-	-	4,3	2,3	10,0	58,1	6,0	10,2
PI	-	-	-	-	-	-	7,0	15,0	28,4	106,8	30,5	25,4
	UR						UR					
PB	2,4	2,8	10,5	31,4	4,4	22,3	3,8	3,4	11,0	48,3	5,7	22,6
PI	1,7	31,2	63,1	177,5	116,6	20,0	2,6	66,2	76,6	268,1	58,7	27,7
	IN						IN					
PB	5,2	16,5	11,7	26,4	6,5	21,1	0,7	73,3	18,0	68,4	28,4	39,2
PI	1,3	63,1	46,8	74,9	64,7	24,6	1,5	174,6	47,6	107,9	81,2	53,6

O Na^+ foi, entre os cátions básicos, o que apresentou as concentrações mais elevadas, exceto no sítio industrial de Rio Grande, onde suas concentrações foram superadas pelas do cátion Ca^{2+} . A grande variabilidade entre os valores determinados nos diferentes sítios das duas regiões de estudo foi a regra, tendo as concentrações médias ponderadas de Na^+ oscilado entre 26,4 e 68,4 $\mu Eq L^{-1}$ nos diferentes sítios considerados. Observou-se um pequeno acréscimo nos teores médios de Na^+ do sítio rural (44,6 $\mu Eq L^{-1}$) para o industrial (68,4 $\mu Eq L^{-1}$) na região de Rio Grande, que se atribui ao fato do segundo sítio estar localizado mais próximo do Oceano Atlântico Sul (≈ 7 km), (Figura 3, capítulo III, item 3.1). Pelo contrário, na região de Porto Alegre, mais distante do oceano do que a de Rio Grande, a concentração de Na^+ foi bem mais baixa (26,4 $\mu Eq L^{-1}$) no sítio industrial do que no sítio rural (45,4 $\mu Eq L^{-1}$).

As concentrações médias de Na^+ determinadas na PB da região de Porto Alegre foram superiores às observadas em diversas regiões continentais.^{26,28,57,127,137,151,282,283} Entretanto, as observadas na região de Rio Grande aproximam-se das determinadas em estudos

desenvolvidos em áreas costeiras.^{78,260,281,283,284} As diferenças entre as regiões de estudo deverão estar influenciadas pelo distanciamento da linha de costa. O fato das concentrações na região de Rio Grande, apesar da proximidade da linha de costa, serem menores do que em outros estudos com proximidades semelhantes, dever-se-á provavelmente, entre outras causas, à elevadíssima precipitação nessa região (que no ano de estudo foi muito superior à média anual) e à ausência de barreiras físicas que interceptem os ventos úmidos. Considera-se que a deposição de Na^+ pela precipitação bruta ocorre através da remoção dos aerossóis da atmosfera, que atuam como núcleos de condensação e dependem de vários processos como o tempo de residência dos aerossóis solúveis, a solubilidade dos aerossóis relativa ao regime de chuvas e a quantidade de aerossóis injetados na atmosfera. Como consequência há variação nas medidas das concentrações de Na^+ na PB, onde os maiores *inputs* ocorrem durante períodos mais secos, número de dias sem precipitação, direção e velocidade do vento.¹⁵⁰

Os teores de Mg^{2+} não apresentaram diferenças apreciáveis entre os sítios das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande. Na região de Porto Alegre os teores nos três sítios (rural, urbano e industrial) foram da mesma ordem de grandeza ($10,5\text{-}13,3 \mu\text{Eq L}^{-1}$). No sítio industrial de Rio Grande porém, observou-se, ainda assim, um acréscimo de 1,8 vezes em relação ao sítio rural, o que sugere a possível contribuição de deposição em nível local. Ressalta-se que o teor de Mg^{2+} em qualquer dos sítios em estudo foi inferior ao observado em locais considerados isentos de emissões de poluentes ou longe da linha de costa.^{151,283,285} Sublinha-se que o teor de Mg^{2+} no sítio industrial de Rio Grande foi aproximadamente três vezes superior ao reportado para a região de Candiota (RS)²⁶ e oito vezes maior que o observado na Bacia do Rio Piracicaba, região mais industrializada e urbanizada do Brasil¹³⁷. Tais diferenças para os teores de Mg^{2+} devem relacionar-se principalmente à proximidade das fontes emissoras, pois suas concentrações tendem a diminuir rapidamente à medida que se distancia das mesmas por encontrar-se maioritariamente associado à fração grosseira do aerossol atmosférico.⁷⁸ Assim, as concentrações encontradas para o Mg^{2+} nas duas regiões de estudo poderão explicar-se, pelo menos em parte, pela proximidade das mesmas ao oceano.^{131, 156, 286}

As correlações entre as concentrações de Mg^{2+} e o volume de PB foram inversamente proporcionais; como já se referiu, essa manifestação indica que a influência da quantidade de precipitação contribui na remoção desse cátion pela precipitação bruta.

As concentrações de K^+ , tal como observado para o Mg^{2+} , também não mostraram variações apreciáveis entre os sítios da região de Porto Alegre ($4,4\text{-}6,5 \mu\text{Eq L}^{-1}$). Ao contrário, na região de Rio Grande observou-se um acréscimo de cerca de sete vezes no sítio industrial

(28,4 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) quando comparado ao sítio rural (3,9 $\mu\text{Eq L}^{-1}$); as concentrações no sítio suburbano (6,0 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) e no urbano (5,7 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) não diferiram substancialmente das determinadas no sítio rural. As concentrações médias observadas no sítio industrial de Rio Grande, sendo superiores às obtidas em outras regiões do mundo onde não é evidente a deposição de K^+ , como por exemplo em Portugal⁷⁸, na Espanha^{91,285}, no norte da Itália²⁷² e no Brasil, como na Bacia de Piracicaba, SP¹³⁷ e no Rio Grande do Sul^{26,57}, sugerem a deposição de tal elemento nesse sítio. Do mesmo modo que o Na^+ e Mg^{2+} , o *input* de K^+ pela PB tende a aumentar quando os intervalos de precipitação secos são maiores, determinando um acréscimo de aerossóis na atmosfera num dado local.¹⁵⁰

As concentrações do Ca^{2+} mostraram diferenças acentuadas entre as regiões de Porto Alegre e de Rio Grande. Na primeira, as concentrações desse cátion aumentaram de forma crescente, isto é, na ordem de duas vezes do sítio rural (1,4 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) para o urbano (2,8 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) e de aproximadamente seis vezes do sítio urbano para o industrial (16,5 $\mu\text{Eq L}^{-1}$). Na região de Rio Grande verificou-se um decréscimo do sítio rural (6,0 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) para o suburbano (2,3 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) e o urbano (3,4 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) e um expressivo acréscimo no sítio industrial (73,3 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) relativamente a todos os outros, demonstrando de forma inequívoca a forte influência da deposição atmosférica de Ca^{2+} nesse sítio. A concentração de Ca^{2+} no sítio industrial de Rio Grande foi muito superior à reportada para a Amazônia (2,4 $\mu\text{Eq L}^{-1}$)¹⁵¹ e para áreas fortemente industrializadas (2,3-10,5 $\mu\text{Eq L}^{-1}$)^{26,57,137} do Brasil e também para áreas consideradas objeto de deposição de Ca^{2+} (21,0-50,7 $\mu\text{Eq L}^{-1}$).^{78,88,91,283,285}

Assim como o K^+ e o Na^+ também o Ca^{2+} é originado das poeiras do solo, tanto as produzidas pelo intemperismo natural, como as induzidas pelas atividades devido ao uso do solo.^{287,288} Por efeito, a presença de Ca^{2+} na PB é devido à poeira e fumaças industriais. Por exemplo, pode haver variações temporais associadas às atividades agrícolas, como as queimadas.^{173,286}

A concentração de NH_4^+ não variou de modo expressivo (17,2-22,3 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) entre os sítios rural, urbano e industrial da região de Porto Alegre. Porém, na de Rio Grande ocorreu um claro acréscimo na concentração de NH_4^+ dos sítios rural e suburbano (respectivamente 10,2 e 12,9 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) para o urbano (22,6 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) e ainda eleva-se bem mais para o sítio industrial (39,2 $\mu\text{Eq L}^{-1}$). A concentração de NH_4^+ no sítio industrial foi semelhante à observada na área do aeroporto de Bagé (35,4 $\mu\text{Eq L}^{-1}$)²⁶, e muito superior à que foi reportada para sítios com elevada concentração urbana e/ou industrial do estado de São Paulo (14,5-18,6 $\mu\text{Eq L}^{-1}$)¹³⁷ e para outras áreas de Candiota, RS (20,4 $\mu\text{Eq L}^{-1}$)²⁶. As concentrações determinadas no presente estudo, sendo muito superiores às determinadas em áreas

consideradas não afetadas por poluição ($2,4-5,3 \mu\text{Eq L}^{-1}$)^{78,137,285} são, ainda assim, inferiores (inclusive as no sítio industrial de RG) às reportadas para sítios afetados por forte poluição ($50,0-104,0 \mu\text{Eq L}^{-1}$).^{16,272,283}

A forma amoniacal (NH_4^+) é de origem primariamente gasosa através de processos de volatilização e denitrificação.²⁸⁹ Participa dos processos de neutralização sendo um dos meios mais comuns de remoção dos compostos ácidos da atmosfera. Assim, o material particulado formado nesse processo tem maior tempo de residência e, portanto, poderá ser transportado a longas distâncias, sugerindo que o efeito dessas emissões na qualidade da PB pode ter uma abrangência regional e até continental.²⁹⁰

5.1.2.4.2 Precipitação interna

Os resultados referentes às concentrações médias ponderadas dos cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e NH_4^+) na precipitação interna (PI) encontram-se na Tabela XXVIII e os dados referentes às variações temporais nas concentrações, nos Anexos 16 e 18 e o resumo dos principais parâmetros estatísticos, nos Anexos 17 e 19.

Assim como na PB, também foram observadas algumas correlações negativas entre o volume da precipitação interna e a concentração de alguns cátions (Anexos 20 e 21). Na região de Rio Grande destacam-se, no sítio rural, as correlações com as concentrações de Na^+ , NH_4^+ ($r=-0,70$, $r=-0,74$, $p<0,01$) e K^+ ($r=-0,59$, $p<0,05$); no sítio suburbano, essas correlações observaram-se com o Na^+ , NH_4^+ ($r=-0,50$, $r=-0,55$, $p<0,05$) e com o K^+ , Ca^{2+} ($r=-0,71$, $r=-0,75$, $p<0,01$); no sítio industrial com o NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ($r=-0,50$, $r=-0,54$, $r=-0,55$, $p<0,05$). Na região de Porto Alegre destacam-se as correlações ($p<0,01$) entre o volume da PI e as concentrações de Na^+ ($r=-0,79$ e $r=0,75$, respectivamente nos sítios rural e urbano) e no sítio industrial ($r=-0,51$, $p<0,05$); no sítio urbano as correlações com as concentrações de NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ($r=-0,64$, $r=-0,68$, $r=-0,66$, $p<0,05$) e Ca^{2+} ($r=-0,75$, $p<0,01$); no sítio industrial a correlação significativa com a concentração de Na^+ ($r=-0,51$, $p<0,05$).

As concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ na solução da precipitação interna aumentaram relativamente às da precipitação bruta (Tabela XXIX). Esses aumentos estão na mesma linha de resultados observados em estudos realizados com várias espécies florestais^{86,88,91,142,150,154,157,158,169,173,272,280,285}, e particularmente em florestamentos de *Eucalyptus sp.*, com acréscimos mínimos na ordem de 1,49, 2,24, 4,30 e 1,09²⁶⁰ respectivamente para o Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ .

Dentre os cátions, destaca-se o expressivo enriquecimento do K^+ tanto na região de Porto Alegre como na de Rio Grande. Esse enriquecimento é atribuído por vários autores^{42,43,79,103,280,285,291-293} à forte mobilidade do K^+ nos tecidos das folhagens das árvores, donde é facilmente lixiviado. Destaca-se que o enriquecimento desse cátion foi menor no sítio industrial de Rio Grande do que nos outros sítios da mesma região, sugerindo que o acréscimo da concentração do K^+ na precipitação interna devido à sua lixiviação da copa da árvore tem uma expressão muito menor. Isso sugere que o elevado acréscimo das concentrações de K^+ na precipitação bruta observada nesse sítio, devido a fontes locais relevantes – pois esse cátion, em geral, é menos abundante na precipitação bruta em regiões sem fontes relevantes^{78,154,173,272,284} e tem suas concentrações associadas, principalmente, pela deposição de poeiras do solo^{2,265} –, reduz o efeito da lixiviação das copas das árvores.

A concentração de Ca^{2+} também aumentou fortemente na PI, apresentando valores mais expressivos na região de Porto Alegre, inclusive superando o fator de enriquecimento do K^+ no sítio rural (Tabela XXIX). O aumento da concentração de Ca^{2+} na PI, devido à lixiviação dos tecidos vegetais pela precipitação bruta, contrariamente ao comportamento do K^+ e Mg^{2+} , é bem mais reduzido^{260,291,294}, indicando que a maior contribuição desse elemento ocorre pela deposição seca na copa das plantas. Esse cátion origina-se fundamentalmente pelas emissões a partir das poeiras do solo, de algumas indústrias e também, de forma menos expressiva, dos oceanos,^{2,5,91,137,265} apresentando concentrações relativamente baixas na precipitação bruta. Logo, o enriquecimento da PI em Ca^{2+} nos sítios considerados provavelmente se deve pela proximidade de fontes tanto continentais, devido a atividades antropogênicas, como de origem marinha.

Tabela XXIX – Fatores de enriquecimento (FE) estimado a partir das razões entre as concentrações médias anuais dos cátions na precipitação interna (PI) e na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre					Rio Grande				
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+
Razões expressas para os volumes reais de PB e PI										
Rural	7,5	2,9	2,1	7,3	1,2	2,8	3,7	2,9	17,3	2,0
Suburbano	-	-	-	-	-	6,6	2,8	1,8	5,0	2,5
Urbano	11,2	6,0	5,7	26,2	0,9	19,4	7,0	5,5	10,3	1,1
Industrial	3,8	4,0	2,8	9,9	1,2	2,4	2,6	1,6	2,9	1,1
Razões expressa para um volume de PI igual ao de PB										
Rural	5,8	2,2	1,6	5,6	0,9	2,4	3,2	2,5	14,7	1,5
Suburbano	-	-	-	-	-	6,0	2,6	1,7	4,6	2,3
Urbano	11,3	6,0	5,7	26,4	0,9	14,9	5,3	4,3	7,9	0,9
Industrial	3,2	3,3	2,4	8,3	1,0	2,2	2,5	1,5	2,7	1,3

Também o Mg^{2+} e o Na^+ mostraram acréscimos em suas concentrações na PI, apresentando uma ordem de enriquecimento similar, cujo valor na maioria dos sítios foi superior a duas vezes. Para ambos os cátions, o enriquecimento máximo ocorreu nos sítios urbanos. Aliás, os cátions Ca^{2+} e K^+ também apresentaram genericamente valores máximos de enriquecimento nos sítios urbanos. Tal fato sugere que nesses sítios a deposição e a subsequente lavagem das copas das árvores terão grande influência na concentração desses cátions na PI.

O acréscimo de NH_4^+ na precipitação interna foi na generalidade menos acentuado do que o observado para os outros cátions, atingindo entre o mínimo de 1,1 e o máximo de 2,5. Esse valor de enriquecimento variou entre 1,0 e 4,6, quando as concentrações da PI são corrigidas para o volume da precipitação bruta. O menor enriquecimento poderá estar relacionado à absorção de NH_4^+ pela folhagem, tal como tem sido reportado para *Eucalyptus*^{260,275,295} e outras espécies florestais.^{65,79,86,91,285,296,297}

A partir dos fatores de enriquecimento, torna-se claro que o efeito conjugado da lavagem da deposição seca e da lixiviação iônica da copa das árvores¹⁰³ foi responsável pelos elevados teores do K^+ na precipitação interna. Para os demais cátions esse efeito não foi assim tão expressivo, isto é, uma vez sendo o aumento dos níveis na PI nos diferentes sítios de menor magnitude, sugere a ocorrência concomitante do enriquecimento desses também na precipitação bruta.

5.1.2.5 Concentração de Ânions (Cl^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-})

5.1.2.5.1 Precipitação bruta

Os valores referentes às concentrações médias ponderadas dos ânions (Cl^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) encontram-se apresentados na Tabela XXX e os dados referentes às variações temporais nas concentrações, nos Anexos 10 e 12 e o resumo dos principais parâmetros estatísticos, nos Anexos 11 e 13.

Na maior parte dos casos, as médias ponderadas pelo volume das concentrações dos ânions na PB foram superiores aos valores das medianas, mostrando o efeito da diluição ocasionado pelas maiores precipitações brutas. Esse tipo de comportamento encontra-se bastante documentado na literatura.^{86,88,154,158}

Do mesmo modo ao mencionado para os cátions, a concentração de algumas espécies aniônicas correlacionou-se também negativamente ao volume da precipitação bruta. Assim,

na região de Porto Alegre, destaca-se a correlação entre o volume da precipitação bruta e a concentração do Cl^- ($r=-0,62$, $p<0,05$) no sítio rural. Na região de Rio Grande, no sítio industrial, observou-se correlação negativa entre o volume da precipitação bruta e a concentração de PO_4^{3-} ($r=-0,74$, $p<0,01$); no sítio rural a correlação verificou-se com a concentração de NO_3^- ($r=-0,63$, $p<0,05$).

A concentração do Cl^- mostrou flutuações nos diferentes sítios de amostragem, apresentando as concentrações mais elevadas relativas aos outros ânions, exceto no sítio industrial de Rio Grande ($81,0 \mu\text{Eq L}^{-1}$), onde foi superado pela concentração do PO_4^{3-} ($97,3 \mu\text{Eq L}^{-1}$). Suas concentrações, tal como observado para o Na^+ , variaram muito pouco entre os três sítios na região de Porto Alegre, enquanto que a região de Rio Grande, onde os valores médios foram sempre superiores aos determinados na de Porto Alegre, mostrou uma maior diferenciação, mais que o dobro do sítio rural ($33,3 \mu\text{Eq L}^{-1}$) para o industrial ($81,0 \mu\text{Eq L}^{-1}$), que deve estar em correspondência com a maior proximidade do sítio industrial com o Oceano Atlântico Sul (Figura 3, Capítulo III, item 3.1).

Tabela XXX - Valores das concentrações ($\mu\text{Eq L}^{-1}$) médias ponderadas dos principais ânions da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre					Rio Grande				
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
	RU					RU				
PB	24,6	30,3	22,3	14,3	6,8	15,3	33,3	24,8	5,5	4,9
PI	26,8	102,2	23,4	14,9	10,0	18,1	143,8	43,0	25,1	9,9
	SU					SU				
PB	-	-	-	-	-	15,6	49,4	17,9	8,0	5,4
PI	-	-	-	-	-	20,8	102,9	25,6	21,3	14,0
	UR					UR				
PB	20,1	25,7	22,1	6,4	8,7	13,9	45,5	18,2	12,0	10,0
PI	12,4	202,9	29,2	21,5	14,9	26,7	306,2	29,7	60,4	30,6
	IN					IN				
PB	16,3	27,9	21,0	6,5	19,6	20,4	81,0	19,0	97,3	23,0
PI	12,9	76,9	42,4	7,2	40,8	42,8	152,8	23,5	229,0	32,9

As concentrações médias de Cl^- ($25,7-81,0 \mu\text{Eq L}^{-1}$) obtidas no presente estudo foram superiores a de regiões distantes das influências antropogênicas ($2,8-4,6 \mu\text{Eq L}^{-1}$).^{151,156} Também foram superiores às reportadas para na Bacia de Piracicaba, SP ($4,9-8,8 \mu\text{Eq L}^{-1}$)¹³⁷, para a região de Figueira, PR ($5,2 \mu\text{Eq L}^{-1}$)¹²⁷ e para a região de Candiota, RS ($14,9 \mu\text{Eq L}^{-1}$)²⁶ em sítios cujas distâncias do oceano são superiores à dos sítios ora considerados. Esse fato, corroborando o referido para o Na^+ , sugere a forte influência dos aerossóis marinhos sobre a composição química da precipitação bruta que, em geral, pode exercer efeitos até uma distância de pelo menos 100 km.^{79,285,298} Não obstante, as concentrações obtidas são inferiores às reportadas para locais igualmente próximos do oceano^{86,260}, em Portugal e Espanha ($77,5-$

106,0 $\mu\text{Eq L}^{-1}$), o que se poderá dever, como se referiu para o Na^+ , à elevada precipitação na região de estudo e à inexistência de barreiras físicas e intersecção de ventos úmidos. Também é plausível explicar a variabilidade regional com a distribuição vertical das concentrações de Cl^- em função de que esse ânion está principalmente associado aos aerossóis com partículas mais grosseiras²⁶⁵ ao ser considerado que a interação aerossóis-precipitação é um importante mecanismo para remoção de partículas da atmosfera e que a eficiência de dispersão encontra-se em função do tamanho das partículas presentes nas gotas de condensação.¹⁵⁶

As concentrações do NO_3^- , cuja magnitude segue as do Cl^- , apresentaram pequena variabilidade (17,9-24,8 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) entre os diferentes sítios das duas regiões consideradas. Os valores médios (22,3-24,8 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) mais elevados foram determinados nos sítios rurais de qualquer das regiões estudadas. Essas concentrações, da ordem de grandeza das observadas em sítios considerados poucos poluídos (21,6-35,5 $\mu\text{Eq L}^{-1}$), são inferiores às observadas em sítios considerados poluídos (28,0-45,0 $\mu\text{Eq L}^{-1}$), porém mais elevadas do que as observadas em locais de concentração industrial no Brasil^{26,57,127,137,169}, e ainda mais do que em áreas consideradas ao abrigo de ações antropogênicas (2,0-10,0 $\mu\text{Eq L}^{-1}$).^{151,285} Tais resultados assemelham-se aos obtidos em alguns estudos realizados em zonas agrícolas, onde os respectivos autores associam o acréscimo dos teores de nitrato às fontes biogênicas, que podem ser oxidadas em presença de ácidos orgânicos que se encontram na atmosfera,^{57,137,299} tornando-se significativa fonte de origem de acidificação da precipitação. Na atmosfera de ambientes rurais e florestais, a principal fonte dos ácidos acético e fórmico são as queimadas frequentes que ocorrem durante o período de seca.²⁶⁶ Esse fato corrobora resultados obtidos nos estudos realizados em algumas zonas rurais, os quais associam, por exemplo, o acréscimo dos teores de nitrato à queima de vegetação para o preparo da terra para a agricultura.^{173,287} Também outros estudos¹³⁷ têm demonstrado que as emissões pela queima de biomassa da cana-de-açúcar anualmente acrescenta uma significativa quantidade de NO_x , o qual se converte rapidamente em NO_3^- , podendo ser responsável pela acidez na precipitação bruta das regiões de Piracicaba e Santa Maria, no estado de São Paulo.

A concentração do PO_4^{3-} apresentou uma enorme variabilidade nos sítios da região de Rio Grande, com os menores valores médios no sítio rural (5,5 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) e elevando-se drasticamente no sítio industrial, onde atingiu a concentração de 97,3 $\mu\text{Eq L}^{-1}$, isto é, cerca de dezenove vezes superior ao observado no primeiro. Na região de Porto Alegre, ao invés, não se verificou variação da mesma índole, sendo a concentração no sítio industrial (6,5 $\mu\text{Eq L}^{-1}$) inclusivamente inferior à determinada no sítio rural (14,3 $\mu\text{Eq L}^{-1}$). As concentrações de PO_4^{3-} determinadas no presente estudo nos sítios rurais e urbanos são superiores às reportadas para

áreas da Amazônia ($0,03 \mu\text{Eq L}^{-1}$) e mesmo para locais considerados não poluídos ou pouco poluídos ($1,02\text{-}5,70 \mu\text{Eq L}^{-1}$) da Espanha^{86,91,282}, e de Portugal.^{78,88,260} A concentração no sítio industrial de Rio Grande não tem qualquer paralelo em estudos da mesma índole, o que deverá estar seguramente em correspondência com a emissão proveniente das indústrias de fertilizantes.

Considera-se que uma das principais fontes poluentes para o acréscimo de PO_4^{3-} se encontra na produção de fertilizantes.¹³⁴ Essa indicação se torna mais evidente se observados os dados já referidos (Tabela II, Capítulo I) sobre os principais poluentes liberados durante a produção de fertilizantes.¹⁸ Assim, para a produção de fertilizantes, ocorre a industrialização da matéria-prima líquida e em pó, bem como a mistura e o ensaque dos produtos obtidos, como: NPK (nitrogênio, fosfato e potássio), superfosfato em pó (simples-SSP e triplo-TSP) e fosfato de amônio (fosfato monoamônio-MAP e diamônio DAP). Indústrias dessa natureza se encontram no distrito industrial de Rio Grande (produção, mistura e ensaque) bem como na região de Porto Alegre (mistura e ensaque do produto).

Outros estudos, já referidos anteriormente, reportam que as águas freáticas da região de Rio Grande estão em grande parte influenciadas pela deposição de poluentes, devido a emissões de indústrias de fertilizantes, tanto na vizinhança das fontes como em áreas afastadas das mesmas.^{32,186} Além desses, também foram reportados elevados intervalos para os teores de fosfato na precipitação bruta ($0,06\text{-}278,10 \mu\text{Eq L}^{-1}$)¹³¹ nesse mesmo sítio industrial de Rio Grande.

A concentração do SO_4^{2-} foi similar nos sítios rurais ($4,9\text{-}6,8 \mu\text{Eq L}^{-1}$) e nos urbanos ($8,7\text{-}10,0 \mu\text{Eq L}^{-1}$) das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande. Em qualquer dos casos observou-se um evidente acréscimo desses sítios para os industriais ($19,6\text{-}23,0 \mu\text{Eq L}^{-1}$). As concentrações nos primeiros foram inferiores e nos segundos ligeiramente superiores às observadas na Bacia de Piracicaba, SP¹³⁷ e na região de Candiota, RS²⁶, em que é grande a influência de emissões de origem antropogênica. As concentrações nos sítios industriais, porém, são muito inferiores às reportadas para regiões fortemente poluídas em Cubatão, SP¹⁶⁹ ($104\text{-}208 \mu\text{Eq L}^{-1}$) e às reportadas para áreas industriais na Europa^{86,91,259,283,300,301} ($48\text{-}92 \mu\text{Eq L}^{-1}$), e também para as observadas em locais considerados pouco poluídos ou não afetados por deposição ácida.^{86,285,301} Esses resultados sugerem a ocorrência do efeito de diluição, similarmente ao comportamento de Na^+ e Cl^- , devido à elevada precipitação na região de estudo e à inexistência de barreiras físicas e intersecção de ventos úmidos. Considera-se que o SO_4^{2-} na precipitação bruta deriva da emissão para a atmosfera do processo de fotooxidação dos gases de enxofre, tanto por via gasosa, como por partículas, devido a origens biogênicas

ou por queima de combustíveis fósseis, como já se destacou anteriormente (Tabela I, Capítulo I). Além do que, o tempo de residência dos óxidos de enxofre na atmosfera é longo (variam de 2 a 6 dias), podendo o efeito das emissões ter abrangência local, regional e até mesmo continental.¹⁷³ Outra possibilidade seria relacionar à ocorrência de processos de neutralização do H_2SO_4 na atmosfera quando NH_3 está presente em quantidade suficiente,⁶⁴ ou ainda diretamente pela oxidação de SO_2 em gotículas de chuva intensificada por amônia.²⁷⁴ Assim, claramente se observa que fica afastado o risco de acidificação dos locais de estudo por ação do sulfato através da precipitação.

As concentrações de fluoreto mostraram pequenas diferenças entre as duas regiões estudadas. Na região de Porto Alegre variaram entre $16,3 \mu\text{Eq L}^{-1}$ (sítio industrial) e $24,6 \mu\text{Eq L}^{-1}$ (sítio rural), enquanto na de Rio Grande tomaram valores entre $13,9 \mu\text{Eq L}^{-1}$ (sítio urbano) e $20,4 \mu\text{Eq L}^{-1}$ (sítio industrial). Esses teores são um pouco menores do que os reportados para as regiões próximas do pólo industrial de Cubatão (SP) ($33,2 \mu\text{Eq L}^{-1}$)¹⁶⁹, (Anexo 22). Porém, tais concentrações são muito mais elevadas do que as observadas na região de Candiota, RS,²⁶ onde além do intenso uso agrícola do solo, recebe grandes contribuições através das emissões oriundas de indústrias de cimento. As elevadas concentrações de F^- nos diferentes sítios pode ser em parte atribuída à emissão das indústrias de fertilizantes^{32,186,302} (Figura 19). No entanto, essa tendência tem que ser tomada com reticência, pelo fato de não ser possível averiguar até que ponto ela expressa claramente a poluição devido à presença de F^- , dado que os resultados aqui considerados nem sempre corresponderam somente à quantificação isolada desse ânion, mas também aos teores de acetato (CH_3COO^-) e formiato (HCOO^-), uma vez que não foi possível quantificá-los separadamente pelo método analítico adotado no presente estudo. Aliás, a elevada concentração desses ânions ($\text{F}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCOO}^-$), observada no sítio rural de Porto Alegre, sugere o efeito dos ácidos orgânicos fracos (ácidos acético e fórmico). De fato, tem sido relatado com frequência na literatura a presença desses ácidos na precipitação bruta em locais considerados afastados da ação antrópica.^{266,303} Por exemplo, nas regiões de Candiota e de Porto Alegre (RS) foram observados valores mais elevados para os ânions acetato e formiato do que para o fluoreto na composição química da precipitação bruta.¹⁸⁵ Também para áreas não poluídas da Venezuela foi reportado que a presença de ácidos orgânicos como o acetato e formiato podem promover a acidificação das precipitações.²⁶⁷



Figura 19 - Aspectos da vegetação atingida pelas emissões oriundas das fábricas de fertilizantes no distrito industrial de Rio Grande (RS), destacando a perda parcial da coloração verde de suas partes aéreas (clorose)³⁰²

5.1.2.5.2 Precipitação interna

As concentrações médias ponderadas pelo volume referente aos ânions (Cl^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}) presentes na precipitação interna encontram-se na Tabela XXX e os dados referentes às variações temporais nas concentrações, nos Anexos 16 e 18 e o resumo dos principais parâmetros estatísticos, nos Anexos 17 e 19.

Na precipitação interna também se observaram algumas correlações negativas entre a concentração de vários ânions e o volume da mesma nos diferentes sítios estudados, embora menos numerosas (Anexos 20 e 21). Na região de Rio Grande destacam-se, no sítio rural, as correlações negativas com as concentrações de PO_4^{3-} , Cl^- e F^- ($r=-0,55$, $r=-0,52$, $r=-0,56$, $p<0,05$); no sítio industrial com a concentração de NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} ($r=-0,53$, $r=-0,53$, $r=-0,59$, $p<0,05$). Na região de Porto Alegre destacam-se as correlações, no sítio urbano, com a concentração de NO_3^- e Cl^- ($r=-0,58$, $r=-0,60$, $p<0,05$); no sítio industrial apenas se observou correlação com a concentração de F^- ($r=-0,58$ $p<0,05$).

A concentração dos ânions na PI, assim como observado para os cátions, aumentou significativamente, como aliás tem sido observado em muitos estudos referentes à interação entre a PB e a cobertura florestal.^{86,88,91,272,276,304}

Os fatores de enriquecimento mais expressivos foram obtidos na generalidade, nas duas regiões de estudo para o Cl^- e na região de Rio Grande para o PO_4^{3-} . Destacam-se os sítios rurais e urbanos onde o fator de enriquecimento de várias espécies iônicas consideradas (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , PO_4^{3-}) atingiu os valores mais elevados (Tabelas XXX e XXXI).

Tabela XXXI – Fatores de enriquecimento (FE) estimado a partir das razões entre as concentrações médias anuais dos ânions na precipitação interna (PI) e na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre					Rio Grande				
	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
	Razões expressas para os volumes reais de PB e PI									
Rural	3,4	1,1	1,0	1,0	1,5	4,3	1,2	1,7	4,6	2,0
Suburbano	-	-	-	-	-	2,1	1,3	1,4	2,6	2,6
Urbano	7,9	0,6	1,3	3,4	1,7	6,7	1,9	1,6	5,0	3,1
Industrial	2,8	0,8	2,0	1,1	2,1	1,9	2,1	1,2	2,4	1,4
	Razões expressas para um volume de PI igual ao de PB									
Rural	2,6	0,8	0,8	0,8	1,1	3,7	1,0	1,5	3,9	1,7
Suburbano	-	-	-	-	-	1,9	1,2	1,3	2,4	2,3
Urbano	8,0	0,6	1,3	3,4	1,7	5,2	1,5	1,2	3,9	2,4
Industrial	2,3	0,7	1,7	0,9	1,7	1,8	2,0	1,2	2,2	1,3

O aumento da concentração de SO₄²⁻ na PI foi muito menos expressivo do que o observado para o Cl⁻ e para o PO₄³⁻, variando entre 1,1 e 2,4 quando as concentrações se consideram referidas a um mesmo volume. Resultados similares para os FE de SO₄²⁻ (2,0) foram reportados para a região do Vale Mogi, Cubatão, SP.¹⁶⁹

O fator de enriquecimento do F⁻ foi menor do que a unidade (0,6 e 0,8) respectivamente nos sítios urbano e industrial da região de Porto Alegre quando se considera apenas a razão entre os valores de concentrações da precipitação bruta e da precipitação interna e notoriamente menor do que a unidade, nos três sítios (0,6-0,8) quando essa razão é referida a um mesmo volume. Tal comportamento sugere que o F⁻ poderá ser absorvido pela superfície foliar das folhas de *Eucalyptus sp.*, como foi comprovado para a *Glycine max* (L.) Merril³⁰⁵ tendo em vista que o flúor é emitido sob formas prontamente hidrolisáveis.³⁰⁶ O fator enriquecimento de F⁻ (2,0) na PI no sítio industrial da região de Rio Grande foi um pouco mais elevado do que o reportado (1,8) para região fortemente impactada do Vale Mogi, em Cubatão (SP).¹⁶⁹

O baixo fator de enriquecimento do NO₃⁻ e ainda o valor menor que a unidade observado no sítio rural de Porto Alegre também sugerem que esse ânion poderá ser absorvido pela folhagem, como tem sido reportado em estudos realizados com *E.globulus*²⁶⁰, e outras espécies florestais.^{67,86,154,260,285,307-310}

5.1.2.6 Origem dos Íons

A composição química da precipitação bruta e da precipitação interna é influenciada pelas partículas presentes na atmosfera (aerossóis), que podem atuar como núcleos de condensação para o vapor de água ou serem removidas da atmosfera durante a queda da chuva. As origens desses aerossóis podem ser oceânicas, terrestres, industriais, biogênicas e

vulcânicas.^{3,4,134} Em ambientes na influência de zonas costeiras, isto é, que distam até 100 km da linha de costa, a principal fonte de ions deve ser o mar, embora que, também possam existir outras contribuições tanto naturais como antropogênicas.^{3,79,298,311}

As concentrações de sódio, por ser o cátion mais abundante na água do mar, frequentemente são usadas para interpretar a distribuição geográfica de alguns ions na precipitação.^{298,312} Assim, o método mais aplicado para avaliar a contribuição dos aerossóis marinhos às concentrações iônicas na precipitação bruta, consiste na comparação dos valores da razão entre a concentração de Na^+ e a dos principais ions presentes na precipitação bruta e na água do mar.^{86,281,283,284} Por esse método, a quantidade de aporte marinho e não marinho para cada íon é calculada a partir da relação iônica do Na^+ e do respectivo íon na água do mar.^{3,151,254} Pelo fato do Na^+ nem sempre discriminar devidamente a origem dos outros cátions, em alguns estudos tem-se recorrido alternativamente ao Cl^- como elemento traçador^{5,75,259}, admitindo que todo o Cl^- presente na precipitação bruta provém do mar e que não ocorre nenhum fracionamento durante sua transferência da atmosfera, sendo os valores para a razão entre Na^+/Cl^- que se encontram no intervalo de 0,5-1,0 os recomendados pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar da União Européia³¹³ para indicar fonte marinha.

Os valores conhecidos das razões entre as concentrações ($\mu\text{mol}_c \text{ L}^{-1}$) de alguns ions dissolvidos na água do mar e as razões obtidas na precipitação bruta nos diferentes sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre podem ser observados na Tabela XXXII. Por tais dados, observa-se claramente que os valores determinados nas duas regiões de estudo para as razões entre o íon Na^+ e o Cl^- foram em geral inferiores às reportadas na literatura para a água do mar,^{3,254} sugerindo um déficit de Cl^- ou um enriquecimento de Na^+ , ou seja, origem igualmente não marinha para esses ions, como aliás foi reportado para regiões do estado do Paraná,¹²⁷ para o sítio urbano da Bacia Hidrográfica de Guaíba⁵⁷ e para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro.¹⁶⁵

A razão média entre a concentração de Cl^- e a de Na^+ foi de 0,75; 0,85; 0,94 e 1,18, respectivamente para os sítios rural, suburbano, urbano e industrial da região de Rio Grande e de 0,67; 0,82 e 1,06, respectivamente para os sítios rural, urbano e industrial da região de Porto Alegre. Esses valores sugerem que nos sítios rurais das duas regiões a deposição de partículas contendo Na^+ foi proporcionalmente mais alta em relação aos demais sítios (Tabela 4.1.28), como aliás também foi reportado para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro.¹⁶⁵ Sublinha-se que o déficit de Cl^- nos vários sítios da região de Rio Grande sugere a possível influência da distância ao oceano, dado ela ser maior no sítio rural do que no industrial. No

entanto na região de Porto Alegre essa não parece ser a razão, porque no sítio industrial, o mais distante do oceano, é onde esse déficit foi menos acentuado.

Tabela XXXII - Razões entre as concentrações médias ponderadas pelo volume ($\mu\text{mol}_e \text{L}^{-1}$) de alguns íons e a do sódio (Ion/Na) na precipitação bruta e na água do mar²⁵⁴

Ion	Água do Mar	Porto Alegre			Rio Grande			
		RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
Cl	1,167	0,67	0,82	1,06	0,75	0,85	0,94	1,18
SO ₄	0,060	0,15	0,28	0,74	0,11	0,09	0,21	0,34
Ca	0,044	0,03	0,09	0,62	0,13	0,04	0,07	1,07
Mg	0,227	0,29	0,34	0,44	0,22	0,17	0,23	0,26
K	0,022	0,10	0,14	0,25	0,09	0,10	0,12	0,42

Os valores obtidos para a razão entre o SO_4^{2-} e o Na^+ indicam um claro enriquecimento de SO_4^{2-} principalmente nos sítios urbanos e industriais das duas regiões de estudo. O Ca^{2+} e o K^+ mostraram elevadíssimos enriquecimentos junto aos sítios industriais, onde a razão média entre o Ca^{2+} e o Na^+ (na ordem de 14 e 24 vezes maiores, respectivamente em Porto Alegre e Rio Grande) e entre o K^+ e o Na^+ tomou valores mais elevados (11 e 19 vezes, respectivamente em Porto Alegre e Rio Grande) do que os considerados na literatura para determinados na água do mar (respectivamente 0,044 e 0,022) (Tabela XXXII). O enriquecimento de Mg^{2+} foi muito tênue no sítio industrial de Rio Grande; nos sítios de Porto Alegre, porém, foi mais acentuado sobretudo no sítio industrial.

Na Figura 20 representam-se as percentagens referentes à contribuição marinha e não marinha para algumas espécies iônicas nos diferentes sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre. Pode ser observado que nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre a influência marinha foi principalmente preponderante para o íon Cl^- e também para o Mg^{2+} , mas muito reduzida para o K^+ .

A contribuição de aerossóis marinhos calculados para o Cl^- foi de 100%, mostrando claramente que a distância do oceano atuou na deposição atmosférica desse cátion. O Mg^{2+} foi o íon que depois do Na^+ mostrou maior influência marinha em todos os sítios de Rio Grande (86-100%). Na região de Porto Alegre o aporte do Mg^{2+} diminui para um intervalo percentual de 51-77%, indicando uma maior contribuição não marinha em todos os sítios desta região do que nos de Rio Grande (10-14%).

O Ca^{2+} mostrou uma inexpressiva influência marinha nos sítios industriais (4-7%). Porém apresentou percentuais correspondentes a emissões marinhas na ordem de 100% no sítio suburbano de Rio Grande e no sítio rural de Porto Alegre, indicando que tais percentagens estejam sobrestimadas devido à existência de outras fontes de Ca^{2+} nesses locais, tal como também sugerem as razões entre o Cl^- e o Na^+ .

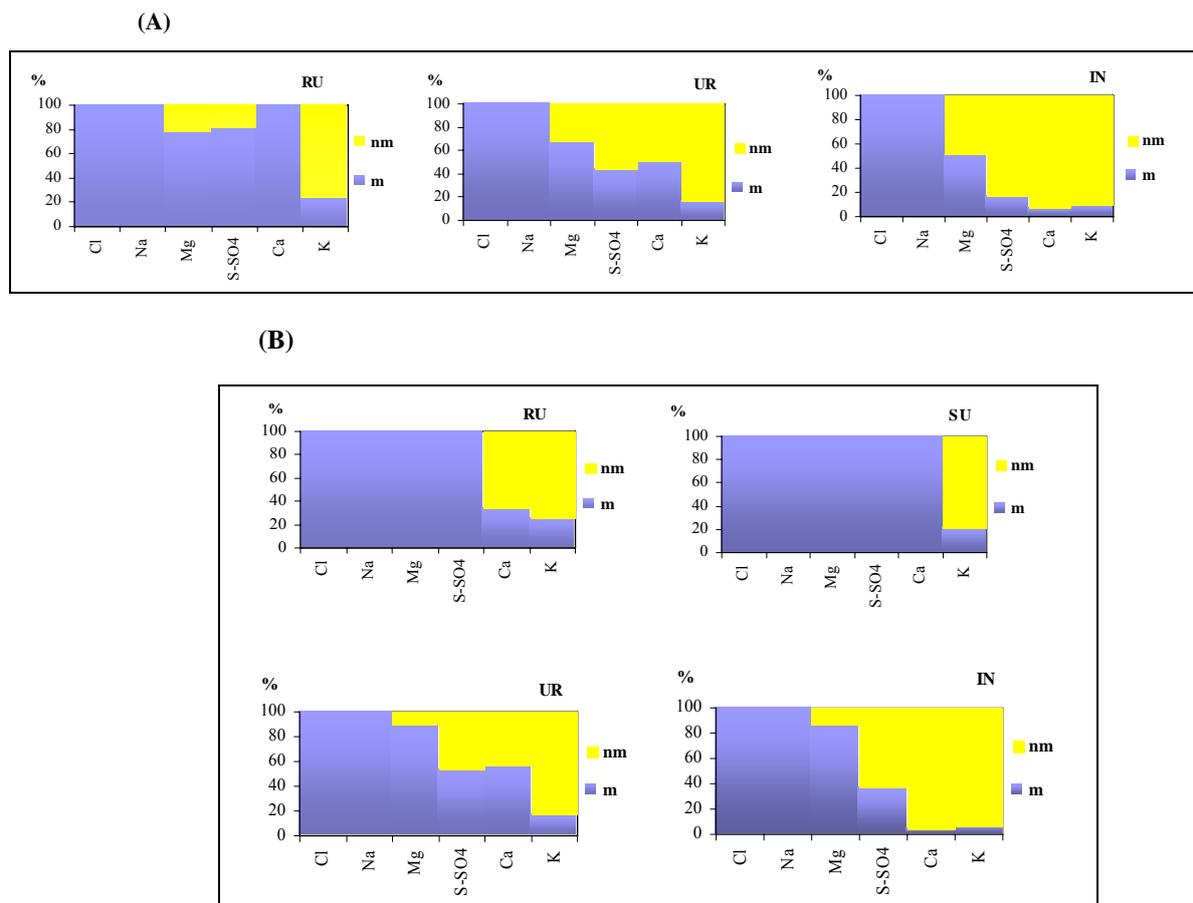


Figura 20 - Valores médios (%) referentes aos aportes de origem marinha e não marinha de alguns íons (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} e S-SO_4^{2-}) na precipitação bruta para o período de estudo das regiões de de Porto Alegre (A) e Rio Grande (B)

O K^+ indicou claramente sua origem não marinha ao apresentar percentuais (75-95%) muito superiores aos de origem marinha (5-25%). Constata-se que nos sítios industriais ocorreram elevados aportes não marinhos de K^+ . Esse comportamento indica que devem existir outras fontes além das marinhas que atuaram fortemente na carga desses íons na precipitação bruta. De fato, tem sido relatado na literatura que os teores de K^+ na precipitação bruta são baixos e em geral apresentam pequenas flutuações, onde as contribuições marinhas ficam na faixa de 10-30%.^{3,314} Esses autores consideram que o enriquecimento de K^+ na precipitação bruta não marinho seja devido a sua forma mais solúvel presente na poeira do solo agriculturável por adição de grandes volumes de fertilizantes contendo K^+ em sua fórmula. Outras possíveis fontes não marinhas para a presença de K^+ na precipitação bruta em áreas continentais, inclui pólen e sementes³¹⁵, aerossóis biogênicos³¹⁶ e queimadas de florestas, principalmente nos países tropicais onde a prática é usual nos meses mais secos para limpar a terra.²⁸⁷ A importância relativa dessas fontes varia fortemente de região para região.³

Os aportes de SO_4^{2-} de origem marinha dominam nos sítios rural e suburbano da região de Rio Grande, mas decrescem nos urbanos e industriais das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre, predominando, portanto, a proporção de origem antropogênica. O aporte de sulfatos, de acordo com o uso do sódio como traçador marinho, foi essencialmente de origem não marinha, a qual variou de 0 a 64% na região de Rio Grande e de 19 a 84% na região de Porto Alegre. Para o SO_4^{2-} , a origem marinha apresentou menores percentuais nos sítios industriais das regiões de Rio Grande (36%) e de Porto Alegre (16%), indicando de modo indubitável a existência de fonte adicional não marinha.

5.1.2.7 Análises Estatísticas

5.1.2.7.1 Análises de Correlação de Pearson e de Cluster

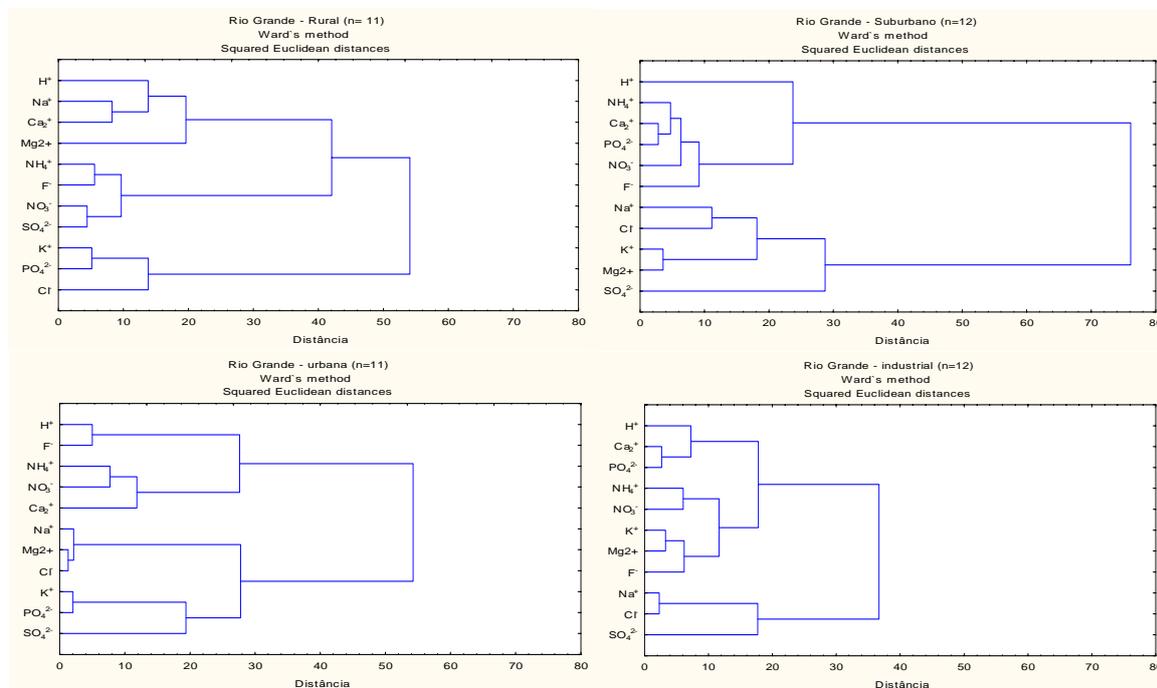
Para identificar as possíveis fontes que determinaram a composição química da precipitação bruta foi aplicada a análise de cluster, que permite o agrupamento dos ions segundo sua origem. Os dendogramas resultantes dessa análise efetuada para os ions da precipitação bruta nos diferentes sítios de Rio Grande e Porto Alegre encontram-se nas Figuras 21 (A) e (B), respectivamente.

Na área rural de Rio Grande identificam-se três grupos principais. O primeiro grupo é formado por K^+ , PO_4^{3-} e Cl^- . Essa ligação é corroborada pela forte correlação encontrada na análise dos coeficientes de Pearson entre os ions do grupo, principalmente entre K^+ e PO_4^{3-} ($r=0,74$, $p < 0,01$). A origem desses ions deve estar possivelmente ligada às atividades de agricultura, pois se encontram com frequência na composição dos fertilizantes. O segundo grupo separa-se em dois, fortemente ligados entre si (distância < 2) que incluem NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ , F^- . A forte correlação observada entre NO_3^- e NH_4^+ , provavelmente originados de atividades agrícolas, sugere que o gás amônia pode estar reagindo com o HNO_3 na forma de aerossol para formar NH_4NO_3 ^{86,259,265} devido à reatividade e deposição desses gases, facilitando a interação química entre ambos. O terceiro grupo envolve uma ligação entre os ions Na^+ e Ca^{2+} e mais distante com Mg^{2+} e H^+ , sugerindo que essa área receba alguma influência marinha.

Assim como em Rio Grande, a área rural de Porto Alegre mostrou a formação de três grupos de ions. O primeiro é formado pelos ions Ca^{2+} , Mg^{2+} e NH_4^+ provavelmente originado pela poeira do solo ou por atividades agrícolas. O segundo grupo se diferencia em dois

subgrupos, fortemente ligados, que se constitui por K^+ , Cl^- e Na^+ , PO_4^{3-} . O terceiro grupo, também com dois conjuntos distintos, inclui H^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , F^- .

(A)



(B)

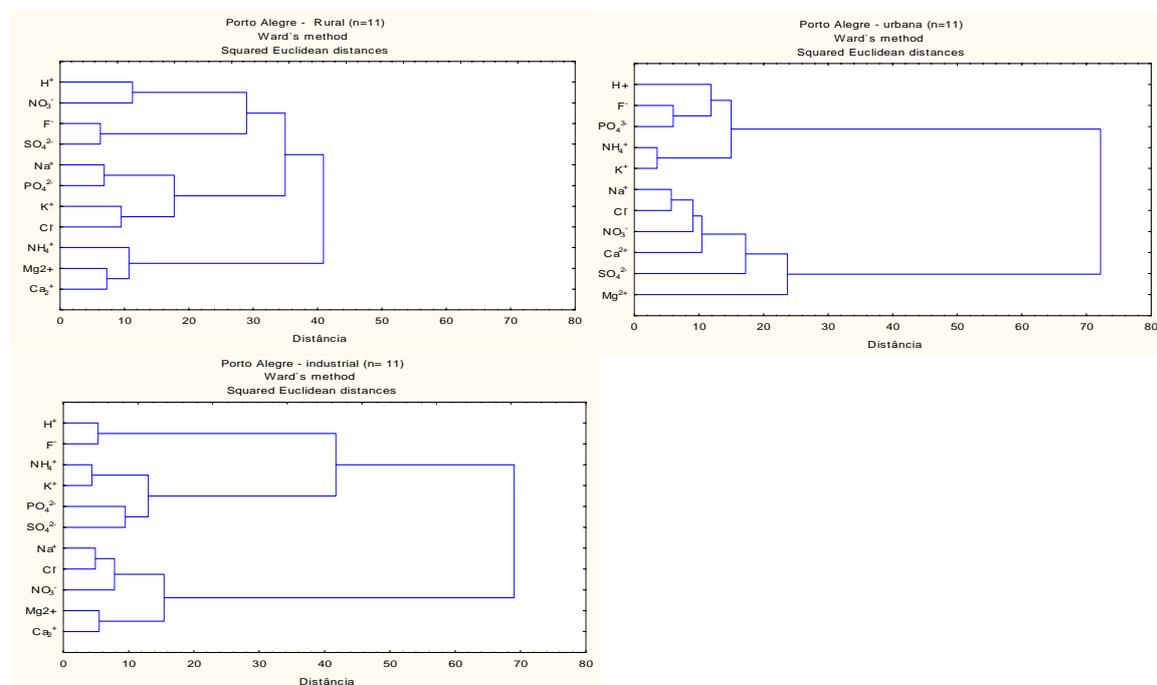


Figura 21- Dendogramas da análise de Cluster realizada pelo método de Ward entre os coeficientes de correlação dos principais íons da precipitação bruta na região de Rio Grande (A) e de Porto Alegre (B) para o período de estudo

Na área suburbana de Rio Grande observou-se dois grupos principais, o primeiro constituído por K^+ , Mg^{2+} e Na^+ , Cl^- e estes dois conjuntos de ions encontram-se ligados pelo SO_4^{2-} . A presença desses ions reflete a influência dos aerossóis marinhos, embora a correlação entre Na^+ e Cl^- tenha sido pouco significativa ($r=0,49$, $p < 0,01$). O segundo grupo apresentou um conjunto heterogêneo de ions. Entre eles se destaca a ligação mais próxima entre Ca^{2+} e PO_4^{3-} , e em menor medida entre NH_4^+ , NO_3^- e F^- e H^+ .

A área urbana de Rio Grande também apresentou somente dois grupos principais. O primeiro encontra-se formado por dois subgrupos. Os ions Cl^- , Mg^{2+} e Na^+ apresentam-se fortemente ligados entre si, evidenciando a influência dos aerossóis marinhos na zona. Esse conjunto reforça as fortes correlações significativas observadas entre o Cl^- e o Na^+ ($r=0,90$, $p < 0,01$) e entre estes dois ions e o Mg ($r > 0,90$, $p < 0,01$). Os K^+ , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} encontram-se agrupados, reforçando as correlações significativas ($r=0,90$, $p < 0,01$), reveladas na análise de regressão. A sua origem comum deve estar relacionada ao processo de produção de fertilizantes, ou com o seu transporte, que tem lugar na zona industrial de Rio Grande.

O segundo grupo também é formado por duas clusters, uma entre NH_4^+ , NO_3^- e Ca^{2+} e outra entre H^+ e F^- . Esse grupo, assim como o anterior, tem como origem comum a deposição provinda de fontes antrópicas relacionadas à indústria de fertilizantes. Tais ligações também foram claramente reveladas pelas fortes e significativas correlações ($r=0,90$, $p < 0,01$ e $r=0,62$, $p < 0,05$) observadas entre NH_4^+ e NO_3^- , H^+ e F^- , respectivamente.

Na região de Porto Alegre se formaram dois grupos principais na área urbana. Os dois grupos mostraram heterogeneidade entre as ligações das variáveis. No primeiro grupo fica bem evidenciada a ligação forte entre Na^+ e Cl^- e entre eles, em ligações mais distanciadas, com o NO_3^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Mg^{2+} . O NO_3^- e o Ca^{2+} encontram-se correlacionados ($r=0,44$, $p < 0,05$), sugerindo a formação de $Ca(NO_3)_2$. O segundo grupo separou-se em dois conjuntos. O K^+ e NH_4^+ , que se encontram fortemente correlacionados ($r=0,82$, $p < 0,01$) e o de PO_4^{3-} , F^- e H^+ . Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ em centros urbanos são, em geral, associados à ressuspensão da poeira do solo, assim como às atividades da construção civil.¹⁵⁰

Na área industrial de Rio Grande aparecem três grupos separados. No primeiro grupo estão os ions de Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} , onde se observa uma ligação mais forte (distância < 2) entre Na^+ e Cl^- , e estes ligados ao SO_4^{2-} , porém de forma mais fraca (distância ≈ 20). A separação do grupo mostra novamente a forte influência dos aerossóis marinhos na região, como também foi evidenciado pelas fortes correlações observadas entre estes ions ($r=0,89$ $p < 0,01$ e $r=0,51$ $p < 0,01$). No segundo grupo encontram-se separados dois conjuntos, sendo um deles formado pela ligação entre os ions de Mg^{2+} , K^+ e F^- e o outro por NH_4^+ e NO_3^- . Observam-se

correlações significativas entre os NO_3^- e os NH_4^+ , Mg^{2+} e K^+ ($r > 0,65$, $p < 0,05$ e $p < 0,01$) e entre F^- , Mg^{2+} e K^+ ($r > 0,71$, $p < 0,01$). Essa associação mostra claramente a presença de processos neutralizantes atuando sobre as partículas emitidas por fontes antrópicas, o qual explicaria o elevado pH (6,1) observado nesse sítio. Com frequência tem sido relatado que a neutralização de nitratos nos aerossóis em áreas costeiras ocorre pela reação de NO_3^- com aerossóis marinhos NaCl, resultando na forma de $\text{NaNO}_{3(s)}$ e $\text{HCl}_{(g)}$.³¹⁷ Num terceiro grupo mais afastado, aparecem fortemente ligados os ions de Ca^{2+} , PO_4^{3-} e H^+ . A origem comum de PO_4^{3-} e H^+ , revelada pela correlação observada entre ambos ($r = 0,78$, $p < 0,01$), deve estar relacionada ao processo de produção de fertilizantes fosfatados. Considera-se que o ácido fosfórico, quando presente na precipitação, pode ser de origem industrial principalmente química e de atividades agriculturáveis.³¹⁸ A matéria-prima para a produção de fertilizantes é obtida a partir da mistura de rocha fosfática – apatítica [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] com H_2SO_4 e todos os produtos contêm fósforo na sua constituição (por exemplo: mistura NPK, superfosfato simples, fosfato bicálcio, entre outros).³¹⁹

Na área industrial de Porto Alegre aparecem dois grupos principais. No primeiro, surgem dois subconjuntos, onde se reuniram a dupla de Ca^{2+} e Mg^{2+} e a de Na^+ e Cl^- , essa última, por sua vez, encontra-se também ligada ao NO_3^- . Similarmente ao que foi constatado na área urbana de Porto Alegre, a correlação observada entre NO_3^- e Ca^{2+} ($r = 0,62$, $p < 0,05$) permite supor a formação de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. O segundo grupo está formado pelas ligações entre SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; K^+ , NH_4^+ e H^+ , F^- . Tal combinação reflete a forte influência de fontes industriais na composição da precipitação dessa zona. De fato, como já se referiu anteriormente, existe uma grande diversidade de indústrias no entorno da área em questão, tais como indústrias cimenteiras, indústrias químicas, fábricas de papelão, metalurgias, siderurgias, indústrias petrolíferas, entre outras. Considera-se que na atmosfera o íon amônio geralmente ocorre como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,⁶⁴ porém nesse sítio aparece mais associada com PO_4^{3-} . Essa associação fica corroborado pela correlação mais estreita entre NH_4^+ e PO_4^{3-} ($r = 0,62$, $p < 0,01$) do que entre NH_4^+ com SO_4^{2-} ($r = 0,42$, $p < 0,05$).

5.1.2.7.2 Análise de Componentes Principais

Com a intenção de realizar uma aproximação quantitativa das tendências identificadas pela aplicação da análise de clusters, aplicou-se a análise de componentes principais. Essa ferramenta estatística tem sido utilizada por vários autores^{86,320,321} em estudos de mesma

índole. A referida técnica multivariante busca combinações lineares que podem ser empregadas para sintetizar os dados praticamente sem perda de informações.³²²⁻³²⁴

Os resultados obtidos para todos os sítios das duas regiões consideradas, na maior parte das vezes, reforçaram as tendências encontradas pela análise de cluster na identificação das distintas fontes comuns aos ions da precipitação. Foi escolhida uma correlação de 0,500 como valor limite para considerar as variáveis em cada fator.^{324,325} Assim, sempre que os solutos apresentarem correlação com valores superiores a este, considera-se que esteja correlacionado com a componente.

Nas Tabelas XXXIII e XXXIV e no Anexo 23 encontram-se os resultados obtidos pela análise das componentes principais em cada sítio correspondente às duas regiões estudadas.

No sítio rural da região Rio Grande se destacam quatro fatores que explicam cerca de 89% da variância total. O fator mais importante (explica 33,7% da variância) está consubstanciado pela presença de NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ . O NO_3^- e o NH_4^+ , os quais foram possivelmente originados por atividades agrícolas, tais como aplicação de fertilizantes e volatilização a partir de resíduos ganaderos, como é reportado para áreas agrícolas do Estado de São Paulo¹³⁷, para a área do Paraná¹²⁷ e para áreas do mesmo tipo no Uruguai.³²⁶ O F^- pode ser devido também à aplicação de fertilizantes fosfatados.³²⁶ O segundo fator explicou cerca de 28% da variância e incluiu os ions K^+ , PO_4^{3-} e Na^+ , que provavelmente estão em correspondência com fontes de origem agrícola, nomeadamente transporte e aplicação de fertilizantes. A combinação entre H^+ e NH_4^+ (fator 3) explica 18% da variância. Finalmente a agregação de Mg^{2+} e Ca^{2+} (fator 4), que explica cerca de 9% da variância, sugere a influência de poeiras de origem continental.^{150,265} Os agrupamentos encontrados nos quatro fatores corroboram as análises de correlação de Pearson e de Cluster, revelando claramente uma importante fonte antrópica devido às atividades agrícolas.

Na região de Porto Alegre, no sítio rural também foram encontrados quatro fatores que explicam cerca de 85% da variância total. Tanto o fator principal (27,4%), que reuniu os ions Na^+ , K^+ , NO_3^- e PO_4^{3-} , como os demais fatores, diferiram-se da região de Rio Grande tanto pela combinação entre os diversos ions nos fatores como pela ordem de importância em suas distribuições. Ainda assim, pode ser sugerido que os ions possuem uma origem predominantemente devida à atividade agrícola.

No sítio suburbano da região de Rio Grande formaram-se três fatores principais, que correspondem a 81% da variação total. O fator principal (42% de variação) inclui os ions PO_4^{3-} , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ e F^- , que indiciam a grande influência das emissões das fábricas de

fertilizantes no local. O componente 2 apresentou o agrupamento de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Cl^- com uma variância de 26% e isoladamente no fator 3 aparecem H^+ e F^- com variação de 12%. Claramente se observa que esse sítio recebe contribuições tanto de fontes naturais (aerossóis marinhos) como de origens antrópicas, provavelmente relacionadas às emissões industriais oriundas das fábricas de fertilizantes que estão instaladas no distrito industrial. De fato, a posição geográfica desse sítio (o qual se encontra a W do distrito industrial e centro urbano), somada a sua proximidade ao distrito industrial e ao oceano, juntamente com o regime diferenciado de ventos na região (NE e SW) favorecem fortemente o acréscimo de aerossóis em sua atmosfera. Por efeito, diferenças sensíveis nos teores das espécies iônicas nas precipitações ocorridas durante eventos de diferentes direções do vento tem sido reportadas.¹³¹

No sítio urbano da região de Rio Grande foram também identificados quatro fatores que explicam 89% da variância total. O principal fator agrupou os ions Mg^{2+} , Cl^- e Na^+ (35% da variância total) e revela sobretudo a influência marinha como fonte para esses ions na precipitação, o que corrobora a proximidade entre o sítio e o oceano. O segundo fator (27% da variância) agrega os ions PO_4^{3-} , K^+ e o NH_4^+ , e que se atribui à influência de indústrias de fertilizantes. O terceiro fator (15% da variância) reúne os ions H^+ , F^- e PO_4^{3-} . Em conjunto com o segundo fator, reflete a grande influência das emissões das fábricas de fertilizantes nas vizinhanças desse sítio. O fator com menor relevância (12% da variância) inclui o Ca^{2+} , NO_3^- e NH_4^+ , o que deve traduzir a influência da neutralização do NO_3^- pelo Ca^{2+} e NH_4^+ .

Na região de Porto Alegre, o sítio urbano também se caracterizou com os ions distribuídos em quatro fatores principais, correspondendo a uma variação total de 84%. O fator principal (36% da variação total) reúne os ions de Na^+ , Cl^- , NO_3^- e Ca^{2+} , o que se relaciona em parte à origem marinha e à possível formação de nitrato de cálcio, tal como é sugerido pelos coeficientes de correlação. A presença significativa de nitrato em centros urbanos está fortemente associada às emissões veiculares. O segundo fator (cerca de 23% da variação) inclui o NH_4^+ e o K^+ , o que poderá corresponder a queima de biomassa na área da bacia de Guaíba.⁵⁷ A forte correlação entre esses dois elementos corrobora origem comum. O terceiro fator (cerca de 15% da variação) que inclui os ions F^- , PO_4^{3-} , e H^+ e o quarto fator (cerca de 11% da variância) com os ions H^+ e Mg^{2+} refletem a influência de fontes antrópicas diversas que atuam na área. Como já se referiu anteriormente, o intenso tráfego veicular, a queima de combustíveis e de biomassa e a construção civil podem ser responsáveis pelas principais contribuições no aporte de tais elementos nessa área.

Na área industrial de Rio Grande foram obtidos três fatores principais e que no seu conjunto explicam cerca de 86% da variância total. O primeiro explicou uma larga proporção dessa variância (57%) e inclui os ions Ca^{2+} , K^+ , F^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} e NO_3^- , que na análise de Pearson mostraram fortes correlações entre si; esse fator deverá ser atribuído principalmente às matérias-primas [rocha fosfática - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] e ao processo industrial de produção de fertilizantes fosfatados, dada a forte correlação observada entre todos esses ions (Anexo 14).

O segundo fator (17% da variância), que inclui o Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} , expressa a forte influência marinha na origem dos ions, condizendo com a proximidade do sítio ao oceano. O terceiro fator, que apenas explica 12% da variância total, inclui os ions H^+ , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} e poderá estar em correspondência com a utilização do ácido sulfúrico no processo industrial de fabrico de adubos fosfatados.⁴

Em Porto Alegre, no sítio industrial também se destacaram três fatores que atingem 79% da variância total. O primeiro fator, incluindo os ions Na^+ , Cl^- , NO_3^- , Mg^{2+} e Ca^{2+} (e explicando 34% da variância total) está, por um lado, em correspondência com a origem marinha do Na^+ e Cl^- e, por outro, com a neutralização do NO_3^- pelo Ca^{2+} e Mg^{2+} . O segundo fator (26% da variância) incluindo os ions NH_4^+ e K^+ , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} mostra a influência das emissões industriais provindas da produção, uso e transporte de cimento,^{26,273} da presença de fábricas de papelão, indústrias químicas, petrolíferas, queima de combustíveis fósseis, que se encontram nas proximidades desse sítio. O terceiro fator (com 19% da variância) inclui o H^+ e o F^- que corroborando com o fator 2, tais agrupamentos poderão ser atribuídos às emissões industriais, principalmente relacionadas à produção de cimento e fertilizantes.¹³⁴

Ainda com a finalidade de esclarecer a origem dos ions e sua atuação como elementos neutralizantes na precipitação bruta pode ser estimado um fator neutralizante (FN) pela razão entre as taxas equivalentes de cada cátion (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e NH_4^+) e dos ânions (SO_4^{2-} e NO_3^-). A Tabela XXXV apresenta os valores estimados para o fator neutralizante na precipitação bruta nos diferentes sítios das duas regiões estudadas.

Pelos dados observa-se que o NH_4^+ é o neutralizante mais forte entre os demais cátions na precipitação bruta para a maioria dos sítios considerados, sugerindo que reações com ácidos fortes (H_2SO_4 e HNO_3) determinem o efeito tamponante pela formação de sais ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$).

Tabela XXXIII - Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos principais íons presentes na precipitação bruta recolhida nos diferentes sítios da região de Rio Grande

Variável	Rural				Suburbano			Urbano				Industrial		
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3
H ⁺	0,336	0,010	0,834	0,091	0,078	-0,226	0,775	-0,331	0,118	0,879	0,028	0,478	0,077	0,706
Na ⁺	0,485	0,681	0,198	0,341	-0,227	0,628	-0,022	0,939	0,085	-0,169	0,075	0,107	0,907	0,376
NH ₄ ⁺	0,740	-0,088	0,512	-0,101	0,807	-0,132	0,354	-0,089	0,774	0,188	0,551	0,847	0,087	0,228
K ⁺	0,008	0,917	-0,142	-0,022	0,456	0,778	-0,005	0,321	0,904	0,099	0,109	0,903	0,348	0,033
Mg ²⁺	-0,260	-0,233	0,011	0,873	0,186	0,954	0,042	0,969	0,154	0,091	-0,077	0,722	0,657	0,036
Ca ²⁺	0,034	0,249	0,497	0,762	0,915	-0,051	0,101	-0,076	-0,048	-0,183	0,929	0,927	0,143	0,223
F ⁻	0,895	0,046	0,245	0,061	0,662	-0,143	0,639	0,096	0,174	0,891	-0,010	0,862	0,116	-0,360
Cl ⁻	0,236	0,397	-0,763	-0,395	-0,313	0,753	-0,459	0,947	0,208	-0,093	-0,121	0,233	0,950	0,044
NO ₃ ⁻	0,915	-0,026	0,045	-0,320	0,916	0,308	-0,024	0,006	0,212	0,445	0,739	0,619	0,415	0,172
PO ₄ ³⁻	-0,419	0,771	-0,112	-0,378	0,954	-0,031	0,118	0,382	0,777	0,297	-0,048	0,748	0,139	0,614
SO ₄ ²⁻	0,851	0,031	-0,493	-0,064	-0,093	-0,166	-0,850	-0,030	0,606	-0,548	-0,254	-0,141	0,249	0,864
Auto valor	3,71	3,05	2,00	1,03	4,64	2,90	1,33	3,79	2,93	1,65	1,37	6,25	1,91	1,36
Variância														
Total (%)	33,74	27,74	18,17	9,41	42,17	26,32	12,13	34,50	26,59	15,04	12,48	56,84	17,36	12,36

Tabela XXXIV - Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos principais íons presentes na precipitação bruta recolhida nos diferentes sítios da região de Porto Alegre

Variável	Rural				Urbano				Industrial		
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
H ⁺	-0,277	-0,137	0,048	0,941	-0,275	0,202	0,553	0,534	-0,346	-0,065	0,854
Na ⁺	0,894	0,055	-0,110	-0,340	0,888	-0,184	-0,247	0,097	0,888	-0,170	0,131
NH ₄ ⁺	0,170	-0,353	0,702	0,224	-0,167	0,871	0,315	0,264	0,068	0,859	0,268
K ⁺	0,713	0,376	0,310	-0,013	-0,050	0,891	0,270	-0,273	-0,074	0,847	-0,228
Mg ²⁺	0,183	0,081	0,881	-0,191	0,244	-0,194	0,070	0,859	0,728	-0,272	-0,341
Ca ²⁺	-0,133	0,071	0,886	0,057	0,750	-0,039	-0,263	-0,085	0,657	-0,440	-0,363
F ⁻	0,042	0,893	0,105	0,399	-0,149	0,190	0,867	-0,180	0,147	0,073	0,966
Cl ⁻	0,395	0,721	-0,274	-0,355	0,862	-0,245	0,265	-0,031	0,871	0,262	0,104
NO ₃ ⁻	0,633	0,117	-0,115	0,702	0,776	0,481	-0,103	-0,004	0,847	0,159	-0,121
PO ₄ ³⁻	0,811	-0,281	0,139	0,084	0,014	0,547	0,768	0,253	-0,083	0,779	0,245
SO ₄ ²⁻	-0,139	0,854	-0,008	-0,208	0,425	-0,296	0,248	-0,646	0,049	0,749	-0,429
Auto valor	3,02	2,58	1,98	1,77	3,94	2,51	1,63	1,16	3,75	2,89	2,09
Variância total (%)	27,41	23,44	18,00	16,07	35,78	22,81	14,85	10,55	34,11	26,26	19,01

Tabela XXXV – Valor estimado do fator neutralizante $[FN=X/(SO_4+NO_3)]$ relativos aos íons presentes na precipitação bruta dos diferentes sítios (RU– rural, SU–suburbano, UR– urbano e IN –industrial) das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande

	RMSP*	Porto Alegre			Rio Grande			
		RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
NH ₄ ⁺	0,56	0,59	0,72	0,52	0,43	0,44	0,70	0,93
Ca ²⁺	0,59	0,05	0,09	0,41	0,20	0,10	0,10	1,75
Mg ²⁺	0,19	0,46	0,34	0,29	0,34	0,43	0,39	0,43
K ⁺	-	0,15	0,14	0,16	0,13	0,26	0,20	0,68

*RMSP- Região Metropolitana de São Paulo; Flues et al. (2004)¹²⁷

Nos sítios industriais o Ca²⁺ também se manifesta como importante neutralizante, participando igualmente com o NH₄⁺ nesse processo de tamponamento na região de Porto Alegre, e inclusive torna-se o neutralizante preponderante na região de Rio Grande. Esses resultados são corroborados por outros estudos, como por exemplo os reportados para a Região Metropolitana de São Paulo¹²⁷, onde os fatores de neutralização foram muito próximos aos determinados neste estudo, bem como, os reportados para a precipitação bruta de áreas próximas a uma Usina Termoeletrica, na Espanha⁸⁶, em que o NH₄⁺ participava em 59% na neutralização do NO₃⁻. Também a dominância de NH₄NO₃ sobre (NH₄)₂SO₄ tem sido reportada, observando-se que o NH₄⁺ encontra-se em geral associado com NO₃⁻, e em teores suficientes para neutralizar a presença de SO₄²⁻.^{265,327} Também para verificar qual dos cátions (Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ e NH₄⁺) mais freqüentemente neutraliza os ânions PO₄³⁻ e F⁻ pode ser considerado a aplicação de um fator de neutralização (FN) usando a razão de cátions sobre esses ânions. A Tabela XXXVI mostra os fatores neutralizantes estimados para os sítios considerados neste estudo. Observa-se comportamento similar para a atuação do NH₄⁺, que se exhibe como principal neutralizante para os ânions PO₄³⁻ e F⁻, concordando com as fortes associações determinadas pelos coeficientes de Pearsons, Análise de Cluster e Componentes Principais. De fato, na área industrial de Rio Grande são liberados na atmosfera cloreto de amônio durante a fabricação de fertilizantes NPK (com sulfato de amônio e cloreto de potássio na formulação), nitrato de amônio, ácido fosfórico e fluoretos (SiF₄ e HF) durante a produção de fertilizantes fosfatados. Do mesmo modo, o Ca²⁺ prepondera o NH₄⁺ nos sítios industriais das regiões de Porto Alegre e Rio Grande (Tabela XXXVI), provavelmente devem ser formados sais de cálcio que neutralizam o H₂PO₄ e HF.

Nas Figuras 22 a e b estão representadas as linhas de regressão linear e os respectivos coeficientes de correlação entre as concentrações iônicas na precipitação bruta das duas espécies ácidas (PO₄³⁻ e NO₃⁻) e dos cátions majoritários (Ca²⁺, K⁺ e NH₄⁺).

Tabela XXXVI – Valor estimado do fator neutralizante [FN=X/(PO₄+F)] relativos aos íons presentes na precipitação bruta dos diferentes sítios (RU- rural, SU -suburbano, UR-urbano e IN –industrial) das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre			Rio Grande			
	RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
NH ₄ ⁺	0,44	0,84	0,93	0,62	0,43	0,87	0,33
Ca ²⁺	0,04	0,11	0,72	0,29	0,10	0,13	0,62
Mg ²⁺	0,34	0,40	0,51	0,48	0,42	0,42	0,15
K ⁺	0,11	0,17	0,29	0,19	0,25	0,22	0,24

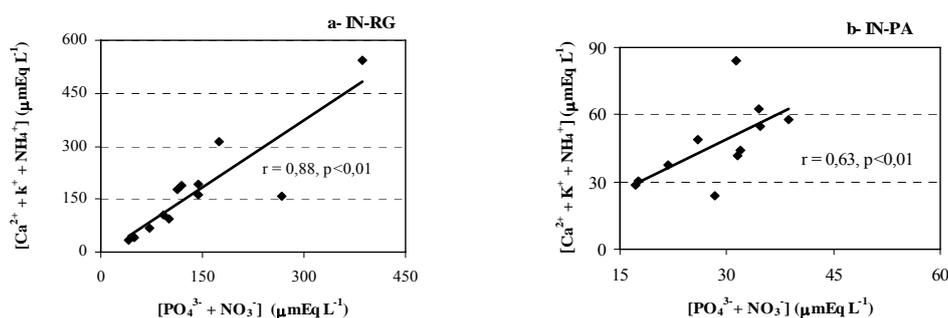


Figura 22 – Diagrama representativo das linhas de regressão linear entre [PO₄³⁻ + NO₃⁻] e principais cátions [Ca²⁺ + K⁺ + NH₄⁺] presentes na precipitação bruta recolhida nos sítios industriais de Rio Grande (a) e de Porto Alegre (b) no ano de 2002

A análise de regressão linear mostra significantes coeficientes de correlação para os sítios da região de Rio Grande ($r=0,63$, $p<0,05$ a $0,88$, $p<0,01$), (Anexos 14). Também se observa que o total relativo à soma das concentrações iônicas dos cátions (Ca²⁺, K⁺ e NH₄⁺) é superior às concentrações correspondentes de (PO₄³⁻ e NO₃⁻) para os sítios rural, suburbano e industrial de Rio Grande, sugerindo que as concentrações de Ca²⁺, K⁺ e NH₄⁺ sejam suficientes para neutralizar toda a concentração dos íons de PO₄³⁻ e NO₃⁻ nesses locais; já no sítio urbano de Rio Grande e nos sítios de Porto Alegre se verifica o oposto, onde o total desses ânions supera a dos cátions considerados (Tabela XXXVII). Tal constatação pode ser ainda corroborada pelos valores médios das taxas molares entre Ca²⁺/PO₄³⁻ (0,79) e pelos valores dos coeficientes de Pearson ($r=0,88$, $p<0,01$) para o sítio industrial de Rio Grande, indicando que possivelmente a neutralização de PO₄³⁻ seja realizada também pelo Ca²⁺ nesses locais (Tabela XXXVII).

Nos sítios urbanos, em razão dos valores das taxas molares entre NH₄⁺/PO₄³⁻ serem maiores que um (1,3 e 3,5) e dos significantes coeficientes de correlação de Pearson entre esses íons ($r=0,75$, $p<0,01$ e $0,60$, $p<0,05$), provavelmente o NH₄⁺ atua como neutralizante do

PO_4^{3-} . No sítio rural de Rio Grande é bem provável que seja o K^+ que atua como agente neutralizador do PO_4^{3-} ; tal fato está apoiado nos índices relativos às taxas molares (0,83) e nos coeficientes de correlação de Pearson ($r=0,74$, $p<0,01$).

Tabela XXXVII - Valor estimado para a correlação entre a soma de principais cátions (Ca^{2+} , K^+ e NH_4^+) e os ânions PO_4^{3-} e NO_3^- e para a razão entre cada cátion e PO_4^{3-} presentes na precipitação bruta dos diferentes sítios (RU-rural, SU-suburbano, UR-urbano e IN-industrial) das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre			Rio Grande			
	RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
$[\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+}] \times [\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-]$	0,39	0,50	0,59	-	0,86	0,73	0,87
$[\text{K}^+ + \text{NH}_4^+] \times [\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-]$	0,33	0,38	0,34	0,77	0,90	0,84	0,81
$[\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+] \times [\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-]$	0,19	0,49	0,69	0,57	0,81	0,75	0,90
$[\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+] \times [\text{PO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-]$	0,30	0,58	0,44	0,75	0,93	0,63	0,90
$\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$	0,18	0,83	3,17	1,33	0,29	0,58	0,79
$\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$	2,65	3,47	3,82	3,55	1,29	2,51	0,38
$\text{K}^+/\text{PO}_4^{3-}$	0,61	0,68	1,17	0,83	0,77	0,52	0,29

5.1.2.8 Fluxos Anuais dos Íons

5.1.2.8.1 Precipitação bruta

As quantidades de nutrientes correspondentes aos fluxos anuais através da precipitação bruta e da precipitação interna estão apresentadas na Tabela XXXIX.

Os nutrientes que se apresentaram com maiores fluxos anuais através da precipitação bruta foram o Na^+ e o Cl^- em qualquer dos sítios das regiões de Rio Grande (respectivamente 84,8-152,3 e 63,3-180,3 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) e de Porto Alegre (respectivamente 44,8-63,4 e 36,7-53,2 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) refletindo, como anteriormente já foi explicitado, a forte influência dos aerossóis marinhos sobre a composição da precipitação bruta na região de estudo, mas sobretudo na região de Rio Grande, como tem sido reportado para áreas próximas ao oceano no Brasil.^{165,274}

Nos sítios rurais de Rio Grande e de Porto Alegre, os íons F^- , também incluindo HCOO^- e CH_3COO^- (respectivamente 28,6 e 33,7 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$), N-NO_3^- (respectivamente 37,5 e 29,5 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) e N-NH_4^+ (24,5 e 24,0 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) foram o segundo grupo de nutrientes com maiores fluxos anuais, seguidos pelos íons Ca^{2+} (respectivamente 11,4 e 2,0 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$), Mg^{2+} (18,9 e 18,6 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) e K^+ (7,3 e 6,1 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$). Nesses sítios, os fluxos de P-PO_4^{3-} (respectivamente 10,4 e 19,9 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) e de S-SO_4^{2-} (9,3 e 9,5 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) exibiram, em geral, os menores valores de fluxos anuais entre os ânions. Essas quantidades resultaram,

ainda assim, superiores às reportadas para zonas do Brasil afastadas de influências antropogênicas, como é o caso da bacia do Amazonas^{151,152} (Tabela XXXVIII).

Tabela XXXVIII - Comparação da deposição anual de íons ($\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) da precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo (RU-rural; SU-suburbana; UR-urbano; IN-industrial) com as observadas em Candiota, RS²⁶; na Bacia de Piracicaba, SP¹³⁷; na Amazônia Central,¹⁵¹ bem como, com áreas costeiras da Europa²⁸³

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻
Candiota, RS	37,4	78,8	68,4	25,9	21,1	44,3	84,2	42,5	70,2	22,3
Bragança, SP	43,8	22,4	2,8	3,0	1,4	4,1	5,8	18,1	20,5	-
Campinas, SP	38,4	19,8	3,5	2,3	1,6	4,7	7,8	23,0	25,3	-
Piracicaba, SP	34,4	7,7	3,0	3,2	2,6	6,0	7,7	17,9	20,9	-
Santa Maria, SP	41,6	16,0	4,9	2,9	2,5	8,3	8,2	14,8	13,3	-
Rio Grande- RU	14,9	24,5	84,8	7,3	19,0	11,4	63,3	37,5	9,4	28,6
Rio Grande-SU	7,4	17,8	101,3	10,5	17,4	4,0	86,1	30,3	9,4	27,0
Rio Grande-UR	7,4	44,3	94,8	11,2	21,6	6,6	89,1	33,6	19,6	27,0
Rio Grande-IN	1,6	87,3	152,3	63,3	40,0	163,2	180,3	41,3	51,2	45,4
Porto Alegre-RU	17,7	24,0	63,4	6,1	18,6	2,0	42,2	29,5	9,4	33,7
Porto Alegre-UR	3,4	31,9	44,8	6,3	15,0	4,0	36,7	30,8	12,4	28,2
Porto Alegre-IN	9,8	40,3	50,3	12,5	22,2	31,4	53,2	38,2	37,4	30,7
Manaus, Amazônia	1,3	4,1	4,2	2,5	0,8	3,6	12,3	19,6	7,1	0,1
Irlanda, 30 km da Costa	17,0	32,0	151,0	6,0	28,0	16,0	172,0	14,0	44,0	-
Holanda, 80 km da Costa	9,0	80,0	54,0	3,0	14,0	14,0	71,0	40,0	71,0	-

No sítio suburbano da região de Rio Grande, os fluxos anuais dos íons considerados na precipitação bruta foram da mesma ordem de grandeza dos determinados para o sítio rural (Tabela XXXIX) sendo que o Na⁺, K⁺, Cl⁻ e P-PO₄³⁻ apresentaram fluxos ligeiramente mais elevados (respectivamente, 101,3; 10,5; 86,1 e 14,0 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$).

Os fluxos anuais estimados, para a maioria dos íons considerados, nos sítios urbanos das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre foram também da ordem de grandeza dos estimados para os respectivos sítios rurais (Tabela XXXIX).

Fluxos mais elevados apenas se verificaram para o N-NH₄⁺ que atingiu 44,3 e 31,9 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$ e para o S-SO₄²⁻ com 19,6 e 12,5 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$ (respectivamente em Rio Grande e Porto Alegre) e P-PO₄³⁻ (23,4 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$) no sítio urbano de Rio Grande.

Nos sítios industriais observou-se diferenças bem mais marcantes nos fluxos anuais de íons na precipitação bruta em relação aos outros sítios, nomeadamente na região de Rio Grande. Assim, no sítio industrial de Rio Grande registrou-se um fortíssimo aumento do fluxo anual de Ca²⁺, o qual passou a ser o terceiro elemento com maior fluxo anual (163,2 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$). Fortíssimos acréscimos foram também registrados para os fluxos anuais de K⁺ e de P-PO₄³⁻ que atingiram respectivamente 63,3 e 216,1 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$. Assim, o íon de PO₄³⁻ mostrou um acréscimo do fluxo na ordem de 20 vezes, o Ca²⁺ aumentou até 14 vezes e o K⁺ 8,5 vezes, se comparados com o fluxo estimado para o respectivo sítio rural. Os fluxos anuais de Ca²⁺ e K⁺ são da ordem de grandeza de fluxos reportados para a Serra do Mar (Cubatão, São Paulo), numa zona influenciada por indústria de fertilizantes.²⁹³

Tabela XXXIX - Fluxo de nutrientes ($\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) devidos à precipitação bruta (PB) e à precipitação interna (PI), diferença entre a PI e a PB e razão PI/PB, nos sítios rurais (RU), suburbano (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre

Sítio		COD	H ⁺	Na ⁺	N-NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	S-SO ₄ ²⁻
Rio Grande													
RU	PB	191,2	14,9	84,8	24,5	7,3	18,9	11,4	28,6	63,3	37,5	10,4	9,3
	PI	738,3	8,7	209,5	36,3	108,1	60,1	26,8	28,9	232,8	59,7	40,5	16,1
	PI-PB	547,2	-6,3	124,7	11,9	100,7	41,2	15,4	0,3	169,4	22,2	30,1	6,8
	PI/PB	3,9	0,6	2,5	1,5	14,7	3,2	2,4	1,0	3,7	1,6	3,9	1,7
SU	PB	133,5	7,4	101,3	17,8	10,5	17,5	3,9	27,0	86,1	30,3	14,0	9,5
	PI	634,6	11,0	169,1	40,3	48,2	45,0	23,7	32,5	163,0	39,7	33,6	22,2
	PI-PB	501,0	3,6	67,8	22,4	37,7	27,6	19,7	5,6	76,9	9,3	19,6	12,7
	PI/PB	4,8	1,5	1,7	2,3	4,6	2,6	6,0	1,2	1,9	1,3	2,4	2,3
UR	PB	228,4	7,4	94,8	44,3	11,2	21,6	6,7	27,0	89,1	33,6	23,4	19,6
	PI	663,2	3,9	403,3	41,7	88,3	115,2	99,6	39,7	460,6	41,4	90,7	46,1
	PI-PB	434,7	-3,5	308,5	-2,7	77,2	93,7	92,9	12,7	371,5	7,8	67,3	26,5
	PI/PB	2,9	0,5	4,3	0,9	7,9	5,3	14,9	1,5	5,2	1,2	3,9	2,4
IN	PB	170,7	1,6	152,3	87,3	63,3	40,1	163,2	45,4	180,3	41,3	216,1	51,3
	PI	604,9	3,1	223,9	111,3	168,5	98,8	362,2	88,8	316,9	47,5	474,2	68,2
	PI-PB	434,2	1,5	71,5	24,0	105,3	58,7	199,0	43,4	136,6	6,2	258,1	16,9
	PI/PB	3,5	1,9	1,5	1,3	2,7	2,5	2,2	2,0	1,8	1,1	2,2	1,3
Porto Alegre													
RU	PB	228,6	17,7	63,4	24,0	6,1	18,6	2,0	33,7	42,2	29,5	19,9	9,5
	PI	1195,2	29,1	103,6	21,3	34,3	40,8	11,5	28,2	109,4	24,9	15,9	10,7
	PI-PB	966,5	11,3	40,2	-2,8	28,2	22,2	9,5	-5,5	67,2	-4,6	-4,0	1,2
	PI/PB	5,2	1,6	1,6	0,9	5,6	2,2	5,8	0,8	2,6	0,8	0,8	1,1
UR	PB	218,3	3,4	44,8	31,9	6,3	15,0	4,0	28,2	36,7	30,8	9,1	12,5
	PI	1525,1	2,5	255,1	28,7	167,5	90,7	44,9	17,8	291,5	42,0	30,9	21,4
	PI-PB	1306,8	-0,9	210,3	-3,1	161,2	75,6	40,9	-10,4	254,9	11,2	21,8	9,0
	PI/PB	7,0	0,7	5,7	0,9	26,4	6,0	11,3	0,6	8,0	1,4	3,4	1,7
IN	PB	364,6	9,8	50,3	40,3	12,5	22,2	31,4	30,7	53,2	38,2	12,3	37,4
	PI	891,3	2,0	119,1	39,1	103,0	74,4	100,3	20,5	122,3	67,5	11,5	64,9
	PI-PB	526,7	-7,8	68,8	-1,2	90,6	52,2	68,9	-10,2	69,1	29,3	-0,9	27,5
	PI/PB	2,4	0,2	2,4	1,0	8,3	3,3	3,2	0,7	2,3	1,8	0,9	1,7

O fluxo anual de N-NH₄⁺ ($87,3 \text{ mmol}_c \text{m}^{-2}$) subiu cerca de duas vezes e de 3,5 vezes no sítio industrial face, respectivamente, ao sítio rural e ao sítio urbano, sendo esse acréscimo semelhante ao reportado para a região de Cubatão ($13,3 \text{ mmol}_c \text{m}^{-2}$)²⁹³, influenciada pela presença de 21 indústrias, dentre as quais sete são de fertilizantes, que representam alto potencial de poluentes.³²⁸ O fluxo anual de N-NO₃⁻ ($41,3 \text{ mmol}_c \text{m}^{-2}$) foi ligeiramente mais acentuado que os observados para os sítios rural e urbano (Tabela 5.1.37). Os fluxos de F⁻ ($45,4 \text{ mmol}_c \text{m}^{-2}$) e de S-SO₄²⁻ ($51,3 \text{ mmol}_c \text{m}^{-2}$) foram respectivamente 1,6 e 5,5 vezes superiores aos estimados para o sítio rural, sendo semelhantes os acréscimos para os sítios urbanos.

O fluxo anual de nutrientes através da precipitação bruta no sítio industrial da região de Porto Alegre mostrou algumas diferenças se compararmos com sítio semelhante da região de Rio Grande. Por exemplo, tanto os valores do fluxo de Cl⁻ ($53,2 \text{ mmol}_c \text{m}^{-2}$) como o de Na⁺ ($50,3 \text{ mmol}_c \text{m}^{-2}$) foram um pouco menores, o que se pode explicar pela maior distância desse sítio ao oceano.

As maiores diferenças se relacionaram com o fluxo anual de Ca^{2+} ($31,4 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$), o qual foi cerca de 5,2 vezes menor em relação ao sítio industrial da região de Rio Grande, mas bastante superior ao da respectiva área rural (16 vezes); com o fluxo de PO_4^{3-} ($12,3 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) que foi muito menor (18 vezes) do que o estimado para o sítio industrial de Rio Grande e inclusive inferior ao determinado para o respectivo sítio rural; e com o fluxo de K^+ ($12,5 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) que, sendo o dobro do determinado no sítio rural e cerca de cinco vezes menor do que o determinado para o sítio industrial de Rio Grande. Essas diferenças são atribuídas à forte influência das indústrias de fertilizantes presentes no distrito industrial de Rio Grande comparativamente à região de Porto Alegre.

O fluxo anual de N-NH_4^+ ($40,3 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) no sítio industrial da região de Porto Alegre foi menos da metade do estimado para semelhante sítio da região de Rio Grande, mas cerca de 1,7 vezes superior ao determinado no respectivo sítio rural. O fluxo anual de N-NO_3^- ($38,2 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) foi ligeiramente superior ao do respectivo sítio rural e da ordem de grandeza do determinado no sítio industrial da região de Rio Grande. O fluxo de S-SO_4^{2-} ($37,4 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) foi cerca de 3,9 vezes superior ao da respectiva área rural, mas cerca de 73% do estimado para o sítio industrial da região de Rio Grande. O fluxo de F^- , também incluindo HCOO^- e CH_3COO^- ($30,7 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) no sítio industrial de Porto Alegre foi ligeiramente inferior ao determinado para o respectivo sítio rural ($33,68 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) e para o sítio industrial ($45,37 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) da região de Rio Grande.

5.1.2.8.2 Precipitação interna

Em termos absolutos ($\text{mmol}_c \text{ m}^{-2}$), o fluxo anual dos cátions e ânions através da precipitação interna apresentou seqüências diferenciadas em suas ordens para os diferentes sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre. Também essas seqüências se diferenciaram das observadas para a precipitação bruta (Tabela XL).

Na região de Rio Grande os fluxos de Na^+ foram muito mais elevados ($169,1-403,3 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$) do que na precipitação bruta ($84,8-152,3 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$), superando os fluxos de todos os outros cátions, em quase todos os sítios considerados, refletindo claramente a forte influência marinha com a proximidade da costa oceânica. A mesma influência também se observa em Porto Alegre, onde os maiores fluxos anuais de Na^+ lideram em todos os sítios considerados. Diferentemente, no sítio industrial da região de Rio Grande o Ca^{2+} apresentou fluxo mais acentuado entre todas as espécies iônicas ($362,2 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2}$), assinalando nessa

zona uma possível fonte antrópica para esse cátion, provavelmente relacionada, como anteriormente referido, com a produção de fertilizantes (Tabela XXXIX).

Também na região de Rio Grande se observou elevados aportes para o total de cátions básicos ($\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$) atingindo valores de 286,0 a 853,4 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$. De outro lado, na região de Porto Alegre a contribuição destes elementos foi bem menor, onde o valor máximo totalizou em 558,2 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2}$ (sítio urbano). Essa diferença expressiva no aporte dos cátions básicos entre as duas regiões demonstra que a proximidade do oceano torna-se um importante fator determinante no *input* do fluxo desses elementos na PI. Porém, os elevados impactos de cátions básicos, principalmente a enorme carga de Ca^{2+} , no sítio industrial de Rio Grande, revelam que provavelmente existe no local outras fontes não naturais que contribuem juntamente com a deposição do *spray* marinho para o *input* total na deposição.

De outro lado, o maior *input* de H^+ na PI corresponde a 12% do total de cátions no sítio rural de Porto Alegre; nos demais sítios das duas regiões mostra um discreto acréscimo (0,3-1,9%) relativo à carga total de cátions. O NH_4^+ mostra maior *input* nas áreas industriais (11,5-8,9%) de Rio Grande e Porto Alegre em relação à carga total de cátions. Tais percentuais correspondem duas a três ordens menores do que os de Na^+ (23-27%); já nas áreas urbanas apresenta cargas bem menores (5,5-4,9%) em relação à carga total de cátions. Para os demais cátions a ordem nos sítios considerados foi bastante variável, não revelando qualquer similitude na distribuição. Na maioria das vezes, na precipitação interna, ocorreu troca de posição na distribuição sequencial entre o K^+ e NH_4^+ , quando comparada à da PB, principalmente nos sítios rural e suburbano, bem como no industrial, ocupando no último, a terceira e quarta posições, respectivamente (Tabela XL)

Com relação à ordem da seqüência de distribuição dos aportes para os ânions, verifica-se que o Cl^- lidera nas duas regiões em praticamente todos os sítios considerados, corroborando com o Na^+ sobre a forte influência dos aerossóis marinhos na deposição da precipitação interna. Já no sítio industrial de Rio Grande, o P-PO_4^{3-} ultrapassou os teores de Cl^- e ocupa a primeira posição, assim como foi observado na PB, sugerindo mais uma vez a presença de fontes relacionadas à produção de fertilizantes fosfatados e nitrogenados (superfosfatados e NPK) nesses locais. O aporte de N-NO_3^- é o segundo maior nos sítios rural, suburbano e urbano de Rio Grande e nos sítios urbano e industrial de Porto Alegre. Na região de Porto Alegre o P-PO_4^{3-} e S-SO_4^{2-} apresentaram os menores aportes na maioria dos sítios. O fluxo de F^- (também incluindo HCOO^- e CH_3COO^-) foi acentuado no sítio rural de Porto Alegre, indicando, como já se considerou, a provável influência dos ânions formiato e acetato para o baixo valor de pH da precipitação bruta e precipitação interna nesse local. Também o

F⁻ mostrou expressivo fluxo anual no sítio industrial de Rio Grande, substituindo a terceira posição, ocupada pelo S-SO₄²⁻, mostrando a grande influência das emissões industriais (fábricas de fertilizantes) no local.

Tabela XL - Ordem sequencial decrescente dos fluxos de nutrientes na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre

Sítios		Cátions	Ânions
Rio Grande			
RU	PB	Na > N-NH ₄ > Mg > Ca > K	Cl > N-NO ₃ > F > P-PO ₄ > S-SO ₄
	PI	Na > K > Mg > N-NH ₄ > Ca	Cl > N-NO ₃ > P-PO ₃ > F > S-SO ₄
SU	PB	Na > N-NH ₄ > Mg > K > Ca	Cl > N-NO ₃ > F > P-PO ₄ > S-SO ₄
	PI	Na > K > Mg > N-NH ₄ > Ca	Cl > N-NO ₃ > P-PO ₄ > F > S-SO ₄
UR	PB	Na > N-NH ₄ > Mg > K > Ca	Cl > N-NO ₃ > F > P-PO ₄ > S-SO ₄
	PI	Na > Mg > Ca > K > N-NH ₄	Cl > P-PO ₄ > S-SO ₄ > N-NO ₃ > F
IN	PB	Ca > Na > N-NH ₄ > K > Mg	P-PO ₄ > Cl > S-SO ₄ > F > N-NO ₃
	PI	Ca > Na > K > N-NH ₄ > Mg	P-PO ₄ > Cl > F > S-SO ₄ > N-NO ₃
Porto Alegre			
RU	PB	Na > N-NH ₄ > Mg > K > Ca	Cl > F > N-NO ₃ > P-PO ₄ > S-SO ₄
	PI	Na > Mg > K > N-NH ₄ > Ca	Cl > F > N-NO ₃ > P-PO ₄ > S-SO ₄
UR	PB	Na > N-NH ₄ > Mg > K > Ca	Cl > N-NO ₃ > F > S-SO ₄ > P-PO ₄
	PI	Na > K > Mg > Ca > N-NH ₄	Cl > N-NO ₃ > P-PO ₄ > S-SO ₄ > F
IN	PB	Na > N-NH ₄ > Ca > Mg > K	Cl > N-NO ₃ > S-SO ₄ > F > P-PO ₄
	PI	Na > K > Ca > Mg > N-NH ₄	Cl > N-NO ₃ > S-SO ₄ > F > P-PO ₄

Com exceção dos fluxos anuais determinados nos sítios industriais, os valores dos fluxos obtidos para a precipitação interna foram de mesma ordem ou inferiores aos reportados em outros estudos com espécies florestais diferentes (Tabela XLI). Assim, por exemplo, os valores para S-SO₄²⁻ obtidos no presente estudo se aproximam, por um lado, do fluxo (43,4 mmol_c m⁻²) medido na precipitação interna sob *P. radiata*, nas proximidades de Santiago³²⁹ e dos observados (66,2 mmol_c m⁻²) em Posadero³³⁰ e em Anzorregi (75,0 mmol_c m⁻²)³⁰¹; por outro lado, são muito inferiores aos estimados em duas zonas rurais do País Vasco, próximas a fontes de contaminação com valores muito superiores na ordem de 215-237 mmol_c m⁻².^{259,301} Nesse mesmo sentido, também os fluxos anuais de S-SO₄²⁻ foram inferiores aos reportados para áreas da Floresta Atlântica sob enorme influência industrial, no Vale de Moji e Paranapiacaba, região de Cubatão, SP, com aportes de 122-255 mmol_c m⁻²,¹⁶⁹ e para áreas não afetadas da Amazônia Colombiana 205-248 mmol_c m⁻²²⁸⁰ (Tabela XLI).

A análise da relação entre os fluxos de nutrientes através da precipitação bruta e da precipitação interna permite conhecer a amplitude do enriquecimento na precipitação interna, por representar o grau em que variam as concentrações ao passar pela copa vegetal⁷⁹ (Tabela XXXIX). Para a maior parte dos ions, os valores dessa relação foram superiores à unidade, indicando claramente o acréscimo do fluxo de elementos através da precipitação interna, se comparado ao da precipitação bruta (Figura 23). Os valores se diferenciaram segundo as

regiões e os sítios considerados, observando-se os maiores incrementos quando se consideram os cátions Na^+ , K^+ e Ca^{2+} . Valores inferiores à unidade foram estimados para o H^+ , o nitrogênio na forma de N-NH_4^+ e de N-NO_3^- , o P-PO_4^{3-} e o F^- , manifestando a existência do processo de absorção por parte das coberturas vegetais (Tabela XXXIX). Decréscimos substanciais nos fluxos anuais de NH_4^+ na precipitação interna em alguns dos sítios sugerem que esse íon deve ter sido absorvido pelas folhas ou transformado em NO_3^- , onde NH_4^+ é retido pela cobertura vegetal e nitrificado nas superfícies foliares. Evidentemente no caso de NH_4^+ ser transformado em NO_3^- , haverá um correspondente acréscimo no fluxo de N-NO_3^- .^{280,332,333} A retenção de NO_3^- em relação à PB foi também verificada para a copa das árvores da Mata Atlântica, sendo a maior retenção na área menos afetada pela poluição atmosférica de Cubatão, SP¹⁴², ao passo que, na área mais afetada, a retenção foi três vezes menor, e para o maciço de Itatiaia, área preservada da Mata Atlântica, no Rio de Janeiro ($7,2 \text{ mmol}_e \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$).¹⁵⁴

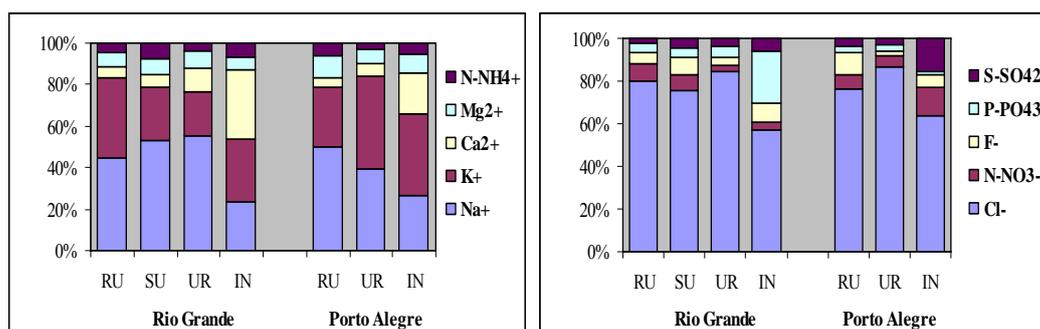


Figura 23 – Distribuição percentual da contribuição de cátions e ânions na precipitação interna ($\text{mmol}_e \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) nos diferentes sítios (RU-rural; UR-urbano; IN- industrial) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre

O íon com maior aporte da precipitação interna foi o Cl^- no sítio urbano da região de Rio Grande, seguido do K^+ no sítio urbano de Porto Alegre, que apresentaram incrementos, respectivamente de 32 e 26 vezes, relativamente à precipitação bruta. A grande variabilidade para os índices também é similar aos valores reportados para bosques de diversas partes do globo³³⁴, onde obteve incrementos médios de K^+ na ordem de onze vezes superiores ao da precipitação. Como pode ser observado, os fluxos relativos aos cátions básicos foram bem elevados, provavelmente por causa do impacto da deposição de sais marinhos, que determinou os fluxos de Na^+ e Cl^- . No entanto, como já se referiu anteriormente, outras fontes além das brisas marinhas, predominantemente continental/antropogênica, possivelmente foram responsáveis pelo expressivo acréscimo no fluxo de Cl^- nas zonas urbanas e industriais.

O mesmo comportamento se repete para os altos fluxos de K^+ e Ca^{2+} , em alguns dos sítios considerados, já mencionados acima. Esses resultados sugerem que a cobertura vegetal pode contribuir com muito mais no *input* de nutrientes, cujo fato tem sido comprovado freqüentemente por diversos autores.^{150,335,336}

Os resultados referentes aos elevados fluxos de alguns cátions (Ca^{2+} , K^+ e $P-PO_4^{3-}$) provêm de mudanças funcionais na cobertura vegetal (mais especificamente junto às folhas) causadas pela poluição do ar nos diferentes sítios considerados. A ciclagem de nutrientes foi perturbada em todos os sítios de ambas regiões, mas sempre em maior extensão nos sítios mais afetados, possivelmente pelas grandes contribuições de cargas antrópicas recebidas nesses locais. Resultados similares têm sido documentados em estudos efetuados em diferentes ecossistemas florestais que recebem grandes influências da poluição do ar, como na Reserva Biológica de Paranapiacaba, Floresta Atlântica, no sudeste do Brasil, na região de Cubatão, SP¹⁴² e também em regiões próximas de Cubatão, no Vale Mogi e Paranapiacaba, SP.¹⁶⁹

Tabela XLI – Valores referentes à deposição anual de íons ($\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) através da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) determinados neste estudo e em outros estudos realizados no Brasil e em outros países

Locais		NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	F^-
<i>Eucalyptus sp.</i> , Planície	PB	3-12	19-35	3-25	2-5	0,8-33	22-64	4-6	1-8	1-22	5-9
Litorânea, Rio Grande, RS ^a	PI	5-16	39-93	19-66	5-14	5-72	58-163	5-8	3-11	3-49	5-17
<i>Eucalyptus sp.</i> , Porto Alegre, RS ^a	PB	3-6	10-15	2-5	2-3	0,4-6	13-19	4-5	1-6	0,9-2	5-6
	PI	3-5	24-59	13-65	5-11	2-20	39-103	3-9	2-10	1-3	3-5
Mata Restinga baixa e alta, Paraná ¹⁵⁸	PB	-	-	3	8	5	-	-	-	-	-
	PI	-	-	45-50	14-15	12-11	-	-	-	0,1	-
Mata Atlântica, Paranapiacaba, Cubatão ¹⁴²	PB	17-17	-	6-8	3-4	19-13	-	-	-	1-1	-
	PI	17-17	-	18-35	6-7	41-35	-	-	-	2-3	-
Floresta Atlântica, Moji e Paranapiacaba, Cubatão ¹⁶⁹	PB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PI	7-70	-	-	-	-	-	-	122-255	-	4-28
<i>Pinus sp.</i> , Agudos, SP ¹⁷⁴	PB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PI	-	-	2	0,9	6	-	-	-	0,9	-
Mata Atlântica, Maciço Itatiaia, RJ ¹⁵⁴	PB	19	6	<0,4	4	11	<2,0	26	-	0,7	-
	PI	45	7	321	30	15	41,3	16	-	5	-
Mata Atlântica de Encosta, SP ¹⁵⁷	PB	0,2	65	9	10	10	78	2	-	0,2	-
	PI	8	106	68	19	23	135	2	46	0,7	-
Mata de Restinga, SP ¹⁵⁷	PB	0,4	44	4	6	7	56	2	-	-	-
	PI	2	50	20	8	11	68	0,8	16	0,1	-
Amazônia Central ¹⁵⁰	PB	0,02	0,01	0,01	0,002	0,05	0,02	-	0,3	-	-
	PI-PB	0,08-(-0,12)	0,4-0,9	0,7-2	0,2-0,5	0,3-0,5	0,2-0,6	-	0,4-0,7	-	-
<i>Picea abies</i> L.Karst., Itália, região industrializada e urbanizada ²⁷²	PB	17	6	1	2	8	6	15	22	-	-
	PI	12	5	24	3	16	27	28	24	-	-
<i>Pinus radiata</i> , Posadero, Costa, nordeste da Espanha ³³⁰	PB	13	73,6	7	11	45	90	5	59	-	-
	PI	5	60,5	11	8	26	67	6	64	-	-
<i>Pinus radiata</i> , área industrial do País Vasco, Espanha ³⁰¹	PB	-	49,7	18	6	49	88	32	49	-	-
	PI	-	64,4	57	10	46	87	76	72	-	-
<i>Pinus radiata</i> , Ansoerregi, zona rural, País Vasco, Espanha ³⁰¹	PB	-	24,6	15	4	44	34	25	74	-	-
	PI	-	33,7	34	7	114	48	48	229	-	-
<i>Quercus ilex</i> L., Espanha, nordeste, para áreas afetadas e não afetadas p/poluição ⁴⁶	PB	5-5	5,8-5,3	2-2	1-1	10-7	11-11	5-5	8-8	0,2-	-
	PI	4-6	5,8-6,5	16-25	3-3	13-14	15-18	3-5	8-11	0,1	-
										0,6-0,3	
Silent Valley Forest, ao sul da Índia ³³¹	PB	4	108	13	18	92	160	136	103	-	-
	PI	6	198	213	47	195	308	227	116	-	-

^aNeste estudo

5.1.2.9 Aplicação do Modelo de Copa

5.1.2.9.1 Deposição Seca

O fluxo de nutrientes determinado na precipitação interna relativamente ao da precipitação bruta deve-se ao efeito da lavagem das copas (arrastamento de deposição) e da circulação interna (lixiviação ou absorção) de nutrientes dos tecidos das árvores.^{79,280,336} Os valores desses fluxos estão expressos na Tabela XLII. Em qualquer das regiões de estudo, a deposição seca foi frequentemente maior nos sítios industriais e urbanos do que nos rurais, conforme se constata pelos valores apresentados na Tabela XLII.

Tabela XLII - Estimativa de fluxos ($\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) de deposição seca e circulação interna (absorção [-] e lixiviado da copa [+]) nos sítios rurais (RU), suburbano (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre

	Deposição seca						Circulação interna						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	P-PO ₄ ³⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	S-SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	P-PO ₄ ³⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺
Rio Grande													
RU	20,9	37,9	11,9	6,2	14,9	7,4	3,4	-5,5	+3,3	+88,8	+3,8	+7,3	+4,5
SU	3,8	11,1	6,2	4,0	47,3	38,0	6,4	+15,9	+16,5	+31,5	+2,5	-37,9	-14,6
UR	20,3	69,6	33,3	23,9	40,0	54,7	13,2	+72,6	+24,1	+43,8	-1,4	-32,2	-57,4
IN	63,9	17,3	21,3	32,5	26,8	63,1	8,5	+135,1	+41,4	+83,9	+53,5	-20,6	-39,2
Porto Alegre													
RU	0,9	10,4	3,8	3,9	5,1	3,7	0,6	+8,6	+11,8	+24,4	-5,2	-9,8	-6,5
UR	19,3	81,4	38,2	17,1	23,7	18,6	4,5	+21,7	-5,8	+123,0	-9,9	-12,5	-21,7
IN	64,1	44,4	30,5	11,8	31,4	34,2	13,7	+4,8	+7,8	+60,0	-12,1	-2,2	-35,4

Assim, a deposição anual de Ca²⁺ foi semelhante nos sítios industriais de Rio Grande (63,8 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) e de Porto Alegre (64,1 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), sendo muito superior à estimada nos outros sítios (0,9-20,9 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$). A deposição seca anual de Mg²⁺ atingiu os valores mais elevados nos sítios urbanos de qualquer das duas regiões de estudo (69,6 e 81,4 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), respectivamente em Rio Grande e Porto Alegre), enquanto nos outros sítios variou entre 10,4 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (sítio rural de Porto Alegre) e 44,4 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (sítio industrial de Porto Alegre). A deposição de K⁺ foi muito mais elevada nos sítios urbanos (33,3 e 38,2 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, respectivamente em Rio Grande e Porto Alegre) e também nos industriais (21,3 e 30,5 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), respectivamente em Rio Grande e Porto Alegre) do que nos outros sítios considerados.

Ao contrário do observado para os cátions básicos, o P-PO₄³⁻ manifestou uma deposição seca anual bastante mais elevada nos sítios urbano e industrial de Rio Grande (respectivamente 23,9 e 32,5 $\text{mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) do que nos mesmos sítios de Porto Alegre

(respectivamente 17,1 e 11,8 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), e em qualquer dos casos foi muito mais elevada do que nos sítios rurais (6,2 e 3,9 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) de ambas regiões.

A deposição seca de N-NO_3^- atingiu valores mais elevados nos sítios suburbano (47,3 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e urbano (40,0 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) da região de Rio Grande e no sítio industrial (31,4 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) de Porto Alegre. A deposição de N-NH_4^+ na região de Rio Grande subiu sucessivamente do sítio rural (7,4 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) para o sítio industrial (63,1 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), sendo sempre mais elevada do que nos sítios correspondentes da região de Porto Alegre.

A deposição seca de S-SO_4^{2-} foi bem mais elevada no sítio industrial de Porto Alegre (13,7 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e no sítio urbano de Rio Grande (13,2 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) do que nos outros sítios considerados (0,6-8,5 $\text{mmol}_c \text{m}^{-2} \text{ano}^{-1}$).

5.1.2.9.2 Circulação Interna (absorção e lixiviação)

A quantidade de nutrientes que entram num determinado ambiente através da precipitação bruta apresenta enorme variabilidade tanto local, como regional e temporal, de acordo com a proximidade de importantes fontes emissoras, de origem natural ou antrópica.¹⁷³ Em ecossistemas florestais, além dessa entrada normal de nutrientes através da precipitação bruta, a interação da mesma com as copas das árvores resulta, ainda, em outro importante mecanismo de ciclagem de nutrientes, representado pelo processo de lixiviação.^{117,337} A lixiviação faz parte do processo biogeoquímico de ciclagem de nutrientes. Nesse sentido, não seria considerada entrada adicional de nutrientes no sítio considerado. Todavia, o enriquecimento da precipitação bruta em nutrientes após a interação com as copas das árvores provém de duas origens: a lixiviação de metabólitos lábeis dos tecidos das folhas e a lavagem da deposição seca, ou seja, das partículas captadas pela vegetação durante o período sem precipitação. Assim, parte desse material pode ser considerado como nova entrada adicional de nutrientes no solo, oriundo da captação mecânica das árvores de aerossóis presentes na atmosfera.

O fluxo anual de K^+ devido à circulação interna foi preponderante relativamente à deposição seca, em todos os sítios considerados no presente estudo (Tabelas XLII), sendo o processo de lixiviação da copa responsável por 57-88% do fluxo líquido de K (Tabela XLIII). Essa proporção se encontra no intervalo de valores reportado para áreas próximas de zonas industrializadas (75-96%).^{86,338,339}

No sítio rural de Rio Grande, a circulação interna do Ca^{2+} pautou-se por absorção, o que se atribui à baixa concentração de Ca^{2+} na precipitação bruta (Tabela XLII).

Contrariamente, no sítio industrial de Rio Grande, a circulação interna do Ca^{2+} foi muito elevada ($135,1 \text{ mmol}_e \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), sendo bastante superior aos demais sítios considerados. Tal particularidade, considera-se que esteja relacionada ao elevado teor de Ca^{2+} nas folhas das árvores nesse sítio (Tabela XLIV) com a própria injúria das mesmas devido ao processo geral de deposição. Aliás, tem sido demonstrado que o grau de lixiviação de Ca^{2+} dos tecidos vegetais está positivamente correlacionado com o seu teor na estrutura dos tecidos.^{79,280} Com efeito, têm sido reportados percentuais de 68-78% para a participação da circulação interna no fluxo líquido de Ca^{2+} , em áreas industrializadas.^{86,338,339}

Tabela XLIII - Estimativa da proporção (%) da deposição seca e da circulação interna expressas em percentagem da diferença entre o fluxo da precipitação bruta e o da precipitação interna ($\text{mmol}_e \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), para o ano de 2002, nos sítios rurais (RU), suburbanos (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das áreas de Rio Grande e Porto Alegre

	----- Deposição seca -----							----- Circulação interna -----					
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	P- PO_4^{3-}	N- NO_3^-	N- NH_4^+	S- SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	P- PO_4^{3-}	N- NO_3^-	N- NH_4^+
Rio Grande													
RU	79	92	12	62	67	62	100	21	8	88	38	33	28
SU	19	40	16	62	55	71	100	81	60	84	38	45	29
UR	22	74	43	94	55	49	100	78	26	57	6	45	51
IN	28	29	24	38	56	62	100	72	71	76	62	44	38
Porto Alegre													
RU	10	47	13	43	34	36	100	90	53	87	57	66	64
UR	47	93	24	63	66	46	100	53	7	76	37	34	54
IN	93	85	34	49	94	49	100	7	15	66	51	6	51

A importância da circulação interna no fluxo líquido do Mg^{2+} foi variável de região para região e de sítio para sítio. Para o Mg^{2+} a circulação interna teve menor importância talvez porque parte de sua origem seja marinha e os aportes produzidos provêm da lavagem dos aerossóis marinhos depositados na cobertura vegetal. Resultado semelhante tem sido reportado para regiões sob a influência marinha, onde com percentuais de 90% do Mg^{2+} de origem marinha, também foram produzidos aportes por deposição seca.⁸⁶

Esse modelo tem sido aplicado em outros estudos para diferentes espécies de plantas em áreas próximas a regiões industrializadas os quais obtiveram a circulação interna em forma de lixiviado de copa com percentagens de lixiviado de 42% para Ca^{2+} , 28-67% para Mg^{2+} e 36% para K^+ ,^{86,259} e por outros em ambientes com maior grau de acidificação, 63-98% para Mg^{2+} ; também em zonas na proximidade de centros urbanos que obtiveram percentuais de lixiviação de 56% para Ca^{2+} , 75% para Mg^{2+} e 79% para K^+ na Finlândia³⁴⁰, assim como em regiões livres de contaminação com pH normal (5,3 a 5,5), os percentuais de lixiviação foliar se encontram nos intervalos de 29-34% para Mg^{2+} , 13-37% para Ca^{2+} e 80-88% para K^+ .^{331,341}

A circulação interna do P correspondeu na generalidade à lixiviação muito reduzida ou à absorção, sobretudo nos sítios de Porto Alegre (Tabela XXXIX). Porém no sítio industrial de Rio Grande, não obstante a fraca mobilidade do P dos tecidos das plantas,^{280,342} estimou-se uma lixiviação muito elevada ($53,5 \text{ mmol}_c \text{ m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), a qual foi maior do que a deposição seca. Também nesse caso se sugere o efeito da elevada concentração de P nas folhas das árvores (Tabela XLIV) - dado a lixiviação do P dos tecidos vegetais ser tanto maior quanto mais elevada a sua concentração^{142,343} - e da deterioração das mesmas pela poluição³⁵, (Figura 19).

Exceto o sítio rural de Rio Grande, tanto o N-NH_4^+ como o N-NO_3^- manifestaram absorção nos restantes sítios (Tabela XXXIX), como tem sido observado em muitos estudos,^{142,154,280} (Tabela XLI). O valor dessa absorção em alguns casos ficou próximo do determinado para a deposição seca e noutros ultrapassou seus valores. Portanto, somente em alguns casos a deposição seca constitui-se em um fator de acréscimo líquido do fluxo dessas espécies aniônicas.

Tabela XLIV - Teor de nutrientes nas folhas de *Eucalyptus sp.* dos sítios rurais (RU), urbanos (UR) ou suburbanos (SU) e industriais (IN) de Rio Grande e de Porto Alegre

Amostra	N	P	Ca	Mg	K	Mn
	----- mg g ⁻¹ -----					
Rio Grande						
RU	19,3	1,24	9,1	3,21	9,69	1,03
SU	10,9	1,11	14,9	2,15	4,47	1,76
UR	17,7	1,15	9,0	1,97	7,49	0,10
IN	9,2	1,67	21,5	2,37	3,06	0,79
Porto Alegre						
RU	12,7	0,63	6,2	2,20	8,18	0,36
UR	15,7	1,09	8,8	3,5	4,39	0,49
IN	18,6	0,82	15,1	2,86	4,46	1,83

5.1.2.9.3 Deposição Total

A deposição total, que engloba a deposição através da precipitação bruta (Anexo 23C) e a deposição seca (Tabela XLII), foi em geral maior nos sítios urbanos e industriais do que nos rurais (Tabela XLV). As deposições totais de Cl^- e de Na^+ foram mais elevadas na região de Rio Grande ($22,4-63,9$ e $19,5-35,0 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) do que na de Porto Alegre ($13,0-18,9$ e $10,3-14,6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), o que está em consonância com o observado para a precipitação bruta, ou seja com uma influência marinha mais forte na primeira área do que na segunda.

Tabela XLV - Deposição total anual de elementos (kg ha⁻¹) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR) e industriais (IN) considerados nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre

	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	F ⁻
Rio Grande											
RU	0,15	6,4	6,9	48,2	7,5	4,5	7,3	3,0	82,5	2,6	5,4
SU	0,07	1,6	3,5	38,9	6,5	7,8	10,9	2,7	57,8	3,5	5,1
UR	0,07	5,4	11,1	92,7	17,4	13,9	10,3	9,8	163,3	7,4	5,1
IN	0,02	45,4	7,0	51,5	33,1	21,1	9,5	32,4	112,4	10,9	8,6
Porto Alegre											
RU	0,18	0,6	3,5	23,8	3,9	4,0	4,9	3,3	38,8	1,7	6,4
UR	0,03	4,5	11,3	58,7	17,2	7,1	7,6	6,2	103,3	3,4	5,4
IN	0,10	19,1	7,7	27,4	16,8	10,4	9,7	4,9	43,3	10,4	5,8

A deposição anual de N (N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻) aumentou dos sítios rurais (11,8 e 8,9 kg ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente em Rio Grande e Porto Alegre) para os urbanos (24,2 e 14,7 kg ha⁻¹ ano⁻¹) e destes para os sítios industriais (30,6-20,2 kg ha⁻¹ ano⁻¹), sendo nos últimos da ordem de grandeza da reportada para a região de Candiota, RS⁵⁷, mas foi maior do que a estimada para a bacia de Piracicaba, SP¹³⁷. Na região de Rio Grande a deposição de N-NH₄⁺ foi predominante no sítio industrial, enquanto no sítio rural a deposição dominante correspondeu ao N-NO₃⁻; na região de Porto Alegre a deposição de N foi repartida igualmente pelo N-NH₄⁺ e pelo N-NO₃⁻.

A deposição total de S-SO₄ foi maior nos sítios industriais (10,4 e 10,9 kg ha⁻¹ ano⁻¹), respectivamente em Porto Alegre e Rio Grande) do que nos sítios urbanos (7,4 e 3,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹) e rurais (1,7 e 2,6 kg ha⁻¹ ano⁻¹); a deposição nos primeiros resultou muito mais baixa do que a reportada para algumas áreas industriais do Brasil afetadas pela poluição atmosférica ácida^{57,137} e para áreas poluídas do Norte da Europa.⁴²

O sítio industrial de Rio Grande destacou-se dos demais sítios devido à elevadíssima deposição de Ca²⁺ (45,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹), de P-PO₄³⁻ (32,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹), de K⁺ (33,1 kg ha⁻¹ ano⁻¹) e de N (30,6 kg ha⁻¹ ano⁻¹). Essa elevada deposição está em linha com as elevadas concentrações de Ca²⁺, F⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺ reportadas para as águas subterrâneas e solos nas proximidades das fábricas fertilizantes de Rio Grande.³²

A deposição total anual de F⁻ (que inclui também a de HCOO⁻ e CH₃COO⁻) no sítio industrial de Rio Grande foi bastante mais elevada (8,6 kg ha⁻¹) do que nos outros sítios (5,1-5,4 kg ha⁻¹), o que pode encontrar explicação nas emissões de F⁻ devido à atividade industrial desse sítio estar ligada à produção de fertilizantes fosfatados, devido à qual são emitidos fluoretos sólidos (SiF₄) durante a produção de superfosfato simples granulado e superfosfato triplo e fluoreto gasoso (HF) na cura final – processo de acidulação da rocha fosfática.³²⁸ Pelo contrário, na região de Porto Alegre, a deposição mais elevada desse íon foi estimada para o sítio rural (6,4 kg ha⁻¹), enquanto nos sítios urbano e industrial da mesma região foi apenas,

respectivamente de 5,4 e 5,8 kg ha⁻¹. Tal fato poderá ser atribuído à possível presença de elevada proporção dos íons HCOO⁻ e CH₃COO⁻ conforme foi sugerido como justificção para o baixo valor de pH da precipitação bruta e precipitação interna no sítio rural.

A deposição seca correspondente ao Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, P-PO₄³⁻, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ e ao S-SO₄²⁻ expressa em relação à deposição total (devida à precipitação bruta e à deposição seca) está indicada na Tabela XLVI. Os valores mostram que, para cada íon, a percentagem da deposição devido à precipitação bruta e à deposição seca varia de acordo com as regiões consideradas e os respectivos sítios (Tabela XLVII).

Tabela XLVI - Fluxos anuais (kg ha⁻¹) de nutrientes por intermédio de deposição seca, nos sítios de estudo das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre

	-----Deposição seca -----						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	P- PO ₄ ³⁻	N- NO ₃ ⁻	N- NH ₄ ⁺	S- SO ₄ ²⁻
Rio Grande							
RU	4,2	4,6	4,6	1,9	2,1	1,0	1,1
SU	0,8	1,3	2,4	1,2	6,6	5,3	2,0
UR	4,1	8,5	13,0	7,4	5,6	7,7	4,2
IN	12,8	2,1	8,3	10,1	3,7	8,8	2,7
Porto Alegre							
RU	0,2	1,3	1,5	1,2	0,7	0,5	0,2
UR	3,8	9,9	14,9	5,3	3,3	2,6	1,4
IN	12,8	5,4	11,9	3,7	4,4	4,8	4,4

Tabela XLVII - Proporção (%) da deposição seca relativamente à deposição total, nos sítios rurais (RU), suburbanos (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) de Rio Grande e Porto Alegre

Sítio	Ca	Mg	K	P-PO ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	S-SO ₄
Rio Grande							
RU	65	67	62	64	28	23	42
SU	49	39	37	46	61	68	57
UR	75	76	75	75	54	55	57
IN	28	30	25	31	39	42	25
Porto Alegre							
RU	32	36	38	37	15	13	11
UR	83	84	86	85	43	37	41
IN	67	67	71	75	45	46	42

Na região de Rio Grande, a contribuição da deposição seca para a deposição total dos cátions (Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺) e do ânion P-PO₄³⁻ foi muito mais expressiva (bem mais do que 50%) nos sítios rurais e urbanos do que no sítio industrial (igual ou inferior a 31%), não obstante nesse último se ter observado as maiores deposições totais desses elementos; o mesmo padrão não se observou em Porto Alegre, onde a menor contribuição da deposição seca para a deposição total dos mesmos íons foi observada no sítio rural.

Na região de Porto Alegre, a contribuição da deposição seca de N-NO_3^- , N-NH_4^+ e S-SO_4^{2-} para a deposição total foi inferior a 50% em todos os sítios considerados, sendo particularmente baixa no sítio rural, onde foi igual ou inferior a 15%. Na região de Rio Grande, a proporção da deposição seca desses ânions foi predominante (mais de 50%) para o caso do sítio urbano, enquanto nos outros foi inferior a essa percentagem.

5.1.3 METAIS TRAÇO (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) NA PRECIPITAÇÃO BRUTA E NA PRECIPITAÇÃO INTERNA

5.1.3.1 Concentração dos Metais Traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn)

5.1.3.1.1 Precipitação bruta

Os resultados referentes às concentrações médias mensais dos metais traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) na PB estão apresentados na Tabela XLVIII e os dados referentes às variações temporais nas concentrações, nos Anexos 24 e 26 e o resumo dos principais parâmetros estatísticos, nos Anexos 25 e 27.

Zinco

O Zn foi entre os metais traço o que apresentou as concentrações mais elevadas, exceto no sítio rural de Rio Grande, onde suas concentrações foram superadas pelas do Fe e do Mn. Esse elemento traço mostrou variabilidade entre os valores determinados nos diferentes sítios das duas regiões de estudo, tendo suas concentrações médias ponderadas oscilado entre 2,8 e $19,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos diferentes sítios considerados. Dessa forma, observou-se um grande acréscimo nos teores médios de Zn do sítio rural ($2,8 \mu\text{g L}^{-1}$) para o industrial ($19,0 \mu\text{g L}^{-1}$) na região de Rio Grande. Já na região de Porto Alegre se observa o contrário, isto é, os valores da concentração sofrem um pequeno decréscimo no sítio industrial ($12,9 \mu\text{g L}^{-1}$) quando comparado com os do sítio rural ($14,7 \mu\text{g L}^{-1}$) e no sítio urbano ocorrem os menores teores de Zn ($8,7 \mu\text{g L}^{-1}$). Os valores determinados no presente estudo foram inferiores ($31-45 \mu\text{g L}^{-1}$) aos reportados para a mesma região de Porto Alegre⁵⁷ e as de outros sítios poluídos ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) de diversos países^{48,67,77,344}. Porém, na maioria dos sítios, os teores de Zn são de mesma ordem em relação aos valores médios ($18,0 \mu\text{g L}^{-1}$) determinados em área suburbana do Japão⁵¹ e, bem maiores em relação aos valores reportados para áreas consideradas naturais como na Península Kola³⁴⁴, norte do Pólo Ártico e na Nova Zelândia³⁴⁵ (Tabela XLIX).

O fato das concentrações de Zn nas regiões de estudo, principalmente na de Rio Grande, serem menores do que em outros estudos para áreas impactadas, dever-se-á provavelmente, entre outras causas, à elevadíssima precipitação nessa região (que no ano de estudo foi muito superior à média anual). Considera-se que o Zn tem sua origem continental, principalmente por ressuspensão de poeiras que permanecem suspensas na atmosfera e, durante os episódios de precipitação são facilmente incorporadas nas gotículas, devido a sua grande capacidade de dissociação^{51,346} (Tabela XLIX).

Manganês

O Mn é o segundo elemento traço que mostra concentrações médias mais altas em relação aos demais elementos metálicos, com valores mais elevados praticamente em todos os sítios considerados, exceto no sítio rural de Rio Grande. Os teores de Mn ficaram no intervalo de 2,9-9,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que na região de Porto Alegre os valores mostram um gradiente crescente do sítio rural (3,4 $\mu\text{g L}^{-1}$) para o industrial (9,1 $\mu\text{g L}^{-1}$). Esse comportamento não se observa na região de Rio Grande, pois tanto no sítio suburbano como no urbano (2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) o Mn mostra um leve decréscimo em comparação aos valores determinados no sítio rural (3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$). Tanto o valor máximo (26,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) como o mínimo (0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) de Mn ocorrem no sítio industrial de Rio Grande, sugerindo que provavelmente a deposição desse elemento deve estar relacionada às emissões de importantes fontes antropogênicas locais. O Mn além da origem antropogênica pela queima de combustíveis, tem uma origem natural, provinda de aerossóis derivados por poeiras minerais³⁴⁶⁻³⁴⁸ (Tabela XLIX).

Os teores médios de Mn foram superiores aos reportados para a região de Candiota²⁶, considerada poluída. Por outro lado, as concentrações de Mn determinadas nos sítios rurais são similares aos valores reportados em áreas consideradas livres de contaminação, na Península Kola³⁴⁴ e na Serra da Gata, na Espanha²⁸⁵, mas superiores aos valores reportados na Amazônia²⁸⁰. Também os teores de Mn determinados nos sítios industriais se aproximam do intervalo reportado por alguns autores em locais contaminados da Europa Central³⁴⁴, no Canadá³⁴⁹ e no Japão⁵¹ e até mesmo superam aos valores reportados para áreas urbanas em Hong Kong³⁵⁰ (Tabela XLIX).

Ferro

O Fe apresentou para todos os sítios concentrações da mesma ordem das observadas para o Mn, mostrando um gradiente crescente de 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ no sítio rural para 5,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ no

sítio industrial de Porto Alegre; pelo contrário, em Rio Grande, o valor médio mais elevado ($4,4 \mu\text{g L}^{-1}$) foi determinado no sítio rural. O valor máximo foi observado no sítio industrial de Porto Alegre ($11,1 \mu\text{g L}^{-1}$) e o mínimo no sítio industrial de Rio Grande ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$). Os valores médios de Fe também foram superiores aos determinados na região de Candiota, RS²⁶, que se encontra influenciada por emissões contaminantes devido ao processo de produção de energia termoelétrica com utilização de carvão pulverizado. Este metal traço e os demais metais aqui considerados têm uma origem predominantemente antropogênica ligada principalmente a atividades como a queima de carvão e de óleo combustível em termoelétricas, indústrias de metalurgia e incinerações de resíduos.^{351,352}

Tabela XLVIII – Valores das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) médias ponderadas dos metais traço da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna (PI) nos sítios rurais (RU), urbanos (UR), suburbanos (SU) e industriais (IN) de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre							Rio Grande						
	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	RU							RU						
PB	0,02	0,53	2,91	3,43	1,13	0,25	14,73	0,02	0,58	4,37	3,33	1,00	0,22	2,82
PI	0,05	1,40	14,83	83,07	8,33	0,61	21,56	0,04	1,11	10,06	70,22	3,59	0,42	9,53
	SU							SU						
PB	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,44	2,88	2,93	1,37	0,28	10,35
PI	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,89	14,47	63,17	2,07	0,65	9,84
	UR							UR						
PB	0,03	0,69	3,23	4,18	0,71	0,31	8,74	0,04	0,48	2,51	2,87	0,99	0,45	7,98
PI	0,04	2,32	40,35	46,70	2,27	0,76	14,79	0,06	1,33	25,78	28,64	4,07	0,76	19,13
	IN							IN						
PB	0,05	0,92	5,58	9,09	1,35	0,62	12,92	0,11	0,97	3,08	4,78	1,51	0,34	18,98
PI	0,07	2,08	46,35	278,32	11,96	0,94	25,74	0,18	1,87	28,91	88,09	3,91	0,77	26,14

Níquel

O Ni exibiu valores de concentração bem menores em relação aos elementos traço Zn, Mn e Fe, mostrando pequena variação entre os sítios das duas regiões, Rio Grande e Porto Alegre. As concentrações médias de Ni na região de Rio Grande foram um pouco maior do que na região de Porto Alegre. Os maiores valores médios de concentração de Ni ocorreram nos sítios industriais ($1,51$ e $1,35 \mu\text{g L}^{-1}$) respectivamente, para Rio Grande e Porto Alegre. Já os valores máximos ocorreram no sítio rural de Porto Alegre ($2,8 \mu\text{g L}^{-1}$) e no suburbano de Rio Grande ($4,1 \mu\text{g L}^{-1}$). Os valores médios de Ni estão dentro do intervalo dos valores reportados para vários países da Europa (Tabela XLIX).^{344,353} Possivelmente as contribuições de Ni na precipitação bruta, principalmente nos sítios urbanos e industriais, estejam relacionadas às emissões de diferentes fontes antropogênicas como a refinarias de petróleo,

fábricas de fertilizantes, tráfego de veículos, queimas de combustíveis fósseis, siderúrgicas e metalúrgicas, entre outras.

Cobre

O metal traço Cu apresentou concentrações de mesma magnitude do Ni, exibindo também pequena variabilidade. Pode ser observado um crescimento gradiente entre os valores médios de concentração do Cu, com pequeno acréscimo do sítio rural ($0,53 \mu\text{g L}^{-1}$) para o urbano ($0,69 \mu\text{g L}^{-1}$) e deste para o industrial ($0,92 \mu\text{g L}^{-1}$) na região de Porto Alegre. Na região de Rio Grande, nos sítios suburbano e urbano, os valores médios de Ni foram menores do que os do sítio rural ($0,58 \mu\text{g L}^{-1}$). Os maiores valores médios de Cu ocorreram nos sítios industriais de ambas as regiões. O valor máximo ($6,5 \mu\text{g L}^{-1}$) de Cu foi observado no sítio industrial da região de Rio Grande. As concentrações de Cu, em geral, foram inferiores aos valores reportados na literatura para áreas poluídas,^{51,344,348,349} mas se encontram dentro da faixa reportada para áreas remotas na Península Kola³⁴⁴. Também os valores médios ($0,5\text{-}0,9 \mu\text{g L}^{-1}$) de Cu nos sítios considerados neste estudo foram bem inferiores, na ordem de três vezes menor que os determinados na Bacia Hidrográfica de Guaíba, região de Porto Alegre⁵⁷ (Tabela XLIX). Possivelmente, os baixos valores de Cu podem estar relacionados aos valores de pH da PB e às baixas cargas de carbono orgânico dissolvido, uma vez que a disponibilidade desse elemento traço se encontra fortemente associada à matéria orgânica, mostrando-se estável em soluções de pH 5 a 6.¹³⁴

Cádmio

Ainda que no sítio industrial de Rio Grande tenha ocorrido o valor máximo ($0,60 \mu\text{g L}^{-1}$) de Cd e os valores médios superaram nove vezes os obtidos no sítio rural, a ocorrência de tal elemento nos demais sítios não mostrou acentuada variação em seus teores. Os valores médios ($0,02\text{-}0,11 \mu\text{g L}^{-1}$) observados nos sítios da região de Rio Grande são inferiores ao valor reportado ($0,32 \mu\text{g L}^{-1}$) para a mesma região³⁵⁴ (Tabela XLIX). Os teores de Cd se encontram diretamente relacionados à dispersão aérea determinada pelos ventos nessa região, onde os altos teores são registrados a uma distância de 1 km, e praticamente se reduzem, alcançando inclusive níveis naturais, num afastamento de 3 km das fontes emissoras.³⁵⁴

Chumbo

O Pb, por sua vez, mostra uma ligeira variação entre seus valores médios nos diferentes sítios considerados. Na região de Porto Alegre mostrou um leve gradiente entre os sítios, onde o maior valor foi observado no sítio industrial ($0,7 \mu\text{g L}^{-1}$), enquanto na região de Rio Grande o maior valor médio foi observado no sítio urbano ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$). O valor máximo ($1,7 \mu\text{g L}^{-1}$) de Pb observado no sítio industrial de Porto Alegre superou dezessete vezes aos valores mínimos ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) nos sítios rural, urbano e industrial. Os valores médios obtidos para Pb são de mesma magnitude dos reportados para áreas remotas.^{134,344} Esse comportamento observado para o Pb e os demais metais traço neste estudo pode ser explicado pelo princípio que postula ocorrer a deposição dos metais pesados juntamente com os particulados aéreos principalmente nas proximidades das fontes emissoras (Tabela L).³⁵⁵

Tabela XLIX - Valores médios ou intervalos de concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de metais traço na precipitação bruta reportado na literatura em diversos países e neste estudo para as regiões de Porto Alegre e de Rio Grande

Locais	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Nova Zelândia ³⁴⁵ área remota	0,0004	0,01	2,1	0,07	-	0,02	0,04
Península Kola ³⁴⁴ área remota	0,06	0,51	<10,0	2,1	0,09	0,56	5,7
Europa Central ³⁴⁴	0,05	1,9	22,5	7,4	0,6	3,6	30,1
Japão, Tusukuba ⁵¹ área suburbana	-	2,5	7,5	11,0	-	-	18,0
Espanha, Serra da Gata ²⁸⁵ região não submetida a poluição	-	-	0,1-0,2	0,06-0,1	-	-	0,4-1,7
Polônia, Jeziory ³⁵³ estação ecológica	3,0	8,0	21,0	16,0	3,0	6,0	88,0
Canadá, Ilha Montreal ³⁴⁹ área urbana	-	4,0	91,0	9,5	-	28,0	-
Hong Kong ³⁵⁰	0,07-0,08	0,8-1,1	5,1-10,2	1,0-2,9	-	1,2-1,8	-
Valores mundiais ³⁵⁶	-	5,4	-	5,7	-	-	36,0
Norway ³⁵⁷ , área rural	-	0,2-14,0	15,0-130,0	0,6-5,0	-	-	0,9-11,0
Oceano Atlântico Norte ⁴¹	-	0,5	19,0	1,6	-	-	1,6
Amazônia Colombiana ²⁸⁰	-	-	0,7	0,3	-	-	-
Brasil, RS, Porto Alegre, Bacia Hidrográfica do Guaíba ⁵⁷	-	2,6	7,5	11,0	-	-	18,0
Brasil, RS, Rio Grande ³⁵⁴	0,32	-	-	-	-	-	-
Brasil, RS, Porto Alegre ^a	0,02-0,05	0,5-0,9	2,9-5,6	3,4-9,1	0,7-1,4	0,3-0,6	8,7-14,7
Brasil, RS, Rio Grande ^a	0,02-0,11	0,4-1,0	2,5-4,4	2,9-4,8	1,0-1,5	0,2-0,5	2,8-19,0

^a Neste estudo

Tabela L - Valores referentes às emissões mundiais (mil ton ano⁻¹) de metais traço por fontes naturais e biogênicas³⁴⁶

Elemento traço	Partículas de poeiras do solo carregadas pelo vento	Aerossóis marinhos	Fontes biogênicas	Total
Cádmio (Cd)	0,21	0,06	0,24	1,4
Cobre (Cu)	8,0	3,6	3,3	28,0
Chumbo (Pb)	3,9	1,4	1,7	12,0
Manganês (Mn)	221,0	0,86	30,0	317,0
Níquel (Ni)	11,0	1,3	0,73	29,0
Zinco (Zn)	19,0	0,44	8,1	45,0

5.1.3.1.2 Precipitação interna

Os resultados referentes às concentrações médias ponderadas dos metais traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) na precipitação interna (PI) encontram-se na Tabela XLVIII e os dados referentes às variações temporais nas concentrações, nos Anexos 30 e 32 e o resumo dos principais parâmetros estatísticos, nos Anexos 31 e 33.

As concentrações de metais traço na solução da precipitação interna aumentaram relativamente às da precipitação bruta (Tabela XLVIII). Esses aumentos são de magnitudes similares aos resultados observados em vários estudos sobre a interação entre a PB e a cobertura florestal realizados com diferentes espécies florestais.^{48,51,285,358-360}

Zinco

O Zn mostrou enriquecimento em praticamente todos os sítios e as maiores concentrações ocorreram nos sítios industriais das duas regiões. Entretanto no sítio suburbano de Rio Grande ocorreu um déficit de Zn, indicando que possivelmente tenha ocorrido o processo de absorção pela superfície foliar, como tem sido comumente reportado na literatura.^{51,358} O Zn mostrou maior acréscimo no sítio rural da região de Rio Grande e no sítio industrial da região de Porto Alegre.

Manganês

Os fatores de enriquecimento mais expressivos foram obtidos nas duas regiões de estudo para o Mn. Destacam-se os sítios rurais e urbanos, onde o fator de enriquecimento de vários metais traços considerados atingiu os valores mais elevados (Tabelas XLVIII e LI).

O enriquecimento de Mn tem sido atribuído por vários autores,^{51,280,285,358,360} à sua forte mobilidade nos tecidos das folhagens das árvores, donde é facilmente lixiviado. Enfatiza-se que o enriquecimento desse elemento foi menor no sítio urbano das regiões de Rio Grande e Porto Alegre, sugerindo que o acréscimo da concentração do Mn na precipitação interna devido à sua lixiviação da copa vegetal tem uma expressão bem menor. Isso sugere que o elevado acréscimo das concentrações de Mn na precipitação bruta observada nesse sítio seja provavelmente devido a fontes locais relevantes que reduzem o efeito da lixiviação das coberturas vegetais.

Ferro

A concentração de Fe também aumentou acentuadamente na PI, mostrando valores mais expressivos nos sítios urbanos e industriais das duas regiões, Rio Grande e Porto Alegre, inclusive superando o fator de enriquecimento do Mn nos sítios urbanos (Tabela LI). O aumento da concentração de Fe na PI, devido à lixiviação dos tecidos vegetais pela precipitação bruta, contrariamente ao comportamento do Mn, mostra-se bem mais reduzido, indicando que a maior contribuição desse elemento ocorre possivelmente pela deposição seca na copa das plantas. Esse elemento se origina naturalmente através do intemperismo rochoso, mas principalmente pelas emissões a partir de algumas indústrias, tais como siderúrgicas, metalúrgicas e fábricas de tinta, poeiras de edificações e, em geral, apresenta concentrações relativamente baixas na precipitação bruta. Logo, o enriquecimento da PI em Fe nos sítios considerados provavelmente se deve pela proximidade de fontes continentais, devido a atividades antropogênicas.

Tabela LI – Fatores de enriquecimento (FE) estimado a partir das razões entre as concentrações médias anuais dos metais traço na precipitação interna (PI) e na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios de estudo das regiões de Porto Alegre e de Rio Grande

	Porto Alegre							Rio Grande						
	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Rural	2,2	2,6	5,1	24,2	7,4	2,4	1,5	2,0	1,9	2,3	21,1	3,6	1,9	3,4
Suburbano	-	-	-	-	-	-	-	0,8	2,0	5,0	21,6	1,5	2,3	0,9
Urbano	1,4	3,3	12,5	11,2	3,2	2,5	1,7	1,8	2,8	10,3	10,0	4,1	1,7	2,4
Industrial	1,4	2,3	8,3	30,6	8,8	1,5	2,0	1,6	1,9	9,4	18,4	2,6	2,3	1,4

Níquel

Também o Ni mostrou consideráveis acréscimos em suas concentrações na PI, apresentando uma ordem de enriquecimento, cujo valor na maioria dos sítios foi superior a

2,5 vezes (Tabela LI). Os maiores enriquecimentos ocorreram na região de Porto Alegre, tendo o máximo valor sido observado no sítio industrial. Essa constatação está em concordância com os resultados reportados para regiões na Espanha afetadas pela contaminação.³⁵⁸ Possivelmente este elemento metálico pode ser liberado pelas superfícies foliares, todavia são necessários mais estudos para confirmar a lixiviação de Ni.³⁵⁸

Cobre

O Cu mostrou enriquecimento um pouco menor do que o do Ni, onde os valores das concentrações na PI elevaram-se numa ordem de duas a três vezes. Os maiores acréscimos de Cu ocorreram nos sítios urbanos das duas regiões e, nos demais sítios não se observa variações expressivas (Tabela LI). O enriquecimento de Cu durante a passagem da precipitação bruta pela cobertura vegetal, em geral, está relacionado à deposição seca e tem sido reportado na literatura que as superfícies foliares atuam como eficientes filtros naturais na captura de pequenas partículas finas em sítios expostos a diferentes emissões impactantes.³⁵⁸

Chumbo

O Pb mostrou enriquecimento de magnitude similar ao do Cu mostrando pequena variação entre os sítios, sendo que o maior enriquecimento ocorreu também no sítio urbano de Porto Alegre (Tabela LI). Admite-se que o baixo enriquecimento de Pb seja possivelmente devido à neutralidade dos valores de pH na precipitação interna, pois tem sido reportado que a mobilidade do Pb relaciona-se à acidez elevada da precipitação interna, fator considerado determinante para a disponibilidade desse elemento.^{178,359}

Cádmio

O acréscimo de Cd na precipitação interna foi, em termos gerais, menos acentuado do que o observado para os demais metais traço, alcançando entre o mínimo de 0,8 e o máximo de 2,2 (Tabela LI). O maior enriquecimento de Cd foi observado nos sítios rurais das duas regiões, Rio Grande e Porto Alegre, locais onde foram observados pH levemente ácidos. Estudos relativos à distribuição do Cd na precipitação bruta na região de Rio Grande³⁵⁴, reportam que a acidez do pH é um dos principais fatores determinantes na deposição atmosférica desse elemento.

Quando as concentrações de metais traço na precipitação bruta e na precipitação interna são comparadas, Zn é relativamente mais abundante na precipitação bruta enquanto que o Mn o é na precipitação interna (Figura 24). Isso se deve aos elevados fatores de enriquecimentos de Mn devido à interação que ocorre durante a breve passagem da precipitação bruta através da cobertura vegetal. Resultados similares têm sido reportados para diferentes tipos de cobertura vegetal por diversos autores,^{48,51,117,361} os quais explicam que excessos metabólicos dos cátions de Mn são secretados por assimilação dos órgãos vegetais e lixiviados através de mecanismos de troca iônica.

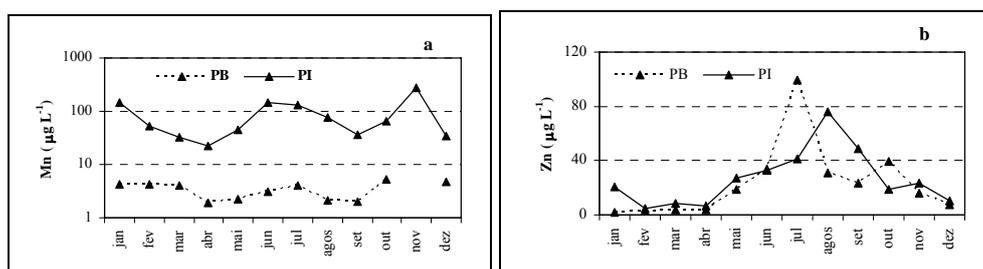


Figura 24 – Variação da concentração de Mn (a) e Zn (b) na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI), no sítio industrial de Rio Grande

A ordem de abundância determinada na precipitação bruta para os metais traço $Zn > Mn > Fe > Ni > Cu$ foi a mesma observada em outras áreas.^{50,51,67,359,361} As concentrações de Mn, Fe, Cu, Ni e Zn atingiram cerca de 99% do total de metais traço analisados na precipitação interna (Figura 25).

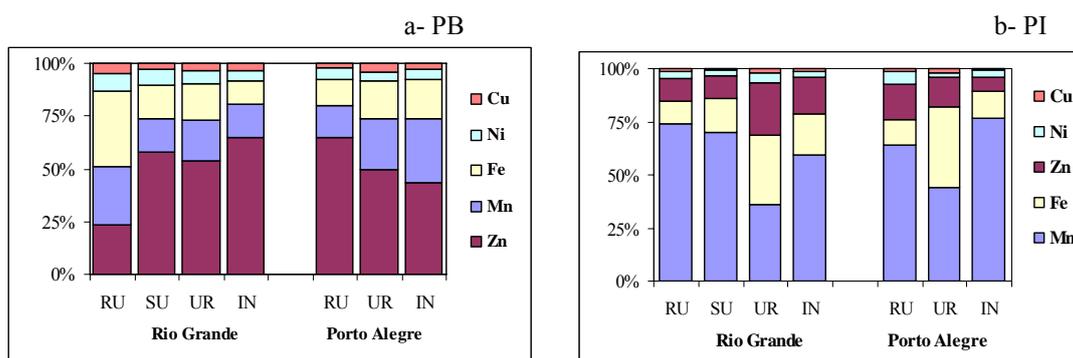


Figura 25 – Percentuais referentes a concentração individual de cada elemento traço na contribuição total de metais traços analisados na precipitação bruta (PB) ($\mu\text{g L}^{-1}$) e na precipitação interna (PI) ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos diferentes sítios (RU-rural; SU-suburbano; UR-urbano; IN-industrial) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre

A partir dos fatores de enriquecimento, torna-se evidente que o efeito conjugado da lavagem da deposição seca e da lixiviação de metais traço da copa das árvores foi responsável pelos elevados teores do Mn na precipitação interna, tal como tem sido observado em outros estudos.³⁶⁰ Para os demais metais tal efeito não foi assim tão expressivo, isto é, uma vez sendo o aumento dos níveis na PI nos diferentes sítios de menor magnitude sugere que possivelmente a ocorrência concomitante do enriquecimento desses também se sucede na precipitação bruta.

5.1.3.2 Efeitos do Volume de Precipitação sobre a Concentração dos Metais Traço

Similarmente ao comportamento dos elementos maiores, também as concentrações médias ponderadas dos metais traço pelo volume de precipitação foram, em geral, menores do que as outras medidas de tendência central, indicando que as concentrações mais elevadas estão associadas aos menores volumes da precipitação bruta. Assim, em muitos dos casos, as médias aritméticas superaram as medianas, indicando que a distribuição das frequências são assimétricas pelos poucos valores muito elevados (Anexos 25 e 27).

Pode ser observado que em alguns casos a concentração de certos metais traço se correlaciona negativamente com o volume da precipitação bruta, como tem sido reportado por alguns autores.^{51,362,363} Na região de Rio Grande, no sítio industrial foi observada correlação fortemente significativa e negativa entre o volume da precipitação e as concentrações de Mn ($r=-0,77$, $p<0,01$). Nesse mesmo sítio outras correlações negativas são exibidas entre o volume e o Cd ($r=-0,55$, $p<0,05$); Cu ($r=-0,45$, $p<0,05$); Fe ($r=-0,48$, $p<0,05$) e Zn ($r=-0,50$, $p<0,05$). Esses resultados sugerem que as concentrações mais elevadas no referido sítio provavelmente estão associadas aos menores volumes da precipitação bruta correspondentes ao início dos eventos. Nos demais sítios de Rio Grande bem como nos de Porto Alegre também ocorreram muitas correlações negativas entre o volume e as concentrações de metais traço, porém são de menor grau de significância para $p < 0,01$ e $< 0,05$ (Anexos 28 e 29).

Assim como observado na PB, também foram notadas algumas correlações negativas entre o volume da precipitação interna e a concentração de alguns metais, (Anexos 34 e 35), sugerindo mais uma vez a grande influência dos menores volumes da precipitação interna sobre os valores elevados das concentrações dos metais traço, embora não tenham ocorrido correlações significativas entre a condutividade elétrica e a matéria orgânica em todos os sítios. Ainda assim, a influência do volume sobre as concentrações dos metais pode significar que os mesmos sejam incorporados na precipitação bruta principalmente durante o arraste de

partículas suspensas na atmosfera que servem de núcleos para formação de gotículas^{3,140} e na precipitação interna pela rápida dissolução e lixiviação de metais provindos da deposição atmosférica sobre a cobertura vegetal durante o início do evento.^{51,280} Esse último processo se apóia no fato de que um número relativamente grande de elementos seja dissolvido no início de “lavagens” durante experimentos de “lavagens sequenciais” de folhas de vegetação.^{364,365}

Na região de Rio Grande destacam-se, as correlações negativas entre o volume da precipitação interna e as concentrações de todos os metais traço analisados, destacando-se as de maior significância com o Cu ($r=-0,63$, $p<0,05$) e com o Fe ($r=-0,55$, $p<0,05$) no sítio rural; no sítio suburbano, essas correlações negativas ocorreram com o Mn ($r=-0,65$, $p<0,05$) e com o Cu ($r=-0,59$, $p<0,05$); no sítio urbano com o Cu ($r=-0,57$, $p<0,05$) e no sítio industrial a correlação negativa de maior significância ocorreu com o Cu ($r=-0,76$, $p<0,01$). Somente no sítio rural da região de Porto Alegre ocorreu correlação negativa de alto grau de significância ($p<0,01$) entre o volume da PI e as concentrações de Cu ($r=-0,71$), sendo que nos demais sítios também se observa correlações negativas, porém não significativas. As correlações negativas entre a concentração do metal e o volume da precipitação interna podem indicar a influência da diluição sobre os teores dos metais traço nessa solução. A ocorrência de correlações negativas entre o volume da PI e a concentração de determinados metais traço pode revelar o processo de retenção do metal durante a passagem da precipitação bruta pela superfície foliar.³⁵⁸ Ainda, as correlações não significativas podem indicar que o acréscimo de metais traço ocorre devido à deposição seca e, as correlações positivas, por sua vez, podem representar o processo de lixiviação.³⁵⁸

5.1.3.3 Análises Estatísticas

5.1.3.3.1 Análise de Correlações de Pearson e de Cluster

A utilização dos coeficientes de correlação como coeficientes similares permite uma melhor interpretação das associações geoquímicas entre os metais traço. Assim, como a análise de cluster, por ser um método relativamente simples e aplicável a variáveis que se distribuem segundo suas correlações mútuas, é bastante aplicável entre os dados biogeoquímicos com a intenção de revelar as possíveis origens de metais traço de acordo com suas associações em agrupamentos correlacionados.³⁶⁶

As matrizes de correlações de Pearson para Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, CE e COD, com correlações significantes para $p < 0,01$ e $p < 0,05$ estão apresentadas nos Anexos 28 e 29.

Os dendogramas resultantes dessa análise efetuada para os metais traço da precipitação bruta nos diferentes sítios de Rio Grande e Porto Alegre encontram-se nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

Podem ser observadas correlações significativas tanto positivas como negativas entre os valores de pH e as concentrações de alguns metais traço analisados. Assim, ocorreram correlações entre o pH e o Mn ($r=-0,67$, $p<0,05$), o Cd ($r=-0,64$, $p<0,059$) e o Pb ($r=0,67$, $p<0,05$) no sítio industrial de Rio Grande. Também correlações fortemente significativas entre o pH e o Fe ($r=-0,79$ e $r=-0,81$, $p<0,01$) podem ser observadas, respectivamente, nos sítios suburbano e urbano e o Zn ($r=-0,67$, $p<0,05$) no sítio urbano de Rio Grande. Tais tipos de correlações sugerem que esse fator atua na disponibilidade desses elementos metálicos, mesmo com a existência do processo de neutralização da acidez da precipitação bruta principalmente no sítio industrial de Rio Grande. Na região de Porto Alegre, somente Cd ($r=-0,72$, $p<0,01$) no sítio rural e Zn ($r=-0,68$, $p<0,05$) no sítio industrial mostraram correlações significantes com o pH, indicando que provavelmente na região o processo de neutralização da acidez da precipitação bruta mascara a influência do pH na disponibilidade dos demais elementos traço analisados.

O material orgânico dissolvido mostrou poucas correlações significativas com os valores de concentrações de alguns metais traço. Assim, foram observadas correlações entre o COD e Fe ($r=-0,68$, $p<0,05$); e Ni ($r=0,75$, $p<0,01$) no sítio rural e Zn ($r=0,75$, $p<0,05$) no sítio urbano da região de Rio Grande. A existência dessas correlações pode indicar que possivelmente esse fator contribui na disponibilidade dos referidos metais na precipitação bruta.

A maioria dos metais traço analisados mostrou correlações fortemente significativas com os valores de condutividade elétrica no sítio industrial da região de Rio Grande, exceto o Pb, sugerindo que diferentes fontes devem atuar na deposição desse elemento no local.

Nos sítios rurais somente o Ni ($r=0,73$, $p<0,01$) e o Mn ($r=0,84$, $p<0,01$) mostram correlações positivas e significativas com a condutividade elétrica, indicando que outros fatores devem preponderar na disponibilidade dos demais metais analisados. Tais correlações podem ser corroboradas pela análise de cluster, ao serem identificados dois grupos principais fortemente ligados entre si (distância <5) no sítio rural de Rio Grande, que incluem (CE e Ni) e (COD e H^+). Essa forte ligação observada entre Ni, CE e COD sugere que sua origem esteja relacionada ao material orgânico possivelmente provindo das intensas atividades agrícolas no local.

Ainda na área rural, pela análise de cluster, um segundo grupo reúne metais traço, como Cu, Fe e Cd, mostrando ligação mais próxima entre Cu e Fe (a uma distância <10). Essa ligação fica corroborada pela correlação significativa encontrada na análise dos coeficientes de Pearson principalmente entre Cu e Fe ($r=0,68$, $p < 0,05$). A ocorrência desse grupo de metais traço no sítio em análise sugere uma mesma origem que possivelmente deve estar relacionada às atividades agrícolas. O terceiro grupo envolve uma ligação muito próxima entre os metais traço Mn e Pb e mais distante com Zn mostrando mais uma vez que essa área deve receber importante contribuição antropogênica.

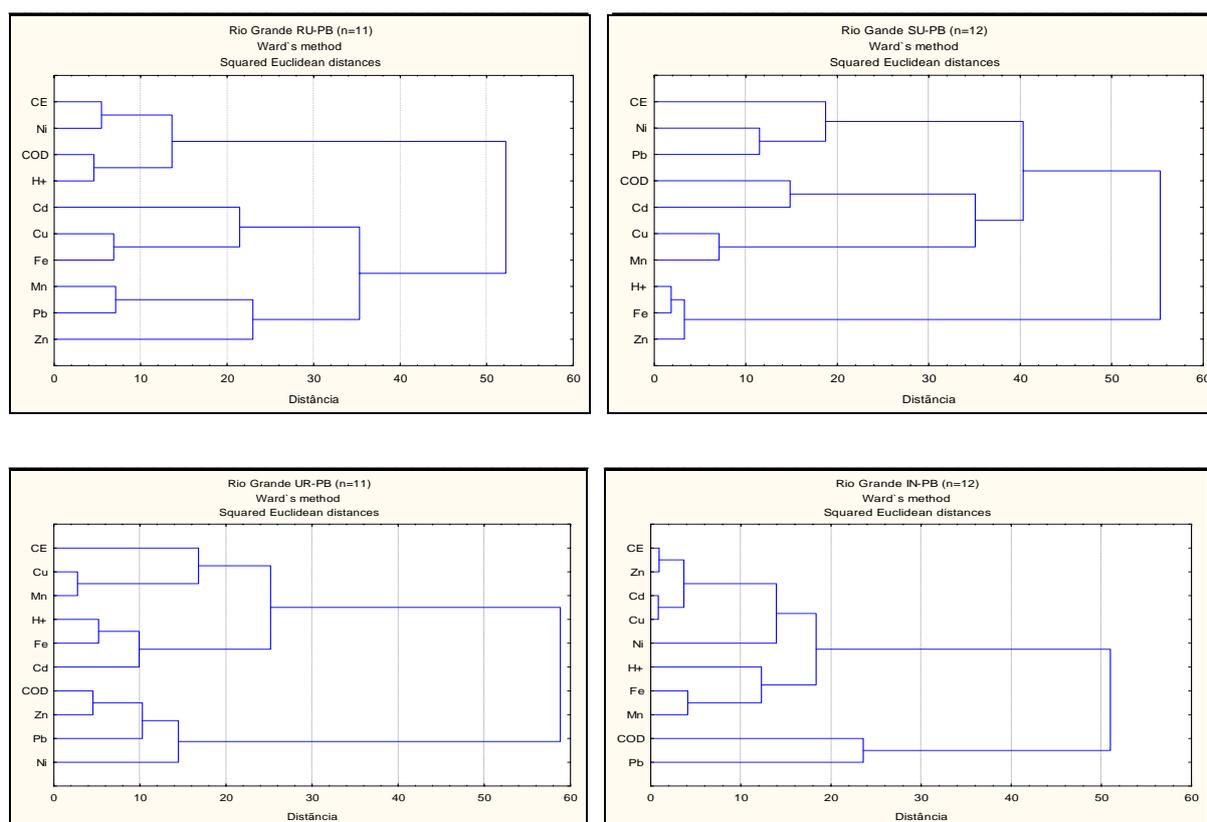


Figura 26 - Dendrogramas da análise de cluster realizada pelo método de Ward entre os coeficientes de correlação dos metais traço na precipitação bruta na região de Rio Grande para o período de estudo.

Na área rural de Porto Alegre aparecem dois grupos principais bastante heterogêneos. No primeiro grupo aparecem dois subconjuntos, onde se reuniram Mn e Cu, que, por sua vez, encontram-se também ligados ao Ni. Embora se observe correlações entre esses elementos as mesmas não foram fortemente significativas $p < 0,01$ e $p < 0,05$. O segundo grupo está formado por dois subgrupos que se encontram reunidos por ligações entre COD e Zn, Ni e Pb; essas duas duplas estão reunidas por ligações mais distantes com o Fe. Porém tais combinações não ficam corroboradas pelos coeficientes de Pearson, indicando que possivelmente deve ocorrer

diferentes processos de deposição desses elementos traço no local. Também no mesmo sítio ocorreram fortes correlações significativas entre Pb e Mn ($r=0,70$, $p<0,01$) e Pb e Cu ($r=0,73$, $p<0,01$) sugerindo que devem ter idêntica origem.

Na área suburbana de Rio Grande observou-se três grupos principais, o primeiro inclui a CE e o Ni e Pb com ligações um pouco afastadas entre si (<10). Mesmo com ligações mais fracas, a reunião desses dois metais traço reflete uma possível influência local de poluentes antropogênicos. O segundo grupo apresentou dois conjuntos ligados entre si, um formado entre COD e Cd e o outro entre Cu e Mn, esses dois últimos metais mostraram correlação com boa significação entre si ($r=0,68$, $p <0,05$). O terceiro grupo apresenta o H⁺ e o Fe e Zn. Essas ligações são corroboradas pelas fortes correlações entre Zn e Fe ($r=0,88$, $p <0,01$) com distâncias menores que 2. Tais resultados sugerem que esses elementos traço agrupados provavelmente possuem origens comuns. Esse sítio, embora se encontre afastado do centro urbano e industrial e da zona agrícola, não está completamente livre de emissões antropogênicas.

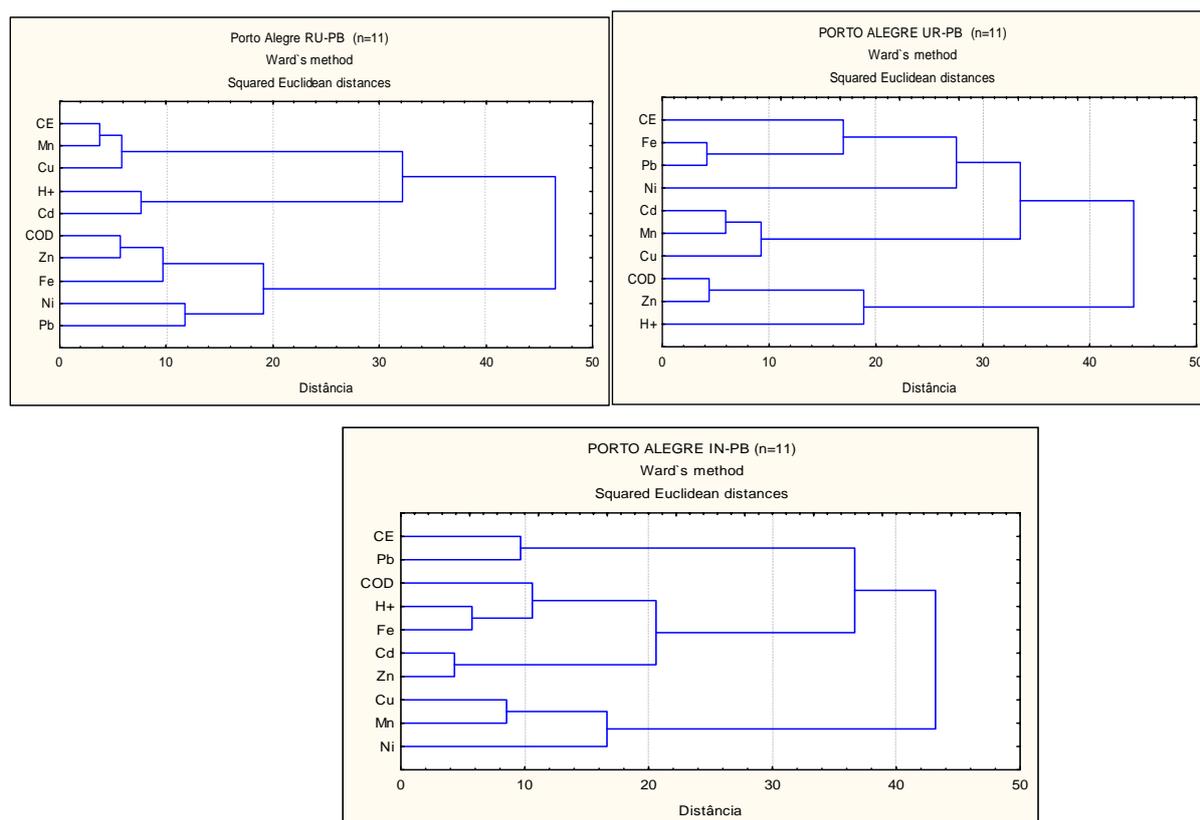


Figura 27 - Dendogramas da análise de cluster realizada pelo método de Ward entre os coeficientes de correlação dos metais traço na precipitação bruta na região de Porto Alegre para o período de estudo

A área urbana de Rio Grande apresentou dois grupos principais. O primeiro muito heterogêneo, onde se encontram dois subgrupos: um que inclui o Cu e Mn, com ligação muito forte e bem próxima. Essa ligação é corroborada pela forte e significativa correlação entre esses dois elementos ($r=0,86$, $p < 0,01$). O segundo subgrupo forma a dupla entre o Fe e Cd, porém a correlação de Pearson entre Cd e Fe ($r=0,55$) não foi significativa para $p < 0,01$ e $p < 0,05$. O segundo grupo inclui o COD e o Zn, Pb e Ni, onde COD e Zn estão num subgrupo com ligação muito próxima (< 5), que fica corroborada pela forte correlação ($r=0,77$, $p < 0,01$). Ocorreram correlações entre Zn, Pb e Ni, porém as mesmas não foram significativas para $p < 0,01$ e $p < 0,05$, indicando a influência da matéria orgânica como um dos fatores importantes na deposição desses elementos traço.

Na região de Porto Alegre se formaram também três grupos principais na área urbana. No primeiro grupo fica bem evidenciada a ligação forte entre Fe e Pb, que mostram correlações muito significativas entre si ($r=0,88$, $p < 0,01$), também apresentam ligações mais distanciadas, com a CE e o Ni. O segundo grupo apresenta Cd, Mn e Cu com ligações bem próximas entre si (distância < 10). Essa ligação pode ser corroborada pela forte correlação significativa ocorrida entre Cd e Mn ($r=0,71$, $p < 0,01$). No terceiro grupo encontram-se o COD e Zn ligados fortemente entre si, porém Zn mostra correlação forte e significativa com Cd ($r=0,75$, $p < 0,01$). Possivelmente deve ocorrer uma origem comum entre esses metais traço e, provavelmente esteja associada tanto ao tráfego veicular como à queima de biomassa nas proximidades desse sítio.⁵⁷

Na área industrial de Rio Grande aparecem dois grupos separados. No primeiro grupo estão reunidos os metais traço Zn, Cd, Cu, Fe, Mn e Pb, onde se observa ligações mais fortes (distância < 2) entre a CE e Zn, Cd e Cu e Fe e Mn, e todos ligados ao Ni porém de forma mais fraca (distância ~ 20). A presença de um maior número de metais traço reunidos nesse grupo demonstra novamente a forte influência das fontes locais no sítio, também evidenciada pelas fortes correlações significativas observadas entre estes metais traço como Zn e Cd, Cu, Mn e Ni (respectivamente, $r=0,89$, $r=0,91$, $r=0,72$ e $r=0,77$, $p < 0,01$); além dessas, outras também se manifestaram, as quais podem ser observadas no Anexo 28. No segundo grupo encontram-se separados o COD e o Pb, entre os quais não se estabelece uma correlação significativa para $p < 0,01$ e $p < 0,05$.

A área industrial de Porto Alegre, assim como em Rio Grande, mostrou a formação de três principais grupos de metais traço, porém as associações se diferem entre si. O primeiro é formado pela dupla de Pb e CE (distância ~ 10), indicando a forte ligação entre a presença de

material particulado na deposição de Pb. Entretanto não se observou correlação significativa entre Pb e CE, conforme já se referiu anteriormente. O segundo grupo se diferencia em dois subgrupos fortemente ligados, que se constituem por COD, H⁺ e Fe e com ligação muito próxima o Cd e Zn (distância <5). Porém não foram evidenciadas correlações significativas entre esses elementos traço. O terceiro grupo, também com dois conjuntos distintos, inclui Cu, Mn e Ni, com distância <10 entre Cu e Mn. Entre esses elementos se observa correlação significativa somente entre Cu e Ni ($r=0,71$, $p<0,01$) e entre o Mn e o COD ($r=0,92$, $p<0,01$).

Os resultados das análises de cluster e de correlação de Pearson para os metais traço analisados na precipitação interna nos diferentes sítios de Rio Grande e Porto Alegre encontram-se nos Anexos 34 e 35. As correlações e agrupamentos foram muito similares aos da precipitação bruta. Entretanto, as correlações correspondentes ao Zn (e também ao Mn), em alguns dos casos, decrescem na precipitação interna em comparação às observadas na precipitação bruta. Tal comportamento se deve ao fato de que o estado desses metais esteja alterado por processos que ocorrem na cobertura vegetal.⁵¹ Por efeito, encontra-se reconhecidamente na literatura, que o Zn tanto pode ser lixiviado como ser retido pelas folhas^{51,358,360,367}, já o Mn é comumente lixiviado das coberturas vegetais.^{51,358,360,368}

5.1.3.3.2 Análise de Componentes Principais

Na tentativa de avaliar as possíveis fontes responsáveis pelos níveis de contaminação observada por metais traço foi aplicada análise de fatores com rotação Varimax aos dados referentes às concentrações de todos os metais traço, H⁺, COD e os valores de condutividade elétrica.

Na maioria dos casos, os resultados obtidos para todos os sítios das duas regiões consideradas reforçaram as tendências encontradas pela análise de cluster na identificação das possíveis fontes comuns aos metais traço da precipitação. Foi escolhida uma correlação de 0,500 como valor limite para considerar as variáveis em cada.^{324,325} Assim, sempre que os solutos apresentarem correlação com valores superiores a esse considera-se que esteja correlacionado com a componente. Também quando a grande maioria dos conjuntos de elementos mostram valores maiores do que 0,800 indica que as retenções dos fatores foram suficientes para explicar a maioria da variância dos metais traço.³⁶⁹

Os resultados obtidos pela análise das componentes principais em cada sítio correspondente às duas regiões estudadas encontram-se nas Tabelas LII e LIII para a precipitação bruta e no Anexo 36 para a precipitação interna.

No sítio rural de Rio Grande a retenção de três fatores explica 79% da variância total de todos os elementos. O fator 1 explica cerca de 37% do total da variância e mostra fortes ligações entre os valores de CE, COD, H, Fe e Ni. Os resultados nesse fator claramente indicam a forte influência do material particulado na distribuição de Fe e Ni na precipitação bruta. No fator 2 encontram-se fortes ligações entre CE, Mn e Pb. Esse fator explica 25% da variância total. O fator 3 explica 17% e tem os metais traço Cd, Cu, Fe e Zn com fortíssimas ligações entre si. A presença desses elementos traço no mesmo fator indica possivelmente que devem ser originados de uma mesma fonte antropogênica, provavelmente emissões relacionadas às atividades agrícolas, como por exemplo, aplicação de fertilizantes e agrotóxicos.

No sítio rural de Porto Alegre destacam-se a retenção de quatro fatores que explicam cerca de 89% da totalidade de variância dos elementos. O fator mais importante (explica 31% da variância) apresenta ligação entre CE, Cu e Mn e pode revelar uma mesma contribuição antrópica para esses dois elementos traço, possivelmente relacionada ao material particulado dissolvido. O fator 2 mostra a forte ligação entre COD e Fe e um pouco mais moderada com Zn com uma explicação em torno de 27% da variância total. O fator 3 tem forte ligação entre H^+ e Cd, explicando 21% da variância total. O fator 4, com uma explicação de 11% da variância total, mostra associação moderada entre H^+ , Ni e Zn. Todos os fatores diferiram-se da região de Rio Grande tanto pela combinação entre os vários elementos nos fatores como pela ordem de importância em suas distribuições. Os agrupamentos encontrados nos quatro fatores corroboram as análises de correlação de Pearson e de cluster, revelando claramente uma importante fonte antrópica provavelmente devido às atividades agrícolas.

No sítio suburbano da região de Rio Grande formaram-se cinco fatores principais, que correspondem a 94% da totalidade de variação de todos os elementos analisados. O fator principal (34% de variação) inclui H^+ , Fe e Zn, que indiciam uma possível influência de emissões antropogênicas nesse local. O componente 2 apresentou a forte ligação entre Cu e Mn com uma variância de 20% e no fator 3 aparecem CE, Cd e Pb com variação de 18%. Já o fator 4 apresenta Cd e Ni fortemente ligados com 11% da variância total e o fator 5 inclui isoladamente o COD. Tais distribuições são similares às encontradas nas análises de cluster e de correlações sugerindo que as precipitações brutas são fortemente influenciadas pela presença de material particulado dissolvido provindo de emissões de fontes antropogênicas.

No sítio urbano da região de Rio Grande foram identificados três fatores que explicam 80% da variância total. O principal fator agrupou os metais traço Cd, Cu e Fe e o próton H^+

(34% da variância total) e revela sobretudo a influência antropogênica como fonte para a presença desses metais traço na precipitação, o que corrobora a proximidade do sítio considerado com o centro urbano. O segundo fator (27% da variância) reúne os metais traço Pb e Zn ligados ao COD. A ligação entre Pb e Zn indica a grande influência de emissões veiculares e coincide com resultados reportados em estudos no Japão^{369,370}, que indicam o Zn como um dos elementos marcadores de emissões de veículos motorizados. Entretanto a presença de COD indica que outras fontes antropogênicas contribuem nesse fator. O terceiro fator (18% da variância) reúne Cu e Ni e, conjuntamente com o segundo fator, reflete a possível influência das emissões veiculares de tráfego urbano no entorno do sítio em questão.

Na região de Porto Alegre, o sítio urbano também se caracterizou com os metais traço distribuídos em três fatores principais, correspondendo a uma variação total de 77%. O fator principal (33% da variação total), que reúne COD, H⁺ e Zn é sugerido pelos coeficientes de correlação. Conforme já se referiu, a presença significativa de Zn em centros urbanos está fortemente associada às emissões veiculares. O segundo fator (cerca de 25% da variação) inclui os metais traço Cd, Cu e Mn. As fortes correlações entre esses elementos corroboram a origem comum para os mesmos. O terceiro fator (cerca de 15% da variação) inclui forte ligação entre Fe e Pb (cerca de 19% da variância) e reflete a influência de fontes antrópicas diversas que atuam nessa área, como por exemplo, produtos de combustão. Como já se referiu, o intenso tráfego veicular, a queima de combustíveis e de biomassa e a construção civil de edificações podem ser responsáveis pelas principais contribuições no aporte desses elementos na área considerada.⁵⁷

Tabela LII - Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos metais traço presentes na precipitação bruta (PB) recolhida nos diferentes sítios da região de Rio Grande

	Rural			Suburbana					Urbana			Industrial		
	1	2	3	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	3
CE	0,57	0,72	0,13	0,13	0,23	0,91	0,12	0,02	0,08	0,27	0,78	0,95	0,05	0,04
COD	0,90	0,02	0,16	0,08	0,10	0,04	0,12	0,97	0,02	0,87	0,20	0,08	0,98	0,03
H ⁺	0,88	0,30	0,23	0,96	0,06	0,02	0,08	0,00	0,88	0,12	0,12	0,46	0,52	0,58
Cd	0,16	0,26	0,53	0,11	0,12	0,53	0,65	0,45	0,74	0,14	0,19	0,95	0,17	0,25
Cu	0,41	0,35	0,66	0,08	0,90	0,13	0,27	0,04	0,54	0,01	0,77	0,93	0,14	0,11
Fe	0,65	0,15	0,67	0,94	0,15	0,11	0,22	0,09	0,88	0,08	0,28	0,65	0,27	0,18
Mn	0,36	0,88	0,10	0,08	0,91	0,18	0,26	0,17	0,37	0,17	0,68	0,82	0,16	0,31
Ni	0,87	0,37	0,12	0,27	0,02	0,15	0,88	0,27	0,03	0,45	0,78	0,53	0,74	-0,22
Pb	0,14	0,85	0,21	0,32	0,29	0,78	0,32	0,13	0,32	0,85	0,25	0,03	0,11	-0,93
Zn	0,00	0,03	0,81	0,94	0,01	0,05	0,08	0,21	0,46	0,87	0,12	0,98	0,03	-0,16
Auto valor	3,7	2,5	1,7	3,4	2,0	1,8	1,1	1,0	3,4	2,7	1,8	5,7	1,6	1,3
Variância Total %	37	25	17	34	20	18	11	10	34	27	18	57	16	13

Tabela LIII - Resultados da Análise de Componentes Principais (extração com rotação de Varimax) realizada entre as concentrações dos metais traço presentes na precipitação bruta (PB) recolhida nos diferentes sítios da região de Porto Alegre

	Rural				Urbana			Industrial			
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4
CE	0,89	-0,10	0,30	0,14	-0,15	0,28	0,55	-0,08	0,91	0,14	0,01
COD	0,18	0,94	0,02	0,12	0,80	-0,27	0,33	0,57	0,55	0,10	-0,50
H ⁺	-0,10	0,17	0,76	0,59	0,54	-0,11	-0,18	0,91	-0,09	0,16	-0,30
Cd	0,37	-0,01	0,87	0,02	0,06	0,86	0,26	0,25	0,08	0,93	0,01
Cu	0,91	-0,09	-0,16	-0,08	-0,27	0,80	0,33	-0,19	-0,22	0,69	0,47
Fe	-0,19	0,87	-0,12	0,07	0,30	0,25	0,85	0,91	0,07	-0,09	0,25
Mn	0,92	0,34	0,00	-0,09	0,29	0,88	-0,24	-0,11	-0,71	0,52	0,14
Ni	-0,08	0,15	-0,07	0,96	-0,91	-0,32	-0,01	0,04	0,12	0,16	0,93
Pb	0,24	0,24	-0,81	0,36	-0,03	-0,14	0,93	-0,03	0,79	-0,13	0,12
Zn	0,17	0,66	0,02	0,55	0,95	0,17	0,05	0,70	0,17	0,62	-0,01
Auto valor	3,1	2,6	2,1	1,1	3,3	2,5	1,9	3,0	2,8	1,7	1,0
Variância total%	31	26	21	11	33	25	19	30	28	17	10

Na área industrial de Rio Grande foram observados três fatores principais que, no seu conjunto, explicam cerca de 86% da variância total. O primeiro explicou uma larga proporção dessa variância (57%) e inclui praticamente todos os metais traço – Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, que também na análise de Pearson mostraram fortes correlações entre si. Esse fator deverá ser atribuído principalmente aos resíduos provindos do processo industrial que possivelmente esteja relacionado à produção de fertilizantes, dada a forte correlação observada entre todos esses metais traço (Anexo 28). O segundo fator (16% da variância) que inclui o COD, H⁺ e Ni, expressando a influência de material orgânico e a acidez na origem do Ni nesse local. De fato o Ni é relativamente solúvel a pH < 6,5 e insolúvel a pH > 6,7.¹³⁴ O terceiro fator, que explica apenas 13% da variância total, inclui isoladamente o íon H⁺ poderá estar em correspondência com forte presença de ácidos (como por exemplo, ácido fosfórico, sulfúrico, clorídrico e nítrico) no processo industrial de fabrico de adubos fosfatados.⁴

Em Porto Alegre, no sítio industrial se destacaram quatro fatores que atingem 86% da variância total. O primeiro fator, incluindo a presença de COD, H⁺, Fe e Zn fortemente ligados entre si (e explicando 30% da variância total) está, por um lado, em correspondência com a influência do pH e do material orgânico na distribuição de Zn e Fe e, por outro, com a influência de produtos de combustão relacionadas provavelmente ao tráfego veicular para o caso do Zn. Conforme já se referiu em capítulo anterior, esse sítio está localizado nas proximidades da rodovia BR116. O segundo fator (28% da variância) incluindo CE, COD, Mn e Pb, mostra a influência do material particulado na distribuição desses dois elementos traço. O terceiro fator (com 19% da variância) inclui o Cd, Cu, Mn e Zn. O fator 4 apresenta isoladamente o Ni (com 10% da variância total) que, corroborando com os fatores 2 e 3, poderá ser atribuído a emissões industriais, principalmente relacionadas à produção de

cimento e fertilizantes. Conforme já foi colocado anteriormente, nas proximidades desse sítio são desenvolvidas atividades industriais relacionadas à produção, uso e transporte de cimento, além de se encontrar várias indústrias de diferentes tipologias, como por exemplo, fábricas de papelão, indústrias químicas, petrolíferas.

5.1.3.4 Fluxos Anuais dos Metais Traço

5.1.3.4.1 Precipitação bruta

As quantidades de metais traço correspondentes aos fluxos anuais através da precipitação bruta estão apresentadas na Tabela LIV.

Os metais traço que se apresentaram com maiores fluxos anuais através da precipitação bruta foram o Fe, o Mn e o Zn em todos os sítios das regiões de Rio Grande (respectivamente 4920-8295, 5100-10633 e 5354-42240 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e de Porto Alegre (respectivamente 4057-10620, 4787-17316 e 12464-24612 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) refletindo, como anteriormente já foi explicitado, a forte influência de emissões antropogênicas sobre a composição da precipitação bruta na região de estudo.

Os elementos insolúveis na precipitação bruta são predominantemente de fontes continentais, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e, em geral, mostram uma mesma ordem de deposição do fluxo na precipitação bruta: Fe>Zn>Mn>Ni \approx Cu \approx Pb.³⁷⁰ Essa ordem se mostrou alterada em relação à posição dos três elementos traço de maior magnitude (Zn>Mn>Fe); para os demais metais traço manteve a mesma posição, porém os valores de fluxos não foram de mesma ordem de grandeza. As ordens seqüenciais de deposição do fluxo na precipitação bruta encontrada nos sítios considerados estão apresentadas na Tabela LV.

No sítio rural de Rio Grande o Fe foi o mais abundante entre todos os fluxos anuais dos metais ($8295 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), seguido pelo Mn ($6320 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e Zn ($5354 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$). Em Porto Alegre, o fluxo mais abundante, no sítio rural, foi o de Zn ($20550 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), inclusive superando o do sítio urbano. Depois do Zn, os metais Fe e Mn foram os que apresentaram maiores cargas (respectivamente, 4057 e $4787 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$). Nesses sítios rurais, os fluxos de Ni (1908 e $1577 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) superaram os de Cu (1099 e $745 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) respectivamente em Rio Grande e Porto Alegre, exibindo valores de fluxos anuais bastante similares entre as duas regiões. Os fluxos de Pb (respectivamente 426 e $350 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e de Cd (36 e $33 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) exibiram, em geral, os menores valores de fluxos anuais entre os

metais traço. Essas quantidades resultaram, ainda assim, superiores às reportadas para regiões remotas da Nova Zelândia³⁷¹ (Tabela LVI).

No sítio suburbano da região de Rio Grande, os fluxos anuais dos metais Cu, Fe e Mn (respectivamente, 771; 5019 e 5100 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) foram um pouco menores do que os determinados para o sítio rural (Tabela LIV), sendo que o Cd, Ni, Pb e Zn apresentaram fluxos ligeiramente mais elevados (respectivamente, 78; 2394; 490 e 18043 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$). Como pode ser observado nesse sítio o Zn superou a carga de todos os metais traço considerados e foi mais abundante do que no sítio rural, numa ordem de 3,4 vezes.

Tabela LIV -Valores do fluxo de metais traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) devidos à precipitação bruta (PB) e à precipitação interna (PI), da diferença (PI-PB) e da razão (PI/PB) entre os fluxos, nos sítios rurais (RU), suburbano (SU), urbanos (UR) e industriais (IN) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre

Sítio		Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Rio Grande								
RU	PB	36,3	1098,6	8295,3	6320,1	1908,2	425,8	5354,4
	PI	61,6	1800,1	16283,3	113630,6	5808,6	686,1	15429,0
	PI-PB	25,2	701,5	7987,9	107310,5	3900,4	260,3	10074,6
	PI/PB	1,7	1,6	2,0	18,0	3,0	1,6	2,9
SU	PB	78,3	771,4	5019,5	5100,2	2394,1	490,3	18042,3
	PI	60,0	1406,6	22911,5	100040,1	3275,8	1025,4	15579,5
	PI-PB	-18,3	635,1	17892,0	94939,9	881,7	535,1	-2462,8
	PI/PB	0,8	1,8	4,6	19,6	1,4	2,1	0,9
UR	PB	71,6	936,9	4920,1	5631,9	1947,6	891,6	15635,9
	PI	97,7	2006,1	38774,4	43080,6	6124,1	1147,3	28777,2
	PI-PB	26,1	1069,2	33854,3	37448,6	4176,5	255,7	13141,2
	PI/PB	1,4	2,1	7,9	7,6	3,1	1,3	1,8
IN	PB	244,5	2162,2	6853,3	10633,3	3363,2	747,2	42239,7
	PI	371,8	3870,4	59976,6	182745,8	8112,7	1600,9	54231,1
	PI-PB	127,4	1708,2	53123,3	172112,5	4749,5	853,7	11991,4
	PI/PB	1,5	1,8	8,7	17,2	2,4	2,1	1,3
Porto Alegre								
RU	PB	33,5	744,9	4057,4	4787,3	1577,1	350,3	20550,1
	PI	57,7	1493,6	15871,8	88874,7	8916,0	650,6	23064,6
	PI-PB	24,3	748,7	11814,4	84087,4	7338,9	300,3	2514,5
	PI/PB	1,7	2,0	3,9	18,6	5,6	1,9	1,1
UR	PB	44,3	990,6	4604,6	5963,4	1008,7	438,0	12464,0
	PI	64,1	3332,6	57975,9	67102,1	3267,1	1091,1	21250,2
	PI-PB	19,9	2342,1	53371,2	61138,8	2258,4	653,1	8786,2
	PI/PB	1,4	3,4	12,6	11,2	3,2	2,5	1,7
IN	PB	99,1	1754,3	10620,8	17315,9	2575,8	1184,2	24612,2
	PI	116,2	3305,7	73749,6	442860,1	19024,4	1488,1	40964,8
	PI-PB	17,1	1551,4	63128,8	425544,2	16448,6	304,0	16352,6
	PI/PB	1,2	1,9	6,9	25,6	7,4	1,3	1,7

Os fluxos anuais estimados nos sítios urbanos da região de Rio Grande foram mais elevados para a maioria dos metais traço, se comparados com o sítio rural. Assim, o Cd, Ni, Pb e Zn atingiram respectivamente 71, 1948, 892 e 15636 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ de cargas (Tabela LIV). Também no sítio urbano de Porto Alegre a maioria dos metais apresentou cargas maiores do que as do sítio rural, exceto Ni e Zn, que exibiram valores menores (respectivamente 1009 e

12464 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$). Tais resultados podem indicar que esses locais provavelmente recebem a forte influência das emissões relativas ao tráfego veicular. Resultados semelhantes têm sido reportados para áreas urbanas com elevadas cargas de Pb e Zn.³⁵⁷

Nos sítios industriais observou-se diferenças bem mais acentuadas nos fluxos anuais de metais traço na precipitação bruta em relação aos outros sítios, destacadamente na região de Rio Grande. Sendo assim, o sítio industrial de Rio Grande exibiu um fortíssimo aumento do fluxo anual de Zn (oito vezes) em relação ao sítio rural, o qual passou a ser o elemento com maior fluxo anual (42240 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$). Fortísimos acréscimos foram também registrados para os fluxos anuais de Cd que atingiram 244 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$. Assim, o Cd mostrou um acréscimo do fluxo na ordem de sete vezes, se comparado ao fluxo estimado para o respectivo sítio rural. Os fluxos anuais de Zn e Cd são da ordem de grandeza de fluxos reportados para zona influenciada por indústria de fertilizantes.⁵⁷

O fluxo anual de metais traço através da precipitação bruta no sítio industrial da região de Porto Alegre também mostrou diferenças expressivas tanto entre os demais sítios, quanto se comparados ao sítio industrial da região de Rio Grande. Nesse sentido, tanto os valores do fluxo de Zn (24612 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) como os de Cd (99 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) foram bem menores no sítio industrial de Porto Alegre. Além desses, também apresentaram menores valores o Cu (1754 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e o Ni (2576 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$). Mas as maiores diferenças relacionam-se ao fluxo anual de Mn e Fe (respectivamente 17316 e 10620 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), os quais foram cerca de 1,6-1,5 vezes maior em relação ao sítio industrial da região de Rio Grande; entretanto superam ao da área rural da respectiva região (3,6 e 2,6 vezes). Possivelmente tais diferenças podem ser atribuídas à forte influência do tipo de indústrias e sua localização no Distrito Industrial de Rio Grande em relação à região de Porto Alegre, isto é, apesar da região de Porto Alegre possuir uma maior quantidade e maior diversidade no setor industrial, as indústrias encontram-se bem mais afastadas do que na zona industrial de Rio Grande.

5.1.3.4.2 Precipitação interna

Em termos absolutos ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), o fluxo anual dos metais traço através da precipitação interna apresentou seqüências diferenciadas em suas ordens para os diferentes sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre. Também essas seqüências se diferenciaram das observadas para a precipitação bruta (Tabela LV).

O maior fluxo anual através da precipitação interna foi do Mn na maioria dos sítios das regiões de Rio Grande (respectivamente 43081-182746 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e de Porto Alegre

(respectivamente 67102-442860 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$), refletindo, como anteriormente já foi explicitado, a forte interação entre a folhagem e a precipitação bruta, durante a passagem desta pela cobertura vegetal. Com relação à ordem seqüencial na distribuição dos aportes para os metais traço, verifica-se que o Mn lidera em praticamente todos os sítios considerados, exceto nos sítios urbanos onde o Fe ultrapassa seus teores e ocupa a primeira posição nas duas regiões.

Tabela LV - Ordem seqüencial decrescente dos fluxos de metais traço na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre

Sítios		Rio Grande	Porto Alegre
RU	PB	Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd	Zn > Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd
	PI	Mn > Fe > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd	Mn > Zn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd
SU	PB	Zn > Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd	-----
	PI	Mn > Fe > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd	-----
UR	PB	Zn > Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd	Zn > Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd
	PI	Mn > Fe > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd	Mn > Fe > Zn > Cu > Ni > Pb > Cd
IN	PB	Zn > Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd	Zn > Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd
	PI	Mn > Fe > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd	Mn > Fe > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd

O segundo maior aporte é de Fe (16283-59977 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) na maioria dos sítios de Rio Grande e de Porto Alegre; somente o Zn (23065 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) supera os elevados valores de Fe no sítio rural de Porto Alegre. O próximo metal mais abundante é o Zn (respectivamente 15429-54231 e 21250-40965 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) em todos os sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre. Em geral, ordem similar em referência à abundância de metais traço na precipitação interna obtida no presente estudo (Mn > Fe > Zn) tem sido comumente reportada na literatura para regiões poluídas na Europa;^{48,117,359,361} na costa leste da América do Norte³⁶⁰ e no Japão.⁵¹ Porém, diferente seqüência na abundância desses metais (Fe > Zn > Mn) foram encontradas numa floresta urbana na Malásia.¹⁶ Para regiões não poluídas, a ordem seqüencial (Zn > Mn > Fe) tem sido reportada na Espanha²⁸⁵ e, em matas de restinga, na região costeira do Paraná¹⁵⁸, no Brasil.

As proporções referentes às contribuições individuais para cada metal traço no fluxo total de todos os metais traço analisados na precipitação bruta e na precipitação interna são apresentadas na Figura 28.

Embora sejam observadas diferenciações marcantes na distribuição das quantidades de metais traço na precipitação interna, em geral, encontrou-se a mesma ordem decrescente Mn > Fe > Zn > Ni > Cu > Pb > Cd relativa à abundância de cada metal traço na precipitação interna do *Eucalyptus sp.* (Tabela LV). Essa ordem seqüencial foi exibida em todos os sítios de Rio Grande e no sítio industrial de Porto Alegre. No sítio urbano de Porto Alegre a mesma ordem se altera em razão do Cu, que supera o Ni, ocupando sua posição e, no sítio rural os teores de

Fe são superados pelos valores de Zn, o que determina diferente ordem seqüencial na sua distribuição. Possivelmente a maior contribuição de Zn nesse sítio esteja relacionada ao intenso tráfego nas proximidades do sítio em estudo. Pode ser observado que as posições relativas à abundância do Pb e Cd não se alteram em todos os sítios considerados; possivelmente isso se deve ao fato de que tais metais encontram-se com teores bem menos expressivos do que os valores dos demais metais traço aqui considerados.

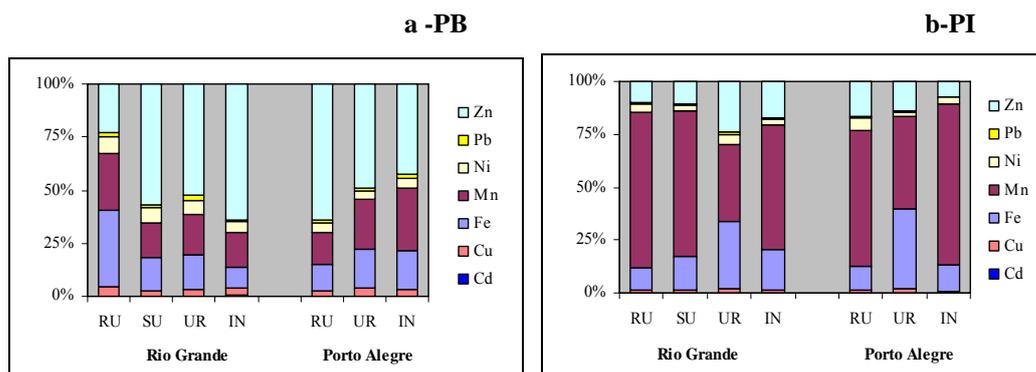


Figura 28 – Distribuição percentual da contribuição de metais pesados analisados na precipitação bruta (a) e na precipitação interna (b) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) nos diferentes sítios (RU-rural; SU- suburbano; UR-urbano; IN- industrial) das regiões de Rio Grande e Porto Alegre

5.1.3.5 Fatores de Enriquecimento

A análise da relação entre os fluxos de nutrientes através da precipitação bruta e da precipitação interna permite conhecer a amplitude do enriquecimento na precipitação interna por representar o grau em que variam as concentrações ao passar pela copa vegetal^{79,372,373} (Tabelas LVI e LVII). Para a maioria dos metais traço, os valores dessa relação foram superiores à unidade, indicando claramente o acréscimo do fluxo de elementos através da precipitação interna, se comparado ao da precipitação bruta. Os valores se diferenciaram segundo as regiões e os sítios considerados, observando-se os maiores incrementos quando se consideram os metais Mn, Fe e Ni (Figura 29). O Cd e o Zn exibiram no sítio suburbano de Rio Grande valores inferiores à unidade, manifestando claramente a existência do processo de absorção por parte das coberturas vegetais (Tabela LVI).

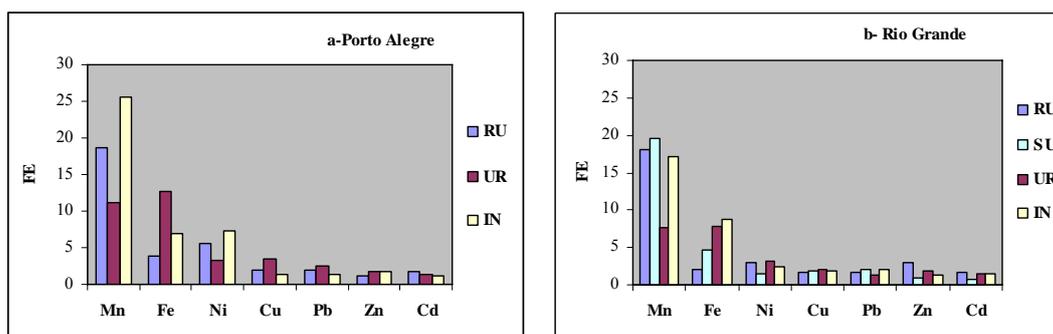


Figura 29 – Distribuição dos fatores de enriquecimento (FE) para os metais traço presentes nos diferentes sítios nas regiões de (a) Porto Alegre e (b) Rio Grande.

A lixiviação foliar é um dos principais processos responsáveis pela transferência do Ni da copa das árvores para o solo, dado que, como tem sido reportado³⁵⁸, esse elemento pode ser liberado juntamente com K^+ durante momentos de grandes atividades metabólicas ocorridas nas vegetações. Conforme já se referiu, o Mn também é fortemente lixiviado da superfície foliar, o que promove expressivos enriquecimentos na precipitação interna. Os decréscimos substanciais nos fluxos anuais de Cd e Zn na precipitação interna nesse sítio sugerem que os metais traço analisados devem ter sido absorvidos pelas folhas. A retenção de Zn e Cd em relação à PB foi também verificada para coberturas florestais de carvalho, em regiões afetadas por contaminação, em Barcelona³⁵⁸, na Espanha. Assim, considera-se que esses metais podem ser alterados pelos processos na cobertura vegetal, podendo ser lixiviados ou absorvidos pelas folhas das plantas. Por outro lado, o enriquecimento de Zn tem sido observado em outros estudos, os quais reportam fatores de enriquecimento no intervalo de 50-500, respectivamente para sítios menos poluídos³⁴⁹ a sítios muito poluídos.³⁵⁷ Reconhecidamente o enriquecimento desse elemento está associado a sua liberação por diversos processos industriais³⁷⁴, por queima de combustíveis fósseis e aplicação de agrotóxicos⁵¹, podendo ser facilmente dissolvido pela precipitação bruta.³⁴⁵

Comparando-se as duas regiões, pode ser observado que a precipitação interna na região de Porto Alegre exibiu maior enriquecimento para a maioria dos elementos traço considerados (Tabelas LVI e LVII). Sendo que alguns metais traço mostraram menor enriquecimento nos sítios industrial (Cd, Fe e Pb) e nos sítios rural e urbano (Zn). Tal fato pode indicar que os sítios de Porto Alegre se encontram afetados em maior extensão pela poluição aérea provavelmente pela grande aglomeração urbana ou, por outro lado, que na região de Rio Grande a precipitação bruta recebeu maiores cargas de todos os metais traço determinando a diminuição dos fatores de enriquecimento. A Tabela LVIII sumariza as contribuições

potenciais dos metais traço na razão entre a precipitação interna e a precipitação bruta para todos os sítios considerados.

Tabela LVI – Fluxos médios ($\text{g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) dos metais traço na precipitação bruta (PB) nos diferentes sítios (RU-rural, SU-suburbano, UR-urbano, IN-industrial) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre e os respectivos volume de precipitações (mm ano^{-1})

	PB	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	Rio Grande							
RU	1900	0,36	10,99	82,95	63,20	19,08	4,26	53,54
SU	1743	0,78	7,71	50,20	51,00	23,94	4,90	190,42
UR	1960	0,72	9,37	49,20	56,32	19,48	8,92	156,36
IN	2226	2,44	21,62	68,53	106,33	33,63	7,47	422,40
	Porto Alegre							
RU	1395	0,33	7,45	40,57	47,87	15,77	3,50	205,50
UR	1425	0,44	9,91	46,05	59,63	10,09	4,38	124,64
IN	1904	0,99	17,54	106,21	173,16	25,76	11,84	246,12

Tabela LVII – Fluxos médios ($\text{g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) dos metais traço na precipitação interna (PI) nos diferentes sítios (RU-rural, SU-suburbano, UR-urbano, IN-industrial) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre e os respectivos volume de precipitações (mm a^{-1})

	PI	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	Rio Grande							
RU	1618	0,62	18,00	162,83	1136,31	58,09	6,86	154,29
SU	1584	0,60	14,07	229,12	1000,40	32,76	10,25	155,80
UR	1504	0,98	20,06	387,74	430,81	61,24	11,47	287,77
IN	2075	3,72	38,70	599,77	1827,46	81,13	16,01	542,31
	Porto Alegre							
RU	1070	0,58	14,94	158,72	888,75	89,16	6,51	230,65
UR	1437	0,64	33,33	579,76	671,02	32,67	10,91	212,50
IN	1591	1,16	33,06	737,50	4428,60	190,24	14,88	409,65

No sítio suburbano de Rio Grande os metais traço mostraram enriquecimentos de menor magnitude, principalmente Cd, Ni e Zn em comparação aos demais sítios das duas regiões estudadas (Tabela LV). De maneira geral, o Fe e o Cu encontram-se menos enriquecidos nesse sítio em relação aos sítios urbano e industrial tanto de Rio Grande como de Porto Alegre. O Mn exibiu elevado enriquecimento (19,6) que ultrapassou os valores estimados para os sítios rurais (18,0-18,6) e urbanos (7,7-11,2) de ambas regiões e no industrial (17,0) de Rio Grande. Também o Pb mostrou um ligeiro aumento na taxa de enriquecimento (2,1) nesse sítio suburbano em comparação aos sítios rurais das duas regiões (respectivamente 1,6 e 1,9), urbano de Rio Grande e no industrial de Porto Alegre (1,3).

Tabela LVIII - Fatores de Enriquecimentos (FE) obtidos pela razão entre os fluxos médios ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) de metais traço na precipitação interna (PI) sob *Eucalyptus sp* e na precipitação bruta (PB), ($\text{FE} = \text{PI}/\text{PB}$), nos sítios (RU- rural, SU-suburbano, UR-urbano, IN-industrial) das regiões de Rio Grande (RG) e Porto Alegre (PA) no ano de 2002

	Porto Alegre			Rio Grande			
	RU	UR	IN	RU	SU	UR	IN
Mn	18,6	11,2	25,6	18,0	19,6	7,6	17,2
Fe	3,9	12,6	6,9	2,0	4,6	7,9	8,7
Ni	5,6	3,2	7,4	3,0	1,4	3,1	2,4
Cu	2,0	3,4	1,3	1,6	1,8	2,1	1,8
Pb	1,9	2,5	1,3	1,6	2,1	1,3	2,1
Zn	1,1	1,7	1,7	2,9	0,9	1,8	1,3
Cd	1,7	1,4	1,2	1,7	0,8	1,4	1,5

Assim, a cobertura vegetal comportou-se como importante fonte para a deposição de Mn, Fe e Ni e um pouco menos expressiva para Cd, Cu, Pb e Zn. Quanto ao Cd, Cu e Pb provavelmente seja devido às baixas concentrações e ao Zn é possível que o acréscimo na precipitação bruta tenha se igualado ao da precipitação interna nos sítios considerados. Comportamentos similares para o Zn, Cu, Fe e Ni foram reportados no estudo sobre as interações entre a precipitação bruta e a cobertura de *Pinus sp.* em regiões impactadas na Finlândia.³⁵⁷

Por último, a Figura 30 mostra a expressiva mudança regional nos níveis médios de concentração de metais traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) presentes na precipitação interna sob o *Eucalyptus sp.*. Também pode ser observada uma distribuição gradiente em relação aos valores médios baseando-se no tipo de área impactada.

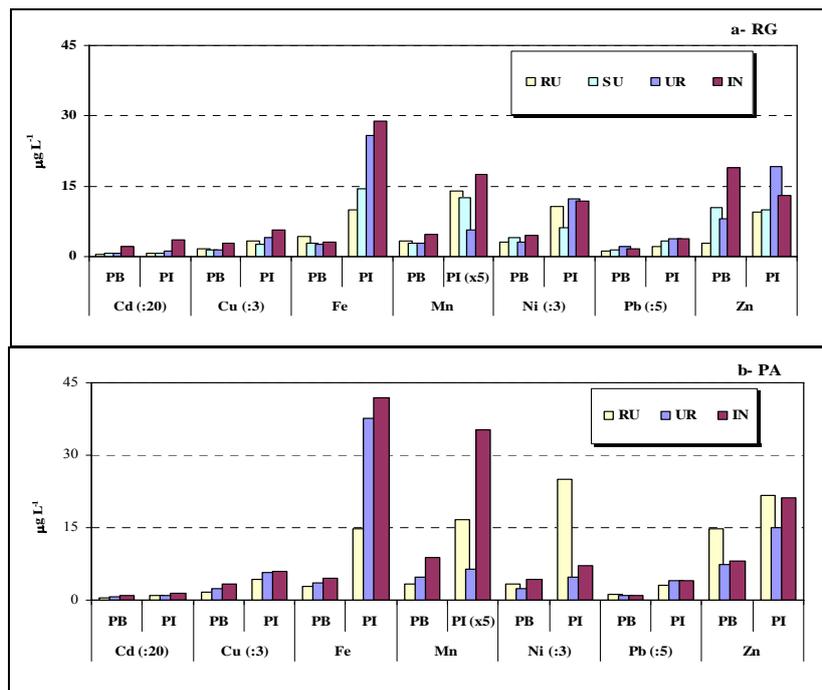


Figura 30 - Distribuição dos metais pesados presentes na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) sob o *Eucalyptus sp.* nos diferentes sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre

5.2 EFEITO DA COBERTURA VEGETAL NA CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇO E NA DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DA PRECIPITAÇÃO INTERNA

5.2.1 Características da Precipitação Interna de Espécies Introduzidas no Litoral Sul do RS

A determinação das características químicas das precipitações atmosféricas, com base na análise da precipitação interna (PI), permite-nos indicar a qualidade do ar de áreas com diferentes níveis de impacto antropogênico.

O presente estudo trata da caracterização dos componentes e parâmetros químicos da precipitação bruta (PB) e da precipitação interna de vegetação introduzida [*Acacia sp.* (Leguminosidae), *Bambusa sp.* (Gramineae), *Eucalyptus sp.* e *Syzygium sp.* (Mirtaceae), *Pinus sp.* (Pinaceae)] na extremidade sul da planície costeira do Rio Grande do Sul (região de Rio Grande), (Figura 12), com a finalidade de determinar os valores de nível natural na precipitação interna.

No período de 11 de julho a 10 de agosto de 2002, foram recolhidas amostras de precipitação bruta e de precipitação interna durante cinco eventos consecutivos de precipitação. O tipo de coletor adotado e a metodologia de coleta das amostras estão descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente.

Os dados referentes às condições meteorológicas observadas durante o período de estudo foram fornecidos pela Estação Meteorológica da FURG (Anexo 38). Durante o intervalo de estudo a umidade relativa do ar se manteve em média de 86,7%. As direções predominantes do vento durante os eventos foram nordeste (NE) e sudoeste (SW) e as maiores velocidades foram registradas durante o primeiro e quinto evento de chuva (Tabela LIX).

Tabela LIX – Dados meteorológicos observados durante a ocorrência dos eventos de precipitação no período de estudo (11/07 a 10/08/2002)

Eventos	Data	Precipitação (mm)	Direção do vento (m s ⁻¹)	Velocidade do vento (m s ⁻¹)	Nº de dias sem chuva
1	22 - 23/07	13,2 e 12,6	NE	3,0 e 5,3	10
2	25/07	30,2	SW	1,3	-
3	27/07	17,5	SW	2,3	1
4	31/07	10,0	SW	2,3	3
5	8 - 9/08	19,2 e 67,2	SP e SW	4,3 e 2,3	7

Fonte: Estação Meteorológica da FURG (2002)

5.2.1.1 Quantidade de Precipitação

A quantidade de precipitação bruta foi de 174,5 mm, distribuídos num total de treze dias com chuva; a maior quantidade de precipitação bruta ocorreu no evento 5 (86,4 mm), isto é, nos dias 8 e 9 de agosto. O primeiro evento de precipitação ocorreu após um período seco (dez dias sem chuva), também entre os eventos 4 e 5 se verificou um intervalo de sete dias sem ocorrência de chuva. Entre os demais eventos ocorreram precipitações de quantidades insignificantes que não foram consideradas para este estudo por não originarem volume suficiente para as análises. De todos os eventos observa-se que o último (5), por ter sido mais intenso e prolongado, contribuiu com cerca de 49% da quantidade total de precipitação no período considerado por este estudo.

O volume recolhido de amostras de precipitação bruta e de precipitação interna apresentou variações entre os eventos, que decorreram devido às diferentes quantidades de precipitação a cada evento. Em média, o volume de precipitação bruta recolhido na área aberta (não afetada pela vegetação) foi de 306 mL, aproximadamente. O volume máximo recolhido foi durante o evento 5 (750 mL) e o mínimo no evento 4 (71 mL).

O volume de precipitação interna correspondente às diferentes espécies diminuiu em relação ao da precipitação bruta, alcançando um valor médio de aproximadamente 186 mL. O maior volume de PI (664 mL) ocorreu sob o *Pinus sp.* durante o evento 5 e o menor (20 mL) sob o *Bambusa sp.* no evento 4.

Assim, o *Bambusa sp.* apresentou um volume médio de PI de 148 mL, o qual foi um pouco maior que o da *Acacia sp.* e *Syzygium sp.*, mas bem menor se comparado com o da PB (48% do volume médio da PB). A *Acacia sp.* apresentou um volume médio de 123 mL na PI, o qual correspondeu a 40% do da PB, enquanto no caso *Eucalyptus sp.*, o volume médio da PI se elevou, atingindo 78% da PB.

Conforme já se referiu anteriormente (Capítulo V, item 5.1.2), a variabilidade dos volumes nos diferentes sítios provavelmente resulte da heterogeneidade espacial da cobertura dos diferentes tipos de vegetação considerados, como tem sido reportado por diversos autores em estudos de mesma natureza.^{74,86,90,103,256}

5.2.1.2 Valores de pH e Condutividade Elétrica

Os valores de pH observados na precipitação bruta mostraram pequenas variações entre os eventos, apresentando 5,2 como valor médio e somente durante o evento 2 revelaram um caráter decididamente ácido (pH=4,5), o que corrobora as variações observadas para o estudo mensal das características da PB e da PI (pH=4,6 na PB no mês de agosto). Durante o eventos 1 e 3 foi registrado o valor de pH mais elevado (5,6), o que pode estar associado ao período prolongado sem chuva antes do evento 1, que possivelmente proporcionou o acúmulo de partículas no ar atmosférico.¹⁸⁰ Assim, tanto o caráter ácido da chuva do evento 2 como o acréscimo do valor de pH da precipitação durante o evento 3, sugerem algum tipo de fonte de poluição atmosférica específica nas proximidades da área de estudo, mas com influência variável de acordo com a época do ano.

O valor médio do pH na precipitação interna foi um pouco mais elevado que o do pH da precipitação bruta, atingindo o valor de 5,8. Verificou-se também uma apreciável diferença entre os valores do pH medido na precipitação interna correspondente a cada uma das cinco espécies estudadas (Figura 31), os quais variaram entre um mínimo de 4,3 no *Pinus sp.* e um máximo de 6,9 no *Bambusa sp.*. Essa diferença dos valores de pH entre as diferentes vegetações indica que o valor de pH da PI está também dependente das especificidades da espécie vegetal.

O decréscimo de pH na PI do *Pinus sp.* está, aliás, em consonância com o comportamento que tem sido reportado na literatura para vários estudos com pinheiros^{86,173} e com *Eucalyptus sp.*,^{260,275} nos quais foram observados decréscimos significativos dos valores de pH da precipitação bruta ao passar através da respectiva cobertura vegetal.

O valor médio de pH na PI da *Acacia sp.* (5,9) foi um pouco mais elevado que na PB, mais elevado do que o da PI do *Eucalyptus sp.* e do *Pinus sp.* Já os valores médios de pH da PI no *Syzyguim sp.* (6,2) e no *Bambusa sp.* (6,9) mostraram um expressivo aumento, se comparados ao pH da PB ou com o da PI das demais espécies consideradas. No caso do *Eucalyptus sp.* o valor do pH (5,4) se manteve mais ou menos constante durante os eventos de

chuva estudados. Tais comportamentos corroboram com o fato de o pH da PI variar com a espécie de vegetação considerada. Também esses resultados ficam ratificados por estudos reportados na literatura acerca da interação da precipitação bruta durante a passagem pela cobertura vegetal de diversas vegetações.^{48,103,300,331}

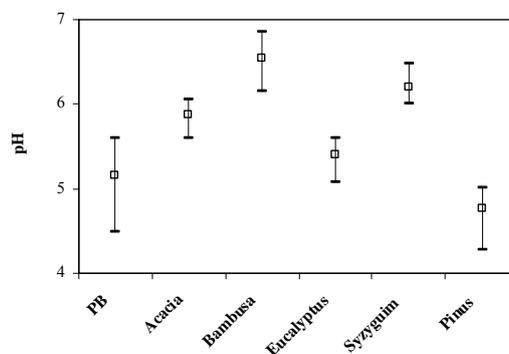


Figura 31-Valores médios, máximos e mínimos de pH na precipitação bruta, bem como na precipitação interna das diferentes coberturas vegetais

A condutividade elétrica na precipitação bruta mostrou variação consoante aos eventos considerados. O valor médio foi $14,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ com a menor condutividade registrada durante o evento 3 ($6,4 \mu\text{S cm}^{-1}$) e a mais elevada ($36,1 \mu\text{S cm}^{-1}$) no evento 1 (Figura 32).

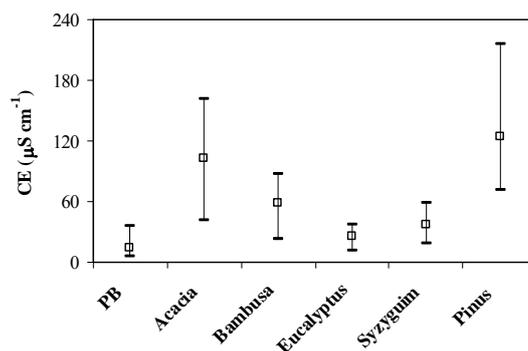


Figura 32 - Valores médios, máximos e mínimos de condutividade elétrica (CE) na precipitação bruta e precipitação interna das diferentes coberturas vegetais

Comparando-se a condutividade elétrica média da precipitação interna das diferentes espécies com a da precipitação bruta, observa-se uma relação de cinco para um ($67,5:14,1 \mu\text{S}$

cm^{-1}), o que corrobora o acréscimo das espécies iônicas na PI, como já foi anteriormente considerado. O menor valor da CE foi registrado no *Eucalyptus sp.* ($11,2 \mu\text{S cm}^{-1}$) durante o evento 3 e o maior sob o *Pinus sp.* ($216 \mu\text{S cm}^{-1}$) no evento 1. Na *Acacia sp.* a condutividade elétrica média foi a segunda mais elevada ($102,8 \mu\text{S cm}^{-1}$) se comparada às demais espécies e a da PB.

5.2.1.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Na precipitação bruta, a concentração média de COD foi $7,2 \text{ mg L}^{-1}$ com os menores valores obtidos nos eventos 2 e 5 de precipitação ($3,3 \text{ mg L}^{-1}$) e o maior ($14,3 \text{ mg L}^{-1}$) durante o evento 1.

A concentração média de COD na precipitação interna foi de $11,5 \text{ mg L}^{-1}$ e o valor mínimo observado no *Eucalyptus sp.* ($5,5 \text{ mg L}^{-1}$) durante o evento 5. Já o maior teor de COD foi observado sob a *Acacia sp.* ($20,9 \text{ mg L}^{-1}$) no evento 1, que supera aproximadamente três vezes as concentrações obtidas na precipitação bruta (Figura 33). O maior teor de COD tanto na precipitação bruta como na precipitação interna deve estar relacionado ao aumento de partículas aéreas correspondente aos vários dias sem precipitação entre eventos 1 e 5.

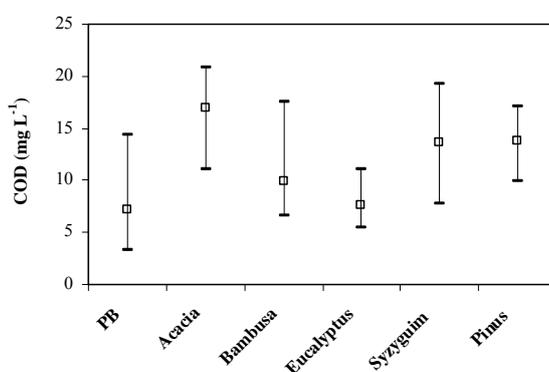


Figura 33 - Concentrações médias de COD na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) de diferentes coberturas vegetais

A quantidade de COD na PI sob o *Syzygium sp.* foi em média $13,7 \text{ mg L}^{-1}$, aproximadamente 1,8 mais elevado que na PB. Esse enriquecimento demonstra que as folhas liberam compostos orgânicos durante a passagem da precipitação bruta pela cobertura vegetal.^{51,112,375,378} Pela análise da Figura 33 pode ser verificado que a precipitação bruta se

enriquece com COD ao passar pelas copas das diferentes vegetações, sendo esse enriquecimento dependente da espécie considerada.

5.2.1.4 Concentração de Metais Traço na Precipitação Bruta e na Precipitação Interna

Os resultados referentes a algumas características químicas e concentração de metais traço na precipitação bruta, bem como na precipitação interna, recolhida sob os cinco tipos de vegetação, em eventos subsequentes de chuva ocorridos durante o período de estudo estão apresentados na Tabela LX e no Anexo 39. As amostras de PI sob *Acacia sp.* e *Pinus sp.* recolhidas durante o evento 2 foram perdidas, assim como não foi considerada a amostra de precipitação interna sob o *Pinus sp.* recolhida durante o evento 4 por apresentar volume insuficiente para realizar todas as análises.

Tabela LX – Valores médios referentes ao volume (mL), valor de pH, condutividade elétrica (CE) ($\mu\text{S cm}^{-1}$), carbono orgânico dissolvido (COD) (mg L^{-1}) e concentração de metais traço ($\mu\text{g L}^{-1}$) na precipitação bruta (PB) e na precipitação interna (PI) das diferentes espécies consideradas no estudo no intervalo de julho a agosto de 2002

Parâmetros	PB	PI				
		<i>Acacia sp.</i>	<i>Bambusa sp.</i>	<i>Eucalyptus sp.</i>	<i>Syzygium sp.</i>	<i>Pinus sp.</i>
Volume	305,8	123,5	147,6	238,6	104,8	325,3
pH	5,2	5,9	6,6	5,4	6,2	4,8
CE	14,1	102,8	58,6	36,4	39,8	123,9
COD	7,16	16,93	9,90	7,60	13,70	13,77
Cd	0,10	0,16	0,08	0,13	0,06	0,07
Cu	0,83	3,77	3,39	1,18	2,73	2,97
Fe	4,71	16,69	11,52	13,46	11,99	21,13
Mn	2,33	94,05	11,66	75,83	16,82	79,22
Ni	0,93	1,64	2,27	1,06	1,30	1,59
Pb	0,20	0,26	0,30	0,28	0,45	0,35
Zn	70,41	67,04	35,27	33,89	46,24	40,98

5.2.1.4.1 Precipitação bruta

A precipitação bruta apresentou as menores concentrações para todos os metais traço analisados (exceto Zn), a mais baixa condutividade elétrica, em média $14,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ e os menores teores médios de COD ($7,2 \text{ mg L}^{-1}$). A concentração de metais traço na precipitação bruta apresentou a seguinte ordem decrescente $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$, para todos os eventos. Essa ordem sequencial se mostra alterada somente em relação à posição de Fe e Mn, se comparada à determinada durante estudo sobre a concentração de metais traço na PB abordado no item 5.1.3. Também se difere quanto à posição dos três elementos traço de maior

magnitude (Zn>Mn>Fe), como tem sido reportado³⁷¹, mas apresenta a mesma posição para os demais metais analisados.

Os teores mais elevados de metais traço foram observados durante o evento 1 (Anexo 39) sugerindo que a concentração desses metais aumenta com o alargamento do período sem chuva. Entretanto, durante o evento 5, aquele em que a precipitação foi maior, é provável que o efeito de diluição tenha atuado e, por isso, não foram detectados elevados teores de metais pesados, embora esse evento tenha ocorrido após sete dias consecutivos sem chuva.

Desse modo, a menor concentração de Cd ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$) na precipitação bruta ocorreu nos eventos 3 e 5 e a maior ($0,33 \mu\text{g L}^{-1}$), no evento 1, ficando a concentração média em torno de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração média de Cu ($0,8 \mu\text{g L}^{-1}$) mostrou comportamento temporal similar ao do Cd, também atingindo o valor máximo no evento 1 ($2,6 \mu\text{g L}^{-1}$) e o mínimo no evento 5 ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$).

As concentrações médias de Mn ($2,3 \mu\text{g L}^{-1}$) foram menores do que as do Fe ($4,7 \mu\text{g L}^{-1}$) e a menor concentração foi determinada no evento 3 ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), enquanto a maior ocorreu durante o evento 1 ($6,4 \mu\text{g L}^{-1}$).

O Fe atingiu a concentração máxima ($12,3 \mu\text{g L}^{-1}$) durante o evento 1 e a mínima ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) no evento 5. Também no evento 1 ocorreu a maior concentração de Ni ($1,6 \mu\text{g L}^{-1}$), o qual apresentou uma concentração média de $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$.

A concentração de Pb mostrou pequena variação, sendo o valor mínimo ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) encontrado nos eventos 2 e 4 e o máximo ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), no evento 1.

O Zn, diferenciando-se dos demais elementos traço, mostrou grande variabilidade com valores expressivos durante todos os eventos, indicando considerável nível de contaminação na área de estudo. As suas concentrações médias foram de aproximadamente $70,4 \mu\text{g L}^{-1}$, com a mínima registrada durante o evento 4 ($22,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e a máxima, no evento 1 ($214,3 \mu\text{g L}^{-1}$). Os elevados valores de Zn superam os teores reportados para regiões poluídas, como na Bacia Hidrográfica de Guaíba, RS ($31-45 \mu\text{g L}^{-1}$)⁵⁷ e as de outros sítios poluídos ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) de diversos países^{48,67,77,344}. As partículas de poeiras contendo Zn podem ser facilmente incorporadas às gotículas de chuva, devido à grande capacidade de dissociação desse elemento^{51,346}.

5.2.1.4.2 Precipitação interna

A PI da *Acacia sp.* mostrou as maiores concentrações de Mn (94,1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Zn (67,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cu (3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Cd (0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$) em comparação com as outras espécies. As concentrações médias de Fe (11,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) e de Mn (11,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) na PI sob *Bambusa sp.* foram as menores, se comparadas às concentrações observadas nas outras espécies estudadas. Entre todas as espécies consideradas, a PI do *Eucalyptus sp.* mostrou as menores concentrações médias de Cu (1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$), Ni (1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Zn (33,9 $\mu\text{g L}^{-1}$). Similarmente, a PI do *Syzygium sp.* também apresentou para a maioria dos elementos traço analisados teores médios menores em relação às demais espécies, exceto Cu (2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Mn (20,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Zn (45,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). O *Pinus sp.*, assim como a *Acacia sp.*, apresentou as maiores concentrações para o Mn (147,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e o Zn (81,4 $\mu\text{g L}^{-1}$), (Tabela LX).

Como pode ser observado, a análise dos resultados referentes à presença de metais traço demonstra que a precipitação bruta, ao passar pelas copas das vegetações, torna-se enriquecida com a maioria dos metais pesados analisados. Esse enriquecimento de metais traço na precipitação interna pode ser representado pelas seguintes ordens seqüenciais decrescentes:

<i>Acacia sp.</i>	Zn>Mn>Fe>Cu>Ni>Pb>Cd
<i>Bambusa sp.</i>	Mn>Zn>Fe>Cu>Ni>Pb>Cd
<i>Eucalyptus sp.</i>	Mn>Zn>Fe>Cu>Ni>Pb>Cd
<i>Pinus sp.</i>	Mn>Zn>Fe>Cu>Ni>Pb>Cd
<i>Syzygium sp.</i>	Zn>Mn>Fe>Cu>Ni>Pb>Cd

5.2.1.5 Análise de Correlação de Pearson

O estudo do comportamento geoquímico dos metais no meio aquoso envolve complexas interações entre diferentes processos físico-químicos e biológicos, as quais ditam a especiação dos compostos metálicos, determinando a sua biodisponibilidade no meio ambiente.³⁷⁴ Com a intenção de identificar os processos biogeoquímicos que determinam a distribuição dos metais estudados na precipitação interna, analisou-se estatisticamente a relação entre esses elementos metálicos e alguns parâmetros físico-químicos.

A relação entre os valores de pH e as concentrações de compostos orgânicos solúveis não se evidencia para a maioria das espécies estudadas, exceto no *Pinus sp.*, onde pode ser observado que o pH está negativamente correlacionado ($r=-0,98$, $p<0,05$, $n=4$) à concentração de COD, sugerindo que os compostos orgânicos terão um papel importante na acidificação da PI, tendência que tem sido reportada na literatura.^{375,376} Também não foi observada qualquer correlação entre os valores de pH e os da condutividade elétrica (CE). Tais resultados ficam

corroborados pelo estudo mensal acerca da composição química da PB e PI sob *Eucalyptus sp.* onde também não foram observadas correlações significativas entre a CE e a matéria orgânica dissolvida na precipitação interna.

Diferentemente, em referência ao comportamento do COD frente à CE observa-se uma correlação positiva significativa, principalmente na PI sob *Bambusa sp.* ($r=0,83$, $p<0,05$, $n=5$) e *Syzygium sp.* ($r=0,99$, $p<0,01$, $n=5$), (Figuras 34 a e b), sugerindo que possivelmente compostos orgânicos devem ter sido lixiviados durante a passagem da precipitação bruta por essas coberturas vegetais, já que para as demais espécies não se verificaram correlações significativas para $p<0,01$ e $p<0,05$.

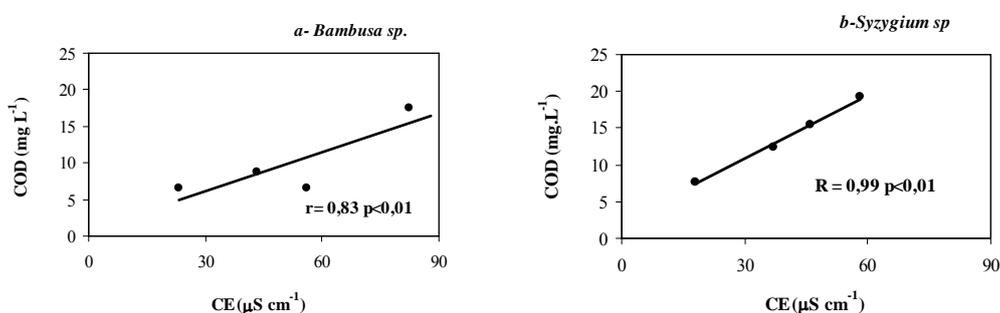


Figura 34 - Correlações entre COD e condutividade elétrica (CE); a- *Bambusa sp.* e b- *Syzygium sp.* ($n=5$)

A concentração dos metais traço na precipitação bruta, nessa região de estudo, diminui geralmente com o aumento de pH, durante eventos isolados de precipitação e entre diferentes eventos.¹⁸⁹ Esse comportamento se manifesta para a concentração de Mn na PB e na PI sob *Acacia sp.* e *Eucalyptus sp.* Mas, na generalidade, a concentração de metais traço nem sempre diminui com o aumento de pH. Tal fato se observa para o *Bambusa sp.* e *Syzygium sp.*, em que a concentração dos metais na PI eleva-se com o aumento do pH, ou ainda pode não se alterar mesmo que o valor de pH aumente durante o evento (p. ex. o Cu na PI sob *Acacia sp.* e *Eucalyptus sp.*).

Possivelmente, tais resultados se devem ao fato de que, na precipitação bruta, os metais traço encontram-se preferencialmente na sua forma iônica e, portanto, sob a influência direta do pH.³⁷⁶ Por outro lado, na precipitação interna, esses elementos traço encontram-se, provavelmente, associados aos complexos organometálicos,³⁷⁷ o que justifica que as concentrações dos metais na precipitação interna estão mais relacionadas com o COD do que com o pH. De fato, a matéria orgânica liberada pela cobertura vegetal contém grupos

nitrogenados, carboxílicos e fenólicos,^{375,378} os quais atuam como quelantes, solubilizando os metais dos particulados.⁵¹

Podem ser observadas a ocorrência de fortes correlações significativas entre a concentração de metais traço e a de COD na precipitação interna principalmente da *Acacia sp.*, onde se destacam com o Ni ($r=0,72$, $p<0,05$), Cu ($r=0,85$, $p<0,05$), Zn ($r=0,85$, $p<0,059$), Cd ($r=0,70$, $p<0,05$); do *Pinus sp.* com o Cd ($r=0,97$, $p<0,05$), Cu ($r=0,98$, $p<0,05$) e Zn ($r=0,97$, $p<0,05$); do *Eucalyptus sp.* com o Cu ($r=0,80$, $p<0,05$); do *Bambusa sp.* com o Mn ($r=0,69$, $p<0,05$) e do *Syzygium sp.* com o Ni ($r=0,85$, $p<0,05$).

As diferenças encontradas entre as concentrações dos metais na precipitação interna das diferentes espécies estudadas são devidas não somente às características peculiares das vegetações, mas possivelmente à contaminação atmosférica nos sítios de amostragem durante o período de estudo, já que as coberturas vegetais comportam-se como importantes locais de deposições atmosféricas como gases e particulados.^{51,112,375}

5.2.1.6 Comparação entre a Precipitação Interna do *Eucalyptus sp.* por Evento Isolado e por Acumulação Mensal

Comparando-se os dados das medidas de pH determinadas nas amostras de precipitação interna do *Eucalyptus sp.* por evento e por acumulação mensal verificou-se que o pH médio pouco se altera (5,4 nos eventos e 5,1 no acúmulo mensal).

A condutividade também não variou muito, uma vez que mostrou valores médios de $36,4 \mu\text{S cm}^{-1}$ nos eventos isolados e $27,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ no de acumulação mensal.

A maior diferença encontrada foi para o COD, onde se verificou uma concentração média de $7,6 \text{ mg L}^{-1}$ na precipitação interna nos eventos isolados e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ na acumulação mensal.

Com relação aos metais, as concentrações apresentaram-se muito similares, com um discreto incremento nas concentrações médias das amostras por evento se comparado às amostras de acumulação mensal. Desse modo, constatou-se uma perda de metais na precipitação interna no decorrer do período em que a amostra se manteve em campo. Provavelmente, tal efeito esteja relacionado à complexação desses metais com compostos orgânicos durante o intervalo de tempo transcorrido.

Para comparar os dados médios de metais pesados por evento e precipitação acumulada, utilizou-se um coeficiente de volume na tentativa de estabelecer uma maior precisão proporcional entre as concentrações e os volumes das amostras por evento em relação às de

precipitação interna acumulada. A Figura 35 apresenta a concentração dos metais estudados nas amostras de precipitação interna do *Eucalyptus sp.* por evento e de precipitação acumulada, onde se verifica uma distribuição similar desses metais relativa às duas amostras de estudo.

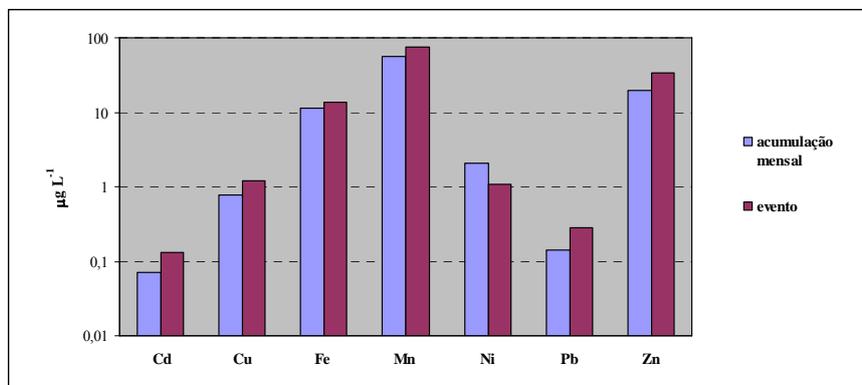


Figura 35 - Comparação entre as concentrações de metais nas amostras de precipitação interna por evento e acumulada sob *Eucalyptus sp.*

5.2.2 As Espécies Vegetais e a Dinâmica da Concentração de Metais na Precipitação Interna Durante um Evento de Chuva

A avaliação da concentração de metais na precipitação bruta e na precipitação interna é de grande importância, tanto na avaliação da ciclagem biogeoquímica dos elementos traço – mesmo que a composição da precipitação interna em termos de metais seja ainda pouco conhecida^{51,117} –, como em monitoramento regional de poluição da atmosfera baixa.^{48,112,379}

Assim, com a intenção de observar a influência das espécies de florestamentos plantados na dinâmica da transformação da composição da precipitação interna durante um evento de precipitação desenvolveu-se este estudo para caracterizar a composição da precipitação interna sob três espécies principais de vegetações introduzidas (*Bambusa sp.*, *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.*) em área considerada de mínima poluição atmosférica a partir da comparação com resultados obtidos num estudo experimental sobre a lixiviação de metais pesados (Cu, Ni e Zn) realizado em laboratório. Os dados obtidos, com valores de nível natural (*background*), podem servir como referência no desenvolvimento de metodologia no estudo da composição da precipitação interna para avaliações qualitativa e quantitativa da poluição atmosférica baixa em regiões com florestamentos das três espécies consideradas.

O tipo de coletor adotado e a metodologia de recolhimento das amostras estão descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente. Na Tabela LXI estão apresentados os dados referentes às medidas de peso e área das folhas utilizadas no estudo experimental.

Tabela LXI - Valores referentes às medidas de peso e área das folhas utilizadas no experimento (número de amostras de cada espécie, n=6)

Espécies	Peso(g)	Peso específico (g cm ⁻²)	Area das folhas (cm ²)
	média mín-máx	média mín-máx	média mín-máx
<i>Bambusa sp.</i>	7,3	0,006	1309,5
	6,9-7,5	0,005-0,006	1181,9-1559,7
<i>Eucalyptus sp.</i>	20,7	0,016	1299,4
	20,4-20,9	0,013-0,018	1113,7-1580,1
<i>Pinus sp.</i>	36,0	0,028	1287,3
	29,7-48,8	0,024-0,037	1238,6-1321,3

Os resultados obtidos acerca das características da precipitação interna determinadas durante um evento de precipitação e no estudo experimental de lixiviação estão apresentados nas Tabelas LXII e LXIII.

A precipitação bruta recolhida no início do evento de precipitação apresentou valores médios de pH iguais a 5,1, coincidindo com o valor natural dessa região.¹⁸⁰ O pH da precipitação interna, como anteriormente foi discutido, mostrou variação segundo o tipo de planta. Observou-se que o pH da precipitação bruta, ao passar através da cobertura do *Bambusa sp.*, aumentou de 5,1 para 6,0, enquanto no caso do *Eucalyptus sp.* ocorreu um ligeiro aumento no valor de pH; contrariamente, sob o *Pinus sp.* o pH decresceu minimamente se comparado ao da precipitação bruta (Tabela LXII). Os resultados obtidos sugerem que o pH da PI depende da lixiviação dos compostos orgânicos das folhas de diferentes espécies; com efeito, na Figura 36 observa-se que o valor de pH da PI sob o *Pinus sp.* está negativamente correlacionado à concentração de COD ($r=-0,66$, $p < 0,05$, $n = 5$), concordando com resultados reportados na literatura.³⁷⁶ Porém, sob o *Eucalyptus sp.* e o *Bambusa sp.*, a correlação entre a concentração de compostos orgânicos e os valores de pH na PI não foi significativa.

Os valores máximos de condutividade elétrica (259 $\mu\text{S cm}^{-1}$) na precipitação interna ocorreram no *Bambusa sp.*. Nos florestamentos de *Pinus sp.* a condutividade elétrica diminuiu em relação à observada no *Bambusa sp.* (94 $\mu\text{S cm}^{-1}$), mas foi maior do que no *Eucalyptus sp.* (49 $\mu\text{S cm}^{-1}$) (Tabela LXII). Comparando-se a condutividade elétrica da precipitação interna à da precipitação bruta foi observado que no *Bambusa sp.* o valor superou na ordem de trinta

vezes, já no *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.* esse aumentou foi apenas de onze a seis vezes, respectivamente (Tabela LXII).

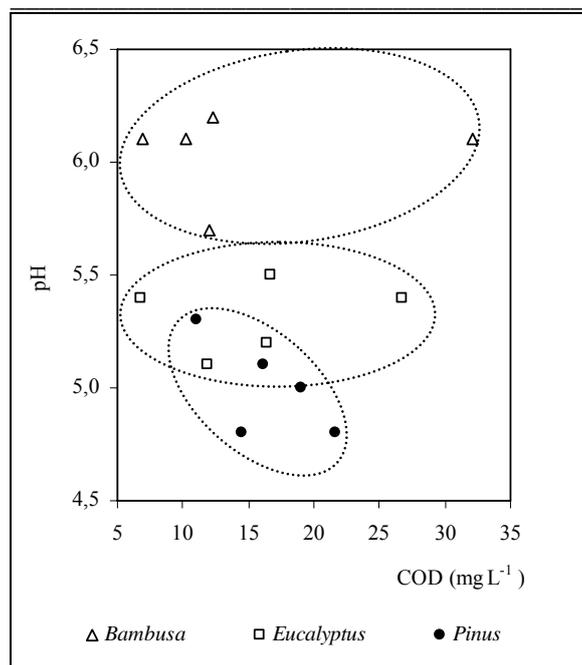


Figura 36 - Diagramas de dispersão entre carbono orgânico dissolvido (COD) e os valores de pH na precipitação interna do *Bambusa sp.*; do *Eucalyptus sp.* e do *Pinus sp.*

A concentração de COD na precipitação interna mostra um enriquecimento da precipitação bruta ao passar pela cobertura vegetal (Tabela LXII). As concentrações médias de COD na precipitação interna do *Pinus sp.* ($20,7 \text{ mg L}^{-1}$) foram maiores do que no *Bambusa sp.* ($14,7 \text{ mg L}^{-1}$) e no *Eucalyptus sp.* ocorreram os menores valores médios ($13,3 \text{ mg L}^{-1}$). As soluções experimentais evidenciaram valores bem mais elevados de COD, na ordem de duas a cinco vezes, do que na PI de mesmas espécies (Tabela LXII).

Tabela LXII - Valores de pH, da condutividade elétrica (CE) e das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) determinados na precipitação interna (PI) referente ao evento de chuva ($n=5$) e ao estudo experimental de lixiviação ($n=6$)

Espécies	pH		CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		COD (mg L^{-1})	
	média		média		média	
	(mín-máx)		(mín-máx)		(mín-máx)	
	PI	Experimento	PI	Experimento	PI	Experimento
<i>Bambusa sp.</i>	6,0 (5,7-6,1)	6,0 (5,9-6,5)	177,7 (119,4-259,0)	116,2 (91,2-142,0)	14,7 (6,9-32,1)	59,3 (45,2-72,8)
<i>Eucalyptus sp.</i>	5,3 (5,1-5,5)	5,3 (5,0-5,4)	33,6 (16,6-48,6)	69,7 (53,8-84,6)	13,3 (5,2-26,8)	72,7 (61,6-83,9)
<i>Pinus sp.</i>	5,0 (4,8-5,2)	5,1 (4,6-5,1)	60,9 (36,1-93,9)	82,8 (75,6-87,4)	20,7 (14,6-21,6)	47,6 (37,4-5,4)

A simulação de lixiviação mostra que o pH da precipitação interna tem o mesmo valor registrado na PI das mesmas espécies, ou seja, a lixiviação obtida experimentalmente representa as características de PI referente ao pH (Tabela LXII). A condutividade elétrica dos lixiviados experimentais foi maior se comparada à da PI de mesma espécie, exceto para *Bambusa sp.* (Tabela LXII). Ao mesmo tempo, as amostras experimentais mostraram uma lixiviação do COD algumas vezes maior (duas a cinco vezes) do que na PI. Tais fatos sugerem que o pH da PI e da solução aquosa lixiviada do experimento foi controlado não pela quantidade de COD, mas possivelmente pelas próprias características dos compostos orgânicos lixiviados.

A análise dos resultados apresentados na Tabela LXIII demonstra que a precipitação bruta ao passar pelas copas das vegetações se tornou, em geral, enriquecida com os metais pesados analisados.

A precipitação interna não mostrou acentuada diferença na concentração do Ni entre as três espécies vegetais consideradas e superou o valor da precipitação bruta na ordem aproximada de 1,5.

O fator de enriquecimento da precipitação interna (razão entre a concentração de metal na PI e a concentração do mesmo metal na PB) para Cu foi mais elevado do que para Ni. Essa superação no caso do *Bambusa sp.* atingiu cerca de seis vezes. Em geral, a precipitação bruta que passou pela cobertura do *Bambusa sp.* lixiviou mais Cu do que sob o *Pinus sp.*, e neste por sua vez, mais do que sob o *Eucalyptus sp.*

O Zn se comportou de forma bem diferente em relação ao Cu e Ni. Em qualquer das três espécies consideradas foi constatada uma remoção mínima de Zn durante a passagem da precipitação bruta pela cobertura vegetal das plantas. Os fatores de enriquecimento para o Zn foram menores do que a unidade, ou seja, o Zn foi retido pelas folhagens das vegetações (Tabela LXIII).

Em geral, a concentração dos metais pesados na precipitação bruta diminui com o aumento de pH, durante eventos isolados de precipitação e entre diferentes eventos. Essa tendência foi confirmada em estudos situados nesta região.¹⁸⁹ Porém, na PI esse efeito não foi evidenciado. Por exemplo, no caso do *Bambusa sp.* a concentração dos metais na PI ainda elevou-se com o aumento do pH. A explicação desse efeito se deve ao fato de que, na precipitação bruta, os metais pesados se encontram preferencialmente na sua forma iônica, enquanto que na solução de PI, é mais provável que os mesmos elementos se encontrem associados aos complexos com material orgânico lixiviados das folhas pela passagem da

precipitação bruta, como tem sido reportado na literatura.³⁷⁷ Por isso, as concentrações dos metais na PI se correlacionam mais estreitamente à concentração de matéria orgânica dissolvida do que aos valores do pH. A Figura 37 apresenta alguns exemplos dessa correlação positiva.

Tabela LXIII - Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cu, Ni e Zn na PI sob as diferentes coberturas durante um evento de chuva e no experimento da lixiviação

		Evento de chuva			Experimento		
		Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
<i>Bambusa sp.</i>	$[X_{PB}]$	0,5	1,5	4,4	0,5	1,5	4,4
	$[X_{PI}]$	3,5	3,8	4,7	5,3	9,5	4,5
	$PI_L/[X_{PB}]$	6,0	2,2	<0,1	9,6	5,3	<0,1
<i>Eucalyptus sp.</i>	$[X_{PB}]$	0,5	1,2	3,6	0,5	1,5	3,6
	$[X_{PI}]$	2,0	2,9	4,3	6,1	9,7	6,2
	$PI_L/[X_{PB}]$	3,0	1,4	0,2	11,2	5,5	0,7
<i>Pinus sp.</i>	$[X_{PB}]$	0,5	1,2	3,6	0,5	1,5	3,6
	$[X_{PI}]$	2,7	3,2	4,5	4,7	11,1	7,6
	$PI_L/[X_{PB}]$	4,4	1,7	0,3	8,4	6,4	1,1

$[X]$ = concentração de Cu, Ni e Zn; PI = precipitação interna; PI_L = precipitação interna líquida
 $PI_L = [X_{PI}] - [X_{PB}]$

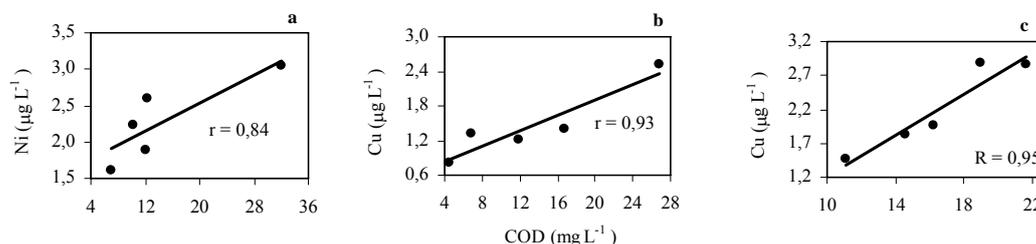


Figura 37 – Correlações entre as concentrações de metais e carbono orgânico dissolvido (COD) ($p < 0,05$; $n = 6$) na precipitação interna de (a) *Bambusa sp.*; (b) *Eucalyptus sp.*; (c) *Pinus sp.*

As amostras referentes ao estudo experimental evidenciaram um incremento dos metais se comparadas à precipitação interna, exceto o Zn no *Bambusa sp.* (Tabela LXIII). Os experimentos evidenciaram que a lixiviação dos metais das folhas ocorre bastante rapidamente, de tal modo que depois de decorridos cinco minutos de contato das folhas com a precipitação bruta atinge o valor máximo (Figura 38). A superação das concentrações de metais nas soluções experimentais sobre as mesmas na PI pode ser explicada pelo efeito de diluição da PI, já que os volumes de precipitação bruta que passaram pelas coberturas vegetais foram bem maiores do que os volumes experimentais.

Ao mesmo tempo, o comportamento de Zn no processo de lixiviação artificial demonstrou um caráter complexo. Durante o intervalo de uma hora de lixiviação o Zn está ora

partindo das folhas, ora sendo retido pelas mesmas. Como resultado, a concentração média líquida de Zn foi próxima ou ainda menor do que a concentração desse elemento na precipitação bruta utilizada no experimento. Contudo, os resultados do experimento confirmaram os dados de análise de Zn na PI, que mostram a retenção desse elemento pelas folhas, confirmando resultados já anteriormente reportados na literatura.^{50,112,366}

Em geral, os dados experimentais confirmam bem os resultados obtidos referentes à ordem dos fatores de enriquecimento dos metais na precipitação interna em comparação à precipitação bruta. Essa ordem na PI e nas soluções experimentais permanece a mesma para os três elementos: Cu > Ni > Zn (Tabela LXIII).

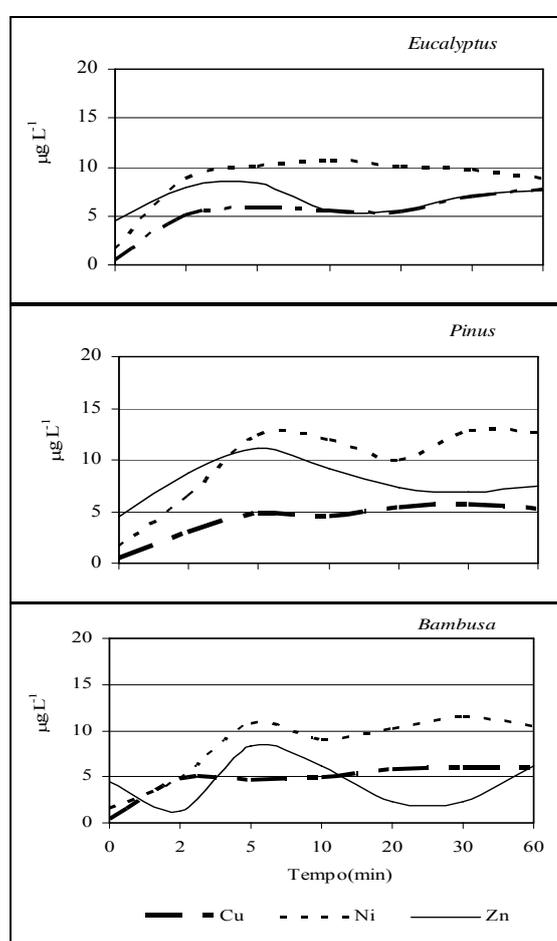


Figura 38 – Distribuição das concentrações dos metais pesados durante o estudo experimental

5.2.3 Efeito da Cobertura Vegetal de *Bambusa Sp.* e *Pinus Sp.* na Distribuição dos Compostos Organometálicos da Precipitação Interna

O interesse pelo conhecimento das formas químicas em que se encontram os metais nos diferentes compartimentos ecológicos tem aumentado. Em recentes estudos acerca dos metais traço³⁸⁰⁻³⁸² e da especiação dos elementos traço em diferentes ambientes tem sido focalizada por vários pesquisadores.³⁸³⁻³⁸⁵ Um aspecto relevante desse tópico é o estudo dos complexos de metais presentes na deposição florestal através das precipitações atmosféricas, que podem ser disponibilizados em elevados níveis tanto por processos biogeoquímicos como por poluição.^{378,386}

Muitos estudos têm sido realizados em vários sistemas florestais de diferentes países para identificar a composição química da precipitação interna,^{46,48,51} porém, poucos esclarecem a relação entre as características químicas das substâncias orgânicas dissolvidas e os elementos traço presentes na precipitação interna.^{279,375,387}

A cromatografia em gel pode se constituir num procedimento útil na identificação de metais complexados com o material orgânico dissolvido,^{388,389} particularmente, se usada no estudo da composição química e da capacidade de complexação do metal por grupos de diferentes pesos moleculares.³⁹⁰⁻³⁹²

Assim, neste estudo para identificar a distribuição dos principais grupos de complexos de metais (Cu, Fe, Mn e Zn) com o material orgânico dissolvido presentes na precipitação interna de duas diferentes plantas introduzidas (*Bambusa sp.* e *Pinus sp.*) na extremidade sul da planície costeira do Rio Grande do Sul foram aplicadas as técnicas de cromatografia em gel e espectrometria por absorção atômica.

5.2.3.1 Definição dos Limites de Inclusão e de Exclusão da Coluna de Cromatografia em Gel G-25S

Os limites de exclusão e de inclusão da coluna são determinados através do volume de livre ou de exclusão (V_0) conferido pelo *blue dextran* e do volume de eluição (V_e) ou inclusão da glicose. Desse modo, ficaram definidos o limite inferior pelo *blue dextran* e o limite superior pela glicose, os quais por sua vez, definiram a zona de trabalho da coluna G-25. Na Figura 39 estão representados os perfis dos picos de eluição desses compostos.

Na Tabela LXIV estão apresentados os resultados referentes à eluição do volume obtido no monitoramento dos pesos moleculares durante a calibração da coluna G-25S. Os valores dos volumes de inclusão (V_e) de cada composto padrão correspondem aos volumes nos quais a concentração do composto é máxima. Pelos dados obtidos verifica-se que o V_e do composto polietilenoglicol de massa molecular de 3000 Da é muito próximo ao de 1500 Da. Tal

resultado indica que o maior limite de exclusão por uso dessa coluna, encontra-se entre 1500 e 3000 Da, limite que se encontra um pouco afastado do limite aproximado de completa exclusão para o gel Sephadex G-25, que é de até 5000 Da; porém se deve considerar que o limite de exclusão das colunas de cromatografia em gel depende diretamente da sua altura, isto é, quanto mais alta a coluna, maior será o seu limite de exclusão.³⁹³

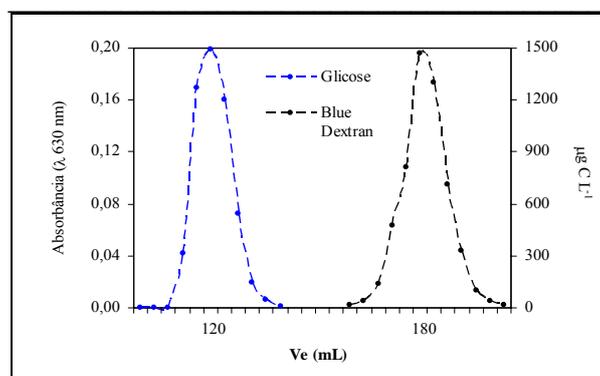


Figura 39 – Representação gráfica das curvas de eluição do *Blue Dextran* e da Glicose na coluna cromatográfica G25S

Tabela LXIV – Dados de calibração da coluna empacotada com *Sephadex* G-25S, F₁ to F₁₉ corresponde ao volume de exclusão (V_o = 95 mL) e F₃₈ ao volume de inclusão (V_e = 190 mL)

	Peso Molecular (Da)	Número da fração (F)	Volume (mL)
<i>Blue Dextran</i>	Volume de exclusão	1-19	95
Polietilenoglicol	3000	20	100
Polietilenoglicol	1500	21	105
Polietilenoglicol	1000	24	120
Polietilenoglicol	400	33	165
Glicose	180	36	180
NaCl (1,0 g L ⁻¹)	23 (Na)	38	190

Pelos dados obtidos referentes à calibração da coluna pode ser observada a distribuição dos padrões em função do peso molecular, onde os compostos de baixo peso molecular tendem a possuir maiores volumes de eluição (Anexo 40). Assim, o *blue dextran* que possui peso molecular próximo de 2000 kDa apresenta o menor volume de eluição e a glicose de peso molecular de 180 kDa possui o maior volume de eluição. Tal comportamento atende ao princípio da cromatografia em gel, onde não ocorrendo processos de adsorção no interior do gel, os compostos de elevado peso molecular eluem primeiro da coluna cromatográfica.

Ainda, com base na existência da relação linear entre os valores de k_{av} (constante de distribuição) e o logaritmo de pesos moleculares para uma série de compostos com moléculas

de formas e densidades similares²⁴³ foi construída uma reta de regressão linear para calibração da coluna G25S. Desse modo, através da relação linear existente entre o volume de eluição relativo (V_e/V_o) e o logaritmo dos pesos moleculares dos padrões (Log PM), foi possível estimar o peso molecular (PM) das espécies orgânicas presentes nas amostras.

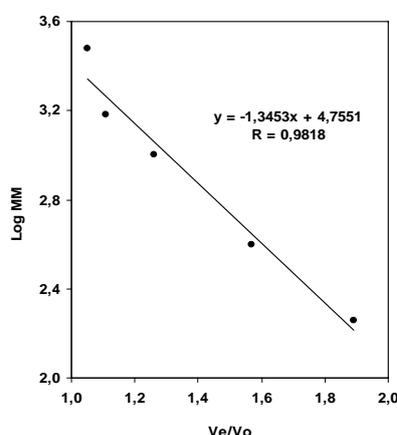


Figura 40 – Diagrama da reta de regressão linear correspondente à coluna G25S

5.2.3.2 Determinação das Associações Metal-orgânicas na Precipitação Interna do *Bambusa sp.* e do *Pinus sp.*

Para realizar o presente estudo, amostras de precipitação bruta e de precipitação interna foram recolhidas em áreas abertas e sobre florestamentos de *Bambusa sp.* e de *Pinus sp.* situados em zona afastada das fontes de contaminação atmosférica no município de Rio Grande, RS, durante um evento de chuva ocorrido no dia 29 de setembro de 2002. Na Tabela LXV estão apresentados os parâmetros físico-químicos medidos nas amostras de precipitação bruta e de precipitação interna recolhidas na data de estudo. Os valores de pH medidos na PB se aproximam do valor considerado normal para essa região de Rio Grande (RS).¹⁸⁰ O caráter ácido do pH observado na precipitação interna do *Pinus sp.* concorda com os decréscimos significativos comumente observados em povoamentos de coníferas⁷⁹ e em pinheiros tropicais¹⁷³. Contrariamente, na precipitação interna do *Bambusa sp.* ocorreu uma elevação do pH em relação ao da PB. Comportamento similar foi reportado em estudos realizados no Parque Nacional da Tijuca (RJ)³⁹⁴, os quais associaram a elevação no pH da PI aos elevados teores de Ca^{2+} na precipitação bruta.

Através da análise da distribuição da concentração dos metais pesados em relação à distribuição do COD pode ser revelado o grau de interação entre os metais e a matéria orgânica dissolvida.^{245,391} Essa avaliação é norteada pela observação sobre a coincidência de picos ou sobreposição das bandas de distribuição da concentração dos metais e da absorvância de carbono orgânico, ainda que a não coincidência de picos nem sempre signifique ausência de compostos organometálicos. Assim, a presença de picos de metal em regiões de onde a absorvância de CO é muito baixa, pode sugerir a existência de processos de complexação com compostos que não absorvem na região de comprimento de onda em estudo.^{245,392} Nesse estudo, regiões de baixa absorvância de CO indicam a ausência de compostos aromáticos ligados ao metal ou à presença dos metais em suas formas iônicas livres. Isso acontece quando os picos de metal ocorrerem em elevados volumes de eluição relativo, depois do volume de inclusão da coluna, isto é, fora da zona de trabalho.

Tabela LXV – Valores de condutividade elétrica (CE), pH e carbono orgânico dissolvido determinados nas amostras de precipitação bruta (PB) e de precipitação interna (PI)

Amostra	CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	COD (mg L^{-1})	Pré-concentração por gelo (nº de vezes)
PB	12,4	5,0	2,0	3,4
PI <i>Bambu</i>	188,2	5,4	8,7	3,4
PB	18,5	5,0	2,5	3,0
PI <i>Pinus</i>	39,9	4,6	5,9	3,0

COD- carbono orgânico dissolvido; CE – condutividade elétrica

Os resultados da distribuição dos pesos moleculares e dos metais traço na precipitação interna do *Pinus sp.* e do *Bambusa sp.* estão apresentados nas Figuras 41 e 42 e os dados referentes às concentrações dos metais traço e do carbono orgânico dissolvido encontram-se no Anexo 41. Pela análise desses resultados obtidos, podem ser examinadas as características dos complexos metal-matéria orgânica na precipitação interna e assim estabelecer as possíveis diferenças com os complexos para cada vegetação.

Pela Figura 41 pode ser observado que os compostos orgânicos de ambas vegetações se enquadram no intervalo de 3000 a 230 Da. Os compostos orgânicos na precipitação interna de *Bambusa sp.* estão distribuídos em três grupos bem definidos que correspondem a 1500, 850 e 270 Da, como pode ser visualizado pelos picos de maior altura eluídos da coluna de cromatografia em gel. Os compostos orgânicos com pesos moleculares maiores que 3000 Da estão praticamente ausentes na PI de *Bambusa sp.* (Figura 41), o qual representa menos de 1%

de COD nesta fração. Todavia, na PI de *Pinus sp.* ocorre uma quantidade mais visível desses compostos ($\approx 5\%$ de COD). Outra diferença diz respeito aos dois primeiros grupos de compostos orgânicos da PI de *Pinus sp.*, que eluem da coluna sendo mais pesados (≈ 3000 e 1000 Da) do que na PI de *Bambusa sp.*, já o seguinte pico importante (≈ 270 Da) coincide com a ocorrência no *Bambusa sp.*. Também outra diferença notável entre a ocorrência dos compostos orgânicos é que não se visualiza na PI de *Bambusa sp.*, como na PI de *Pinus sp.*, um grupo de compostos orgânicos no intervalo de 1000 a 360 Da (Figuras 41B e 42B).

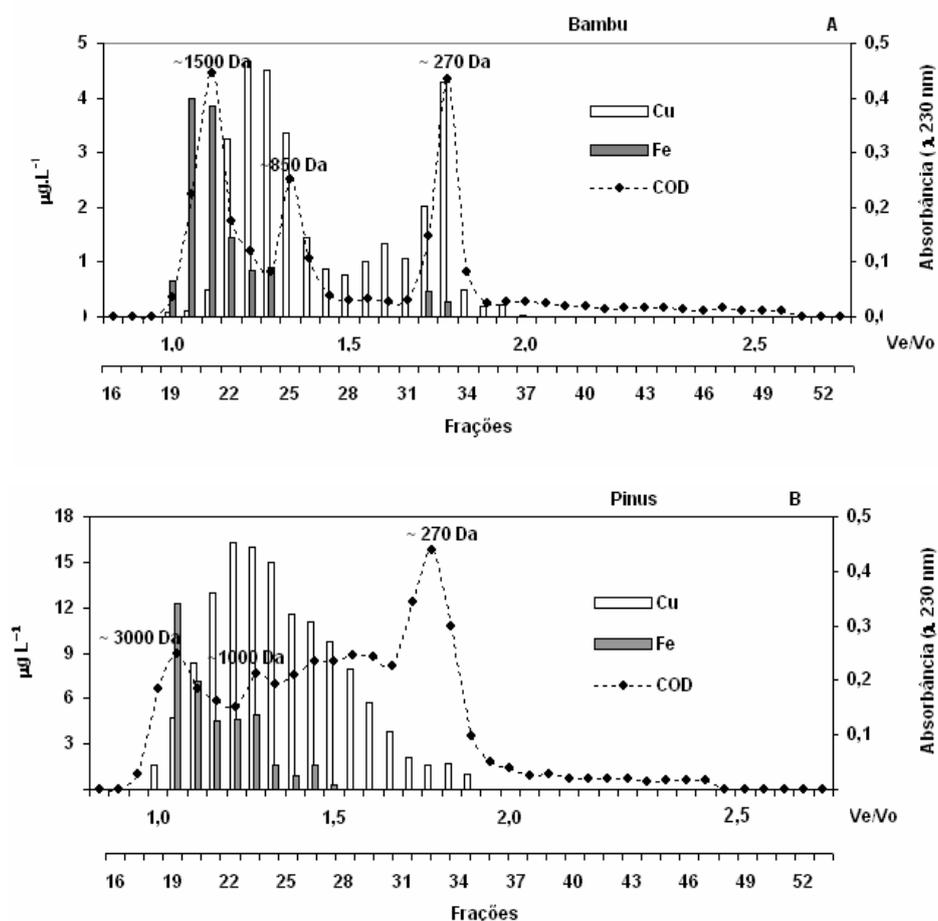


Figura 41 - Distribuição do peso molecular e metais traço (Cu, Fe) presentes na precipitação interna (A=*Bambusa sp.* e B=*Pinus sp.*)

Os compostos leves como ácidos monos e bicarbônicos (< 100 Da) não se manifestam em quantidades significativas na PI de ambas vegetações. Embora pertencendo à taxon distantes, o *Bambusa sp.* e o *Pinus sp.*, por análise fotométrica, apresentam uma composição muito similar em relação à distribuição da composição da matéria orgânica presente na precipitação interna.

Por sua vez, os metais analisados nas frações cromatográficas de gel mostram um comportamento bem diferenciado, tanto entre si, como entre as duas espécies (Figuras 41 e 42).

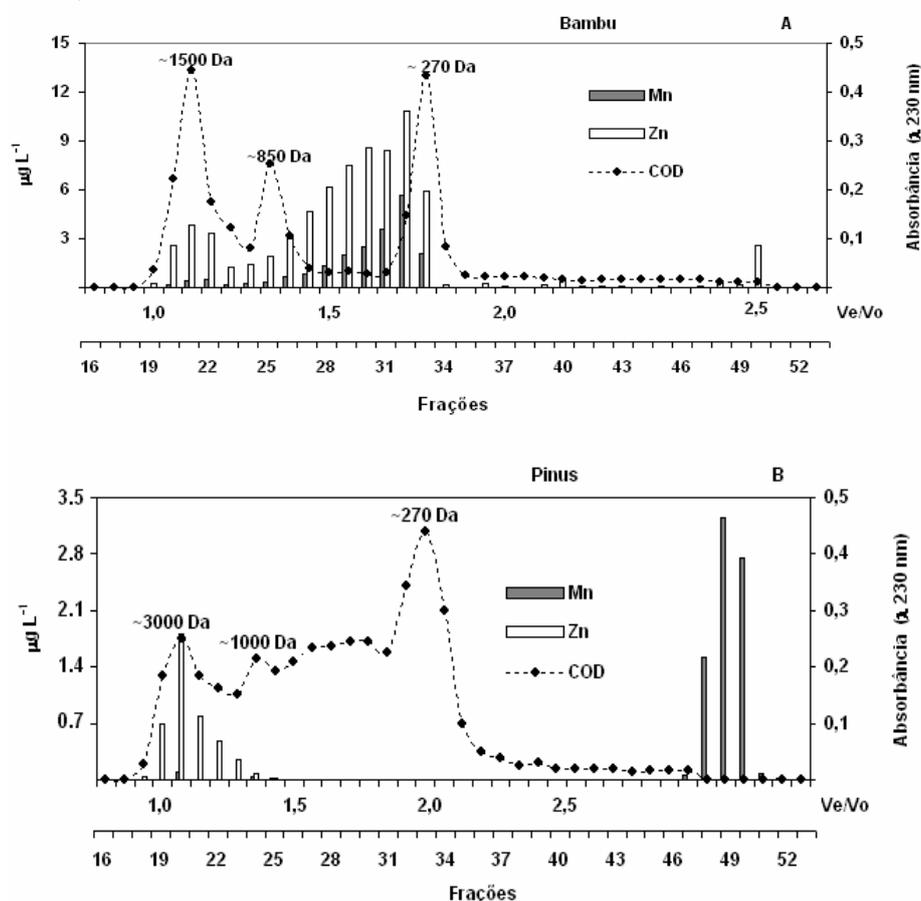


Figura 42 - Distribuição do peso molecular e metais traço (Mn, Zn) presentes na precipitação interna (A=*Bambusa sp.* e B=*Pinus sp.*)

O cobre mostrou zonas de eluição mais largas no intervalo de ocorrência de compostos orgânicos presentes na PI de ambas vegetações. Esse fato pode ser atribuído à enorme estabilidade do Cu com compostos orgânicos³⁹⁵ em relação aos outros metais traço considerados neste estudo. Acentuadas diferenças ocorrem na complexação de Cu na PI das duas vegetações. Por efeito, na precipitação interna do *Pinus sp.* (Figura 42B), o principal pico de Cu corresponde aos complexos com peso molecular próxima a 1000 Da, enquanto que na PI de *Bambusa sp.*, dois principais grupos de complexos estão presentes – o primeiro próximo a 1000 Da e o segundo bem definido em 270 Da. Em nenhuma das vegetações o Cu presente na PI se manifesta como complexos leves ou não complexado, corroborando a tendência desse metal em associar-se com complexos de maior peso molecular.³⁹²

Pelos resultados ficou evidente a preferência do Fe em se associar à matéria orgânica na precipitação interna de ambas vegetações, já que se encontra somente sob a forma complexada com compostos orgânicos. Desse modo, no *Bambusa sp.*, dois grupos de complexos de Fe podem ser encontrados: um grupo principal formado de compostos pesados com um pico de 3000 Da e um segundo grupo com baixa concentração e mais leve (300 Da) (Figuras 41A e 42B). Inclusive na PI do *Pinus sp.*, o Fe aparece somente complexado com grupos orgânicos pesados na faixa de 1000 a 3000 Da, com saída predominante em 3000 Da (Figura 42B), demonstrando sua grande afinidade pela forma orgânica.

A precipitação interna das duas vegetações estudadas apresenta expressivas diferenças na complexação do Zn com compostos orgânicos. Primeiramente fica evidenciado que na PI do *Pinus sp.* o Zn aparece preferencialmente na forma de complexos pesados (>1500 Da) com um pico máximo em 3000 Da; já na PI de *Bambusa sp.* a concentração principal desse elemento ocorre na forma de complexos com pesos de 270 até 850 Da, com um pico máximo próximo de 300 Da e os complexos mais pesados de Zn são os de 1500 Da. Também a PI de *Bambusa sp.* se diferencia da PI de *Pinus sp.* por apresentar elevado conteúdo de Zn e ocorrer praticamente em todas as frações analisadas. Outra importante diferença é que além de formar complexos mais pesados com compostos orgânicos, o Zn presente na PI ocorre também como complexo leve, e ainda, possivelmente, na sua forma iônica (Figura 42). Esse comportamento do Zn demonstra que apesar de não ser um eficiente complexante como o Cu tende também a formar complexos mais pesados com a matéria orgânica.

O manganês é reconhecido por sua importância no metabolismo vegetal devido a sua participação em vários processos enzimáticos que incluem atividades catalíticas na fotossíntese³⁹⁶, onde normalmente os vegetais liberam esse elemento como produto final do referido processo^{48,359,367} e possivelmente sob diferentes formas. De fato, pela cromatografia em gel pode ser percebido claramente que o Mn é mesmo liberado pelas vegetações sob formas diferentes. Por efeito, na PI do *Bambusa sp.* o Mn aparece somente complexado com compostos orgânicos, mostrando uma distribuição muito similar à determinada para Zn (Figura 41A) Comportamento contrário ocorre na PI do *Pinus sp.* onde o Mn aparece como compostos de peso consideravelmente inferior a 180 Da, isto é, preferencialmente na sua forma leve ou iônica (Figura 42B). Por tais resultados fica evidente a fraca tendência do Mn em se associar à matéria orgânica de maior peso molecular comparativamente com o Cu, Fe, isto é, sua menor afinidade pela forma orgânica pesada.

5.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Certas regiões, por serem compostas por verdadeiros mosaicos heterogêneos, ocasionados pela presença de áreas naturais intercaladas com áreas urbanizadas e cultivadas, tornam-se importantes temáticas no estudo de poluições ambientais, principalmente em razão da qualidade química de suas atmosferas baixas. Isso porque a acentuada sobreposição de uso e ocupação do solo, face ao crescente desenvolvimento agriculturável, urbano e/ou industrial, pode muito bem ser expressada pela caracterização química das precipitações atmosféricas.

Desse modo, o efeito das atividades antropogênicas sobre a deposição atmosférica, tanto a úmida como a seca, foi estudado através da quantificação das espécies iônicas presentes na precipitação bruta e na precipitação interna sob *Eucalyptus sp* em sítios localizados em diferentes áreas impactadas (rurais, urbanas e industriais) das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre, durante o ano de 2002.

Variações da Deposição Total dos Íons entre os Diferentes Sítios

Os resultados referentes à deposição iônica pela precipitação bruta e precipitação interna confirmam que existem diferenças marcantes entre os sítios estudados e sugerem que, além da existência de pequenas alterações para o fluxo das diferentes espécies iônicas, a deposição seca constitui-se em uma proporção assinalável da deposição total.

É por demais conhecido que a deposição de N e de S tende a aumentar com a intensidade das atividades antropogênicas.^{79,280} Esse padrão é claramente observável nas áreas de estudo, dado a deposição total estimada do N inorgânico (NO_3^- e NH_4^+) na precipitação bruta aumentar sucessivamente dos sítios rurais (11,8-8,9 kg ha⁻¹ ano⁻¹), para os urbanos (24,2-

14,7 kg ha⁻¹ ano⁻¹) e para os industriais (30,6-20,2 kg ha⁻¹ ano⁻¹), respectivamente para as regiões de Rio Grande e Porto Alegre; já a deposição do sítio suburbano da primeira região (18,7 kg ha⁻¹ ano⁻¹), intermedia a do sítio rural e do sítio urbano. Entretanto, faz-se notar que o padrão de deposição total do N-NH₄⁺ entre os vários sítios de qualquer das duas regiões de estudo foi semelhante ao do N inorgânico; porém, na região de Rio Grande, a deposição de N-NO₃⁻ não variou substancialmente com o grau de impacto, sendo, inclusive, até ligeiramente mais elevada no sítio urbano do que no industrial. Sublinha-se, ainda, que a deposição de N mineral nos sítios rurais ultrapassa bastante a reportada para áreas em que as influências antropogênicas são mínimas.^{154,312}

A deposição total de S (SO₄²⁻) estimada também seguiu a tendência mencionada para a deposição total do N, pois aumentou de 2,6-1,7 kg ha⁻¹ ano⁻¹, nos sítios rurais, para 7,4-3,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹, nos urbanos, e para 10,9-10,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹ nos industriais, respectivamente para as regiões de Rio Grande e Porto Alegre; também no caso presente a deposição no sítio suburbano (3,5 kg ha⁻¹ ano⁻¹) foi intermediária entre as dos sítios rural e urbano.

Além da contrastante deposição de N e S, também o sítio industrial de Rio Grande destacou-se dos demais sítios devido à elevadíssima deposição de Ca²⁺ (45,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹), de P-PO₄³⁻ (32,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹) e de K⁺ (33,1 kg ha⁻¹ ano⁻¹) que aumentaram numa ordem de doze e quatro vezes respectivamente, em relação ao sítio rural. Embora na região de Porto Alegre o sítio industrial também tenha exibido maiores deposições para Ca²⁺ (19,4 kg ha⁻¹ ano⁻¹) e K⁺ (16,8 kg ha⁻¹ ano⁻¹), esses aumentos foram bem menos expressivos entre os demais sítios, exceto o Ca²⁺, que se elevou numa ordem de 32 vezes.

Ainda se denota que a deposição total anual de F⁻ (que inclui também a de HCOO⁻ e CH₃COO⁻) no sítio industrial de Rio Grande (8,6 kg ha⁻¹) supera a dos outros sítios (5,1-5,4 kg ha⁻¹), possivelmente relacionada à produção de fertilizantes fosfatados nas proximidades desse local. Contrariamente, na região de Porto Alegre, a deposição mais elevada desse íon foi estimada para o sítio rural (6,4 kg ha⁻¹), enquanto nos sítios urbano e industrial da mesma região foi de apenas, respectivamente, 5,4 e 5,8 kg ha⁻¹. Nesse caso sugere-se que o crescimento observado seja devido principalmente à possível presença de elevada proporção dos íons HCOO⁻ e CH₃COO⁻.

Foi estimado que na região de Porto Alegre a contribuição para a deposição total de N-NO₃⁻, N-NH₄⁺ e S-SO₄²⁻ é inferior a 50% em todos os sítios considerados, sendo particularmente baixa no sítio rural – aquele menos influenciado pelas ações antropogênicas –, onde foi igual ou inferior a 15%. Na região de Rio Grande, porém, a proporção da deposição

seca de qualquer desses ions foi predominante (mais de 50%) para o caso dos sítios urbanos e suburbanos, sugerindo que a deposição seca nessa área constitui a maior fonte para os dois elementos; nos outros sítios o padrão foi semelhante ao observado para Porto Alegre, isto é, a deposição seca foi menos importante do que a úmida. Assim, pode-se considerar que em qualquer das regiões de estudo, a deposição total de elementos, que inclui a deposição por precipitação bruta e a deposição seca foi em geral maior nos sítios industriais e urbanos do que nos rurais.

Processos de Deposição Iônica na Cobertura Vegetal

A cobertura vegetal é geralmente considerada como fonte no *input* de diversos nutrientes (principalmente Ca^{2+} , K^+ e PO_4^{3-}), tornando-se uma importante via de enriquecimento da precipitação em ions. Assim, observou-se que a circulação dos principais cátions ocorreram tanto por trocas na superfície da cobertura vegetal, como pela lavagem da deposição seca, enquanto que a maioria dos ânions inorgânicos tiveram origem sobretudo na atmosfera.

Ainda que o tipo de dados analisados não permita estimar o fenômeno de lixiviação para todas as espécies iônicas consideradas, foi possível delinear as características mais ressaltantes da química da precipitação bruta e da precipitação interna em relação às prováveis origens dos ions. Dessa forma, observou-se uma evidente absorção de ions de NH_4^+ e de NO_3^- na quase totalidade dos sítios considerados, a qual em alguns casos ultrapassa a deposição seca desses ions. O K^+ , por sua vez, foi lixiviado em larga escala da folhagem das árvores, contribuindo para o elevado fluxo estimado para a precipitação interna. Já a lixiviação do Ca^{2+} e do PO_4^{3-} dependeu do sítio e do grau de deposição desses nutrientes. O Ca^{2+} , no sítio industrial de Rio Grande, apresentou uma lixiviação muito maior do que nos outros sítios e superior à deposição seca; o PO_4^{3-} , que freqüentemente demonstrou absorção pelas folhas, também foi lixiviado em larga escala pela folhagem no mesmo sítio. Esse padrão é paralelo ao enriquecimento da folhagem em tais elementos, sugerindo que a elevada deposição dos elementos em questão influencia a composição das folhas e indiretamente a lixiviação.

Influência de Fontes Marinha e Não Marinha na Deposição Iônica

As diferenças entre as regiões de estudo possivelmente deverão estar influenciadas pelo distanciamento da linha de costa. O fato das concentrações na região de Rio Grande, apesar da proximidade da linha de costa, serem menores do que em outros estudos com proximidades semelhantes, deve-se provavelmente, entre outras causas, à elevadíssima precipitação nessa região (que no ano de estudo foi muito superior à média anual) e à ausência de barreiras físicas que interceptem os ventos úmidos.

Os aerossóis provenientes de fontes marítimas e biogênicas foram os principais responsáveis pela presença de algumas espécies iônicas nas amostras de precipitação bruta nas duas regiões consideradas no presente estudo, porém mais acentuadamente nos sítios da região de Rio Grande devido à maior proximidade tanto da costa como das fontes emissoras de origem antrópica.

Assim, observa-se que o Cl^- e Na^+ foram os ions mais abundantes em todos os sítios considerados das duas regiões estudadas. Embora a deposição desses ions receba grande influência marinha também se observa que os mesmos podem ter origem não marinha, pelo fato de que nem sempre as razões entre as concentrações ($\mu\text{mol}_c \text{L}^{-1}$) desses ions, obtidas na precipitação bruta nos diferentes sítios das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre, foram próximas da razão para a água do mar ($r=1,17$),^{3,254} sugerindo um déficit de Cl^- ou um enriquecimento de Na^+ .

Por outro lado, pode ser observado que nas regiões de Rio Grande e de Porto Alegre a influência marinha foi muito reduzida para o K^+ , indicando claramente sua origem não marinha ao apresentar percentuais (75-95%) muito superiores aos de origem marinha (5-25%). Em geral, o enriquecimento de K^+ na precipitação bruta não marinho é devido a sua forma mais solúvel presente na poeira do solo agriculturável por adição de grandes volumes de fertilizantes contendo K^+ em sua fórmula.^{3,314} Para o SO_4^{2-} , a origem marinha apresentou menores percentuais nos sítios industriais das regiões de Rio Grande (36%) e de Porto Alegre (16%), indicando de modo indubitável a existência de fonte adicional não marinha para essa espécie iônica.

O comportamento contrastante do Ca^{2+} demonstrou, por um lado, uma inexpressiva influência marinha nos sítios industriais (4-7%) e por outro, percentuais correspondentes a emissões marinhas na ordem de 100% no sítio suburbano de Rio Grande e no sítio rural de Porto Alegre. Possivelmente, tais percentagens estejam sobrestimadas face à existência de outras fontes locais de Ca^{2+} .

Os íons fluoreto, nitrato, amônio e fósforo são essencialmente de origem antrópica e indica-se as indústrias de fertilizante como as principais fontes emissoras, principalmente nos sítios urbanos e industriais na região de Rio Grande. Na região de Porto Alegre tanto as indústrias de cimento e de petróleo como a queima de biomassa e o intenso tráfego veicular atuam como principais fontes responsáveis pelas emissões desses íons, respectivamente no sítio industrial e urbano. A elevada concentração de fluoreto ($F^- + CH_3COO^- + HCOO^-$), nos sítios rurais, sugere o efeito dos ácidos orgânicos fracos (ácidos acético e fórmico), que comumente se encontram na precipitação bruta em locais afastados das atividades industriais.^{266,303} O nitrato e o amônio provêm, nos sítios rurais, da queima de biomassa, da decomposição de dejetos de animais (criação de gado, ovinos, suínos,) e da amonificação de húmus (emitida pelo solo), por ressuspensão de partículas do solo.

Principais Fatores Atuantes nos Aportes Iônicos

Os valores da condutividade elétrica na precipitação bruta principalmente no sítio industrial de Rio Grande foram bem mais elevados, quando comparados aos de Porto Alegre, indicando uma forte contribuição no aporte de espécies iônicas que possivelmente se relacionam ao tipo de emissões lançadas pelas indústrias localizadas nessa região. Por outro lado, praticamente não se observa variação entre os valores da condutividade elétrica para a região de Porto Alegre, sugerindo que provavelmente as fontes devem se encontrar mais dispersas, isso mais distantes entre si do que na região de Rio Grande, onde as indústrias estão reunidas num mesmo local (distrito industrial). O acréscimo da condutividade elétrica na precipitação interna de todos os sítios foi paralelo ao acréscimo da concentração das várias espécies iônicas, demonstrando a forte relação entre esses parâmetros.

Os teores médios de carbono orgânico dissolvido (COD) na PB foram muito baixos, e variaram desde $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, no sítio rural de Rio Grande, e $6,1 \text{ mg L}^{-1}$ no sítio urbano de Porto Alegre. Ainda que não tenha ocorrido um gradiente entre os diferentes sítios previamente considerados com diferente grau de impacto, destaca-se que nos sítios rurais o teor de COD foi maior em relação aos demais sítios, sugerindo que a matéria orgânica seja um influente fator na deposição atmosférica da maioria dos cátions nessas áreas. Também esse acréscimo de COD, principalmente no sítio rural da região de Porto Alegre, pode ser devido à presença de ácidos orgânicos fracos (como ácidos acético e fórmico) que, conforme já se referiu, podem ter contribuído para elevar os teores de fluoreto no local.

Os valores de pH na precipitação bruta de ambas regiões apresentaram variações um pouco acentuadas, apresentando desde condições ácidas (pH=4,3, no sítio rural de Porto Alegre), até condições próximas da neutralidade (pH=6,7 no sítio industrial de Rio Grande); embora os valores médios de pH (5,0-6,1) nos diferentes sítios tenham se mostrado próximos do valor considerado normal no âmbito das condições atmosféricas normais (pH=5,6), isto é, em equilíbrio com o dióxido de carbono atmosférico.^{6,19}

Os valores mais baixos de pH da precipitação bruta e precipitação interna observados no sítio rural da região de Porto Alegre – considerado com menor influência antropogênica – poderão estar relacionados à possível presença de ácidos orgânicos (HCOO^- e CH_3COO^-). De fato, a deposição mais elevada de F^- aí determinada o sugere, dado que os valores dos fluxos totais de F^- determinados neste estudo também incluem os desses dois ânions orgânicos. Uma possível explicação para os valores mais altos de pH na PI seria a presença dos aerossóis marinhos na região, muito rico em *spray* marinho, aliado às fontes antropogênicas relativas à produção de fertilizantes, que proporcionam um efeito tamponante principalmente nos sítios urbanos e industriais da região de Rio Grande.

De uma forma geral, apesar da deposição atmosférica observada nas áreas impactadas (sítios urbanos e industriais), não foi evidente, em termos médios, a ocorrência de acidificação da precipitação atmosférica (tanto precipitação bruta quanto precipitação interna) por conta da deposição de poluentes de origem antropogênica. Essa tendência é sobretudo marcada na área industrializada de Rio Grande, onde o valor médio do pH atingiu 6,1, na precipitação bruta. Esse fato indica que as emissões de diferentes espécies iônicas alcalinas (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e NH_4^+) provindas de várias fontes – no caso de Rio Grande sobretudo de indústrias de fertilizantes – terão um efeito neutralizante das espécies aniônicas ácidas.

Com efeito, as associações entre os principais cátions (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ e NH_4^+) com SO_4^{2-} , NO_3^- e PO_4^{3-} e a não correlação significativa com o próton H^+ sugerem uma predominância de diferentes formas salinas sobre as formas ácidas desses ânions, provindas de importantes processos de neutralização durante a deposição atmosférica. Portanto, ocorrem quantidades de cátions alcalinos e alcalino-terrosos suficientes para neutralizar o H_2SO_4 , HNO_3 , HPO_4 e outros ácidos, e reduzir a concentração de H^+ .

Embora a NH_3 (precursor do NH_4^+ na precipitação) ocorra na atmosfera, geralmente como $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ ⁶⁴, no sítio industrial de Rio Grande parece que NH_4^+ está mais associado ao NO_3^- do que com o SO_4^{2-} . Tal fato fica bem evidenciado pela forte correlação entre NO_3^- e NH_4^+ ($r=0,72$) e correlações sem significação entre esses cátions ou mesmo nenhuma

correlação com o SO_4^{2-} . Essa mesma tendência se apresenta para o Ca^{2+} ($r=0,60$) e Mg^{2+} ($r=0,52$).

Contribuição de Metais Traço na Precipitação Bruta e na Precipitação Interna

Os resultados deste estudo, referentes aos teores dos metais traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) na precipitação bruta e na precipitação interna sob o *Eucalyptus sp.*, mostraram contraste nos diferentes sítios considerados das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre, podendo, portanto, as espécies metálicas estudadas ser consideradas como eficientes marcadores da contaminação atmosférica.

Por efeito, foi observado pelas análises estatísticas (correlação de Pearson, Cluster e Componentes Principais) que principalmente nos sítios industriais das duas regiões, Rio Grande e Porto Alegre, aparecem grupos distintos que reúnem todos os metais traço com fortes ligações entre si. A presença de um maior número de metais traço reunidos num mesmo grupo sugere a mesma origem para todos os elementos, o que demonstra a influência das fontes locais nesses sítios.

A comparação dos fluxos de elementos traço estudados na precipitação bruta e precipitação interna das regiões de Rio Grande e de Porto Alegre com valores de localidades remotas situadas em outros países mostra elevado grau de contaminação para a maior parte dos metais traço, em todos os sítios considerados. Também os valores dos fatores de enriquecimento e as seqüências de distribuição para os metais traço (exceto Cd) correspondem, aos resultados obtidos (ou até os superam) tanto para regiões não expostas à contaminação como para aquelas afetadas pela mesma.

Comparando-se as duas regiões, Rio Grande e Porto Alegre, pode ser observado que a precipitação interna na região de Porto Alegre exibiu maior enriquecimento para a maioria dos elementos traços e na maior parte dos sítios considerados, exceto para alguns metais traço que mostraram menor enriquecimento nos sítios industrial (Cd, Fe e Pb) e rural (Zn). Esse comportamento pode ser explicado pela localização dos sítios de Porto Alegre, os quais se encontram afetados em maior extensão pela poluição aérea, provavelmente pela grande aglomeração urbana. De outro lado, tal enriquecimento pode corresponder ao fato de que nos sítios de Rio Grande, a precipitação bruta recebeu maiores cargas de todos os metais traço ocasionando o decréscimo desses fatores.

O Zn foi relativamente mais abundante na precipitação bruta enquanto que o Mn o foi na precipitação interna. Isso se deve aos elevadíssimos fatores de enriquecimento de Mn provindos da interação que ocorre durante a breve passagem da precipitação bruta através da cobertura vegetal, onde excessos metabólicos dos cátions de Mn são secretados por assimilação dos órgãos vegetais e lixiviados através de mecanismos de troca iônica. Também a lixiviação foliar foi um dos principais processos responsáveis pelos *inputs* do Ni, indicando que possivelmente esse metal pesado seja liberado por atividades metabólicas das vegetações.

Processos de retenção foliar também foram registrados para os fluxos anuais de Cd e Zn na precipitação interna no sítio suburbano da região de Rio Grande, indicando que esses metais traço devem ter sido absorvidos pelas folhas. Considera-se que esses metais podem ser alterados pelos processos que ocorrem na cobertura vegetal, podendo tanto serem lixiviados quanto absorvidos pelas folhas das plantas.

Como pode ser observado, acentuadas alterações ocorreram na ordem de aparecimento dos metais traço presentes na precipitação interna sob o *Eucalyptus sp.* durante o período estudado, o que notavelmente se diferencia na análise da distribuição dos mesmos elementos na precipitação bruta. Embora sejam muitos os fatores que contribuem e atuam nessa caracterização da composição metálica na precipitação interna, entende-se que tal método se mostra mais representativo e sensível às mudanças que possam ocorrer nos diferentes sítios sob uma contrastante influência antropogênica.

Importância do Monitoramento da Qualidade das Precipitações Bruta e Interna

O conhecimento da qualidade do ar de uma região, assim como os impactos decorrentes de sua deterioração, de forma a evitar danos ao meio ambiente e permitir o gerenciamento das fontes poluidoras, é de suma importância. No estado do Rio Grande do Sul a FEPAM monitora continuamente a qualidade do ar por meio de várias estações fixas e móveis situadas em Porto Alegre, na Região Metropolitana de Porto Alegre e em Rio Grande. Entretanto não há no estado, tampouco no Brasil, uma rede de monitoramento de precipitação bruta e precipitação interna, que vise a sua caracterização quanto ao pH e à composição química e deposição de nutrientes. Também é importante ser destacado que monitorar a qualidade atmosférica através da composição da precipitação bruta torna-se muito complicado em face da enorme dificuldade de se encontrar, atualmente, em nosso território, áreas de fácil acesso e completamente livres da influência das emissões urbano-industriais e/ou atividades agro-pecuárias. Pelos resultados

obtidos e devido ao sítio suburbano encontrar-se afastado de fontes locais de contaminação tanto agrícola, como urbano-industrial, sugere-se que o mesmo poderá ser considerado como área de referência, embora não se encontre totalmente preservado ou livre das emissões de fontes naturais e/ou antropogênicas.

As características identificadas no presente estudo revelam condições de deposição encontradas sob os florestamentos de *Eucalyptus sp.* especialmente favoráveis à deposição de poluentes, sugerindo a necessidade de estratégias de controle de emissões antropogênicas. Além do que, no estudo de impacto da deposição atmosférica, é essencial o conhecimento acerca da influência dos processos de deposição, mas que freqüentemente por falta de informação são negligenciáveis na parametrização da deposição dos constituintes atmosféricos.

Também se enfatiza a importância de um monitoramento continuado para a geração de dados históricos que notoriamente se constituirão em ferramentas muito úteis e possivelmente decisivos durante a avaliação de impactos da deposição atmosférica pontual ou regional.

De modo geral, a cobertura do *Eucalyptus sp.* se comportou como uma importante superfície de transferência para a maioria dos principais ions e como retentor para outros poucos ions. Essa atuação da cobertura de *Eucalyptus sp.* reflete claramente a contribuição dos ions através de lavagem da deposição seca e da circulação interna (por lixiviação da copa e/ou pela perda por absorção). Tal interação revela que a copa das árvores dos *Eucalyptus* atuam de modo eficiente na captura, na devolução e na retenção de nutrientes presentes na precipitação bruta que passa através da cobertura vegetal.

Dentre as plantas introduzidas estudadas, o *Eucalyptus sp.* mostrou ser a espécie mais apropriada para o monitoramento da composição química da precipitação bruta no estado do Rio Grande do Sul por estar amplamente distribuído na região e por apresentar alteração mínima nos parâmetros físicos da precipitação interna em relação à precipitação bruta recolhida em áreas abertas.

Em face da ocorrência de elevada taxa de precipitação na parte sul do estado do Rio Grande do Sul, a precipitação interna torna-se um dos fatores que pode contribuir significativamente na composição das águas superficiais e subterrâneas, além de desempenhar importante função na nutrição das plantas. No entanto, pouco se conhece sobre a composição da precipitação interna, assim como praticamente nada se conhece sobre os processos de contaminação da precipitação interna. Possivelmente os poluentes acumulados nas folhas das árvores complexam com a matéria orgânica e na forma desses complexos podem penetrar no

solo e no lençol freático. Todavia, nada se sabe sobre a natureza desses complexos assim como sobre o comportamento e toxicidade dos mesmos nesses compartimentos ambientais.

A monocultura de plantas exóticas como forma de desenvolvimento econômico na região é um processo que vem desde a década de 80. No entanto, nestes últimos anos a prática vem se intensificando por meio de incentivos fiscais a empresas concedidos pelos governos como medida de política de desenvolvimento da chamada Metade Sul. Assim, recentemente o plantio industrial de árvores exóticas no estado do Rio Grande do Sul tem sido objeto de muito debate por parte de ambientalistas, pesquisadores e entidades de diferentes segmentos. De certo, a provável expansão das áreas de plantios de *Eucalyptus* e *Pinus* nesta região de estudo passa a preponderar como importante tema na perspectiva de melhorar o conhecimento sobre os parâmetros e processos em povoamentos destas espécies.

VI. CONCLUSÕES

- Os valores de pH mais baixos nas precipitações não corresponderam as áreas mais impactadas; por efeito, a potencial acidez devida a deposição do S e N é neutralizada pelas espécies catiônicas, sendo mais expressivo nas imediações do distrito industrial da região de Rio Grande;
- A deposição de Na^+ , Cl^- , e Mg^{2+} mostrou-se dependente das distâncias dos sítios em relação à linha da costa oceânica;
- As deposições totais de Ca^{2+} , P-PO_4^{3-} , N-NH_4^+ e S-SO_4^{2-} foram claramente maiores nos sítios industriais do que nos demais; as deposições Ca^{2+} , P-PO_4^{3-} e N-NH_4^+ no sítio industrial de Rio Grande foram muito maiores do que em Porto Alegre, tomando ainda relevância as diferenças relativas ao P-PO_4^{3-} e F^-
- A deposição seca de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e P-PO_4^{3-} foi mais expressiva nos sítios urbanos (75 a 86% da deposição total); no sítio industrial de Porto Alegre foi muito mais importante (67 a 75%) do que no de Rio Grande (25 a 31%). A deposição seca do NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} apenas foi predominante (54 a 68%) nos sítios suburbano e urbano de Rio Grande.
- A deposição dos metais traço pela precipitação bruta foi mais elevada nos sítios industriais do que nos outros, exceto o Zn em Rio Grande; os resultados da precipitação interna sugerem um elevado acréscimo de Fe, Mn e Ni que se pode atribuir tanto à lixiviação das superfícies foliares quanto à deposição seca.
- A concentração de metais traço na precipitação interna varia com a natureza da cobertura vegetal; a passagem da precipitação bruta pelas coberturas vegetais promove o enriquecimento da precipitação interna em Cu, Ni e Zn sendo que as concentrações destes elementos não dependem da variação do pH mas sim da concentração do

carbono orgânico dissolvido, sugerindo que os mesmos são lixiviados da cobertura vegetal principalmente como complexos com compostos orgânicos.

- A caracterização da precipitação interna, no que tange ao pH, pode ser efetuada por simulação experimental, a qual pode ainda indicar as características gerais da lixiviação dos metais traço pela precipitação bruta.
- Os pesos moleculares dos grupos dos compostos orgânicos na precipitação interna de espécies diferentes foram similares; os metais traço estão complexados com a matéria orgânica de peso molecular menor que 3000 Da.
- Os espectros geoquímicos da precipitação bruta e da precipitação interna refletem a contaminação, a sua origem (fonte) e o nível de impacto antropogênico em escala local e regional; os metais traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) mostraram-se eficientes como marcadores da contaminação nos sítios impactados

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schlesinger, W.H.; *Biogeochemistry: An analysis of Global Change*, U.K.; Ed. Academic Press, Inc.: London, 1991, 425p.
2. Bridgman, H.A.; *Global Air Pollution – Problems for the 1990s*; Wiley Press: New York, 1990.
3. Berner, E.K., Berner, R.A.; *Global environment: water, air and geochemical cycles*; New Jersey: Prentice–Hall, 1996, 376p.
4. Boubel, W.R.; Fox, D.L.; Turner, D.B.; Stern, A.C.; *Fundamentals of Air Pollution (Third edition)*; Academic Press: London, 1994, 574p.
5. Pio, C.A.; Salgueiro, M. L.; Nunes T.V.; *Atmos. Environ.* **1991**, 25A(10), 2259.
6. Farmer, A.; *Managing Environ.Pollut.*, Routledge: London, 1997, 246p.
7. FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental. *Relatórios Ambientais: Qualidade do Ar*. Secretaria Estadual do Meio Ambiente-SEMA, Porto Alegre, RS. 2002, 72p.
8. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatórios Ambientais: Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2006*; 139p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>
9. CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. 1990. Resolução nº 003/90 de 28/06/90, na qual o IBAMA estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar e ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90.html>
10. Nriagu, J.; In: *The Deposition and Fate of Trace Metals in Our Environment* (editado por Verry E.S. e Vermette, S.J.); General Technical Report NC-150, St. Paul, MN, US. ; 1992.
11. Berger, T.W.; Glatzel, G.; *Forest Ecol. Manage.*, **1994**, 70,183.
12. Galloway, J.N.; Schesinger, W.H.; Levy II, H.L.; Michaels, A.; Schnoor, J.L.; *Global Biogeochem. Cy.* **1995**, 9: 235.
13. Colls, J.; *Air Pollution, An Introduction*. E & FN Spon: London, 1997, 341p.
14. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório Anual de Qualidade do Ar*, São Paulo, 2005, 153p.
15. Menegat, R.; Porto, M.L.; Carraro, C.C.; Fernandes, L.A.D.; *Atlas Ambiental de Porto Alegre*. Ed. Universidade/UFRGS: Porto Alegre, 1998, 237p.
16. Radzi Abas, M.; Ahmad-Shah, A.; Aweand, M.N.; *Environ. Pollut.* **1992**, 75, 209-213.
17. REFAP – Refinaria Alberto Pasqualini. *Levantamento sobre a contribuição do setor automotivo na geração de poluentes atmosféricos na Região Metropolitana de Porto Alegre. Programa Química do Ar*. Convênio PETROBRÁS, REFAP, Secretaria do Meio Ambiente (SMAM), Centro de Ecologia (UFRGS) e FEPAM. Porto Alegre, 1996.
18. Cekinski, E.; *Tecnologia de produção de fertilizantes*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT): São Paulo, SP. 1990, 237p.
19. Brady, N.C.; Weil, R.R.; *The Nature and Properties of Soils (Twelfth edition)*. Prentice Hall, Upper Saddle River: New Jersey, 1999.
20. Furiness, C.; Smith, L.; Ran, L.; Cowling, E.; *Environ. Pollut.* **1998**, 102, 313-330.
21. Kuylenstierna, J.C.I.; Hicks, W.K.; Cinderby, S.; Cambridge, H.; *Environ. Pollut.* **1998**, 102, 591.
22. Moreira-Nordemann, L.M.M.; Forti, M.C.; Dilascio, V.L.; Espirito-Santo, C.M.; Danelon, O.M.; Acidification in Southeastern Brazil. In: Rodhe, H., Herrera, R. (Eds.) Acidification in Tropical Countries. SCOPE, **1988**, 36, cap.8, 257.

23. Silva-Filho, E.V.; Mariani, R.L.C.; Maddock, J.E.L.; *Ciênc. Hoje*, **1993**, 16(91), 21.
24. Reis de Jesus, E.F.; *Sitientibus*, **1996**, 14,143.
25. Teixeira, E.C. *Avaliação da poluição hídrica e atmosférica em áreas de mineração e utilização de carvão do Baixo Jacuí, R.S.* Relatório Final Projeto FINEP/PADCT-GTM, convênio nº 65.93.0322.00. Parte IV: Avaliação da Poluição Atmosférica, 1998, 90p.
26. Migliavacca, D.M.; Teixeira, E.C.; Machado, A.C.M.; Pires, M.R.; *Quím. Nova*, **2005a**, 28 (3), 371.
27. Manahan, S.E.; *Environ. Chem.* Six Edition, Boca Raton: Lewis Publishers, **1994**, 811p.
28. Leal, T.F.M.; Fontenele, A.P.G.; Pedrotti, J.J.; *Quím. Nova*, **2004**, 27,6, 855.
29. Félix, E.P.; Cardoso, A.A.; *Quím. Nova*, **2004**, 27, 123.
30. Freedman, B.; *Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance and other stresses. Second Edition*, Academic Press: San Diego, 1995, 606p.
31. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatórios Ambientais: Fluoretos na Atmosfera de Cubatão*, São Paulo, 1998, 15 p.
32. Mirlean, N.; Machado, M.I.; Osinaldi, G.M.; Demoliner, A.; Baisch, P.; *Quím. Nova*, **2005**, 28(5), 788.
33. World Health Organization - WHO. *Environmental Health – criteria 36: Fluorine and Fluorides*, Geneva, 1984. 136p.
34. Arndt, U.; Flores, F.E.V.; Weisnstein, L.H.; *Efeitos do flúor sobre as Plantas – Diagnose de danos na vegetação do Brasil*, Ed. da UFRGS: Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 1985, 155p.
35. Klumpp, A.; Klumpp, G.; Domingos, M.; Silva, M.D.; *Water Air Soil Poll.* **1996**, 87, 57.
36. Fialho, C.R.; *Acumulação Foliar de Fluoretos e seu Significado Ecológico, em Espécies Arbóreas da Mata Atlântica, Cubatão, SP.* Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1997, 100p.
37. Riet-Correa, F.; Oliveira, J.A.; Mendez, M.C.; Schild, A.L.; *Pesquisa Vet. Brasil.*, **1983**, 3:4, 107.
38. Pillai, K.S.; Mathai, A.T.; Deshmukh, P.B.; *Toxicol. Lett*, **1988**, 44:1, 21. Disponível em www.fluoridation.com
39. Mendes, A.M.; *Acta Toxicol.*, **1996**, 10:1, 5.
40. Connet, P. *An annotated list of 32 key fluoridation studies.* International Fluoride Information Network, 141. Fluoride Action Network, 2000. Disponível in www.fluoridealert.org.
41. Church, T.M.; Scudlark, J.R.; Trace elements in precipitation at the middle Atlantic coast: a successful record since 1982. In: *The Deposition and Fate of Trace Metals in Our Environment* (editado por Verry E.S. e Vermette, S.J.). General Technical Report NC-150, St. Paul, MN, U.S. 1992. Department of Agriculture, Forest Service, North Central Forest Experiment Station, 171.
42. Ulrich, B. In: Ulrich, B., Pankrath (eds) *Effects of accumulation of air pollutants in forests ecosystem.* Reidel, Dordrecht, 1983a., p 33.
43. Potter, C.S.; Ragsdale, H.L.; Swank, W.T.; *J. Ecol.* **1991**, 79, 97.
44. Lovett, G.M.; Nolan, S.S.; Driscoll, C.T.; Fahey, T.J.; *Can. J. Forest Res.* **1996**, 26, 2134.
45. Raffaella, B.; Antonio, T.; *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 6421.
46. Rodrigo, A.; Àvila, A.; Rodà, F.; *Sci. Total Environ.*, **2003**, 305, 195.
47. Lin, Z.Q.; Schuepp, P.H.; Schemenauer, R.S.; *Water, Air Soil Poll.*, **1995**, 85, 175.
48. Skrivan, P.; Rusek, J.; Fottová, D.; Burian, M.; Minarik, L.; *Water, Air Soil Poll.* **1995**,

- 85(2), 841.
49. Rea, A.; Lindberg, S.E.; Keeler, G.J.; *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 2418.
 50. Avila, A.; Rodrigo, A.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 171.
 51. Hou, H.; Takamatsu, T.; Koshikawa, M.K.; Hosomi, M.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 3583.
 52. Vermette, S.J.; Peden, M.E.; Willoughby, T.C.; Lindberg, S.E.; Weiss, A.D.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29*(11), 221.
 53. Ambe, Y.; Nishikawa, M.; *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 1931.
 54. Mukai, H.; Ambe, Y.; Shibata, K.; Muku, T.; Takeshita, K.; Fukuma, T.; Takahashi, J.; Mizota, S.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 1390.
 55. Kobayaashi, T.; Nakagawa, Y.; Tamaki, M.; Hiraki, T.; Shoga, M.; *Environ. Sci.* **1995**, *8*(1), 25.
 56. Takeda, K.; Marumoto, K.; Minamikawa, T.; Sakugawa, H.; Fujiwara, K.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4525.
 57. Migliavacca, D.M.; Teixeira, E.C.; Wiegand, F.; Machado, A.C.M.; Sanchez, J.; *Atmos. Environ.*, **2005b**, *39*, 1829.
 58. Alonso, C.D.; Martins, M.H.R.B.; Romano, J.; Godinho, R.; *J. Air Waste Manage.*, **1997**, *47*, 642.
 59. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar 1ª Etapa: Levantamento no Vale do Mogi*, São Paulo, 1986, 74p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>
 60. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Fluoretos na Atmosfera de Cubatão – FLUOCUB-92*, São Paulo, 1992, 17p.
 61. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatórios Ambientais: Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*, 2001, 123p.
 62. Vitousek, P.M.; Aber, J.D.; Howarth, R.W.; Likens, G.E.; Matson, P.A.; Schindler, D.W.; Schlesinger, W.H.; Tilmanm D.G.; *Ecol. Appl.*, **1997**, *7*, 737.
 63. Fowler, D.; In: Sandroni, S. (ed.) *Regional and Long-range Transport of Air Pollution*, Lectures of a course held at the Joint Research Centre, 95-96. Elsevier Science Publishers, Ispra, 1986.
 64. Seinfeld, J.H.; *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, New York, 1986.
 65. Lindberg, S.E.; Lovett, G.M.; Richter, D.D.; Johnson, D.W.; *Science*, **1986**, *231*, 141.
 66. Fahey, T.J.; Yavitt, J.B.; Joyce, G.; 1988. *Can. J. Forest Res.*, **1986**, *18*, 337.
 67. Lovett, G.M.; *Ecol. Appl.* **1994**, *4*, 629.
 68. Alloway, B.J.; In: Alloway, B.J.; (Eds.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie, Glasgow, London, Wiley: New York, 1990, p 29.
 69. Veron, A.J.; Church, T.M.; Russell, A.R.; Patterson, C.C.; Erel, Y.;. *J. Geophys. Res. – Oceans*, **1993**, *98*, 18269.
 70. Nriagu, J.O.; (Ed.) *Changing Metal Cycles and Human Health* (Life Science Research Reports, 28. Springer: Berlin, 1984, 445p.
 71. Migon, C.; Journel, B.; Nicolas, E.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 889.
 72. Takamatsu, T.; Takada, J.; Matsushita, R.; Sase, H.; *Global Environ. Res.* **2000**, *4*:1, 49
 73. Draaijers, G.P.J.; van Ek, R.; Meijers, R.; Research on the impact of forest stand structure on atmospheric deposition. *Environ. Pollut.* **1992**, *75*, 243.
 74. Hansen, K.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*(23), 4065.
 75. Gómez-Rey, M.X.; Calvo de Anta, R.; *Edafologia*, **2002**, *9*(2), 181.
 76. Miller, H.G.; Miller, J.D.; In: Drablós, S., Tollan, A. (Eds.) *Ecological impact of acid precipitation, Proceedings of the Conference on Ecology Impact Acid Precipitation*, Norway. S.N.S.F. Project, 1980, p 33.

77. Madeira, M.; Araújo, M.C.; Pereira, J.S.; *Plant Soil*, **1995**, 168-169, 287.
78. Bispo, R.M.B.; *Meteorologia da Camada Limite e Deposição Atmosférica numa Superfície Vegetal (Eucalyptus globulus)*. Tese de Doutoramento em Engenharia Agronômica. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal. 2002, 235p.
79. Parker, G.G.; *Adv. Ecol.Res.* **1983**, 13, 57.
80. Rosen, K.; *Measuring nutrient input to terrestrial ecosystems*. In: Harrison, A.F., Ineson, P. (Eds.) *Field Methods applications and Interpretations*. Elsevier: London, 1990, p 1
81. Guggenberger, G.; Zech, W.; Retention of dissolved organic carbon and sulphate in aggregated acid forest soils. *J. Environ. Qual.*, **1992**, 21, 643.
82. Rutter, A.J.; *J. Ecol.*, **1962**, 51, 191.
83. Mahendrappa, M.K.; *Water Air Soil Poll.*, **1989**, 46, 61.
84. Crockford, R.H.; Richardson, D.P.; *Hydrol. Process.*, **1990a**, 4,131.
85. Barry, R.F.; Coté, F.; Desharnais, J.; *Tech. Can. Sci. Halieut. Aquat.*, **1998**, 57, 2231.
86. Gómez-Rey, M.X., *Efectos de la deposición atmosférica ácida sobre la dinámica del suelo y los ciclos biogeoquímicos en sistemas forestales de Galicia*. Tesis Doctoral. Facultade de Bioloxía. Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2002, 349p.
87. Furlan, C.M.; Salatino, A.; Domingos, M.; *Biochem. Syst. Ecol.* **2004**, 32, 253.
88. Nunes, J.M.S.D.; *Interação solo-árvore isolada em montados de azinho (Quercus rotundifolia Lam.): processos fundamentais*. Tese de Doutoramento em Engenharia Agronômica. Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2005, 221p.
89. Shibata, H.; Satoh, F.; Tanaka, Y.; Sakuma, T.; *Water Air Soil Poll.*, **1995**, 85, 1119.
90. Valente, F.; David, J.S.; Gash, J.H.C.; *J. Hydrol.*, **1997**, 190, 141.
91. Rodrigo, A.; Avila, A.; Gómez-Bolea, A.; *Atmos. Environ.*, **1999**, 33, 359
92. Robertson, S.M.C.; Hornung, M.; Kennedy, V.H.; *Forest Ecol. Manag.*, **2000**, 129, 101.
93. Jonhson, D.W.; Lindberg, S.E.; *Atmospheric Deposition and Nutrient Cycling in Forest Ecosystems*. Springer-Verlag: New York, 1992, 707p.
94. Likens, E.; Bormann, E.H.; *Biogeochemistry of forested ecosystems*. 2nd ed., Springer-Verlag: New York, 1995, 146p.
95. Rodà, F.; Àvila, A.; Rodrigo, A.; *Environ. Pollut.*, **2002**, 118, 205.
96. Eaton, J.S.; Likens, G.E.; Bormann, F.H.; *J. Ecol.*, **1973**, 61, 495.
97. Franken, W.; Leopoldo, P.R.; Bergamin, H.; *Turrialba*, **1985**, 35(4), 383.
98. McCune, D.C.; Botce, R.L.; *Tree*, **1992**, 7, 4.
99. Crockford, R.H.; Richardson, D.P.; Sageman, R.; *Hydrol. Process.*, **1996b**, 1(10), 1.
100. Hansen, K.; *Water Air Soil Poll.*, **1995**, 85, 2259.
101. Cape, J.N.; Fowler, D.; Kinnairad, J.W.; Nicholson, I.A.; Patterson, I.S.; In: Coughtrey, P., Martin, M., Unsworth, M. (Eds.). *1987 Pollutant Transport and Fate in Ecosystems*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987, 155.
102. Mayer, R.; Ulrich, B.; *Acta Oecol. Oecol. Plant.*, **1974**, 9, 157.
103. Lovett, G.M.; Lindberg, S.E.; *J. Appl. Ecol.*, **1984**, 21, 1013.
104. Kazda, M.; Glatzel, G.; In: Georgii, H.W. (Ed.) *Amospheric Pollutants in Forest Areas*. Reidel, Dordrecht, 1986, p 215.
105. Lindberg, S.E.; Owens, J.G.; *Biogeochemistry*, **1993**, 19, 173.
106. Jordan, C.; Golley, F.; Hall, J.; *Biotropica*, **1980**, 12, 61.
107. Veneklass, E.; *J. Ecol.* **1990**, 78, 974.
108. Rodá, F.; Àvila, A.; Bonilla, D.; *J. Hydrol.*, 116, 205.
109. Bellot, J.; Escarré, A.; *For Ecol Manage* **1990**, 41, 125.

110. Escarré, A.; Carratalà, A.; Ávila, A.; Bellot, J.; Piñol, J.; Millán, M.; In: Rodà, F., Retana, J., Graci, C.A., Bellot, J. (Eds.) *Ecology of Mediterranean evergreen oak forests*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, *Ecol. Studies*, **1999**, 137, 195.
111. Aboal, J.R.; Jiménez, M.S.; Morales, D.; Gil, P.; *J. Hydrol.*, 2000, 238, 218.
112. Nieminen, T.M.; Derome, J.; Helmisaari, H.S.; *Environ. Pollu.*, **1999**, 106, 129.
113. Valente, F.; David, J.S.; Gash, J.H.C.; *J. Hydrol.*, 1997, 190, 141.
114. David, T.M.S.B.S.; *Intercepção da precipitação e transpiração em árvores isoladas de Quercus rotundifolia Lam.* Dissertação de Doutorado. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2000.
115. Ivens, W.; Kauppi, P.; Alcamo, J.; Posch, M.; *Tellus*, **1990**, 42B, 294.
116. Draaijers, G.P.L.; Erisman, J.W.; van Leeuwen, N.F.M.; Romer, F.G.; Te Winkel, B.H.; Veltkamp, A.C.; Vermeulen, A.T.; Wyers, G.P.; *Atmos. Environ.*, **1997**, 31, 387.
117. Atteia, O.; Dambrine, E.; *Trace-element dynamics in throughfall of 2 spruce forests of French Switzerland with low pollution on levels*. Annals Des Sciences Forestieres, Editions Scientifiques Elsevier: Paris, 1993, 50(5), 445.
118. Saet, Y.E.; *Environmental geochemistry*, Moscow, Nedra, 1989, 475p
119. Russo, P.R. ; *Poluição Atmosférica: Refletindo sobre a qualidade ambiental em áreas urbanas*. CLIMAGEO - UFRJ, 1999, Disponível na Internet: <http://www.biblioteca.geografia.htm> Acessado em 2006.
120. Wehrhan, R.; *Appl. Geogr. Develop.*, **1996**, 47, 48.
121. ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD - OPS. *Plan regional sobre calidad del aire urbano y salud para el período 2000-2010*. Disponível na Internet via <http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/aire/>. Acessado em 2006.
122. IEMA – Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. *Relatório de qualidade do ar da região da Grande Vitória em 2002*. Cariacica, Espírito Santo. 2004, p 17.
123. Coelho, A. P.; *Aspectos da poluição do ar e o meio ambiente brasileiro*; SUPREN – Superintendência de Recursos Naturais e Meio Ambiente; Recursos naturais, meio ambiente e poluição; Rio de Janeiro: F. IBGE, 1997, p 155.
124. Cavaleiro, F.; *Urbanização e alterações ambientais*; TAUKA, S. M. (org.). *Análise ambiental: uma visão multidisciplinar*; Editora da UNESP: São Paulo, 1995, p 114.
125. Alva, E. N.; *Metrópoles da América Latina: Processos e Políticas*. Mello e Silva, S. B. de & Gmünder, U. (orgs.). *Metrópoles e desenvolvimento sustentável*; Salvador, ICBA, 1996, p 39.
126. Brilhante, O M.; In: Brilhante, O. M. & Caldas, L. Q. de A. *Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental*; Editora FIOCRUZ: Rio de Janeiro, 1999, p 19.
127. Flues, M.; Hamma, P.; Lemes, M.J.L.; Dantas, E.S.K.; Fornaro, A.; *Atmos. Environ.*, **2002**, 27B(3), 453.
128. Isaías, T.; *Estratégia para reduzir as emissões atmosféricas das indústrias de fertilizantes inorgânicos do município de Rio Grande*. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Departamento do Meio Ambiente. Rio Grande, RS. 1983, p 13.
129. Brigoni, S.F.; *Estimativas da qualidade do ar na cidade do Rio Grande – subsídios para o projeto de uma rede de monitoramento*; Equipe de Controle da Qualidade do Ar. Departamento do Meio Ambiente, RS. 1982, 26p.
130. FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental. *Relatórios Ambientais: Qualidade do Ar*. Secretaria Estadual do Meio Ambiente-SEMA, Porto Alegre, RS. 1996, 72p.
131. Silva Sá, S. *Caracterização geoquímica das precipitações atmosféricas do município do Rio Grande, RS*. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do

- Rio Grande, Rio Grande, RS, 2005, 79p.
132. Means, J.L.; Yurethlich, D.A.; Crerar, D.J.; Kinsman, J.; Borcsik, M.P.; *Hydrogeochemistry of the New Jersey Pine Barrens*. Department of Environmental Protection, NJ. Geology Survey Bulletin, 76, Trenton, NJ. 1981.
 133. Stallard, R.F.; Edmond, J.M.; *J. Geophys. Res.*, **1981**, 86, 9844.
 134. Reimann, C.; Caritat, P.; *Chemical elements in the Environment: factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*; 1998, 398p.
 135. Stallard, R.F.; *Major element geochemistry of the amazon riversystem*. Ph.D. dissertation. MIT/Woods Hole Oceanographic Inst., WHO I-80-29, 1980.
 136. Elsom, D.; *Managing Urban Air Quality*. Earthscan Publications Limited: London 1996, 226p.
 137. Lara, L.B.L.S.; Artaxo, P.; Martinelli, L.A.; Victoria, R.L.; Camargo, P.B.; Krusche, A.; Ayers, G.P.; Ferraz, E.S.B.; Ballester, M.V.; *Atmos. Environ.*, **2001**, 35:4937.
 138. Brown, F.; Silva-Filho, E.V.; De Paula, F.C.; Ovelle, A.R.; *Biotropica*, **1989**, 21(1), 15.
 139. Domingos, M.; Poggiani, F.; Struffaldi-de-Vuono, Y.; Lopes, M.I.M.S.; *Rev. Bras. Bot.*, **1995**, 18, 119.
 140. Silva Filho, E.V.; Paiva, R.P.; Wasserman, J.C.; Lacerda, L.D.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, 9, 482.
 141. Domingos, M.; Klumpp, A.; Klumpp, G.; *Ciênc. Cult.*, **1998**, 50, 230.
 142. Domingos, M.; Lopes, M.I.M.S.; Struffaldi-De-Vuono, Y.; *Rev. Bras. Bot.*, **2000**, 23(1), 77.
 143. Brinkmann, W.L.F.; *GeoJournal*, **1985**, 11(2):89.
 144. Moreira-Nordemann, L.M.; Forti, M.C.; Espírito Santo, C.M.; *Rain water chemistry of Central Amazônia (dry season 1985)*, Rep. INPE-4063-PRE/1021, Inst. de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, 1986.
 145. Andreae, M.O.; Andreae, T.W.; *J. Geophys. Res.*, **1988**, 93, 1487.
 146. Artaxo, P.; Storms, H.; Bruyseele, F.; Van Grieken, R.; Maenhaut, W.; *J. Geophys. Res.*, **1988**, 93(D2), 1605.
 147. Artaxo, P.; Maenhaut, W.; Storms, H.; Van Grieken, R.; *J. Geophys. Res.*, **1990**, 95(D10), 16971.
 148. Andreae, M.O.; Talbot, R.W.; Berresheim, H.; Beecher, K.M.; *J. Geophys. Res.*, **1990**, 95(D10), 16987.
 149. Lesack, L.F.W.; Melack, J.M.; *Water Res. Res.* **1991**, 27, 2953.
 150. Forti, M.C.; Moreira-Nordemann, L.M.; *J. Geophys. Res.*, **1991**, 96(D4), 7415.
 151. Williams, M.R.; Fisher, T.R.; Melack, J.M.; *Atmos. Environ.*, **1997**, 31, 207.
 152. Filoso, S.; Williams, M.R.; Melack, J.M.; *Biogeochemistry*, **1999**, 45, 169.
 153. Hölscher, D.; Sá, T.D.A.; Möller, R.F.; *Oecologia*, **1998**, 114 (2), 251.
 154. Costa, C.M.P.; Mello, W.Z.; *Geochim. Bras.*, **1997**, 11(3), 341.
 155. Lopes, E.C.; *Ciclagem de nutrientes em duas pequenas bacias com cobertura predominante de Floresta Atlântica no maciço do Itatiaia-RJ*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ, 1998.
 156. Mello, W.Z.; Almeida, M.D.; *Environ. Pollut.* **2004**, 129, 63.
 157. Varjabedian, R.; *Aspectos comparativos da ciclagem de nutrientes minerais em Mata Atlântica de encostas em Mata sobre Restinga, no Parque Estadual da Ilha do Cardoso, SP*. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Departamento de Ecologia, Instituto de Botânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
 158. Britez, R. M.; *Ciclagem de Nutrientes Minerais em duas Florestas da Planície Litorânea da Ilha do Mel. Paranaguá, PR*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1994, 240p.

159. Marques, R.; Britez, R.M.; Wisniewski, C.; Reissmann, C.B.; *Monitoramento da dinâmica biogeoquímica em ecossistemas florestais do litoral paranaense*; 1994.
160. Vieira, B.M.; Forti, M.C.; Tavares, M.F.M.; Moreira-Nordemann, L.M.; *Rev. Bras. Geofís.*, **1988**, 6, 17.
161. Fornaro, A.; *Chuva ácida em São Paulo: caracterização química de amostras integradas e sequências de deposição úmida*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1991.
162. Paiva, R.P.; Pires, M.A.F.; Munita, C.S.; Andrade, M.F.; Gonçalves, F.L.T.; Massambani, O.; *Fresen. Environ. Bull.*, **1997**, 6, 508.
163. Fornaro, A.; Gutz, I.G.R.; *Atmos. Environ.*, **2003**, 37, 17.
164. Rocha, F.R.; Silva, J.A.F.; Lago, C.L.; Fornaro, A.; Gutz, I.G.R.; *Atmos Environ.*, **2003**, 17, 105.
165. Mello, W. Z.; *Environ. Pollut.*, **2001**, 114, 235.
166. Silva Filho, E.V. 1985. *Estudo de chuva ácida e entradas atmosféricas de Na, K, Ca, Mg e Cl na bacia do Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca-RJ*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil.
167. Figuéredo, D.V. *Ambio*, **1999**, 28(6), 243.
168. Gonçalves, F.I.T.; Massambani, O.; Beheng, K.D.; Vautz, W.; Schilling, M.; Solci, M.C.; Rocha, V.; Klockow, D.; *Atmos. Environ.*, **2000**, 34, 4113.
169. Lopes, M.I.M.S.; *Fluxos de água, balanço químicos e alterações no solo da floresta atlântica atingida pela poluição aérea de Cubatão, SP, Brasil*. Tese de Doutorado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2001.
170. Vautz, W.; Pahl, S.; Pielger, H.; Schilling, M.; *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 3277.
171. Lacerda, L.D.; Paraquetti, H.H.M.; Rezende, C.E.; Silva, L.F.F.; Silva Filho, E.V.; Marins, R.V.; Ribeiro, M.G.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, 13(2), 165.
172. Lacerda, L.D.; Ribeiro, M.G.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, 15(6), 931.
173. Lima, W.P.; *Acta Limn. Bras.*, **1986**, 1, 503.
174. Poggiani, F.; *Acta Limn. Bras.*, **1986**, 1, 527.
175. Domingos, M.; *Aspectos da ciclagem de nutrientes na reserva Biológica de Paranapiacaba (São Paulo), sujeita aos poluentes aéreos do complexo industrial de Cubatão. São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Ciências Ambientais, Instituto de Biociências. Universidade de São Paulo. 1987, 166p.
176. Leitão-Filho, H. E.; *Ecologia da Mata Atlântica em Cubatão (SP)*. UNESP, São Paulo, SP. 1993, 184p.
177. Marins, R.V.; Silva Filho, E.V.; Lacerda, L.D.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1996**, 7, 177.
178. Reddy, K.L.; Wang, L.; Gloss, S.P.; *Plant Soil*, **1995**, 171, 53.
179. Farrell, E.P.; Beuken, V.; Boyle, G.M.; Cummins, T.; Aherne, J.; *Chemosphere*, **1998**, 36(4-5), 985.
180. Mirlean, N.; A. Vanz; Baisch, P.; *Quím. Nova*, **2000**, 23(5), 590.
181. Migliavacca, D.M. ; Teixeira, E.C. ; Pires, M.R. ; Fachel, J. ; *Atmos. Environ.*, **2004**, 38, 1641.
182. Milano, L.B.M.; Luca, S.J.; Rosauero, N.M.L.; Castro, C.M.B.; *Rev Bras. Eng.*, **1989**, 7(2), 39.
183. Luca, S.J.; Milano, L.B.; Ide, C.N.; *Water Sci. Technol.*, **1991**, 23, 133.
184. Luca, S.J.; Vásquez, S.G.; *Qualidade do ar e das chuvas na Região Metropolitana de Porto Alegre*. Secretaria Municipal do Meio Ambiente, Porto Alegre, 2000, p 54.
185. Barrionuevo, S.; *Otimização de Métodos em Cromatografia Iônica para a Caracterização da Precipitação Atmosférica e de Águas Superficiais e Subterrânea*. Dissertação de Mestrado. PUC, Porto Alegre, RS, Brasil. **2001**, 115p.
186. Mirlean, N.; Casartelli, M.R.; Garcia, M.R.D.; *Quím. Nova*, **2002**, 23(5), 191.

187. Melchioris, D.J.; Dalávia, D. E.; Vilanova, L.C.; *Estimativa de emissões por fontes móveis para a Região Metropolitana de Porto Alegre*, Petrobrás, REFAP, Canoas, RS, 1997.
188. Langone, C.R.; Silva, N. L.; *ECOS, Rev. Quadrim. Saneam. Amb.*, 1997, 9, p 32.
189. Mirlean, N.; In: Anais do 3-rd Int. Symp. Environmental Geochemistry in Tropical Countries. Niterói-99, RJ, Brazil, Book of abst., 1999, p 14.
190. Dallarosa, J.B.; Mônico, J.G.; Teixeira, E.C.; Stefens, J.L.; Wiegand, F.; *Atmos. Environ.*, **2005**, 39, 1609.
191. Tagliani, C.R.A. *Proposta para manejo integrado da exploração de areia no município costeiro de Rio Grande-RS, dentro de um enfoque sistêmico*. Dissertação de Mestrado, UNISINOS, São Leopoldo, RS, 1997, 157p.
192. Seeliger, U.; Costa, C.S.B.; *Natural and human impact*. In: Seeliger U., Odebrecht, C., Castello, J.P. (eds) *Subtropical convergence environments: The coast and sea in the southwestern Atlantic*, Springer, Berlin Heidelberg: New York, 1997, 197p.
193. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2002 Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> acesso em: 07/07/2005 e 05/04/2006.
194. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2000 Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> acesso em: 07/07/2005 e 05/04/2006.
195. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2005 Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> acesso em: 07/07/2005 e 05/04/2006.
196. Ilha, Flavio.; *Rev. ECOS.*, **2001**, 19, 16.
197. EMBRAPA–CNPS, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1999.
198. Klein, A.H.F. In: Seeliger, U.; Odebrecht, C.; Castello, J.A. (eds.); *Ecoscientia*, **1998**, 5, 7.
199. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1986. *Levantamento dos Recursos Naturais*: Folha SH.22 Porto Alegre e parte das Folhas SH.21 Uruguiana e SI.22, Lagoa Mirim. Volume 33. Rio de Janeiro.
200. INPE–CPTEC. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. 2003, Disponível em: <http://www.cptec.br/clima>, acesso em: 07/07/2004.
201. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2003, Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/agromet/cli_pf8.html, acesso em: 07/07/2004.
202. CLIMANÁLISE. Aspectos da Climatologia Dinâmica no Brasil, INEMET/INPE: São Paulo, 1986, 124 p.
203. Menegat, R.; Porto, M.L.; Carraro, C.C.; Fernandes, L.A.D.; *Atlas Ambiental de Porto Alegre*. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS, 1998, 237p.
204. Tomazelli, L.J.; *Pesquisas*, **1993**, 20(1), 18.
205. Krusche, N.; Saraiva, J.M.; Reboita, M.S.; *Normais Climatológicas provisórias de 1991 a 2000 para Rio Grande, RS*. Ed. Universidade/FURG, Rio Grande, 2002, 104p.
206. Lages, R.S.; *Padrão de ventos no extremo sul: análise do período de 2000 a 2003 e aplicação à dispersão de poluentes*. Monografia de Conclusão do Curso de Oceanologia, FURG, Rio Grande, RS. 2003, 63p.
207. Britto, F.; Krusche, N.; *Frequência e Intensidade das Frentes Frias*. In. Congresso Brasileiro de Meteorologia. Campos de Jordão, SP. Anais., Campos de Jordão, São Paulo, 1996, p 9.
208. Nóbrega, M.R.; *A poluição atmosférica no município de Rio Grande*. Monografia de Conclusão do Curso de Oceanologia, FURG, Rio Grande, RS, 1997, 69p.
209. Carraro, C.C.; Gamermann, N.; Eick, N.C.; Bertoluzzi, C.A.; Jost, H.; Pinto, J.F.; *Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: Instituto de

- Geociências, UFRGS, Escala 1: 1.000.000.
210. Tagliani, C.R.A. *A mineração na porção média da Planície Costeira do Rio Grande do Sul: estratégia para a gestão sob um enfoque de Gerenciamento Costeiro Integrado*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, RS. 2002, 252p.
 211. Cesar, A.R.S.F.; *O Cráton do Rio de La Plata e o Cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio-Sul-Riograndense*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriú, SC. Anais... Camboriú, 1980, 5, 2879.
 212. Villwock, J.A.; *Pesquisas*, **1984**, 16, 5.
 213. Atlas Eólico – Rio Grande do Sul/ elaborado por Odilon A. Camargo.. [et al.] e editado pela Secretaria de Energia, Minas e Comunicações. Porto Alegre: SEMC, 70p. 2002. Disponível em www.scp.rs.gov.br acesso em 08/2006.
 214. Grando, Z.; Miguel, L.A.; *Agricultura na região metropolitana de Porto alegre: aspectos históricos e contemporâneos*; Editora da UFRGS: Porto Alegre, 2002, 157p.
 215. FAURGS – *Diagnóstico Ambiental do município de Porto Alegre*. Relatório Técnico, 2004, 76p
 216. Saraiva, J.M.B.; *Previsão do tempo na região sul: efeitos locais e influência da liberação de calor latente*, Tese de Doutorado, USP, 1996, 200p.
 217. Rosa, M.; *Geografia de Pelotas*. Pelotas: Editora da Universidade Federal de Pelotas, 1985. 333p.
 218. Waechter, J.L.; *Mus. Ci. Porto Alegre*, **1985**, 33, 49.
 219. EMBRAPA–CNPT. Macrozoneamento agroecológico e econômico do Rio Grande do Sul. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994, 2v.
 220. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2003: Rio de Janeiro: IBGE, Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>., acesso em: 05/04/2006.
 221. Rabeno, R.; *Horizonte metropolitano: a gestão territorial urbana na região metropolitana de Porto Alegre*; Porto Alegre: METROPLAN, 2002, 256p.
 222. Cicin-Sain, B., Knecht, R.W. *Integrated Coastal and Ocean management: Concepts and Practices*. Washington D.C.: Island Press, 1998, 517p.
 223. Freitas, D.; Tagliani, P.R.; *Usos e Conflitos no Estuário da Lagoa dos Patos, RS, Brasil: O Desafio do Planejamento da Aqüicultura Sustentável*. Resumo expandido. II Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa, IX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, II Congresso do Quaternário dos Países de Língua Ibéricas.
 224. Costa, C.; Seeliger, U.; Oliveira, C.P.; Mazo, A.M.M.; *Atlântica*, 1997, 19, 67.
 225. Almeida, M.T.A.; Baumgarten, M.G.Z.; Rodriguez, R.M.S.; *Identificação das Possíveis Fontes de Contaminação das Águas que margeiam a cidade de Rio Grande*, Documentos Técnicos, Editora da FURG, 1993, 29p.
 226. Haimovici, M.; Castello, J.P.; Vooren, C.M.; Pescarias. In: Seeliger U, Odebrecht C., Castello, J.P. (eds) *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. Editora Ecocientia: Rio Grande, Brasil, 1998, 205p.
 227. METROPLAN *Aspectos do setor agropecuário na região metropolitana de Porto Alegre- RMPA*. Porto Alegre; Metroplan, 1999, 90p.
 228. METROPLAN *Aspectos demográficos da região metropolitana de Porto Alegre- RMPA*. Porto Alegre; Metroplan, 1983, 87p.
 229. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1992: Rio de Janeiro: IBGE, Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. acesso em: 05 /04/2006.
 230. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1998 *Anuário Estatístico do Rio*

- Grande do Sul*. FEE. Porto Alegre.
231. Guia Econômico do Vale, Grupo Editorial Sinos. Tomo.26, São Leopoldo. RS. 1995, 30p.
 232. FEE – Fundação de Economia e Estatística do Rio Grande do Sul – FEE. 1996. *Resumo estatístico municipal*. Versão 08/95 e 06/96.
 233. Fernández-Sanjurjo, M.J.; Fernández-Vega, V.; García-Rodeja, E.; *Scie Total Environ*, **1997**, 204, 125.
 234. Thimonier, A.; *Environ. Monit. Assess*, **1998**, 52 (3), 353.
 235. Hadi, D.A.; Crossley, A.; Cape, J.N.; *Environ. Pollut.*, **1995**, 88, 299.
 236. Scudlark, J.; Church, T.; Conko, K.; Moore, S.; In: *The deposition and Fate of Trace metals in Our Environment*; Eds. Very E.S. e Vermette, S.J. General Technical Report NC-150, St. Paul, MN, U.S. 1992.
 237. Ferrari, C.; Baussand, P.; Ferronato, C.; Jacob, V.; Foster, P.; Mauger, R.; Thomann, P.; *Analisis*, **1996**, 24, 324.
 238. Linnik, P.N.; Nabivanets, V.I.; *Methodical recommendations for determination of migratable species of metals in natural waters*. Kieve Naucova Dunka. 1980, 50p.
 239. Durst, R.A.; Davison, W.; Koch, W.F.; *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66(3), 649.
 240. Chapple, G.; Athanasopoulos, N.; *GBC Scientific Equipment PTY-Ltd-System 2000/3000. Graphite Furnace Methods Manual*, Australia, 1994, 61p.
 241. Robinson, J.W.; *Atomic Spectroscopy*; 2ª Ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996, 391p.
 242. Welz, B.; Speling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; 3ª Ed. Wiley-VCH, Verlag, 1999, 941p.
 243. Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S.; *Introdução a métodos cromatográficos*. 3 ed. Campinas: Editora da UNICAMP-Séries Manuais. 1997, 67p.
 244. Strickland, J.D.H.; Parsons, T.R.; *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada 2ed. Ottawa: Bulletin 167, 1972, 311p.
 245. Chin, Y-P.; Aiken, G.; O'Loughlin, E.; *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 1853-1858.
 246. Hair, J. R.; Anderson, R.E.; Tatham, R.L.; Back, W.C.; *Multivariate Data Analysis*. 5ª ed. Prentice-Hall: New Jersey, 1998.
 247. Pestana, M.H.; Gageiro, J.N.; *Análise de dados para Ciências Sociais – A Complementariedade do SPSS*. Edições Silabo: Lisboa, 2000.
 248. Stedman, J.R.; Heyes, C.J.; Irwin, J.G.; *Water, Air Soil Pollu.*, **1990**, 52, 377.
 249. Haines, B. L.; Waide, J. B.; Todd, R. L.; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1982**, 46, 658.
 250. Gower, C.; Rowell, D.L.; Nortcliff, S.; Wild, A.; *Geoderma*, **1995**, 66, 85.
 251. Draaijers, G.P.J.; Erisman, J.W.; *Water Air Soil Pollu.*, **1995**, 85, 2253.
 252. Erisman, J.W.; Möls, J.J.; Fonteijn, P.B.; Bakker, F.P.; *Throughfall Monitoring at 4 Sites in the Netherlands between 1995 and 2001*. ECN-C-02-01, ECN Petten, the Netherlands. 2002, p 1.
 253. Paiva, R.P.; Pires, M.A.F.; Munita, C.S.; Andrade, M.F.; Gonçalves, F.L.T.; Massambani, O.; *Fres. Environ. Bull*, **1997**, 6, 508.
 254. Drever, J.I.; *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs: New Jersey. 1988, 437p.
 255. Marques, R.; Ranger, J.; Villette, S.; Granier, A.; *Forest Ecol. Manage.*, **1997**, 92, 167.
 256. Schellekens, J.; Scatena, F.N.; Bruijnzeel, L.A.; *J. Hydrol.*, **1999**, 225, (3-4)168.
 257. Gras, J.M.; *Investigación sobre las relaciones hídricas de las plantaciones de Eucalyptus globulus en Galicia*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Forestal, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes. Madrid. 1993.
 258. Feller, M.C.; *Aust. Forest.*, **1981**, 44 (3):153-161.
 259. Fernandez-Veja, V.; *Flujo de precipitación, pluvio lavado y escorrentía en la cuenca*

- alta del rio Sor. Aplicación de un balance de elementos al estudio de los efectos de la deposición atmosférica.* Tesis doctoral. Facultad de Biloxia. Universidade de Santiago de Compostela. 1998.
260. Cortez, N.R.S.; *Compartimentos e ciclos de nutrientes em plantações de Eucalyptus globulus Labill. ssp. globulus e Pinus pinaster Aiton.* Ph. D. Thesis. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 1996, 317pp.
 261. Ignatova, N.; *Plant Soil*, **1995**, 168:373.
 262. Galloway, J.N.; Keene, W.C.; Artz, R.S.; Miller, J.M.; Church, T.M.; Knap, A.H.; *J. Geophys. Res.*, **1989**, 101(D3).6883.
 263. Sanhueza, E., Ferrer, Z., Romero, J., Santana, M. *Ambio*, **1991**, 20, 3.
 264. Morales, J.A.; Bifano, C.; Escalona, A.; *Water Air Soil Pollu.*, **1995**, 85, 2325.
 265. Satsangi, G.S.; Lakhani, A.; Khare, P.; Singh, S.P.; Kumari, K.M.; Srivastava, S.S.; *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 3783.
 266. Talbot, R.W.; Andreae, M.O.; Berresheim, H.; Jacob, D.J., Beecher, K.M.; *J. Geophys. Res.*, **1990**, 95, 16799.
 267. Sanhueza, E.; Figueroa, L.; Santana, M.; *Atmos. Environ.* **1996**, 30(10/11), 1861.
 268. Alvarado, J.; Giulante, A.; Donoso, L.; Tibisay, P.; *Composición iónica de lluvias en el Litoral Central de Venezuela.* In Juan F. Gallardo Lancho (Editor y Coordinador) Medio Ambiente en Iberoamerica. Visión desde la Física y la Química en los Albores del Siglo XXI, Tomo I, pp. 277-288. Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental. Diputación de Badajoz, Badajoz, España. 2006.
 269. Charlson, R.J.; Rodhe, H.; *Nature*, **1982**, 295, 683.
 270. Galloway, J.N.; Likens, G.E.; Keene, W.C.; Miller, J.M.; *J. Geophys. Res.*, **1982**, 87 (11), 8771.
 271. Lindberg, S.E.; Harris, R.C.; *Water Air Soil Pollu.*, **1981**, 15, 13.
 272. Novo, A.; Buffoni, A.; Tita, M.; *Environ. Pollu.*, **1992**, 75, 199.
 273. Lovett, G.M.; Traynor, M.M.; Pouyat, R.V.; Carreiro, M.M.; Zhu, W-X; Baxter, J.W.; *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 4294.
 274. Campos, V.P.; Costa, A.C.A.; Tavares, T.M.; *Quím. Nova*, **1998**, 21 (4), 418.
 275. Baker, T.G.; Attiwill, P.M.; *Biogeochemistry*, **1987**, 4, 27.
 276. Feng, A.; Huang, Y.; Feng, Y.; Ogura, N.; Zhang, F.; *Water Air Soil Pollu.*, **2000**, 125, 345.
 277. Mello, W.Z.; *Bulk precipitation and throughfall chemistry in a coastal premontane wet forest in the western part of the Rio de Janeiro metropolitan region.* In: International Symposium in Environmental Geochemistry in Tropical Countries. 2, Cartagena. Colombia. 1996, 115p.
 278. Ugolini, F.C.; Dahlgren, R.; Shoji, S.; Ito, T.; *Soil Sci.*, **1988**, 145, 111.
 279. Edmonds, R.L.; Thomas, T.B.; Rhodes, J.J.; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1991**, 55, 1685.
 280. Tobón, C.; Sevink, J.; Verstraten, J.M.; *Biogeochemistry*, **2004**, 70, 1.
 281. Taylor, K.; Woof, C.; Ineson, P.; Scott, W.A.; Rigg, E.; Tipping, E.; *Environ. Pollut.*, **1999**, 104, 1.
 282. Moreno, G.; Fallardo, J.F.; Cuadrado, S.; *Deposición atmosférica de bioelementos y su modificación por la cubierta vegetal en bosques de quercus Pyrenaica de la Sierra de la Gata(Salamanca).* In: Gallardo, J. (ed.) XI Simposio Internacional sobre Bioquímica Ambiental, Salamanca, España. 1994.
 283. Kreutzer, K.; Beier, C.; Bredmeier, M.; Blank, K.; Cummins, T.; Farrell, E. P.; Lammersdorf, N.; Rasmussen, L.; Rothe, A.; Visser, P.H.B.; Weis, W.; Weiss, T.; Xu, Y.-J.; *Forest Ecol. Manage.*, **1998**, 101, 125.
 284. Reynolds, B.; Lowe, J.A.H.; Sith, R.I.; Norris, D.A., Fowler, D.; Bell, S.A.; Stevens, P.A.; Ormerod, S.J.; *Environ. Pollut.* **1999**, 32(14/15), 2453.

285. Moreno, M.; Gallardo, J.F.; Bussotti, F.; *Forest Ecol. Manage.*, **2001**, 149, 47.
286. Ritcher, D.D.; Johnson, D.W.; Dai, K.H.; *Water Resour. Res.*, **1983**, 19(1), 134
287. Lewis, W.M.Jr.; *Water Resour. Res.*, **1981**, 17(1), 169.
288. Verry, E.S.; *Water Resour. Res.*, **1983**, 19(2), 454.
289. Dalal, R.C.; *Water Resour. Res.*, **1979**, 15(5), 1217.
290. Hendry, D.C.; Berish, C.W.; Edgerton, E.S.; *Water Resour. Res.*, **1984**, 20(11), 1677.
291. Tukey, H.B.; *Ann Rev. Plant Phys.*, **1970**, 21, 305.
292. Miller, H.G.; Miller, J.D.; Cooper, J.M.; *Transformations in rainwater chemistry on passing through forested ecosystems*. In: Coughtrey, P., Martin, M., Unsworth, M. (eds). Pollutant Publications, Oxford, 1987, 171p.
293. Mayer, R.; *Interaction of forest canopies with atmospheric constituents, aluminum and heavy metals*. In: Ulrich, B., Pankrath, J. (Eds.). Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forests Ecosystem. Reidel, Dordrecht, 1983, 47p.
294. Bridgman, H.A.; 1990 *Global Air Pollution – Problems for the 1990s*. Wiley Press, New York.
294. Attiwill, P.M.; *Plant Soil*, **1966**, 24(3), 390.
295. Brinson, N.M.; Bradshaw, H.D.; Holmes, R.N.; Elkins, J.B.Jr.; *Ecology*, **1980**, 61(4), 827.
296. Matzner, E.; *Deposition/canopy-interactions in two forests ecosystem of northwest Germany*. In: Georgii, H.W. (Ed.) Atmospheric Pollutants in Forests Areas. Reidel, Dordrecht, 1986, 247p.
297. Van Breemen, N.; Visser, W.F.J.; Pape, TH.; (Eds) *Biogeochemistry of an oak woodland ecosystem in the Netherlands affected by acid deposition*. PUDOC Scientific Publishers, Wageningen, The Netherlands, 1989, 197p.
298. Attiwill P.M.; Leeper, G.W.; *Forest Soils and Nutrient Cycles*. Melbourne University Press, Carlton, Victoria. 1987.
299. Andrea, M.O.; Talbot, R.W.; Li, S.; *J. Geophys. Res.*, **1987**, 92, 6635.
300. Bredemeier, M.; *Water Air Soil Pollu.*, **1988**, 40, 121.
301. Mesanza, J.M.; Casado, H.; *J. Environ. Sci. Health*, **1994**, 29(4), 729.
302. Garcia, M.D.; Mirlean, N.; Casartelli, M.R.; Baisch, P.R.; *Notas Técnicas da Facimar* , **2002**, 4, 29.
303. Keene, W.C.; Galloway, J.N.; Holden, J.D. Jr; *J. Geophys. Res.*, **1983**, 88, 5122.
304. Zhang, F.Z.; Zhang, J.; Zhang, H.R.; Orgura, N.; Ushikubo, A.; *Water Air Soil Pollu.*, **1996**, 90, 407.
305. Azevedo, A.A.; *Ação do flúor, em chuva simulada, sobre a estrutura foliar de Glycine max (L.) Merrill*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo. 1995, 95p.
306. Miller, G.W.; *Fluoride*, **1993**, 26 (1), 3.
307. Cadle, S.H.; Marshall, J.D.; Mulawa, P.A.; *Environ. Pollut.*, **1991**, 72, 287.
308. Lovett, G.M.; Lindberg, S.E.; *Cann. J. For. Res.*, **1993**, 23, 1603.
309. Fernández-Sanjurjo, M.J., Fernández-Vega, V.; Garcia Rodeja, E.; *Sci. Environ.*, **1997**, 204(2), 125.
310. Hansen, B.; Nielsen, K.E.; *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 1075.
311. Durand, P.; Neal, C.; Lelong, F.; *J. Hydrol.*, **1992**, 130, 71.
312. Forti, M.C.; Moreira-Nordemann, L.M.; Andrade, M.F.; Orsini, C.Q.; *Atmos. Environ.*, **1990**, 24, 355.
313. UNECE – United Nations Economic Commission for Europe. *Manual-Methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. Part IV: Measurement of Deposition and Air Pollution. 1999.

314. Gillette, J.; Williams, A.L.; Barnard, W.; Gatz, D.; Sinclair, P.C.; Johnson, T.C.; *Global Biogeochem. Cy.*, **1992**, *6*, 437.
315. Munger, J.W.; *Atmos. Environ.*, **1982**, *16*(7), 1633.
316. Crozat, G.; *Tellus*, **1979**, *31*, 52.
317. Harrison, A.F.; Taylor, K.; Hatton, J.C.; Howard, D.M.; *J. Appl. Ecol.*, **1994**, *31*, 351.
318. Sequeira, R.; Lai, C.C.; *Atmos. Environ.*, **1998**, *32*, 133.
319. Abudhaise, B.A.; Abuomar, N.I.; *Fluoride*, **1998**, *31*, (3) 137.
320. Plaisance, H.; Galloo, J.C.; Guillermo, R.; *Sci. Total Environ.*, **1997**, *206*, 79.
321. Lee, B.K.; Hong, S.H.; Lee, D.S.; *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*, 563.
322. Mardia, K.V.; Kent, J.T.; Bibby, J.M.; *Multivariate analysis*. Academic Press: London 1979, pp.213-254.
323. Hopke, P.K.; *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. Wiley: New York. 1985.
324. Harman, H.H.; *Modern Factor Analysis*. University of Chicago Press: Chicago, 1976.
325. Gorsuch, R.L. *Factor Analysis*. Lawrence Erlbaum Associates, NJ, 1983.
326. Zunckel, M., Saizar, C., Zarauz, J., *Atmos. Environ.*, **2003**, *37*, 1601.
327. Saxena, A.; Kulshrestha, U.C.; Kumar, N.; Kumari, K.M.; Srivastava, S.S.; *Atmos. Environ.*, **1996**, *30*(20), 3405.
328. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório anual de Qualidade do Ar*, São Paulo, 1997, 97p.
329. Calvo de Anta, R.; Paz Gonzalez, A.; Diaz-Fierros, F.; *Ann. Edafologia Agrobiologia*, XXXVIII, **1979a**, 1151.
330. Amezaga, A.; Gonzalez Arias, A.; Echeandia, A.; Onaindia, M.; *Water Air Soil Pollu.* **1997**, *97*, 303.
331. Prakasa, Rao P.S.; Monin, G.A.; Sagfai, P.D.; Pillai, A.G. & Khemani, L.T. *Atmos. Environ.*, **1995**, *29*(16), 2025.
332. Chen, C.W.; Hudson, R.J.M.; Gherini, S.F.; Dean, J.D.; Goldstein, R.A.; *J. Environ. Eng.* **1983**, *109*, 585.
334. Wilson, E.J.; *New Phytology* **1992**, *120*, 407.
334. Parker, G.G. *Evaluation of Dry Deposition, Pollutant Damage, and Forest Health with Throughfall Studies* In: A.A. Lucier & S.G. Hanines (eds) *Mechanism of Forest Response to Acid Deposition*, Springer-Verlag: New York, 1990, 10p.
335. McColl, J.G.; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1978**, *42*, 358.
336. Erismann, J.W.; Möls, J.J.; Fonteijn, P.B.; Bakker, F.P.; *Throughfall monitoring at 4 sites in the Netherlands between 1995 and 2000*. ECN-C-01041, ECN Petten, The Netherlands. 2001.
337. Ulrich, B.; *Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride*. In: B. Ulrich and J. Pankrath (Eds.), *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*, Reidel, Dordrecht, the Netherlands, 1983b, 33p.
338. Nordén, U.; *Water Air Soil Pollu.*, **1991**, *60*, 209.
339. Van Ek, R.; Draaijers, E.; *Water Air Soil Pollu.*, **1994**, *73*, 61.
340. Piirainen, S.; Finer, L.; Starr, M.; *Water Air Soil Pollu.*, **2002**, *131*, 185.
341. Rothe, A., Huber, C.; Kreutzer, K.; Weis, W.; *Plant Soil*, **2002**, *240*, 33.
342. Duivenvoorden, J.M.; Lips, J.M.; *A land-ecological study of soils, vegetation and plant diversity in Colombian Amazonia*. Ph.D. Dissertation University of Amesterdan Tropenbos Series 12 Wageningen 1995, 438 p.
343. Moraes, R.M.; Delitti, W. B.C.; Moraes, J.A.P.V.; *Rev. Bras. Bot.*, **2000**, *23*(4), 443.
344. Matschullat, J.; Maenhaut, W.; Zimmermann, F.; Fiebig, J.; *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*, 3213.
345. Halstead, M.J.R.; Cunninghame, R.G.; Hunter, K.A.; *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*, 665.

346. Nriagu, J. O.; *Nature*, **1989**, 338, 47.
347. Jickells, T.D.; Davies, T.D.; Tranter, M.; Landsberger, S.; Jarvis, K.; Abrahams, P.; *Atmos. Environ.*, **1992**, 26, 393.
348. Mateu, J.; Forteza, R.; Colom-Altés, M.; Cerda, V.; *Water Air Soil Pollu.*, **1996**, 86, 159.
349. Poissant, L.; Schmit, J.P.; Beron, P.; *Atmos. Environ.*, **1994**, 28, 3361.
350. Tanner, P.A.; Wong, Y.S.; *Water Air Soil Pollu.*, **2000**, 122, 261.
351. Pacyna, J.M.; *Atmos. Environ.*, **1984**, 18, 41.
352. Pirrone, N.; Costa, P.; Pacyna, J.M.; *Water Sci. Technol.*, **1999**, 39, 1.
353. Walna, B.; Siepak, J.; *Sci. Total Environ.*, **1998**, 239, 173.
354. Mirlean, N.; Roisenberg, A.; *Environ. Pollut.*, **2005**, 1, 6353.
355. Brandt, C.; Eldik, R.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 119.
356. Galloway, J.N.; Thornton, J.D.; Norton, S.A.; Volchok, H.L.; McLean, R.A.; *Atmos. Environ.*, **1982**, 16, 1677.
357. Berg, T.; Royset, O.; Steinnes, E.; *Atmos. Environ.*, **1994**, 28, 3519.
358. Zimka, J.R.; Satchurski, A.; *Ekologia polska*, **1996**, 44, 153.
359. Petty, W.H.; Lindberg, S.E.; *Water Air Soil Pollu.*, **1990**, 53, 213.
360. Heinrichs, H.; Mayer, R.; *J. Environ. Qual.*, **1980**, 9, 111.
361. Herut, B.; Nimmo, M.; Medway, A.; Chester, R.; Krom, M.D.; *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 803.
362. Luo, W.; *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 2963.
363. Rodrigo, A.; Ávila, A.; *Water Air Soil Pollu.*, **2002**, 136, 269.
364. Sakuma, T.; Domoto, H.; Satoh, F.; Kobayashi, S.; Tanaka, Y.; *JPN J. Soil, Sci. Plant Nutr.*, **1994**, 65, 378.
365. Alaimo, M.G.; Palmeri, E.; Bruno, A.; Melati, M.R.; *Proposal for the evaluation of stress caused by environmental pollution with plants markers: Proceedings of 6th International Congress on Aerobiology. Perugia (Italy), 31August-5 September, 1998*, 111p.
366. Stachurski, A.; Zimka, J.R.; *Environ. Pollu.*, **2000**, 110, 345.
367. Rea, A.; Lindberg, S.E.; Keeler, G.J.; *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2418.
368. Al-Momani, I.F.; *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 4507.
369. Huang, X.; Olmez, I.; Aras, N.K.; *Atmos. Environ.*, **1994**, 28(8), 1385.
370. Colin, J.L.; Jaffrezo, J.L.; Gross, J.M.; *Atmos. Environ.*, **1990**, 24, 537.
371. Arimoto, R.; Ray, B.J.; Duce, R.A.; Hewitt, A.D.; Boldi, R.; Hudson, A.; *J. Geophys. Res.*, **1990**, 95, 22389.
372. Nieminen, T.M.; Derome, J.; Helmisaari, H.S.; *Environ. Pollut.*, **1999**, 106, 129.
373. Kiekens, L.; Zinc. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow, London. Wiley, New York, **1990**, 261p.
374. Steinnes, E.; Solberg, W.; Peterson, H.M.; Wren, C.D.; *Water Air Soil Pollu.*, **1989**, 45, 207.
375. Hoffman Jr., W.A.; Lindberg, S.E.; Turner, R.R.; *Environ. Sci. Technol.*, **1980**, 14(8), 999.
376. Fillion, N.; Probst, A.; Probst, J.L.; *Environ. Intern.*, **1998**, 24(5-6), 547.
377. Shibata, H.; Satoh, F.; Tanaka, Y.; *Water, Air Soil Pollu.*, **1995**, 85, 1119.
378. Brown, A.D.; Sposito, D.; *J. Environ. Qual.* **1991**, 20, 839.
379. Berthelsen, B.O.; Steinnes, E.; Solberg, W.; Jingsen, L.; *J Environ. Qual.* **1995**, 24, 1018.
380. Martin, J.M.; Dai, M.-H.; Cauwet, G.; *Limn. Oceanogr.*, **1995**, 40, 119.
381. Muller, F.L.L.; *Mar. Chem.*, **1996**, 52, 245.
382. Mash, H.E.; Chin, Y.-P.; Sigg, L.; Hari, R.; Xue, H.; *Anal. Chem.*, **2003**, 75(3), 671.

383. Bruland, K. W.; *Limnol. Oceanogr.*, **1992**, 37, 1008.
384. Mackey, D.J.; Zirino, A.; *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 284, 635.
385. Meylan, S.; Odzak, N.; Behra, R.; Sigg, L.; *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 510(1), 91.
386. McDowell, W.; Likens, G.E.; *Ecol. Mongr.*, **1988**, 53, 3, 177.
387. Senesi, N.; Sposito, G.; Bradford, G.R.; *Forest Sci.*, **1989**, 35, 1040.
388. Riley, P.; Mantoura, R.F.C.; *Anal. Chim. Acta*, **1975**, 78, 193.
389. Machado, P.L.O.A.; Madari, B.E.; Gerzabek, M.H.; *Bol. Téc. Embrapa, Solos*. Rio de Janeiro, Brasil. **2000**, (3), 1.
390. Means, J. L.; Crerar, D.A.; Amster, J.L.; *Limnol. Oceanogr.*, **1977**, 22, 957.
391. Batley G.E.; *Trace element speciation: analytical methods and problems*. Flórida: CRC Press. 1989, 350p.
392. Costa, A.H. R.; *Estudo da interação dos metais Cu, Zn e Pb com a matéria orgânica dissolvida em sedimentos da Lagoa dos Patos, utilizando cromatografia de permeação gélida*. Tese de Mestrado. Fundação Universidade Federal de Rio Grande, RS, 2001, 122p.
393. Determan, H. *Gel chromatography*. New York, 1969.
394. Silva Filho, E.V.; Ovalle, A.R.C.; Brown, I.F.; *Ciê. Cult.*, **1988**, 39(4), 419.
395. Derome, J.; Lindroos, A-J.; *Chemosphere*, **1988**, 36, 1131.
396. Campbell, L.C.; Nable, R.O.; In *Manganese in soils and plant*. R.D.Graham and R.J. Hannam, N.C.Uren (Eds.), Dordrecht: Kluwer Academic. **1988**, 139p.