

MARCELO DOMINGUEZ DE ALMEIDA

**IDENTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS FATORES DE CONTROLE DO
APORTE ATMOSFÉRICO DE SUBSTÂNCIAS INORGÂNICAS NO
MACIÇO DO ITATIAIA – RJ**

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

Orientador: Prof. Dr. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO

NITERÓI

2001

“O médico grego Hipócrates (400 a. C.) já profetizava: ‘o ar é o pai da vida humana, mas também de todas as enfermidades’. Uma das primeiras constatações do problema de poluição do ar data de 361 a. C., quando Theoperatus advertia que a queima, então muito usual, do carvão oriundo de substâncias fósseis, exalava cheiro incômodo e desagradável. Em 65 a. C. , o poeta Horácio lamentava que os templos de Roma estivessem enegrecidos pela fumaça. De Hipócrates até os dias de hoje, a humanidade desenvolveu todo um aparato na busca do progresso com conseqüências sérias para a saúde do planeta.” - (FEEMA, 1991).

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, minha irmã e a Heloisa,
que sempre acreditaram no meu
trabalho

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter-me conduzido confiante no alcance desse objetivo.

Ao William, que vem me orientando desde minha iniciação científica, e que me mostrou a importância de uma trabalho regional, e sua ligação no cenário global.

Ao Washinton (UFRJ), que sempre esteve pronto para ajudar no transporte para o trabalho de campo.

A todos os amigos, colegas, Professores e funcionários do Departamento de Geoquímica, que sempre ajudaram-me e possibilitaram a realização deste trabalho.

A direção do Parque Nacional do Itatiaia, pela permissão do uso dos pontos de coleta e abrigos, quando necessário.

Ao Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA), que através do projeto “Deposições Atmosféricas” financiou a realização deste estudo.

À Capes, pela bolsa de mestrado.

ÍNDICE

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	2
EPIGRAFE.....	3
DEDICATÓRIA.....	4
AGRADECIMENTO.....	5
LISTA DE ABREVIACÃO.....	14
RESUMO.....	16
ABSTRACT.....	17
1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 CHUVA ÁCIDA	19
1.2 EMISSÕES DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO	21
1.3 DEPOSIÇÃO SECA E ÚMIDA.....	23
1.4 FATORES QUE CONTROLAM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	24
1.5 TRANSPORTE	28
1.6 MODELOS RECEPTORES APLICADOS À IDENTIFICAÇÃO DE FONTES 31	32
1.6.1 <i>Técnicas multivariadas aplicadas à caracterização química de fontes</i>	32
1.7 TRABALHOS DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA REALIZADOS NO PARQUE NACIONAL DO ITATIAIA	34
2 OBJETIVO.....	36
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	36
3 ÁREA DE ESTUDO	37
3.1 HISTÓRIA.....	37
3.2 GEOGRAFIA	39
3.3 GEOLOGIA.....	39
3.4 CLIMA.....	40
3.5 FAUNA	42
3.6 FLORA.....	43
3.7 ECONOMIA LOCAL	44
4 MÉTODOS.....	46

4.1	AMOSTRAGEM.....	46
4.2	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE QUÍMICAS	48
5	VALIDAÇÃO DOS DADOS QUÍMICOS	50
5.1	LIMITE DE DETECÇÃO	50
5.2	CONTROLE DE QUALIDADE DAS ANÁLISES QUÍMICAS.....	51
6	TRATAMENTO NUMÉRICO.....	54
6.1	ESTATÍSTICA MULTIVARIADA	54
6.1.1	<i>Análise de Regressão Linear Múltipla (ARLM) (LANDIM, 2000)</i>	<i>56</i>
6.1.2	<i>Análise de Componentes Principais (ACP)</i>	<i>60</i>
6.1.3	<i>Análise de Agrupamentos (A.A.)</i>	<i>62</i>
6.1.3.1	Classificação e Identificação.....	63
6.1.3.2	Metodologia para agrupamentos hierárquicos.....	64
6.1.3.3	Dendrograma	67
6.1.3.4	Coeficientes de Similaridade	69
6.1.3.5	Interpretação de dendrogramas.....	72
7	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	75
7.1	VARIAÇÃO SAZONAL DAS CONCENTRAÇÕES NA DEPOSIÇÃO ÚMIDA.....	79
7.2	DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA ÚMIDA	89
7.2.1	<i>Avaliação de eventos extremos através da Análise de Agrupamentos</i> <i>89</i>	
7.2.2	<i>Análise de outliers nas concentrações da deposição úmida</i>	<i>91</i>
7.2.3	<i>Teste de normalidade da deposição úmida.....</i>	<i>92</i>
7.2.4	<i>Análise exploratória das concentrações de deposição úmida</i>	<i>94</i>
7.2.5	<i>Comparação entre a deposição úmida nos dois locais.</i>	<i>96</i>
7.2.6	<i>Avaliação da acidez da chuva através da regressão linear múltipla</i>	<i>112</i>
7.2.6.1	Planalto do PNI.....	112
7.2.6.2	Sede do PNI	114
7.2.7	<i>Avaliação dos compostos de NO₃⁻ e SO₄⁻² da chuva através da</i> <i>regressão linear múltipla</i>	<i>117</i>
7.2.7.1	Planalto do PNI.....	117
7.2.7.2	Sede do PNI	118

7.2.8	<i>Análise de Componentes Principais (ACP)</i>	119
7.2.8.1	Planalto do PNI	119
7.2.8.2	Sede do PNI	121
7.3	TAXAS DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	123
7.3.1	<i>Variações sazonais dos fluxos de deposição seca</i>	129
7.3.2	<i>Variações sazonais dos fluxos de deposição total</i>	136
7.4	EVENTOS EXTREMOS POSSIVELMENTE PROVOCADOS POR TRANSPORTE DE MATERIAL DE QUEIMADA.....	143
8	CONCLUSÃO	147
9	BIBLIOGRAFIA	150
10	APÊNDICE 1 - DIAS DE COLETA	161
11	APÊNDICE 2 PLANILHA DE CAMPO	164
12	APÊNDICE 3 CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO	166
13	APÊNDICE 4	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema da circulação de larga escala sobre o inverno na América do Sul.....	29
Figura 2 Trajetórias <i>forward</i> de massas de ar para o final de Agosto de 1995, partindo dos pontos de incidência de queimadas na Amazônia.....	30
Figura 3: Coletor Graseby APS78100.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 4 Formatos de dendrogramas.....	68
Figura 5 Esquema de construção de um dendrograma pelo método de agrupamentos pareados igualmente ponderados.....	69
Figura 6 Fluxograma dos passos realizados no tratamento da base de dados. ..	76
Figura 7 Diferença iônica percentual (DIP), todas as amostras, n=176	77
Figura 8 Diferença da condutividade percentual (DCP), todas as amostras, n=176	77
Figura 9 Precipitação, condutividade e pH nas amostras de deposição úmida do Planalto do PNI.	80
Figura 10 Concentrações em μM de NH_4^+ , Na^+ e K^+ nas amostras de deposição úmida do Planalto de PNI.....	81
Figura 11 Concentrações em μM de Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- nas amostras de deposição úmida do Planalto do PNI.	82
Figura 12 Concentrações em μM de SO_4^{2-} e Cl^- na deposição úmida do Planalto do PNI.	83
Figura 13 Precipitação, condutividade e pH nas amostras de deposição úmida da Sede do PNI.....	84
Figura 14 Concentrações em μM de NH_4^+ , Na^+ e K^+ nas amostras de deposição úmida da Sede do PNI.	85

Figura 15 Concentrações em μM de Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- nas amostras de deposição úmida da Sede do PNI.....	86
Figura 16 Concentrações em μM de SO_4^{-2} e Cl^- na deposição úmida da Sede do PNI.	87
Figura 17 Dendrograma das amostras de deposição úmida do Planalto para identificação de valores extremos	90
Figura 18 Dendrograma das amostras de deposição úmida da Sede para identificação de valores extremos	90
Figura 19 Representação gráfica da definição operacional de <i>Outlier</i>	92
Figura 20 Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) versus precipitação (mm) nas amostra de chuva das estações Sede e Planalto	96
Figura 21 Dispersão Na^+ ($\mu\text{eq L}^{-1}$) x Cl^- ($\mu\text{eq L}^{-1}$) no Planalto e na água do mar	101
Figura 22 Dispersão Na^+ ($\mu\text{eq L}^{-1}$) x Cl^- ($\mu\text{eq L}^{-1}$) na Sede e na água do mar...	102
Figura 23 Excessos de SO_4^{-2} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Na^+ como traçador marinho, na deposição úmida da Sede do PNI.....	106
Figura 24 Excessos de SO_4^{-2} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Na^+ como traçador marinho, na deposição seca da Sede do PNI.....	107
Figura 25 Excessos de SO_4^{-2} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Na^+ como traçador marinho, na deposição úmida do Planalto do PNI.	108
Figura 26 Excessos de SO_4^{-2} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Na^+ como traçador marinho, na deposição seca do Planalto do PNI.	109
Figura 27 Valores estimados x valores observados da concentração de H^+	114
Figura 28 Valores estimados x valores observados na Sede.....	116
Figura 29 Taxa de deposição seca e úmida, e percentual de deposição seca (sobre cada coluna), na Sede do PNI.	125
Figura 30 Taxa de deposição seca e úmida, e percentual de deposição seca (sobre cada coluna), no Planalto do Itatiaia.	125
Figura 31 Deposição seca de H^+ , NH_4^+ e Na^+ em $\text{eq ha}^{-1} \text{evento}^{-1}$ no Planalto do PNI.....	130
Figura 32 Deposição seca de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} em $\text{eq ha}^{-1} \text{evento}^{-1}$ no Planalto do PNI.....	131

Figura 33 Deposição seca de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ no Planalto do PNI.	132
Figura 34 Deposição seca de H^+ , NH_4^+ e Na^+ em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ na Sede do PNI.	133
Figura 35 Deposição seca de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ na Sede do PNI.	134
Figura 36 Deposição seca de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ na Sede do PNI.	135
Figura 37 Deposição total de H^+ , NH_4^+ e Na^+ em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ no Planalto do PNI.	137
Figura 38 Deposição total de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ no Planalto do PNI.	138
Figura 39 Deposição total de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ no Planalto do PNI.	139
Figura 40 Deposição total de H^+ , NH_4^+ e Na^+ em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ na Sede do PNI.	140
Figura 41 Deposição total de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ na Sede do PNI.	141
Figura 42 Deposição total de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- em eq ha^{-1} evento $^{-1}$ na Sede do PNI.	142
Figura 43 Material insolúvel, associado com deposição seca e úmida, retido em filtro de acetato de celulose com diâmetro de poro de $0,22 \mu\text{m}$	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição de chuvas de áreas remotas do mundo (concentração em $\mu\text{eq L}^{-1}$).....	27
Tabela 2 Coordenadas geográficas e altitudes dos locais nos quais encontram-se instalados instrumentos de coleta automática de deposição úmida e seca no Parque Nacional do Itatiaia (PNI).....	47
Tabela 3 Técnicas analíticas e médias dos limites de detecção	51
Tabela 4 Coeficiente de condutividade iônica (CCI) em água à 25°C ($10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$).....	52
Tabela 5 Resultados dos Teste Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk de normalidade para a distribuição de deposição úmida no Planalto do PNI. ...	93
Tabela 6 Resultados dos Teste Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk de normalidade para a distribuição de deposição úmida na Sede do PNI.	94
Tabela 7 Sumário estatístico das variáveis analisadas, concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$	95
Tabela 8 Resultados do teste – t emparelhado entre as amostras de deposição úmida nos dois locais (Planalto e Sede) do PNI.	97
Tabela 9 Teste de correlação entre as concentrações no Planalto e na Sede do PNI.	98
Tabela 10 Concentrações médias ponderadas pelo volume(em $\mu\text{eq L}^{-1}$) de chuvas de áreas remotas do mundo, Niterói (RJ) e Itatiaia (concentração em $\mu\text{Eq L}^{-1}$)	99
Tabela 11 Média dos excessos (%) de íons na deposição, segundo a composição da água do mar	104

Tabela 12 Matriz de correlação de Pearson das variáveis analisadas na deposição úmida do Planalto do PNI (n = 35)	110
Tabela 13 Matriz de correlação de Pearson das variáveis analisadas na deposição úmida da Sede do PNI (n = 32).....	111
Tabela 14 Sumário da regressão passo à passo na explicação da acidez da chuva no Planalto do P.N.I.	112
Tabela 15 Análise de variância para o modelo com duas variáveis (SO_4^{2-} e Ca^{2+})	113
Tabela 16 Sumário final da análise de regressão linear múltipla na deposição úmida para explicar a acidez da chuva do Planalto do PNI.	113
Tabela 17 Sumário da regressão passo à passo na explicação da acidez da chuva na Sede do P.N.I.....	115
Tabela 18 Análise de variância para o modelo com duas variáveis (SO_4^{2-} e NH_4^+)	115
Tabela 19 Sumário final da análise de regressão linear múltipla na deposição úmida para explicar a acidez da chuva da Sede do PNI.....	115
Tabela 20 Regressão linear múltipla entre NO_3^- e SO_4^{2-} e os cátions na chuva do Planalto	117
Tabela 21 Regressão linear múltipla entre NO_3^- e SO_4^{2-} e os cátions na chuva da Sede.....	118
Tabela 22 Fatores de carga após a rotação VARIMAX (PLANALTO).....	120
Tabela 23 Fatores de carga após a rotação VARIMAX (SEDE).....	122
Tabela 24 Taxas de deposição seca, úmida e total ($\text{eq ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$)	124
Tabela 25 Taxas de deposição úmida ($\text{eq ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) estimada para fontes locais na parte baixa do PNI.	127
Tabela 26 Deposição, seca e úmida, em $\text{eq ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$	128
Tabela 27 Fluxo de deposição úmida de SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ em $\text{eq ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ em regiões tropicais	129
Tabela 28 Concentrações dos analitos nas amostra do dia 30/09/99 e a média anual	144

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Análise de agrupamentos
ACP	Análise de Componentes Principais
ARLM	Análise de Regressão Linear Múltipla
DAS	dry deposition on aqueous surface
DCP	Diferença de Condutividade Percentual
DIP	Diferença Iônica Percentual
DMS	Sulfeto de dimetila
DP	Desvio Padrão
DS	Deposição Seca
DU	Deposição úmida
EPADXY	Desvio Padrão Residual De Y
FS	Sistema Frontal
gl	GRAU DE LIBERDADE
ha	Hectare
IP	Itatiaia Planalto
IS	Itatiaia Sede
LD	Limite de detecção
LIDAR	Light Detection And Ranging
MBM	Modelo de Balanço Químico de Massa
MPV	Média Ponderada pelo Volume
n	NUMERO DE AMOSTRAS
p	NÍVEL DE SIGNIFICANCIA
PNI	Parque Nacional do Itatiaia
SASH	Sistema de Alta Pressão do Atlântico Sul Subtropical

S_k	Desvio Padrão De X_k
S_y	Desvio Padrão De Y.
$S_{y/x}$	Desvio Padrão Residual De Y
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Su
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o aporte atmosférico dos principais constituintes iônicos, em região pouco impactada do estado do Rio de Janeiro. Para tal, fez-se uso de dois coletores automáticos de deposição seca e úmida. Os coletores foram instalados no Parque Nacional do Itatiaia (PNI). Um próximo à Sede, a 820 m de altitude e outro no Planalto, a 2400 m de altitude no PNI. A amostragem foi realizada semanalmente, e as análises dos íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , além de pH e condutividade foram feitos no dia seguinte à amostragem. As maiores concentrações e taxas de deposição ocorreram na Sede do PNI, com exceção da concentração do Cl^- que não foi diferenciada ($p > 0,05$). De forma geral, as concentrações apresentaram-se baixas, porém as taxas de deposição úmida foram relativamente altas, de modo particular, para NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . A deposição úmida de NO_3^- ($189 \text{ eq ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) na Sede chegou a ser superior ao valor registrado na cidade de Niterói – RJ. A fonte marinha se fez presente nos dois pontos, porém, no Planalto apresentou um excesso de Cl^- , provocado pela volatilização de Cl^- do aerossol de NaCl , que possibilitou o transporte do gás a uma maior distância. Apenas 3% do SO_4^{2-} presente na deposição do PNI teve como origem o oceano. A média ponderada pelo volume do pH foi 5,35 e 5,00 para Planalto e Sede do PNI, respectivamente. Utilizou-se análise de agrupamentos para identificar eventos outliers. Estes eventos foram influenciados pelo transporte de material de queimadas provavelmente originárias no interior do país. A análise de regressão linear múltipla indicou o H_2SO_4 e os compostos de Ca^{2+} como os principais responsáveis pelo controle do pH no Planalto. Na Sede, o H_2SO_4 também teve papel fundamental na acidificação da precipitação, auxiliado de forma secundária pelo HNO_3 e HCl . A neutralização foi principalmente realizada pela NH_3 . A análise de regressão múltipla possibilitou também, a reconstituição dos compostos de SO_4^{2-} e NO_3^- . No Planalto, os compostos mais importantes de SO_4^{2-} e NO_3^- foram $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 . Já na Sede foram H_2SO_4 e NH_4NO_3 . Análise de componentes principais foi aplicada aos dados obtidos das análises químicas da chuva. Tres fatores reproduziram a concentração observada na Sede. Este fatores representaram fontes ácidas, marinhas e aerossol. No Planalto as principais fontes foram gás – aerossol, biogênica e fonte marinha.

Palavras-chave: deposições atmosféricas, chuva, análise multivariada, queimadas e Itatiaia

ABSTRACT

The aim this work was to evaluate the atmospheric deposition of main ions in a remote site of Rio de Janeiro State (RJ). Dry/wet deposition were sampled weekly through automatic precipitation collectors in two sites in the Itatiaia National Park, during a complete seasonal cycle (January 1999 to January 2000). Sampling sites were located at the Itatiaia National Park headquarters (Sede site, at 820 m asl) and at the Itatiaia Plateau (Planalto site, at 2400 m asl). Samples were analyzed for Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , pH and conductivity. Ion concentrations in Sede were high than in Planalto, except for Cl^- ($p > 0.05$). In general, concentrations were low, but wet deposition rates were high, particularly for NH_4^+ , NO_3^- and SO_4^{2-} . NO_3^- wet deposition ($189 \text{ eq ha}^{-1}\text{year}^{-1}$) in Sede was higher than the value reported for Niterói city, RJ. The marine source influenced both sites, but Planalto site presented Cl^- excess (non sea salt). Only 3% of the SO_4^{2-} deposition was marine. Volume weighted average pH was 5.35 and 5.00 for Planalto and Sede sites, respectively. Cluster analysis was used to identify outlier events. Multiple linear regression was conducted to identify the main compounds of NO_3^- and SO_4^{2-} . Principal component analysis was applied to identify possible sources of rainwater ions. Three factors explained most of the rain concentration variability observed in each site. In the Sede site, these factors represent the acid-gas sources, marine source and aerosol sources, while in Planato site the main sources were gas-aerosol, biogenic and marine.

Key word: atmospheric deposition, rainwater, multivariate analysis, biomass burning and Itatiaia.

1 INTRODUÇÃO

A deposição atmosférica constitui-se em uma das principais vias de ciclagem e redistribuição da maioria dos elementos para a superfície do planeta, ocorrendo em ambiente terrestre ou aquático, sendo assim um elo essencial para os ciclos biogeoquímicos (LANTZY & MACKENZIE, 1979). Quando, por algum motivo, os ciclos biogeoquímicos são alterados, bloqueados ou intensificados, o processo pode passar a ser acíclico, acarretando sérios danos ao meio ambiente (HILL & KOLB, 1995).

O conhecimento, qualitativo e quantitativo, da deposição atmosférica é de grande relevância para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos de elementos, e da influência das atividades antrópicas nestes processos. Por exemplo, o H^+ da água da chuva, proveniente de ácidos fracos, como H_2CO_3 , e fortes, como H_2SO_4 e HNO_3 , atua diretamente no intemperismo de minerais primários e formação de minerais secundários no solo (BRICKER & RICE, 1989). A deposição atmosférica do NH_4^+ no solo ou na água, pode conduzir a um acréscimo da acidez nestes sistemas, em virtude da formação de 2 H^+ para cada NH_4^+ oxidado pelas bactérias nitrificantes (ASMAN & DIEDEREN, 1987). Mudanças na constituição química da deposição atmosférica podem levar a alterações no equilíbrio ácido - base nos rios e lagos, e trazer como consequência o decréscimo ou desaparecimento total de diversas espécies aquáticas (HAINES, 1986). Desde os anos 60, se tem conhecimento de que a precipitação ácida causa sérios danos ao meio ambiente. A morte de florestas na Alemanha e a

acidificação de vários lagos na Suécia enfatizam o acentuado potencial do problema (OVERREIN, *et al.*, 1981).

Para um desenvolvimento sustentável é necessário reduzir as emissões de poluentes atmosféricos para que a deposição não exceda a capacidade de assimilação do ecossistema (FERM & HULTBERG, 1999).

1.1 CHUVA ÁCIDA

O termo chuva ácida foi empregado pela primeira vez em 1972 por um cientista inglês, R. A. Smith, em seu livro *Air and rain: the beginning of a chemical climatology* (ABBAS, 1989). Embora a chuva ácida, formada pela transformação de substâncias que as chaminés das indústrias e os escapamentos dos automóveis despejam na atmosfera, tenha surgido, provavelmente, em meados do século passado, em decorrência da Revolução Industrial, só a partir dos anos 60 esse fenômeno começou a inquietar os ecologistas, para se converter, nos dias de hoje, numa das maiores preocupações ambientais (FRINK & VOIGHT, 1975).

No mapa da devastação ambiental, pelo menos um ponto do território brasileiro já está assinalado pelo impacto da poluição do ar - Cubatão, o pólo industrial da Baixada Santista (ABBAS, 1989).

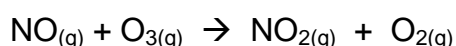
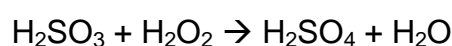
Para medir o grau de acidez - o pH - da água, tecnicamente usa-se uma escala que vai de 0 a 14, que representa o logaritmo negativo da concentração de H^+ . Quanto mais baixo o número, maior o índice de acidez: o pH 1,0 é dez vezes mais ácido que o pH 2,0, cem vezes mais ácido que o pH 3,0, e assim por diante. A água destilada, quando rigorosamente pura, tem, aproximadamente, pH 7,0. A água pura em equilíbrio com CO_2 atmosférico, apresenta um pH de aproximadamente 5,6. Mesmo em áreas não poluídas, a

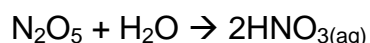
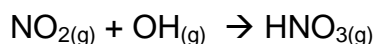
chuva pode ser um pouco mais ácida, com pH variando de 5,0 a 5,4 (GALLOWAY, *et al.*, 1982). Porém, em alguns lugares ainda não completamente impactados, pode-se encontrar valores de pH ainda mais baixos, como no caso da Amazônia, onde o pH das chuvas é controlado principalmente pelas concentrações de ácido fórmico e acético (ANDREAE, *et al.*, 1988; ANDREAE, *et al.*, 1990). Concentrações essas que contribuíram para valores de pH de até 4,6, conforme já verificado na Amazônia. Nesta região, os ácidos sulfúrico e nítrico contribuem com apenas 10-20% da concentração de H⁺.

O termo “chuva ácida” é normalmente empregado para denotar chuva com pH inferior a 5,0. Em alguns pontos do mundo, no entanto, tem-se registrado precipitações com índice de acidez próximo de 2,0; como observam os cientistas, é como se nesses lugares chovesse algo ainda mais ácido que o suco de limão, cujo pH é 2,1. A maioria dos peixes morre quando o pH dos rios e lagos atinge 4,5 (OVERREIN, *et al.*, 1981).

O Brasil, que, além de menos industrializado do que a Europa e os Estados Unidos, praticamente não precisa queimar carvão mineral ou óleo combustível para produzir energia - algo muito comum, sobretudo na Europa, onde é escassa a energia hidrelétrica - já exhibe números assustadores. No centro de Cubatão, MOREIRA-NORDEMANN, *et al.*, (1988) detectaram, valores de pH até 3,7. Valor este também registrado por DE MELLO, (2001) em Niterói – RJ. Os maiores responsáveis por essa anomalia são os derivados de enxofre, que as chaminés das petroquímicas e siderúrgicas despejam na carregada atmosfera de Cubatão.

A precipitação ácida ocorre quando aumentam as concentrações de dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, N₂O₅), que produzem ácidos quando em contato com a própria água da chuva ou sofrem oxidação em fase gasosa, segundo as reações:





Estes compostos são liberados na queima de combustíveis fósseis, como derivados de petróleo e o carvão mineral.

Em regiões oceânicas, um importante precursor de H_2SO_4 , é a oxidação do sulfeto de dimetila (DMS, *dimethyl sulfide*) (DE MELLO, 2001).

1.2 EMISSÕES DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO

Uma das principais ameaças antrópicas ao meio ambiente é o crescimento da contribuição dos óxidos de enxofre e nitrogênio na deposição atmosférica (ERISMAN, 1992).

Apesar de enxofre e nitrogênio serem macronutrientes essenciais para a vegetação, a deposição excessiva de seus compostos não é positiva, devido à função desses compostos (SO_2 , NO_x e NH_4^+) como acidificantes e precursores de poluentes secundários, causando perda de outros macronutrientes e distúrbios nutricionais, entre outros efeitos (DOMINGOS, *et al.*, 1998).

Os mais importantes causadores da chuva ácida são os óxidos de enxofre e nitrogênio. Existem fontes naturais e antrópicas dessas substâncias. As fontes naturais de compostos de enxofre são principalmente vulcões, *spray* marinho, processos biológicos de redução em mangues, pântanos e oceanos (ANEJA, 1990). A maior parte do enxofre emitido pela atividade vulcânica está sob a forma de SO_2 , com pequenas e altamente variáveis quantidades de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e sulfeto de dimetil (CH_3SCH_3) (PITTS & PITTS, 1999). Processos biogênicos, contudo, emitem formas reduzidas de enxofre (H_2S e CH_3SCH_3), com menor quantidade de dissulfeto de carbono (CS_2), dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3), sulfeto de carbonila (COS), e metil mercapitana (CH_3SH)

(PITTS & PITTS, 1999). Os oceanos agem como importante fonte de CH_3SCH_3 . Estes compostos reduzidos de enxofre são então oxidados na atmosfera. A principal fonte antrópica é a queima de combustíveis fósseis, produzindo dióxido de enxofre. Noventa por cento ou mais do enxofre presente em combustíveis fósseis é emitido sob a forma de SO_2 durante a combustão, o restante forma sulfatos (PITTS&PITTS, 1999).

Recentes estudos sobre o ciclo global do nitrogênio (AYRES, *et al.*, 1994; GALLOWAY, 1998; MACKENZIE, 1994; VITOUSEK, *et al.*, 1997), concordam que atividades humanas têm alterado significativamente o ciclo do nitrogênio natural através da produção de alimentos e energia. Em 1970, as atividades humanas mobilizavam aproximadamente 70 Tg N ano^{-1} através da produção de fertilizantes, queima de combustíveis fósseis e cultivo de legumes e arroz (DELWICHE, 1970). Em meados dos anos 90, este número dobrou para $140 \text{ Tg N ano}^{-1}$ (GALLOWAY, 1998).

A espécie nitrogenada de emissão antrópica mais significativa é o óxido nítrico (NO), produzido quando o N_2 e o O_2 atmosférico são submetidos a elevadas temperaturas em processos de combustão (PITTS&PITTS, 1999).

Existem também significativas fontes naturais de óxidos de nitrogênio, em particular NO, que é produzido por queima de biomassa, bem como por solos onde a nitrificação, desnitrificação e decomposição de NO_2^- contribui para a produção de NO (PARSONS & KELLER, 1995; POTH, *et al.*, 1995). Outra importante fonte natural de NO_x são os raios, com estimativas de produção na faixa de $10 - 33 \text{ Tg ano}^{-1}$ (FLATOY & H. HOV, 1997; PRICE, *et al.*, 1997b; PRICE, *et al.*, 1997a; WANG, *et al.*, 1998).

Embora as emissões de nitrogênio e enxofre global tenham aumentado nos últimos 30 anos, medidas de prevenção tomadas nos Estados Unidos a partir de 1970 (*Clean Air Act*), fizeram com que as emissões de SO_2 e NO_x tivessem um declínio na América do Norte (BUTLER & G. E. LIKENS, 1991;

LIKENS, *et al.*, 1996). A Europa também mostra esta tendência, mas a Ásia e os antigos países da USSR mostram crescimento das taxas de emissão (HAMEED & DIGNON, 1992).

1.3 DEPOSIÇÃO SECA E ÚMIDA

Existem duas formas básicas de remoção de substâncias da atmosfera: deposição seca e úmida. Deposição úmida é a transferência de substâncias da atmosfera para a superfície da terra através da chuva. E deposição seca é a transferência direta de gases e partículas sobre qualquer tipo de superfície natural ou não, tais como vegetação, solo, água ou estruturas construídas pelo homem (FOWLER, 1980).

A estimativa da deposição seca é difícil, em virtude do número de variáveis responsáveis pelo seu controle. Uma grande variedade de técnicas têm sido utilizadas (DE MELLO, *et al.*, 1987b; HICKS, *et al.*, 1991; WESELY & HICKS, 2000), incluindo aproximações micrometeorológicas, onde os fluxos de gases e partículas são estimados através de métodos de gradientes, onde as concentrações dos elementos são medidas em diferentes alturas (ZELLER, *et al.*, 2000). Superfícies contendo tiras de Teflon, tem sido utilizadas para estimar a deposição seca de partículas em florestas (FERM & HULTBERG, 1999). Superfícies secas, geralmente não são eficientes na absorção de gases, assim utiliza-se coletor chamado DAS (*dry deposition on aqueous surface*) ou deposição seca sobre superfície aquosa, que usa a água como superfície de absorção (BALESTRINI, *et al.*, 2000; DE MELLO, *et al.*, 1987b). Balanços de massa são também usados para estimar deposição seca, pela diferença entre a medida de exportação por escoamento superficial, e deposição atmosférica úmida (MOLDAN & CERNY, 1994). Métodos de medidas e incertezas na quantificação da deposição foram revisados por WESELY & HICKS, (2000).

1.4 FATORES QUE CONTROLAM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

Espécies químicas observadas na chuva são originárias de partículas e gases incorporados diretamente à nuvem (*rainout*) ou carregados por gotas de chuva no trajeto entre a base da nuvem e a superfície da terra (*washout*). HICKS & SHANNON, (1979) sugerem que a concentração é inversamente proporcional a raiz quadrada do volume de chuva (no caso de chuvas convectivas). CARVALHO & LEPRUN, (1991), em trabalho na região rural próxima a cidade Rio de Janeiro, verificaram um efeito de diluição linear, e propõem ainda, que o valor assintótico da concentração para grandes volumes indica que a composição da chuva, após a baixa atmosfera estar limpa, representa a composição da água fornecida pelas nuvens.

A composição química dos aerossóis está intimamente relacionada a sua origem. As principais fontes de aerossóis na atmosfera são:

- Aerossóis marinhos formados na superfície dos oceanos (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-});
- Cinzas vulcânicas (SO_4^{2-} , Cl^- , F^- e H^+) (HARDING & MILLER, 1982);
- Partículas biogênicas (através da exsudação das plantas). O K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são emitidos diretamente para a atmosfera através de pequenas partículas (ARTAXO, *et al.*, 1988; CURTIN, *et al.*, 1974).
- Produtos derivados da queima de vegetação são ricos principalmente em carbono grafítico e K^+ (ANDREAE, 1983).
- Emissões gasosas, naturais e antrópicas, que são convertidos a partículas em reações na atmosfera (SO_2 , NH_3 e NO_x).

As principais substâncias inorgânicas solúveis encontradas na deposição atmosférica são: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ e H^+ (ANDREAE, *et al.*, 1990; BALESTRINI, *et al.*, 2000; BRAVO, *et al.*, 2000; DE

MELLO & MOTTA, 1987a; FUJITA, *et al.*, 2000; LIU & SHI, 1998; SAMARA & TSITOURIDOU, 2000). Esses íons apresentam diversificadas origens. Indústrias contribuem principalmente com NO_3^- e SO_4^{2-} . Já a queima de biomassa contribui com: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ e K^+ (GALLOWAY, *et al.*, 1982).

Dentre os fatores naturais, além do oceano, os solo e as florestas também são importantes fontes a nível global (ARTAXO, *et al.*, 1988).

A precipitação em Lijiang (China) foi investigada por (LIU&SHI, 1998). Os resultados mostraram que a composição química da precipitação é principalmente influenciada por cinzas e transferência de material continental, sem qualquer relação com o aerossol marinho. Por outro lado, a ilha de Amsterdã, no Oceano Índico, não mostra diferença significativa nas relações $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$, $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, entre a água do mar e a da chuva (GALLOWAY & GAUDRY, 1984).

LIKENS, *et al.*, (1987) encontraram uma alta correlação entre as concentrações de ácido fórmico e acético, em Katherine (Austrália) e atribuíram-nas a uma origem comum, a vegetação da região. (LIKENS, *et al.*, 1987) encontraram também uma baixa contribuição das espécies de origem marinha, e aproximadamente 60% da deposição de nitrogênio inorgânico foi associada ao NO_3^- , sendo possivelmente originado do NO produzido por descargas elétricas na atmosfera.

Muito se tem estudado sobre a origem da deposição atmosférica e suas relações com os ciclos biogeoquímicos, mas essas investigações tornam-se extremamente complexas com a proximidade de fontes antropogênicas. Por isso muitos desses estudos são realizados em regiões remotas, assim essas relações podem ser investigadas com razoável confiança, longe da influência das diversas atividades humanas (GALLOWAY, *et al.*, 1996). Conseqüentemente, isso pode ser usado como nível de base natural, salvo as diferenças dos ecossistemas (GALLOWAY & GAUDRY, 1984; GALLOWAY, *et al.*, 1982; GALLOWAY, *et al.*, 1987). Uma visão geral da composição das chuvas dessas regiões é apresentada

na Tabela 1. GALLOWAY & GAUDRY, (1984) e GALLOWAY, *et al.*, (1987) compararam a composição da precipitação de áreas remotas, com a de áreas populosas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Em todos os casos as concentrações de SO_4^{2-} e NO_3^- são significativamente maiores em regiões populosas.

A razão entre os constituintes iônicos na água da chuva de uma determinada região pode ser usada para identificar a procedência dos íons, contribuindo para os estudos sobre transporte de poluentes (KEENE, *et al.*, 1986). Áreas costeiras, em geral apresentam altos teores em Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} , enquanto as chuvas de regiões continentais, onde há predominância de solos calcários, mostram altas concentrações em constituintes derivados de solo, tais como o Ca^{2+} e Mg^{2+} (GALY-LACAUX & MODI, 1998).

Em muitas regiões poluídas a forte correlação entre H^+ e SO_4^{2-} indica a produção de H_2SO_4 , produto da oxidação do SO_2 e sua dissolução na água de chuva, provocando diminuição do pH (IRWIN & WILLIAMS, 1988). Porém, em alguns casos, alta concentração de SO_4^{2-} não é refletida no pH. Isso porque elevadas concentrações de bases como, CaCO_3 e NH_3 , podem ser incorporados a precipitação e neutralizar a ação dos ácidos (FUJITA, *et al.*, 2000). TANNER, (1999), encontrou uma diferença significativa entre o pH da deposição úmida e a total, e através de comparações entre íons nas duas deposições, concluiu que há uma maior deposição seca de cátions, o que leva a uma maior neutralização da deposição total.

Tabela 1 Composição de chuvas de áreas remotas do mundo (concentração em $\mu\text{eq L}^{-1}$)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L	M	N
Ph	5,25	4,45	4,81	4,96	5,67	4,42	4,96	4,78	4,92	4,79	5,9	5,6	6,2
H ⁺	5,6	35,5	15,5	10,9	2,1	38,0	11,0	16,6	12,0	16,2	1,3	2,5	0,6
Na ⁺	3,5	4,0	1,8	13,2	7,7	2,5	1,0	7,0	177	147	157	131	147
K ⁺	1,6	1,5	0,8	0,4	4,7	4,3	0,6	0,9	3,7	4,3	4,8	6,8	5,8
Mg ²⁺	1,4	nd	0,5	3,2	5,6	3,9	0,2	2,0	38,7	34,5	42	38	27
Ca ²⁺	2,4	nd	0,3	1,1	31,2	27,2	0,1	2,5	7,4	9,7	10	12	8,6
NH ₄ ⁺	1,9	11,6	2,3	0,6	12,9	12,6	1,1	2,0	2,1	3,8	2,8	4,7	5,6
Cl ⁻	3,9	6,2	2,5	17,0	7,4	30,5	2,6	11,8	208	175	154	137	129
NO ₃ ⁻	1,1	5,5	2,6	0,5	12,3	7,1	1,9	4,3	1,7	5,5	1,8	1,7	1,6
SO ₄ ²⁻	1,8	8,9	2,9	2,8	8,6	10,6	7,2	6,3	30,6	36,3	41	29	28
ExcSO ₄ ²⁻	1,4 [#]	8,4 [#]	2,7	1,2 [#]	7,7 [#]	10,3 [#]	7,1	5,5	8,8	18,3	22	13	10
HCOO ⁻	3,2	17,9	nd	4,9	4,7	12,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CH ₃ COO ⁻	2,3	11,4	nd	0,5	3,1	5,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Número de amostras	39	15	14	198	29	67	16	40	26	67	8	6	7
Precipitação anual (mm)	2400*	2400**	3914	740	489	1860	285	916	1120	1525	nd	nd	nd

A EMBRAPA (2°34'S, 60°01'W, 78m)– Amazônia, Brasil (ANDREAE *et al.*, 1990) – período: julho-agosto 1985.

B Reserva Ducke (2°56'S, 59°58'W) - Amazônia, Brasil (ANDREAE *et al.*, 1988) - período: abril-maio 1987.

C San Carlos de Rio Negro (1°54'N, 67°03'W, 100 m) - Venezuela (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: setembro 1980 - término não indicado.

D Torres del Paine National Park (51 °10'S, 71°58'W) - Chile (GALLOWAY *et al.*, 1996) - período: março 1984 - dezembro 1993.

E Banizoumbou (13°3'N, 2°4'E) - savana semi-árida de Sahelian, Nigéria (GALY-LACAUX & MODI, 1998) - período: junho-setembro 1996.

F Enyéle (2°49'N, 18°06'E) - norte do Congo (Lefeuvre, 1993) - período: junho 1988 - junho 1989.

G Poker Flat (67°07'N, 147°29'W, 250 m) - Alaska (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: dezembro 1979 - término não indicado.

H Katherine Research Station (14°28'S, 132°18'E, 108 m) - Katherine, Austrália (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: novembro 1980 - término não indicado

I Amsterdam Island (37°47'S, 77°3'E, 180 m) - Oceano Índico (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: maio 1980 - término não indicado.

J Bermuda Biological Station (32°19'N, 64°45'W, 64 m) - Saint George, Bermuda, Oceano Atlântico (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: maio 1980 - término não indicado

L Norte do Oceano Pacífico (10°-30°N, 140°-175°W) - (NAGAMOTO, *et al.*, 1990) - período: fevereiro-junho 1984.

M Região equatorial do Oceano Pacífico (5°S-5°N, 140°-175°W) - (NAGAMOTO, *et al.*, 1990) - período: fevereiro-junho 1984.

N Sul do Oceano Pacífico (5°-45°S, 150°-175°W) - (NAGAMOTO, *et al.*, 1990) - período: fevereiro-junho 1984.

nd Não determinado.

* Estudo realizado durante o período chuvoso (abril-maio 1987), precipitação média do período 260-290 mm.

** Estudo realizado durante o período seco (julho-agosto 1985); precipitação média do período 190-200 mm.

Valores calculados, mas não fornecidos no artigo original.

1.5 TRANSPORTE

Muitas vezes os poluentes lançados na atmosfera vão ser depositados a quilômetros de distância de suas fontes emissoras (IRWIN & WILLIAMS, 1988; SWAP, *et al.*, 1996). Os processos que controlam a dispersão e deposição do material são diretamente influenciados pelas condições meteorológicas e topográficas. Devido aos fortes movimentos convectivos característicos de regiões tropicais, os gases e aerossóis emitidos podem ser transportados a longa distância e propagar assim o impacto dessas emissões a uma escala global (CACHIER, *et al.*, 1991; CRUTZEN & ANDREAE, 1990). No que diz a respeito ao transporte de longo alcance, as plumas da queima de biomassa podem ser transportados a longas distâncias. Um exemplo foi observado utilizando a técnica de LIDAR (*Light Detection And Ranging*), no interior da bacia Amazônica, onde uma camada formada por plumas de queimadas atingia aproximadamente 1000 km de distância de sua origem (ANDREAE, 1991). Na África tropical, as plumas são transportadas, em geral, na direção oeste e através do equador. Conforme elas se aproximam da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), a convecção vertical na troposfera se intensifica e perturba a estrutura de camadas, resultando numa distribuição de emissões pirogênicas em toda a baixa troposfera. Atingindo a ZCIT, devido à convergência vertical, partículas e gases provenientes da queima de biomassa podem ser injetados na média e alta troposfera, podendo inclusive, atingir a baixa estratosfera. Na América do Sul, as massas de ar das regiões de queima de biomassa movem-se em direção sul e sudeste. Da mesma forma, as plumas podem penetrar numa zona de convergência sazonal, a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), que se estabelece na primavera austral, época em que a queima de biomassa é abundante. REICHLE, *et al.*, (1986) observaram, através de imagens de satélite, um aumento na concentração de monóxido de carbono na média e alta troposfera em regiões próximas a ZCIT e a ZCAS.

As principais características da circulação de grande escala sobre a América do Sul no inverno são ilustradas esquematicamente na Figura 1: a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), associações de atividade convectiva à noroeste da América do Sul (Colômbia e Venezuela), o sistema frontal (FS) transiente com suas associações de frente fria na América do Sul subtropical e temperada, e o Sistema de Alta Pressão do Atlântico Sul Subtropical (SASH)(NOBRE, *et al.*, 1998).

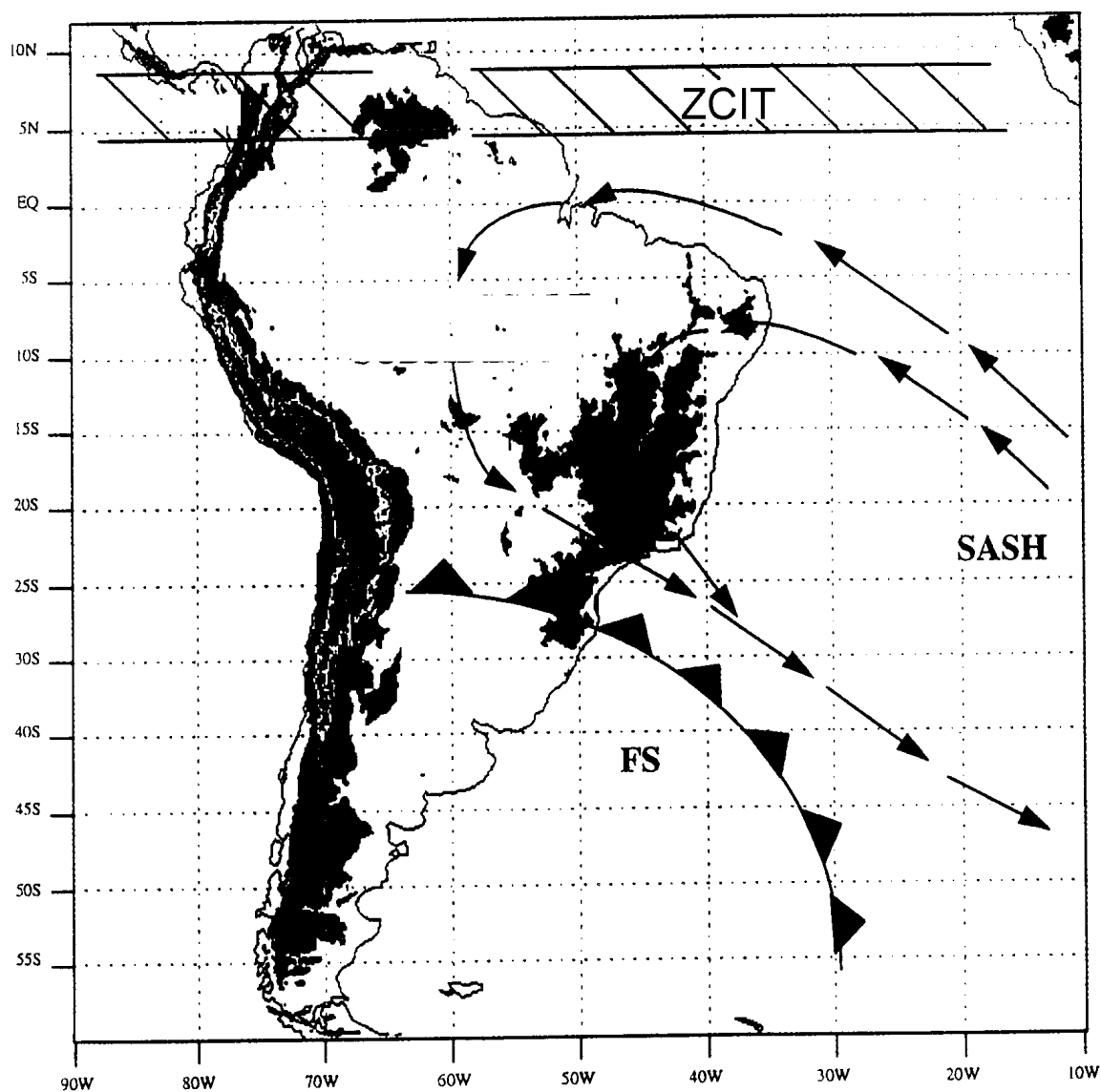


Figura 1 Esquema da circulação de larga escala sobre o inverno na América do Sul.

Figura adaptada de NOBRE, *et al.*, (1998)

FREITAS, *et al.*, (1997) na Figura 2 apresenta um cálculo de modelo de transporte com a combinação de trajetórias de massas de ar para a estação de queimadas em 1995 na Amazônia. É mostrada nesta Figura o conjunto de centenas de trajetórias de massas de ar partindo dos pontos de queimadas no dia 23/08/95. Observa-se a saída da pluma a níveis bastante elevados indicado pela escala de cores (≈ 5000 a 7000 metros), o que faz estas massas de ar circularem com alta velocidade e entrarem na circulação global da atmosfera. Por outro lado, as nuvens convectivas (cúmulos) exercem papel fundamental no transporte vertical. Este processo de transporte turbulento determina o transporte vertical de espécies químicas para a alta troposfera e estratosfera. O tempo de residência das partículas emitidas em queimadas na Amazônia é da ordem de 7 dias, e portanto eles podem ser transportados a longa distâncias.

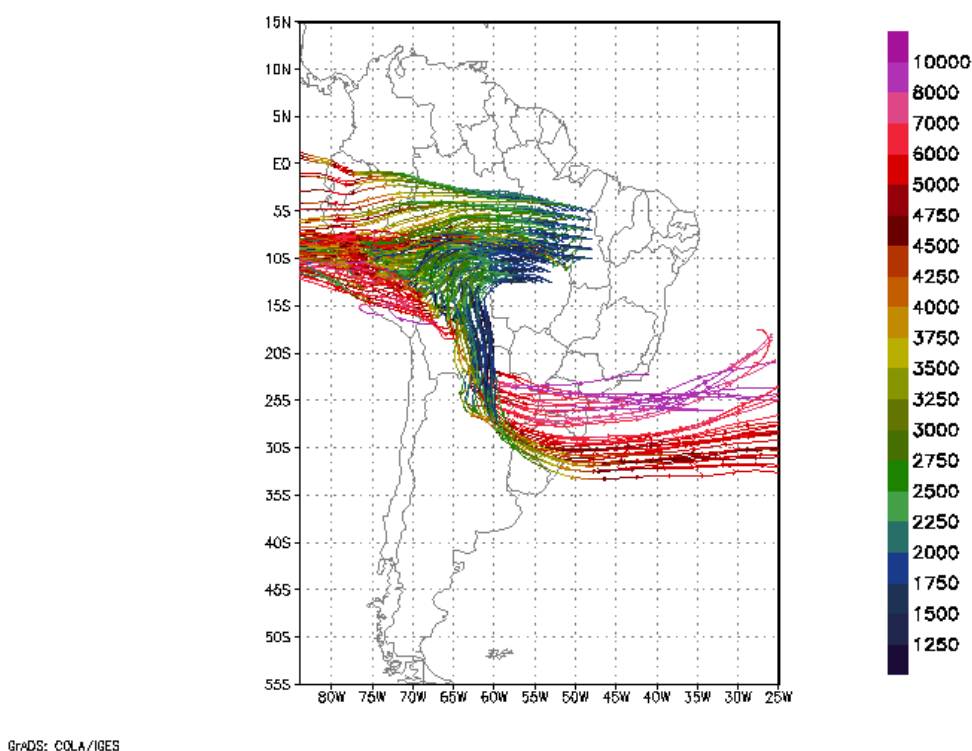


Figura 2 Trajetórias *forward* de massas de ar para o final de Agosto de 1995, partindo dos pontos de incidência de queimadas na Amazônia.

Figura extraída de FREITAS, *et al.*, (1997)

1.6 MODELOS RECEPTORES APLICADOS À IDENTIFICAÇÃO DE FONTES

O desenvolvimento dos modelos receptores tem progredido significativamente nos últimos 20 anos (HENRY, *et al.*, 1984; LEE, *et al.*, 1999; WATSON, 1981). Os modelos matemáticos receptores podem ser classificados em várias categorias: Modelo de Balanço Químico de Massa (MBM), multivariados, microscópicos e híbridos. Vários outros novos modelos surgiram no *Mathematical and Empirical Receptor Models Workshop (Quail Roost II)* (STEVENS & PAGE, 1984).

Modelos de dispersão são convencionalmente usados para prever cenários de poluição atmosférica. Para isso, eles fazem uso de informações da fonte, por exemplo, a emissão de uma chaminé, e dados meteorológicos, como velocidade e direção do vento, e estabilidade atmosférica, para prever a dispersão dos poluentes na atmosfera (BERNARIE, 1980; PASQUILL, 1974; SEINFELD, 1975).

Ao contrário dos modelos de dispersão, os modelos receptores começam com a observação das concentrações dos poluentes no próprio ponto receptor, e procuram apontar as contribuições das diferentes fontes, com base no conhecimento das principais fontes potenciais e nas análises químicas do material coletado no ponto receptor (COOPER & WATSON, 1980; GORDON, 1980; KLEINMAN, *et al.*, 1980).

A Análise de Componentes Principais (ACP) e a Análise de Agrupamentos (A.A.) são freqüentemente utilizadas como modelos receptores (ARTAXO, *et al.*, 1990; ARTAXO & ORSINI, 1987; ARTAXO, *et al.*, 1988; YAMASOE, *et al.*, 2000). Em geral, esses modelos complementam o MBM.

Uma das vantagens do MBM com relação aos outros modelos receptores é que ele permite a análise de uma única amostra, enquanto que a ACP e a Análise de Agrupamentos, necessitam de uma série temporal ou espacial com um determinado número de amostras. Uma desvantagem do MBM é a necessidade do conhecimento dos perfis das fontes emissoras (composição percentual de cada poluente) atuantes no receptor, o que muitas vezes é impossível. Por esse motivo, a ACP começou a ser amplamente utilizada como modelo receptor. A partir da análise de variância de uma série temporal de amostras, é possível identificar a presença das fontes desconhecidas, pois elementos pertencentes à mesma fonte variam ao mesmo tempo. Dessa forma, as diferentes fontes formam diferentes componentes principais. Embora não seja de fundamental importância ter à mão os perfis quantitativos das fontes, é de grande importância o conhecimento das principais fontes potenciais, para auxiliar na interpretação dos resultados.

1.6.1 TÉCNICAS MULTIVARIADAS APLICADAS À CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE FONTES

REID, *et al.*, (1981) verificaram, através da análise multivariada dos dados, quatro fontes responsáveis pelas variações iônicas das chuvas de Glendye (Escócia) contribuindo com 86,6% da variância total. Os componentes extraídos foram os seguintes:

- Oceano: Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- ;
- Poluição industrial e queima de combustíveis fósseis: SO_4^{2-} e NO_3^- ;
- Poeiras terrestres: Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} ;
- Excreta de animais: NH_4^+ .

DUYSINGS, *et al.*, (1986) verificaram a influência de fontes terrestres e marinhas nas chuvas do aquífero Trenkink (Holanda). Estas

informações foram extraídas de 70% da variância dos dados. As fontes terrestres envolveram:

- Atividades industriais (Cl^- e SO_4^{2-})
- Atividades rurais (NO_3^-)
- Poeiras do solo (K^+ , Ca^{2+} e excesso de Na^+ e Mg^{2+}).

O oceano contribuiu com teores elevados de Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- , e uma pequena parcela de K^+ e Ca^{2+} .

MOLDAN, *et al.*, (1987) submeteram os dados de análise químicas da chuva da Checoslováquia a ACP seguida de Rotação Varimax. Os resultados identificaram que as fontes mais importantes foram:

- Queima de combustíveis fósseis: SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} e NO_3^- ;
- Aerossol marinho: Na^+ e Cl^- ;
- Poeiras do solo: K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ ;
- Emissões de veículos: NO_3^- ;
- Produção de cimento: SO_4^{2-} e Ca^{2+} .

As análises dos dados da chuva de Ontário (Canadá) mostraram existir 3 componentes principais contribuindo para a precipitação química (ZENG & HOPKE, 1989). Baseada na sua natureza química, estes componentes podem referir-se a fontes como gases ácidos, Ca^{2+} e Mg^{2+} e Na^+ e Cl^- . Elas são relacionadas com emissões de SO_x e NO_x , partículas do solo e aerossol marinho, respectivamente.

HERNÁNDEZ, *et al.*, (1996) utilizaram ACP como ferramenta qualitativa para estabelecer fontes de íons na deposição úmida na Espanha. Deste estudo pode ser deduzido, do ponto de vista qualitativo, que as principais fontes de íons para a chuva na Espanha foram quatro: oceano, solo, aerossol e indústria. O fator que reproduziu a maior parte da variância foi o solo ou solo/aerossol e o fator que reproduziu a menor variância foi o industrial.

No trabalho de YAMASOE, *et al.*, (2000), a ACP e a A.A. foram utilizadas para o tratamento de dados gerados de amostras de aerossóis, coletadas em plumas de queimadas no cerrado e em floresta tropical úmida brasileira. Os resultados da ACP para as amostras do cerrado mostram 3 componentes explicando 86% da variabilidade total. O primeiro componente este associado principalmente a K^+ e Cl^- , e também apresenta carga fatorial estatisticamente significativa para NO_3^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ e material particulado fino, o último com correlação negativa. No segundo componente as espécies carbono grafítico, NO_3^- e SO_4^{2-} foram agrupadas juntas. O terceiro componente agregou os ânions orgânicos CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$ e material particulado fino. Assim, os componentes 1 e 2 foram atribuídas a fase de chama (*flaming*) da combustão. O componente 3, por outro lado, foi atribuído à fase sem chamas (*smoldering*), devido à maior parte do material particulado fino e ânions de ácidos orgânicos estarem presentes neste componente. As emissões da queima de biomassa de florestas tropicais mostraram 3 componentes estatisticamente significativos, que explicaram 84% da variância total dos dados. Os resultados da ACP para a floresta e o cerrado foram similares, com o componente 1 agrupando carbono grafítico, SO_4^{2-} , CH_3COO^- e material particulado fino (os últimos dois com coeficientes negativos). O componente 2 agrupou K^+ e Cl^- , e o terceiro componente agrupou CH_3COO^- e $C_2O_4^{2-}$. Parte do primeiro componente e do segundo apresentaram espécies químicas emitidas principalmente durante a fase de chama da combustão, enquanto a outra parte do componente 1 e o componente 3 apresentaram espécies liberadas preferencialmente durante a fase sem chamas. A Análise de Agrupamentos (agrupando por variáveis) reafirmou os resultados da ACP, formando grupos semelhantes aos obtidos nessa análise.

1.7 TRABALHOS DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA REALIZADOS NO PARQUE NACIONAL DO ITATIAIA

O Parque Nacional do Itatiaia encontra-se cercado pelas três mais populosas cidades do Brasil (São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte) e pouco a pouco vem sendo esmagada pelo rápido crescimento populacional e industrial dessas cidades.

O trabalho de COSTA & DE MELLO, (1997), foi o pioneiro do gênero na região, investigando a deposição atmosférica. Este estudo teve como objetivo principal estimar o aporte de nutrientes da atmosfera para a copa da floresta e desta para o solo. As formas de deposição investigadas foram a total, úmida e interna. A deposição total foi amostrada em 3 pontos ao longo de um gradiente topográfico (760 m, 1950 m e 2400 m), a deposição úmida em 1 ponto (760 m) e a deposição interna em 2 pontos (~760 m). As amostras foram coletadas no período de janeiro e fevereiro de 1995 e analisadas para condutividade elétrica, pH, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e H_4SiO_4 . As maiores taxas de deposição, via precipitação incidente, foram dos íons NO_3^- , H^+ e NH_4^+ . A diferença mais significativa entre a deposição total e úmida foi para o NO_3^- , que apresentou uma diferença de $\sim 22 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. A deposição interna apresentou maior enriquecimento em relação à deposição úmida para a maioria das substâncias dissolvidas (principalmente K^+ e HCO_3^-), exceto H^+ e NO_3^- .

Pouco mais tarde LOPES, (1998) estudou as entradas e saídas das espécies inorgânicas dissolvidas nas bacias adjacentes dos córregos Tapera e Taquaral, localizados na vertente sul do maciço alcalino do Itatiaia. Para isso ela analisou a composição da precipitação total e interna.

O presente estudo, finalmente, graças aos recursos do Projeto “Deposições Atmosféricas” financiado pelo Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA), pôde ser desenvolvido com uma maior infra-estrutura. Pela primeira vez as deposições atmosféricas foram investigadas continuamente ao longo de um ano com instrumentos que permitiram discriminar a deposição seca da deposição úmida.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi determinar o aporte atmosférico dos principais constituintes iônicos em diferentes altitudes do Parque Nacional do Itatiaia (PNI).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 1) Conhecer o fluxo de deposição dos principais constituintes iônicos comumente associados às deposições úmida e seca discriminadamente;
- 2) Determinar os fatores naturais e antrópicos que exercem maior influência no aporte atmosférico dos constituintes iônicos investigados;

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 HISTÓRIA

O Parque Nacional do Itatiaia, primeiro do gênero no Brasil, foi criado por decreto de Getúlio Vargas em 1937 (DRUMMOND, 1997). Fica situado a sudoeste do Estado do Rio de Janeiro em terras do município de Itatiaia e Resende e ao sul de Minas Gerais nos municípios de Bocaina de Minas, Alagoa e Itamonte, protegendo inicialmente cerca de 12 mil hectares. de superfície. Em 1982 a sua área foi ampliada para cerca de 30 mil hectares. O interesse pela região e sua exploração econômica, científica, turística (e mesmo a preocupação com a conservação de sua natureza), entretanto, é bastante anterior a esse decreto.

Não há registro da chegada do homem: os primeiros foram os índios tamoios, puris e coroados, que deram o nome ao Itatiaia. No século XVIII, bandeirantes em busca do ouro das Minas Gerais começam a desbravar e ocupar regiões vizinhas sem, contudo, chegar às partes mais altas do maciço. Somente nas primeiras décadas do século XIX, depois da expulsão dos índios, as áreas começaram a ser exploradas pela extração de madeira para carvão e com a abertura de campos de pecuária (DRUMMOND, 1997).

Por essa época, as terras do Itatiaia pertenciam ao Visconde de Mauá. Com a decadência de seus negócios, em 1908, ele as vende ao governo

federal, que nelas instala dois núcleos coloniais agrícolas formados por imigrantes europeus. Destinada ao fracasso devido à falta de apoio do governo e à inadequação das terras aos seus objetivos, a experiência desses núcleos se encerra em poucos anos e a maior parte dos lotes distribuídos é integrada novamente ao patrimônio da União.

Foi nas terras devolutas dos ex-núcleos coloniais que foi instalada, primeiro uma Reserva Florestal (1914), depois uma Estação Biológica (1927) - ambas subordinadas ao Jardim Botânico do Rio de Janeiro, e finalmente o Parque Nacional (1937). Nesse sentido, vale lembrar que desde o primeiro trabalho escrito sobre o Itatiaia - pelo engenheiro mineiro Franklin Massena, em 1856 - passando pelos inúmeros trabalhos de cientistas que o pesquisaram, sempre foram destacadas suas características únicas de geografia, fauna e flora. Tudo isso, aliado a um movimento de cientistas e intelectuais na Sociedade de Geografia e no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, entre 1910 e 1914, levou à escolha da área para a criação do primeiro Parque Nacional brasileiro em 14 de junho de 1937, através do Decreto Federal n.º 1713 (DRUMMOND, 1997).

Não há consenso sobre a exata significação do vocábulo indígena Itatiaia - que originalmente designava as formações rochosas do maciço e, depois, estendido a toda região e ao Parque Nacional.

Massena o traduz por "pedra em forma de grelha de fogo". Burton interpreta a variação Itatiaioçu por "grande rochedo brilhante". Theodoro Sampaio fez a tradução para "crista eriçada" ou "penhasco cheio de pontas", variação também aceita por Afonso Taunay. Além dessas versões são comuns outras como "ganchos de pedras", "pedras cheia de narizes", "pedregal que por si se faz", ou ainda "pedra de pontas ásperas" - aliás a mais usual.

3.2 GEOGRAFIA

O maciço do Itatiaia é parte da Serra da Mantiqueira. O seu ponto culminante, as Agulhas Negras, tem 2.787 m de altitude. Embora o Parque seja extremamente acidentado, com a menor altitude na cota dos 600 m, há áreas que lembram levemente patamares: uma na elevação em cerde de 800 m, uma segunda a 1.100 m, a terceira a 1.900 m e a quarta e última, sobre a qual se elevam imponentes formações rochosas, corresponde ao Planalto com altitude média de 2.400 m.

Sobre os patamares erguem-se escarpas acentuadas, revestidas de vegetação primária nas partes mais elevadas e de vegetação secundária nas inferiores, devido aos processos de colonização do início do século. As partes mais soberbas desse pitoresco relevo situam-se no Planalto, constituído de terrenos com várzeas, alagadiças em alguns casos, como na dos Lírios, e secas nas demais, formando vários lagos permanentes alimentados pelo escoamento natural dos brejais. As lagoas Bonita e Dourada pertencem, com outras menores, a esse agrupamento lacustre, cuja superfície no inverno apresenta-se muitas vezes congelada. Nesse Planalto de enormes blocos rochosos, nascem rios encachoeirados que correm para formar o Rio Grande, o Verde e o Aiuruoca em terras mineiras, ou afluir ao Paraíba no Estado do Rio de Janeiro, como o Campo Belo, o das Flores, o Maromba, o Bonito, o Preto, o Santa Maria e o Penedo. Alimentados por afluentes menores, os cursos d'água descem em quantidades regulares no inverno, avolumando-se espantosamente no verão.

3.3 GEOLOGIA

Geologicamente a região tem importância considerada a imponência do maciço refletida nas elevações, nas cristas, nas arestas dos picos, no volume

de afloramento e na grandiosidade de blocos isolados. RODRIGUES, (1982) calculou, por sensoriamento remoto, que o maciço do Itatiaia apresenta 191 km². O relevo é formado essencialmente por rochas quartzosas, originando formas topográficas escarpadas e agrestes, “mares de blocos”, depressões planas e charcos, em cujas origens está uma complexa associação de fenômenos da dinâmica externa e tectonismo (PENALVA, 1967 apud COSTA, 1997).

Segundo LAMEGO, (1938), o maciço pode ter surgido entre o Cretáceo Superior e o Eoceno (65 milhões de anos).

O maciço do Itatiaia pertence à série de maciços alcalinos que se estende desde Poços de Caldas até Cabo Frio com idades entre o Cretáceo superior e o início do Terciário. Constitui-se de rochas alcalinas intrusivas e encontra-se no contexto da unidade morfoestrutural da serra da Mantiqueira (RIBEIRO FILHO, 1967 apud COSTA, 1997).

Esse complexo alcalino zonado geologicamente é constituído por nordmarkitos e alcaligranitos na parte central (entre 2.787 e 2.200 m de altitude), envolvidos por nefelina-sienitos (entre 2.200 e 800 m de altitude), que contribuem para a acumulação e distribuição de bauxitas nas bordas (LAMEGO, 1938; RIBEIRO FILHO, 1967 apud COSTA, 1997). O contato do nefelina-sienito na parte mais baixa é indefinido e encontra-se capeado ou soterrado por depósitos de talus que são constituídos por blocos de rochas alcalinas alteradas envolvidas por argilominerais (RAYNAL, 1957).

3.4 CLIMA

O PNI compreende as superfícies mais elevadas da Serra da Mantiqueira, sendo a orografia um dos principais fatores determinantes do clima naquela área.

Segundo classificação de Köppen são de dois tipos o clima do Itatiaia:

- a) Tipo Cwb – mesotérmico, com verão brando e estação chuvosa no verão, para as áreas mais elevadas, acima dos 1600 metros de altitude.
- b) Tipo Cpb – mesotérmico, com verão brando sem estação seca, nas partes baixas das encostas da serra.

A transição climática dessa região se inclina mais para os climas tropicais do que para os temperados. Tem como característica climática mais importante o caráter estacional de precipitação, determinado uma estação chuvosa e outra seca (BRADE, 1956).

No PNI registram-se chuvas intensas, principalmente no verão, encontrando-se a precipitação anual em torno de 2400 mm no Planalto e 1700 mm na parte inferior do maciço. O mês de mais chuvas é janeiro, com média de 27 dias de chuva e 388 mm de pluviosidade. Do fim de abril ao início de outubro, as chuvas são muito escassas, proporcionando um inverno pobre em precipitação. Em agosto, de um modo geral, ocorrem em média 8 dias de chuva e 58 mm de pluviosidade. Nos meses de junho e julho a umidade relativa do ar não ultrapassa 70% em média. Sucede-se a névoa seca, o dia claro e ensolarado ou a fria ventania com rajadas de até 70 km h^{-1} (DRUMMOND, 1997).

Quanto à umidade, a máxima absoluta ocorre em dezembro, com 83% e a mínima, em junho, com 62%, sendo a média de 75,2% (BRADE, 1956).

Segundo observações do posto de meteorologia localizado no Planalto (hoje desativado), a 2.180 m, a temperatura média é de $11,4^{\circ}\text{C}$, sendo o mês mais quente janeiro, que oferece média de $13,6^{\circ}\text{C}$. Julho é o mês mais frio, com $8,2^{\circ}\text{C}$, com uma amplitude anual de 5°C . Há no ano 2.238 horas de sol, sendo que de dezembro a janeiro, mais de $\frac{3}{4}$ partes do céu são nubladas. Durante o ano há 148 dias encobertos. Os ventos dominantes são NW. Ocorrem,

anualmente, 55 dias claros sendo 11 dias em julho, 10 dias em agosto e os demais em outros meses (DRUMMOND, 1997).

Na região inferior as médias variam de 14,5°C a 21,3°C, com a média anual de 18,4°C (BRADE, 1956).

3.5 FAUNA

A fauna do Itatiaia possui representantes típicos e endêmicos de grande valor científico. Ela é reconhecidamente rica, tanto em qualidade, quanto em quantidade de espécies (BRADE, 1956).

Existe, entretanto, preocupações quanto a sua proteção, uma vez que os impactos causados pelo homem, na ação dos incêndios, no extrativismo das florestas e a caça predatória no início do século, além do uso excessivo da visitação pública, levam a fauna a dispersar, tornando-se rara ou ameaçada de extinção. Assim pode-se citar, por exemplo, o macuco, a jacutinga, o gavião-real, a anta e a onça pintada.

Dentre os grupos zoológicos mais estudados é a avifauna que conta com maior volume de trabalhos publicados, sendo conhecida mais de 350 espécies. Entre elas pode-se encontrar tangarás, saíras, sabiás-laranjeira e una, tucanos, inhambus, guache e vários beija-flores. Dos mamíferos do Parque são conhecidas 67 espécies, pertencentes às mesmas que se distribuem nos ecossistemas de matas de montanha do sudeste do País. Encontram-se com frequência cachorro-do-mato, lobo-guará, mão-pelada, jacutinga, macaco-prego e raramente o mono-carvoeiro, bugio e a onça parda ou suçuarana (BRADE, 1956).

Os insetos ultrapassam, em número de espécies, a 50 mil. Já os répteis são freqüentes nas clareiras, sobre as pedras e em pequenos córregos;

outros são arborícolas. Entre cobras venenosas ou não, lagartos e tartarugas de água doce são conhecidas 25 espécies (BRADE, 1956).

Os anfíbios são bem representados pelos anuros, com uma população de 64 espécies, entre sapos, rãs e pererecas. Dentre as suas formas interessantes pode-se destacar um diminuto sapo de barriga vermelha, que é observado nos dias chuvosos em pequenas poças d'água no Planalto, entre 2.000 e 2.400 metros de altitude (BRADE, 1956).

A ictiofauna é rara, a partir dos 750 metros de altitude. Não obstante a riqueza hídrica, os rios são pobres em plâncton em determinadas épocas do ano. Apenas duas espécies são encontradas, um cascudinho e um pequeno bagre (DRUMMOND, 1997).

3.6 FLORA

A riqueza do maciço do Itatiaia, em espécies vegetais, chega a ser surpreendente, e constitui caráter de grande relevância: é o endemismo vegetal, assinalando cerca de 163 espécies exclusivas desta região (BRADE, 1956).

Essa flora primitiva que ainda é notada nos remanescentes sofreu bastante com a influência humana, especialmente durante a época em que ali existia núcleo colônias agrícola, pela devastação das matas da região baixa e média, e ainda, alterações dos campos naturais de altitude explorados pela pecuária e pelos incêndios criminosos.

A fitofisionomia do PNI varia de acordo com a altitude, apresentando as formações de Floresta Pluvial Montana, Floresta Pluvial Baixo-Montana e Campo Altimontano.

Em linhas gerais, podemos distinguir no PNI, três grandes formações: formação da Região Sul, dos Campos de Altitude e da Região Norte.

Região Sul – Ocupando as encostas e escarpas mais abruptas do PNI, com altitudes variando entre 600 e 1800 m, aproximadamente. (BRADE, 1956), classifica esta formação em Floresta Higrófila Sub-tropical.

Região dos Campos de Altitude – Situa-se nas áreas mais elevada, tanto da Região Sul quanto Norte, variando a partir de 1.600 m de altitude. Esses campos são associações vegetais, dominam as gramíneas, compostas e ciperáceas, representadas pelas chusqueas, cabeça-de-negro, margaridas e bromélias, entre outras.

Região Norte – A formação que ocorre nesta região do PNI é de Floresta Pluvial Montana. O que distingue da Região Sul é a ocorrência marcante, junto as espécies da Floresta Montana, da *Araucaria angustifolia* e *Podocarpus labertiil*.

3.7 ECONOMIA LOCAL

O maciço do Itatiaia é zona tradicional de passagem para o Planalto sul mineiro desde os tempos das Bandeiras. Em certas partes, portanto, o povoamento é muito antigo: noutras, o relevo acidentado e a mata virgem fecharam o caminho à penetração humana até hoje.

Tal como aconteceu no vale do Paraíba, os cafezais subiram as encostas mais acessíveis do maciço até a cota de 1.000 metros. Depois, com a decadência do ciclo do café, a economia orientou-se igualmente para a criação extensiva de gado leiteiro.

Quando o vale do Paraíba recebeu o impulso do ciclo industrial, nova atividade que até aquele tempo se mantinha em plano muito secundário, tomou especial incremento: foi a exploração do carvão para o fornecimento às indústrias do vale. Essa atividade constituiu séria ameaça às matas do Itatiaia, em virtude de seu caráter predatório. De acordo com as estatísticas de Wanderbilt Duarte de Barros, então administrador do PNI na década de 50, nada menos que 3.500 alqueires de mata foram devastados em menos de um decênio. Essa destruição generalizada veio a fornecer 8.350.000 sacos de carvão, ou 2.790.000 metros cúbicos de lenha (DRUMMOND, 1997).

Com as maiores facilidades de transporte, surgiu também a indústria do turismo e veraneio, divulgando as belezas do Itatiaia, atraindo grande número de visitantes, gerando novos empregos e aliviando a pressão econômica regional.

4 MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

A deposição atmosférica no maciço do Itatiaia foi estudada como deposição úmida e deposição seca. A deposição úmida é composta de uma mistura de substâncias solúveis e insolúveis, transportadas pela chuva. A deposição seca inclui todos os outros materiais que são transportados pelo vento e depositado por assentamento gravitacional no coletor, na ausência de chuva.

Para efetuar a separação da deposição úmida da seca, utilizou-se coletor automático Graseby APS78100 (*acid precipitation sampler*) da (Figura 3). Esse coletor consiste em dois recipientes de aproximadamente 13 L, com diâmetro de 28,5 cm, um para deposição úmida e o outro para seca, e um sensor, que quando acionado pela chuva, movimenta uma alavanca, que tampa o coletor destinado a deposição seca. O movimento inverso é efetuado assim que a chuva cessa, deixando novamente exposto o coletor destinado a deposição seca.

Os coletores foram instalados nas estações meteorológicas do Planalto e da Sede do PNI, cujas coordenadas geográficas e altitude encontram-se indicadas na Tabela 2. No dia 14/01/1999 tiveram início as atividades de amostragem, e seguiram até o dia 03/02/2000. As amostras eram acumuladas durante 7 dias, e após toda coleta, os coletores foram exaustivamente lavados com água Milli-Q ®. Toda quinta-feira salvo algumas exceções, a coleta era

efetuada. No ato da coleta foram preenchidas planilhas com todas as informações inerentes aquela amostragem.



Figura 3: Coletor Graseby APS78100

Tabela 2 Coordenadas geográficas e altitudes dos locais nos quais encontram-se instalados instrumentos de coleta automática de deposição úmida e seca no Parque Nacional do Itatiaia (PNI).

Localidade	Latitude	Longitude	Altitude (m)
Sede do PNI	22°22'24"S	44°42'10"W	2460
Planalto do Itatiaia	22°27'08"S	44°36'26"W	820

Os procedimentos adotados para o recolhimento das amostras foram respectivamente:

- Deposição úmida:

Inicialmente, era recolhida uma alíquota de aproximadamente 500 mL, para as análises laboratoriais. O restante do volume era medido em proveta, e registrado

para posterior cálculo da precipitação acumulada no período. Finalmente, o coletor foi lavado com água Milli – Q ou destilada/deionizada.

- Deposição seca:

Para o recolhimento do material solúvel resultante da deposição seca, cerca de 100 mL de água Milli-Q eram adicionados inicialmente no interior do coletor de deposição seca. Após cuidadosa agitação manual, de forma a abluir toda a superfície interna do recipiente, a solução foi vertida para um frasco de 500 mL. Esse procedimento era repetido por mais duas vezes, com volumes de aproximadamente 100 mL, de forma a garantir a total remoção do material solúvel. O volume geralmente utilizado para este procedimento foi de ~300 mL. No laboratório, o volume total era indiretamente medido, de forma a aplica-lo ao cálculo de fluxo.

4.2 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE QUÍMICAS

No laboratório as amostras recolhidas de deposição seca e úmida foram filtradas em membranas de acetato de celulose ($\varnothing = 45$ mm) de 0,22 μm de diâmetro de poro. Duas alíquotas de 110 mL de amostras filtradas foram acondicionadas em geladeira para posterior análises químicas. O restante não filtrado foi utilizado para as determinações da condutividade e pH. O pH e a condutividade foram medidos em equipamentos WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, modelos pH330 e LF330, respectivamente. O eletrodo de pH é do tipo combinado e os padrões utilizados para calibração são de 4,01 e 7,00. Os ânions Cl^- , NO_3^- , NO_2^- e SO_4^{2-} foram analisados por cromatografia de íons (Shimadzu modelo LC-10) com detetor condutimétrico. A fase móvel consiste de uma solução de hidrogenoftalato de potássio 2,4 mM, com um fluxo de 1,4 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. A temperatura de operação da coluna cromatográfica é de 40°C. O íon NH_4^+ foi analisado pelo método do azul de indofenol, um complexo que se forma a partir da reação da amônia com hipoclorito e fenol. A absorvância foi

medida num espectrofotômetro Hitachi modelo U-1100. Os cátions Na^+ e K^+ foram analisados por espectrofotometria de emissão de chama, e Mg^{2+} e Ca^{2+} por absorção atômica, num Baird Atomic modelo 4200.

5 VALIDAÇÃO DOS DADOS QUÍMICOS

5.1 LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção pode ser descrito como a concentração que exprime um sinal com uma diferença significativa da linha base (MILLER & MILLER, 1993). Porém, esta descrição dá ao analista muita liberdade para decidir sobre o valor, e essa decisão precisa ser operacionalizada, para que possa ser apresentada junto a metodologia. Por isso criaram-se acordos entre os profissionais da área, a fim de operacionalizar a definição do limite de detecção. Uma das recomendações, segundo a IUPAC, é calculado na prática como sendo correspondente a concentração que produziria um valor do sinal medido 3 vezes maior do que o nível de ruído médio medido com a solução controle ou branco. Segundo os autores, o critério indica um nível de confiança de 95 % (LEITE, 1998).

Cada ponto de uma curva de calibração tem uma distribuição, pois é formado por replicas que exibem uma estimativa do desvio padrão. Por isso é apropriado usar desvio padrão residual de y ($s_{y/x}$, representado também por EPADXY pelo EXCEL 97) no lugar do desvio padrão do branco, na estimativa do limite de detecção (MILLER&MILLER, 1993).

Neste trabalho o limite de detecção foi calculado segundo a recomendação de MILLER & MILLER, (1993), usando o $s_{y/x}$ no lugar do branco.

Os valores médios dos limites de detecção, referentes às curvas de calibração e às respectivas técnicas analíticas empregadas, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 Técnicas analíticas e médias dos limites de detecção

ANALÍTO	TÉCNICA	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	DP	n
Amônio	Espectrofotometria	1,71	0,46	52
Sódio	Emissão atômica	0,74	0,23	18
Potássio	Emissão atômica	0,55	0,19	18
Cálcio	Absorção atômica	1,00	0,56	18
Magnésio	Absorção atômica	0,61	0,09	18
Cloreto	Cromatografia iônica	0,61	0,57	9
Nitrato	Cromatografia iônica	0,36	0,58	9
Sulfato	Cromatografia iônica	0,40	0,26	9

LD – Limite de detecção (MILLER & MILLER, 1993)

DP – Desvio padrão

n – Número de curvas

5.2 CONTROLE DE QUALIDADE DAS ANÁLISES QUÍMICAS

A qualidade das análises foi avaliada pelos métodos da Diferença Iônica Percentual (DIP) e da Diferença de Condutividade Percentual (DCP) (ARTZ & LAVRINENKO, 1993; WEAST, 1985). Esses métodos têm como base o balanço iônico da amostra e comparação da condutividade medida com a calculada, respectivamente. Esse procedimento só é possível, por estarem sendo analisados os principais íons das amostras.

Em posse dos valores das concentrações de todos os cátions e ânions calcula-se a Diferença Iônica Percentual (DIP) a partir da equação 1.

Equação 1:

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

O cálculo da condutividade teórica é obtido usando o coeficiente de condutividade iônica em água (Tabela 4) e aplicando a equação 2.

Tabela 4 Coeficiente de condutividade iônica (CCI) em água à 25°C ($10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$)

Íon	CCI	Íon	CCI
NH_4^+	73,50	NO_3^-	71,42
Na^+	50,08	NO_2^-	72,80
K^+	73,48	SO_4^{2-}	80,00
Mg^{2+}	53,00	Cl^-	76,31
H^+	349,65	PO_4^{3-}	69,00

Fonte: (WEAST, 1985)

Equação 2:

$$\text{Cond. Teórica } (\mu\text{S cm}^{-1}) = \sum \text{CCI} * [\text{X}] * 10^{-3}$$

A condutividade teórica é comparada com a condutividade medida usando a equação 3.

Equação 3:

$$DCP = \frac{(\text{Cond. Medida} - \text{Cond. Calculada}) * 100}{(\text{Cond. Medida} + \text{Cond. Calculada})}$$

Dados de alta qualidade se enquadram nos valores de DIP e DCP < $\pm 10\%$, e dados de qualidade normalmente aceitáveis tem DIP e DCP < $\pm 20\%$. Entretanto, os maiores erros ocorrem quando as amostras apresentam baixas concentrações de íons. Assim, a faixa de aceitação deve ser ampliada quando a soma de ânions ou cátions é inferior a $100 \mu\text{eq L}^{-1}$. Neste caso, se o valor da DIP

ou DCP, superar 60%, a amostra deve ser reanalisada ou descartada (ARTZ&LAVRINENKO, 1993; WEAST, 1985).

Outra medida utilizada para a verificação da qualidade das análises foi a curva de calibração. Esta foi composta de no mínimo 6 pontos e coeficiente de correlação maior que 0,98, ou seja $p > 0,001$.

6 TRATAMENTO NUMÉRICO

6.1 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

No caso de uma única variável ter sido medida em uma amostra, a análise de tais dados é feita através da estatística univariada. Porém se valores de diversas variáveis forem obtidas em cada uma das amostras, as técnicas para a análise desses dados são fornecidas pela estatística multivariada. Tal análise estatística de mensurações múltiplas efetuadas sobre uma amostra fornece um melhor entendimento na razão direta do número de variáveis utilizadas e permite considerar simultaneamente a variabilidade existente nas diversas propriedades medidas.

Pode-se afirmar que a análise multivariada é a área da análise estatística que se preocupa com as relações entre variáveis dependentes e que tal análise apresenta duas características principais: os valores das diferentes variáveis devem ser obtidos sobre os mesmos indivíduos e que as mesmas devem ser interdependentes e consideradas simultaneamente (KENDALL, 1963).

Como salientado por DAVIS, (1986), os métodos multivariados são poderosos, permitindo ao pesquisador manipular diversas variáveis simultaneamente. São, porém, bastante complexos, tanto na sua estrutura teórica como na metodologia operacional. Em alguns casos os testes estatísticos a serem utilizados exigem requisitos muito rígidos e em outros, muitas vezes

quando se quer relacioná-los com problemas reais, não apresentam base estatística teórica, e, desse modo, impossibilitam testes de significância. De qualquer modo, são métodos extremamente promissores para a análise de dados ambientais tendo em vista que, normalmente, a maioria das situações ambiental envolve um conjunto complexo de fatores atuando no sistema, sendo impossível isolá-los e estudá-los isoladamente.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de Análise de Componentes Principais (ACP), Análise de Agrupamentos (A.A.) e a Análise de Regressão Linear Múltipla (ARLM).

A ACP foi utilizada basicamente como modelo receptor, mas também retornou importantes informações a respeito das relações entre as variáveis, que covariam, principalmente, em função do volume de chuva, e assim mascaram correlações interessantes.

A Análise de Agrupamentos foi empregada no reconhecimento de eventos extremos.

O tratamento dos valores ausentes (*missing values*), foi feito através da Análise de Regressão Linear Múltipla. Porém, este procedimento só foi empregado quando o valor perdido representava menos de 10 % do número total de casos da base de dados (ARTAXO, *et al.*, 1990). Outro importante uso da Análise de Regressão Linear Múltipla foi na tentativa de explicar alguns prováveis compostos precursores de ácidos e os SO_4^{2-} e NO_3^- (KARAKAS & TUNCEL, 1997).

6.1.1 ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA (ARLM) (LANDIM, 2000)

“As relações entre duas variáveis “X”, consideradas independentes, e “Y”, considerada dependente, pode ser representada num diagrama de dispersão, com os valores y_i em ordenada e os x_i em abscissa. Cada par de valores x_i e y_i fornecerá um ponto e utilizando-se, por exemplo, o método dos desvios mínimos ao quadrado, pode-se calcular a equação de uma curva de tendência que melhor se ajuste à nuvem de distribuição. O método mais simples que pode ser adotado é o da análise de regressão linear simples que fornece a equação de uma reta:

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i,$$

onde α e β são constantes desconhecidas a serem determinadas e ε_i representa toda a fonte de variabilidade em Y não explicada por X. Operacionalmente neste caso encontra-se a equação da reta para a previsão dos valores y_i :

$$y = a + bx,$$

onde a e b são os coeficientes que determinam a intersecção e a inclinação da linha de tendência.

Não é raro, porém, que o termo ε_i seja numericamente mais importante que a explicação motivada pela variável X, significando que outras variáveis devem ser incorporadas ao modelo a fim de explicar o comportamento de Y. O modelo exige então uma "análise de regressão múltipla linear”.

A regressão múltipla é usada, portanto, para testar dependências cumulativas de uma única variável dependente em relação à diversas variáveis independentes. Cada variável é isolada e mantida constante enquanto as variáveis restantes variam sistematicamente, sendo observados os seus efeitos

sobre a variável dependente. A variável a ser inicialmente mantida constante é aquela que ocasiona a maior influência na variabilidade da variável dependente.

O modelo geral é representado por

$$y_i = \alpha_o + \alpha_1 x_{1i} + \Lambda + \alpha_m x_{mi} + \varepsilon_i$$

A condição inicial, como na regressão linear simples, é descrita por

$$y = a_o + a_1 x_1 + e_1,$$

onde x_i é a variável independente, responsável pela maior variabilidade, a_o e a_1 são os coeficientes e e_1 é o erro, isto é, a variabilidade em Y não explicada pela relação linear. A variável que, em seguida, mais reduz a variabilidade do erro é em seqüência adicionada de tal modo que

$$y = b_o + b_1 x_1 + b_2 x_2 + e_2$$

sendo b_o, b_1 e b_2 calculados e $e_2 < e_1$. O processo segue por etapas até que o comportamento de todas as variáveis independentes em relação à dependente seja verificado. Os coeficiente “ b_i ” são conhecidos como parciais de regressão porque cada um deles fornece a taxa de mudança na variável dependente correspondente à respectiva variável independente, mantendo constantes as demais variáveis independentes.

Por extensão, a análise de regressão múltipla linear de quaisquer m variáveis independentes sobre uma variável dependente, sendo expressa por:

$$Y_i = a_o + a_1 X_{1i} + a_2 X_{2i} + \Lambda + a_m X_{mi}$$

Uma das mais importantes aplicações da análise de regressão múltipla é a escolha, entre diversas variáveis independentes, daquelas mais úteis na previsão de Y.

A variância total de Y é em parte "explicada" pelas diversas variáveis X's e o restante pela variabilidade devido ao erro (ϵ_1). É claro que o termo "explicada" tem apenas um significado numérico não implicando necessariamente em um conhecimento causa-efeito sobre o porque da relação existente.

Os tamanhos relativos dessas duas componentes de variância são obviamente de grande interesse quando da aplicação da análise de regressão múltipla. A proporção da variância dos Y observados "explicada" por uma equação de regressão ajustada é representada pelo coeficiente de determinação R^2 .

$$R^2 = \frac{(\text{variância de Y explicada pela análise de regressão})}{(\text{variância total})} = \frac{s_{y*}^2}{s_y^2}$$

Valores de R^2 irão dispor-se no intervalo 0-1, fornecendo uma medida dimensional de quantidade do ajuste do modelo de regressão múltipla aos dados. Se o valor de R^2 for próximo de 1 isso significa que as diversas variáveis X's medidas são responsáveis quase que totalmente pela variabilidade de Y. Caso contrário, R^2 apresentará um valor próximo a zero. Como os coeficientes de regressão são parciais devem ser obtidas as porcentagens explicadas da soma de quadrados de Y segundo $2^k - 1$ combinações, onde k é o número de variáveis independentes. Finalmente verifica-se a contribuição pura de cada variável independente por comparações sucessivas entre os diversos resultados .

Outra maneira para a ordenação das variáveis pela sua importância na previsão da variável dependente é a padronização dos coeficientes de regressão parciais, convertendo-os em unidades de desvio padrão, (B_k), (LI, 1964):

$$B_k = b_k \frac{S_k}{S_Y}$$

onde b_k = coeficiente de regressão parcial;

S_k = desvio padrão de X_k ;

S_Y = desvio padrão de Y .

Pela comparação direta dos B_k determinam-se as variáveis mais eficientes.

Uma seleção criteriosa das variáveis explicativa constitui uma decisão importante no estabelecimento de um modelo multilinear, e deve seguir critérios. A regressão “passo a passo” (*Stepwise Multiple Regression*) é o método mais recomendado para este fim. A variável explicativa mais fortemente correlacionada com a variável dependente é selecionada em primeiro lugar. Em seguida, são incorporadas as variáveis com maior coeficiente de correlação parcial com a variável dependente. A cada nova introdução de variável explicativa, a significância do coeficiente de correlação parcial é verificado através de um teste F. Assim, podemos estabelecer um valor de F para inserir ou retirar a variável do modelo.

Embora a regressão múltipla seja multivariada no sentido de que mais de uma variável é medida simultaneamente em cada observação, trata-se na realidade de uma técnica univariada, pois o estudo é apenas em relação à variação da variável dependente Y , sem que o comportamento das variáveis independentes, X_s , seja objeto de análise.

Finalmente, deve-se assumir:

- a) as relações entre as variáveis devem ser lineares
- b) evitar um número inferior de casos em relação ao número de variáveis consideradas;

- c) evitar variáveis independentes redundantes, isto é, que tenham um alto coeficiente de correlação entre si
- d) verificar, utilizando resíduos, a presença de valores anômalos “

6.1.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

A ACP é uma técnica estatística aplicada a um conjunto de variáveis com o objetivo de reduzir sua dimensão, isto é, substituir um grupo de variáveis intercorrelacionadas por uma variável independente (THURSTON & SPENGLER, 1985).

A análise das componentes principais inicia-se com o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de correlações entre variáveis.

Os autovetores correspondem às componentes principais e são resultados do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais, e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais.

As variáveis, expressas em termos de vetores num sistema de coordenadas ortogonais, em que o comprimento representa a magnitude, agrupar-se-ão conforme o relacionamento entre si. Por esses agrupamentos de vetores poderão passar eixos, denominados fatores, que acusarão, pelo valor da projeção dos vetores sobre os eixos, a carga fatorial (*factor loading*) das variáveis sobre si. Esses fatores representam o número mínimo de causas que condicionam um máximo de variabilidade existente. A comunallidade (*communality*), h^2 , isto é, a soma dos quadrados das cargas fatoriais das

variáveis sobre cada fator indica a eficiência dos mesmos na explicação da variabilidade total.

A matriz de carregamentos de cada variável nas componentes principais ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (*scores*) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são as duas componentes mais importantes, e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas.

Uma das dificuldades resultantes deste procedimento é que o padrão de carregamento para cada componente pode não fornecer dimensões facilmente interpretáveis. Por exemplo, em uma matriz de coeficientes de correlação em que nenhum dos coeficientes é particularmente alto, o padrão de carregamento que pode ocorrer com respeito ao primeiro fator pode ser da mesma ordem relativa de magnitude que o existente em relação ao segundo fator, ao terceiro fator, etc. Haverá necessidade, então, de uma rotação ortogonal dos eixos. A finalidade dessa rotação é maximizar as variâncias, colocando os eixos numa única posição tal que cada fator possa ser interpretado pelos maiores carregamentos possíveis relacionados com o menor número de variáveis possível. Em geral a rotação ortogonal, é um procedimento muito útil, pois preserva a independência dos componentes retidos e facilita a interpretação dos dados (HOPKE, 1991). O procedimento mais utilizado é o da Rotação VARIMAX.

Existem grandes discrepâncias na literatura sobre quais cargas fatoriais têm valores estatisticamente significativos na interpretação dos componentes principais. Um dos critérios é considerar as cargas fatoriais maiores que $\pm 0,3$ (CHILD, 1970). Outro critério consiste em aceitar como significativos as cargas fatoriais numericamente maiores que $3\sigma_w$, onde σ_w é o desvio padrão da carga fatorial, estimado por HEIDAM, (1982) como sendo aproximadamente:

$$\sigma_w \cong \left[\frac{(1-h^2)}{(n-p)} \right]^{1/2}$$

Onde n é o número total de amostras, p é o número total de componentes retidos e h^2 a comunalidade.

6.1.3 ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS (A.A.)

A Análise de Agrupamentos (A.A.) engloba uma variedade de técnicas e algoritmos cujo objetivo é encontrar e separar objetos em grupos similares. Essa atividade pode ser observada, por exemplo, numa criança brincando com blocos coloridos de diferentes formas, cores e tamanhos. É comum ela separá-los em pilhas segundo uma de suas características, cor, por exemplo. Ela está praticando Análise de Agrupamentos. Usar mais de uma característica para formar pilhas torna-se uma atividade mais trabalhosa, exigindo conceitos mais sofisticados de semelhança e procedimentos mais “científicos” para empilhá-las (BUSSAB, *et al.*, 1990).

Desse modo, o problema que A.A. pretende resolver é: dada uma amostra de n objetos (ou amostras), cada um deles medidos segundo p variáveis, procurar-se um esquema de classificação que agrupe os objetos em g grupos (BUSSAB, *et al.*, 1990).

A aplicação desta análise é controversa entre os pesquisadores, pois pouco se sabe a respeito dos pressupostos estatísticos dos seus vários métodos e apenas testes limitados são conhecidos para verificar a significância dos resultados. Na análise introdutória de matrizes de dados tornam-se, porém, bastante eficientes para auxiliar na formulação de hipóteses a respeito da homogeneidade ou não desses dados (LANDIM, 2000).

6.1.3.1 Classificação e Identificação

É importante distinguir classificação de identificação. Se temos uma série de medidas reunidas em um banco de dados, e sem o pré-conhecimento da natureza dessas medidas tenta-se estabelecer relações, estamos fazendo uma classificação segundo um critério matemático. Por outro lado, se conhecemos a natureza das medidas, e comparamos com outras medidas conhecidas, estamos identificando. Classificação é uma exploração sem idéia pré-concebida. E identificação é seguir de perto uma amarração já pré-estabelecida (ROCK, 1988).

Segundo DAVIS, (1986) os diversos métodos para a análise de agrupamentos podem ser enquadrados em quatro tipos gerais:

- a) Métodos de partição: procuram classificar regiões no espaço, definido em função de variáveis, que sejam densamente ocupados em termos de observações daqueles com ocupação mais escassa .
- b) Métodos com origem arbitrária: procuram classificar as observações segundo “k” conjuntos previamente definidos. Neste caso “k” pontos arbitrários servirão como centróides iniciais e as observações irão se agrupando, por similaridade, em torno desses centróides para formar agrupamentos.
- c) Métodos por similaridade mútua: procuram agrupar observações que tenham uma similaridade comum com outras observações. Inicialmente uma matriz $n \times n$ de similaridades entre todos os pares da observação é calculada. Em seguida, as similaridades entre colunas são repetidamente recalculadas. Colunas representando membros de um único agrupamento tenderão apresentar intercorrelações próximas a 1 e valores menores com não membros.

d) Métodos por agrupamentos hierárquicos: são as técnicas mais comumente usadas. A partir da matriz inicial de dados obtém-se uma matriz simétrica de similaridades e inicia-se a detecção de pares de casos com a mais alta similaridade, ou a mais baixa distância. Para essa combinação, segundo níveis hierárquicos de similaridade, escolhe-se entre os diversos procedimentos aglomerativo de tal modo que cada ciclo de agrupamento obedeça a uma ordem sucessiva no sentido do decréscimo de similaridade.

6.1.3.2 Metodologia para agrupamentos hierárquicos

Partindo de uma matriz inicial de dados, onde "n" linhas representam casos ou amostras, e as "p" colunas as variáveis, feitas as comparações, usando um coeficiente de similaridade qualquer entre linhas, obtém-se uma matriz inicial de coeficiente de similaridade de tamanho $[n * n]$, que será utilizada no modo Q (similaridade entre amostras). Se a comparação for entre colunas, obter-se-a uma matriz inicial de coeficientes de similaridade inicial $[p * p]$, que será utilizada no modo R (similaridade entre variáveis). Embora diversas medidas de similaridade tenham sido propostas, somente duas são geralmente usadas: coeficiente de correlação e coeficiente de distância. Se as variáveis forem padronizadas a partir da matriz inicial de dados, dando o mesmo peso a cada uma delas, qualquer um desses coeficientes poderá ser diretamente transformado no outro.

Na matriz inicial de coeficientes de similaridade estes representam o grau de semelhança entre pares de objetos e os mesmos deverão ser arranjados de acordo com os respectivos graus de similaridade de modo a ficarem agrupados segundo uma disposição hierárquica. Os resultados quando organizados em gráfico, do tipo dendrograma, mostrarão as relações das amostras agrupadas.

Várias técnicas de agrupamentos tem sido propostas, e os métodos mais comumente usados são: "ligação simples" (*single linkage method ou nearest neighbor*); ligação completa (*complete linkage method ou farthest neighbor*); "agrupamento pareado proporcionalmente ponderado" (*weighted pair-group method*", WPGM); "agrupamento pareado igualmente ponderado" (*unweighted pair-group method*", UPGM); "variância mínima" (*minimum variance clustering ou Ward's method of sum-of-squares method*).

No método de ligação simples os grupos iniciais são determinados pelos mais altos coeficientes de associação mútua. Para admissão de novos membros aos grupos é suficiente encontrar quais os que representam os maiores coeficientes de associação com um dos elementos de determinado grupo. A ligação será estabelecida a esse nível de associação com todo o grupo. No método de ligação completa os grupos são determinados pelos mais baixos coeficientes de associação mútua. Ambos são os métodos mais simples, mas também os que apresentam os resultados mais distorcidos.

No método de agrupamento pareado procura-se também inicialmente pelos mais altos coeficientes de associação mútua. Em seguida esses pares de casos fornecerão valores médios originando um novo elemento singular. No "método de agrupamento pareado igualmente ponderado" para o cálculo dos valores médios atribui-se sempre o mesmo peso aos dois elementos que estão sendo integrados. No método de agrupamento pareado proporcionalmente ponderado para cada agrupamento é dado um peso proporcional ao número de objetos que o constitui, de tal modo que a incorporação de um novo elemento a um grupo baseia-se no nível médio de similaridade desse elemento com todos os que fazem parte do grupo. Tanto num caso como no outro, alternativamente, em vez de obter valores médios entre os casos podem ser utilizados centroides e verificados as distâncias entre os mesmos.

No método de agrupamento pela variância mínima o enfoque é sobre a variabilidade que existe dentro de cada caso e os agrupamentos são

efetuados ao se determinar que pares de casos, quando tomados em conjunto, apresentam o menor acréscimo de variabilidade.

No método de ligações singulares as ligações tendem a ocorrer a níveis mais altos do que nos métodos de agrupamento pareado. No método de agrupamento pareado igualmente ponderado como cada membro adicionado ao agrupamento tem sempre o mesmo peso, isso traz como efeito que os últimos elementos a se integrarem tem maior influência que os primeiros. No caso do método de agrupamento pareado proporcionalmente ponderado, tal não acontece.

Existindo à disposição diversas técnicas para a análise de agrupamentos e não havendo testes estatísticos válidos para os resultados obtidos, o pesquisador geralmente fica em dúvida sobre qual método aplicar. Entendendo que esta análise sempre deve ser aplicada com caráter introdutório, e nesse sentido tem o seu mérito, a consideração de ordem pragmática a ser adotada é que o melhor método é aquele que fornece os resultados mais coerentes com a realidade geológica em estudo.

Aplicações desta metodologia tem mostrado que os métodos pareados igualmente ponderado são superiores aos demais e que o coeficiente distância usualmente agrupa melhor amostras, enquanto o coeficiente de correlação é recomentado para o agrupamento entre variáveis (LANDIM, 2000).

O método hierárquico tem sido preferido em relação ao que utiliza centróides. Este porém mostra-se, em termos computacionais, mais útil quando se tem que manipular grandes matrizes de dados, por exemplo com mais de 1.000 casos. Como “k” geralmente é pequeno, da ordem de 5 por exemplo, é mais rápido o manuseio de uma matriz de similaridade “k x n” do que uma com dimensões “n x n”.

6.1.3.3 Dendrograma

A forma gráfica usada para representar o resultado final dos diversos agrupamentos é o dendrograma (Figura 4.) Nele estão dispostas linhas ligadas segundo os níveis de similaridade que agruparam pares de variáveis. Como este gráfico é uma simplificação em duas dimensões de uma relação n-dimensional é inevitável que algumas distorções quanto à similaridade apareçam. A medida de tal distorção pode ser obtida por um coeficiente de correlação, dito "cofenético", entre os valores da matriz inicial de similaridade e aqueles derivados do dendrograma.

Visualmente isso pode ser também verificado por meio da construção de um sistema de eixos ortogonais. Nele os valores dos coeficientes de similaridade originais estarão na abcissa e os coeficientes de similaridade a partir do dendrograma em ordenada. Se ambas as matrizes forem idênticas os pontos cairão sobre uma linha reta que passa pela origem do sistema. Desvios dos pontos em relação a essa reta indicarão as distorções. Se situadas acima da reta indicarão coeficientes de similaridade apontados pelo dendrograma mais altos que os originais e vice-versa.

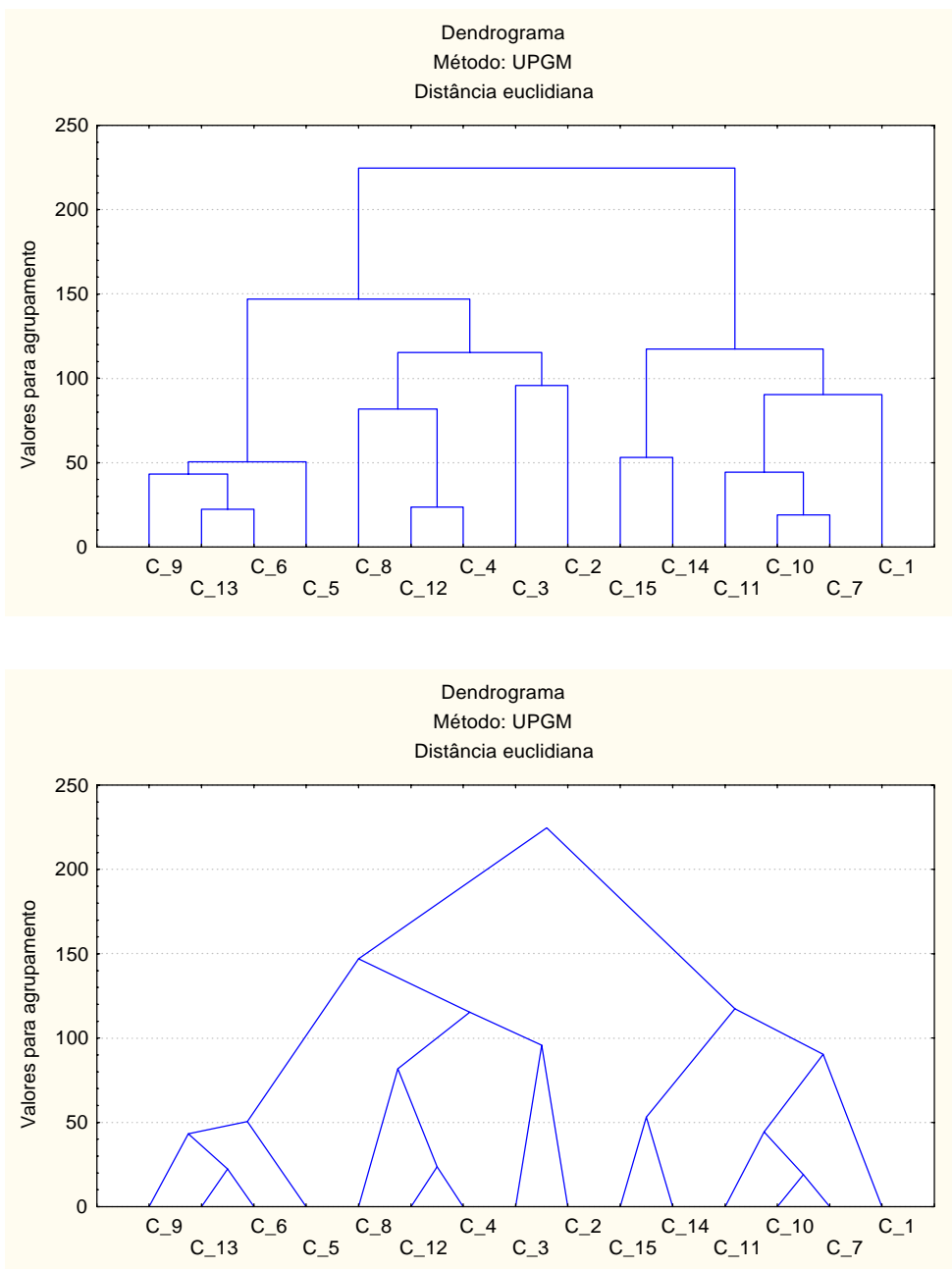


Figura 4 Formatos de dendrogramas

A construção de um dendrograma pode ser esquematizada, de acordo com o exposto na Figura 5. Nessa Figura, inicialmente, os mais altos índices de correlação ocorrem entre as amostras D e E (0,66) e entre as amostras A e B (0,57) que irão constituir novos casos na matriz de correlações já pareadas. Nessa matriz os mais altos coeficientes de correlação ocorrem entre DE e F

(0,41) e AB e C(0,29). Finalmente a correlação final ocorre ao nível de $-0,59$ entre ABC e DEF.

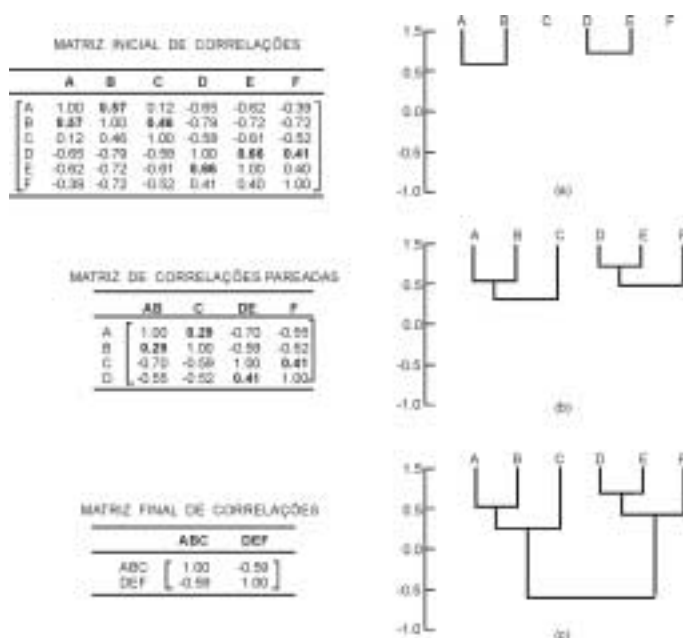


Figura 5 Esquema de construção de um dendrograma pelo método de agrupamentos pareados igualmente ponderados

(adaptado de Davis, 1986)

6.1.3.4 Coeficientes de Similaridade

Os coeficientes de similaridade mais usuais, obtidos num espaço multidimensional, podem ser subdivididos em três categorias:

- os que medem a distância, ou a separação angular, entre pares de pontos;
- os que medem a correlação entre pares de valores;
- os que medem a associação entre pares de caracteres qualitativos.

Existem diversas publicações que discutem esses diversos tipos de medidas como, por exemplo, EVERITT, (1980; GORDON, (1981); PIELOU, (1984).

6.1.3.4.1 Coeficientes de distância

Expressam o grau de similaridade como distância em um espaço multi-dimensional. Quanto maior a distância, maior o grau de similaridade e vice-versa. A distância D entre dois pontos, cuja localização é especificada num sistema de coordenadas cartesianas, é fornecida, segundo o teorema de Pitágoras, por

$$D_{1,2} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}$$

onde x_1, x_2, y_1 e y_2 são valores das coordenadas dos dois pontos.

Para a distância entre k pontos, num espaço n-dimensional, a fórmula generalizada é:

$$D_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2 / n}$$

Tendo todas as variáveis o mesmo peso, conseqüentemente a função distância será limitada a valores entre 0 (maior similaridade) e 1.0 (menor similaridade).

Pode, também, ser utilizado o coeficiente cosseno-teta, que é uma medida de proporcionalidade expressando o grau de similaridade em termos de separação angular:

$$\cos \theta_{pq} = \frac{\sum x_{ip} x_{iq}}{(\sum x_{ip}^2 \sum x_{iq}^2)^{1/2}}, \quad p \text{ e } q = \text{valores comparados}$$

Quando a similaridade é completa, a separação angular é 0° e $\cos \theta = 1.0$; quando não ocorre similaridade nenhuma, a separação angular é 90° e o $\cos \theta = 0.0$

6.1.3.4.2 Coeficientes de Correlação

Medem o grau de associação entre valores pela representação de pontos num sistema de coordenadas e suas respectivas posições em relação a uma linha reta. Podem tanto ser considerado o coeficiente de correlação paramétrico (*Pearson*) como o não paramétrico (*Spearman*).

- coeficiente de correlação paramétrico (*Pearson*)

O coeficiente de correlação da amostra r (ou ρ^*) o qual é uma estimativa do coeficiente de correlação populacional ρ , é dado por:

$$r = \frac{\text{cov}(x,y)}{[\text{var}(x) \text{ var}(y)]^{1/2}} = \frac{\frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1}}{\left[\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \cdot \frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n-1}\right]^{1/2}}$$

Onde n é o número de pares de valores para x_i e y_i , variáveis com distribuição normal, e \bar{x} e \bar{y} são os valores médios para x_i e y_i .

Utilizando o método dos mínimos quadrados para o cálculo do coeficiente de correlação, a seguinte fórmula simplificada é usada:

$$r = \frac{SPXY}{\sqrt{SQX \cdot SQY}}$$

$$SPXY = \sum xy - (\sum x \sum y) / n$$

$$SQX = \sum x^2 - (\sum x)^2 / n$$

$$SQY = \sum y^2 - (\sum y)^2 / n$$

Valores de r , os quais são medidas adimensionais, podem variar entre -1 à $+1$, expressando desde comportamento totalmente inverso até comportamento totalmente direto entre as duas variáveis. Quando $r=0$ significa que não há relação linear entre x e y .

- Coeficiente de correlação não-paramétrico de Spearman

É um coeficiente de correlação não paramétrico entre duas variáveis, x_i e y_i , em que para o seu cálculo inicialmente x_i e y_i são ordenados segundo os seus valores de posto (x'_i e y'_i) e em seguida encontrados os valores $d_i = x'_i - y'_i$.

Para que os valores negativos de d_i não cancelem os valores positivos de d_i é determinado para cada caso d_i^2 . Finalmente encontra-se a somatória dos d_i^2 .

O coeficiente de correlação será fornecido pela fórmula:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n^3 - n} \quad n = \text{número de pares de valores } x'_i, y'_i$$

Caso ocorram muitos casos com valores de posto empatados usa-se a fórmula:

$$r_s = \frac{\sum x'_e + \sum y'_e - \sum d_i^2}{2 \sqrt{\sum x'_e \sum y'_e}}$$

onde

$$\sum x'_e = \frac{n^3 - n}{12} - \sum T_x; \quad \sum y'_e = \frac{n^3 - n}{12} - \sum T_y$$

$$T = \frac{t^3 - t}{12}; \quad T = \text{número de observações repetidas em um determinado posto.}$$

6.1.3.5 Interpretação de dendrogramas

Para interpretar um dendrograma é preciso usar preconceitos, e nem sempre é óbvio o que o dendrograma está indicando (ROCK, 1988).

As técnicas de A.A. exigem de seus usuários a tomada de uma série de decisões interdependentes, que requerem o conhecimento das propriedades dos diversos algoritmos a disposição. Algumas dessas decisões envolvem conteúdos mais metodológicos, enquanto que outras mais o caráter técnico. Deve-se iniciar explicando claramente o objeto e o objetivo desejados com a aplicação da A.A. também devem ser explicitados os critérios que irão definir as semelhanças entre os objetos. Muitas vezes essas variáveis necessitam de transformações para tornarem-se mais adequadas aos objetivos. Obtida a matriz de dados transformados o próximo passo é a escolha de um coeficiente de semelhança entre os objetos. Em seguida escolher o método para obter os grupos homogêneos e a apresentação dos resultados. Finalmente, avaliar e interpretar, à luz dos objetivos, os resultados produzidos (BUSSAB, *et al.*, 1990).

Após a escolha das variáveis que serão usadas como critérios de semelhança, uma das questões vitais das técnicas de A.A. é a definição do coeficiente de similaridade. Ele deve ser escolhido com muito cuidado, pois deve ressaltar quantidades específicas explícitas nos objetivos. Daí a grande variedade de tais medidas.

O dendrograma pode ser considerado a representação simplificada da matriz de similaridade, e portanto se coloca a pergunta: é uma boa simplificação? Uma das maneiras de responder é verificar a capacidade do dendrograma em reproduzir a matriz de similaridade. O primeiro passo para isso é construir a matriz cofenética, que é a matriz de distâncias entre os objetos obtidos a partir do dendrograma. Deve-se agora verificar a proximidade das duas matrizes, e esta é fornecida pelo coeficiente de correlação entre os valores da matriz de similaridade e os correspondentes da matriz cofenética. Este índice é chamado coeficiente de correlação cofenética. Quanto mais próximo da unidade melhor será a representação (BUSSAB, *et al.*, 1990).

Deve-se examinar o dendrograma, a princípio, do ponto de vista mais geral. Começando a observar o dendrograma da sua parte superior,

examina-se os maiores coeficiente de distância. Apartir desta observação pode-se separar grupos e até mesmo evento mais diferentes ou semelhantes dependendo do coeficiente utilizado. Cortando-se o dendrograma com uma linha horizontal, próximo ao seu máximo, separa-se dois grupos. Este procedimento pode ser repetido até que se chegue ao grau de especificidade necessário. Quando uma amostra somente ou um pequeno grupo é separado do restante das amostras, essas amostras devem ser analisadas separadamente do grupo maior, pois podem ser *outliers*.

7 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A base de dados foi compartimentada em:

- Deposição atmosférica úmida, coletor localizado no Planalto do PNI, IPDU (Itatiaia – Planalto – Deposição – Úmida);
- Deposição atmosférica seca, coletor localizado no Planalto do PNI, IPDS (Itatiaia – Planalto – Deposição – Seca);
- Deposição atmosférica úmida, coletor localizado na Sede do PNI, ISDU (Itatiaia – Sede – Deposição – Úmida);
- Deposição atmosférica seca, coletor localizado na Sede do PNI, ISDS (Itatiaia – Sede – Deposição – Seca).

As amostras foram nomeadas de forma a identificar o local (IP ou IS), o dia de coleta (ano mês dia) e o tipo de coleta (DU e DS)

Por exemplo:

- IP990624DS → (Itatiaia – Planalto – ano – mês – dia – Deposição – Seca)

A Figura 6 apresenta um fluxograma dos passos realizados no tratamento da base de dados.

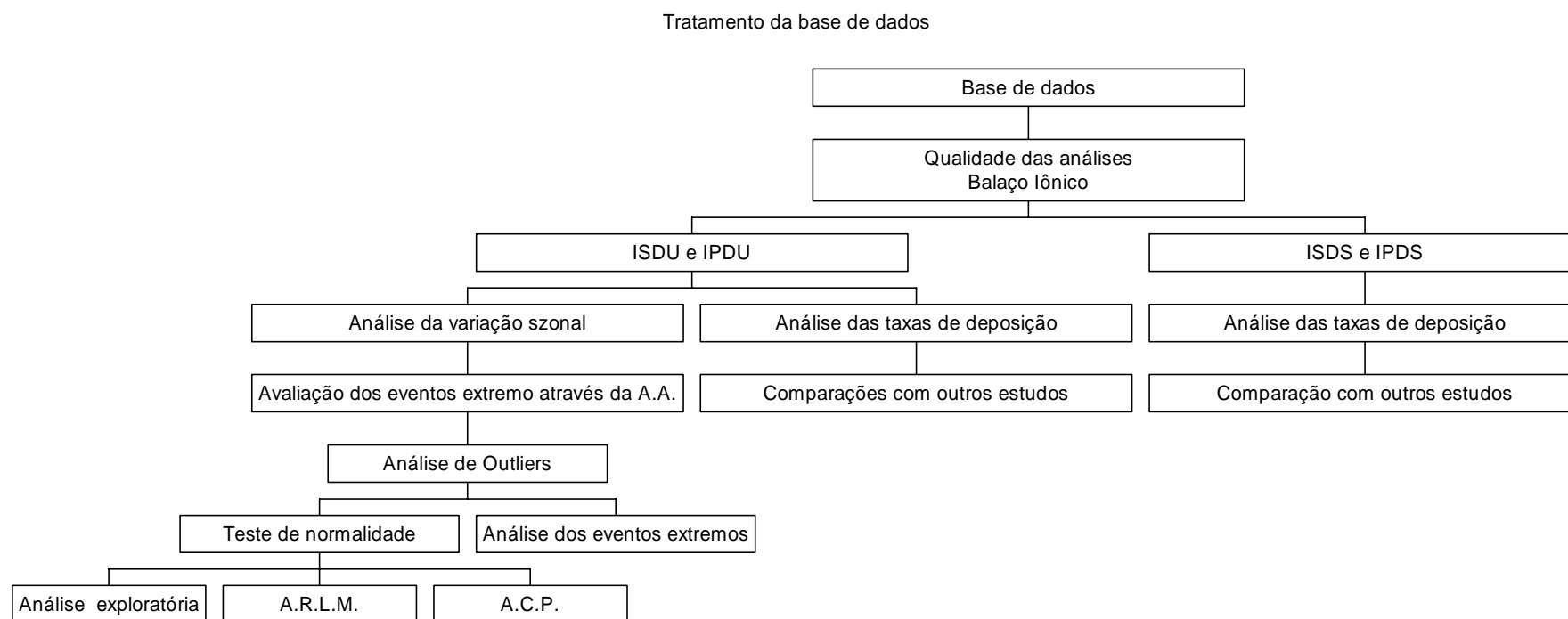


Figura 6 Fluxograma dos passos realizados no tratamento da base de dados.

Foram coletadas ao todo 176 amostras (Apêndice 1), considerando-se as duas altitudes e as duas formas de deposição. A amostra IP990624DS foi excluída devido à contaminação por fezes de cavalo, jogadas ao coletor por visitantes vândalos. As amostras IP000127DU, IP991223DS e IS990401DU, foram rejeitadas no teste de qualidade da análise, pois apresentaram o índice DIP maior que 60%. Um panorama geral dos índices de qualidade utilizados pode ser visto nas Figuras 7 e 8.

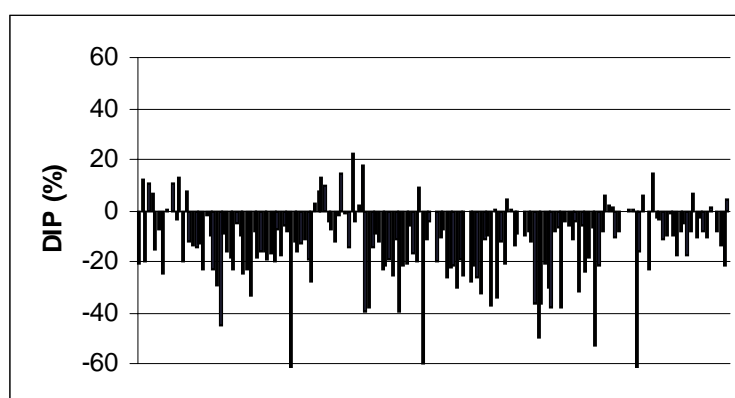


Figura 7 Diferença iônica percentual (DIP), todas as amostras, n=176

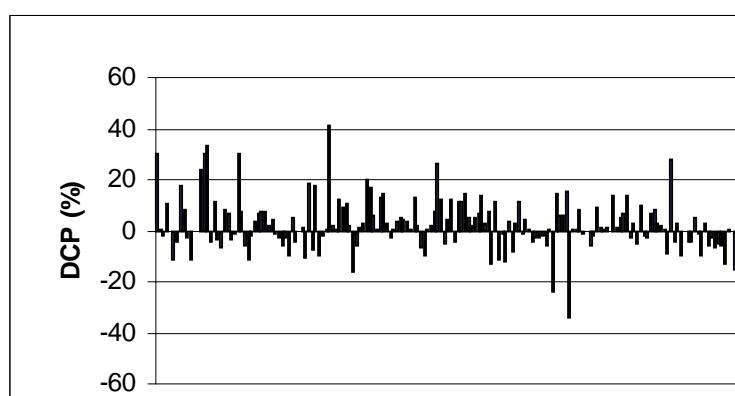


Figura 8 Diferença da condutividade percentual (DCP), todas as amostras, n=176

O método de avaliação da qualidade das análises (DIP e DCP), é calcado sobre o balanço iônico. Estes procedimentos são mais apropriados para amostras coletadas em locais próximo ao litoral, devido à maior força iônica das amostras em decorrência de maior influência do sal marinho. Sendo assim, um desequilíbrio iônico fornece, com segurança, a necessidade de rejeição da análise

(GALLOWAY, *et al.*, 1996). Contudo, em regiões remotas não imediatamente adjacentes ao oceano, como Itatiaia, a composição iônica das amostras de deposição atmosférica é significativamente baixa e controlada, principalmente, por espécies de origem não marinhas. Assim, a não mensuração de algumas espécies tais como ânions orgânicos, pode causar desequilíbrio (GALLOWAY, *et al.*, 1996). Como pode ser visto na Figura 7, a maior parte das amostras apresentou o DIP negativo, o que sugere *défice* de ânions. Como candidatos a esses ânions não medidos estão incluídos ânions orgânicos, como fórmio, acetato, propionato, oxalato e piruvato, e ânions inorgânicos, como bicarbonato e bissulfato, entre outros. Esta hipótese ainda é corroborada pelo resultado exibido na Figura 8, que mostra na maior parte das análises, o DCP positivo, significando que a condutividade medida foi maior que a calculada, reforçando assim, a idéia da existência de íons não mensurados.

Este capítulo está dividido em quatro partes principais. A primeira parte, trata basicamente da distribuição dos parâmetros medidos ao longo do período de coleta. Na segunda parte, intitulada “Deposição Atmosférica Úmida”, trata-se das concentrações dos íons na deposição úmida. Nesta parte foram aplicadas estatísticas paramétricas univariada e multivariada, que pressupõem normalidade dos dados, assim tornou-se necessário a exclusão dos outliers. Na terceira parte o tratamento foi puramente quantitativo, com o objetivo de calcular as taxas de deposição dos principais íons presentes, então se utilizou a base de dados completa. E ainda, na quarta parte deste capítulo, dedica-se exclusivamente ao tratamento dos eventos extremos.

7.1 VARIAÇÃO SAZONAL DAS CONCENTRAÇÕES NA DEPOSIÇÃO ÚMIDA

Nas Figuras que se seguem (Figura 9 a 16) são apresentadas os parâmetros físico – químicos medidos, amostra por amostra. Na ordenada y foram indicados as unidade (mm, $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH e μM), e na abcissa x foram indicados os dias em que as amostras foram coletadas. Os dias que não apresentaram valor foram ocasionados pela ausência de chuva.

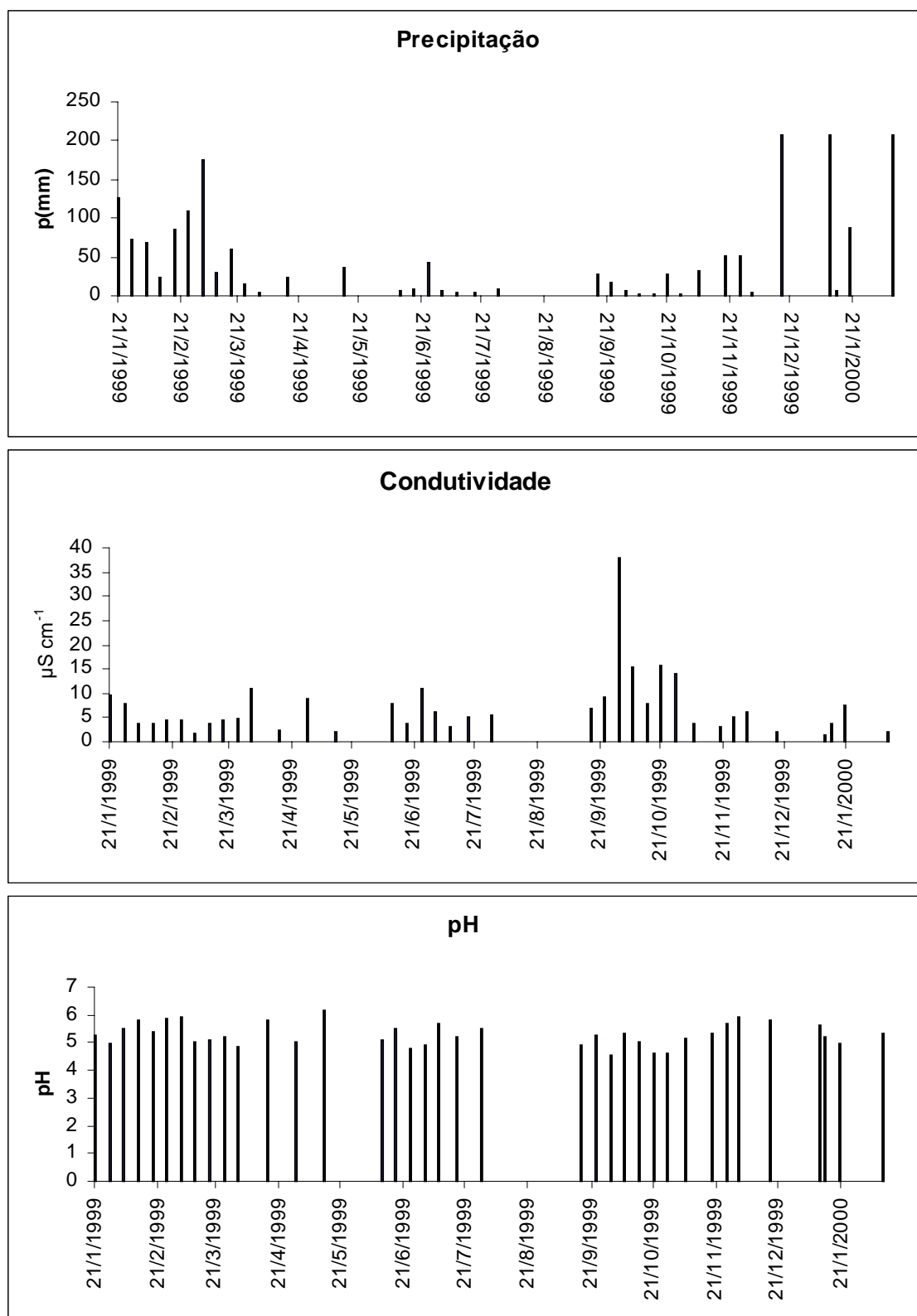


Figura 9 Precipitação, condutividade e pH nas amostras de deposição úmida do Planalto do PNI.

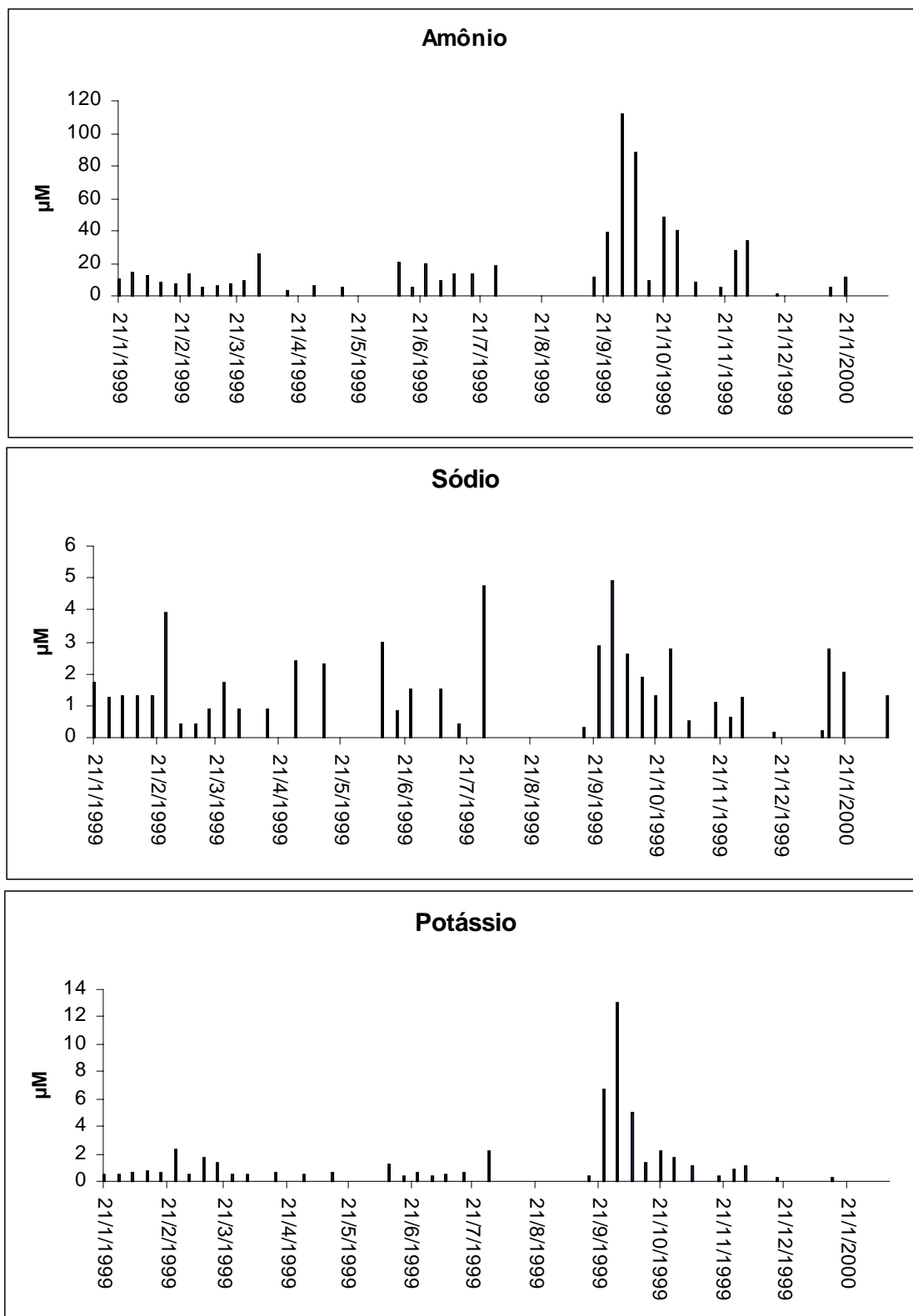


Figura 10 Concentrações em μM de NH_4^+ , Na^+ e K^+ nas amostras de deposição úmida do Planalto de PNI.

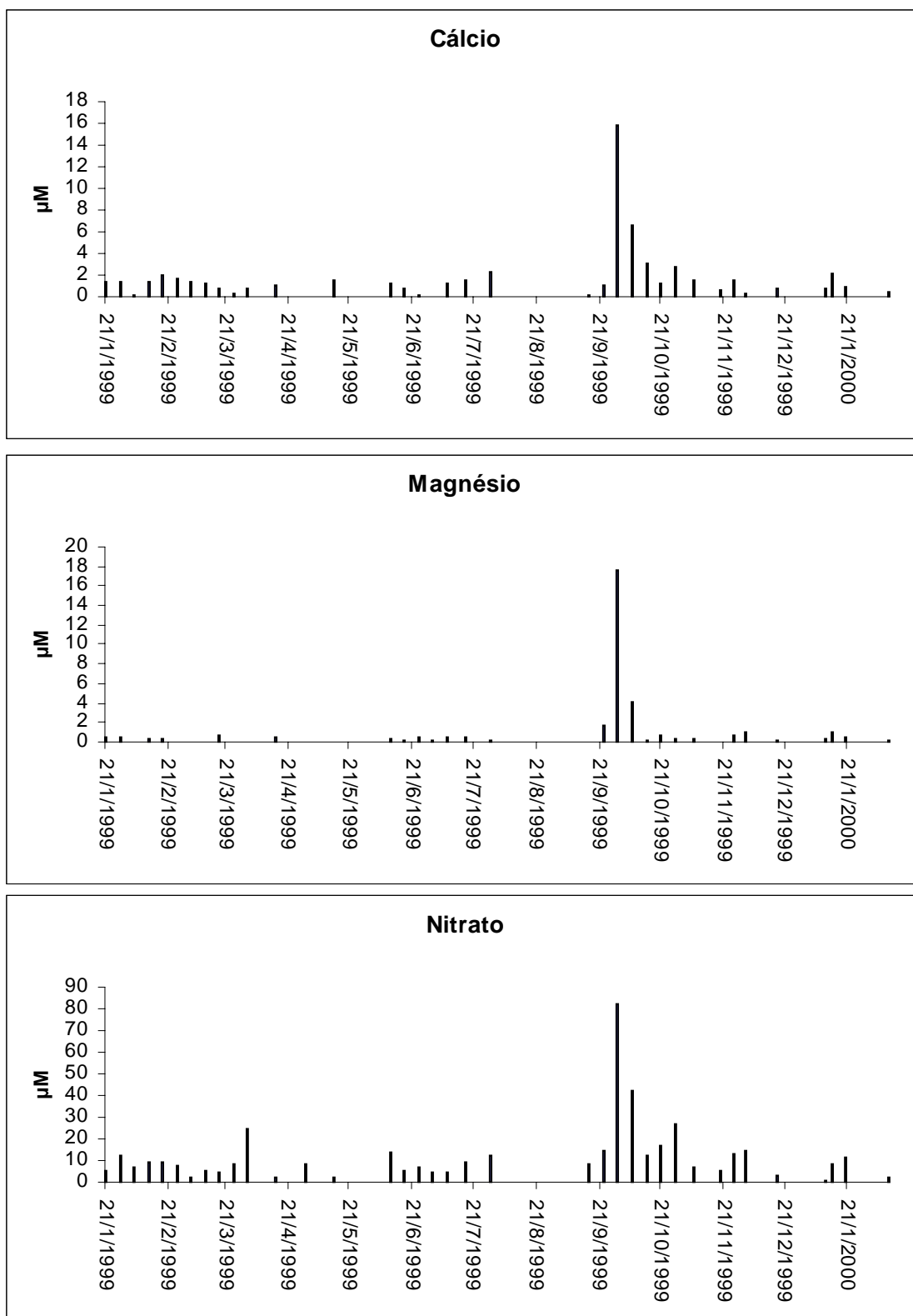


Figura 11 Concentrações em μM de Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- nas amostras de deposição úmida do Planalto do PNI.

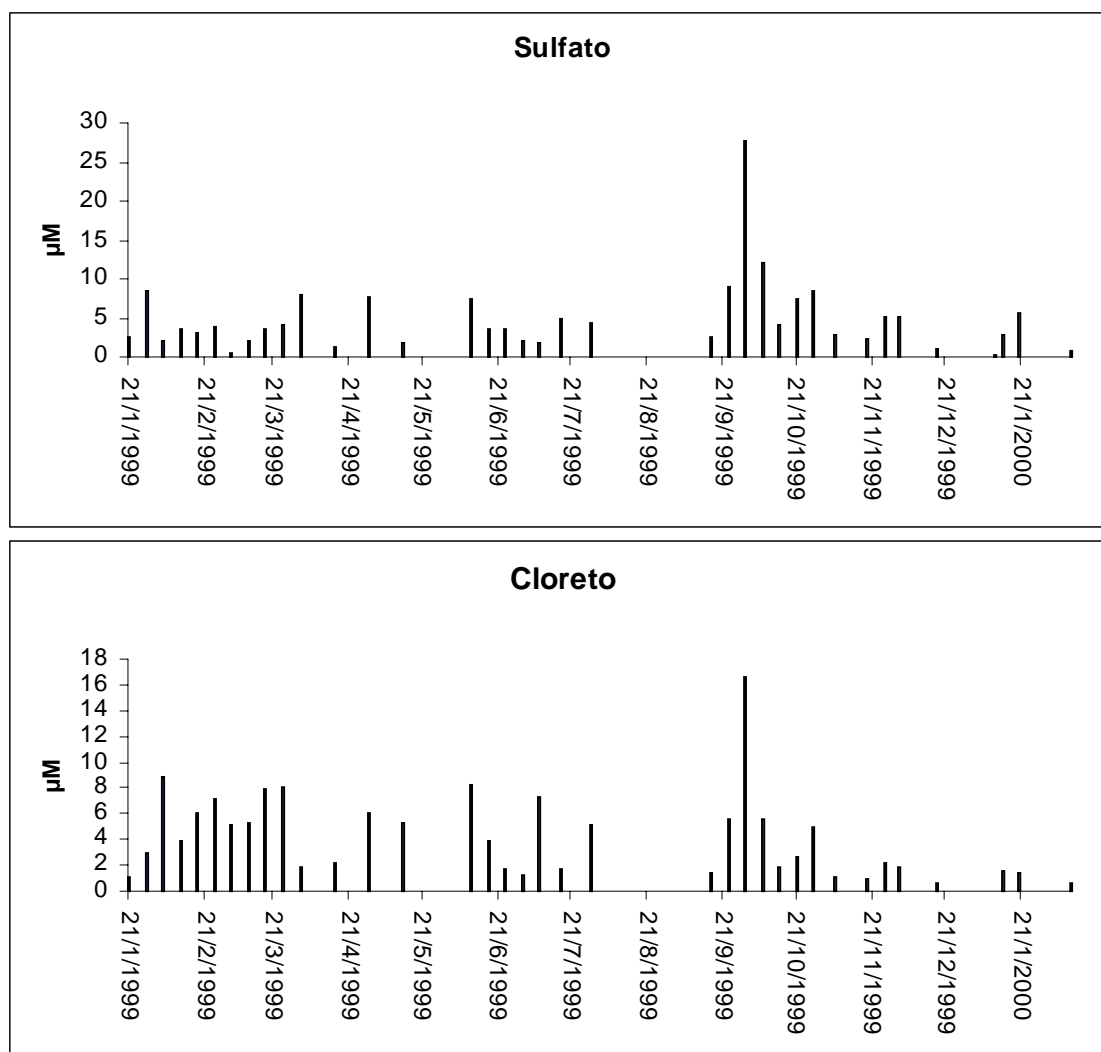


Figura 12 Concentrações em μM de SO_4^{-2} e Cl^- na deposição úmida do Planalto do PNI.

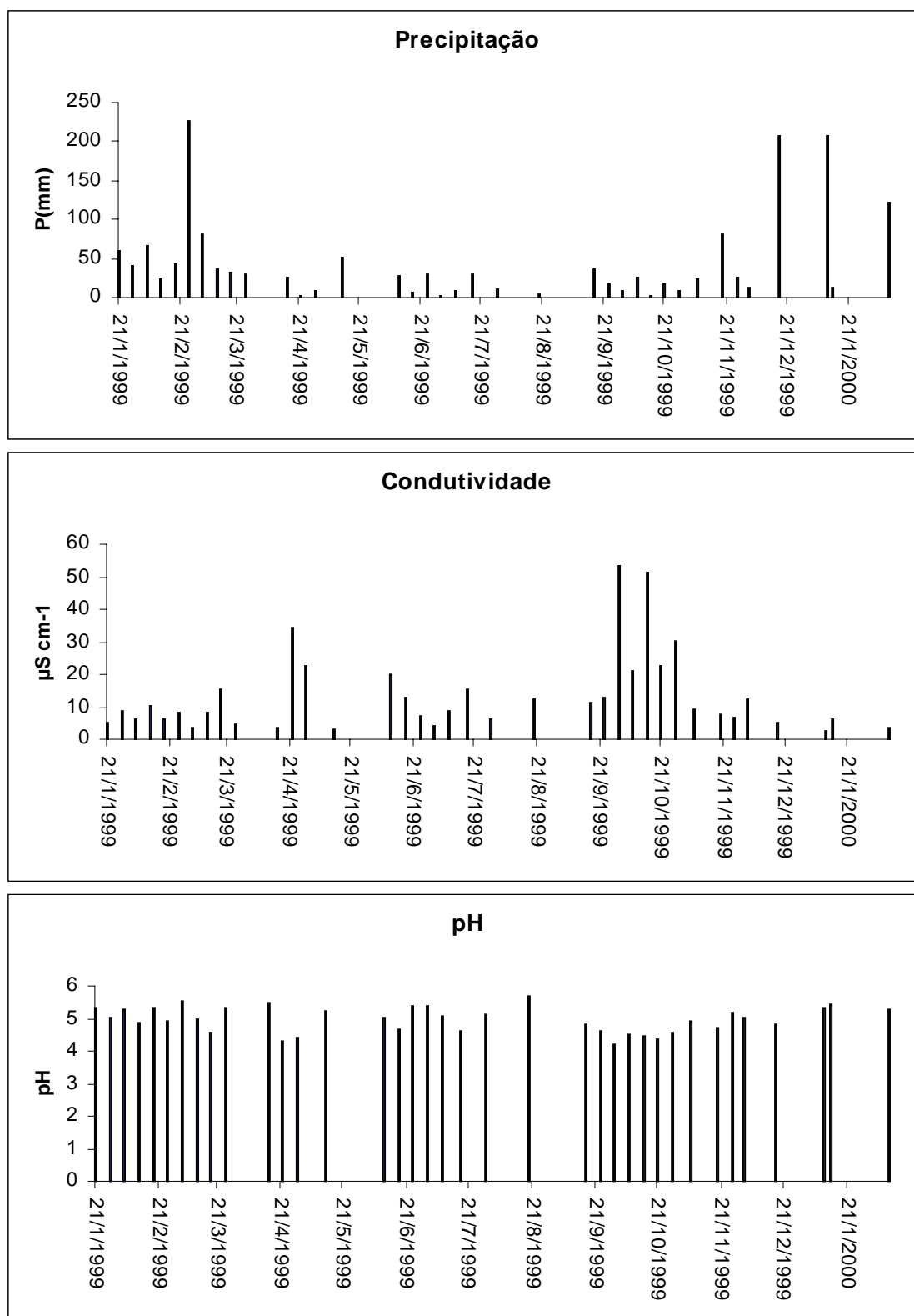


Figura 13 Precipitação, condutividade e pH nas amostras de deposição úmida da Sede do PNI.

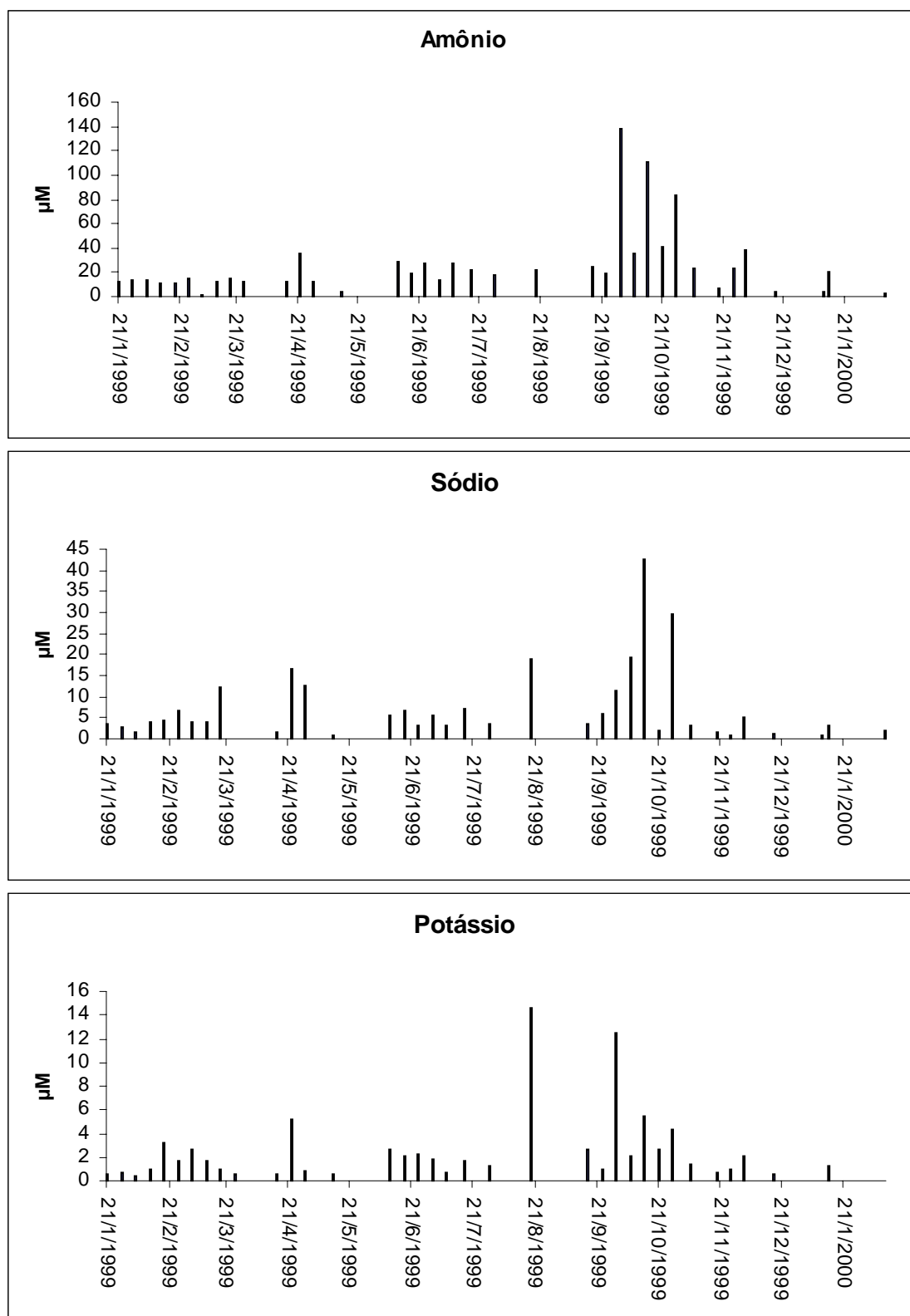


Figura 14 Concentrações em μM de NH_4^+ , Na^+ e K^+ nas amostras de deposição úmida da Sede do PNI.

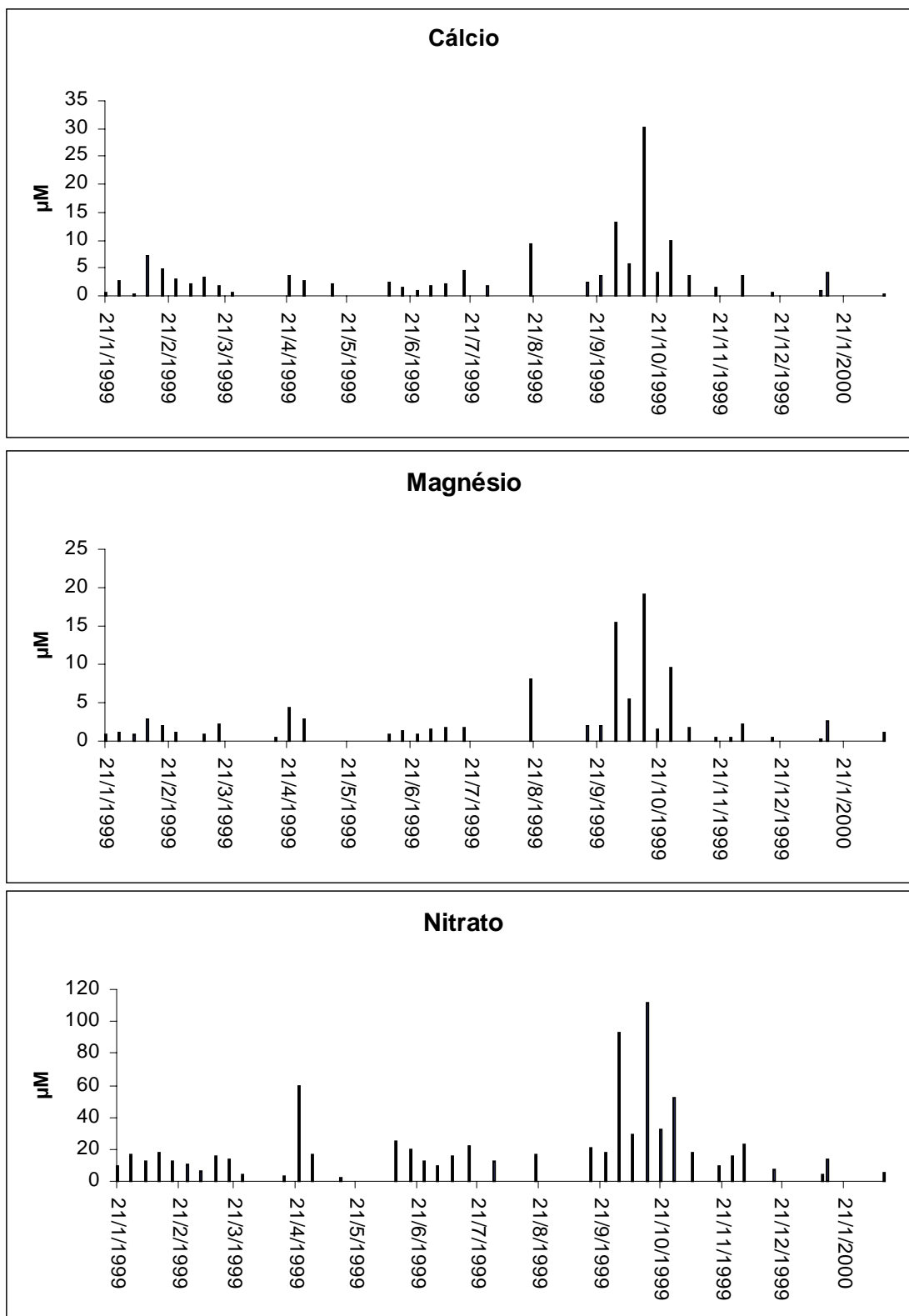


Figura 15 Concentrações em μM de Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- nas amostras de deposição úmida da Sede do PNI.

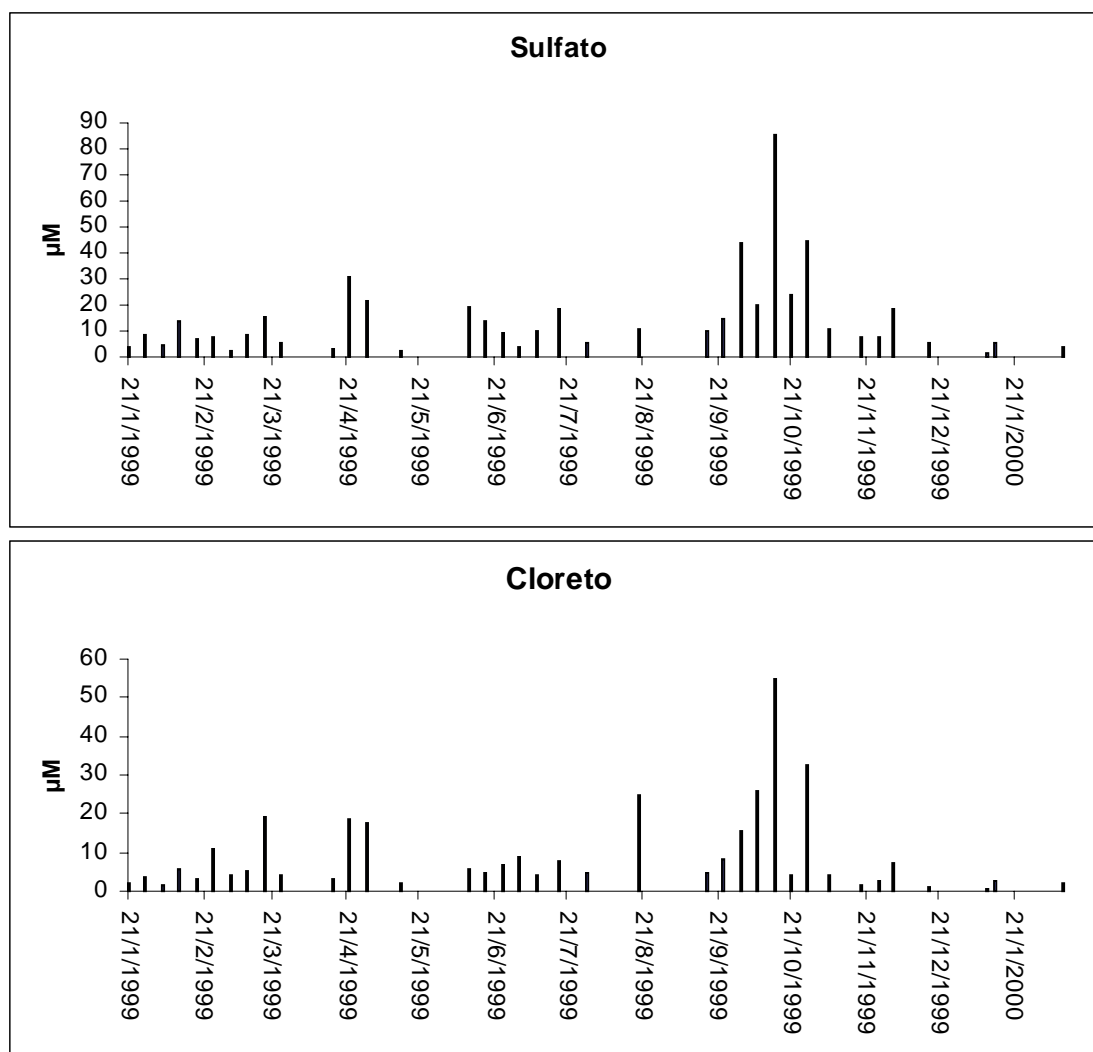


Figura 16 Concentrações em μM de SO_4^{-2} e Cl^- na deposição úmida da Sede do PNI.

A distribuição da precipitação ocorreu de forma semelhante para os dois pontos de coleta. Normalmente, a média das precipitações anuais varia em torno de 2400 no Planalto e 1700 mm na Sede, havendo chuvas intensas, com regime nitidamente tropical, de outubro a abril (DRUMMOND, 1997). Porém, no ano de 1999 verificou-se através do coletor, apenas 1851 e 1653 mm de precipitação para o Planalto e a Sede, respectivamente. A baixa quantidade de precipitação pode ter sido causada por transbordamentos do coletor em períodos de muita chuva, contudo, o período úmido possivelmente foi mais curto neste ano, tendo início no mês de novembro e terminando em março.

A condutividade mostra de forma geral a variação de íons dissolvidos nas amostras. A condutividade, nas amostras do Planalto, não variou muito ao longo do ano, mantendo valor sempre igual ou inferior à $10 \mu\text{S cm}^{-1}$, com exceção dos meses de setembro e outubro, que apresentaram amostras com altos valores de condutividade, culminando com o valor de $37 \mu\text{S cm}^{-1}$ no dia 30/09/99. Nas amostras da Sede, os valores das condutividades foram um pouco superiores aos do Planalto, mas a variação ao longo do ano seguiu o mesmo padrão. O maior valor de condutividade para as amostras da Sede foi de $53 \mu\text{S cm}^{-1}$, ocorrido no dia 30/09/99.

O pH no Planalto variou entre 4,52 e 6,14. Os menores valores ocorreram no final do mês de setembro e no mês de outubro. Já na Sede, a variação foi entre 4,22 e 5,68, com os mínimos ocorrendo nos meses de abril, setembro e outubro.

Como indicado pela distribuição da condutividade, os íons de modo geral apresentaram maiores concentrações entre os meses de setembro e outubro, não havendo grandes diferenças entre os outros meses. Todavia, alguns íons como os cátions alcalino e alcalinos terrosos, mostram uma maior diferença entre as concentrações médias ao longo do ano e o período de setembro e outubro. O Mg^{2+} , no Planalto, teve sua concentração 40 vezes maior, neste período. Já os íons Cl^- e Na^+ foram os que apresentaram menores diferenças entre a média anual e as concentrações do período de setembro e outubro. Uma possível explicação para essa menor diferença é a maior dependência dos íons Cl^- e Na^+ da fonte oceânica. Assim suas concentrações seriam controladas pela entrada de frentes frias.

7.2 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA ÚMIDA

As aplicações dos testes estatísticos previstos supõem distribuição normal dos dados. Assim tornou-se necessária a exclusão de *outliers*. Para tal, utilizou-se, primeiramente, a Análise de Agrupamentos (A.A.) para identificar eventos extremos, e a seguir uma análise exploratória dos dados com o objetivo de localizar *outliers* em cada distribuição. Os valores inferiores ao limite de detecção (LD) foram estimados através de regressão múltipla. Este procedimento encontra-se em detalhes em HEIDAM, (1982).

7.2.1 AVALIAÇÃO DE EVENTOS EXTREMOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS

Eventos extremos ocorridos durante o período de amostragem, foram selecionados utilizando a Análise de Agrupamentos

A Análise de Agrupamentos foi executada do ponto de vista de casos (modo Q), utilizando a medida de distância Euclidiana Quadrática e o método de Amalgamação de Ward. Os dendrogramas referentes às bases de dados do Planalto e da Sede, encontram-se nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

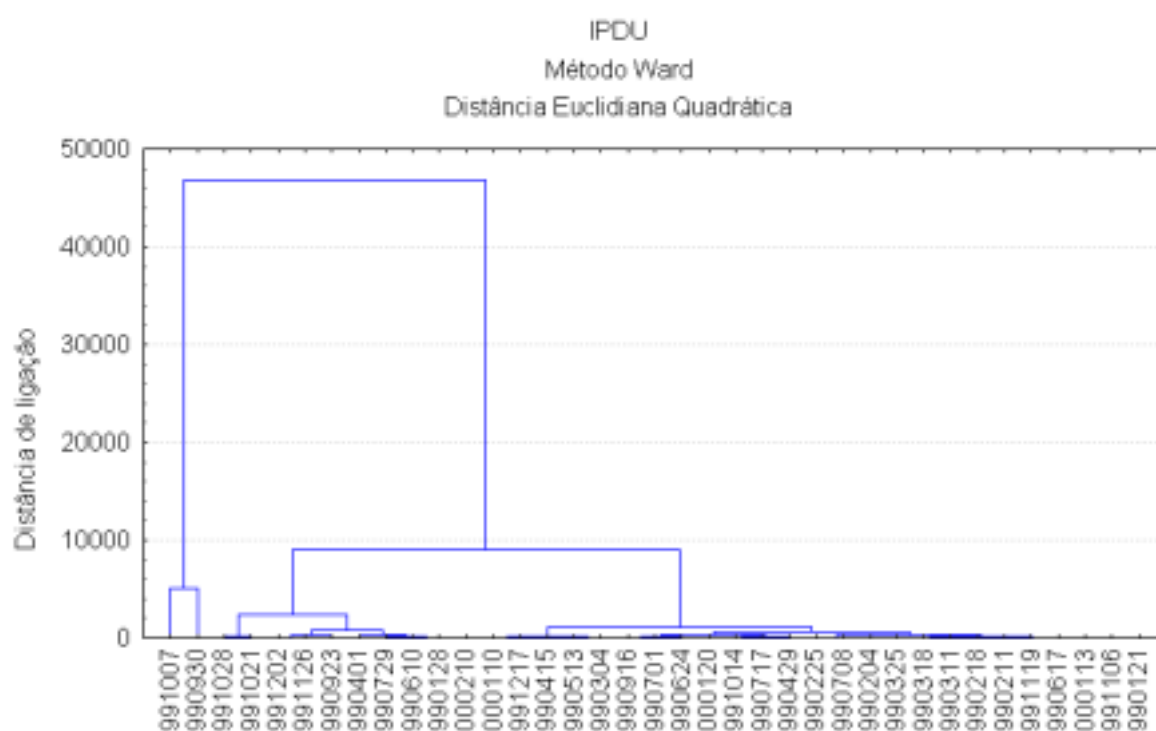


Figura 17 Dendrograma das amostras de deposição úmida do Planalto para identificação de valores extremos

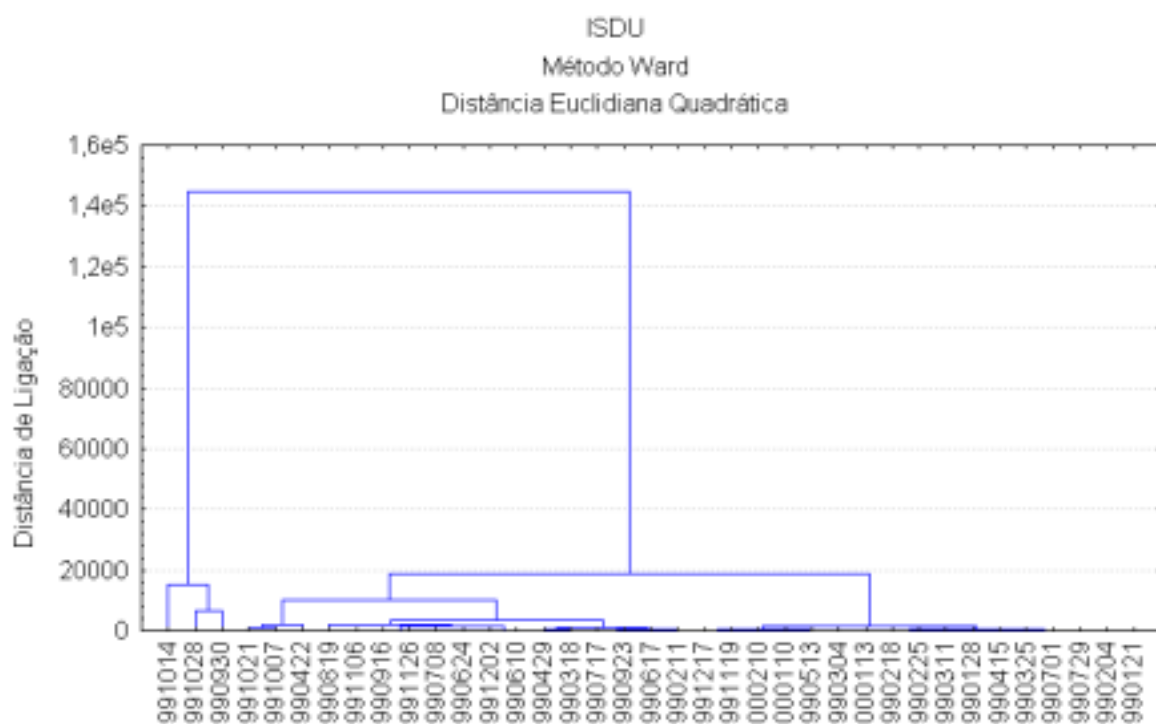


Figura 18 Dendrograma das amostras de deposição úmida da Sede para identificação de valores extremos

O dendrograma da Figura 17 relativo ao Planalto, separou os eventos IP991007DU e IP990930DU, como extremos. Na Figura 18, a análise apontou para os eventos IS990930DU, IS991014DU e IS991028DU, como extremos da base de dados da Sede. Estas amostras apresentaram elevadas concentrações em todas as variáveis, e a presença de HCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ que não foram registradas em outros eventos. As concentrações de HCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ não foram incluídas nas análises, pois não estiveram presentes em outras amostras. No capítulo 6.4. discutir-se-á a causa desses eventos. Mas, ao nível de discussão geral, estas amostras foram afastadas.

7.2.2 ANÁLISE DE *OUTLIERS* NAS CONCENTRAÇÕES DA DEPOSIÇÃO ÚMIDA

No subitem anterior, as amostras afastadas representavam eventos extremos, ou seja, todas as variáveis da amostra eram *outliers*. Neste trabalho também foram consideradas eventos extremos as amostras que apresentaram 4 ou mais *outliers* de variáveis. *Outliers* de variáveis são valores superiores ou inferiores a $\pm 1,5$ dos quartis centrais (SPSS, 1999). A Figura 19 representa graficamente este critério.

Desta forma, além das amostras afastadas no subitem anterior, foram afastadas também a IS990422DU e IS990819DU. Valores abaixo do limite de detecção ou dados ausentes, freqüentemente constituem sérios problemas, e uma porção considerável da base de dados pode ser perdida. As amostras que apresentaram menos de 4 *outliers* não foram afastadas dos testes estatísticos, porém os valores perdidos foram estimados por regressão múltipla (HEIDAM, 1982).

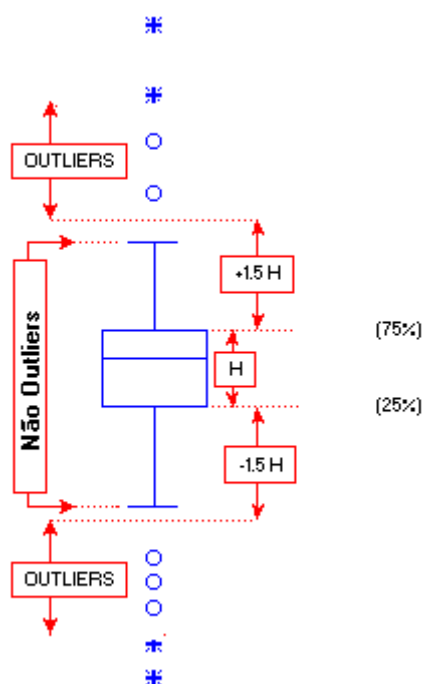


Figura 19 Representação gráfica da definição operacional de *Outlier*
Adaptado de (SPSS, 1999)

7.2.3 TESTE DE NORMALIDADE DA DEPOSIÇÃO ÚMIDA

Após a retirada dos valores extremos e substituição dos valores ausentes, testou-se a normalidade das distribuições de deposição úmida. Os testes de normalidade Kolmogorov – Smirnov e Shapiro – Wilk encontram-se nas Tabelas 5 e 6. O resultado do teste Shapiro – Wilk indicou normalidade para todas as variáveis ($p > 0,01$), com exceção de Cl^- no Planalto e H^+ na Sede, que mostraram distribuições levemente afastadas da normalidade. Shapiro – Wilk foi o teste de normalidade mais adequado devido ao número de amostras n , ser menor que 50 (ROCK, 1988; SPSS, 1999).

Após o tratamento dos valores ausentes as bases de dados mostraram-se aptas aos testes estatísticos.

Tabela 5 Resultados dos Teste Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk de normalidade para a distribuição de deposição úmida no Planalto do PNI.

	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	Estatística	gl	p.	Estatística	gl	p.
H ⁺	0,118	35	0,200*	0,928	35	0,036
Na ⁺	0,092	35	0,200*	0,974	35	0,626
K ⁺	0,117	35	0,200*	0,942	35	0,089
Ca ²⁺	0,170	35	0,011	0,935	35	0,053
Mg ²⁺	0,116	35	0,200*	0,961	35	0,376
NH ₄ ⁺	0,070	35	0,200*	0,973	35	0,607
NO ₃ ⁻	0,111	35	0,200*	0,956	35	0,293
SO ₄ ²⁻	0,136	35	0,099	0,922	35	0,024
Cl ⁻	0,208	35	0,001	0,889	35	0,010**

* menor valor significativo

** maior valor significativo

gl = grau de liberdade

p = nível de significância

Tabela 6 Resultados dos Teste Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk de normalidade para a distribuição de deposição úmida na Sede do PNI.

	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	estatística	gl	p	estatística	gl	p
H ⁺	0,184	34	0,005	0,844	34	0,010**
Na ⁺	0,119	33	0,200*	0,959	33	0,359
K ⁺	0,103	29	0,200*	0,950	29	0,279
Ca ²⁺	0,148	33	0,065	0,931	33	0,050
Mg ²⁺	0,091	33	0,200*	0,953	33	0,276
NH ₄ ⁺	0,117	31	0,200*	0,956	31	0,332
NO ₃ ⁻	0,075	32	0,200*	0,975	32	0,698
SO ₄ ²⁻	0,145	33	0,077	0,913	33	0,016
Cl ⁻	0,086	28	0,200*	0,963	28	0,465

* menor valor significativo

** maior valor significativo

gl = grau de liberdade

p = nível de significância

7.2.4 ANÁLISE EXPLORATÓRIA DAS CONCENTRAÇÕES DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA

As médias das concentrações, desvio padrão e média ponderada pelo volume (MPV), dos principais constituintes encontram-se indicados na Tabela 7.

Tabela 7 Sumário estatístico das variáveis analisadas, concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$

	Planalto			Sede		
	Média	Desvio Padrão	MPV	Média	Desvio Padrão	MPV
pH	5,24		5,35	4,95		5,00
H ⁺	5,7	4,2	4,5	11,3	8,0	10,1
Na ⁺	1,3	0,8	1,0	3,6	2,1	3,1
K ⁺	0,7	0,4	0,6	1,4	0,9	1,1
Ca ²⁺	2,2	1,1	2,0	4,8	3,4	3,6
Mg ²⁺	0,8	0,4	0,7	2,7	1,6	1,9
NH ₄ ⁺	9,7	4,8	7,1	16,7	9,4	11,3
NO ₃ ⁻	8,2	4,4	5,5	12,1	14,0	10,3
SO ₄ ²⁻	7,9	5,0	5,0	19,5	12,5	13,9
Cl ⁻	3,7	2,6	2,9	3,8	2,5	3,4
n		35*			32**	

MPV – média ponderada pelo volume

* exclusão de 2 *outliers*

** exclusão de 5 *outliers*

A MPV foi calculada multiplicando as concentrações das amostras pelos seus respectivos volumes, e em seguida, dividindo pelo somatório dos volumes das amostras individualmente. Em geral, as médias aritméticas apresentaram maiores valores que as MPV, isso indica que as altas concentrações estão associadas a pequenos volumes (CARVALHO & LEPRUN, 1991). A Figura 20 apresenta a variação da condutividade com precipitação coletada em milímetros (mm).

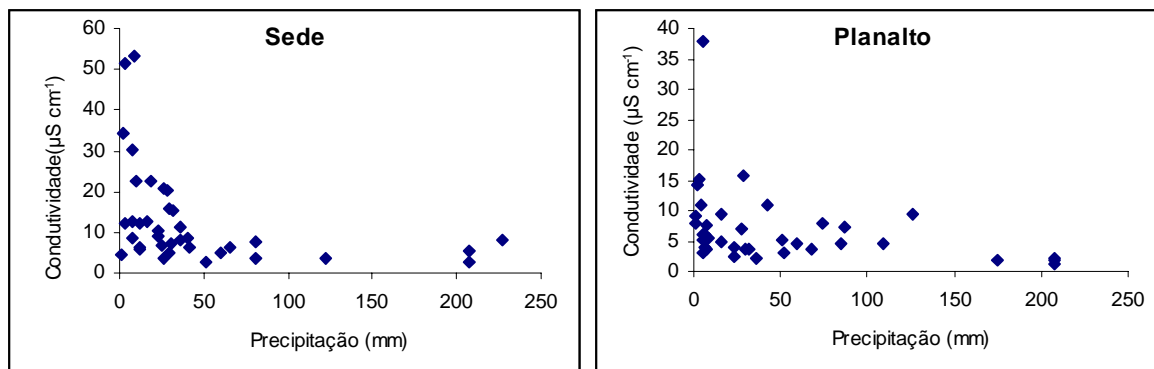


Figura 20 Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) versus precipitação (mm) nas amostra de chuva das estações Sede e Planalto

O efeito da diluição mostra-se bastante pronunciado. A condutividade decresce acentuadamente com o aumento da precipitação, chegando a atingir valores de água deionizada ($\sim 1 \mu\text{S cm}^{-1}$). O mesmo padrão foi observado por (DE MELLO, 2001) na precipitação da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, porém, não atingindo a valores tão baixos de condutividade. Esta diferença pode ser explicada, pela baixa quantidade de material em suspensão, presente no Planalto do PNI, material esse que é arrastado e incorporado às gotas de chuva (*washout*). Uma outra explicação para tal acontecimento é a alta frequência, e quantidade de precipitação no PNI, que provoca uma grande diluição.

7.2.5 COMPARAÇÃO ENTRE A DEPOSIÇÃO ÚMIDA NOS DOIS LOCAIS.

Na Tabela 8, encontram-se compilados os resultados do teste – t, aplicado para comparar as médias das concentrações, entre Planalto e Sede. Para realização deste teste, foram considerados somente os casos emparelhados, reduzindo o número de eventos válidos para 31. Apenas a média da concentração de Cl^- , não foi estatisticamente diferente, com um nível de confiança de 95%. A precipitação média, também não foi estatisticamente diferente.

Tabela 8 Resultados do teste – t emparelhado entre as amostras de deposição úmida nos dois locais (Planalto e Sede) do PNI.

Variável	t	gl**	p*
H ⁺ _P x H ⁺ _S	-4,044	30	0,000
NH ₄ ⁺ _P x NH ₄ ⁺ _S	-5,529	30	0,000
Na ⁺ _P x Na ⁺ _S	-6,820	30	0,000
K ⁺ _P x K ⁺ _S	-4,061	30	0,000
Ca ²⁺ _P x Ca ²⁺ _S	-4,613	30	0,000
Mg ²⁺ _P x Mg ²⁺ _S	-6,865	30	0,000
NO ₃ ⁻ _P x NO ₃ ⁻ _S	-7,543	30	0,000
SO ₄ ²⁻ _P x SO ₄ ²⁻ _S	-6,982	30	0,000
Cl ⁻ _P x Cl ⁻ _S	-0,891	30	0,380
mm_P x mm_S	0,715	30	0,480

*p = probabilidade de errar ao rejeitar H₀: H₀: Média Planalto – Média Sede = 0

**gl = grau de liberdade

Com o intuito de investigar se houve dependência entre os eventos ocorridos nos dois pontos de coleta, efetuou-se um teste de correlação entre as concentrações nos dois pontos, segundo as variáveis, de forma emparelhada, Sede e Planalto (Tabela 9). O resultado do teste mostrou a existência de correlações estatisticamente diferentes de zero ($p < 0,01$), para NH₄⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ e precipitação (mm). Estes resultados sugerem que as concentrações de NH₄⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻, podem ser controladas por fontes distantes, que atuam em grande escala afetando os dois pontos. Porém, estas correlações podem ter sido motivadas pela correlação das precipitações.

Tabela 9 Teste de correlação entre as concentrações no Planalto e na Sede do PNI.

	n	Correlação	p*.
H ⁺ _P x H ⁺ _S	31	0,164	0,379
NH ₄ ⁺ _P x NH ₄ ⁺ _S	31	0,664	0,000
Na ⁺ _P x Na ⁺ _S	31	0,154	0,407
K ⁺ _P x K ⁺ _S	31	0,247	0,180
Ca ²⁺ _P x Ca ²⁺ _S	31	0,459	0,009
Mg ²⁺ _P x Mg ²⁺ _S	31	0,228	0,217
NO ₃ ⁻ _P x NO ₃ ⁻ _S	31	0,750	0,000
SO ₄ ²⁻ _P x SO ₄ ²⁻ _S	31	0,731	0,000
Cl ⁻ _P x Cl ⁻ _S	31	0,178	0,337
mm_P x mm_S	31	0,825	0,000

*p = probabilidade de errar ao rejeitar H₀: correlação = 0

De forma geral, a precipitação no PNI apresentou baixas concentrações, quando comparado com outras áreas remotas do mundo (Tabela 10). As concentrações na Sede foram superiores às do Planalto, todavia há de se destacar as concentrações de NO₃⁻, NH₄⁺ e SO₄²⁻, que se apresentaram entre as maiores concentrações de áreas remotas do mundo. Porém, foram menores que as registradas na cidade de Niterói – RJ (DE MELLO, 2001). O período que apresentou as maiores concentrações dos nitrogenados, assim como para todos os outros íons, foi o período de agosto a novembro, período onde ocorreu o máximo de queimadas no ano de 1999 (INPE/CPTEC, 1999).

Tabela 10 Concentrações médias ponderadas pelo volume (em $\mu\text{eq L}^{-1}$) de chuvas de áreas remotas do mundo, Niterói (RJ) e Itatiaia (concentração em $\mu\text{Eq L}^{-1}$)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L	M	N	NT	PL-PNI	SD-PNI
pH	5,25	4,45	4,81	4,96	5,67	4,42	4,96	4,78	4,92	4,79	5,9	5,6	6,2	4,77	5,35	5,00
H ⁺	5,6	35,5	15,5	10,9	2,1	38,0	11,0	16,6	12,0	16,2	1,3	2,5	0,6	17,0	4,5	10,1
Na ⁺	3,5	4,0	1,8	13,2	7,7	2,5	1,0	7,0	177	147	157	131	147	62,6	1,0	3,1
K ⁺	1,6	1,5	0,8	0,4	4,7	4,3	0,6	0,9	3,7	4,3	4,8	6,8	5,8	11,1	0,6	1,1
Mg ²⁺	1,4	nd	0,5	3,2	5,6	3,9	0,2	2,0	38,7	34,5	42	38	27	19,5	0,7	1,9
Ca ²⁺	2,4	nd	0,3	1,1	31,2	27,2	0,1	2,5	7,4	9,7	10	12	8,6	30,2	2,0	3,6
NH ₄ ⁺	1,9	11,6	2,3	0,6	12,9	12,6	1,1	2,0	2,1	3,8	2,8	4,7	5,6	18,8	7,1	11,3
Cl ⁻	3,9	6,2	2,5	17,0	7,4	30,5	2,6	11,8	208	175	154	137	129	66,6	2,9	3,4
NO ₃ ⁻	1,1	5,5	2,6	0,5	12,3	7,1	1,9	4,3	1,7	5,5	1,8	1,7	1,6	15,8	5,5	10,3
SO ₄ ²⁻	1,8	8,9	2,9	2,8	8,6	10,6	7,2	6,3	30,6	36,3	41	29	28	41,3	5,0	13,9
exSO ₄ ²⁻	1,4	8,4	2,7	1,2	7,7	10,3	7,1	5,5	8,8	18,3	22	13	10	35,1	4,8	13,5
n	39	15	14	198	29	67	16	40	26	67	8	6	7	46	35	32
P (mm)	2400	2400	3914	740	489	1860	285	916	1120	1525	nd	nd	nd	1110	1851	1653
	REGIÃO CONTINENTAL						REGIÃO MARINHA						ESTE ESTUDO			

A EMBRAPA (2°34'S, 60°01'W, 78m) e Rancho Caraparã (2°38'S, 59°39'W, 120m) – Amazônia, Brasil (ANDREAE *et al.*, 1990) – período: julho-agosto 1985.

B Reserva Ducke (2°56'S, 59°58'W) - Amazônia, Brasil (ANDREAE *et al.*, 1988) - período: abril-maio 1987.

C San Carlos de Rio Negro (1°54'N, 67°03'W, 100 m) - Venezuela (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: setembro 1980 - término não indicado.

D Torres del Paine National Park (51°10'S, 71°58'W) - Chile (GALLOWAY *et al.*, 1996) - período: março 1984 - dezembro 1993.

E Banizoumbou (13°3'N, 2°4'E) - savana semi-árida de Saheliano, Nigéria (GALY-LACAUX, 1998) - período: junho-setembro 1996.

F Enyéle (2°49'N, 18°06'E) - norte do Congo (Lefeuvre, 1993) - período: junho 1988 - junho 1989.

G Poker Flat (67°07'N, 147°29'W, 250 m) - Alaska (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: dezembro 1979 - término não indicado.

H Katherine Research Station (14°28'S, 132°18'E, 108 m) - Katherine, Austrália (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: novembro 1980 - término não indicado

I Amsterdam Island (37°47'S, 77°3'E, 180 m) - Oceano Índico (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: maio 1980 - término não indicado.

J Bermuda Biological Station (32°19'N, 64°45'W, 64 m) - Saint George, Bermuda, Oceano Atlântico (GALLOWAY *et al.*, 1982) - período: maio 1980

L Norte do Oceano Pacífico (10°-30°N, 140°-175°W) - (Nagamoto *et al.*, 1990) - período: fevereiro-junho 1984.

M Região equatorial do Oceano Pacífico (5°S-5°N, 140°-175°W) - (Nagamoto *et al.*, 1990) - período: fevereiro-junho 1984.

N Sul do Oceano Pacífico (5°-45°S, 150°-175°W) - (Nagamoto *et al.*, 1990) - período: fevereiro-junho 1984.

NT Niterói – RJ (DE MELLO, 2001) – período: Setembro 1988 – Agosto 1989.

PL-PNI – Planalto – Parque Nacional do Itatiaia

SD-PNI – Sede – Parque Nacional do Itatiaia

A precipitação mostrou uma leve acidez, com MPV do pH 5,35 no Planalto, que esta dentro dos limites propostos por (GALLOWAY *et al.*, 1982) para áreas remotas não impactadas. Porém, na Sede, o pH foi 5,00, que, embora, apresente uma grande diferença para o pH do Planalto, em termos de H^+ , também não é considerado impactado. Os principais contribuintes para a acidez foram HNO_3 e H_2SO_4 , e para a neutralização, NH_3 e compostos de Ca^{2+} . Este assunto será abordado com mais detalhes no subitem 6.2.6. Avaliação da acidez da chuva através da A.R.L.M. O período seco (agosto a novembro) apresentou a precipitação mais ácida, chegando a atingir o valor de pH 4,52 no Planalto, e 4,22 na Sede, no dia 30/09/99. Estes valor pode ser comparado aos da precipitação de Cubatão – SP (ABBAS, 1989). Neste evento, altas concentrações de ânions de ácidos orgânicos, como formiato e oxalato (~ 35 e $4 \mu eq L^{-1}$) foram detectados. Os eventos de maior acidez deixaram fortes indícios de terem sido provocados por transporte de longa distância de material de queimadas. O padrão sazonal da variação do pH foi também fortemente influenciado pelo volume de precipitação. Os menores volumes, apresentaram os menores valores de pH. Isso ocorre porque a neutralização da chuva acontece, em geral, pelo mecanismo de *washout*, e pequenos volumes de precipitação apresentam pequena probabilidade de interceptar partículas que possam neutralizar a acidez provocada pelo mecanismo de *rainout*.

A MPV de Na^+ no Planalto foi de $1,0 \mu eq L^{-1}$, valor este bastante reduzido mesmo quando comparado a áreas remotas (Tabela 10). Rancho Caraparã, na Amazônia, apresentou uma concentração de Na^+ 3 vezes maior ($3,2 \mu eq L^{-1}$), mesmo estando mais distante do oceano (ANDREAE *et al.*, 1990). Essa diferença pode ser justificada pelo padrão de circulação atmosférica da América do Sul (Figura 1). Já na Sede a MPV da concentração de Na^+ foi de $3,1 \mu eq L^{-1}$. As concentrações de Na^+ não apresentaram grande variações ao longo do ano, apenas uma leve concentração no período mais seco.

Cloreto e Na^+ não mostraram boa correlação nas amostras do Planalto. A Figura 21 apresenta o gráfico de dispersão das concentrações de Cl^- e Na^+ nas amostras de chuva do Planalto. O sal marinho não foi evidenciado pela

relação Cl^-/Na^+ (KEENE, *et al.*, 1986) no Planalto. A média da razão Cl^-/Na^+ no Planalto foi de 2,9, enquanto na água do mar este valor é 1,165. Contudo, não se pode descartar a possibilidade do Na^+ no Planalto ter uma parcela de sua origem marinha, pois o oceano é a fonte de Na^+ mais expressiva. A Sede apresentou um forte indício de influência marinha. Primeiro, pela altíssima correlação existente entre Na^+ e Cl^- ($r = 0,83$; $p < 0,000001$). Segundo, pela razão Cl^-/Na^+ na Sede (1,1), que se aproxima bastante da razão Cl^-/Na^+ na água do mar (1,165). A Figura 22, compara o gráfico de dispersão da concentração de Cl^- e Na^+ na Sede com a razão molar de Cl^-/Na^+ na água do mar.

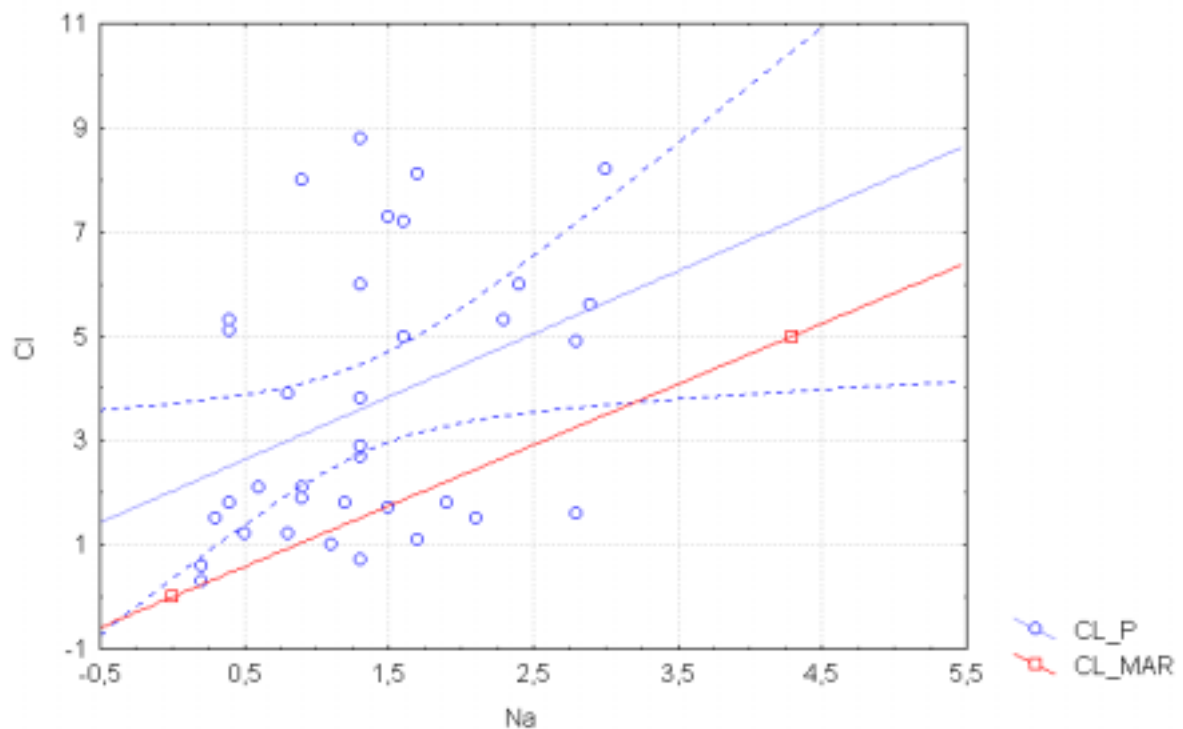


Figura 21 Dispersão Na^+ ($\mu\text{eq L}^{-1}$) x Cl^- ($\mu\text{eq L}^{-1}$) no Planalto e na água do mar

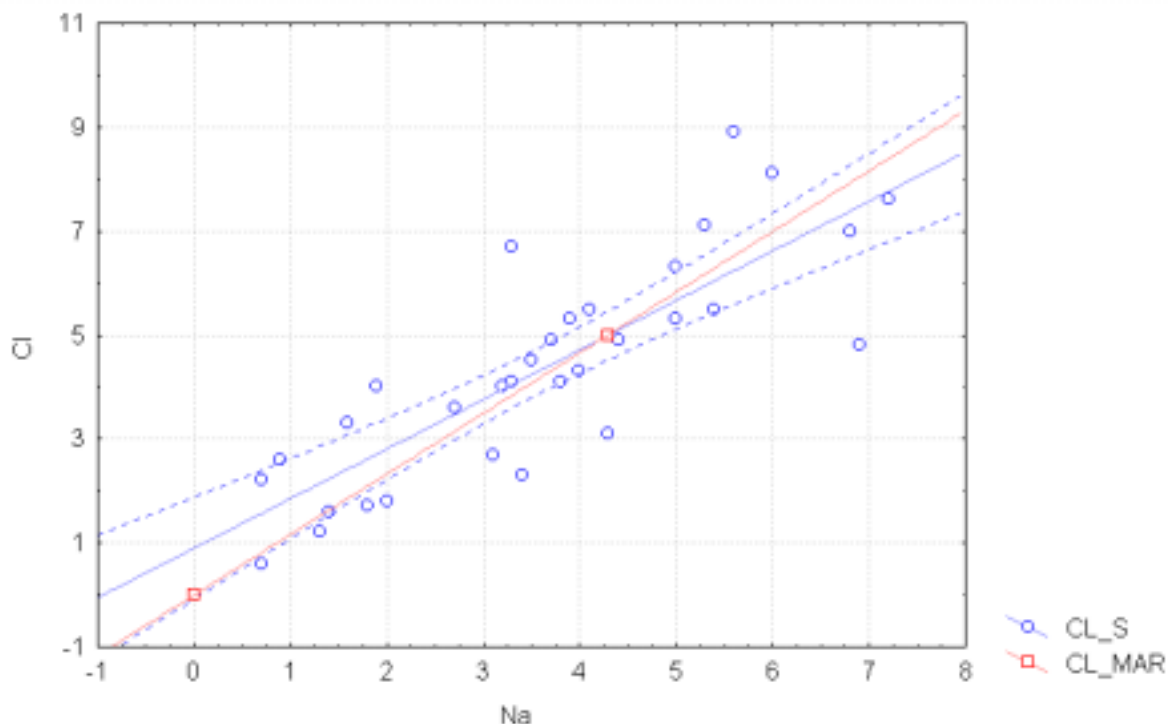
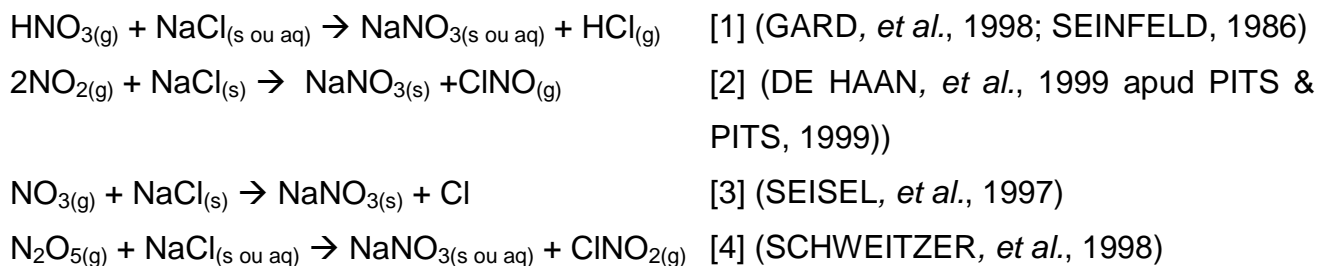


Figura 22 Dispersão Na^+ ($\mu\text{eq L}^{-1}$) x Cl^- ($\mu\text{eq L}^{-1}$) na Sede e na água do mar

A caracterização da presença do aerossol marinho de NaCl na Sede, e não caracterização do mesmo no Planalto, aponta para a hipótese de que a deposição no Planalto foi influenciada principalmente por massas de ar oriundas do interior do país, que circulam a grandes altitudes, conforme propõem a Figura 1. Toda via, na Sede, a presença do aerossol marinho seria explicado pelo avanço de frentes frias do Sul, que devido a sua maior densidade, não chegariam a alcançar o Planalto, mas sim, as partes baixas do PNI.

A MPV de Cl^- no Planalto, foi $2,9 \mu\text{eq L}^{-1}$, com um excesso relativo ao Na^+ como traçador marinho de 36 %. Embora a relação Cl^-/Na^+ não tenha sido obedecida, a água do mar foi provavelmente a principal fonte do Cl^- . O Cl^- presente em forma de aerossol de NaCl pode ser convertido em gases como HCl, Cl_2 , HOCl e ClNO_2 (GRAEDEL & KEENE, 1995). Alguns óxidos e oxi-ácidos de nitrogênio (NO_2 , N_2O_5 e HNO_3) podem difundir-se para a superfície de aerossóis marinhos, onde reações heterogêneas podem levar o Cl a se desligar do NaCl, de acordo com as reações:



Em geral as reações levam diretamente a uma molécula na fase gasosa contendo Cl, com exceção da reação [3] que forma Cl atômico, mas que em seguida é transformado em HCl (SEISEL, *et al.*, 1997). Esses gases podem ser transportados a maiores distâncias que o aerossol grosso, explicando assim o excesso de Cl⁻.

A concentração do Cl⁻ na Sede mostra uma pequena perda em relação ao aerossol marinho, apenas 1 % em média, que pode estar dentro do erro analítico.

No mês de julho de 1999 foram realizadas algumas coletas de aerossóis no Planalto do PNI, e as análises químicas apontaram uma grande perda de Cl⁻, tanto no particulado grosso (-173%) quanto no fino (-136%), reforçando ainda mais a proposta da presença do Cl em fase gasosa. (KERMINEEN, *et al.*, 2000) verificaram uma grande perda de Cl⁻ em relação a água do mar, e atribuíram esta perda ao HNO₃⁻ e H₂SO₄. (ANDREAE *et al.*, 1990) não identificaram diferença significativa entre a inclinação do gráfico de dispersão Na⁺ e Cl⁻ na chuva e no aerossol da Amazônia, porém a inclinação do gráfico de dispersão da chuva (1,00) foi bastante próximo a relação Cl⁻/Na⁺ na água do mar (1,165), já o gráfico do aerossol apresentou inclinação 0,78, ou seja perda em relação à água do mar.

A concentração de SO₄²⁻ foi a terceira maior dentre os íons do Planalto e a primeira na Sede. A MPV para Planalto foi 5,0 µeq L⁻¹, e para Sede, 13,9 µeq L⁻¹, valor este menor que os das concentrações de regiões marinhas, porém, este valor foi superior a todos os descritos na Tabela 10 como região remota continental. Além disso, a chuva mostrou um excesso de SO₄²⁻ de 97 %

em relação à água do mar, tanto para SEDE quanto para PLANALTO. (LOPES, 1998) estimou, que cerca de 98% do SO_4^{2-} presente na chuva do PNI, foi formado pelo SO_2 atmosférico, e atribuiu este excesso a queima de combustíveis fósseis. (DE MELLO, 1996) registrou um excesso de 79% de SO_4^{2-} na Serra de Coroa Grande, litoral do Estado do Rio de Janeiro.

As possíveis fontes precursoras de SO_4^{2-} na precipitação do PNI, podem incluir fonte biogênicas de gases reduzidos de enxofre; transporte à longa distância de produto de combustão de biomassa; fontes antropogênicas como indústrias e motores a combustão, principalmente os movidos a diesel.

A estimativa dos excessos, em relação à fonte marinha, utilizando o Na^+ , como traçador, é muito utilizada em regiões marinhas (BRAVO, *et al.*, 2000; DE MELLO, 2001; GALLOWAY&GAUDRY, 1984). Porém algumas vezes é usado também em áreas remotas (ANDREAE, *et al.*, 1990; FUJITA, *et al.*, 2000; GALLOWAY, *et al.*, 1996; LIKENS, *et al.*, 1987). Os valores referentes aos excessos encontram-se compilados na Tabela 11.

Tabela 11 Média dos excessos (%) de íons na deposição, segundo a composição da água do mar

	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
IPDU (n=37)	97	36	95	96	49
IPDS (n=49)	94	-57	93	95	56
ISDU (n=37)	97	-1	89	94	62
ISDS (n=48)	95	-64	97	97	77

A hipótese levantada anteriormente, a respeito do excesso de Cl^- no Planalto e Sede, toma mais força quando se observa os valores das perdas de Cl^- nas deposições secas. Como já foi discutido, a principal fonte de Cl^- , é possivelmente, o oceano, mesmo este estando a uma distancia de aproximadamente 60 km. A explicação encontrada, para o excesso de Cl^- na Planalto, seria devido a possível volatilização do mesmo, a partir do aerossol de NaCl . A formação de gases de Cl na atmosfera, como HCl , Cl_2 , HOCl e ClNO_2 ,

viabilizaria o transporte a uma maior distancia (MOODY, *et al.*, 1991). Como conseqüência, era de se esperar um excesso de Cl no Planalto, que embora esteja praticamente a mesma distância do oceano que Sede, localiza-se a uma maior altitude (2400 m), que o faz ser influenciado por massas de ar diferentes. As massas de ar que influenciam a deposição no Planalto, possivelmente, chegam pelo interior do país (Figura 1). Já a Sede, provavelmente, recebe massas de ar de origem oceânica, principalmente, durante as entradas de frentes frias, que não chegam a alcançar o Planalto. O proposto ocorreu, ou seja, o excesso no Planalto foi de 36% e a perda de 1% na Sede. Mas, além disso, a deposição seca mostrou uma perda de Cl da ordem de 60%. Fato este ocorrido, devido à deposição seca ser formada, principalmente, por aerossóis de tamanho grande o suficiente para provocar seu assentamento, e a não eficácia na coleta de gases. Neste aerossol estaria incluído o Na⁺, mas não o Cl⁻. O excesso de Cl diminui no verão, chegando a provocar grandes perdas na deposição seca. Mas, contrário ao que se esperava, o mesmo padrão acontece para a deposição úmida.

Os outros excessos não mostram grandes diferenças entre as deposições, úmida ou seca. Porém, em geral, os excessos aumentam no período seco, provavelmente devido ao aporte de material oriundo de queimadas, visto que, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ são emitidos da queima de vegetação (YAMASOE, *et al.*, 2000). As Figuras de 22 à 25 que se seguem apresentam as variações dos excessos de SO₄²⁻, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ durante o período de coleta.

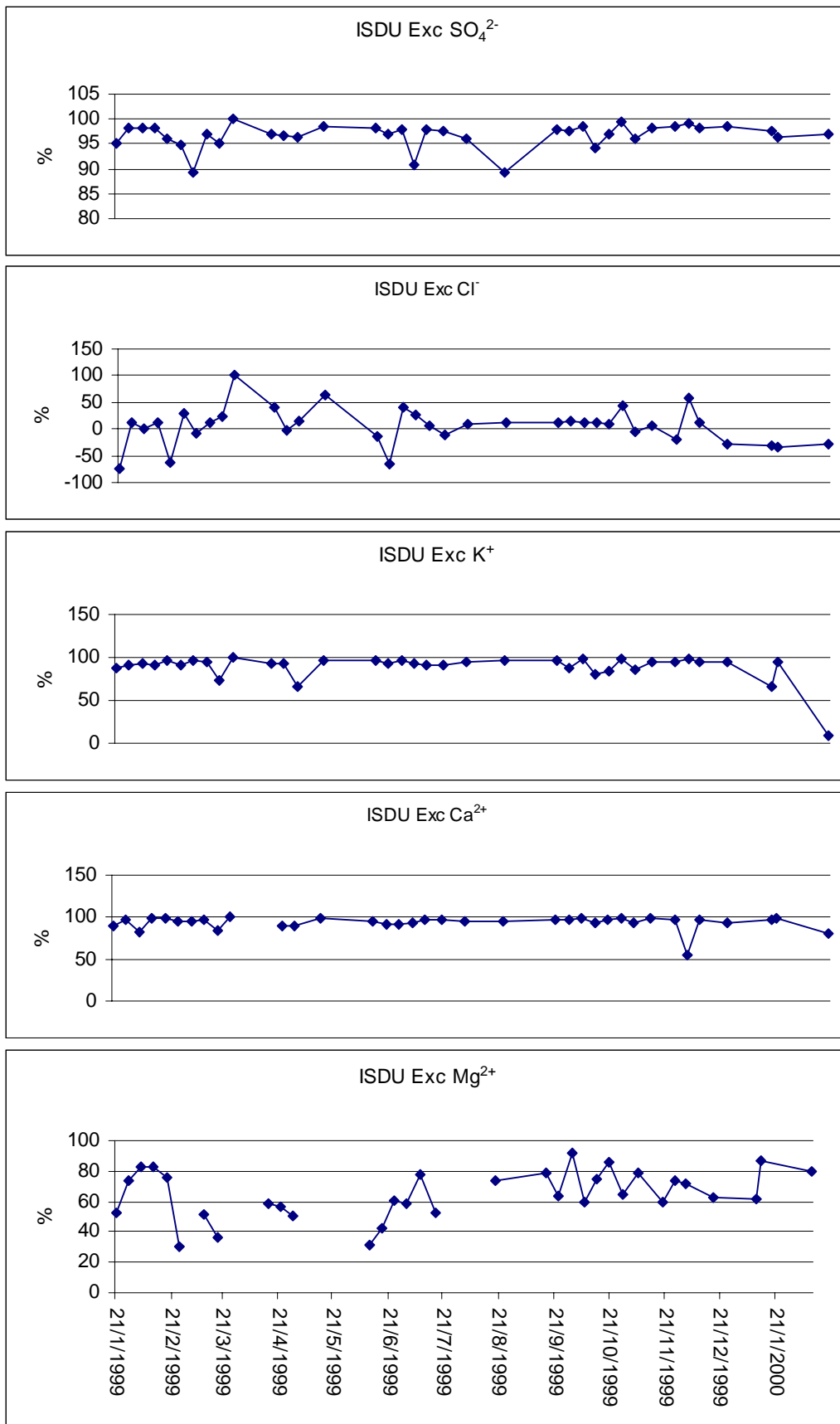


Figura 23 Excessos de SO₄⁻², Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em relação ao Na⁺ como traçador marinho, na deposição úmida da Sede do PNI.

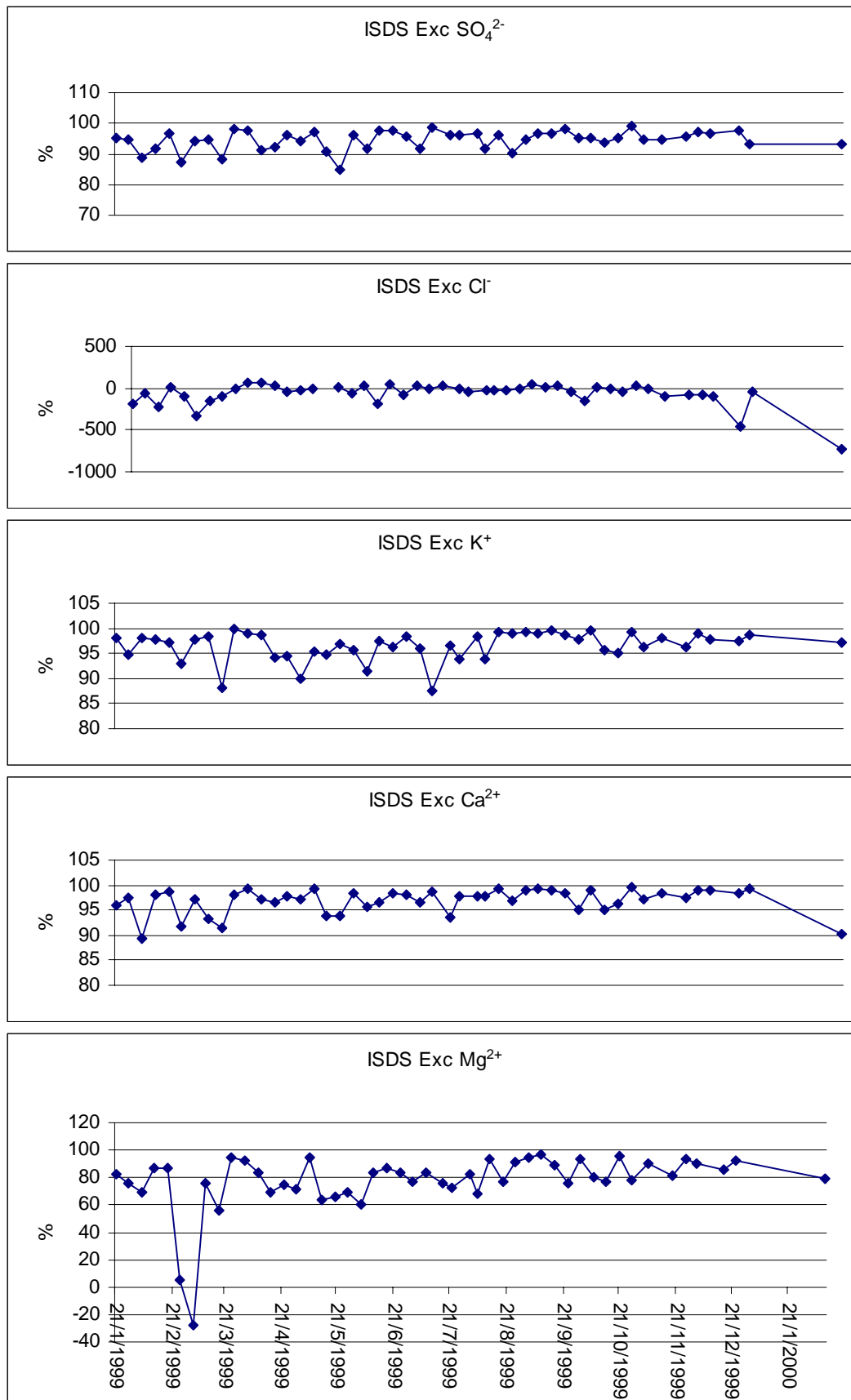


Figura 24 Excessos de SO₄⁻², Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em relação ao Na⁺ como traçador marinho, na deposição seca da Sede do PNI.

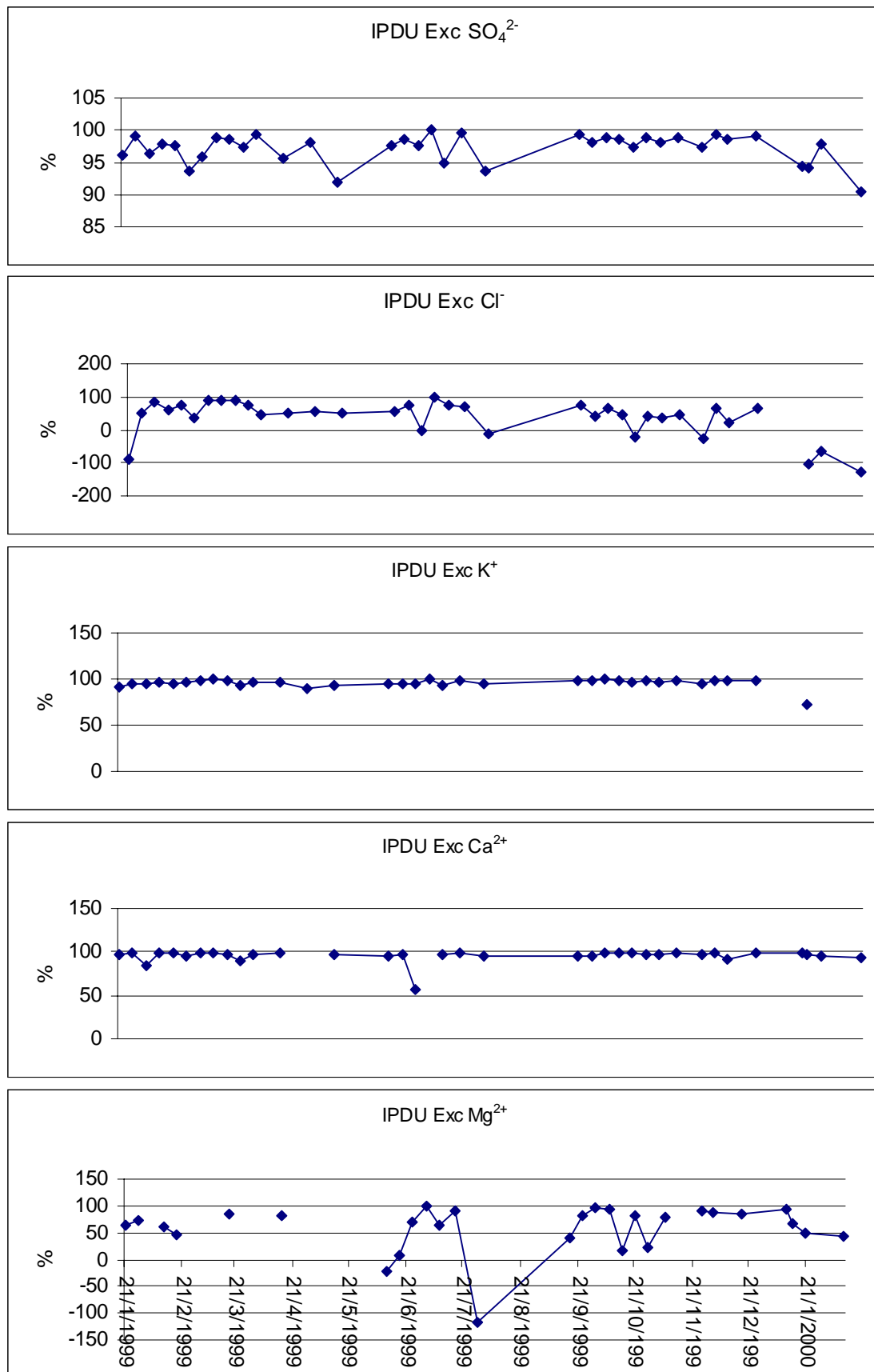


Figura 25 Excessos de SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Na^+ como traçador marinho, na deposição úmida do Planalto do PNI.

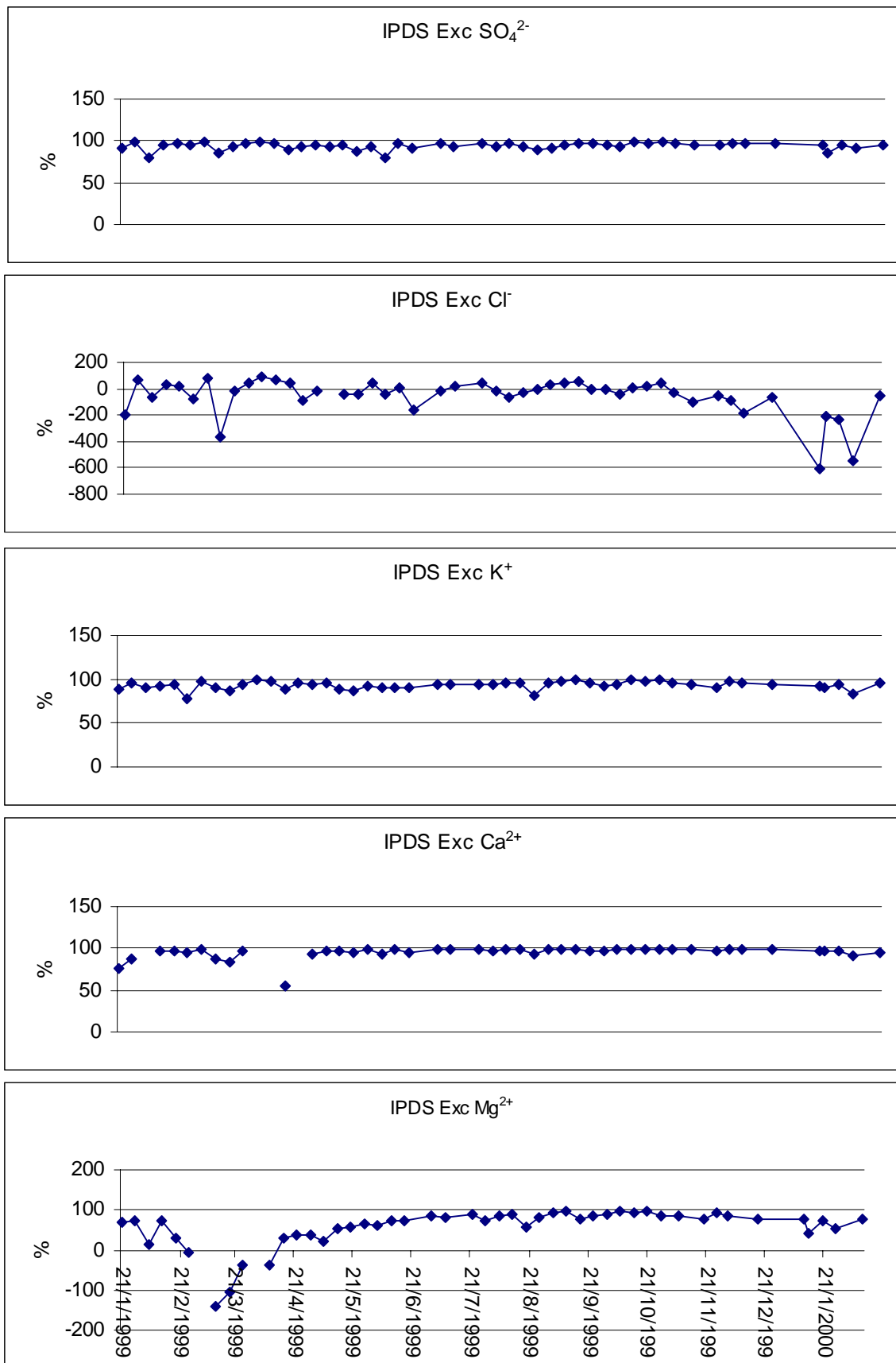


Figura 26 Excessos de SO₄⁻², Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em relação ao Na⁺ como traçador marinho, na deposição seca do Planalto do PNI.

As concentrações dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , foram relativamente baixas, tanto no Planalto quanto na Sede, quando comparados aos valores de regiões remotas (Tabela 10). Esses cátions foram os íons mais fortemente influenciados por material de queimadas, apresentando, em alguns eventos, concentrações mais de 40 vezes superior a MPV, como foi o caso do Mg^{2+} , que na amostra IP990930DU apresentou a concentração $35,3 \mu\text{eq L}^{-1}$, enquanto a MPV para o ano, sem a inclusão de *outliers* foi de $0,8 \mu\text{eq L}^{-1}$.

As relações existentes entre as variáveis mostraram-se muito pronunciadas através da matriz de correlação, tanto no Planalto quanto na Sede (Tabelas 12 e 13).

Tabela 12 Matriz de correlação de Pearson das variáveis analisadas na deposição úmida do Planalto do PNI (n = 35)

	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{-2}
NH_4^+	0,431*							
Na^+	0,125	0,368						
K^+	0,091	0,311	0,235					
Ca^{2+}	-0,289	0,048	0,291	0,203				
Mg^{2+}	0,101	0,235	0,242	0,117	0,363			
NO_3^-	0,346	0,687*	0,450*	0,436*	0,206	0,332		
SO_4^{-2}	0,457*	0,620*	0,523*	0,365	0,185	0,315	0,872*	
Cl^-	-0,183	0,273	0,380	0,339	0,173	-0,117	0,086	0,189

* Correlação $p < 0,01$

O maior coeficiente de correlação encontrado no PLANALTO foi entre SO_4^{-2} e NO_3^- ($r = 0,872$; $p < 0,01$), estes dois íons correlacionaram-se bem ($p < 0,05$) com praticamente todos os outros íons, exceto Ca^{2+} e Mg^{2+} . Isto sugere que o NO_3^- tenha sido incorporado à chuva, principalmente sobre a forma de sais de NH_4^+ , Na^+ e K^+ . Já o SO_4^{-2} esteve presente na precipitação do Planalto do PNI sobre a forma ácida ou ligado ao NH_4^+ e ao Na^+ . A boa correlação do Na^+ com SO_4^{-2} e NO_3^- , também pode sugerir que os ácidos HNO_3 e H_2SO_4 sejam os responsáveis pela volatilização do Cl^- do aerossol de NaCl , formando HCl .

O amônio mostra coeficiente de correlação positivo e altamente significativo com o H^+ , isso porque a maior parte do NH_4^+ possivelmente está sobre a forma de bissulfato de amônio (NH_4HSO_4).

Tabela 13 Matriz de correlação de Pearson das variáveis analisadas na deposição úmida da Sede do PNI (n = 32)

	H^+	NH_4^+	NA^+	K^+	CA^{2+}	MG^{2+}	NO_3^-	SO_4^{-2}
NH_4^+	0,200							
NA^+	0,428	0,369						
K^+	0,102	0,486*	0,514*					
CA^{2+}	0,353	0,344	0,462*	0,454*				
MG^{2+}	0,447	0,418	0,519*	0,347	0,733*			
NO_3^-	0,531*	0,807*	0,478*	0,565*	0,611*	0,611*		
SO_4^{-2}	0,738*	0,658*	0,491*	0,415	0,542*	0,605*	0,864*	
CL^-	0,342	0,516*	0,830*	0,504*	0,465*	0,480*	0,490*	0,510*

* Correlação $p < 0.01$

Na Sede o maior coeficiente de correlação ($r = 0,864$; $p < 0,01$) também foi entre o SO_4^{-2} e NO_3^- , e todos os íons, inclusive o Ca^{+2} e Mg^{2+} , apresentaram bons coeficientes de correlação com SO_4^{-2} e NO_3^- . Ao contrário do ocorrido no Planalto, o NH_4^+ não apresentou correlação com o H^+ , indicando ser incorporado à precipitação também sob a forma de NH_3 . A presença mais efetiva do aerossol marinho na Sede tornou as correlações mais pronunciadas. A correlação entre Na^+ e Cl^- foi a segunda maior ($r = 0,830$; $p < 0,01$) indicando a influência do aerossol marinho.

A análise de uma matriz de correlação, onde praticamente, todas as variáveis são correlacionáveis, não traz muita informação. Isto ocorre devido a covariância das concentrações com o volume. Antes de qualquer coisa, a concentração de todos os analitos depende do volume de chuva. Assim para analisar as relações existentes entre as variáveis, utilizou-se a análise multivariada.

7.2.6 AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DA CHUVA ATRAVÉS DA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Com o intuito de estudar a influência dos íons principais na concentração de H^+ da chuva, foi efetuada uma A.R.L.M na deposição úmida dos dois do PNI, tendo o H^+ como variável dependente, e todos os outros íons como variáveis independentes.

7.2.6.1 Planalto do PNI

A análise do sumário da regressão passo a passo, encontra-se na Tabela 14. A análise mostra que as variáveis SO_4^{2-} e Ca^{2+} , foram as mais significativas na explicação do H^+ , e Cl^- e NH_4^+ influenciam de forma secundária a variação na concentração de H^+ . O modelo com as quatro variáveis atinge um R múltiplo de 0,77.

Tabela 14 Sumário da regressão passo à passo na explicação da acidez da chuva no Planalto do P.N.I.

	R	R ²	Acréscimo	F	p(F)
SO_4^{2-}	0,57	0,32	0,32	14,37	0,0007
Ca^{2+}	0,70	0,49	0,16	9,18	0,0051
Cl^-	0,76	0,58	0,09	6,00	0,0209
NH_4^+	0,77	0,60	0,02	1,46	0,2367

p(F) = probabilidade de errar ao rejeitar H_0 : (Acréscimo = 0)

A inclusão das variáveis Cl^- e NH_4^+ pode melhorar o R, porém o acréscimo em R não é significativamente diferente de zero ($p < 0,01$).

A análise de variância (Tabela 15) revela que o modelo é estatisticamente significativo, ou seja, ao menos um coeficiente de regressão parcial é diferente de zero.

Tabela 15 Análise de variância para o modelo com duas variáveis (SO_4^{2-} e Ca^{2+})

	Soma do quadrados	gl	Média das somas dos quadrados	F	p(F)..
Regressão	221,1	2	110,5	13,7	0,00006
Residual	233,4	29	8,0		
Total	454,4				

p(F) = probabilidade de errar ao rejeitar H_0 : ($a = a_1 = a_2 = 0$)

O sumário final da análise segue na Tabela 16. O BETA mostra a importância absoluta de cada variável.

Tabela 16 Sumário final da análise de regressão linear múltipla na deposição úmida para explicar a acidez da chuva do Planalto do PNI.

	BETA	a	t(27)	p(t).
Interceptação		5,2	4,0	0,0004
SO_4^{2-}	0,7	0,5	4,8	0,0000
Ca^{2+}	-0,4	-1,4	-3,0	0,0051

p(t) = probabilidade de errar ao rejeitar H_0 : ($a = 0$)

A equação final obtida foi:

$$\text{H}^+(\mu\text{eq L}^{-1}) = 5,2 + 0,5 \cdot \text{SO}_4^{2-} - 1,4 \cdot \text{Ca}^{2+}$$

A importância relativa dos íons, na variação do pH foi $\text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+}$. O SO_4^{2-} apresenta o coeficiente de regressão parcial positivo, ou seja, contribui para a acidez da chuva. Já o Ca^{2+} apresentam o coeficiente de regressão parcial negativo, assim é responsável pela neutralização da chuva. Através do coeficiente

de interceptação ($5,2 \mu\text{mol/L}$) estimamos o pH natural da região como 5,28. A dissolução de CO_2 atmosférico responderia por um pH 5,6, e a diferença entre o valor encontrado, $5,2 \mu\text{eq L}^{-1}$, e a concentração de H^+ referente ao pH 5,6 ($2,5 \mu\text{eq L}^{-1}$), pode ser interpretado como a contribuição dos ácidos orgânicos ou outros íons que o modelo não leva em consideração ($\sim 2,7 \mu\text{eq L}^{-1}$).

Na Figura 27, encontram-se plotados, os valores das concentrações de H^+ estimadas, contra os valores observados.

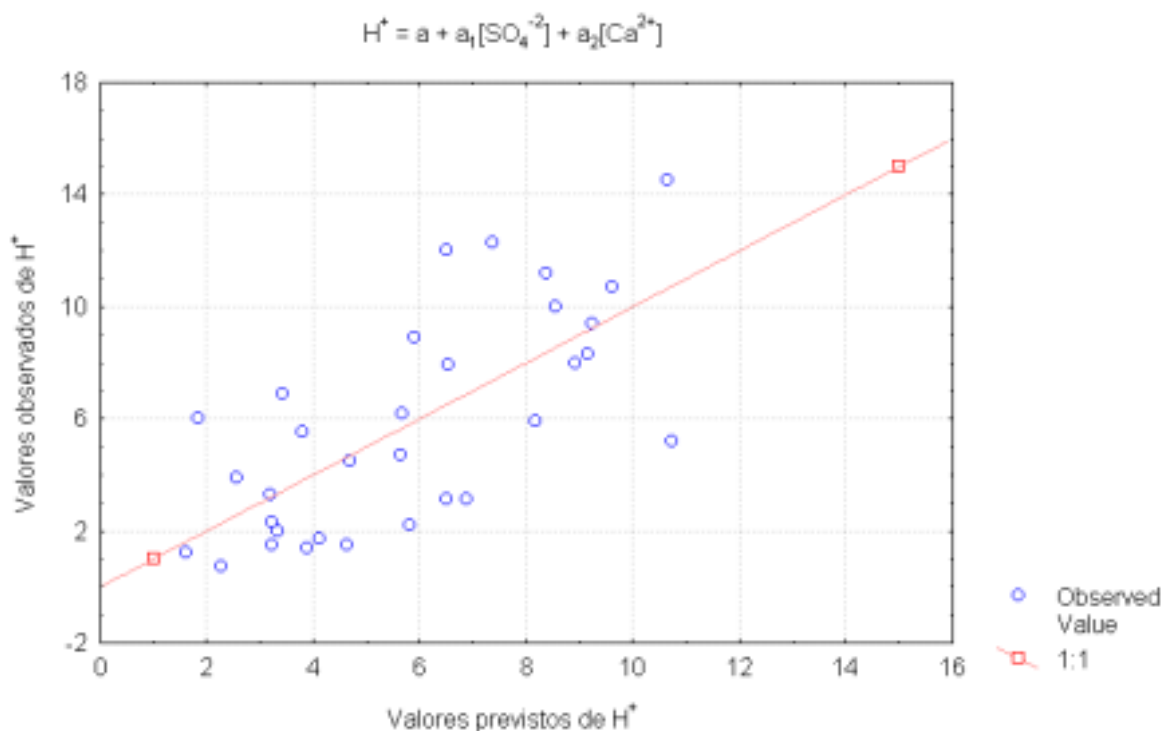


Figura 27 Valores estimados x valores observados da concentração de H^+

7.2.6.2 Sede do PNI

A análise do sumário da regressão passo a passo, da Tabela 17 mostra que as variáveis SO_4^{2-} e NH_4^+ , são suficientes para a previsão do H^+ . A inclusão de outras variáveis leva a uma melhoria insignificante do valor de R.

Tabela 17 Sumário da regressão passo à passo na explicação da acidez da chuva na Sede do P.N.I.

	R	R ²	Acréscimo	F	p(F)
SO ₄ ⁻²	0,79	0,62	0,62	47,15	0,0000002
NH ₄ ⁺	0,87	0,75	0,13	15,01	0,0005883
Ca ²⁺	0,88	0,77	0,01	1,68	0,2062970
NO ₃ ⁻	0,88	0,78	0,01	1,54	0,2257082
Cl ⁻	0,89	0,79	0,01	1,59	0,2183078

p(F) = probabilidade de errar ao rejeitar H₀: (Acréscimo = 0)

A Tabela 18 apresenta a análise de variância do modelo com apenas as duas variáveis (SO₄⁻² e NH₄⁺) para a Sede. Este modelo mostrou-se mais efetivo na modelagem do H⁺ que o modelo do subitem anterior para o Planalto.

Tabela 18 Análise de variância para o modelo com duas variáveis (SO₄⁻² e NH₄⁺)

	Soma do quadrados	gl	Média das somas dos quadrados	F	p(F)
Regressão	1318,9	2	659,4	42,5	0,000000003
Residual	434,8	28	15,5		
Total	1753,7				

p(F) = probabilidade de errar ao rejeitar H₀: (a = a₁ = a₂ = 0)

O sumário final da análise segue na Tabela 19.

Tabela 19 Sumário final da análise de regressão linear múltipla na deposição úmida para explicar a acidez da chuva da Sede do PNI.

	BETA	a	t(27)	p(t)
Interceptação		4,8	3,2	0,003221
SO ₄ ⁻²	1,0	0,7	8,9	0,000000001
NH ₄ ⁺	-0,5	-0,4	-3,9	0,000588

p(t) = probabilidade de errar ao rejeitar H₀: (a = 0)

A equação final obtida foi:

$$H^+(\mu\text{eq L}^{-1}) = 4,8 + 0,7 \cdot \text{SO}_4^{2-} - 0,4 \cdot \text{NH}_4^+$$

A importância relativa dos íons, na variação do pH $\text{SO}_4^{2-} < \text{NH}_4^+$. O SO_4^{2-} apresenta o coeficiente de regressão parcial positivo, ou seja, contribui para a acidez da chuva. Já o NH_4^+ apresenta o coeficiente de regressão parcial negativo, assim é responsável pela neutralização da chuva. Através do coeficiente de interceptação ($4,8 \mu\text{eq L}^{-1}$) estimamos o pH natural da região como 5,32. A diferença entre o pH encontrado e o pH referente à dissolução do CO_2 , foi aproximadamente $2,3 \mu\text{eq L}^{-1}$.

Na Figura 28, encontram-se plotados, os valores das concentrações de H^+ estimadas, contra os valores observados.

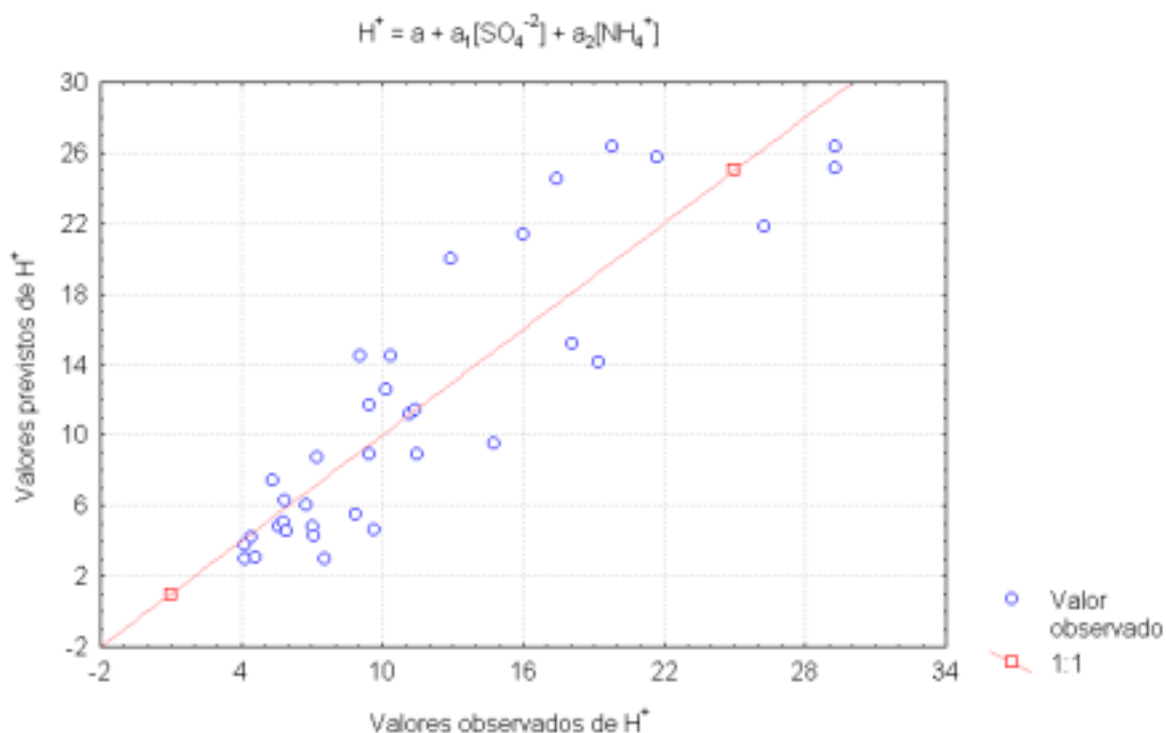


Figura 28 Valores estimados x valores observados na Sede

7.2.7 AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS DE NO_3^- E SO_4^{2-} DA CHUVA ATRAVÉS DA REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A regressão linear múltipla passo a passo foi aplicada ao NO_3^- e SO_4^{2-} separadamente, usando os cátions como variáveis independentes com o objetivo de entender as principais formas químicas em que NO_3^- e SO_4^{2-} são disponibilizados à precipitação.

7.2.7.1 Planalto do PNI

Os valores de R, R^2 , % de R^2 explicado, coeficientes de correlação parciais e resíduos, são dados na Tabela 20.

Tabela 20 Regressão linear múltipla entre NO_3^- e SO_4^{2-} e os cátions na chuva do Planalto

	a/b	R^2	Acréscimo	% de R^2 explicado	R
$\text{SO}_4^{2-} = b + b_1[\text{NH}_4^+] + b_2[\text{Na}^+] + b_3[\text{H}^+]$					
b	-0,76				
b_1	0,40	0,39	0,39	71,5	
b_2	2,20	0,49	0,10	19,4	0,73
b_3	0,29	0,54	0,05	9,0	
$\text{NO}_3^- = a + a_1[\text{NH}_4^+] + a_2[\text{K}^+] + a_3[\text{Na}^+]$					
a	0,15				
a_1	0,50	0,47	0,47	83,4	
a_2	2,40	0,53	0,06	10,2	0,75
a_3	1,12	0,57	0,04	6,3	

Resíduos (a e b) relativamente baixos e altos coeficientes de correlação (R), sugerem que as concentrações de SO_4^{-2} e NO_3^- observadas, foram compostas basicamente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 e H_2SO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 e NaNO_3 , respectivamente. Os resultados indicam que aproximadamente 54% do SO_4^{-2} e 57% do NO_3^- foi representado pelo modelo. Aproximadamente 72% do SO_4^{-2} e 83% do NO_3^- explicados, foram neutralizados pelo NH_3 . A fração de SO_4^{-2} que transferiu o H^+ para o Cl^- do aerossol marinho, formando Na_2SO_4 foi de 19%. O NO_3^- também contribuiu para a volatilização do Cl do aerossol marinho, com 6,3%. 10% do NO_3^- explica a formação de KNO_3 . Esta formação provavelmente ocorreu em reações na superfície de folhas (LOPES, 1998). O SO_4^{-2} esteve em sua forma ácida em 9% do total explicado.

7.2.7.2 Sede do PNI

Os valores de R, R^2 , % de R^2 explicado, coeficientes de correlação parciais e resíduos, são dados na Tabela 21.

Tabela 21 Regressão linear múltipla entre NO_3^- e SO_4^{-2} e os cátions na chuva da Sede

	a/b	R^2	Acréscimo	% de R^2 explicado	R
$\text{SO}_4^{-2} = b + b_1[\text{H}^+] + b_2[\text{NH}_4^+] + b_3[\text{Ca}^{2+}]$					
b	-5,14				
b_1	0,96	0,54	0,54	64,71	
b_2	0,64	0,82	0,27	32,52	0,92
b_3	0,63	0,84	0,02	2,77	
$\text{NO}_3^- = a + a_1[\text{NH}_4^+] + a_2[\text{H}^+] + a_3[\text{Ca}^{2+}] + a_4[\text{K}^+]$					
a	-0,49				
a_1	0,44	0,65	0,65	74,71	
a_2	0,30	0,79	0,14	16,57	0,93
a_3	0,48	0,86	0,06	7,19	
a_4	1,12	0,87	0,01	1,53	

Os resultados indicam que aproximadamente 84% do SO_4^{-2} e 87% do NO_3^- foram representados pelo modelo. Aproximadamente 32% do SO_4^{-2} e 75% do NO_3^- explicados, foram neutralizados pelo NH_3 . A fração ácida do SO_4^{-2} perfaz 65%, no NO_3^- apenas 16%. O Ca^{2+} neutraliza 3% e 7% do SO_4^{-2} e do NO_3^- , respectivamente. Apenas 1,5% do NO_3^- pode ainda ser encontrado sobre a forma de KNO_3 .

A formação preferencial de compostos ácidos de SO_4^{-2} na Sede pode ser justificada pela possível proximidade das fontes (indústrias e rodovia). Entretanto no Planalto, o SO_2 percorre um caminho maior tendo assim, maior probabilidade de ser neutralizado. O NO_3^- mostra um comportamento semelhante.

7.2.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

A ACP foi aplicada como modelo receptor, com o intuito de identificar as principais fontes. O resultado desta análise foi discutido separadamente para Planalto e Sede.

7.2.8.1 Planalto do PNI

Os resultados da ACP para as amostras Planalto mostraram que 4 componentes explicam 79% da variabilidade total dos dados. A Tabela 22 mostra a matriz dos fatores de carga após rotação VARIMAX, e as respectivas comunalidades (h^2) por variável. Os 4 fatores retidos apresentaram autovalor maior ou próximos a 1. A importância de reter fatores com autovalores maiores que 1, é devido a que, fatores com autovalores menores do que 1, explicam menos do que uma variável original. As comunalidades (h^2), que indicam a fração

da variabilidade explicada de uma variável original, foram altas. O NH_4^+ foi a variável que apresentou menor h^2 (0,69).

Tabela 22 Fatores de carga após a rotação VARIMAX (PLANALTO)

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	h^2
H^+	0,77*	-0,27	-0,28	-0,13	0,76
NH_4^+	0,78*	0,03	0,22	0,17	0,69
Na^+	0,46	0,36	0,63*	-0,17	0,77
K^+	0,25	0,10	0,14	0,90*	0,89
Ca^{2+}	-0,12	0,81*	0,24	0,19	0,77
Mg^{2+}	0,30	0,77*	-0,20	-0,04	0,72
NO_3^-	0,80*	0,28	0,08	0,31	0,83
SO_4^{2-}	0,84*	0,24	0,19	0,18	0,83
Cl^-	0,02	-0,08	0,88*	0,24	0,84
Autovalor	2,94	1,61	1,47	1,11	
Variância Explicada (%)	32,62	17,89	16,29	12,28	
Fonte	Gás - aerossol	Biogênica	Oceano	Biogênica	

O fator 1 mostrou altos fatores de carga para H^+ , NO_3^- , NH_4^+ e SO_4^{2-} . Aproximadamente 33% da variância do sistema foi explicada por este fator. A variância foi motivada possivelmente por material oriundo de fontes SO_2 , NO_x e NH_3 , que reagem na atmosfera. Mais especificamente, aerossóis finos formados na atmosfera por reações secundárias. Dentre elas, a formação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ através dos gases SO_2 e NH_3 , e NH_4NO_3 pelo NO_x e NH_3 , deve ser ressaltada. Porém, a presença do H^+ no fator, sugere também a formação de ácidos. No capítulo anterior, a análise de regressão linear múltipla, propôs que os principais compostos formados por SO_4^{2-} e NO_3^- foram: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 e H_2SO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 e NaNO_3 , respectivamente. Este resultado concorda com a ACP, sendo estes compostos relacionados principalmente com o primeiro fator, com exceção do KNO_3 , que aparece no fator 4.

O fator 2 juntamente com o fator 4, compostos principalmente de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , possivelmente estão ligados a fontes biogênicas, como a vegetação. (COSTA & DE MELLO, 1997; LOPES, 1998) verificaram o enriquecimento destes íons, na deposição úmida no PNI, após a passagem pelo dossel. Portanto, este material formado na superfície das folhas pode ter sido ressuspensão pela ação dos ventos, e incorporado à chuva. Os fatores de carga negativos para H^+ , indicam que estes fatores são responsáveis pela neutralização, corroborando o modelo de regressão linear múltipla do capítulo 6.2.6. que propõe o Ca^{2+} como agente da neutralização da acidez na precipitação no Planalto.

Sódio e Cloro, apresentaram boa correlação com o fator 3, evidenciando assim, a fonte marinha. O fator 3 explica cerca de 16% da variância total do sistema. Mesmo não havendo a obediência da relação Cl^-/Na^+ na chuva do Planalto, o oceano, possivelmente, foi a maior fonte do Cl^- e Na^+ na precipitação. Levando em consideração que h^2 é a porcentagem total explicada de cada variável e que ela é obtida pela soma dos quadrados dos fatores de carga, então se elevar um determinado fator de carga ao quadrado, obtemos o quanto essa variável foi explicada pelo determinado fator. Pode-se assim, calcular o quanto o fator 3 explica da variação do SO_4^{-2} , ou seja, quanto do SO_4^{-2} tem origem marinha. Este cálculo remete ao valor 3,6%, que é bem semelhante ao valor obtido utilizando o Na^+ como traçador marinho (3,0).

7.2.8.2 Sede do PNI

Os fatores de carga após a rotação VARIMAX, as comunalidades (h^2) e os autovalores com respectivas variâncias explicadas, são listados na Tabela 23. Aproximadamente 80% da variância total do sistema foi representado por apenas 3 fatores, e as comunalidades foram altas para todas as variáveis, exceto para Ca^{2+} e Mg^{2+} que provavelmente formariam um quarto fator, porém o

critério de seleção dos fatores (autovalor $\cong 1$), não o permitiu. Assim, 3 fatores principais (3 possíveis fontes principais) foram indicadas para este sistema.

Tabela 23 Fatores de carga após a rotação VARIMAX (SEDE)

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	h^2
H ⁺	0,90*	0,13	0,02	0,83
NH ₄ ⁺	0,18	0,18	0,89*	0,86
Na ⁺	0,28	0,88*	0,13	0,86
K ⁺	-0,08	0,55	0,64	0,72
Ca ²⁺	0,50	0,50	0,27	0,57
Mg ²⁺	0,62	0,47	0,24	0,66
NO ₃ ⁻	0,55	0,23	0,77*	0,95
SO ₄ ²⁻	0,75*	0,20	0,56	0,91
Cl ⁻	0,20	0,84*	0,27	0,82
Autovalor	2,46	2,39	2,33	
Variância Explicada (%)	27,37	26,59	25,91	
Fonte	Acidez	Oceano	Aerossol	

O fator 1 foi responsável pela acidez, tendo o H₂SO₄ como principal causador. Este fator responde por 27% da variância total do sistema.

O material oriundo do oceano, fez-se presente através do fator 2, explicando uma variação de 27%. Este fator é composto basicamente por aerossóis marinhos, já bem evidenciados na Sede através da relação Cl⁻/Na⁺. O SO₄²⁻ de origem marinha representa 4,0% do total explicado. Este cálculo foi efetuado através do fator de carga elevado ao quadrado, entretanto o cálculo utilizado o Na⁺ como traçador, nos indicou 3%.

A variância do fator 3, foi motivada principalmente por material oriundo de fontes de SO₂, NO_x e NH₃, que reagem na atmosfera, mas também

pela formação de KNO_3 na superfície das folhas (COSTA & DE MELLO, 1997; LOPES, 1998), como já foi sugerido anteriormente.

7.3 TAXAS DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

Para os cálculos das taxas de deposição, os valores ausentes, foram considerados da seguinte forma: aos valores não detectados, atribuí-se valor zero, e aos valores detectados, porém, abaixo do limite de detecção, utilizou-se o seu respectivo valor. Essa medida foi tomada, para que não houvesse falta de dados nas estimativas da deposição do Planalto do PNI, cujas concentrações foram bastante reduzidas.

Os valores extremos não foram retirados da análise, pois eventos extremos ocorreram e esses eventos respondem por uma grande parcela da deposição.

As taxas de deposição, seca, úmida e total, dos principais constituintes estão indicados na Tabela 24.

Tabela 24 Taxas de deposição seca, úmida e total (eq ha⁻¹ ano⁻¹)

	Planalto			Sede		
	Úmida	Seca	Total*	Úmida	Seca	Total*
H ⁺	90	12	102	184	13	197
Na ⁺	22	11	33	62	30	92
K ⁺	12	4	16	20	28	48
Ca ²⁺	40	17	57	66	47	112
Mg ²⁺	13	11	24	36	37	73
NH ₄ ⁺	153	21	173	210	44	255
NO ₃ ⁻	108	24	133	186	43	229
SO ₄ ²⁻	97	23	120	247	77	324
Cl ⁻	54	11	65	82	29	111

*A deposição total foi calculada da soma das deposições úmida e seca.

As taxas de deposição, apresentadas na Tabela 24, foram obtidas do somatório das taxas de deposição semanais, calculadas a partir das concentrações dos analitos, multiplicada pelo volume coletado. A deposição de H⁺ foi calculada com base na concentração de H⁺ calculada do pH. No caso da deposição seca, grande parte deste H⁺ foi originado durante a dissolução do material com água Milli-Q através da hidrólise de sais e ácidos.

Nas Figuras 22 e 23, foram plotados em forma de colunas, os valores referentes à Tabela 24. No topo de cada coluna foi apresentado o percentual de contribuição da deposição seca na deposição total, para cada variável. De forma geral, a deposição dos íons alcalinos e alcalinos terrosos, foi fortemente influenciada pela deposição seca. Esta influência foi mais acentuada na Sede, onde a deposição seca chegou a representar 59% da deposição total de K⁺.

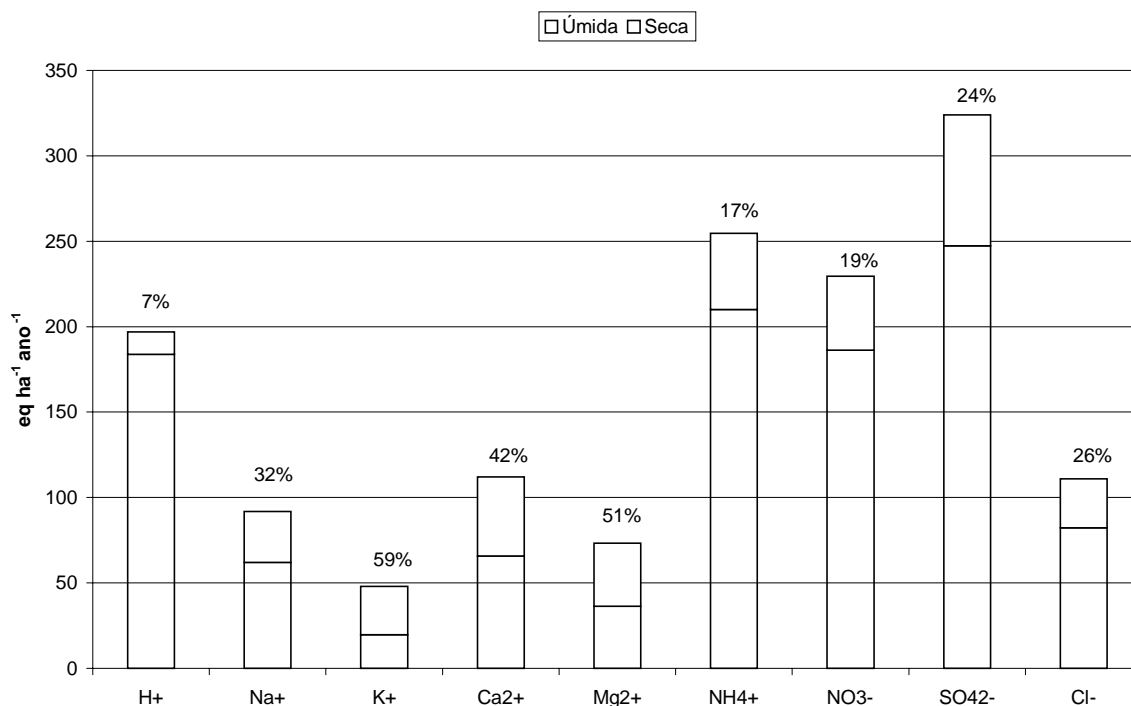


Figura 29 Taxa de deposição seca e úmida, e percentual de deposição seca (sobre cada coluna), na Sede do PNI.

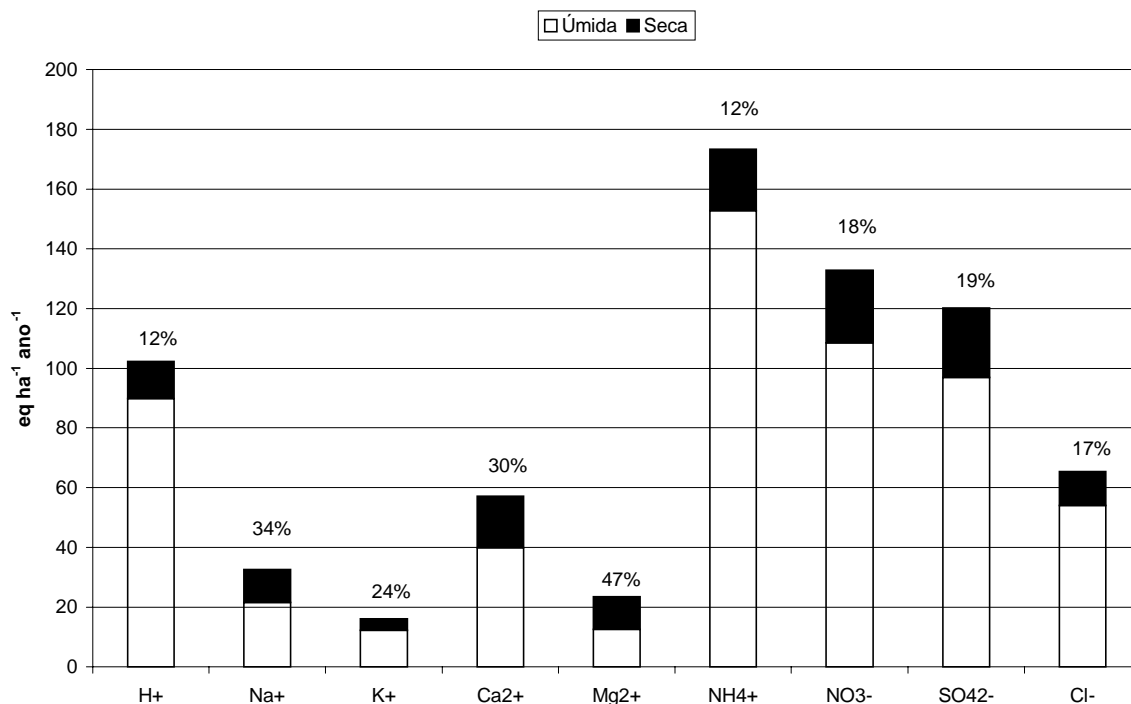


Figura 30 Taxa de deposição seca e úmida, e percentual de deposição seca (sobre cada coluna), no Planalto do Itatiaia.

O fato dos fluxos dos íons alcalinos e alcalinos terrosos terem sido maior na Sede pode ser explicado pela maior contribuição dos aerossóis oriundos da vegetação arbórea. O potássio, Ca^{2+} e Mg^{2+} têm como principal fonte natural o (COSTA & DE MELLO, 1997; LOPES, 1998). A deposição úmida foi o processo mais efetivo na deposição total, representando 81% do total de massa depositado no Planalto, e 76% na Sede.

As diferenças entre Planalto e Sede podem ser interpretadas como sendo causadas por fontes locais. O Planalto, em geral, encontra-se resguardado de fontes locais, devido à altitude (~2400 m), assim estando exposto apenas a materiais disponíveis à circulação global, que atingem também a Sede. O resultado desta estimativa encontra-se na Tabela 25.

Tabela 25 Taxas de deposição úmida ($\text{eq ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) estimada para fontes locais na parte baixa do PNI.

	Sede	Planalto	Diferença
H^+	184	90	94
Na^+	62	22	40
K^+	20	12	7
Ca^{2+}	66	40	26
Mg^{2+}	36	13	24
NH_4^+	210	153	58
NO_3^-	186	108	78
SO_4^{2-}	247	97	150
Cl^-	82	54	28

Essa diferença, chamada de “fontes locais”, foi provavelmente provocada pela presença de florestas na parte inferior do PNI e também pela maior proximidade de fontes antrópicas, como automóveis e indústrias.

A Tabela 26 mostra a deposição seca e úmida anual em Niterói – RJ e Itatiaia – RJ (presente trabalho). Os valores da deposição úmida em *Torres Del Plaine National Park* no Chile (GALLOWAY *et al.*, 1996) também foram apresentados nesta Tabela, representando região remota. As informações referentes aos dados encontram-se no rodapé da Tabela 26.

Tabela 26 Deposição, seca e úmida, em eq ha⁻¹ ano⁻¹

		H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻
Niterói	ÚMIDA	189	209	695	123	335	216	175	458	739
Sede	ÚMIDA	184	210	62	20	66	36	186	247	82
	SECA	13	44	30	28	47	37	43	77	29
Planalto	ÚMIDA	90	153	22	12	40	13	108	97	54
	SECA	12	21	11	4	17	11	24	23	11
TdP*	ÚMIDA	82	4	99	3	8	24	4	21	128

Niterói – RJ (área urbana) (22°53'49"S; 43°07'33"W; 50 m) Período: 1998 – 1999 (DE MELLO, 2001)

*Torres del Paine National Park Chile (área remota) (51 °10'S, 71°58'W) Período: 1984 – 1993, apenas deposição úmida (GALLOWAY *et al.*, 1996).

Sede do PNI (22° 22'24"S; 44°42'10"W; 2460 m) Período: 1999 – 2000 (presente trabalho)

Planalto do PNI (22° 27'08"S; 44°36'26"W; 820 m) Período: 1999 – 2000 (presente trabalho)

A deposição úmida de Na⁺, Cl⁻ e Mg²⁺ apresentou as menores taxas no Planalto, e as maiores em Niterói, visto a proximidade da Baía de Guanabara. A deposição úmida destes íons na Sede também se mostrou baixa, porém, um pouco maior que no Planalto. O NO₃⁻, NH₄⁺ e SO₄²⁻, apresentaram taxas de deposição úmida altas, quando comparadas a Torres del Paine National Park no Chile, contudo, estas foram menores, principalmente no Planalto. As deposições úmidas de NO₃⁻ e NH₄⁺ na Sede (respectivamente, 186 e 210 eq ha⁻¹ano⁻¹) foram maiores que em Niterói (respectivamente, 175 e 209 eq ha⁻¹ano⁻¹). Algumas vezes, a deposição úmida de Itatiaia mostrou-se relativamente alta, porém, este mecanismo é altamente dependente da precipitação, a qual Itatiaia apresentou elevados índices, sendo aproximadamente o dobro, da apresentada em TdP. Outra possível explicação para tal fato é que os solos de florestas tropicais emitem NO, bem como NH₃, pela abundância e dinâmica da biomassa. O NO é o precursor do HNO₃. Isso pode ser a causa natural da diferença entre a deposição no PNI a e Torres del Paine National Park. Porém, quando fazemos uma comparação dos fluxos de deposição úmida de SO₄²⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺ calculados neste estudo, e os fluxos de regiões tropicais (Tabela 27), a hipótese de que os solos tropicais poderiam ser a fonte das espécies nitrogenadas é contrariada. Os fluxos de SO₄²⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺ estão provavelmente relacionados com fontes antrópicas, como indústrias e motores a combustão.

Tabela 27 Fluxo de deposição úmida de SO_4^{-2} , NO_3^- e NH_4^+ em $\text{eq ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ em regiões tropicais

	SO_4^{-2}	NO_3^-	NH_4^+	
Amazônia Central	40	50	100	(ANDREAE, <i>et al.</i> , 1988)
Lago Calado, Brasil	37	71	62	(GALLOWAY&GAUDRY, 1984)
San Carlos, Venezuela	53	100	93	(GALLOWAY, <i>et al.</i> , 1982)
Bacia Amazônica	106	79	44	(STALLARD & EDMOND, 1981)
Katherine, Austrália	*	39	24	(GALLOWAY, <i>et al.</i> , 1982)
Katherine, Austrália	22	43	30	(LIKENS, <i>et al.</i> , 1987)
Jabiri, Austrália	66	100	63	(AYERS & GILLET, 1988)
Planalto do PNI	97	108	153	Este estudo
Sede do PNI	247	186	210	Este estudo

*valor não existente

7.3.1 VARIAÇÕES SAZONAIS DOS FLUXOS DE DEPOSIÇÃO SECA

Nas Figuras (31 a 36) que se seguem são apresentados os fluxos em $\text{eq ha}^{-1} \text{ evento}^{-1}$, dos parâmetros medidos.

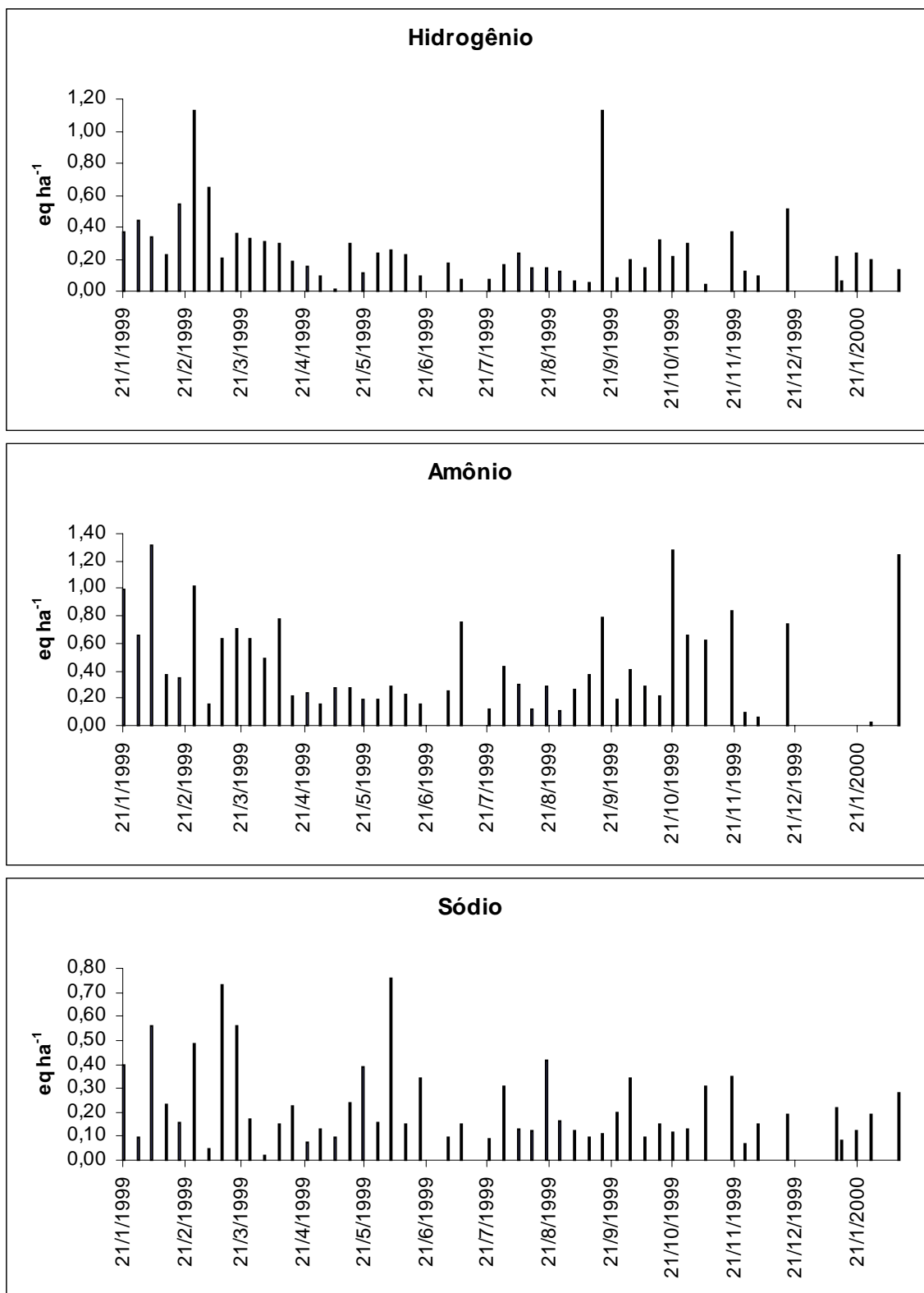


Figura 31 Deposição seca de H⁺, NH₄⁺ e Na⁺ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ no Planalto do PNI.

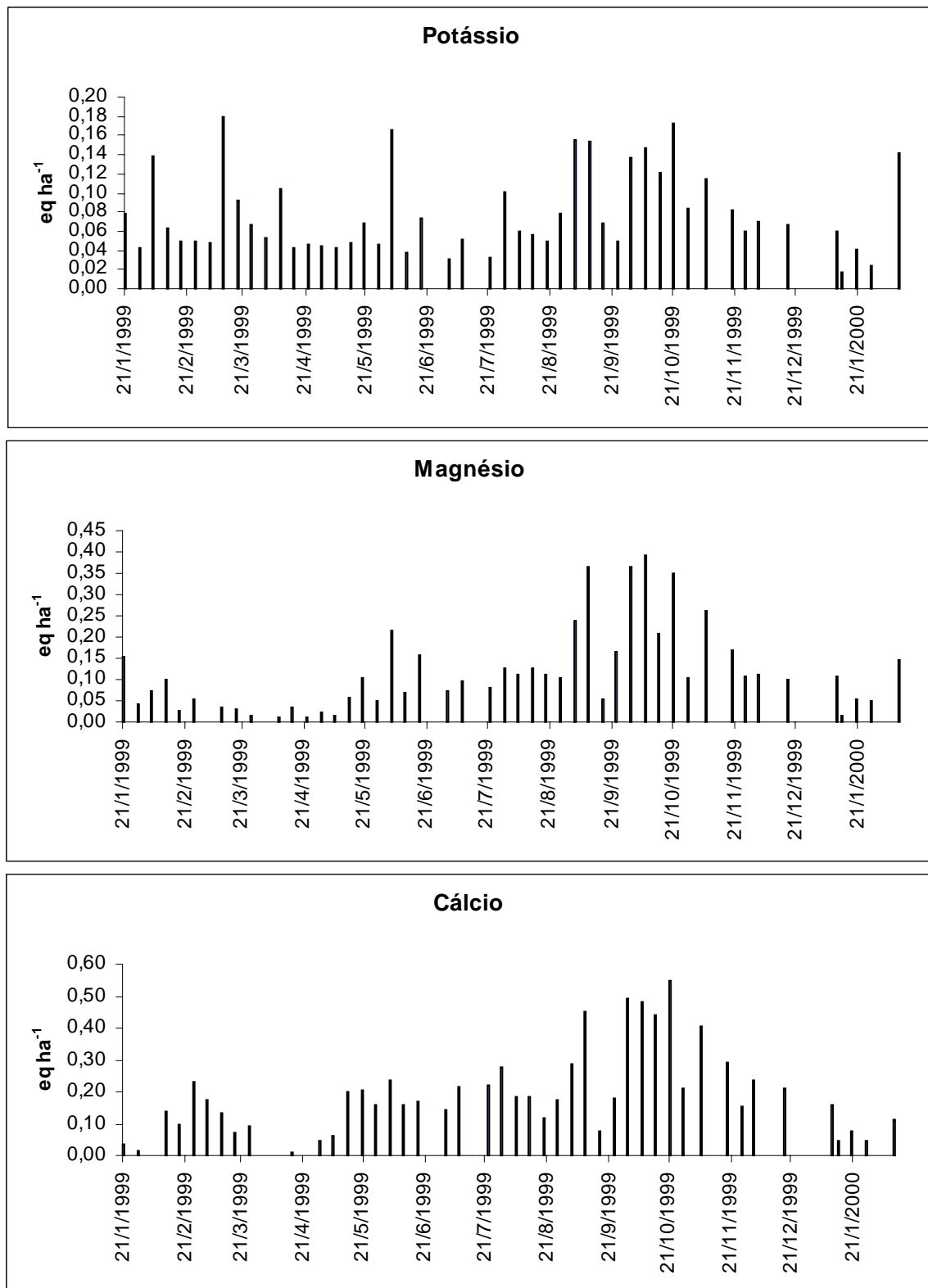


Figura 32 Deposição seca de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} em $eq\ ha^{-1}\ evento^{-1}$ no Planalto do PNI.

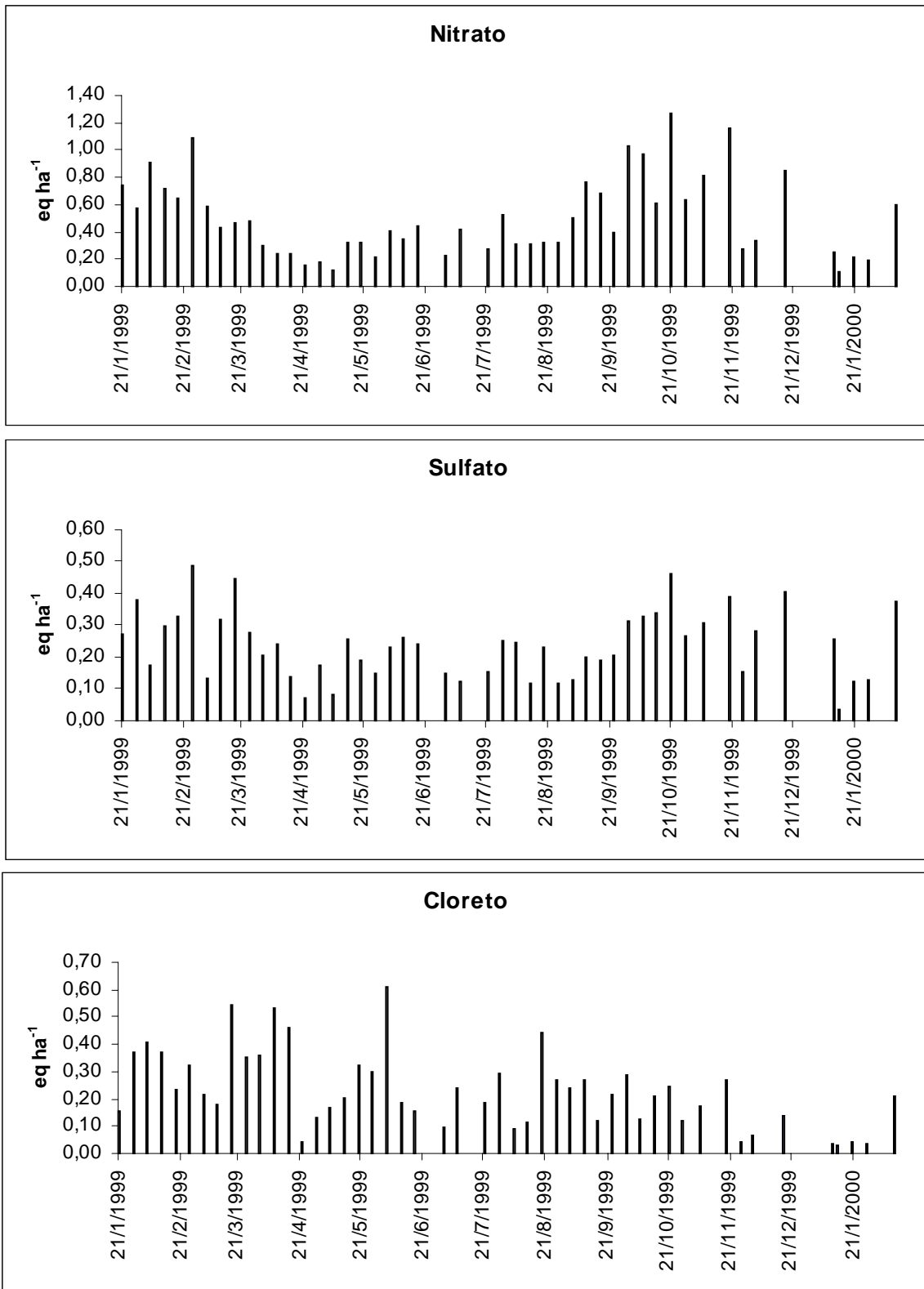


Figura 33 Deposição seca de NO₃⁻, SO₄⁻² e Cl⁻ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ no Planalto do PNI.

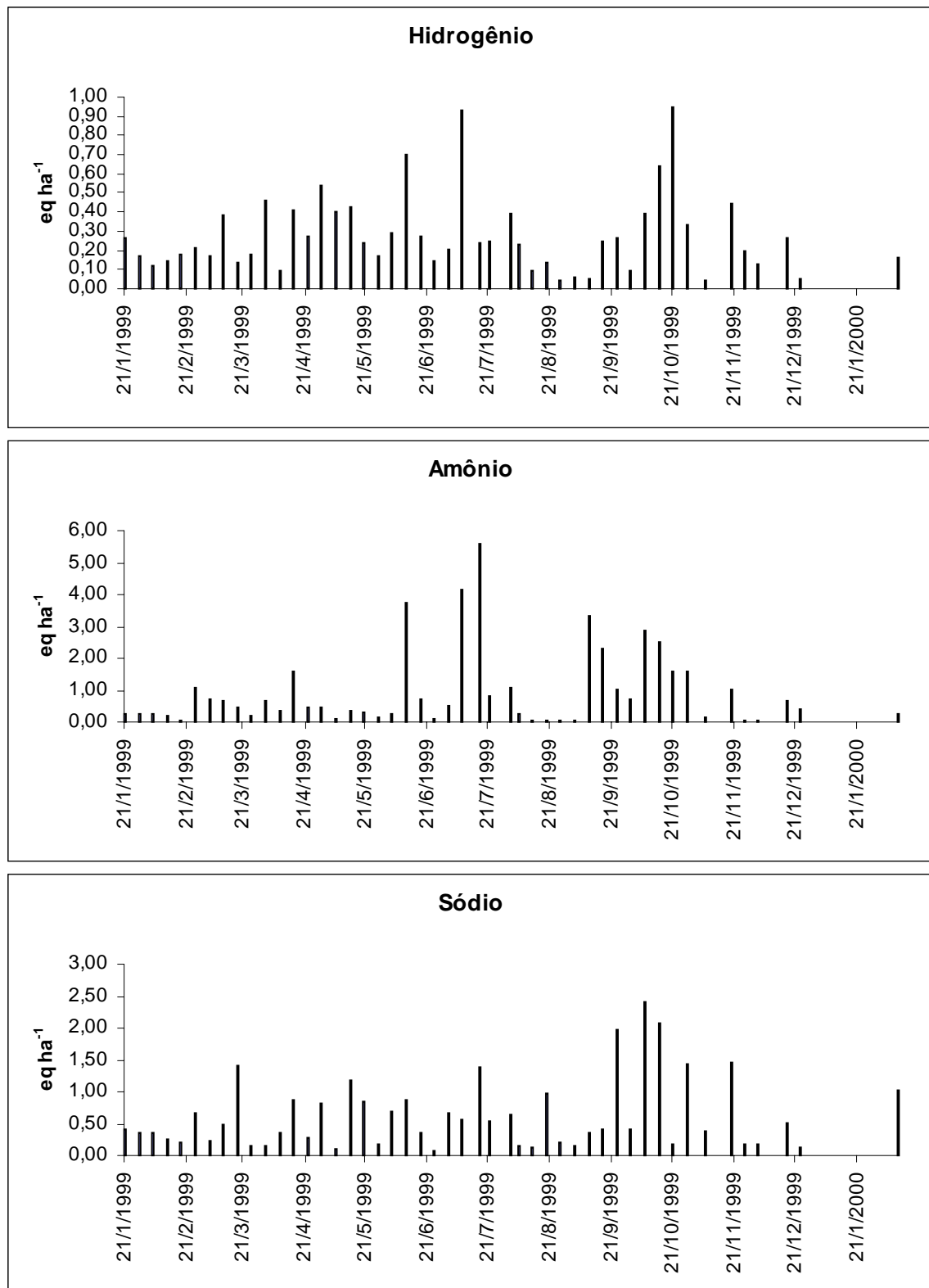


Figura 34 Deposição seca de H^+ , NH_4^+ e Na^+ em $eq\ ha^{-1}\ evento^{-1}$ na Sede do PNI.

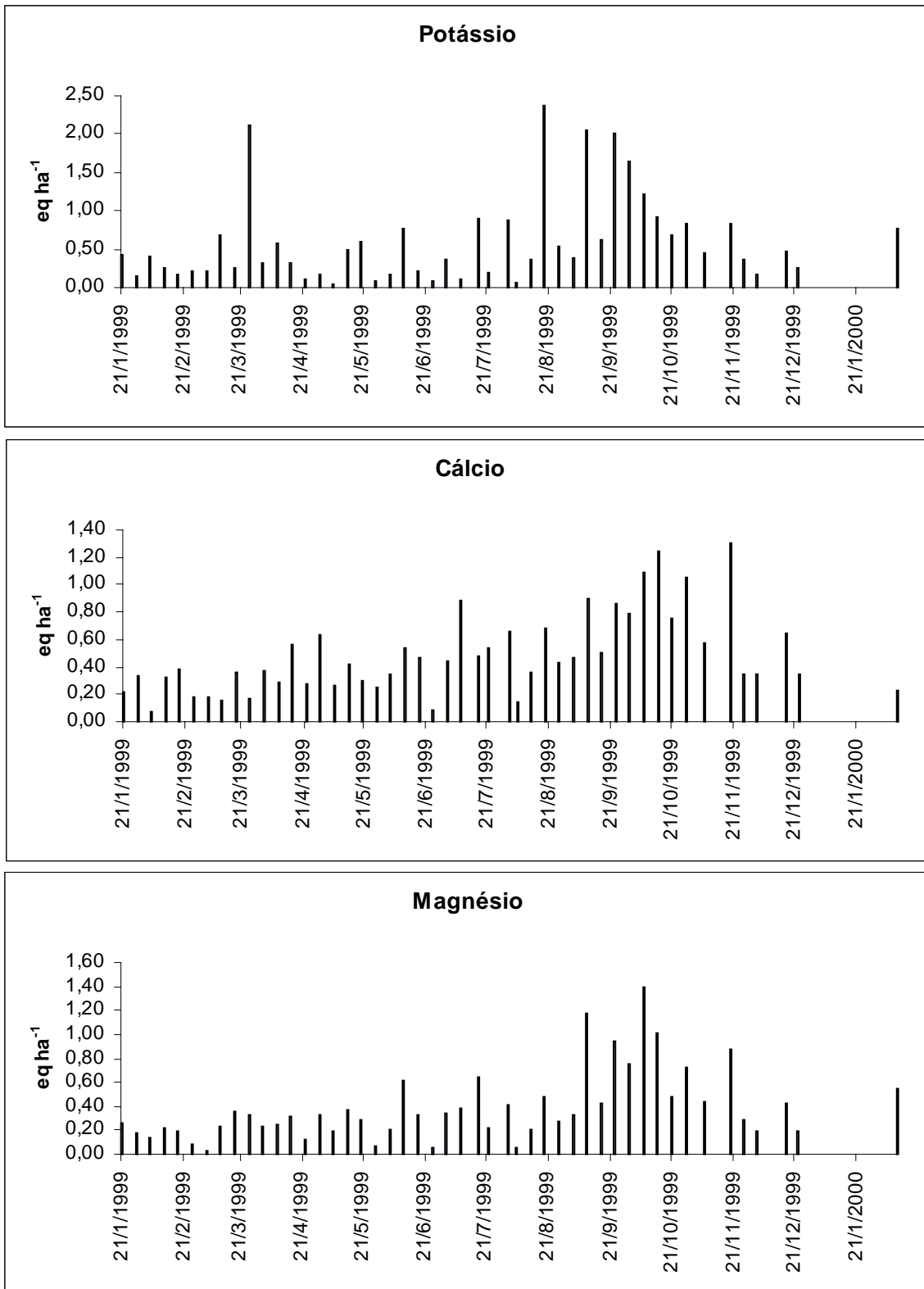


Figura 35 Deposição seca de K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ na Sede do PNI.

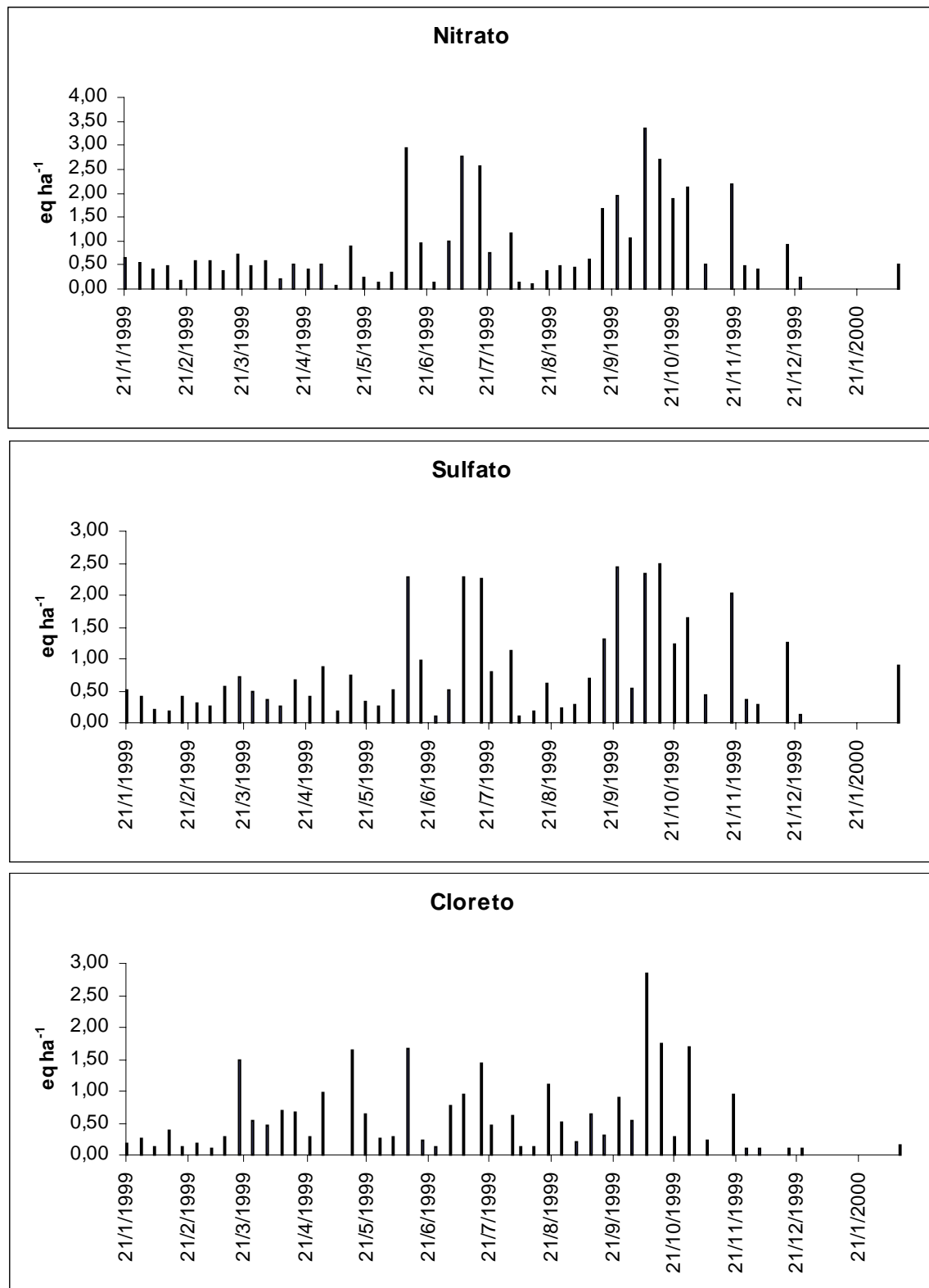


Figura 36 Deposição seca de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- em eq ha^{-1} evento⁻¹ na Sede do PNI.

O Planalto do PNI apresentou as maiores taxas de deposição seca, em dois períodos do ano. O primeiro período foi de janeiro a abril, que embora seja um período de chuvas, possivelmente, as fortes rajadas de ventos nesta época tenham provocado o aumento da deposição seca, por ressuspensão de partículas. Os íons que mostraram maior aumento nas taxas de deposição foram H^+ , NH_4^+ , Na^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . O segundo período ocorrido nos meses de setembro e outubro, provavelmente foi influenciado pela deposição de material oriundo de queimadas. Os íons que mostraram maior aumento nas taxas de deposição seca foram os cátions Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} . Na Sede do PNI a deposição seca também apresentou as maiores taxas deposição em dois períodos. O primeiro período foi entre os meses de junho e julho. Este meses apresentaram as maiores taxas de deposição seca de NH_4^+ do ano, e elevadas taxas de SO_4^{2-} , NO_3^- . Este aumento das taxas de deposição seca possivelmente foi provocado pela baixa precipitação do período. Os segundo período de elevadas taxas de deposição seca na Sede, assim como no Planalto, foi entre os meses de setembro e outubro. A alta incidência de queimadas neste período, provavelmente, foi a causa deste aumento.

7.3.2 VARIAÇÕES SAZONAIS DOS FLUXOS DE DEPOSIÇÃO TOTAL

Nas Figuras (37 a 42) que se seguem são apresentados os fluxos de deposição total, em $eq\ ha^{-1}\ evento^{-1}$, dos parâmetros medidos. A deposição total foi calculada pela soma das deposições seca e úmida.

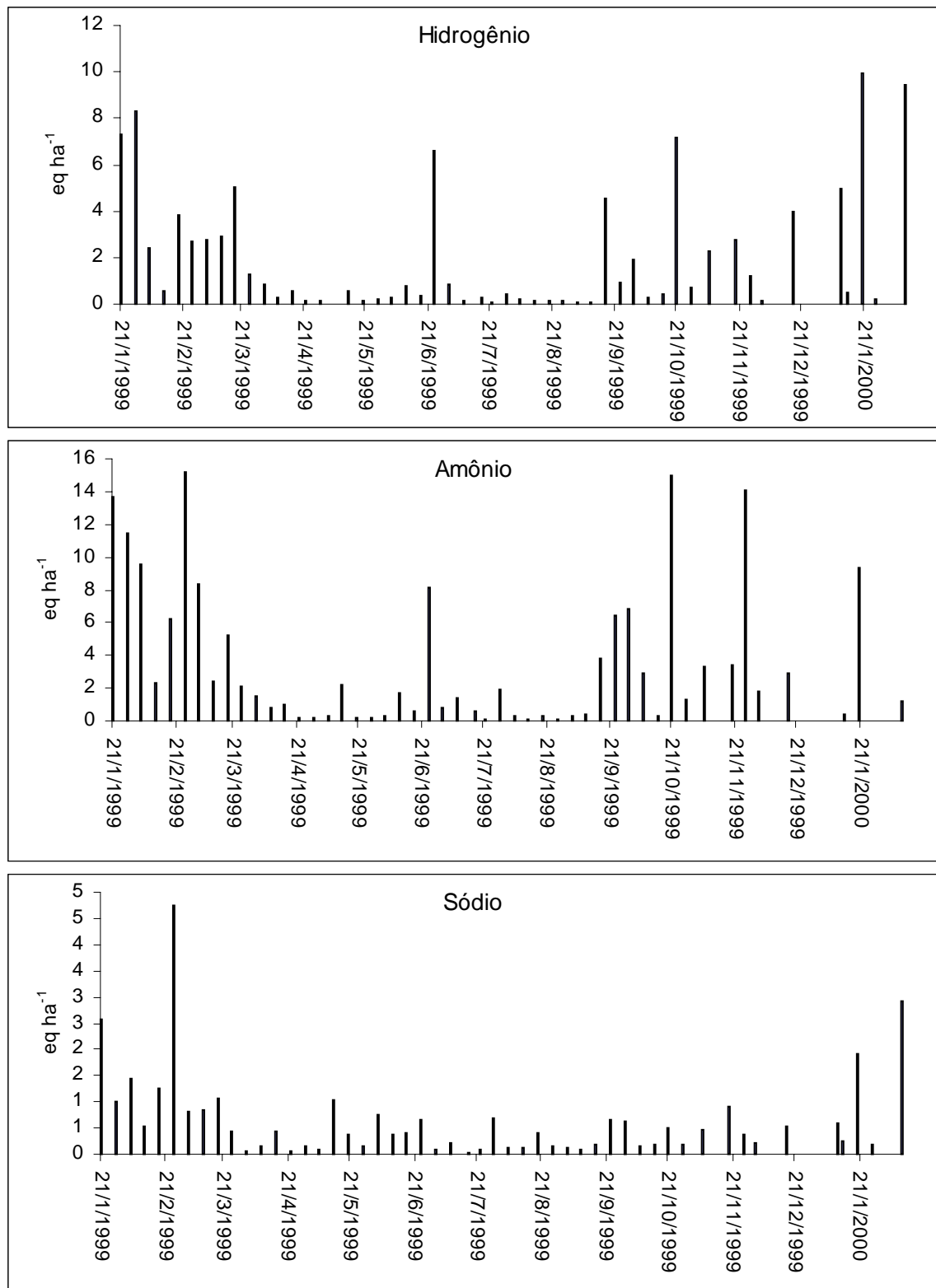


Figura 37 Deposição total de H⁺, NH₄⁺ e Na⁺ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ no Planalto do PNI.

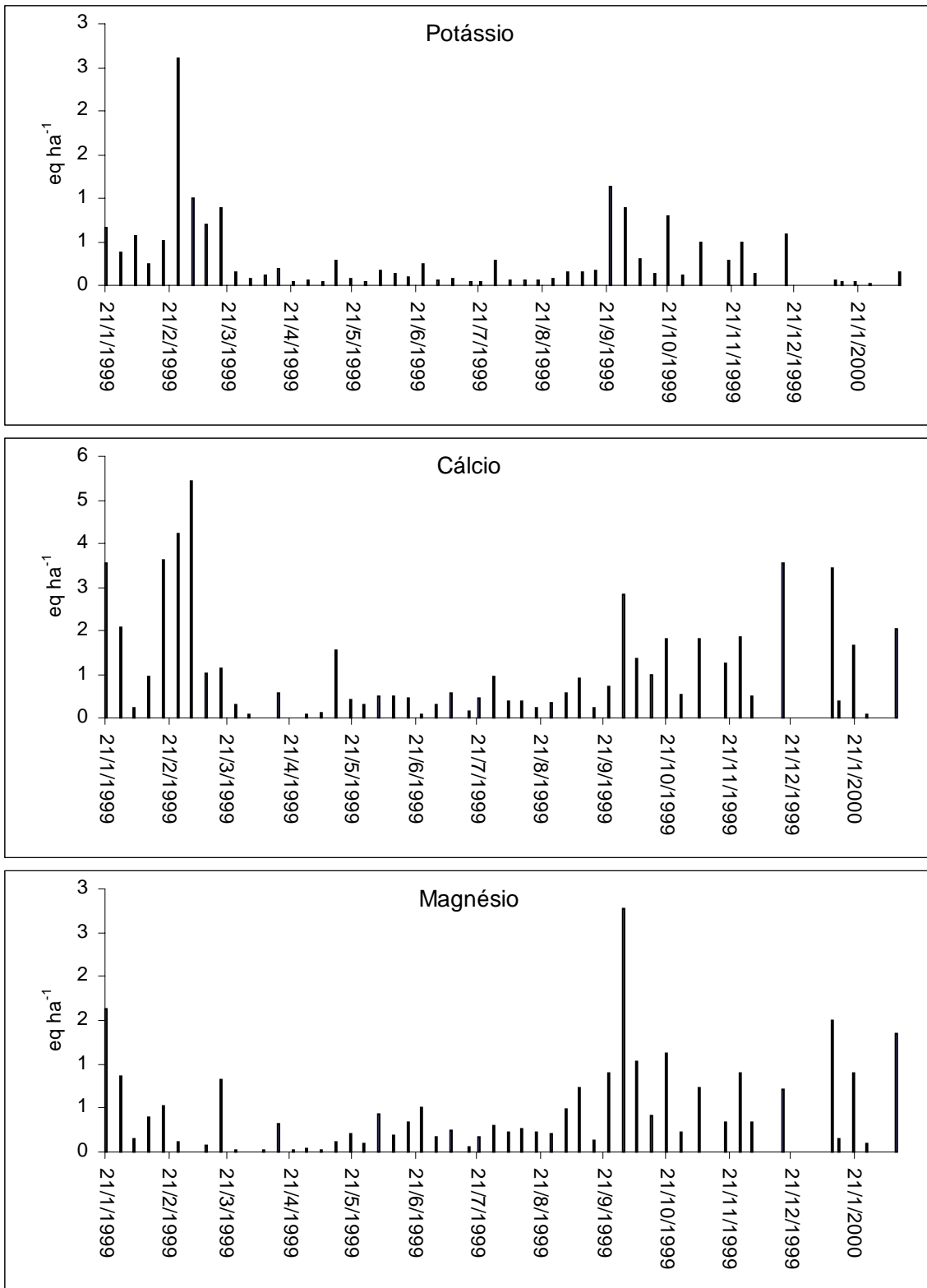


Figura 38 Deposição total de K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ no Planalto do PNI.

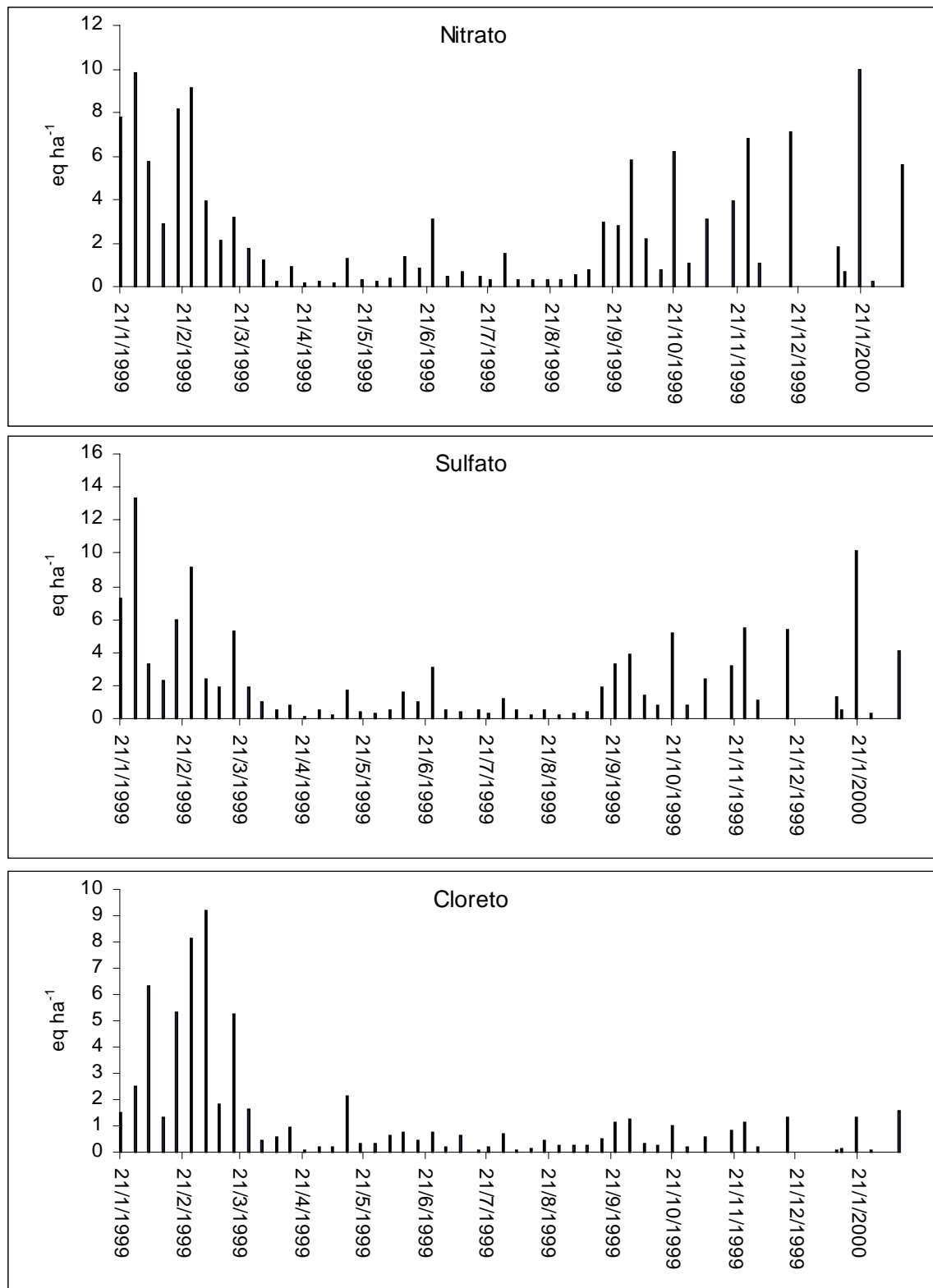


Figura 39 Deposição total de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- em $\text{eq ha}^{-1} \text{ evento}^{-1}$ no Planalto do PNI.

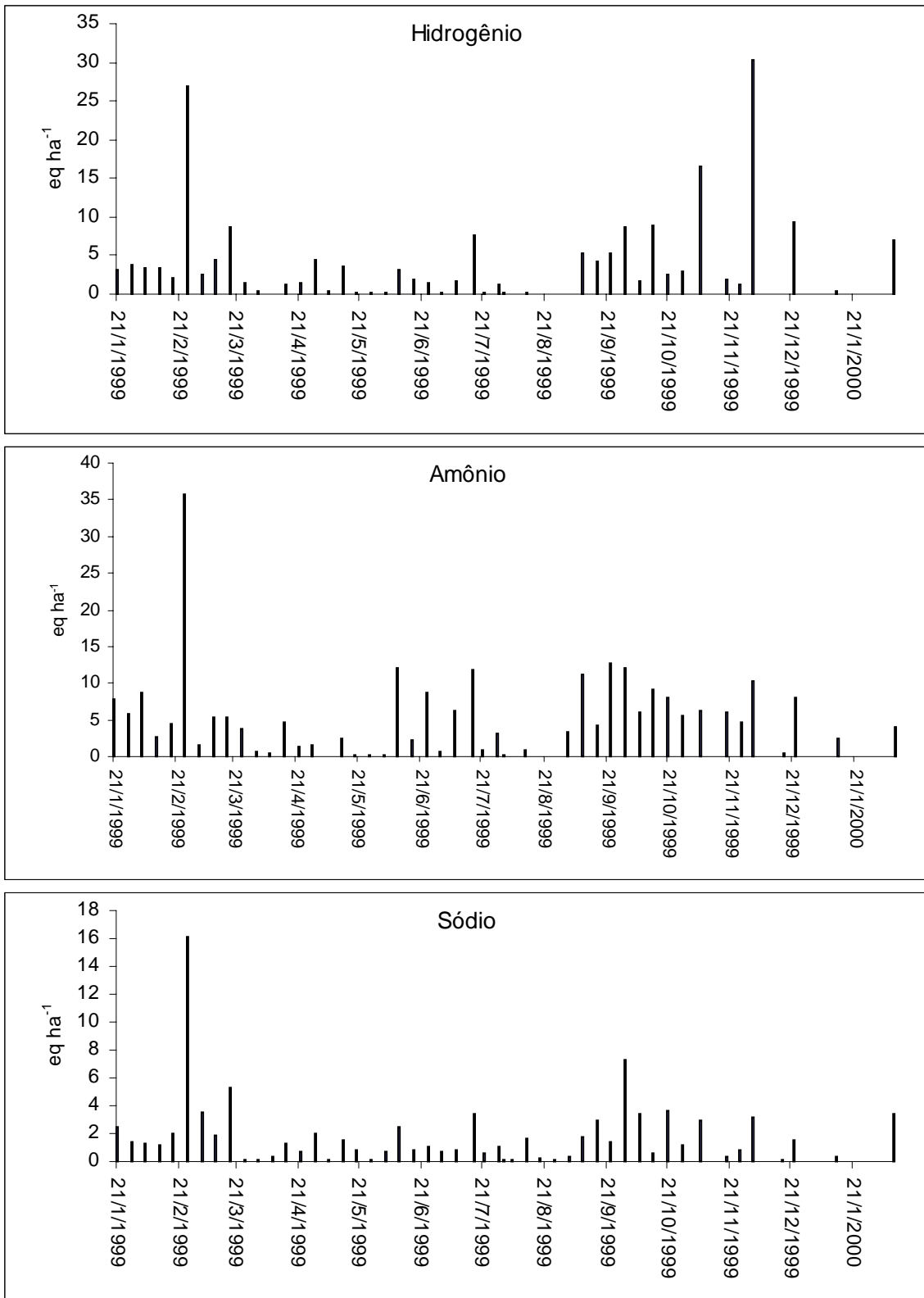


Figura 40 Deposição total de H⁺, NH₄⁺ e Na⁺ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ na Sede do PNI.

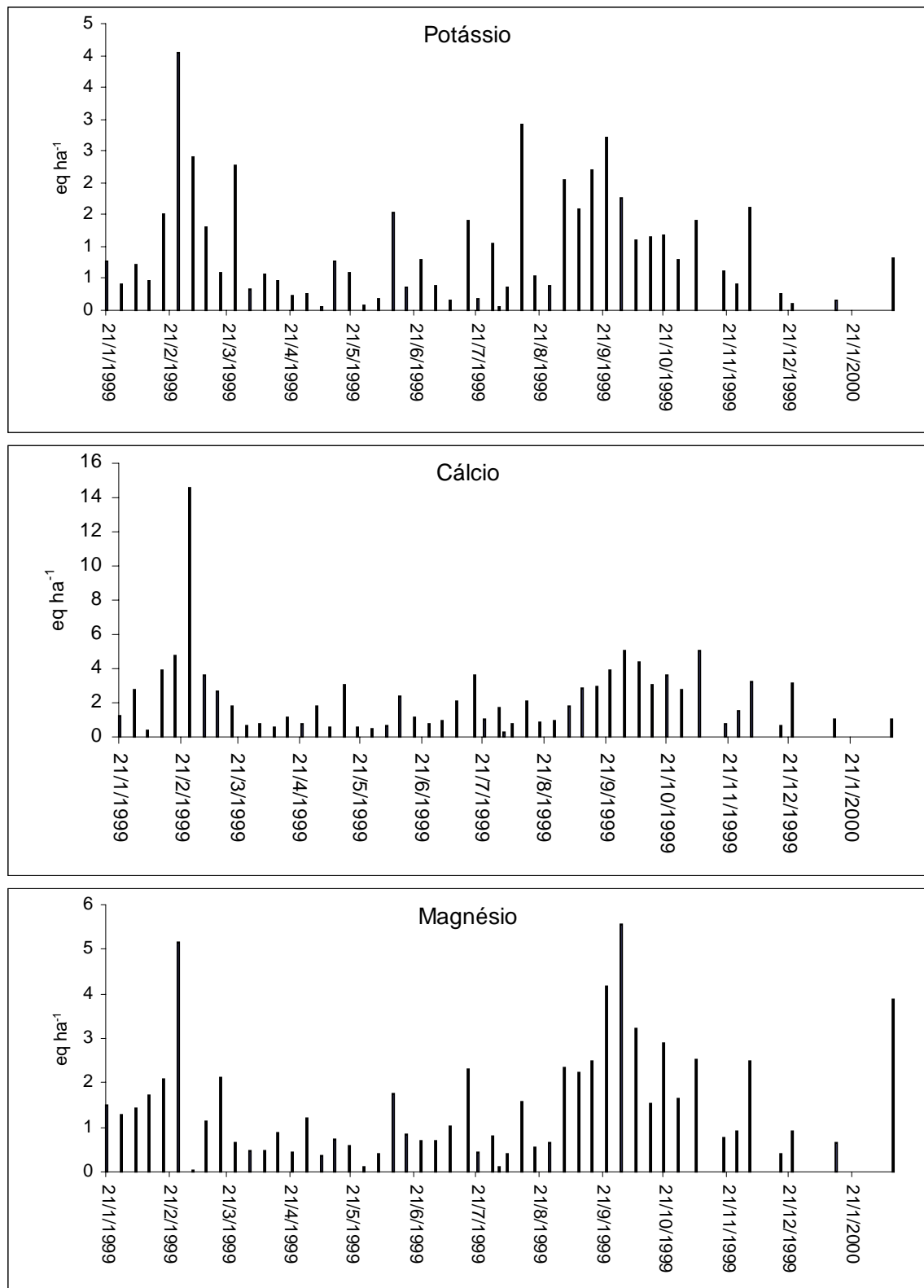


Figura 41 Deposição total de K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ na Sede do PNI.

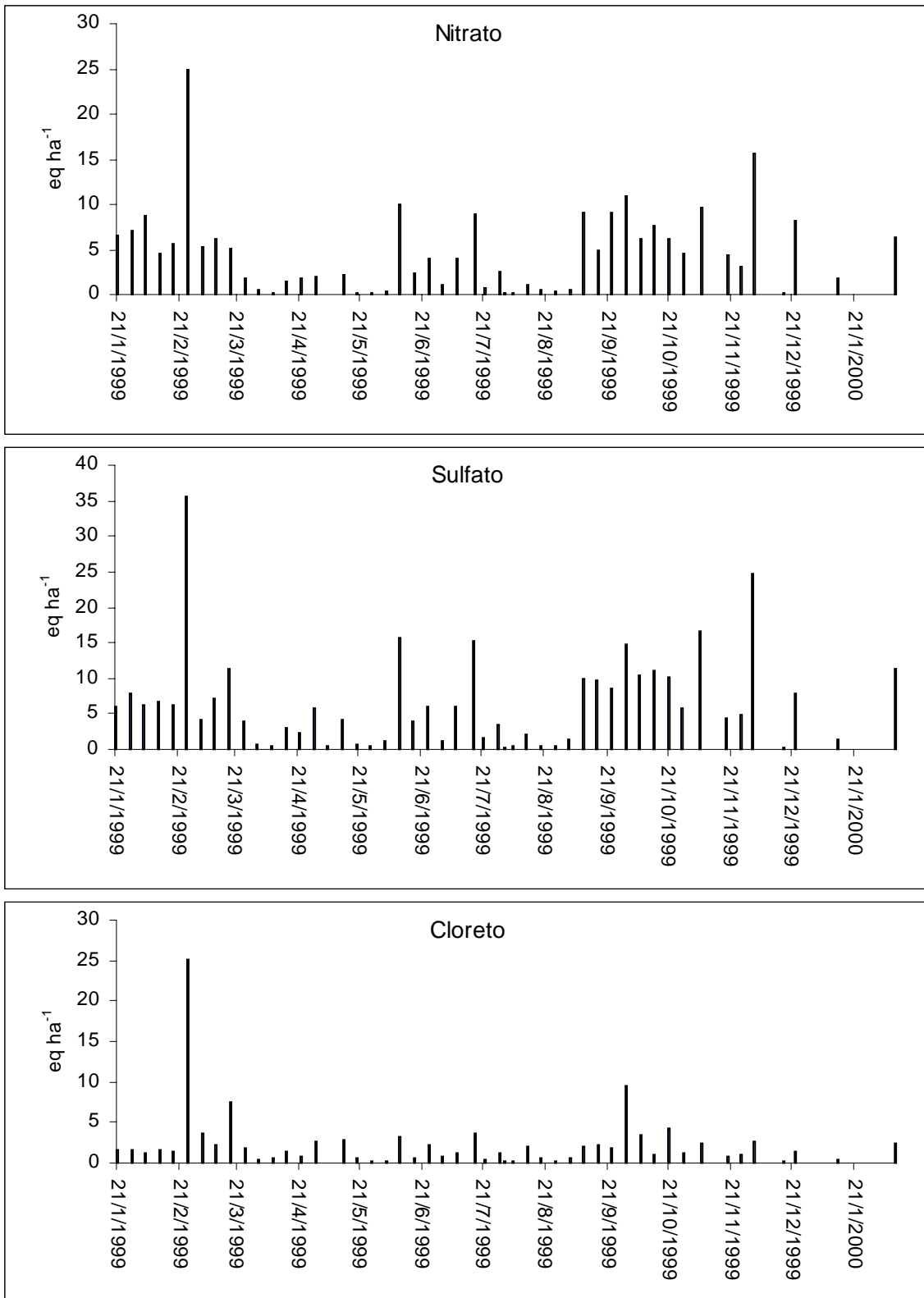


Figura 42 Deposição total de NO₃⁻, SO₄⁻² e Cl⁻ em eq ha⁻¹ evento⁻¹ na Sede do PNI.

7.4 EVENTOS EXTREMOS POSSIVELMENTE PROVOCADOS POR TRANSPORTE DE MATERIAL DE QUEIMADA

Durante a estação seca é notório o aumento de poluentes na atmosfera, devido principalmente, a ausência de chuvas. Essas quando ocorrem trazem da atmosfera inúmeros poluentes.

A estação seca é também a estação mais propensa às queimadas, que lançam na atmosfera diversos gases e finíssimas partículas. Esses gases e partículas podem ser transportados a grandes distâncias por massas de ar.

O período de queimadas na América do Sul começa mais ou menos no mês de junho e se estende até a volta do período de chuvas, em torno de outubro. Em 1999 o mês de setembro foi um período crítico, no que se diz respeito à queimadas. As amostras coletadas no dia 30 de Setembro, 1999, nos dois pontos do PNI chamaram atenção pela elevada turbidez, até então não observada. O material particulado, resultado da filtragem de aproximadamente 500 mL da amostra, formou uma camada escura no filtro, não observada na amostra de deposição seca, coletada no mesmo dia. A Figura 43, exibem os filtro das amostras IS990930DS; IS990930DU e IP990930DS; IP990930DU, respectivamente.

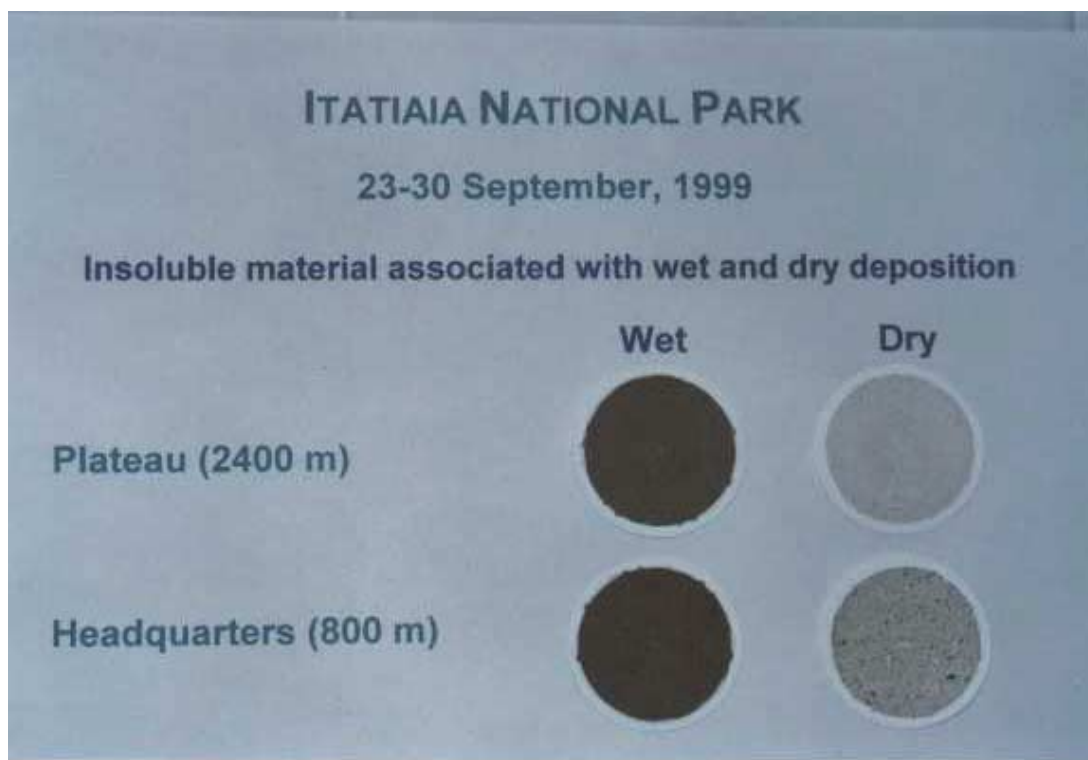


Figura 43 Material insolúvel, associado com deposição seca e úmida, retido em filtro de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,22 μm .

As análises químicas revelaram as maiores concentrações de todo o ano, além disso, a presença de formiato (HCOO^-) e oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), que não estiveram presentes até então. Os dados das análises químicas encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28 Concentrações dos analitos nas amostra do dia 30/09/99 e a média anual

Amostra	Prec (mm)	pH	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{eq L}^{-1}$)											C/A
			H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	NO_3^-	SO_4^{-2}	Cl^-	HCOO^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
IP990930DU	5,8	4,5	30,2	111,5	4,9	13,1	31,6	35,3	82,2	55,4	16,6	35,4	2,0	1,2
IS990930DU	8,6	4,2	60,3	138,3	11,4	12,5	26,6	30,9	93,2	87,5	15,3	34,8	4,4	1,2
IPDU Média	50,0	5,2	5,7	9,7	1,3	0,7	2,2	0,8	8,2	7,9	3,7	--	--	1,0
ISDU Média	44,7	5,0	11,3	16,7	3,6	1,4	4,8	2,7	12,1	19,5	3,8	--	--	1,1
IP990930DU/IPDU	0,1		5,3	11,5	3,8	18,7	14,3	44,2	10,0	7,0	4,5	--	--	
IS990930DU/ISDU	0,2		5,3	8,3	3,2	8,9	5,5	11,5	7,7	4,5	4,0	--	--	

C/A \rightarrow razão cátion/ânion

IP990930DU/IPDU \rightarrow razão das concentrações da amostra pela média anual.

IPDU Média \rightarrow média anual

As concentrações de HCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ foram detectadas somente nestas amostras

A relação entre a concentração encontrada na amostra e a média anual, obtida sem a presença de *outliers*, revela o grau de superioridade do evento (Tabela 28). As variáveis que mais se destacaram foram Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} , mostrando-se 44, 19 e 14 vezes maior que a média, respectivamente, no caso no Planalto. ANDREAE, (1983) propõem que o excesso de K^+ é um bom indicador de queima de biomassa. Já o Mg^{2+} , faz parte da estrutura da clorofila, e a queima de vegetação provavelmente emite grande quantidade deste íon.

A presença extra dos ânions $HCOO^-$ e $C_2O_4^{2-}$ não foi suficiente para balancear os cátions, revelando assim a provável presença de acetato (CH_3COO^-), que foi detectado, porém não quantificado por incapacidade da técnica analítica empregada. A partir da diferença, entre somatório de cátions e ânions, foi possível estimar a concentração de CH_3COO^- como aproximadamente 35 e 45 $\mu eq L^{-1}$, em IP990930DU e IS990930DU, respectivamente. Elevadas concentrações de CH_3COO^- e $HCOO^-$ foram encontradas por ANDREAE, *et al.*, (1988), em plumas derivadas de queima de biomassa na Amazônia.

Agora a pergunta é onde está localizada a fonte deste material.

A similaridade entre as amostras IS990930DU e IP990930DU, mesmo com o desnível de aproximadamente 1600 metros, entre os pontos em que foram coletadas, propõe que o evento passa ter sido em grande escala, atingindo os dois pontos ao mesmo tempo. Os guardas do PNI revelaram, por comunicação pessoal, a não evidencia de queimadas próximas em proporções suficientes para atingir os dois pontos ao mesmo tempo.

Durante a estação seca nas Regiões Norte e Centro – Oeste, compreendida entre os meses de julho a outubro ocorrem, em grandes quantidades, queimadas antropicas em áreas de Cerrado e de Floresta Tropical. Estas queimadas são fontes de poluição atmosférica, emitindo uma grande quantidade de gases (CO , CO_2 , NO_x , hidrocarbonetos, etc.) e de partículas de aerossóis (ARTAXO, *et al.*, 1988; CRUTZEN&ANDREAE, 1990). FREITAS, (1999) estudou o transporte destas emissões utilizando o modelo atmosférico de

mesoescala (*RAMS - Regional Atmospheric Modeling System*) juntamente com produtos de sensoriamento remoto. A sua modelagem mostra a pluma de CO advectada e dispersada a partir de queimadas na Amazônia e Brasil Central. Gráficos de isolinhas de CO fornecidos pelo Dr. Saulo Ribeiro de Freitas, via e-mail, como resultado de seu trabalho de modelagem, mostram a pluma de CO se deslocando do interior do país, fronteira com a Bolívia, de forma gradativa, até atingir um máximo sobre o Rio de Janeiro, no dia 30/09/1999, data do evento em análise.

Tendo em vista todas as evidências, concluí-se que o evento em questão foi, realmente, ocasionado por material de queimada, transportado de longa distância. Após este evento, alguns outros eventos mostraram características semelhantes, no mês de Outubro, mas não na mesma magnitude. Os eventos do mês de Outubro podem ter sido influenciados por algum resquício da pluma.

8 CONCLUSÃO

As deposições atmosféricas no PNI mostraram um padrão semelhante ao de outras áreas remotas do mundo. As concentrações encontradas na chuva do PNI estiveram, em média, baixas. Porém, no período de Setembro – Outubro de 1999, eventos anormais ocorreram. Esses eventos foram ocasionados por material oriundo de queimadas, possivelmente, do interior do país, fronteira com a Bolívia. Após o retorno do período chuvoso, as concentrações voltaram a se manter baixas.

O cálculo do fluxo de deposição revelou que embora as concentrações fossem baixas, o volume de chuva precipitado provocou uma grande deposição úmida, principalmente dos íons SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ . As deposições úmidas de NH_4^+ e NO_3^- chegaram a ser superiores as encontradas em Niterói – RJ. Todavia, a deposição seca mostrou-se bastante reduzida, fruto do intenso processo de remoção dos poluentes da atmosfera, provocado pela freqüente precipitação. A deposição seca apresentou importante papel na deposição total dos cátions base, chegando a ser responsável, em média por 59% da deposição de K^+ . A vegetação, presente em maior abundância e diversidade na parte baixa do PNI, foi a principal responsável pela deposição seca dos cátions base, marcadamente diferenciada entre os pontos de amostragem. Todavia, de modo geral, a deposição úmida foi mais efetiva no carreamento dos elementos da atmosfera, depositando em média 80% do total. O íon mais importante na deposição total do Planalto foi o NH_4^+ ($173 \text{ eq ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$), e na Sede o SO_4^{2-} ($324 \text{ eq ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$), foi o íon que mais se destacou.

A influência da contribuição da fonte marinha (aerossóis marinhos) mostrou-se presente nas deposições atmosféricas verificadas na Sede do PNI. Este fato se destacou, não só em virtude dos maiores valores (em relação ao Planalto) de concentração e taxas de deposição de íons que caracterizam bem a influência do aerossol marinho, que são principalmente o Na^+ e o Cl^- , mas também pela semelhança da razão Cl^-/Na^+ entre as deposições atmosféricas e a água do mar. Na Sede, a relação entre as concentrações dos íons Cl^- e Na^+ mostram um coeficiente de correlação linear bastante significativo ($r = 0,83$, $p < 0,001$). Além disso, a razão Cl^-/Na^+ , em unidade molar, foi 1,1, bastante semelhante a razão Cl^-/Na^+ na água do mar, que é 1,165. O mesmo não se observou para o Planalto, que apresentou um coeficiente de correlação não significativo e uma razão Cl^-/Na^+ de 2,9. Estas observações apontam para a hipótese de diferentes massas de ar influenciando a deposição. As massas de ar que atingem a Sede (formadas principalmente de sistemas frontais) apresentam aerossol marinho evidenciado pela relação Cl^-/Na^+ . Já o Planalto é possivelmente atingido por massas de ar que penetram no continente pelo Norte e Nordeste do Brasil e chegam pelo interior do país até o RJ, isso explica o excesso de Cl^- em relação ao Na^+ na precipitação, já que o Cl^- pode ser transportado sob a forma gasosa à maiores distâncias.

A precipitação apresentou pH levemente ácido, com uma MPV de 5,35, para o Planalto, e 5,00 para a Sede. A análise de regressão linear múltipla possibilitou a modelagem dos principais compostos controladores do pH. No Planalto os principais responsáveis foram o H_2SO_4 , provocando a acidificação, e sais de características básicas de Ca^{2+} , responsáveis pela captura do H^+ . Já na Sede, o ácido H_2SO_4 , também contribuiu para a acidificação. Como agente neutralizante na Sede a NH_3 foi sem dúvida o mais importante.

A análise de regressão múltipla possibilitou, também, a reconstituição dos compostos de SO_4^{-2} e NO_3^- . No Planalto, as concentrações de SO_4^{-2} e NO_3^- observadas, foram compostas basicamente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 e H_2SO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 e NaNO_3 , respectivamente. Os resultados indicam que aproximadamente 54% do SO_4^{-2} e 57% do NO_3^- foram representados pelo

modelo. Desta fração, a maior parte, 72% do SO_4^{-2} e 83% do NO_3^- , foram neutralizados pelo NH_3 . A fração de SO_4^{-2} que transferiu o H^+ para o Cl^- do aerossol marinho, formando Na_2SO_4 , foi 10%. O NO_3^- também contribuiu para a volatilização do Cl do aerossol marinho, com 6,3%. 10,2% do NO_3^- explicado formou KNO_3 . Esta formação provavelmente ocorreu em reações na superfície de folhas. O SO_4^{-2} esteve em sua forma ácida em 9% do total explicado. Já na Sede, a presença de maiores concentrações favoreceu a modelagem de forma a obter melhores resultados. Os resultados indicam que aproximadamente 84% do SO_4^{-2} e 87% do NO_3^- foram representados pelo modelo. Aproximadamente 32% do SO_4^{-2} e 75% do NO_3^- explicados, foram neutralizados pelo NH_3 . A fração ácida do SO_4^{-2} constituiu 65%, e do NO_3^- apenas 16%. O Ca^{2+} neutralizou 3% e 7% do SO_4^{-2} e do NO_3^- , respectivamente. Apenas 1,5% do NO_3^- pode ainda ser encontrado sobre a forma de KNO_3 .

A formação preferencial de H_2SO_4 na Sede, pode ser justificada pela possível proximidade da fonte. Enquanto que no Planalto, o SO_2 percorre um caminho maior tendo assim, maior probabilidade de reagir formando um sal de sulfato. O NO_3^- mostra um comportamento semelhante.

A ACP no Planalto apontou as fontes gás - aerossol, biogênica e oceânica como as principais, explicado 79% da variabilidade total dos dados. Na Sede as principais fontes apontadas pela ACP foram: acidez, oceânica e aerossol, explicando 80% da variabilidade total dos dados.

9 BIBLIOGRAFIA

- ABBAS, M. Z. M. *Técnicas quimiométricas na avaliação da água das chuvas em Cubatão, SP*. Piracicaba, 1989. 122 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo.
- ANDREAE, M. O. Soot carbon and excess fine potassium: long - range transport of combustion - derived aerosols. *Science*, v. 220, p. 1148 - 1151, 1983.
- ANDREAE, M. O. Biomass burning: It's history, use and distribution and it's impact on environmental quality and global climate. In: LEVINE, J. S. *Global biomass burning: atmospheric, climatic and biospheric implications*. :MIT Press, Cambridge, Massachusetts 1991. p. 3 - 21.
- ANDREAE, M. O.; TALBOT, R. W.; ANDREAE, T. W., *et al.* Formic and acetic acid over the Central Amazon region, Brazil, 1, dry season. *Journal of Geophysical Research*, v. 93, p. 1616-1624, 1988.
- ANDREAE, M. O.; TALBOT, R. W.; BERRESHEIM, H., *et al.* Precipitation chemistry in central Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, v. 95, n. D10, p. 16,987 - 916,999, 1990.
- ANEJA, V. P. Natural Sulfur Emissions into the Atmosphere. *Journal Air, Waste and Management. Association.*, v. 40, p. 469 - 476, 1990.
- ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; STORMS, H., *et al.* Aerosol characteristics for the Amazon Basin during the wet season. *Journal of Geophysical Research*, v. 95, n. D10 p. 16971-16985, 1990.
- ARTAXO, P. & ORSINI, C. PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, v. B22, p. 259-263, 1987.
- ARTAXO, P. S.; HEDWIG, F.; BRUYNSEELS, R., *et al.* Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin. *Journal Geophysical Research*, v. 93, n. D2, p. 1605-1615, 1988.

- ARTZ, R. S. & LAVRINENKO, R. F. Background precipitation chemistry monitoring in the Soviet Union. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 26, p. 1 - 25, 1993.
- ASMAN, W. A. H. & DIEDEREN, H. S. M. A. Ammonia and acidification. In: Symposium of the European Association for the Science of Air Pollution (EURASAP), 1987, Bilthoven: p. 327.
- AYERS, G. P. & GILLETT, R. W. Acidification in Australia. In: HERRERA, H. H. R. *Acidification in Tropical Countries*. New York : John Wiley, 1988. v. Scope 36. p. 347 - 402.
- AYRES, R. U.; SCHLEISINGER, W. H. & SOCLOW, R. H. Human impacts on the carbon and nitrogen cycles. In: R. H. SOCLOW, C. A., R. BERKHOUT & V. THOMAS. *Industrial Ecology and Global Change*. New York : Cambridge University, 1994. p. 121 - 155.
- BALESTRINI, R. L.; GALLI, L. & TARTARI, G. Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 1455 - 1470, 2000.
- BERNARIE, M. M. *Urban air pollution modeling*. Massachusetts : Cambridge, 1980.
- BRADE, A. C. *A flora do Parque Nacional do Itatiaia*. Rio de Janeiro : Ministério da Agricultura, Serviço Florestal, Parque Nacional do Itatiaia, Boletim nº 5. 1956. 85 p.
- BRAVO, H. A.; SAAVEDRA, M. I. R.; SÁCHEZ, P. A., *et al.* Chemical composition of precipitation in a Mexican Maya region. *Atmospheric Environmental*, v. 34, p. 1197 - 1204, 2000.
- BRICKER, O. P. & RICE, K. C. Acid Deposition to Streams. *Environmental Science Technology*, v. 4, n. 23, p. 379-385, 1989.
- BUSSAB, W. O.; MIAZAKI, E. S. & ANDRADE, D. F. *Introdução à Análise de Agrupamentos*. São Paulo : Associação Brasileira de Estatística - ABE, 1990, 104 p (9º Simposio Nacional de Probabilidade e Estatística, Apostila de curso).
- BUTLER, T. J. & G. E. LIKENS, G. E. The impact of changing regional emissions on precipitation chemistry in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, v. 25A, p. 305 - 315, 1991.
- CACHIER, H.; GAUDICHET, A.; ARTAXO, P., *et al.* Aerosol measurements during biomass burning in tropical Africa savannas. In: CEC Cost. Biatex Joint Meeting Report, 1991, Holanda. : p. 91 - 98.

- CARVALHO, C. N. & LEPRUN, J. C. Atmospheric deposition to a rural tropical site. Analysis of the relationship between amount of precipitation and chemical composition. *Biogeochemistry*, v. 14, p. 99 - 112, 1991.
- CHILD, D. *The essentials of factor analysis*. London : Holt, Rinehart & Winston Ltd., 1970.
- COOPER, J. A. & WATSON, J. G. Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *Journal Air Pollution Control Association.*, v. 30, p. 1116 - 1125, 1980.
- COSTA, C. M. P. *Fluxos hidrogeoquímicos da bacia do Rio Campo Belo (Itatiaia - RJ) na estação das chuvas*. Niterói, 1997. 135 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) - Universidade Federal Fluminense.
- COSTA, C. M. P. & DE MELLO, W. Z. Deposição atmosférica e intercâmbio com a copa da floresta no Maciço do Itatiaia, RJ, na estação das chuvas. *Geochimica Brasiliensis*, v. 11, n. 3, p. 341 - 354, 1997.
- CRUTZEN, P. J. & ANDREAE, M. O. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry et Biogeochemical Cycles. *Science*, v. 250, p. 1669-1678, 1990.
- CURTIN, G. C.; KING, H. O. & MOSIER, E. L. Movement of elements into the atmosphere from coniferous trees in subalpine forest of Colorado and Idaho. *Journal Geochemical Explorer*, v. 3, p. 245 - 263, 1974.
- DAVIS, J. C. *Statistics and Data Analysis in Geology*. :N. York John Wiley and Sons, Inc., 1986. 646 p.
- DE HAAN; BRAUERS, D. T.; OUM, K., *et al.* Heterogeneous chemistry in the troposphere: Experimental approaches and applications to the chemistry of sea salt particles. *Int. Rev. Phys. Chem.* 1999.
- DELWICHE, C. C. The nitrogen cycle. *Scientific American*, v. 19, p. 331 - 369, 1970.
- DE MELLO, W. Z. Bulk precipitation and throughfall chemistry in a coastal premontane wet forest in the western part of Rio de Janeiro metropolitan region. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENT GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES. 2., 1996, Cartagena. : INGEOMINAS/IDEM, v. p. 29 - 31, 1996.
- DE MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, 2001. (in press)
- DE MELLO, W. Z. & MOTTA, J. S. T. Acidez na chuva. *Ciência Hoje*, v. 6, n. 34, p. 41 - 43, 1987a.

- DE MELLO, W. Z.; SOUZA, M. P. & MOTTA, J. S. T. Medidas dos fluxos de deposição seca em Niterói, RJ - nota preliminar. *Ciência e Cultura*, v. 39, n. 11, p. 1075 - 1078, 1987b.
- DOMINGOS, M.; KLUMPP, A. & KLUMPP, G. Air pollution impact on the Atlantic forest in the Cubatão region, SP, Brazil. *Ciência e Cultura*, v. 50, n. 4, p. 230 - 236, 1998.
- DRUMMOND, J. A. *Devastação e preservação ambiental. Os parques nacionais do Estado do Rio de Janeiro*. Niterói : EDUFF, 1997.
- DUYSINGS, J. J. H. M.; VERSTRATEN, J. M.; L. BRUIJNZEEL, *et al.* Relationship between precipitation chemistry and some meteorological parameters in Netherland: a statistical evaluation. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 28, p. 213 - 223, 1986.
- ERISMAN, J. *Atmospheric Deposition of Acidifying Compounds in the Netherlands*. 1992. p. Ph.D - University of Utrecht.
- EVERITT, B. *Cluster Analysis*. : Gower Publishing Co, 1980.
- FERM, M. M. & HULTBERG, H. Dry deposition and internal circulation of nitrogen, sulphur and base cations to a coniferous forest. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 4421 - 4430, 1999.
- FLATOY, F. & H. HOV. NO_x from lightning and the calculated chemical composition of the free troposphere. *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 21373 - 21381, 1997.
- FOWLER, D. Removal of sulphur and nitrogen compounds from the atmosphere in rain and by dry deposition. *Proc. Int. conf. ecol. impact acid precip.*, v.10 p. 22-32, 1980.
- FREITAS, S. R. *Modelamento do Transporte Atmosférico de Aerossóis e Gases Traços Emitidos em Queimadas na Amazônia e Brasil Central*. São Paulo, 1999. Tese de Doutorado em Ciências Atmosféricas - Universidade de São Paulo.
- FREITAS, S. R.; LONG, K. M.; DIAS, M. A. F. S., *et al.* Numerical modeling of air mass trajectories from the biomass burnig areas of the Amazon Basin. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 68, p. 193-206, 1997
- FRINK, C. R. & VOIGHT, G. K. Potencial effects of acid precipitation on soils in the temperate zone. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ACID PRECIPITATION AND THE FOREST ECOSYSTEM, 1, 1975, Washington. : Technical Report, NE-23, p. 685-709.
- FUJITA, S. I.; TAKAHASHI, A. & J. H. WENG, J. H. Precipitation chemistry in East Asia. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 525 - 537, 2000.

- GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: change and consequences. *Environmental Pollution*, v. 102, n. S1, p. 15 - 24, 1998.
- GALLOWAY, J. N. & GAUDRY, A. The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian, Ocean. *Atmospheric Environment*, v. 87, p. 8771 - 8786, 1984.
- GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C., *et al.* The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal Geophysical Research*, v. 87, p. 8771-8786, 1982.
- GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C., *et al.* Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location: Torres del Paine National Park, Chile. *Journal Geophysical Research*, v. 101, n. D3, p. 6883 - 6897, 1996.
- GALLOWAY, J. N.; ZHAO, D.; XIONG, J., *et al.* Acid rain: China, United States, and a remote area. *Science*, v. 236, p. 1559 - 1562, 1987.
- GALY-LACAUX, C. G. & MODI, I. A. Precipitation chemistry in the Sahelian Savana of Niger, Africa. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 30, p. 319 - 343, 1998.
- GARD, E. E.; KLEEMAN, M. J.; GROSS, D. P., *et al.* Direct observation of heterogenous chemistry in the atmosphere. *Science*, v. 279, p. 1184 - 1187, 1998.
- GORDON, A. D. *Classification*. N York: Chapman and Hall, 1981.
- GORDON, G. E. Receptor Models. *Environmental Science Technology*, v. 14, p. 792 - 800, 1980.
- GRAEDEL, T. E. & KEENE, W. C. The tropospheric budget of reactive chlorine. *Global Biogeochem. Cycles*, v. 9, p. 47 - 77, 1995.
- HAMEED, S. & DIGNON, J. Global emissions of nitrogen and sulfur oxides in fossil fuel combustion. *Journal Air, Waste and Management. Association.*, v. 42, p. 159 - 163, 1992.
- HARDING, D. & MILLER, J. M. The influence on rain chemistry of Hawaiian volcano Kilauea. *Journal of Geophysical Research*, v. 87, n. C2, p. 1225-1230, 1982.
- HEIDAM, N. Z. Atmospheric aerosol factor models, mass and missing data. *Atmospheric Environment*, v. 16, n. 8, p. 1923 - 1931, 1982.
- HENRY, R. C.; LEWIS, C. W.; HOPKE, P. K., *et al.* Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environmental*, v. 18, n. 8, p. 1507 - 1515, 1984.

- HERNÁNDEZ, E.; GIMENO, L.; SÁNCHEZ, M., *et al.* Relationship between rain composition in Spain and its sources. *Journal of Geophysical Research*, v. 101, n. D18, p. 23381 - 23387, 1996.
- HICKS, B. & SHANNON, J. D. A method for modeling the deposition of sulfur by precipitation over regional scales. *J. Appl. Met.*, v. 18, p. 1415-1420, 1979.
- HICKS, B. B.; HOSKER, R.; MEYERS, T., *et al.* Dry deposition inferential measurement techniques - I. Design and tests of a prototype meteorological and chemical system for determining dry deposition. *Atmospheric Environment*, v. 25A, p. 2354 - 2359, 1991.
- HILL, J. W. & KOLB, D. K. Chemistry for changing. *Time*, v. 7 p.97-101 1995.
- HOPKE, P. K. *Receptor modeling for air quality management*. Amsterdam : Elsevier, 1991.
- INPE/CPTEC, Grupo de Queimadas. Monitoramento de Queimadas. <http://www.cptec.inpe.br/products/queimadas/queimap.html>. Capturado em 15/12/1999.
- IRWIN, J. G. & WILLIAMS, M. L. Acid Rain Chemistry And Transport. *Environmental Pollution*, v. 50, p. 29-59, 1988.
- KARAKAS, S. Y. & TUNCEL, S. G. Chemical characteristics of atmospheric aerosols in rural site of northwestern Anatolia. *Atmospheric Environment*, v. 31, n. 18, p. 2933 - 2943, 1997.
- KEENE, W. C.; PSZENNY, A. A. P.; GALLOWAY, J. N., *et al.* Sea - salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *Journal Geophysical Research*, v. 91, p. 6647 - 6658, 1986.
- KENDALL, M. G. *Discrimination and Classification*. : C.E.I.R. Ltda., 1963.
- KERMINEN, V. M.; TEINILA, K. & HILLAMO, R. Chemistry of sea - salt particles in the summer Antarctic atmosphere. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2817 - 2825, 2000.
- KLEINMAN, M. T.; PASTERNAK, S.; M., M. E., *et al.* Identifying and estimating the relative importance of source of airborne particulates in New York City. *Environmental Science Technology*, v. 14, p. 62 - 65, 1980.
- LAMEGO, A. R. *O Massiço do Itatiaia e regiões circundante*. Rio de Janeiro : DNPM/Serviço Geológico e Mineralógico, 1938. 93 p.
- LANDIM, P. M. B. *Análise estatística de dados geológicos multivariados*. Rio Claro : UNESP, 2000.

- LANTZY, R. J. & MACKENZIE, F. T. Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. n. 43, p. 511-525, 1979.
- LEE, E.; CHAN, C. K. & PAATERO, P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 3201 - 3212, 1999.
- LEITE, F. *Validação em análise química*. Campinas: Editora Átomo, 1998. 224 p.
- LIKENS, G. E.; DRISCOLL, C. T. & BUSO, D. C. Long - term effects of acid rain: response and recovery of a forest ecosystem. *Science*, v. 272, p. 244 - 246., 1996.
- LIKENS, G. E.; KEENE, W. C.; MILLER, J. M., *et al.* Chemistry of precipitation from a remote, terrestrial site in Australia. *Journal Geophysical Research*, v. 92, n. D11, p. 13,299 - 213,314, 1987.
- LIU, J. Q. & SHI, L. Analysis of chemical composition of precipitation in a typical background site. *Journal of Environmental Sciences*, v. 10, n. 3, p. 1998.
- LOPES, E. C. *Ciclagens de nutrientes em duas pequenas bacias com cobertura predominantemente de Floresta Atlântica no Maciço do Itatiaia - RJ*. Niterói, 1998. 119 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) - Universidade Federal Fluminense.
- MACKENZIE, F. T. Global climatic change: climatically important biogenic gases and feedbacks. In: MACKENZIE, F. T & WOODWELL, G. M. . *Biotic Feedbacks in the Global Climatic System: Will the Warming Feed the Warming*. New York : Oxford University, 1994. p. 22 - 46.
- MILLER, J. C. & MILLER, J. N. *Statistics for analytical chemistry*. Chichester : Ellis Horwood Limited, 1993. 232 p.
- MOLDAN, B. & CERNY, J. *Biogeochemistry of small cathments: a tool for enviromental research*. New York : John Willey Sons, 1994. 409 p.
- MOLDAN, B.; VESELY, M. & BARTOŇOVÁ, A. Chemical composition of atmospheric precipitation in Czechoslovakia, 1979 - 1984 - I. Monthly samples. *Atmospheric Environment*, v. 21, n. 11, p. 2383 - 2395, 1987.
- MOODY, J. L.; PSZENNY, A. A. P.; GAUDRY, A., *et al.* Precipitation composition and its variability in southern Indian Ocean: Amsterdam Island, 1980 - 1987. *Journal of Geophysical Research*, v. 96, n.D16 p. 20769 - 20786, 1991.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; FORTI, M. C.; LASCIO, V. L. D., *et al.* Acidification in Southeastern Brazil. In: RODHE, H., HERRERA, R. *Acidification in tropical countries*. Chichester : John Wiley and Sons, 1988. v. p. 257-296.

- NAGAMOTO, C.; PARUNGO, F.; KOPCEWICZ, B., *et al.* Chemical-Analysis Of Rain Samples Collected Over The Pacific-Ocean. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*, v. 93, n. D13, p. 22343-22354, 1990.
- NOBRE, C. A.; MATTOS, L. F.; DEREZYNSKI, C. P., *et al.* Overview of atmospheric conditions during the Smoke, Clouds, and Radiation - Brazil (SCAR - B) field experiment. *Journal of Geophysical Research*, v.103 n.24 p.31809-31820, 1998.
- OVERREIN, L. N.; SEIP, H. M. & TOLLAN, A. *Acid precipitation - effects on forest and fish*. Oslo, Norway : Projeto final do SNSF 1972-1980, 1981.
- PARSONS, W. F. J. & KELLER, M. Controls on nitric oxide emissions from tropical pasture and rain forest soils. *Biol Fertil Soils*, v. 20, n. p. 151 - 156, 1995.
- PASQUILL, F. *Atmopheric diffusion*. New York : Freeman 1974.
- PENALVA. *Geologia e Tectônica da Região do Itatiaia*. São Paulo : Boletim da Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia , Ciências e Letras, Geologia, 1967. 94 - 197 p.
- PIELOU, E. C. *The Interpretation of Ecological Data*. : Wiley-Interscience, 1984.
- PITTS, B. J. F. & PITTS, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. California : Academic Press, 1999. 969 p.
- POTH, M.; ANDERSON, I. C.; MIRANDA, H. S., *et al.* The magnitude and persistence of soil NO, N₂O, CH₄ e CO₂ fluxes from burned tropical savanna in Brasil. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 9, n. 4, p. 503 - 513, 1995.
- PRICE, C.; J., P. & PRATHER, M. NO_x from lightning. 2. Constraints from Global Atmospheric Electric Circuit. *J. Geophys. Res.*, v. 102, n. p. 5943 - 5951, 1997b.
- PRICE, C.; PENNER, J. & PRATHER, M. NO_x from lightning. 1. Constraints from Global Atmospheric Electric Circuit. *J. Geophys. Res.*, v. 102, n. p. 5929 - 5941, 1997a.
- RAYNAL, R. Fomations de Pentes et Évolution Climatique dans la Serra da Mantiqueira. *Z. Geomorplol*, v. 5. p. 279 -329, 1957.
- REICHLE, H. G.; CONNORS, V. S.; HOLLAND, J. A., *et al.* Middle and upper tropospheric carbon monoxide mixing ratios as measured by a satellite borne remote sensor during november. *Journal of Geophysical Research*, v. 91, n. D10, p. 10865 - 10888, 1986.

- REID, J. M.; LEOD, D. D. M. & CRESSER, M. S. Factors affecting the chemistry of precipitation and river water in an upland catchment. *Journal of Hydrology*, v. 50, p. 129 - 145, 1981.
- RIBEIRO FILHO, E. *Geologia e petrologia dos maciço do Itatiaia e Passa Quatro*. São Paulo : Boletim da Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Geologia, 1967. 5-93. p.
- ROCK, N. M. S. *Numerical Geology*. Nedlands : Springer - Verlag, 1988. 427 p. (Lecture Notes in Earth Sciences).
- RODRIGUES, J. E. Aplicação de sensoriamento remoto no mapeamento geológico da região do complexo alcalino de Itatiaia. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 1982, Brasília: v. 1, p. 91-101, 1982
- SAMARA, C. & TSITOURIDOU, R. Fine and Coarse Ionic Aerosol Components in Relation to Wet and Dry Deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 120, n. p. 71 - 88, 2000.
- SCHWEITZER, F.; MIRABEL, P. & GEORGE, C. Multiphase chemistry of N₂O₅, ClNO₂ and BrNO₂. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, n. p. 3942 - 3952, 1998.
- SEINFELD, J. H. *Air pollution: Physical and Chemical Fundamentals*. New York : McGraw-Hill, 1975.
- SEINFELD, J. H. *Atmospheric Chemistry: Chemistry and Physics of Air pollution*. New York : Wiley, 1986.
- SEISEL, S.; CARLOZ, F.; FENTER, F. F. V. D. B., *et al.* The heterogeneous reaction of NO₃ with NaCl and KBr: A nonphotolytic source of halogen atoms. *Geophys. Res. Lett.*, v. 24, p. 2757 - 2760, 1997.
- STALLARD, R. F. & EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon, 1, Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *Journal of Geophysical Research*, v. 86, p. 9844 - 9858, 1981.
- STEVENS, R. K. & PAGE, T. G. Overview of the mathematical and empirical receptor models workshop (QUAIL ROOST II). *Atmospheric Environmental*, v. 18, n. 8, p. 1499 - 1506, 1984.
- SWAP, R.; GARSTANG, M.; MACKO, S., *et al.* The long-range transport of southern African aerosols to the tropical South Atlantic. *Journal Geophysical Research*, v. 101, p. 23777-23792, 1996.
- TANNER, P. A. Analysis of Hong Kong daily bulk and wet deposition data from 1994 to 1995. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 1757 - 1766, 1999.

- THURSTON, G. D. & SPENGLER, J. D. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmospheric Environmental*, v. 19, n. 1, p. 9 - 25, 1985.
- VITOUSEK, P. M.; ABER, J. D.; HOWARTH, R. W., *et al.* Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications*, v. 7, n. 3, p. 737 - 750, 1997.
- WANG, Y.; JACOB, D. J. & J. LOGAN. Global Simulation of Tropospheric O₃ - NO_x - Hydrocarbon Chemistry. 1. Model Formulation. *J. Geophys. Res.*, v. 103, p. 10713 - 10725, 1998.
- WATSON, J. G. *Receptor models relating ambient suspended particulate matter to source*. North Carolina : Environmental Protection Agency, 1981.
- WEAST, R. C. *CRC Handbook of chemistry and physics*. : Boca Raton, CRC Press. Inc., 1985.
- WESELY, M. L. & HICKS, B. B. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2261 - 2282, 2000.
- YAMASOE, M. A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A. H., *et al.* Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in Amazon Basin: water - solubles species and trace elements. *Atmospheric Environmental*, v. 34, p. 1641 - 1653, 2000.
- ZELLER, K.; HARRINGTON, D.; RIEBAU, A., *et al.* Annual wet and dry deposition of sulfur and nitrogen in the snowy range, Wyoming. *Atmospheric Environmental*, v. 34, p. 1703 - 1711, 2000.

APÊNDICE 1

10 APÊNDICE 1 - DIAS DE COLETA

IPDS		IPDU		ISDS		ISDU	
Data Inicial	Data Final	Data Inicial	Data Final	Data Inicial	Data Final	Data Inicial	Data Final
14-jan-99	21-jan-99	14-jan-99	21-jan-99	14-jan-99	21-jan-99	14-jan-99	21-jan-99
21-jan-99	28-jan-99	21-jan-99	28-jan-99	21-jan-99	28-jan-99	21-jan-99	28-jan-99
28-jan-99	04-fev-99	28-jan-99	04-fev-99	28-jan-99	04-fev-99	28-jan-99	04-fev-99
04-fev-99	11-fev-99	04-fev-99	11-fev-99	04-fev-99	11-fev-99	04-fev-99	11-fev-99
11-fev-99	18-fev-99	11-fev-99	18-fev-99	11-fev-99	18-fev-99	11-fev-99	18-fev-99
18-fev-99	25-fev-99	18-fev-99	25-fev-99	18-fev-99	25-fev-99	18-fev-99	25-fev-99
25-fev-99	04-mar-99	25-fev-99	04-mar-99	25-fev-99	04-mar-99	25-fev-99	04-mar-99
04-mar-99	11-mar-99	04-mar-99	11-mar-99	04-mar-99	11-mar-99	04-mar-99	11-mar-99
11-mar-99	18-mar-99	11-mar-99	18-mar-99	11-mar-99	18-mar-99	11-mar-99	18-mar-99
18-mar-99	25-mar-99	18-mar-99	25-mar-99	18-mar-99	25-mar-99	18-mar-99	25-mar-99
25-mar-99	01-abr-99	25-mar-99	01-abr-99	25-mar-99	01-abr-99		S
01-abr-99	08-abr-99		S	01-abr-99	08-abr-99		S
08-abr-99	15-abr-99	08-abr-99	15-abr-99	08-abr-99	15-abr-99	08-abr-99	15-abr-99
15-abr-99	22-abr-99		S	15-abr-99	22-abr-99	15-abr-99	22-abr-99
22-abr-99	29-abr-99	22-abr-99	29-abr-99	22-abr-99	29-abr-99	22-abr-99	29-abr-99
29-abr-99	06-mai-99		S	29-abr-99	06-mai-99		S
06-mai-99	13-mai-99	06-mai-99	13-mai-99	06-mai-99	13-mai-99	06-mai-99	13-mai-99
13-mai-99	20-mai-99		S	13-mai-99	20-mai-99		S
20-mai-99	27-mai-99		S	20-mai-99	27-mai-99		S
27-mai-99	03-jun-99		S	27-mai-99	03-jun-99		S
03-jun-99	10-jun-99	03-jun-99	10-jun-99	03-jun-99	10-jun-99	03-jun-99	10-jun-99
10-jun-99	17-jun-99	10-jun-99	17-jun-99	10-jun-99	17-jun-99	10-jun-99	17-jun-99
	C	17-jun-99	24-jun-99	17-jun-99	24-jun-99	17-jun-99	24-jun-99
24-jun-99	01-jul-99	24-jun-99	01-jul-99	24-jun-99	01-jul-99	24-jun-99	01-jul-99
01-jul-99	08-jul-99	01-jul-99	08-jul-99	01-jul-99	08-jul-99	01-jul-99	08-jul-99
	C	08-jul-99	15-jul-99	08-jul-99	15-jul-99	08-jul-99	15-jul-99
15-jul-99	22-jul-99		S	15-jul-99	22-jul-99		S
22-jul-99	29-jul-99	22-jul-99	29-jul-99	22-jul-99	29-jul-99	22-jul-99	29-jul-99
29-jul-99	05-ago-99		S	29-jul-99	05-ago-99		S
05-ago-99	12-ago-99		S	05-ago-99	12-ago-99		S
12-ago-99	19-ago-99		S	12-ago-99	19-ago-99	12-ago-99	19-ago-99
19-ago-99	26-ago-99		S	19-ago-99	26-ago-99		S
26-ago-99	02-set-99		S	26-ago-99	02-set-99		S
02-set-99	09-set-99		S	02-set-99	09-set-99		S
09-set-99	16-set-99	09-set-99	16-set-99	09-set-99	16-set-99	09-set-99	16-set-99
16-set-99	23-set-99	16-set-99	23-set-99	16-set-99	23-set-99	16-set-99	23-set-99
23-set-99	30-set-99	23-set-99	30-set-99	23-set-99	30-set-99	23-set-99	30-set-99
30-set-99	07-out-99	30-set-99	07-out-99	30-set-99	07-out-99	30-set-99	07-out-99
07-out-99	14-out-99	07-out-99	14-out-99	07-out-99	14-out-99	07-out-99	14-out-99
14-out-99	21-out-99	14-out-99	21-out-99	14-out-99	21-out-99	14-out-99	21-out-99
21-out-99	28-out-99	21-out-99	28-out-99	21-out-99	28-out-99	21-out-99	28-out-99
28-out-99	04-nov-99	28-out-99	04-nov-99	28-out-99	04-nov-99	28-out-99	04-nov-99
04-nov-99	19-nov-99	04-nov-99	19-nov-99	04-nov-99	19-nov-99	04-nov-99	19-nov-99
19-nov-99	26-nov-99	19-nov-99	26-nov-99	19-nov-99	26-nov-99	19-nov-99	26-nov-99

26-nov-99	02-dez-99	26-nov-99	02-dez-99	26-nov-99	02-dez-99	26-nov-99	02-dez-99
02-dez-99	17-dez-99	02-dez-99	17-dez-99	02-dez-99	17-dez-99	02-dez-99	17-dez-99
C		S		17-dez-99	23-dez-99	S	
23-dez-99	10-jan-00	23-dez-99	10-jan-00	P		23-dez-99	10-jan-00
10-jan-00	13-jan-00	10-jan-00	13-jan-00	P		10-jan-00	13-jan-00
13-jan-00	20-jan-00	13-jan-00	20-jan-00	P			P
20-jan-00	27-jan-00		C	P			P
27-jan-00	10-fev-00	27-jan-00	10-fev-00	27-jan-00	10-fev-00	27-jan-00	10-fev-00
49		37		48		37	

C – CONTAMINADA

S – SEM CHUVA

P – PROBLEMA NO COLETOR

APÊNDICE 2

11 APÊNDICE 2 PLANILHA DE CAMPO

**PROGRAMA DE ESTUDOS DAS
DEPOSIÇÕES ATMOSFÉRICAS**

UFF - UFRJ

1. Nome da estação	<u>Itatiaia planalto</u>										
2. Sigla da estação	[IP]										
3. Nome do observador	_____										
4. Coletor	dep úmida [<input checked="" type="checkbox"/>] dep seca [<input type="checkbox"/>]										
5. Data inicial	<u>07 / 10 / 99</u> Hora ___ : ___										
6. Data final	<u>14 / 10 / 99</u> Hora ___ : ___										
7. Volume de água (ml)	_____ + _____ Amostra										
8. Elapse time	_____ eventos _____										
9. Condições da amostra	(Marque com um X o observado)										
Observações	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">Folhas</td> <td style="padding-left: 5px;">[<input type="checkbox"/>]</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">Galhos</td> <td style="padding-left: 5px;">[<input type="checkbox"/>]</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">Insetos</td> <td style="padding-left: 5px;">[<input type="checkbox"/>]</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">Fezes</td> <td style="padding-left: 5px;">[<input type="checkbox"/>]</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">Cinzas</td> <td style="padding-left: 5px;">[<input type="checkbox"/>]</td> </tr> </table>	Folhas	[<input type="checkbox"/>]	Galhos	[<input type="checkbox"/>]	Insetos	[<input type="checkbox"/>]	Fezes	[<input type="checkbox"/>]	Cinzas	[<input type="checkbox"/>]
Folhas	[<input type="checkbox"/>]										
Galhos	[<input type="checkbox"/>]										
Insetos	[<input type="checkbox"/>]										
Fezes	[<input type="checkbox"/>]										
Cinzas	[<input type="checkbox"/>]										
10. Observações gerais											
Sigla de estocagem	IP991014DU										

APÊNDICE 3

12 APÊNDICE 3 CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO

Amônio				
ABS1	ABS2	ABS3	ABS médio	P(μM)
27	31	26	28	0
33	39	33	35	1
54	56	46	52	2
84	80	83	82	4
95	101	93	96	6
143	150	150	148	10
211	216	199	209	15
278	292	264	278	20
316	400	340	352	30
464	488	497	483	50
1010	999	1005	1005	100

Correlação	0,99694
inclinação	9,57730
interceptação	44,3880
EPADYX	5,0541

$$LD = [(b + 3 \cdot EPADYX) - b] / a = 3 \cdot EPADYX / a$$

$$LD = 1,5832 \mu\text{mol L}^{-1}$$

APÊNDICE 4

13 APÊNDICE 4

DEPOSIÇÃO SECA – PLANALTO

Amostra	TAXA DE DEPOSIÇÃO DO EVENTO (eq X ha ⁻¹)								
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻
21-jan-99	0,37	1,00	0,39	0,08	0,04	0,15	0,74	0,27	0,16
28-jan-99	0,44	0,65	0,09	0,04	0,02	0,04	0,57	0,38	0,37
04-fev-99	0,34	1,32	0,56	0,14	0,00	0,07	0,91	0,17	0,40
11-fev-99	0,22	0,37	0,23	0,06	0,14	0,10	0,72	0,30	0,37
18-fev-99	0,55	0,34	0,16	0,05	0,10	0,03	0,65	0,33	0,23
25-fev-99	1,12	1,02	0,49	0,05	0,23	0,05	1,09	0,49	0,33
04-mar-99	0,65	0,15	0,05	0,05	0,18	0,00	0,59	0,13	0,21
11-mar-99	0,20	0,64	0,73	0,18	0,13	0,03	0,43	0,32	0,18
18-mar-99	0,36	0,70	0,56	0,09	0,07	0,03	0,47	0,45	0,54
25-mar-99	0,33	0,63	0,17	0,07	0,09	0,01	0,47	0,28	0,35
01-abr-99	0,31	0,49	0,02	0,05	0,00	0,00	0,29	0,20	0,36
08-abr-99	0,29	0,78	0,15	0,11	0,00	0,01	0,24	0,24	0,53
15-abr-99	0,19	0,22	0,23	0,04	0,01	0,04	0,24	0,14	0,46
22-abr-99	0,15	0,23	0,07	0,05	0,00	0,01	0,15	0,07	0,04
29-abr-99	0,09	0,16	0,13	0,05	0,05	0,02	0,18	0,17	0,13
06-mai-99	0,01	0,28	0,10	0,04	0,06	0,01	0,13	0,08	0,16
13-mai-99	0,29	0,28	0,24	0,05	0,20	0,06	0,32	0,26	0,20
20-mai-99	0,12	0,19	0,39	0,07	0,20	0,10	0,33	0,19	0,32
27-mai-99	0,23	0,20	0,15	0,05	0,16	0,05	0,21	0,15	0,30
03-jun-99	0,26	0,28	0,76	0,17	0,24	0,22	0,41	0,23	0,61
10-jun-99	0,22	0,23	0,15	0,04	0,16	0,07	0,35	0,26	0,19
17-jun-99	0,09	0,16	0,35	0,07	0,17	0,16	0,44	0,24	0,15
01-jul-99	0,18	0,26	0,10	0,03	0,14	0,07	0,23	0,15	0,10
08-jul-99	0,07	0,75	0,15	0,05	0,21	0,09	0,41	0,12	0,24
22-jul-99	0,07	0,12	0,09	0,03	0,22	0,08	0,28	0,15	0,18
29-jul-99	0,16	0,43	0,31	0,10	0,28	0,13	0,52	0,25	0,29
05-ago-99	0,23	0,29	0,13	0,06	0,19	0,11	0,32	0,25	0,09
12-ago-99	0,14	0,11	0,12	0,06	0,19	0,13	0,31	0,12	0,12
19-ago-99	0,15	0,29	0,42	0,05	0,12	0,11	0,33	0,23	0,44
26-ago-99	0,12	0,11	0,16	0,08	0,17	0,10	0,32	0,12	0,27
02-set-99	0,06	0,27	0,12	0,15	0,29	0,24	0,50	0,13	0,24
09-set-99	0,05	0,37	0,10	0,15	0,45	0,37	0,77	0,20	0,27
16-set-99	1,13	0,79	0,11	0,07	0,08	0,05	0,68	0,19	0,12
23-set-99	0,08	0,20	0,20	0,05	0,18	0,16	0,40	0,20	0,22
30-set-99	0,19	0,41	0,34	0,14	0,49	0,37	1,03	0,31	0,29
07-out-99	0,15	0,29	0,09	0,15	0,48	0,39	0,97	0,33	0,13
14-out-99	0,31	0,21	0,15	0,12	0,44	0,21	0,62	0,34	0,21
21-out-99	0,22	1,29	0,12	0,17	0,55	0,35	1,27	0,46	0,24
28-out-99	0,30	0,66	0,13	0,08	0,21	0,10	0,63	0,27	0,12
06-nov-99	0,04	0,62	0,30	0,11	0,40	0,26	0,82	0,31	0,17
19-nov-99	0,37	0,84	0,35	0,08	0,29	0,17	1,16	0,39	0,27
26-nov-99	0,13	0,10	0,07	0,06	0,16	0,11	0,28	0,15	0,04
02-dez-99	0,10	0,06	0,15	0,07	0,23	0,11	0,33	0,28	0,06

17-dez-99	0,51	0,74	0,19	0,07	0,21	0,10	0,85	0,40	0,14
10-jan-00	0,22	0,00	0,22	0,06	0,16	0,11	0,25	0,25	0,04
13-jan-00	0,06	0,00	0,08	0,02	0,05	0,02	0,11	0,03	0,03
20-jan-00	0,24	0,00	0,12	0,04	0,08	0,05	0,22	0,13	0,04
27-jan-00	0,19	0,02	0,19	0,02	0,05	0,05	0,20	0,13	0,03
10-fev-00	0,14	1,25	0,28	0,14	0,11	0,15	0,60	0,37	0,21

DEPOSIÇÃO ÚMIDA – PLANALTO

Amostra	Prec. (mm)	Cond. $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	CONCENTRAÇÃO (μM)								
				H+	NH ₄ ⁺	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
990121	125,8	9,5	5,26	5,5	10,07	1,74	0,46	1,39	0,53	5,6	2,6	1,1
990128	73,7	7,9	4,97	10,7	14,64	1,25	0,46	1,39	0,53	12,5	8,5	2,9
990204	67,4	3,7	5,51	3,1	12,21	1,30	0,65	0,17	0,00	7,2	2,2	8,8
990211	23,8	3,8	5,81	1,5	8,19	1,30	0,74	1,39	0,38	8,9	3,5	3,8
990218	84,6	4,6	5,41	3,9	7,02	1,30	0,55	2,02	0,28	8,9	3,1	6,0
990225	108,9	4,6	5,85	1,4	13,01	3,91	2,34	1,73	0,00	7,4	3,7	7,2
990304	174,3	1,7	5,92	1,2	4,68	0,43	0,54	1,45	0,00	1,9	0,6	5,1
990311	30,1	3,6	5,05	8,9	5,91	0,43	1,72	1,27	0,00	5,7	2,1	5,3
990318	59,4	4,6	5,1	7,9	7,66	0,87	1,33	0,82	0,64	4,5	3,7	8,0
990325	16,0	4,9	5,23	5,9	9,38	1,74	0,54	0,37	0,00	8,1	4,1	8,1
990401	3,9	10,8	4,84	14,5	25,14	0,87	0,54	0,80	0,00	24,3	7,8	1,9
990415	23,7	2,4	5,81	1,5	3,14	0,87	0,65	1,12	0,54	2,7	1,2	2,1
990429	0,8	9	5,00	10,0	6,05	2,39	0,54	0,00	0,00	8,6	7,6	6,0
990513	35,6	2,1	6,14	0,7	5,51	2,27	0,64	1,59	0,00	2,6	1,7	5,3
990610	7,1	7,7	5,08	8,3	20,48	2,99	1,21	1,18	0,28	14,0	7,5	8,2
990617	7,8	3,7	5,51	3,1	5,32	0,84	0,38	0,74	0,10	5,1	3,5	3,9
990624	42,8	11	4,81	15,5	19,10	1,51	0,59	0,08	0,58	7,3	3,6	1,7
990701	5,9	6,0	4,92	12,0	9,38	0,00	0,38	0,00	0,10	4,3	2,0	1,2
990708	4,9	3,0	5,70	2,0	13,3	1,51	0,48	1,24	0,49	4,7	1,7	7,3
990717	4,9	5,1	5,21	6,2	13,4	0,43	0,66	1,57	0,58	9,1	5,0	1,8
990729	8,2	5,6	5,48	3,3	18,4	4,77	2,16	2,27	0,25	12,5	4,5	5,0
990916	28,0	7	4,91	12,3	10,8	0,31	0,35	0,16	0,06	8,1	2,7	1,5
990923	16,1	9,3	5,28	5,2	38,7	2,86	6,70	1,15	1,78	14,7	8,9	5,6
990930	5,8	37,9	4,52	30,2	111,5	4,88	13,06	15,78	17,67	82,2	27,7	16,6
991007	3,0	15,3	5,32	4,8	88,1	2,63	4,99	6,67	4,17	42,0	12,1	5,6
991014	1,4	7,9	5,05	8,9	9,2	1,86	1,34	3,08	0,25	12,3	4,1	1,8
991021	28,4	15,8	4,61	24,5	48,2	1,31	2,15	1,27	0,77	17,3	7,4	2,7
991028	1,7	14,1	4,59	25,7	39,7	2,79	1,75	2,74	0,40	26,6	8,6	4,9
991106	32,3	3,6	5,16	6,9	8,5	0,54	1,15	1,56	0,31	7,0	2,7	1,2
991119	52,0	3,0	5,33	4,7	5,0	1,07	0,40	0,63	0,00	5,3	2,3	1,0
991126	50,9	5,2	5,66	2,2	27,5	0,62	0,85	1,51	0,67	12,8	5,0	2,1
991202	5,2	6,1	5,94	1,1	34,1	1,23	1,15	0,34	1,04	14,4	5,2	1,8
991217	207,7	2,1	5,78	1,7	1,0	0,16	0,25	0,75	0,12	3,0	1,1	0,6
000110	207,7	1,3	5,64	2,3	0,0	0,18	0,00	0,75	0,31	0,8	0,2	0,0
000113	6,7	3,8	5,22	6,0	5,3	2,76	0,22	2,13	0,94	8,8	2,8	1,6
000120	86,7	7,4	4,95	11,2	10,8	2,06	0,00	0,86	0,45	11,3	5,7	1,5
000210	207,7	1,9	5,35	4,5	0,0	1,28	0,00	0,44	0,26	2,4	0,8	0,7

DEPOSIÇÃO SECA – SEDE

Amostra	TAXA DE DEPOSIÇÃO DO EVENTO (eq X ha ⁻¹)								
	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻
21-jan-99	0,26	0,28	0,41	0,43	0,22	0,26	0,66	0,52	0,17
28-jan-99	0,17	0,25	0,36	0,15	0,33	0,17	0,56	0,42	0,25
04-fev-99	0,12	0,25	0,37	0,41	0,08	0,14	0,40	0,20	0,14
11-fev-99	0,14	0,19	0,26	0,25	0,32	0,22	0,47	0,19	0,39
18-fev-99	0,18	0,06	0,21	0,16	0,38	0,19	0,18	0,41	0,13
25-fev-99	0,21	1,06	0,67	0,21	0,18	0,08	0,59	0,32	0,18
04-mar-99	0,17	0,72	0,24	0,22	0,18	0,02	0,57	0,26	0,11
11-mar-99	0,38	0,68	0,48	0,67	0,16	0,23	0,37	0,56	0,28
18-mar-99	0,14	0,44	1,40	0,26	0,36	0,36	0,71	0,73	1,49
25-mar-99	0,18	0,19	0,16	2,11	0,17	0,33	0,49	0,49	0,54
01-abr-99	0,47	0,66	0,15	0,32	0,37	0,23	0,58	0,37	0,46
08-abr-99	0,10	0,35	0,36	0,57	0,29	0,24	0,22	0,25	0,69
15-abr-99	0,41	1,59	0,87	0,32	0,56	0,32	0,52	0,66	0,67
22-abr-99	0,27	0,46	0,27	0,11	0,27	0,12	0,39	0,42	0,27
29-abr-99	0,54	0,45	0,83	0,18	0,64	0,33	0,50	0,87	0,99
06-mai-99	0,40	0,09	0,09	0,04	0,27	0,19	0,06	0,18	0,00
13-mai-99	0,42	0,34	1,18	0,49	0,42	0,37	0,88	0,75	1,64
20-mai-99	0,24	0,32	0,85	0,60	0,30	0,28	0,24	0,33	0,65
27-mai-99	0,17	0,14	0,17	0,08	0,25	0,06	0,15	0,26	0,26
03-jun-99	0,29	0,27	0,70	0,18	0,35	0,20	0,34	0,52	0,28
10-jun-99	0,70	3,75	0,86	0,77	0,54	0,62	2,95	2,27	1,68
17-jun-99	0,27	0,70	0,36	0,20	0,47	0,32	0,95	0,98	0,24
24-jun-99	0,14	0,09	0,07	0,09	0,08	0,05	0,14	0,11	0,14
01-jul-99	0,21	0,49	0,68	0,36	0,45	0,34	0,98	0,50	0,76
08-jul-99	0,93	4,16	0,56	0,10	0,89	0,39	2,76	2,27	0,95
17-jul-99	0,24	5,57	1,37	0,91	0,48	0,64	2,55	2,26	1,43
22-jul-99	0,25	0,82	0,53	0,19	0,54	0,22	0,74	0,79	0,46
01-ago-99	0,39	1,09	0,65	0,88	0,66	0,41	1,16	1,12	0,62
05-ago-99	0,23	0,24	0,15	0,05	0,15	0,05	0,15	0,11	0,14
12-ago-99	0,10	0,06	0,12	0,37	0,36	0,21	0,10	0,19	0,12
19-ago-99	0,14	0,05	0,98	2,38	0,68	0,48	0,38	0,61	1,11
26-ago-99	0,05	0,05	0,20	0,54	0,43	0,27	0,48	0,23	0,52
02-set-99	0,06	0,03	0,16	0,38	0,46	0,32	0,43	0,28	0,20
09-set-99	0,05	3,34	0,37	2,05	0,90	1,18	0,61	0,68	0,65
16-set-99	0,25	2,33	0,40	0,63	0,51	0,42	1,67	1,32	0,32
23-set-99	0,27	1,02	1,97	2,02	0,86	0,94	1,96	2,43	0,89
30-set-99	0,10	0,73	0,42	1,64	0,79	0,75	1,05	0,53	0,55
07-out-99	0,40	2,86	2,40	1,22	1,09	1,40	3,35	2,33	2,85
14-out-99	0,64	2,52	2,07	0,91	1,25	1,02	2,71	2,48	1,74
21-out-99	0,95	1,58	0,19	0,68	0,75	0,47	1,88	1,23	0,28
28-out-99	0,33	1,56	1,43	0,84	1,06	0,72	2,13	1,64	1,68
06-nov-99	0,04	0,17	0,39	0,45	0,57	0,44	0,50	0,42	0,24
19-nov-99	0,44	1,03	1,46	0,84	1,31	0,87	2,17	2,03	0,95
26-nov-99	0,20	0,06	0,17	0,37	0,35	0,29	0,46	0,35	0,11
02-dez-99	0,13	0,07	0,17	0,16	0,35	0,19	0,42	0,29	0,10

17-dez-99	0,27	0,64	0,52	0,46	0,65	0,42	0,92	1,25	0,11
23-dez-99	0,05	0,41	0,14	0,25	0,34	0,19	0,24	0,12	0,11
10-fev-00	0,16	0,27	1,03	0,77	0,23	0,55	0,52	0,89	0,14

DEPOSIÇÃO ÚMIDA – SEDE

Amostra	Prec. (mm)	Cond. $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	H+	NH ₄ ⁺	CONCENTRAÇÃO (μM)						
						Na+	K+	Ca ⁺²	Mg ⁺²	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻
990121	60,0	5,0	5,3	4,8	12,5	3,4	0,6	0,7	0,8	9,8	4,1	2,3
990128	40,0	8,7	5,1	8,9	14,0	2,7	0,6	2,6	1,2	16,3	8,8	3,6
990204	65,3	6,2	5,3	5,1	13,1	1,4	0,5	0,2	0,9	12,7	4,4	1,6
990211	23,2	10,3	4,9	14,1	10,3	4,1	0,9	7,1	2,7	17,8	13,5	5,5
990218	42,0	6,2	5,3	4,6	10,7	4,3	3,2	4,8	2,0	13,0	6,6	3,1
990225	227,3	8,2	4,9	11,7	15,3	6,8	1,7	3,1	1,1	10,7	7,7	11,0
990304	81,0	3,5	5,5	3,0	1,1	4,0	2,7	2,0	0,0	5,8	2,3	4,3
990311	35,9	8,2	5,0	11,2	12,8	3,9	1,7	3,3	0,9	16,1	8,3	5,3
990318	32,1	15,4	4,6	26,3	15,2	12,3	1,0	1,7	2,2	13,7	15,3	18,9
990325	29,3	4,8	5,3	4,8	12,5	0,0	0,5	0,6	0,0	4,6	5,2	4,1
990415	25,7	3,4	5,5	3,1	12,5	1,6	0,5	0,0	0,4	3,4	3,4	3,3
990422	2,4	34,4	4,3	51,3	35,0	16,4	5,3	3,7	4,3	59,2	30,9	18,8
990429	9,4	22,7	4,4	40,7	12,6	12,8	0,8	2,6	2,9	16,6	21,5	17,6
990513	51,3	2,9	5,2	6,0	4,0	0,7	0,5	2,1	0,0	2,4	2,5	2,2
990610	28,8	20,1	5,1	8,9	28,7	5,4	2,7	2,3	0,9	24,5	19,5	5,5
990617	7,4	12,6	4,7	21,4	19,4	6,9	2,2	1,6	1,3	20,0	13,7	4,8
990624	30,6	7,4	5,4	4,3	27,9	3,3	2,3	1,0	1,0	12,6	9,6	6,7
990701	1,1	4,3	5,4	4,2	13,9	5,6	1,8	1,9	1,5	9,0	3,6	8,9
990708	7,8	8,7	5,1	8,7	27,9	3,3	0,7	2,2	1,6	15,7	9,7	4,1
990717	29,0	15,6	4,6	25,7	21,3	7,2	1,7	4,6	1,7	22,1	18,4	7,6
990729	11,6	5,9	5,1	7,4	17,3	3,5	1,3	1,7	0,0	12,1	5,2	4,5
990819	3,8	12,3	5,7	2,1	21,5	19,0	14,6	9,1	8,1	17,0	10,6	25,1
990916	35,6	11,1	4,8	14,5	25,1	3,7	2,7	2,5	2,0	20,9	10,2	4,9
990923	16,5	12,6	4,6	24,5	19,4	6,0	1,0	3,6	1,9	18,2	14,8	8,1
990930	8,6	53,4	4,2	60,3	138,3	11,4	12,5	13,3	15,5	93,2	43,7	15,3
991007	25,7	20,8	4,5	32,4	35,7	19,2	2,2	5,6	5,4	29,3	19,9	25,7
991014	3,1	51,3	4,5	35,5	111,4	42,7	5,5	30,2	19,1	111,3	85,1	54,6
991021	18,0	22,7	4,4	44,7	41,6	1,9	2,7	4,2	1,6	31,8	23,7	4,0
991028	7,7	30,1	4,6	27,5	84,0	29,5	4,3	9,8	9,5	52,3	44,3	32,7
991106	23,4	9,2	4,9	12,6	23,4	3,2	1,5	3,6	1,7	17,7	10,6	4,0
991119	80,9	7,6	4,7	20,0	6,5	1,8	0,7	1,5	0,5	9,3	7,7	1,7
991126	25,6	6,7	5,2	6,3	23,5	0,9	1,0	0,0	0,4	15,5	7,4	2,6
991202	12,1	12,2	5,0	9,5	38,3	5,3	2,1	3,6	2,1	22,5	18,1	7,1
991217	207,7	5,2	4,8	14,5	4,7	1,3	0,6	0,5	0,4	7,1	5,4	1,2
000110	207,7	2,5	5,4	4,5	3,9	0,7	0,0	0,7	0,2	3,9	1,9	0,6
000113	12,5	6,3	5,4	3,8	20,4	3,1	1,2	4,2	2,6	13,8	5,3	2,7
000210	122,6	3,8	5,3	5,5	3,1	2,0	0,0	0,2	1,1	4,8	3,9	1,8