

**CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS (GEOQUÍMICA AMBIENTAL)**

RENATO DE ARAGÃO RIBEIRO RODRIGUES

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NA BACIA DO ALTO CURSO DO
RIO PAQUEQUER – PARQUE NACIONAL DA SERRA DOS
ÓRGÃOS, TERESÓPOLIS, RJ.**

**NITERÓI
2006**

RENATO DE ARAGÃO RIBEIRO RODRIGUES

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NA BACIA DO ALTO CURSO DO
RIO PAQUEQUER – PARQUE NACIONAL DA SERRA DOS
ÓRGÃOS, TERESÓPOLIS, 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
2006

R6961 Rodrigues, Renato de Aragão Ribeiro
Deposição atmosférica na Bacia do alto curso do Rio
Paquequer-Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Teresópolis,RJ/
Renato de Aragão Ribeiro Rodrigues.- Niterói: [s.n.], 2006

95 f.: il., 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental). –
Universidade Federal Fluminense, 2006. Orientador: Prof. Dr.
William Zamboni de Mello.

1. Deposição Atmosférica 2. Poluição Atmosférica 3. Óxido
Nitroso. 4. Parque Nacional da Serra dos Órgãos. 5. Teses. 6.
Produção intelectual. 7. Título.

CDD 551.483

RENATO DE ARAGÃO RIBEIRO RODRIGUES

**DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NA BACIA DO ALTO CURSO DO
RIO PAQUEQUER – PARQUE NACIONAL DA SERRA DOS
ÓRGÃOS, TERESÓPOLIS, 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.

Aprovada em março de 2006.

Banca Examinadora

Prof. Dr. William Zamboni de Mello – Orientador
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Renato Campello Cordeiro
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Emmanoel Vieira Silva Filho
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Heitor Evangelista
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Dr. Ricardo Augusto Calheiros de Miranda
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Niterói
2006

Dedico esse trabalho à Fernanda, aos meus pais,
irmãos e avós e a todos aqueles que acreditam
no avanço da ciência e no progresso desse país.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por tudo, mas principalmente por ter posto na minha vida as pessoas que citarei agora.

Agradeço à Fernanda, por ser muito mais do que minha noiva. Agradeço pela pessoa maravilhosa que é e pelo que eu sou quando estou ao seu lado. Agradeço por cada palavra, cada gesto, cada olhar que faz de mim a cada dia uma pessoa melhor. Agradeço pelo seu amor, amizade, companheirismo e carinho. Agradeço simplesmente por você existir e por estar sempre ao meu lado.

Agradeço aos meus pais. Os melhores pais do mundo! Se eu pudesse ter escolhido quem seriam meus pais, com certeza seriam vocês. Ao meu pai, pelo exemplo de homem, de honestidade, de simplicidade e sabedoria que sempre foi! À minha mãe, pela sua dedicação, amor e carinho que sempre demonstrou por mim e por meus irmãos. Agradeço por tudo que me ensinaram, por todo amor que me deram e por tudo que fizeram por mim.

Agradeço aos meus irmãos, pela amizade, amor e respeito que sempre demonstraram por mim. Ao meu irmão, por ter sempre me apoiado e me incentivado, pela nossa amizade, pelas vezes que acobertou minhas besteiras quando éramos crianças e por sempre ter me defendido. À minha irmã, por me aturar e por demonstrar, apesar da pouca idade, a grande pessoa que é. Vocês realmente são pessoas especiais!

À minha avó por todo o amor e carinho que me dá. Ao meu avô, pelos bons tempos que passamos juntos, que espero sinceramente que possam ser revividos.

Ao meu avô paterno (*in memoriam*) que, apesar do pouquíssimo tempo que passamos juntos, permanece sempre vivo na minha memória.

Aos meus tios, tias, primos e demais familiares pelos bons momentos passados juntos, ainda que escassos.

À minha segunda família, Amparo, Luiz, Érika, Giuliano, Neca, Nôemia e Isolda, pelos bons momentos vividos juntos, por todo apoio que sempre me deram, pelo amor, carinho e amizade demonstrados por mim.

Ao meu grande amigo Nick, pela mais pura demonstração de amizade, amor, carinho e afeto. Realmente, o melhor amigo do homem!

Ao professor William Zamboni pela orientação, amizade e ajuda nesses 2 anos de mestrado, e pela grande contribuição que deu para o meu desenvolvimento profissional.

Ao professor Renato Campello pela participação na pré-banca e banca, pela imensa ajuda no preparo do projeto e da apresentação do projeto de doutorado e, principalmente, pela amizade.

Ao professor Emmanoel Vieira Silva Filho pela participação na pré-banca e banca e pela amizade.

Ao professor Heitor Evangelista pela participação na banca.

A todos os professores da Geoquímica por tudo que me ensinaram em sala de aula e pelos bons momentos vividos juntos.

Ao pessoal do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, especialmente Castelo, Cecília, Roberto, Ernesto e Fábio pela imensa boa vontade e apoio à pesquisa.

À amiga Elba Oliveira, por ter me indicado o mestrado em Geoquímica, me apresentado ao William e por sempre acreditar no meu potencial.

À amiga Dalva Matos, pela orientação na graduação, pelos muitos ensinamentos e pela relação de respeito e muita amizade que mantinha com os alunos.

Aos motoristas Alexandre e Chicão, por terem me levado pra Teresópolis toda semana durante 1 ano, mas principalmente, pela amizade e pelos bons momentos que passamos juntos na estrada.

Ao pessoal do laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais, Patrícia, Juan, Giselle, Andréa, Renata e Vanessa pela grande ajuda nas análises e pela amizade.

A todos os amigos de mestrado e doutorado, os Geoloucos, que em muito contribuíram para que esses 2 anos fossem uma fase tão boa da minha vida. Em especial Eduardo, Paulo, Juan, Chris, Anderson, Zeca, Ana, Fabian, Edgar, Paulista e Jaílson, pela amizade e ajuda no campo e no laboratório.

Ao time de futebol da Geoquímica, do qual eu tenho a honra de fazer parte, pela nossa excelente participação no torneio da Biologia! Edgar, Paulo, eu, Zeca, Giuliano, Edu, Paulista, Juan e Geórgenes, o título é nosso!

Ao pessoal da Biblioteca, em especial à Rejane, pela amizade, boa vontade e profissionalismo!

Ao pessoal da secretaria, principalmente Meiber e Nivaldo pela amizade e sempre boa vontade para ajudar em tudo.

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq pelo financiamento do projeto.

“Cristo guie, na paz, os passos de quem incansavelmente se
consagra ao progresso da ciência e da técnica”.

Papa João Paulo II

Resumo

Este trabalho apresenta fluxos de deposição atmosférica (úmida e seca) dos íons majoritários, relativos ao período de agosto 2004 a novembro de 2005, medidos em local próximo à Sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, em Teresópolis. No período de janeiro a dezembro de 2005 foram medidas, quinzenalmente, em local próximo à sede, as emissões de óxido nitroso (N_2O) no solo da floresta. E foram coletadas, semanalmente, amostras da água do rio Paquequer, em local próximo à entrada da sede Teresópolis. A água da chuva apresentou pH médio de 5,2 e os íons mais abundantes foram (em $\mu\text{eq L}^{-1}$) o amônio, sulfato e cloreto. Do total de enxofre (S) e nitrogênio (N) depositados, cerca de 90% estão associados à deposição úmida, e o restante à seca. Os fluxos de deposição total (úmida + seca) de SO_4^{2-} e nitrogênio inorgânico (NO_3^- e NH_4^+) foram $295 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($9,4 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e $824 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($11,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), respectivamente. Se assumirmos a mesma deposição nos 11000 ha do PARNASO, teremos uma deposição de 97 t de S e 117 t de N. Mais de 90% do sulfato depositado provém da oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) na atmosfera e o restante dos aerossóis de sal marinho. Os fluxos de deposição de NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- na água da chuva do PARNASO são superiores às verificadas em várias localidades do estado do Rio de Janeiro, como Parque Nacional do Itatiaia, Ilha Grande, Niterói e cidade do Rio de Janeiro, além de outras localidades do Brasil. Isso indica que o PARNASO, face à sua localização geográfica e à ação dos ventos do quadrante sul, atua como uma área receptora das emissões geradas, principalmente por queima de combustíveis fósseis e mudanças do uso da terra na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. O fluxo médio de N_2O na interface solo-atmosfera foi $3,1 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. A umidade do solo (traduzida pelos valores de precipitação) e a temperatura do solo se mostraram importantes fatores no controle do fluxo de N_2O . As águas do Rio Paquequer apresentaram altos valores de NO_3^- e SO_4^{2-} . Esses valores provavelmente resultam da alta deposição atmosférica de N e S. A análise de cluster e a análise de componentes principais indicaram mais uma vez que a RMRJ exerce uma influência grande na qualidade da água mesmo em sistemas protegidos.

Palavras chave: Deposição atmosférica, poluição atmosférica, óxido nitroso, Parque Nacional da Serra dos Órgãos.

Abstract

Wet and dry deposition fluxes of major ions were measured from August 2004 to November 2005 at the headquarters of Serra dos Órgãos National Park, in Teresópolis. In a forest site nearby, nitrous oxide (N₂O) fluxes were measured at the soil surface from January to April 2005. Average rainwater pH was 5,2. The most abundant ions (in $\mu\text{eq L}^{-1}$) were ammonium, sulfate, and chloride. About 90% of the total sulfur (S) and nitrogen (N) were associated with wet deposition. The estimated total (wet + dry) deposition fluxes of sulfate and inorganic nitrogen (ammonium and nitrate) were $295 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($9,4 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) and $824 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($11,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), of which 70% is due to ammonium and the remainder to nitrate. More than 90% of the total sulfate were originated from oxidation of sulfur dioxide (SO₂) in the atmosphere and the remaining from sea salt aerosols. The deposition fluxes of NH₄⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻ were bigger than in other sites of Rio de Janeiro state, like Itatiaia National Park, Ilha Grande, Niterói e Rio de Janeiro city. This indicates that PARNASO due its geographical localization and the actions of the wind from South quadrant actuate like a receptor area of the emissions from Rio de Janeiro Metropolitan Region (RJMR). The average N₂O flux at the soil-atmosphere interface was $3,1 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, which was lower than other values found in forest soils of Rio de Janeiro state. The water from Paquequer river showed high values of NO₃⁻ and SO₄²⁻. This values are probably due the high deposition of N and S. The Cluster analysis and the Principal Components Analysis showed that PARNASO is under the influence of the emissions from RJMR.

Key words: Atmospheric deposition, atmospheric pollution, nitrous oxide, Serra dos Órgãos National Park.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	15
1.2 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	17
1.3 FATORES QUE CONTROLAM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	18
1.4 DEPOSIÇÃO ÁCIDA.....	20
1.5 EMISSÕES DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO.....	22
1.6 ÓXIDO NITROSO.....	22
1.7 ESCOAMENTO FLUVIAL.....	24
1.8 OBJETIVO GERAL.....	25
1.8.1 Objetivos específicos.....	26
2 ÁREA DE ESTUDO.....	26
2.1 ATO DE CRIAÇÃO E ADMINISTRAÇÃO.....	26
2.2 CARACTERÍSTICAS NATURAIS E LOCALIZAÇÃO.....	27
2.2.1 Geologia.....	29
2.2.2 Hidrografia.....	31
2.2.3 Clima.....	32
2.2.4 Vegetação.....	33
2.2.5 Fauna.....	35
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3.1 COLETA DE AMOSTRAS DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA E SECA.....	36
3.2 DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE N ₂ O.....	37
3.3 COLETA DE AMOSTRAS DO RIO PAQUEQUER.....	38
3.4 TRATAMENTO DE AMOSTRAS E ANÁLISES QUÍMICAS.....	39
3.4.1 Amostras de deposição seca, deposição úmida e água do rio.....	39
3.4.2 Análise de N₂O e cálculo do fluxo do gás na interface solo- atmosfera.....	39
3.5 TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS UTILIZADOS.....	40
3.5.1 Análise de Componentes Principais.....	40
3.5.2 Análise de conglomerados (“cluster analysis”).....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	43
4.1.1 Composição química da água da chuva.....	43
4.1.2 Variação sazonal das concentrações na deposição úmida.....	46
4.1.3 Análises de cluster.....	51
4.1.4 Análise dos Componentes Principais (ACP).....	53
4.1.4.1 Deposição úmida.....	53
4.1.4.2 Deposição seca.....	55
4.1.5 Variações sazonais das concentrações de deposição seca.....	57
4.1.6 Taxas de deposição atmosférica total.....	60
4.1.7 Variações sazonais dos fluxos de deposição total.....	66
4.2 FLUXOS DE N ₂ O NA INTERFACE SOLO-ATMOSFERA.....	69
4.3 ESCOAMENTO FLUVIAL.....	74
4.3.1 Variação temporal das concentrações.....	75
5 ESTIMATIVA DO BALANÇO HIDROGEOQUÍMICO.....	84
6 CONCLUSÕES.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emissão dos principais causadores da deposição ácida e seus efeitos nos ecossistemas.....	21
Figura 2: Exemplo de marmita de abrasão no rio Paquequer.....	25
Figura 3: Carta imagem de localização do PARNASO.....	28
Figura 4: Mapa de localização regional do PARNASO.....	29
Figura 5: Médias históricas de precipitação e temperatura, de 1935 a 1978 para o PARNASO (FIDERJ, 1978).....	32
Figura 6: Coletor automático de DS e DU instalado no PARNASO	36
Figura 7: Câmara estática para medição de fluxo de N ₂ O, na trilha Mozart Catão....	38
Figura 8: Ponto de coleta – rio Paquequer, na época de seca – setembro de 2005.....	38
Figura 9: Distribuição molar dos íons majoritários na água da chuva.....	44
Figura 10: Precipitação nas amostras de deposição úmida do PARNASO.....	47
Figura 11: Condutividade nas amostras de deposição úmida do PARNASO.....	47
Figura 12: pH nas amostras de deposição úmida do PARNASO.....	47
Figura 13: Concentrações de Cl ⁻ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	48
Figura 14: Concentrações de NO ₃ ⁻ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	48
Figura 15: Concentrações de SO ₄ ²⁻ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	48
Figura 16: Concentrações de Na ⁺ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	49
Figura 17: Concentrações de K ⁺ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	49
Figura 18: Concentrações de Ca ²⁺ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	49
Figura 19: Concentrações de Mg ²⁺ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	50
Figura 20: Concentrações de NH ₄ ⁺ amostras de deposição úmida do PARNASO.....	50
Figura 21: Análise de Cluster para os íons da deposição úmida.....	52
Figura 22: Análise de Cluster para os íons da deposição seca.....	52
Figura 23: Deposição seca de H ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	57
Figura 24: Deposição seca de NH ₄ ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	57
Figura 25: Deposição seca de Na ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	58
Figura 26: Deposição seca de K ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	58
Figura 27: Deposição seca de Ca ²⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	58
Figura 28: Deposição seca de Mg ²⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	59
Figura 29: Deposição seca de Cl ⁻ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	59
Figura 30: Deposição seca de NO ₃ ⁻ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	59
Figura 31: Deposição seca de SO ₄ ²⁻ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	60
Figura 32: Taxa de deposição seca e úmida, no PARNASO (em mol.ha ⁻¹ .ano ⁻¹).....	61
Figura 33: Fluxo de N e S no PARNASO e em Itatiaia (Sede e Planalto).....	65
Figura 34: Fluxo de N e S no PARNASO e em Ilha Grande.....	65
Figura 35: Fluxo de N e S no PARNASO e em Niterói.....	65
Figura 36: Fluxo de N e S no PARNASO e na cidade do Rio de Janeiro.....	66
Figura 37: Deposição total de H ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	66
Figura 38: Deposição total de NH ₄ ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	67
Figura 39: Deposição total de Na ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	67
Figura 40: Deposição total de K ⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	67
Figura 41: Deposição total de Ca ²⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	68
Figura 42: Deposição total de Mg ²⁺ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	68
Figura 43: Deposição total de Cl ⁻ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	68
Figura 44: Deposição total de NO ₃ ⁻ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	69
Figura 45: Deposição total de SO ₄ ²⁻ em mol.ha ⁻¹ coleta ⁻¹ no PARNASO.....	69
Figura 46: Relação do fluxo de N ₂ O com a pluviosidade acumulada nos 7 dias anteriores à coleta.....	71

Figura 47: Relação do fluxo médio mensal de N ₂ O com a pluviosidade acumulada nos meses.....	71
Figura 48: Relação do fluxo de N ₂ O com a temperatura do solo no momento da coleta.....	72
Figura 49: Relação do fluxo médio mensal de N ₂ O com a temperatura média mensal.....	72
Figura 50: pH x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	75
Figura 51: Condutividade x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	75
Figura 52: Concentração de Cl ⁻ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	76
Figura 53: Concentração de NO ₃ ⁻ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	76
Figura 54: Concentração de SO ₄ ²⁻ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	76
Figura 55: Concentração de NH ₄ ⁺ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	77
Figura 56: Concentração de Na ⁺ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	77
Figura 57: Concentração de K ⁺ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	77
Figura 58: Concentração de Ca ²⁺ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	78
Figura 59: Concentração de Mg ²⁺ (μmol.L ⁻¹) x precipitação nas águas do rio Paquequer.....	78
Figura 60: Parâmetros estudados no rio Paquequer. Médias dos períodos seco e chuvoso.....	79
Figura 61: Análise de cluster para os íons analisados no rio Paquequer.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Poluentes monitorados, origem das emissões e efeitos à saúde.....	16
Tabela 2: Composição química da chuva (concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$), no PARNASO.....	44
Tabela 3: Coeficientes de correlação linear entre os íons majoritários associados à água da chuva.....	46
Tabela 4: Fatores de carga após a rotação VARIMAX para as amostras de deposição úmida.....	53
Tabela 5: ACP excessos.....	55
Tabela 6: Fatores de carga após a rotação VARIMAX para as amostras de deposição seca.....	55
Tabela 7: Análise de componentes principais para os excessos na deposição seca.....	56
Tabela 8: Taxas de deposição úmida e seca (em $\text{mol ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$) – valores entre parênteses expressam os percentuais da contribuição para a deposição total.....	61
Tabela 9: Deposição úmida ($\text{mol ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$) no PARNASO e outras localidades do estado do Rio de Janeiro – os valores entre parênteses representam as parcelas do excesso (expressos em %) em relação àquelas provenientes dos aerossóis de sal marinho.....	62
Tabela 10: Fluxos de deposição úmida de N e S (em $\text{kg ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$) no PARNASO e em outros locais do Brasil.....	64
Tabela 11: Fluxos de N_2O (em $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) na interface solo-atmosfera no PARNASO.....	70
Tabela 12: Fluxos de N_2O (em $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) em solos de remanescentes da Floresta Atlântica no Estado do Rio de Janeiro.....	73
Tabela 13: Resumo estatístico das amostras do rio Paquequer. Valores em $\mu\text{mol.L}^{-1}$, exceto para condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e pH (unidades de pH).....	74
Tabela 14: ACP para os íons analisados no rio Paquequer.....	81
Tabela 15: Comparação dos resultados encontrados no Rio Paquequer com outros rios do RJ.....	83
Tabela 16: Valores dos fluxos de entrada (deposição total) e saída no Rio Paquequer (em $\text{mol.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$).....	85

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Na legislação brasileira, a poluição é definida, em termos gerais, pela lei 6938, de 31 de agosto de 1981, no art. 3º, como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente, a) prejudiquem a saúde, o bem-estar e a segurança da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem materiais ou energia em desacordo com os padrões ambientais definidos.

A poluição do ar pode ser definida como qualquer condição atmosférica, na qual substâncias estão presentes em concentrações suficientemente altas para produzir efeitos mensuráveis no homem, nos animais, na vegetação e nos materiais. Por substâncias, entende-se qualquer elemento químico natural ou produzido pelo homem capaz de ser transportado pelo vento. Essas substâncias podem existir na atmosfera na fase gasosa, líquida ou como partículas sólidas (SEINFELD, 1986).

Além de causar danos à saúde humana, à fauna, à flora e aos materiais em geral, a poluição do ar vem sendo considerada pela maioria dos países como o principal agente de degradação ambiental do planeta. Mudanças climáticas ocorridas na última década são atribuídas às atividades humanas que contribuem efetivamente para o aumento das emissões de poluentes para a atmosfera, em níveis capazes de favorecer alterações em escala mundial, com possíveis conseqüências catastróficas para a humanidade (IPCC, 2001).

Podemos classificar os poluentes de acordo com a sua origem, em duas categorias:

- Primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;
- Secundários: são aqueles formados na atmosfera como produtos de reações químicas.

Na atmosfera, um poluente pode reagir com alguma substância, que pode ser de origem natural ou outro poluente. A reação pode ser fotoquímica ou não.

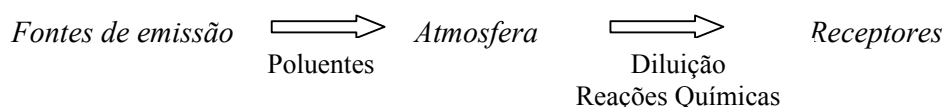
A determinação da qualidade do ar está restrita a um grupo de poluentes, quer pela sua maior frequência de ocorrência, quer pelos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. São eles: dióxido de enxofre (SO₂), partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (PI), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O₃), hidrocarbonetos totais (HC) e óxidos de nitrogênio. A Tabela 1 apresenta os principais poluentes atmosféricos monitorados nos grandes centros urbanos e seus respectivos efeitos à saúde humana.

Tabela 1: Poluentes monitorados, origem das emissões e efeitos à saúde.

<i>Poluentes monitorados</i>	<i>Fontes de emissão</i>	<i>Efeitos à saúde</i>
PTS	Combustão incompleta originada da indústria, motores à combustão, queimadas e poeiras diversas.	Interfere no sistema respiratório, afeta os pulmões e todo o organismo.
(SO ₂)	Queima de combustíveis fósseis que contenham enxofre, como óleo combustível, carvão mineral e óleo diesel.	Irritação nas vias respiratórias, tosse. Agrava os sintomas da asma e da bronquite crônica.
NO _x	Queima de combustíveis fósseis em altas temperaturas em veículos, fornos e incineradores.	Irritação no sistema respiratório, problemas respiratórios e edema pulmonar.
CO	Combustão incompleta de materiais que contenham carbono, como derivados de petróleo e carvão.	Provoca dificuldade respiratória e asfixia.
O ₃	Formado na atmosfera através da reação de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio na presença de luz solar.	Irritação nos olhos e nas vias respiratórias, agravando doenças pré-existentes, como asma e bronquite, reduzindo as funções pulmonares.

Fonte: SEINFELD, 1986.

Quando se determina a concentração de um poluente na atmosfera, está se medindo o grau de exposição dos receptores (fauna, flora e materiais) como o resultado final do processo de lançamento deste poluente na atmosfera por sua fonte de emissão e suas interações na atmosfera. A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar.



A atmosfera pode ser considerada o local onde permanentemente, ocorrem reações químicas. Ela converte uma grande variedade de sólidos, líquidos e gases, provenientes de fontes, industriais ou naturais, que podem se dispersar, reagir entre si ou com outras substâncias já presentes na atmosfera. Essas substâncias ou o produto de suas reações, finalmente encontram seu destino num sorvedouro, como o oceano, ou alcançam um receptor.

A concentração real dos poluentes no ar depende tanto dos mecanismos de dispersão como de sua produção e remoção. Normalmente a própria atmosfera dispersa o poluente, misturando-o eficientemente num grande volume de ar, o que contribui para que a poluição mantenha níveis aceitáveis.

Em suma, é a interação entre as fontes de poluição e a atmosfera que vai definir a qualidade do ar. As condições meteorológicas determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes, mesmo que as emissões não variem

1.2 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. A quantificação das deposições atmosféricas é relevante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos de elementos e da influência das atividades humanas nestes processos. Estudos recentes sugerem potenciais impactos aos ecossistemas tropicais terrestres devido ao aumento do aporte atmosférico de nitrogênio (N).

Por exemplo, se o aporte atmosférico de N num ecossistema for superior a sua demanda biológica (produção primária), o sistema perde a capacidade de reter N, acarretando em aumento da transferência deste para as águas subterrâneas e superficiais (córregos e rios), bem como no aumento do fluxo de óxidos de nitrogênio, tais como NO (óxido nítrico) e N₂O (óxido nitroso), para a atmosfera (MATSON et al., 1999). Além disso, o processo de oxidação do NH₄⁺ (amônio) pelas bactérias nitrificadoras também contribui para acidificação do solo, pois para cada NH₄⁺ oxidado formam-se dois íons H⁺ ($\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$).

Mudanças na constituição química da deposição atmosférica podem levar a alterações no equilíbrio ácido-base em rios e lagos, e trazer como consequência o decréscimo ou desaparecimento total de diversas espécies aquáticas (SEINFELD, 1986).

As duas principais formas de remoção de substâncias da atmosfera são: a deposição seca e a deposição úmida. A deposição úmida é definida como o processo de remoção de partículas e gases da atmosfera através de chuva, neve ou neblina. A deposição seca é definida como o processo através do qual, gases e partículas são removidos da atmosfera na ausência de precipitação. A estimativa da deposição seca é difícil, em virtude do número de variáveis responsáveis pelo seu controle, sendo, portanto, muitas vezes, subestimada.

1.3 FATORES QUE CONTROLAM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

A composição química da água da chuva, de certa forma, retrata as características da massa de ar através da qual atravessam as gotas de chuva durante a precipitação. Evidência disso é a variação da composição química da água da chuva no decorrer de um evento de precipitação (de MELLO, 1988). Outra é a relação inversa que se verifica entre o total de íons dissolvidos e a quantidade de chuva precipitada, sugerindo que a maior parte dos íons presentes na água da chuva incorporara-se a ela durante a precipitação (WILLIAMS et al., 1997; de MELLO e ALMEIDA, 2004). Este processo de incorporação de partículas e gases às gotas de chuva que ocorre durante a precipitação é denominado *carreamento (rainout)*. Desta forma, alguns gases atmosféricos, tais como HNO_3 (ácido nítrico), SO_2 (dióxido de enxofre) e NH_3 (amônia), e aerossóis de sal marinho (*sea salt aerosols*) e de sulfato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] e/ou bissulfato de amônio (NH_4HSO_4) tendem a se dissolver rapidamente na água da chuva durante a precipitação.

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

- Aerossóis de sal marinho 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 exudação das plantas). 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 convertidas a partículas em reações na atmosfera (SO_2 , NH_3 e NO_x).

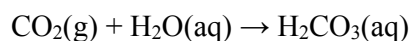
As principais substâncias inorgânicas solúveis encontradas na deposição atmosférica são: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ e H^+ (ANDREAE, *et al.*, 1990; BALESTRINI, *et al.*, 2000; BRAVO, *et al.*, 2000; DE MELLO & MOTTA, 1987). Esses íons apresentam origens diversificadas. 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).

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). Galloway e 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, principalmente as concentrações de SO_4^{2-} e NO_3^- e NH_4^+ são significativamente maiores em regiões populosas.

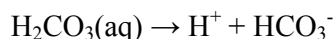
Em muitas regiões poluídas a forte correlação entre H^+ e SO_4^{2-} , indica a produção de H_2SO_4 , produto da oxidação do SO_2 e sua dissolução na água de chuva, provocando diminuição do pH (IRWIN & WILLIAMS, 1988). Porém, em alguns casos, alta concentração de SO_4^{2-} não é refletida no pH. Isso se deve à influência de bases como, $CaCO_3$ e NH_3 , podem ser incorporados a precipitação e neutralizar a ação dos ácidos (FUJITA, *et al.*, 2000).

1.4 DEPOSIÇÃO ÁCIDA

O fenômeno da chuva ácida foi descoberto por Argus Smith, na Grã-Bretanha, em meados de 1800. Ele refere-se à precipitação mais ácida que a chuva “natural” (não poluída), ligeiramente ácida devido à presença de dióxido de carbono atmosférico dissolvido, que forma ácido carbônico:



Em seguida, o ácido carbônico se ioniza parcialmente, liberando um íon hidrogênio, com a resultante redução do pH do sistema:



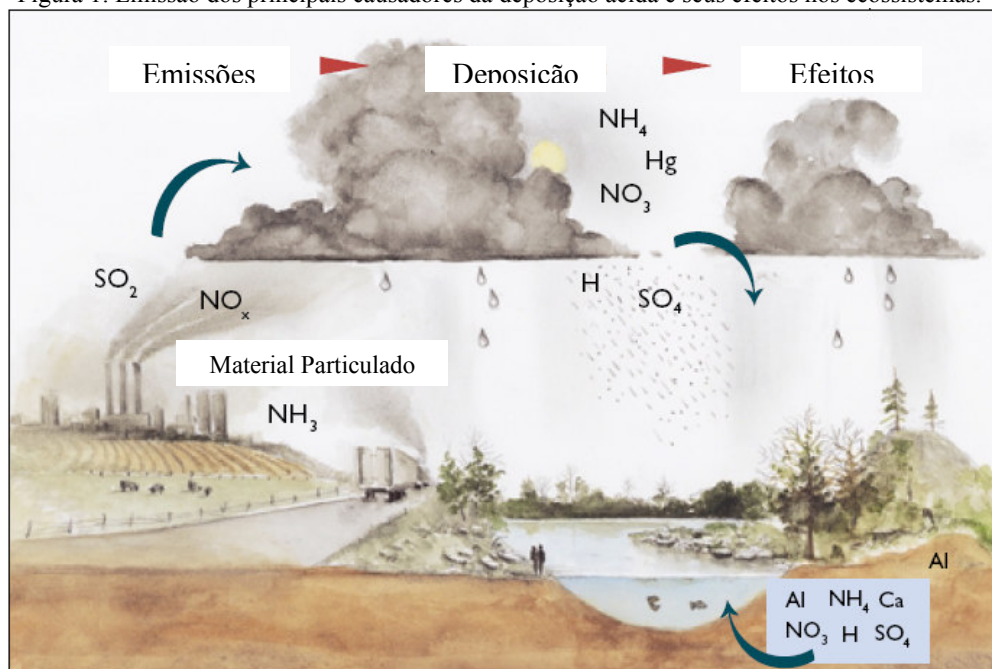
Devido a essa fonte de acidez, o pH da chuva “natural”, não-poluída é de cerca de 5,6. Apenas a chuva que apreciavelmente mais ácida que isso, é considerada ácida. Ácidos fortes, como o HCl, liberados por erupções vulcânicas podem produzir temporariamente chuva ácida “natural” em regiões como o Alasca e a Nova Zelândia. (BAIRD, 2002). As erupções vulcânicas emitem ainda mais SO_2 que vai dar origem ao H_2SO_4 .

Outras fontes naturais que contribuem com a formação da deposição ácida são: o sulfeto de dimetila que também é responsável pela formação de H_2SO_4 nas regiões oceânicas remotas. E os ácidos fórmico e acético em regiões remotas com florestas tropicais.

O termo deposição ácida vem sendo usado atualmente e engloba todas as formas nas quais esses compostos são transportados da atmosfera para a superfície, incluindo gases, partículas, chuva, neve, nuvens e neblina.

A deposição ácida é composta por ácido sulfúrico, ácido nítrico e amônio, derivados de dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e amônia (NH_3), respectivamente. Esses compostos são emitidos pela queima de combustíveis fósseis, atividades industriais, depósitos de lixo e atividades agrícolas. Uma vez que esses compostos entram no ecossistema, eles podem acidificar solos (como representado na figura 1) e águas superficiais e trazer uma série de mudanças ecológicas.

Figura 1: Emissão dos principais causadores da deposição ácida e seus efeitos nos ecossistemas.



Fonte: Adaptado de HBRF, 2001.

Nos últimos 10 anos, os estudos progrediram muito no entendimento das alterações provocadas pela deposição ácida nos ecossistemas. Hoje se sabe que os ácidos e os compostos acidificantes penetram no solo, na vegetação e nas águas superficiais, provocando uma cascata de efeitos ecológicos adversos. Além disso, as mesmas emissões que causam a deposição ácida contribuem para outros importantes problemas ambientais, como SMOG, mudanças climáticas e hiper-fertilização de águas costeiras.

1.5 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).

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).

Apesar das emissões de enxofre estarem diminuindo nos últimos anos, as emissões de nitrogênio não diminuíram significativamente e chegaram a aumentar em determinadas regiões, como no nordeste dos Estados Unidos (HBRF, 2001), somado a isso, a capacidade dos ecossistemas de neutralizar a deposição ácida diminuiu em muitas regiões.

1.6 ÓXIDO NITROSO

O óxido nitroso (N_2O) é um gás quimicamente não reativo e atóxico na concentração em que se encontra na troposfera, pouco afetando diretamente a vida dos habitantes de nosso planeta. Entretanto, uma vez presente em nossa atmosfera é um dos grandes responsáveis pelo aquecimento global do planeta. Na estratosfera ele age como

“catalisador” na reação fotoquímica entre o ozônio e o átomo de oxigênio, contribuindo para a depleção da camada de ozônio.

O ciclo biogeoquímico do N_2O compreende os três sistemas: solo, água e atmosfera. Sua produção natural ocorre principalmente nos solos, devido aos processos biogênicos. Os microorganismos responsáveis por estes processos também estão presentes em águas oceânicas e águas doces, porém a formação do gás nestes ambientes acontece em menor escala, quando comparado com solos de florestas tropicais úmidas.

A estratosfera desempenha papel de sumidouro no ciclo do N_2O , devido à sua participação em reações de fotólise, formando radicais que atuam nas reações onde o ozônio é reagente (PITTS E PITTS, 2000).

Na superfície de solos de florestas, o N_2O tem sua produção associada aos processos de nitrificação e desnitrificação. No primeiro caso, a produção de N_2O ocorre durante a oxidação do amônio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-) por bactérias autotróficas, como as do gênero *Nitrosomonas*, *Nitrosolobras* e *Nitrospira* (HUTCHINSON e DAVIDSON, 1993). Na desnitrificação, o N_2O se forma a partir da redução do NO_3^- e/ou NO_2^- através de bactérias aeróbias que possuem a capacidade alternativa de reduzir óxidos de N sempre que o O_2 se tornar insuficiente à nitrificação. Segundo Goreau e de Mello (1987) a rápida mineralização da matéria orgânica em solos tropicais, estimulada pela umidade e temperaturas elevadas, oferece condições favoráveis à produção de N_2O quando comparada aos solos das regiões de clima temperado.

A importância das medições sazonais dos fluxos de N_2O apresenta uma grande contribuição para o conhecimento do ciclo global do nitrogênio. Uma das mais importantes mudanças globais causadas pelo homem é o rápido aumento nas concentrações de CO_2 ($0,5\% \text{ ano}^{-1}$), CH_4 ($1\% \text{ ano}^{-1}$), N_2O ($0,5\% \text{ ano}^{-1}$) e de outros gases-traço radiativos que tem ocorrido nos últimos anos. (IPCC, 2001).

Existe uma carência acerca do conhecimento de fluxos de N_2O em solos de florestas tropicais (OLIVIER et al., 1998). Em regiões equatoriais, por outro lado, o estudo destes fluxos e seus fatores de controle são mais intensificados (KHALIL e RASMUSSEN, 1995). Entretanto, ainda é insuficiente um balanço completo, pois as

incertezas são grandes em relação a esses fluxos (BOUWMAN, et al., 1993; BOUWMAN et al.,1995; BOUWMAN et al., 2000).

1.7 ESCOAMENTO FLUVIAL

Os rios funcionam como integradores dos mecanismos de fluxos atuantes nas bacias hidrográficas. No período entre as chuvas, os mesmos são alimentados pelo movimento contínuo das águas subterrâneas ao longo das encostas em direção ao canal. Durante o período chuvoso, surgem os fluxos laterais e superficiais que contribuem para o aumento da vazão dos rios (CHRISTOFOLETTI, 1981; COELHO NETO, 1985 apud LOPES, 1998).

Em pequenas bacias hidrográficas, a descarga fluvial pode ser alterada rapidamente durante chuvas fortes e prolongadas, especialmente em locais de declividade pronunciada e solos delgados. Concomitantemente com estas flutuações na descarga, a composição química das águas dos rios pode variar substancialmente (SEMKIN et al., 1994). Uma observação comum é o declínio na alcalinidade, pH, SiO₂, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, com o aumento da vazão (OVALLE, 1985). Por outro lado, há acréscimo da concentração de carbono orgânico e nitrogênio orgânico dissolvidos, K⁺, Fe²⁺ e Al³⁺ (DREVER, 1982; OVALLE, 1985; ROCHA SILVA, 2005). Essas mudanças na composição química dos rios durante eventos chuvosos são atribuídas à variação do caminho da água de subsuperfície, envolvendo, por exemplo, alteração do fluxo de microporo para macroporo ou mudanças na contribuição dos diversos horizontes do solo (SEMKIN et al., 1994).

A variação espacial da composição química das águas dos rios é normalmente relatada em estudos realizados em rios de encosta (COSTA et al., 1997; NOVAES, 1998; LOPES, 1998; OVALLE, 1985), que na maioria das vezes estão associados à altitude dos locais amostrados e ao tipo de leito desses rios que se modifica com a paisagem (CHRISTOFOLETTI, 1981). Os leitos rochosos ocorrem geralmente sobre rochas muito resistentes ou em regiões com alteração muito intensa. A carga detrítica é formada predominantemente por material relativamente fino, sem grande poder abrasivo. O material grosseiro é areia que pode ser posta facilmente em suspensão. A erosão limita-se a criar microformas pela ação da água, agindo com intensidade muito

lenta, mormente nos períodos de cheia. Enquanto que os leitos irregulares com lajedos e blocos esparsos são caracterizados por um leito muito irregular do curso d'água, que se divide ou divaga na superfície de lajedos rochosos e juncados por grandes blocos, geralmente com diâmetros superiores a 1 m. Tais blocos podem ser deslocados em fases de cheia, mas não são transportados por distâncias apreciáveis. Os blocos não sofrem abrasão, nem são polidos, mas sofrem ação corrosiva dos processos químicos e físicos: diaclasando-se ao longo de fissuras, facilitadas pela alternância de umidificação e dessecação. Tais trechos apresentam pequenos saltos entre as fissuras da rocha, gotejamento, marmitas de abrasão (ilustrado na figura 2) e entulhamento de blocos que se desprenderam da rocha matriz por diaclasamento e corrosão, mas que ainda são difíceis de serem evacuados (ex. escarpas das Serras do Mar e da Mantiqueira) (CHRISTOFOLETTI, 1981).

Figura 2: Exemplo de marmita de abrasão no rio Paquequer.



1.8 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal, determinar os fluxos de entrada (via deposição atmosférica) e saída (via escoamento superficial e fluxos de N_2O) de Na, K, Ca, Mg, Cl, N e S, na bacia do alto curso do rio Paquequer, Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), Teresópolis (RJ).

1.8.1 Objetivos específicos

- Determinar os aportes atmosféricos dos íons majoritários via deposição úmida e seca, na bacia do alto curso do rio Paquequer, em Teresópolis;
- Determinar a contribuição dos aerossóis de sal marinho no aporte atmosférico;
- Estimar a contribuição antrópica nos aportes atmosféricos de nitrogênio e enxofre;
- Verificar a possibilidade de transferência de poluentes emitidos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para as vertentes da serra do Mar;
- Determinar a variação temporal e a influência das deposições atmosféricas na composição química do rio Paquequer;
- Determinar os fluxos de N_2O na superfície do solo com cobertura de Floresta Ombrófila Densa Montana e estimar sua correspondência em relação ao aporte atmosférico de nitrogênio inorgânico;
- Fazer um balanço entre a entrada dos íons na região do PARNASO sob a forma de deposição atmosférica e a saída desses íons pelo rio Paquequer.

2 ÁREA DE ESTUDO

2.1 ATO DE CRIAÇÃO E ADMINISTRAÇÃO

O Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) foi o terceiro parque a ser criado no Brasil, em 1939, depois dos Parques Nacionais de Itatiaia, RJ, em 1937 e do Iguaçu, PR, também em 1939.

De acordo com artigo publicado no *Jornal do Comércio*, de 25 de setembro de 1938, a proposta original de criação do parque estava relacionada a uma preocupação com a proteção de mananciais de água potável para a populosa planície costeira (DRUMMOND, 1997).

Inicialmente o parque foi localizado em torno de duas áreas especialmente doadas, uma pelo município de Teresópolis e outra por um proprietário particular de terras, não identificado nas fontes consultadas (DRUMMOND, 1997).

O PARNASO foi criado pelo Decreto-lei nº 1.822, de 30 de novembro de 1939, com objetivos de: preservar os mananciais de Teresópolis e das encostas florestadas, conservar os solos, promover o desenvolvimento do turismo e para fins de pesquisa científica. Para que estes objetivos fossem atingidos, os 10 km² inicialmente doados não seriam suficientes, e o Parque foi criado com 100 km² de área.

A pesquisa científica prevista é um reflexo das primeiras explorações feitas por Spix e von Martius e outros naturalistas estrangeiros, que disseminaram a importância da região para o meio científico. Além disso, por estar a apenas 90 km de distância do centro do Rio de Janeiro, o PARNASO está entre os parques nacionais brasileiros com melhor acesso a grandes massas de visitantes (DRUMMOND, 1997).

Como ficou determinado no texto do Decreto de criação, a área do Parque deveria ser fixada depois do indispensável reconhecimento e estudo da região, feita sob a orientação do Serviço Florestal da época. Além disso, o Decreto-lei nº 1.822/1939 autorizou o Ministério da Agricultura, através do Serviço Florestal a ele subordinado, a buscar entendimentos junto às Prefeituras de Teresópolis, Magé e Guapimirim e aos proprietários de terra locais, a fim de receber doações de áreas para o Parque.

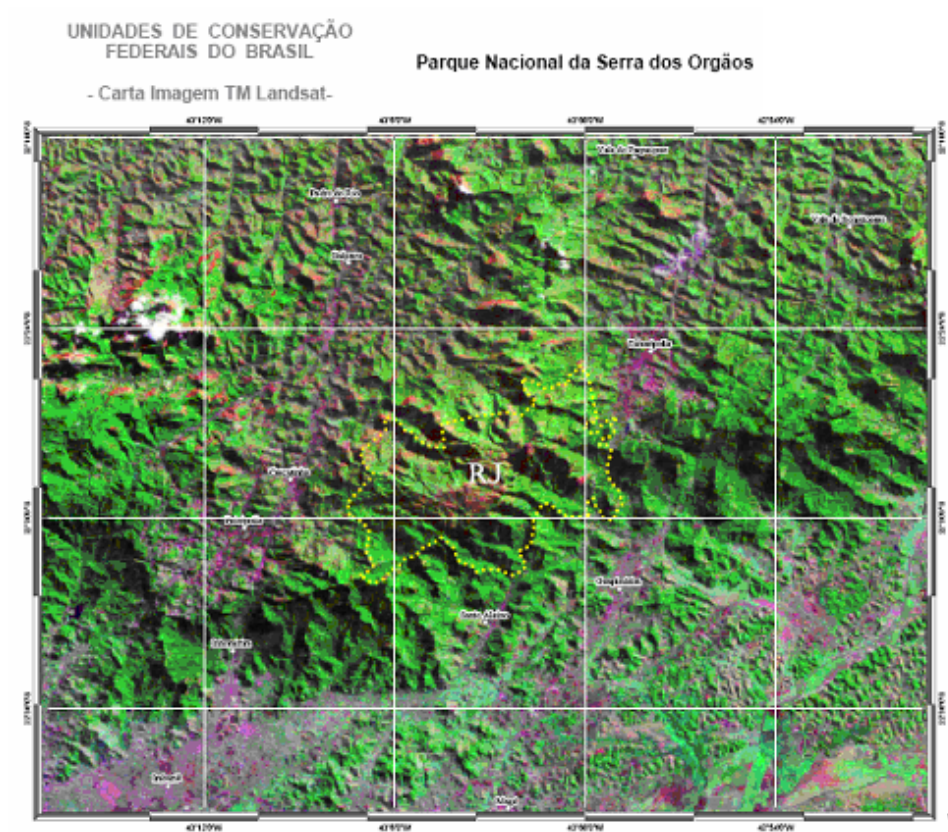
Só em 1984 foi editado o Decreto nº 90.023, de 2 de agosto, trazendo todas as delimitações do Parque, além de definir novas finalidades, como proteger a fauna, a flora e as belezas naturais nele existentes, ficando sujeito ao regime especial do Código Florestal (Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965) e da Lei de Proteção à Fauna (Lei nº 5.197, de 03 de janeiro de 1967).

2.2 CARACTERÍSTICAS NATURAIS E LOCALIZAÇÃO

O PARNASO está situado no centro do Estado do Rio de Janeiro, ao norte da Baía de Guanabara, nos municípios de Teresópolis, Petrópolis, Magé e Guapimirim.

Possui uma área de aproximadamente 11.000 ha. As figuras 3 e 4 mostram o perímetro do PARNASO em escala regional.

Figura 3: Carta Imagem de localização do PARNASO



Fonte: www.ibama.gov.br. Acesso em 11/01/2006.

Figura 4: Mapa de localização regional do PARNASO



Fonte: www.ibama.gov.br. Acesso em 11/01/2006.

2.2.1 Geologia

O PARNASO é composto por um conjunto de encostas íngremes florestadas, paredões verticais e picos da Serra do Mar, principalmente em sua vertente atlântica, mas também com vertentes que integram o Vale do Paraíba do Sul. As encostas do Parque se elevam abruptamente da planície costeira da Baía de Guanabara, sendo que a base da encosta dista apenas vinte quilômetros do fundo da baía. No entanto, as terras do PARNASO excluem a planície, sendo quase todas íngremes e muito acidentadas, característica da geomorfologia montanhosa da costa atlântica brasileira (DRUMMOND, 1997). O Parque está na província biogeográfica da Serra do Mar, e no domínio morfoclimático Tropical Atlântico (www.ibama.gov.br)

O PARNASO se localiza geologicamente no Batólito Serra dos Órgãos, que possui as seguintes características:

- Rocha predominante: ortognaisse leucocrático, de cor cinzenta ou esbranquiçada. Grão médio a grosseiro, composição granítica e foliação dada pelo alinhamento de máficos, feldspatos e de quartzo lenticular. Máficos geralmente aglomerados, o que dá a rocha uma textura típica. Além do quartzo alcali-feldspato, plagioclásio e biotita, pode-se reconhecer esporadicamente granada, hornblenda, magnetita, pirita, calco-pirita e titanita.

Litologias subordinadas: Leucogranito gnaíse - muito semelhante ao próprio granito gnaíssico quanto ao grão e aspecto textural, diferindo dele por sua natureza composicional granítica mais constante, por seu índice de cor mais baixo, por sua cor rosada-esbranquiçada e pela presença mais frequente de magnetita. (de MELLO e DUARTE, com.pes.)

A região abrangida pelos municípios de Teresópolis, Petrópolis, Guapimirim e Magé pertence ao sistema orográfico da Serra do Mar, constituído essencialmente de gnaisses granitóides da era Proterozóica, com idade estimada no período Pré-Cambriano A ou Superior Novo. Essas rochas gnáissicas ocorrem associadas a pequenos maciços de granitos antigos laurentianos compostos de: microclina (alotriomorfa), albita-oligoclásio, quartzo e muscovita. Podem ocorrer, também, associações com migmatitos, rochas carbonáticas, xistos e quartzitos. Na região de Teresópolis, encontram-se esses granitos com granulação grosseira (www.ibama.gov.br/parnaso).

Esses gnaisses constituem-se em sua grande maioria de oligoclásio, biotita, hornblenda com variedades leucocráticas e hololeucocráticas, tendo como exemplos típicos o topo do Nariz do Frade e a Pedra da Cruz.

Estruturalmente, a região é bastante complexa, com falhamentos de grande extensão, escalonadamente combinados à erosão, que determinam os limites bem definidos da Serra do Mar, sugerindo daí a característica de "frente dissecada do bloco falhado". A intensa migmatização e granitização das rochas da Serra dos Órgãos possivelmente foram associadas ao evento termotectônico do Ciclo Brasileiro (620 m.a.) (www.ibama.gov.br/parnaso).

Além das encostas íngremes e acidentadas, o Parque abrange dez picos com mais de 2000 m e outros seis com mais de 1500 m de altitude. A Pedra do Sino, com 2263 m é o ponto culminante do Parque. O famoso Dedo de Deus, com 1692 m, também está dentro do Parque. A altitude mais baixa do Parque é de 145 m, no município de Magé (DRUMMOND, 1997).

2.2.2 Hidrografia

O PARNASO protege mananciais que drenam para as duas principais bacias hidrográficas fluminenses, a do Paraíba do Sul e a da Baía de Guanabara. Do alto da Serra dos Órgãos atravessam todo o território do Parque córregos, riachos e rios, que cumprem importante papel no abastecimento de água e na vida econômica, além de compor o cenário natural e preservar os ecossistemas da região.

Os rios Soberbo, Bananal, Sossego, Inhomirim, Magé, Santo Aleixo, Iconha e Corujas, deságuam na Baía de Guanabara, passando pelos manguezais preservados pela APA Guapimirim.

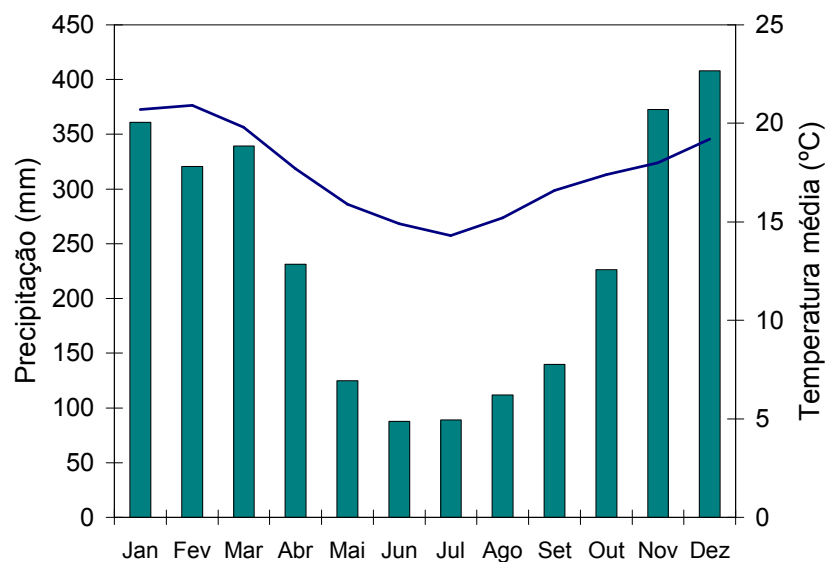
Todos os rios da vertente continental do PARNASO são contribuintes da Bacia do Rio Paraíba do Sul. O Paquequer, que inspirou José de Alencar em "O Guarani", e seu afluente Beija-Flor fornecem água para a cidade de Teresópolis e deságuam no Rio Preto, afluente do Piabanha. Os rios do Jacó, Bonfim e Caxambu (Grande e Pequeno) nascem no parque e banham o município de Petrópolis, também desaguando no Piabanha. Parte da água de Petrópolis é captada na Caxambú e no Bonfim. O Paquequer nasce no Rancho Frio, no sopé do Nariz do Frade, e o Beija-Flor, na falda do Papudo, descendo pela vertente voltada para o norte e, após cursos de 5 km, se unem.

Durante o verão chuvoso, o volume dos rios aumenta rapidamente, produzindo o fenômeno chamado de "cabeça-d'água" ou "tromba-d'água", principalmente no Rio Soberbo. Isto ocorre em função das nuvens baixas, carregadas de chuva, que se chocam com os cumes da serra e se precipitam. Em razão do acentuado desnível das encostas, a água desce em grande velocidade, atingindo o pé da serra, provocando acidentes e mortes, algumas vezes (www.ibama.gov.br/parnasos).

2.2.3 Clima

A região da Serra dos Órgãos está inserida no domínio morfo-climático Tropical Atlântico. O clima do Parque é tropical superúmido (com 80 a 90% de umidade relativa do ar), com média anual variando entre 13° e 23° C (atingindo valores de 38°C nas partes baixas e 5°C negativos nas partes mais altas) e variação pluviométrica de 1.700 a 3.600mm, com concentração de chuvas no verão (dezembro a março) e período de seca no inverno (junho a agosto). O Clima, segundo Köppen, é do tipo Cwb - tropical de altitude, com uma curta estação seca. A precipitação média anual, a 950 m de altitude é de 2800 mm (FIDERJ, 1978), como representado na figura 5.

Figura 5. Médias históricas de precipitação e temperatura, de 1935 a 1978 para o PARNASO (FIDERJ, 1978).



A dinâmica das massas de ar na região se caracteriza pelo domínio da Massa Tropical Atlântica na maior parte do ano. Esta massa apresenta umidade e temperatura relativamente altas. Durante o ano podem ocorrer entradas da Massa Polar Antártica, de característica seca e fria. Quando da entrada desta massa, há um impacto com a Massa Polar Atlântica e a geração de grandes eventos de precipitação característicos do Estado do Rio de Janeiro e que geram muitos problemas de deslizamentos em Teresópolis e Petrópolis (www.ibama.gov.br/parnaso).

Um outro fator a afetar a distribuição da precipitação é a altitude. Ao atingirem as áreas mais elevadas, as massas de ar úmidas encontram um ambiente mais frio, onde a umidade tende a se condensar e precipitar. Devido à proximidade com o mar o maciço torna-se uma barreira para a entrada das massas de ar vindas do Atlântico. A umidade destas massas faz as vertentes deste maciço voltadas para o oceano, mais úmidas que aquelas voltadas para o continente. Isto ocorre porque as massas de ar tendem a perder umidade ao se encontrarem com o maciço, gerando chuvas orográficas, ventos úmidos ou névoa. Portanto, ao atingirem as vertentes opostas, as massas de ar vindas do Atlântico já perderam boa parte de sua umidade, tornando estas vertentes, em geral, mais secas e mais suscetíveis a ocorrência de incêndios (www.ibama.gov.br/parnasos).

2.2.4 Vegetação

Em termos de vegetação, o Parque possui uma Floresta Tropical Pluvial Atlântica rica em palmeiras, cipós, epífitas e árvores de tamanho elevado. As formas florestais, apesar de apresentarem aparência primitiva, são matas secundárias bem evoluídas, com respeito à sucessão florestal. Entretanto, o Parque apresenta cobertura original em alguns trechos (www.ibama.gov.br/parnasos).

O Parque Nacional da Serra dos Órgãos situa-se no domínio da Mata Atlântica que, por ter sido reconhecida como um dos biomas mais críticos para a conservação da biodiversidade global, foi declarada pela UNESCO Reserva da Biosfera, em 1991. A Serra dos Órgãos foi classificada pelo Ministério do Meio Ambiente como de extrema relevância para a conservação da flora.

Localizado na região fitoecológica fluminense classificada como Floresta Ombrófila Densa, o Parque é contemplado por um generoso regime de chuvas, um dos fatores decisivos para a perene exuberância de sua vegetação e para a riqueza das espécies que abriga, muitas das quais exclusivas desse ecossistema. As coberturas florestais variam de acordo com as cotas altimétricas:

Até 500 metros - as encostas de baixa altitude são cobertas pela floresta pluvial submontana, com a presença de árvores de até 30 metros de altura, ocorrendo espécies como a palmeira juçara, da qual é extraído o palmito, a pindobinha, a samambaiçu, e outras, como o murici, o baguaçu, o jacatirão, a faveira e a embaúba.

Entre 500 e 1.500 metros - nesta faixa altitudinal a vegetação é classificada como floresta montana, Esta é a formação que possui maior estratificação vegetal entre as diferentes fisionomias da mata atlântica. A estrutura dessa mata possui variações dependentes das condições específicas de cada área, mas em muitas formações as maiores árvores atingem até 40 metros, e o dossel superior (conjunto contínuo de copas de árvores) encontra-se entre 25 e 30 metros. O estrato arbóreo é dominado por grandes árvores, como o jequitibá-rosa, o ouriceiro, a canela e a canela-santa, que tingem de amarelo a supremacia do verde. Os troncos e os galhos das árvores são cobertos de epífitas. Além das bromélias e orquídeas, muito comuns e de variadas espécies, são encontradas diferentes lianas (cipós), begoniáceas, aráceas e pteridófitas (samambaias). O estrato herbáceo é povoado por begônias, orquídeas, bromélias e gramíneas, além de jovens das espécies arbóreas de tamanho semelhante ao das espécies herbáceas e arbustivas.

Acima de 1.500 metros - matas nebulares, freqüentemente encobertas por nuvens. Classificadas como floresta pluvial alto-montana. A formação florestal é dominante, de porte arbóreo baixo, cerca de 5 a 10 metros. As árvores possuem troncos tortuosos e cobertos por camada de musgos e epífitas, exibindo um certo grau de xeromorfismo, devido às baixas temperaturas. O sub-bosque desta mata é dominado por significativa diversidade de espécies arbustivas. As bordas de afloramentos são tomadas por pteridófitas e briófitas de diversas espécies. É grande a concentração de epífitas, como bromélias e orquídeas. O número de espécies endêmicas nesta faixa altitudinal é bastante elevado.

Acima de 2.000 metros- o Campo das Antas, a 2.134 metros de altitude, próximo à Pedra do Sino, ponto culminante do Parque, é um dos únicos exemplos fitogeográficos do Estado do Rio de Janeiro do subtipo Refúgio Ecológico Alto-Montana, também conhecido como Campo de Altitude, com um grupamento vegetal herbáceo-arbustivo aberto, que se desenvolve sobre os afloramentos rochosos. Por estar na parte mais alta (áreas de contribuição, de onde água e solo descem para outros locais, mas que nada recebem, ao não ser da atmosfera), a vegetação possui aspecto seco, o solo é raso e a radiação solar é intensa. Estudos encontraram 347 espécies vegetais nesse ambiente, das quais 66 endêmicas desse ecossistema. São comuns as também formações ligeiramente mais fechadas, dominadas por espécies herbáceas rupícolas e adensamentos de

pequenos arbustos lenhosos, e também vastas áreas recobertas por campos. Estas formações são dominadas por espécies das famílias das orquídeas e bromélias, além de gramíneas e ciperáceas. Ainda quanto à vegetação, o Campo de Altitude pode ser subdividido em região dos picos; região de vegetação graminosa; região de charcos; região de depressão; região de capões e região de rochas descobertas.

Além do gradiente de variação com a altitude, a vegetação da floresta pode ser classificada pela variação no porte da vegetação. O estrato arbóreo, formado pelas árvores adultas, e cujo conjunto de copas de diferentes espécies e de diferentes alturas forma uma cobertura quase contínua denominada dossel florestal. As árvores que são mais altas do que as demais são chamadas emergentes. O dossel filtra a luz do sol e retém o calor. O estrato arbustivo é formado por samambaias, palmeiras, arbustos e árvores de porte médio. Entre os principais representantes da flora, nesta camada da floresta, estão a palmeira jussara (palmito) e arbustos. O estrato herbáceo corresponde ao conjunto de plantas pequenas, como o caeté, além das plântulas e mudas de várias espécies. A camada de detritos do chão da floresta, formada por galhos, folhas, flores e frutos, em vários estágios de decomposição, recebe o nome serrapilheira ou líter e sustenta uma importante cadeia que se alimenta deste material, além de regular a umidade do solo (www.ibama.gov.br/parnaso).

2.2.5 Fauna

A fauna do Parque Nacional da Serra dos Órgãos é bastante diversa e rica. Já foram registradas 264 espécies de aves e 58 de mamíferos, além de muitas espécies endêmicas e ameaçadas.

Entre os mamíferos, como em toda a Mata Atlântica, predominam os de pequeno porte. Além da estrutura fechada da floresta favorecer animais pequenos, os grandes mamíferos sofreram historicamente forte pressão de caça e as áreas protegidas são insuficientes para animais que necessitam de grandes áreas para se alimentar e reproduzir, como a onça-pintada (*Panthera onca*). Entre os invertebrados a diversidade é altíssima e certamente existem muitas espécies ainda não descritas pela ciência protegidas no PARNASO. Muitas espécies presentes no Parque estão ameaçadas de extinção, como o papagaio-do-peito-roxo, a jacutinga e o miqui, o maior macaco das Américas,.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 COLETA DE AMOSTRAS DE DEPOSIÇÃO ÚMIDA E SECA

Os fluxos atmosféricos dos íons majoritários foram estimados a partir de amostras de deposição úmida (DU) e seca (DS), coletadas de agosto de 2004 a novembro de 2005. Para isso foi utilizado um coletor automático Graseby/GMW modelo APS 78-100 (Figura 6), instalado próximo ao Centro de Visitantes do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, em Teresópolis. Este coletor é equipado com um sensor de controle de abertura e fechamento dos compartimentos de coleta de deposição úmida e deposição seca.

Figura 6: Coletor automático de DS e DU instalado no PARNASO.



As amostras foram recolhidas uma vez por semana, em geral, às terças-feiras. Do total de água de chuva acumulada semanalmente no recipiente coletor de chuva, uma alíquota de aproximadamente 250 mL foi transferida para um frasco de polipropileno de 500 mL. Todo o volume de chuva precipitada na semana foi registrado para posterior cálculo da altura de precipitação no período. Para recolhimento da deposição seca, uma alíquota de aproximadamente 80 mL de água destilada e desionizada (com condutividade de aproximadamente $1 \mu\text{S cm}^{-1}$) foi adicionada ao interior do compartimento coletor da deposição seca e, após cuidadosa agitação manual, a solução foi vertida para um frasco de polipropileno de 500 mL. Esse procedimento foi

repetido por mais duas vezes, de forma a garantir total remoção do material solúvel. No mesmo dia do recolhimento das amostras, estes frascos foram transportados para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais do Departamento de Geoquímica da UFF, para posteriores análises físico-químicas.

3.2 DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE N₂O

Os fluxos de N₂O na interface solo-atmosfera foram medidos de janeiro a dezembro de 2005. A área selecionada para realização destas medidas está localizada à margem da trilha Mozart Catão, onde foram selecionados e demarcados 7 pontos de amostragem. A coleta das amostras ocorreu sempre na parte da manhã, em geral, entre 10:00 e 12:00 horas. Os fluxos foram medidos por meio de câmaras de PVC, com 30 cm de diâmetro e 15 cm de altura. Para medidas dos fluxos, as câmaras foram inseridas a cerca de 2 cm de profundidade da superfície do solo, como mostrado na figura 7. A inserção da câmara foi feita através de movimentos giratórios de forma a minimizar alterações na serrapilheira e, ao mesmo tempo assegurar boa vedação. Imediatamente após a inserção da câmara, uma amostra de ar atmosférico (cerca de 20 cm³) foi recolhida em seringa de plástico de 60 cm³. Dez minutos após a inserção da câmara, uma primeira amostra de ar do interior de cada câmara foi retirada. A partir daí, outras 3 amostras de ar foram retiradas do interior da câmara em intervalos de 10 minutos. Esse tempo é suficiente para a estabilização da concentração do N₂O no interior da câmara, ou seja, após 40 minutos, a concentração de N₂O no interior da câmara é igual à concentração nas camadas superficiais do solo. As seringas utilizadas tinham a elas acopladas válvulas de 3 vias que asseguravam sua vedação. Durante a amostragem, foram feitas medidas da temperatura do solo, com um termômetro de solo, na mesma profundidade de inserção das câmaras, e do ar. Após cada coleta, as seringas foram transportadas para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais do Departamento de Geoquímica da UFF. As análises de N₂O foram efetuadas sempre no mesmo dia em que as amostras foram coletadas.

Figura 7: Câmara estática para medição de fluxo de N_2O , na trilha Mozart Catão.



3.3 COLETA DE AMOSTRAS DO RIO PAQUEQUER

As amostras foram coletadas uma vez por semana, geralmente, às terças-feiras, no período de dezembro de 2004 a novembro de 2005, em um ponto do rio Paquequer, próximo à entrada do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (figura 8), em Teresópolis, a uma altitude de aproximadamente 980 m. As amostras foram coletadas em garrafas de polipropileno de volume igual a 500 mL. As medidas de pH e condutividade foram feitas no campo, com equipamentos WTW (*Wissenschaftlich Technische Werkstätten*), modelos pH330 e LF330, respectivamente. No mesmo dia do recolhimento das amostras, estes frascos foram transportados para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais do Departamento de Geoquímica da UFF, para posteriores análises físico-químicas.

Figura 8: Ponto de coleta – rio Paquequer, na época de seca – setembro de 2005.



3.4 TRATAMENTO DE AMOSTRAS E ANÁLISES QUÍMICAS

3.4.1 Amostras de deposição seca, deposição úmida e água do rio.

No laboratório, as amostras de água de chuva, as soluções contendo o material solúvel da deposição seca e as amostras de água do rio Paquequer foram filtradas em membranas de acetato celulose Millipore com diâmetro 0,22 µm de diâmetro de poro. O pH e a condutividade das amostras foram medidas, no mesmo dia da coleta, em alíquotas não filtradas, com equipamentos WTW (*Wissenschaftlich Technische Werkstätten*), modelos pH330 e LF330, respectivamente. As determinações dos ânions Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ foram feitas por cromatografia líquida (*Shimadzu*, modelo LC-10AD) equipada com detector de condutividade (CDD-6A). O íon NH₄⁺ foi analisado pelo método do azul de indofenol, um complexo que se forma a partir da reação da amônia com o ácido isocianúrico e o fenol. A absorbância foi medida num espectrofotômetro *Hitachi* modelo U-1100. As determinações dos cátions Na⁺ e K⁺ foram feitas por espectrometria de emissão de chama, e as de Mg²⁺ e Ca²⁺ por absorção atômica, num equipamento *Baird Atomic* modelo 4200.

3.4.2 Análise de N₂O e cálculo do fluxo do gás na interface solo-atmosfera.

O N₂O foi analisado por cromatografia a gás (*Shimadzu* GC-17) equipada com detector de captura de elétrons de Ni⁶³. O gás de arraste utilizado, a uma vazão de 30 cm³ min⁻¹, foi argônio contendo 5% de metano (*White Martins*). Durante as análises, as temperaturas do detector e da coluna cromatográfica foram mantidas a 340°C e 60°C, respectivamente. A válvula de injeção de amostra possui um *loop* de 2 cm³. A coluna cromatográfica, em aço inox e empacotada com Porapak Q (80-100 mesh), possui 4 m de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro. Para quantificação das concentrações de N₂O nas amostras foram utilizados padrões de 356 ppb e 840 ppb (*White Martins*, Gases Especiais). Os resultados foram registrados por meio do *software Shimadzu* CLASS CR-10 executado em MS-Windows.

O fluxo de N₂O na interface solo-atmosfera foi calculado através da seguinte equação:

$$F = h[dC/dt]_{t=0}$$

onde h é a altura da câmara, e $[dC/dt]_{t=0}$ é a inclinação da curva de concentração de N_2O em função do tempo em $t = 0$ (GOREAU e de MELLO, 1987; de MELLO e HINES, 1994).

3.5 TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS UTILIZADOS

3.5.1 Análise de Componentes Principais

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.

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 comunalidade (*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 nos 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 (ALMEIDA, 2001).

3.5.2 Análise de conglomerados (“cluster analysis”)

É uma técnica de redução de dados, cujo objetivo é identificar um número menor de grupos de tal forma que os elementos que situam em tais grupos são mais similares entre si do que os elementos de outros grupos. A construção dos subgrupos é geralmente baseada na dissimilaridade dos atributos que irão construir o perfil dos grupos (variáveis). É uma técnica hierárquica de classificação, ou seja, os elementos-objeto de um grupo tornam-se elementos do grupo superior, constituindo assim uma série hierarquizada. A análise de conglomerados foi considerada a mais apropriada para agrupar amostras utilizando apenas a composição química.

A grande vantagem deste método é que não se necessita de pré-condições a respeito da composição ou dos grupos. As amostras começam como individuais e

finalmente são fundidas em grupos. As diferentes distâncias (amostra-amostra, amostra-grupo, grupo-grupo) necessitam de um algoritmo comum para serem comparadas uma com a outra. Muitos destes algoritmos produzem gráficos de grupos x distâncias (dendrogramas) que mostram as distâncias calculadas entre os pontos de amostras que são então interligadas em conglomerados mais e mais distantes, terminando com um único e largo grupo.

O método de Ward, também chamado de Variância Mínima, reúne um grupo a outro se esta reunião proporcionar o menor aumento da variância intragrupo. A variância intragrupo será calculada para todas alternativas de aglomeração, escolhendo a que proporciona a menor variância. O mesmo procedimento é aplicado a todos os passos da análise. O método é altamente eficiente na formação dos grupos. (ARARIPE, 2005).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

4.1.1 Composição química da água da chuva

A Tabela 2 apresenta a estatística descritiva parcial referente às concentrações dos íons inorgânicos majoritários, determinados em 48 amostras de água de chuva, coletadas de agosto de 2004 a novembro de 2005, na bacia do rio Paquequer dentro do perímetro do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO). Os valores de pH da água da chuva variaram de 4,0 a 6,7. O pH médio da chuva, calculado a partir da concentração média ponderada pelo volume (MPV) de H^+ , foi 5,2. O termo MPV equivale à concentração de um íon numa amostra composta por todas àquelas coletadas no período. O pH médio da água da chuva no PARNASO é inferior a 5,6, valor resultante da ionização parcial do ácido carbônico (H_2CO_3) em água, formado a partir da dissolução do dióxido de carbono (CO_2) atmosférico, cuja concentração encontra-se próximo a 370 ppm (partes por milhão). Das 48 amostras estudadas no PARNASO, 54% apresentaram valores de pH inferior a 5,6. Galloway et al. (1982) atribuíram o valor 5,0 como o limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por substâncias oriundas de fontes naturais. No presente estudo, 21% dos valores de pH foram inferiores a 5,0.

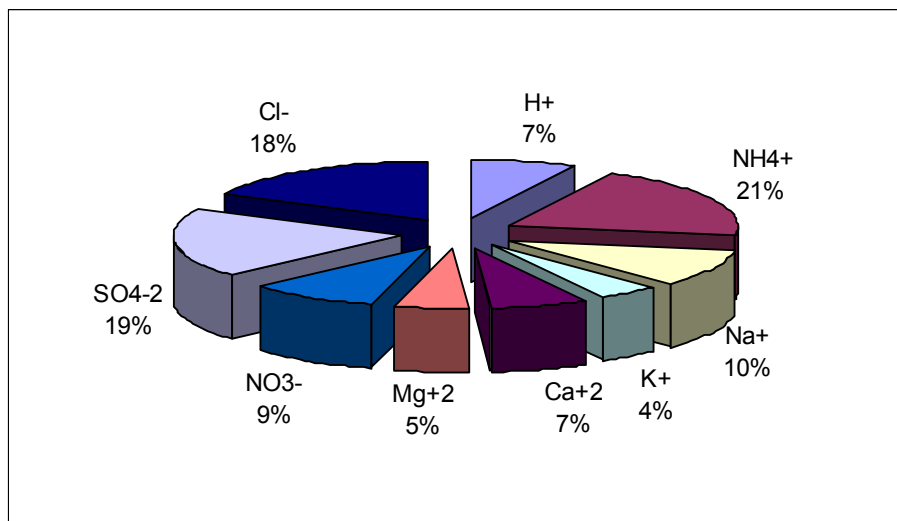
A figura 9 mostra a distribuição molar dos íons majoritários na água da chuva, de acordo com a média aritmética.

Tabela 2. Composição química da chuva (concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$), no PARNASO (período de agosto de 2004 a novembro de 2005) – os valores entre parênteses representam as parcelas do excesso (expressos em %) em relação àquelas provenientes dos aerossóis de sal marinho.

	MPV	MA	Mediana	Mínimo	Máximo
pH	5,2	5,1	5,6	4,0	6,7
C.E.		8,4	6,0	0,8	35,1
H ⁺	6,4	8,4	2,8	0,1	102,3
Na ⁺	7,2	11,3	7,9	2,3	49,7
K ⁺	4,7 (92%)	5,0	4,2	1,5	27,6
Mg ²⁺	4,8 (58%)	6,0	5,8	2,6	21,6
Ca ²⁺	7,8 (91%)	8,0	7,4	2,2	37,6
NH ₄ ⁺	20,5	23,0	17,3	1,1	60,5
NO ₃ ⁻	9,0	10,6	8,3	0,9	54,4
SO ₄ ²⁻	21,3 (92%)	21,8	17,1	4,7	61,1
Cl ⁻	16,2 (39%)	20,0	14,4	2,5	74,6

MPV = Média ponderada pelo volume; MA = Média aritmética; C.E. = Condutividade elétrica.

Figura 9: Distribuição molar dos íons majoritários na água da chuva.



A condutividade elétrica das amostras de água de chuva variou de 0,8 a 35,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$. As concentrações iônicas apresentaram grandes variações, atingindo, para todos os íons analisados, diferenças entre mínimos e máximos superiores a uma ordem de grandeza. Na maioria dos casos, as médias aritméticas foram superiores às medianas, sugerindo que as curvas de frequência dos dados devem apresentar distribuição assimétrica positiva, o que se deve à influência de valores muito elevados em relação à maioria. As concentrações MPV, em unidade equivalente ($\mu\text{eq L}^{-1}$), decresceram na seguinte ordem: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} \sim \text{Na}^+ > \text{H}^+ \sim \text{Mg}^{2+} \sim \text{K}^+$. As altas concentrações de SO_4^{2-} e NH_4^+ sugerem a influência antrópica, principalmente por

queima de combustíveis fósseis. As concentrações MPV de SO_4^{2-} e em especial de NH_4^+ na água da chuva do PARNASO foram superiores as verificadas na Sede do Parque Nacional do Itatiaia ($\text{SO}_4^{2-} = 15,5 \mu\text{eq L}^{-1}$; $\text{NH}_4^+ = 13,5 \mu\text{eq L}^{-1}$) e no Planalto do Itatiaia ($\text{SO}_4^{2-} = 5,4 \mu\text{eq L}^{-1}$; $\text{NH}_4^+ = 9,2 \mu\text{eq L}^{-1}$), respectivamente (de MELLO e ALMEIDA, 2004).

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 e LEPRUN, 1991).

Partindo-se da premissa que todo íon Na^+ presente na água da chuva tem como origem exclusiva a água do mar, é possível se estimar a parcela de origem marinha dos íons Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} , através do uso da seguinte equação:

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

onde X representa um íon Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ ou Ca^{2+} , $[\text{X}]_{\text{mar}}$ representa a concentração de um desses íons atribuída à água do mar como origem, $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$ é a razão entre as concentrações dos íons X e Na^+ na água do mar, e $[\text{Na}^+]_{\text{analisado}}$ corresponde à concentração do íon Na^+ analisada na água da chuva. A diferença entre a concentração do íon X medida na água da chuva ($[\text{X}]_{\text{total}}$) e a concentração atribuída à água do mar, fornece a concentração do íon X procedente de outras fontes (sejam elas naturais e/ou antrópicas). A parcela oriunda de outras fontes é comumente denominada “excesso”, representada simbolicamente por exc-X (e.g., exc- SO_4^{2-}). Portanto,

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

Com base nas concentrações MPV (Tabela 2), as estimativas dos excessos de Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} na água da chuva foram respectivamente 39%, 58%, 91%, 92% e 92%. No caso do SO_4^{2-} , isto significa que quase todo o SO_4^{2-} presente na água da chuva no PARNASO provém da oxidação do dióxido de enxofre (SO_2). Os elevados valores correspondentes aos excessos dos cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ podem ser

explicados, em parte, pelo carreamento de partículas procedentes da vegetação. O excesso de Cl^- se deve, possivelmente, a dissolução de ácido clorídrico (HCl) nas gotas de chuva ou nas gotículas de nuvens (de MELLO e ALMEIDA, 2004).

A Tabela 3 apresenta os coeficientes de correlação linear (r) entre os pares formados pelos nove íons estudados na água da chuva no PARNASO. A correlação entre o Na^+ e o Cl^- foi altamente significativa ($r = 0,75$), o que sugere a influência dos aerossóis de sal marinho nas chuvas da vertente sul da Serra dos Órgãos. O mesmo acontece com Na^+ e Mg^{2+} ($r = 0,56$), o que sugere a origem predominantemente marinha do Mg^{2+} . A relação binária SO_4^{2-} vs. NO_3^- ($r = 0,64$) foi significativa, o que sugere a influência de partículas atmosféricas solúveis em água na composição química da água da chuva. Estas partículas seriam basicamente partículas de sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ e nitrato de sódio (NaNO_3). Partículas de sulfato de amônio se formam na atmosfera pela combinação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a amônia (NH_3). Os coeficientes de correlação para NH_4^+ e NO_3^- (0,39) e NH_4^+ e SO_4^{2-} (0,46) foram significativos para $p < 0,05$. Isto sugere a ocorrência de partículas de $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 carregadas pela chuva.

Tabela 3. Coeficientes de correlação linear entre os íons majoritários associados à água da chuva.

	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	NO_3^-	SO_4^{-2}	Cl^-
H^+									
NH_4^+	0,07								
Na^+	0,37	-0,02							
K^+	-0,11	0,14	0,36						
Ca^{+2}	-0,22	0,02	-0,12	0,27					
Mg^{+2}	0,42	0,30	0,56	0,46	0,06				
NO_3^-	0,22	0,39	0,33	0,57	-0,04	0,60			
SO_4^{-2}	0,18	0,46	0,38	0,41	0,05	0,55	0,64		
Cl^-	0,38	0,04	0,75	0,24	0,21	0,52	0,17	0,54	

Valores em negrito são estatisticamente significativos para $P < 0,01$. $n = 48$

4.1.2 Variação sazonal das concentrações na deposição úmida

Nas Figuras 10 a 20 são apresentadas os parâmetros físico-químicos medidos, amostra por amostra. Na ordenada y foram representadas as unidades (mm , $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH e μM), e na abscissa x foram indicados os dias em que as amostras foram coletadas. Os valores apresentados representam um mais eventos de chuva acumulados em 7 dias. As datas onde não houve chuva não aparecem nos gráficos.

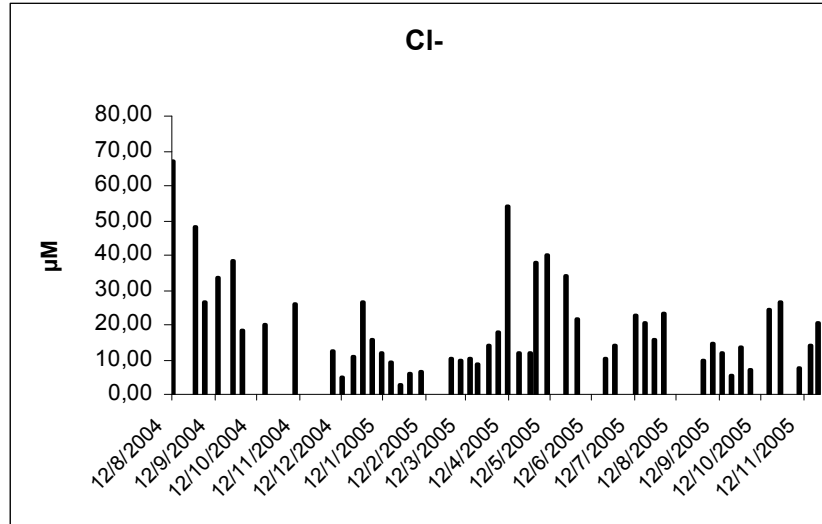
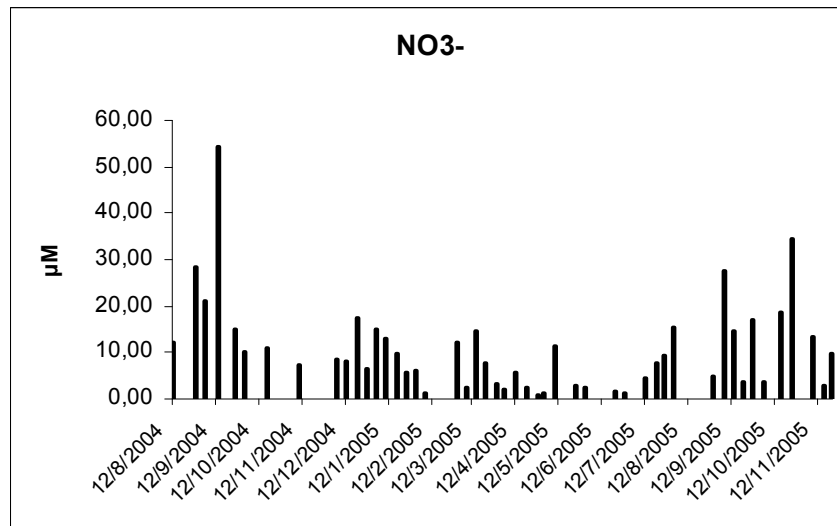
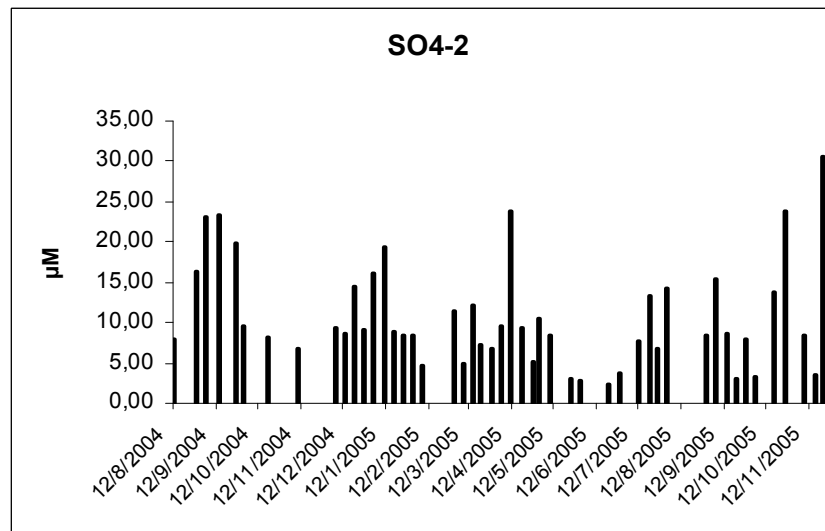
Figura 13: Concentrações de Cl^- nas amostras de deposição úmida do PARNASO.Figura 14: Concentrações de NO_3^- nas amostras de deposição úmida do PARNASO.Figura 15: Concentrações de SO_4^{2-} nas amostras de deposição úmida do PARNASO.

Figura 16: Concentrações de Na^+ nas amostras de deposição úmida do PARNASO.

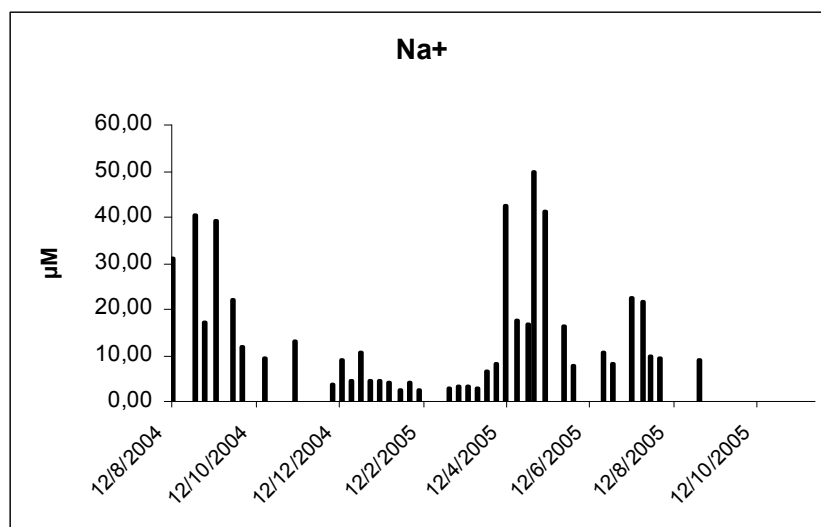


Figura 19: Concentrações de Mg^{2+} nas amostras de deposição úmida do PARNASO.

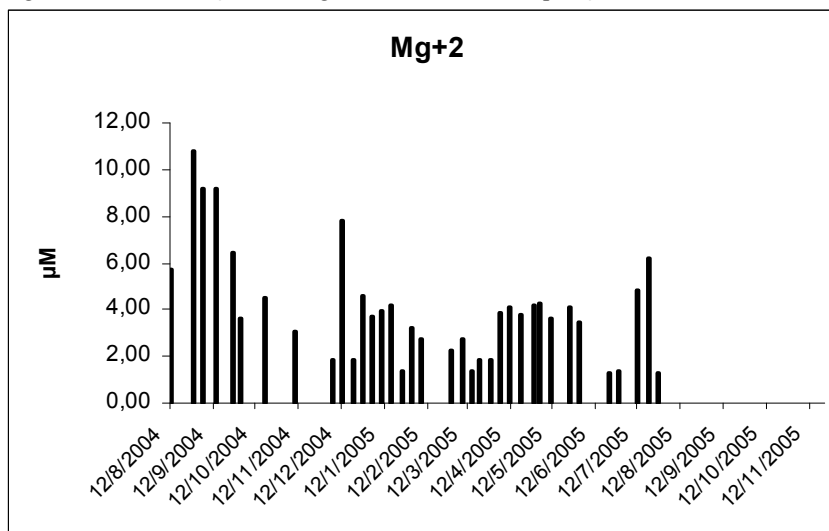
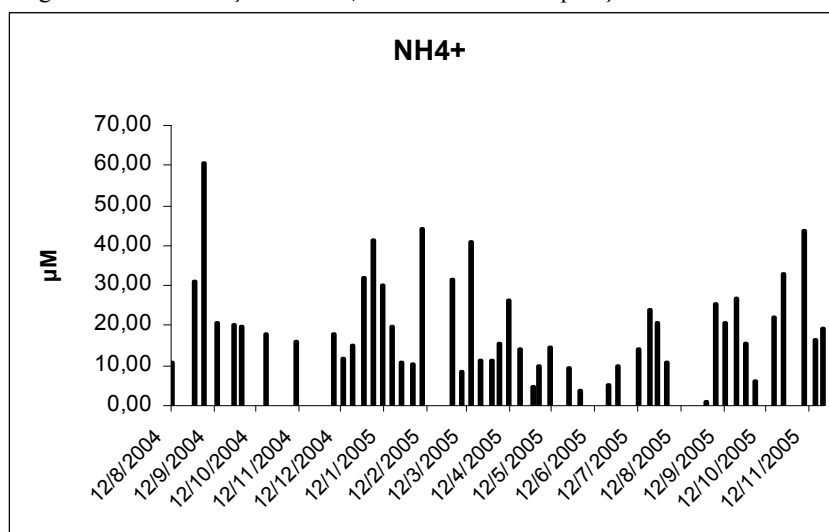


Figura 20: Concentrações de NH_4^+ nas amostras de deposição úmida do PARNASO.



A distribuição da precipitação ocorreu de forma semelhante à média histórica, de 2800 mm nas proximidades da sede do PARNASO (FIDERJ, 1978). No período de dezembro de 2004 a novembro de 2005 foram registrados 2831 mm de precipitação.

A condutividade mostra de forma geral a variação do total de íons dissolvidos nas amostras. A condutividade das amostras variou ao longo do período estudado, com valores maiores no período seco, principalmente nos meses de agosto e setembro de 2004 e 2005, culminando com o valor de $35,1 \mu S \text{ cm}^{-1}$ no dia 13/09/2004. Porém os valores registrados foram baixos, geralmente inferiores a $15 \mu S \text{ cm}^{-1}$.

O pH variou entre 3,99 e 6,72. Os menores valores ocorreram nos meses de agosto e setembro de 2004.

Como indicado pela distribuição da condutividade, os íons de modo geral apresentaram maiores concentrações durante os dois períodos secos registrados, principalmente entre os meses de setembro e outubro de 2004 e maio e agosto de 2005, mas sem mostrar um padrão sazonal bem definido. Os íons Cl^- e Na^+ apresentaram o mesmo padrão de distribuição ao longo do período estudado, mostrando a maior dependência da fonte oceânica. Assim suas concentrações seriam controladas pela entrada de frentes frias, o que pode ser confirmado com as maiores concentrações no período seco e frio.

4.1.3 Análises de cluster

As análises de cluster foram feitas com o objetivo de agrupar os compostos presentes na deposição úmida e na deposição seca, que potencialmente possam ter a mesma origem, seja ela natural ou antrópica

A Figura 21 apresenta o resultado da análise de cluster para as amostras de deposição úmida. Verifica-se uma ligação do Cl^- com o Na^+ indicando a influência do aerossol de sal marinho. A ocorrência de H^+ associada ao Cl^- e ao Na^+ sugere a incorporação de HCl à água da chuva. O Mg^{2+} e o K^+ estão agrupados, indicando a influência da vegetação. O Ca^{2+} aparece próximo a esse grupo, sugerindo a contribuição dessa mesma fonte, embora a litologia local possa também exercer alguma influência por intemperismo. O último grupo é formado por NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ , indicando a influência antrópica através das emissões de seus precursores NO_x , SO_2 e NH_3 .

A Figura 22 apresenta o resultado da análise de cluster para as amostras de deposição seca. A influência do aerossol de sal marinho fica bem evidente, com o agrupamento do Na^+ e Cl^- e o Mg^{2+} . A influência antrópica, devido à queima de combustíveis fósseis, pode ser explicada pela relação de SO_4^{2-} e NO_3^- . A relação NH_4^+ e K^+ sugere a contribuição de partículas de origem vegetal. Neste caso, as queimadas

também podem contribuir como fontes desses íons. E a ligação do Ca^{2+} com o H^+ será melhor explicada na próxima seção, com a análise de componentes principais.

Figura 21: Análise de cluster para os íons da deposição úmida.

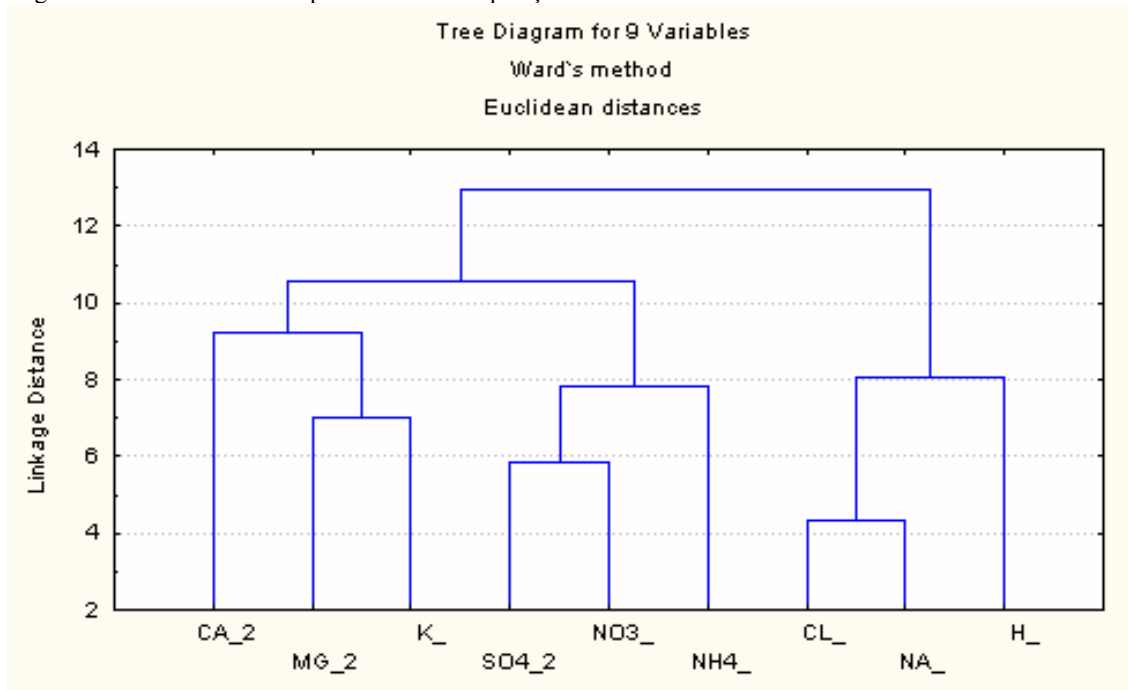
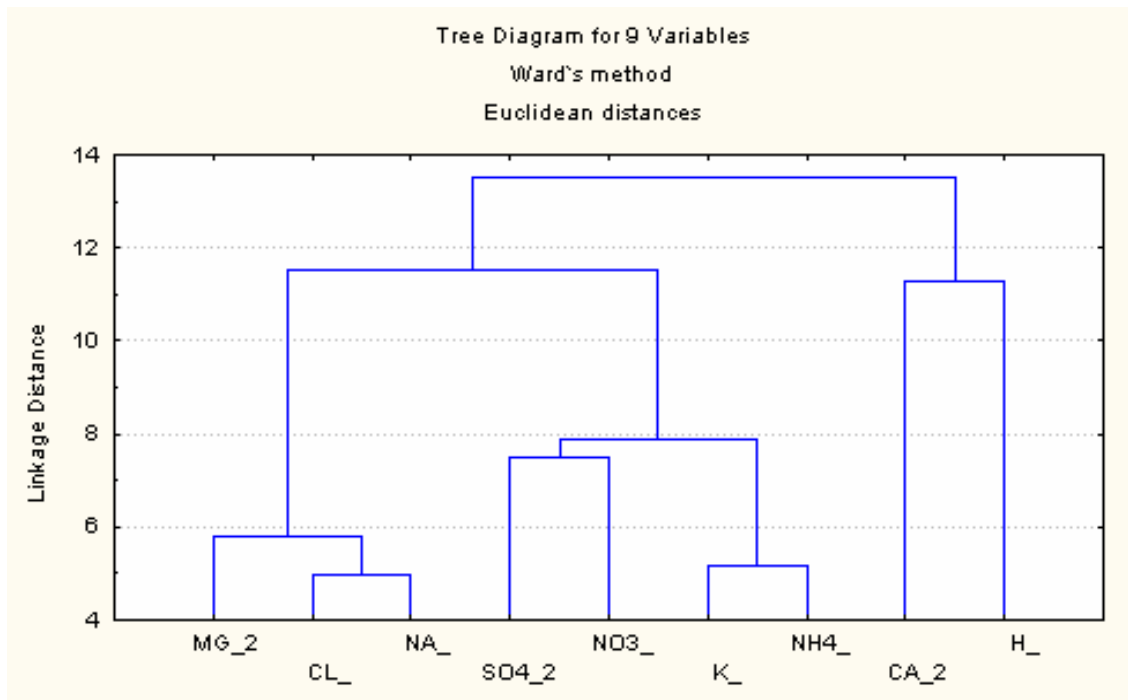


Figura 22: Análise de cluster para os íons da deposição seca



4.1.4 Análise dos Componentes Principais (ACP)

A ACP foi aplicada como modelo receptor, com o intuito de possibilitar a identificação das principais fontes dos íons estudados. O resultado desta análise será discutido separadamente para deposição úmida e deposição seca.

4.1.4.1 Deposição úmida

A Tabela 4 apresenta as matrizes dos fatores de carga após rotação VARIMAX para as amostras de deposição úmida. Foram apresentados 3 fatores de carga, que explicam 65% da variância total de seus resultados.

Tabela 4. Fatores de carga após a rotação VARIMAX para as amostras de deposição úmida.

<i>Extraction: Principal components (Marked loadings are > ,55)</i>	<i>Fator 1</i>	<i>Fator 2</i>	<i>Fator 3</i>	<i>h²</i>
PRECIPITAÇÃO	0,12	-0,57	-0,16	0,36
CONDUTIVIDADE	0,69	0,43	0,00	0,66
H ⁺	0,15	0,48	-0,60	0,61
NH ₄ ⁺	0,73	-0,25	-0,09	0,68
Na ⁺	0,19	0,85	-0,10	0,77
K ⁺	0,45	0,35	0,60	0,69
Ca ²⁺	-0,03	-0,02	0,77	0,59
Mg ²⁺	0,49	0,63	0,08	0,64
NO ₃ ⁻	0,83	0,25	0,08	0,75
SO ₄ ²⁻	0,82	0,14	-0,03	0,69
Cl ⁻	0,24	0,79	-0,32	0,78
Fonte	Gás – aerossol	Marinha	Biogênica / Vegetação	
Autovalor	2,93	2,75	1,47	
Variância explicada	27%	25%	13%	

O fator 1 mostrou elevados fatores de carga para NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ e condutividade. Aproximadamente 27% da variância do sistema foi explicada por este fator. A origem desses íons decorre das emissões de SO₂, NO_x e NH₃, seguidas de reações que levam à formação de aerossóis finos e que podem atuar como núcleo de condensação de nuvens. Estes aerossóis são formados por sais de sulfato e nitrato de amônio, tais como NH₄H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ e NH₄NO₃. A possibilidade do predomínio da forma (NH₄)₂SO₄ é corroborada pela razão equivalente exc-SO₄²⁻/NH₄⁺ = 0,96.

O fator 2 apresenta fatores de carga significativos para Na⁺, Cl⁻ e Mg²⁺, evidenciando bem a influência marinha. O fator de carga negativo significativo para

precipitação indica uma relação inversa dessa com os íons de origem marinha, comprovando o que foi mostrado na análise do comportamento sazonal: a fonte marinha se mostra mais significativa nos períodos secos e frios, quando há menos precipitação. Esse fator explicou cerca de 25% da variância total do sistema. A razão Cl/Na na chuva do PARNASO (1,891) superou a mesma razão na água do mar (1,165), o que sugere que existam outras fontes de Cl⁻.

O fator 3 apresenta valores significativos para Ca²⁺ e K⁺, provavelmente oriundos da vegetação. No Parque Nacional do Itatiaia, COSTA e de MELLO (1997) e LOPES (1998) verificaram o enriquecimento destes íons, na água de gotejamento, ou seja, a água da chuva após a passagem pelo dossel da floresta. Portanto, este material presente sobre a superfície das folhas pode ser ressuspenso, nos dias secos, pela ação dos ventos, e posteriormente incorporado à chuva. Os fatores de carga negativos para H⁺, indicam que estes íons podem ser responsáveis pela neutralização, propondo que sais como carbonatos e/ou bicarbonatos de K e Ca possam atuar como agentes da neutralização da acidez na precipitação.

Como foi assumido que todo Na⁺ presente nas amostras de deposição úmida e seca tem como fonte o aerossol de sal marinho, foi feita uma nova análise de componentes principais, dessa vez excluindo o Na⁺ e utilizando somente a parcela em excesso de cada íon analisado (ACP-exc) (Tabelas 5 e 7).

No fator 1, que representou 33% da variância do sistema, foram apresentados valores significativos para NO₃⁻, exc-SO₄²⁻, NH₄⁺, exc-Mg²⁺ e exc-K⁺. Nesse fator estão representadas as influências antrópicas decorrentes da queima de combustíveis fósseis e possivelmente de queimadas.

No fator 2 são apresentados valores significativos para exc-Ca²⁺, H⁺ e Cl⁻, indicando a possível presença de HCl gasoso dissolvido na água da chuva. Porém o valor negativo significativo para o Ca²⁺ nesse fator pode estar representando a neutralização do HCl por um sal deste cátion. Esse fator explica 19% da variância total do sistema.

Tabela 5: ACP excessos

<i>Extraction: Principal components (Marked loadings are > ,55)</i>	<i>Fator 1</i>	<i>Fator 2</i>
H ⁺	0,22	0,65
NH ₄ ⁺	0,68	-0,02
EXC-SO ₄ ²⁻	0,74	0,24
EXC-Ca ²⁺	0,26	-0,72
EXC-K ⁺	0,63	-0,35
EXC-Mg ²⁺	0,68	-0,13
NO ₃ ⁻	0,80	0,29
EXC-Cl ⁻	0,04	0,56
Expl.Var	2,61	1,53
Prp.Totl	33%	19%

4.1.4.2 Deposição seca

A Tabela 6 apresenta as matrizes dos fatores de carga após rotação VARIMAX para as amostras de deposição seca. Foram apresentados 3 fatores de carga, que explicam 70% da variabilidade total de seus resultados.

Tabela 6. Fatores de carga após a rotação VARIMAX para as amostras de deposição seca.

<i>Extraction: Principal components (Marked loadings are > ,60)</i>	<i>Fator 1</i>	<i>Fator 2</i>	<i>Fator 3</i>
CONDUTIVIDADE	0,66	0,40	0,18
H ⁺	0,02	-0,10	-0,79
NH ₄ ⁺	0,08	0,93	0,03
Na ⁺	0,84	0,22	-0,11
K ⁺	0,31	0,81	0,12
Ca ²⁺	0,02	-0,01	0,75
Mg ²⁺	0,84	0,16	-0,01
NO ₃ ⁻	0,36	0,63	-0,08
SO ₄ ²⁻	0,42	0,63	0,11
Cl ⁻	0,89	0,30	0,02
Fonte	Marinha	Gás – aerossol / Vegetação	Biogênica / Vegetação
Autovalor	3,05	2,64	1,26
Variância explicada	31%	26%	13%

O fator 1 apresentou cargas significativas para as variáveis Mg²⁺, Cl⁻ e Na⁺. Estes íons caracterizam a deposição de aerossóis de sal marinho e, como já demonstrado, a fonte marinha representou a maior fonte de material no período seco. Para a deposição seca que possui uma maior importância na época de poucas chuvas, a fonte marinha se

mostrou a mais relevante, explicando 31% da variância do sistema. Isto evidencia o transporte de aerossóis de sal marinho e a deposição na altitude elevada da vertente Sul da Serra do Mar.

O fator 2 apresenta carga significativa para NH_4^+ , K^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , indicadores da deposição de partículas de origem biológica (vegetação) e antrópica. Este fator representa 26% da variância.

O fator 3 apresenta valores significativos para Ca^{2+} e H^+ . Os fatores de carga negativos para H^+ , assim como na deposição úmida, indicam que o Ca^{2+} pode atuar como agente da neutralização da acidez dos aerossóis. O fator 3 explica aproximadamente 13% da variância total do sistema.

Assim como para a deposição úmida, uma nova análise de componentes principais, excluindo a participação do aerossol de sal marinho foi feita para os resultados de deposição seca (Tabela 7).

O fator 1 apresenta carga significativa para NH_4^+ , exc- K^+ , exc- SO_4^{2-} e exc- NO_3^- , indicadores da deposição de origem biológica (possivelmente vegetação) e antrópica. Esse fator representa 33% da variância. No fator 2, que explica 20% da variância, foram encontrados valores significativos para exc- Mg^{2+} e exc- Cl^- . O fator 3 apresenta valores significativos, porém de sinais inversos, para Ca^{2+} e H^+ , constituindo uma possível neutralização da acidez devido à incorporação de sais de cálcio de caráter alcalino. Este fator explica aproximadamente 15% da variância total do sistema.

Tabela 7: Análise de componentes principais para os excessos na deposição seca

<i>Extraction: Principal components (Marked loadings are > ,700000)</i>	<i>Fator 1</i>	<i>Fator 2</i>	<i>Fator 3</i>
H+	0,00	-0,19	-0,79
NH_4^+	0,88	0,08	0,02
NO_3^-	0,70	0,26	-0,04
EXC- SO_4^{2-}	0,74	0,13	0,05
EXC- K^+	0,80	0,26	0,13
EXC- Ca^{2+}	0,08	-0,18	0,77
EXC- Mg^{2+}	0,18	0,89	-0,01
EXC- Cl^-	0,32	0,78	0,02
Autovalor	2,60	1,63	1,24
Variância explicada	33%	20%	15%

4.1.5 Variações sazonais das concentrações de deposição seca

As figuras que se seguem, 23 a 31, mostram o fluxo de deposição anual (em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{amostra}^{-1}$) para todos os elementos determinados na deposição seca no PARNASO.

Figura 23: Deposição seca de H^+ em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{coleta}^{-1}$ no PARNASO

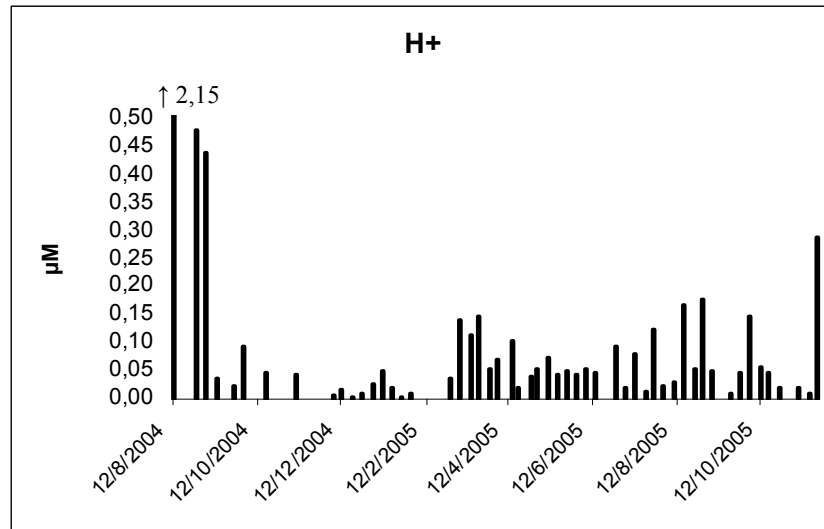


Figura 24: Deposição seca de NH_4^+ em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{coleta}^{-1}$ no PARNASO.

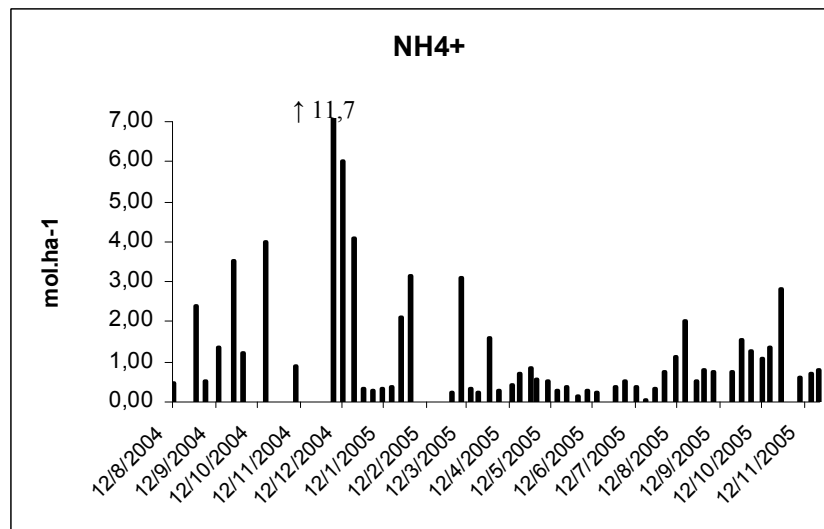


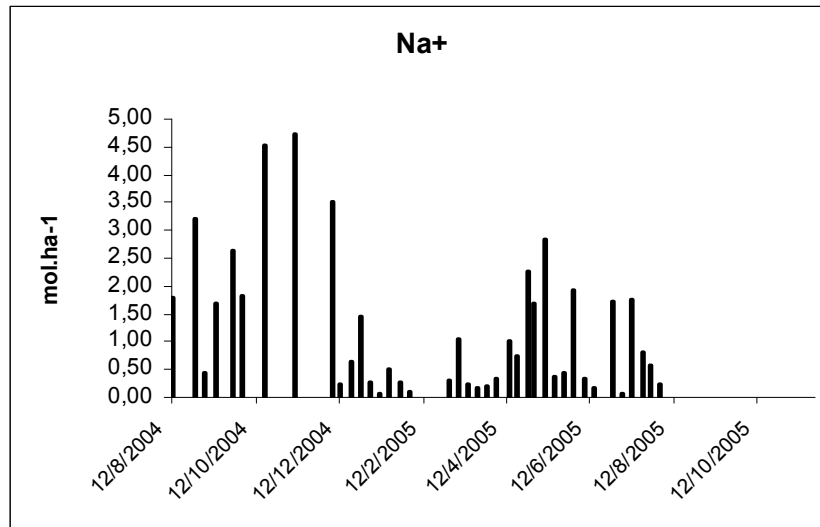
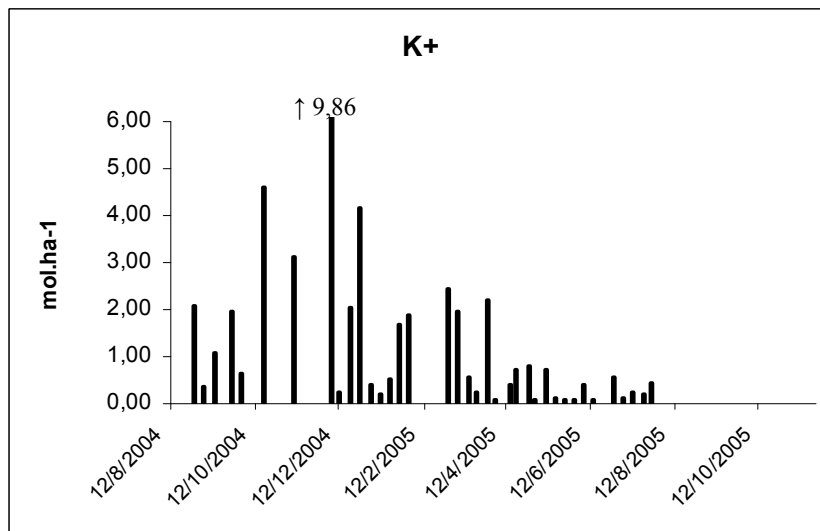
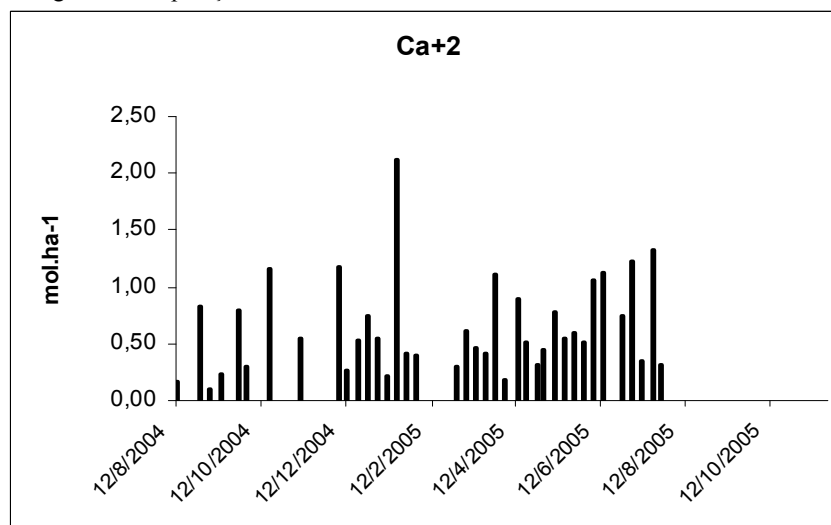
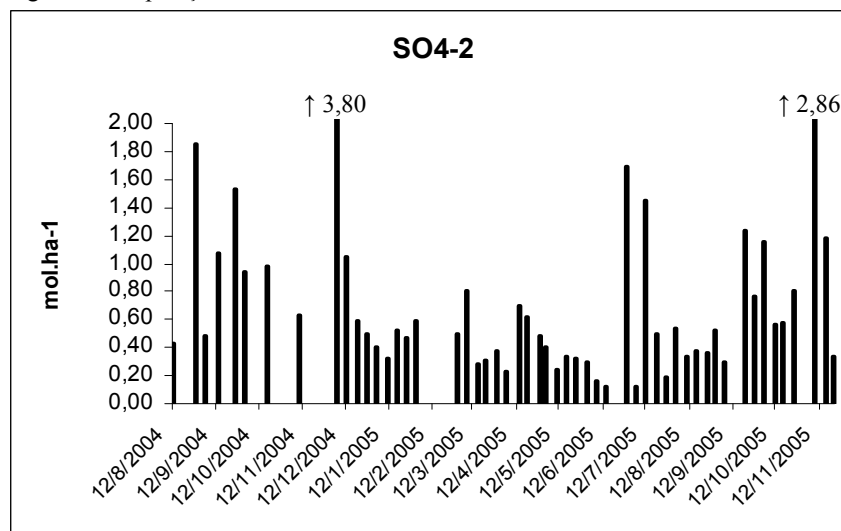
Figura 25: Deposição seca de Na^+ em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}$ coleta $^{-1}$ no PARNASOFigura 26: Deposição seca de K^+ em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}$ coleta $^{-1}$ no PARNASO.Figura 27: Deposição seca de Ca^{2+} em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}$ coleta $^{-1}$ no PARNASO.

Figura 31: Deposição seca de SO_4^{2-} em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}$ coleta⁻¹ no PARNASO

O PARNASO apresentou fluxos de deposição seca maiores no período seco para todos os íons analisados. Os fluxos mais altos registrados nos períodos secos provavelmente foram influenciados pela deposição de material oriundo de queimadas.

4.1.6 Taxas de deposição atmosférica total

A Tabela 8 apresenta os resultados dos fluxos de deposição úmida e seca (em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$), juntamente com os valores relativos desta distribuição, para o PARNASO. As taxas de deposição foram obtidas do somatório das taxas de deposição semanais, calculadas a partir das concentrações dos analitos, multiplicada pelos respectivos volumes coletados.

NH_4^+ e Cl^- foram os íons que apresentaram os maiores fluxos de deposição atmosférica na área de estudo. Estes valores de fluxo de deposição foram estimados para a base anual através de extrapolação, ou seja, multiplicando-se os valores dos fluxos do período estudado, que correspondeu a um total de 465 dias consecutivos, para 365. Portanto, os fluxos de deposição correspondentes ao período estudado foram multiplicados por 0,78 para fornecer os valores compilados na Tabela 8. Para se verificar a validade desta aproximação, procedeu-se da mesma forma para se estimar a precipitação acumulada em 12 meses. Durante o período de estudo, a precipitação acumulada foi de 3265 mm. A estimativa para 12 meses seria então de 2547 mm (i.e.,

3265 mm x 0,78), valor bastante próximo àquele da precipitação média anual fornecida pela FIDERJ (1978) para a Estação Parque Nacional da Serra dos Órgãos (22° 27' S; 42° 56' W; altitude = 959 m), que é de 2800 mm.

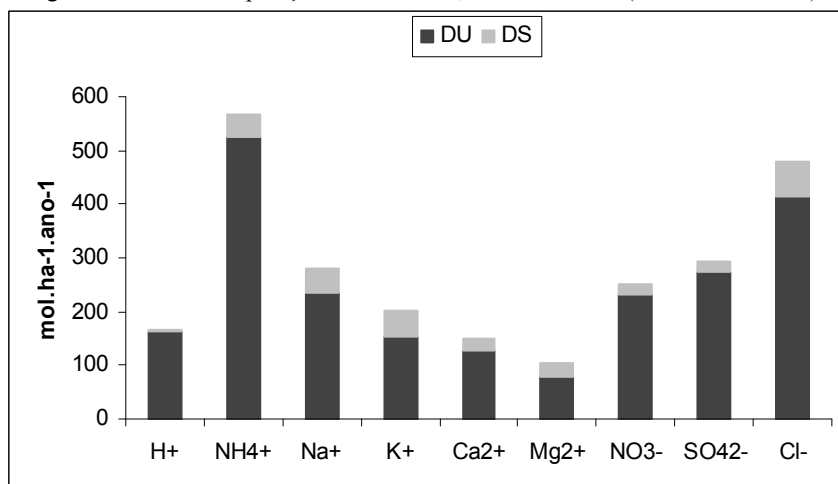
Tabela 8. Taxas de deposição úmida e seca (em mol ha⁻¹ ano⁻¹) – valores entre parênteses expressam os percentuais da contribuição para a deposição total

	Deposição úmida	Deposição seca	Deposição total
H ⁺	163 (98%)	4 (2%)	167
NH ₄ ⁺	526 (92%)	43 (8%)	569
Na ⁺	235 (83%)	47 (17%)	282
K ⁺	154 (77%)	47 (23%)	201
Ca ²⁺	127 (84%)	24 (16%)	151
Mg ²⁺	78 (76%)	25 (24%)	103
NO ₃ ⁻	231 (92%)	20 (8%)	255
SO ₄ ²⁻	274 (93%)	21 (7%)	295
Cl ⁻	414 (86%)	66 (14%)	480

Enquanto o fluxo de deposição úmida decresceu na ordem NH₄⁺ > Cl⁻ > SO₄²⁻ > Na⁺ > NO₃⁻ > H⁺ ~ K⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺, a deposição seca decresceu na ordem Cl⁻ > K⁺ ~ Na⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ ~ Mg²⁺ > NO₃⁻ ~ SO₄²⁻ > H⁺.

Na Figura 32, foram plotados em forma de colunas, os valores referentes à tabela 8. A deposição úmida foi o processo mais efetivo de transferência dos íons estudados da atmosfera para a superfície, contribuindo com uma média de 88% do total da massa de íons depositados no PARNASO.

Figura 32: Taxa de deposição seca e úmida, no PARNASO (em mol.ha⁻¹.ano⁻¹).



É importante salientar que valores de deposição seca medidos pela técnica aplicada neste trabalho não necessariamente expressam a totalidade de transferência destes íons da atmosfera para a superfície. Isto porque a deposição seca, além de outros fatores, depende bastante das diversas superfícies de deposição (água, vegetação, solo, rocha etc.) e de suas características individuais (SEINFELD, 1986; e de MELLO et al., 1987).

A Tabela 9 compara os fluxos de deposição úmida medidos na bacia do alto curso do rio Paquequer (PARNASO) com os de outras localidades do Estado do Rio de Janeiro. Vale salientar que a intensidade dos fluxos de deposição úmida depende da concentração média dos íons na água da chuva e do montante de chuva precipitada. O fluxo de deposição de hidrogênio ácido (H^+) verificado no PARNASO é semelhante aos de Niterói e Parque Nacional do Itatiaia. O fluxo de deposição de Na^+ , o principal traçador do aerossol de sal marinho, foi menor que aqueles verificados em Niterói (de MELLO, 2001) e Ilha Grande (de SOUZA et al., 2006), mas superior ao do Parque Nacional do Itatiaia (de MELLO e ALMEIDA, 2004). Neste último, a Serra da Bocaina atua como barreira ao transporte dos aerossóis marinhos, ao passo que entre a Serra dos Órgãos e o oceano a distância representa 3/5 da distância do maciço do Itatiaia e o oceano, e as barreiras topográficas são muito menores. O Mg^{2+} mostrou comportamento semelhante ao do Na^+ .

Tabela 9. Deposição úmida ($mol\ ha^{-1}\ ano^{-1}$) no PARNASO e outras localidades do estado do Rio de Janeiro – os valores entre parênteses representam as parcelas do excesso (expressos em %) em relação àquelas provenientes dos aerossóis de sal marinho

	PARNASO	Ilha Grande ^(a)	Niterói ^(b)	Parque Nac. do Itatiaia ^(c)	
				Sede	Planalto
H^+	163	61	189	177	71
Na^+	235	1463	695	59	17
K^+	154 (92%)	72 (56%)	123 (88%)	19 (93%)	12 (97%)
Mg^{2+}	78 (58%)	210 (21%)	108 (27%)	17 (59%)	6 (65%)
Ca^{2+}	127 (91%)	48 (33%)	168 (91%)	32 (96%)	19 (98%)
NH_4^+	526	102	209	204	143
NO_3^-	231	123	175	179	94
SO_4^{2-}	274 (92%)	178 (50%)	229 (82%)	119 (97%)	42 (98%)
Cl^-	414 (39%)	1828 (7%)	739 (-10%)	80 (14%)	51 (61%)
Prec.*	2800**	1500	1100	1700	2400

^(a) de Souza et al. (2005); ^(b) de Mello (2001); ^(c) de Mello e Almeida (2004); * Prec. = Precipitação (em $mm\ ano^{-1}$); ** FIDERJ (1978).

O K^+ e Ca^{2+} apresentaram fluxos de deposição superiores aos verificados na Ilha Grande (de SOUZA et al., 2006) e Parque Nacional do Itatiaia (de MELLO e ALMEIDA, 2004). Estes valores elevados em relação aos fluxos verificados no litoral sugerem a influência de outras fontes para estes íons além do mar. Esta hipótese é corroborada pelo fato de que mais de 90% do K^+ e Ca^{2+} presentes na água da chuva representam excesso em relação ao que vem da água do mar através dos aerossóis de sal marinho. O interessante é o fato de que os valores são ainda bem superiores aos observados nas proximidades da Sede do Parque Nacional do Itatiaia. É possível que a influência de queimadas no período de estiagem seja o principal fator responsável por essa diferença.

Os fluxos de deposição de NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} e $exc-SO_4^{2-}$ são mais elevados do que os verificados em Niterói, Ilha Grande e Parque Nacional do Itatiaia. Como já foi mencionado, mais de 90% do SO_4^{2-} da água da chuva no PARNASO provém da oxidação do SO_2 . A concentração MPV de NH_4^+ na água da chuva no PARNASO (Tabela 2) é 2 vezes maior que a da Ilha Grande ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$). A concentração MPV de NO_3^- na água da chuva no PARNASO (Tabela 2) é menor que a da Ilha Grande ($12 \mu\text{mol L}^{-1}$). Os elevados fluxos de deposição úmida de NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} no PARNASO em relação aos verificados no litoral se devem não só às concentrações na água da chuva, mas também a maior quantidade de chuva que ocorre comparada a que se verifica no setor costeiro.

Na Tabela 10 encontram-se compilados os fluxos de deposição, em $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ do PARNASO e de outros locais do Brasil.

Tabela 10: Fluxos de deposição úmida de N e S (em kg ha⁻¹ano⁻¹) no PARNASO e em outros locais do Brasil.

<i>Local</i>	<i>N-NH₄⁺</i>	<i>N-NO₃⁻</i>	<i>N-inorg</i>	<i>S-SO₄²⁻</i>	<i>Referência</i>
PARNASO	7,4	3,2	10,6	8,8	E.E.
L. Calado (AM)	1,1	1,6	2,7	0,9	(1)
Rio de Janeiro (RJ)	4,9	2,9	7,8	4,9	(2)
Niterói (RJ)	5,0	2,3	7,3	4,0	(3)
Ilha Grande (RJ)	1,4	1,4	2,8	2,9	(4)
PNI – Sede (RJ)	2,8	2,5	5,3	3,8	(5)
PNI – Planalto (RJ)	2,0	1,3	3,3	1,3	(5)
São Paulo (SP)	6,4	3,7	10,1	6,8	(6)
Paranapiacaba (SP)	13,3	6,6	19,9	54,4	(7)
Figueira (PR)	4,8	2,1	6,9	12,7	(8)
Candiota (RS)	3,7	2,9	6,6	11,8	(9)

N-inorg = N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻. E.E. – Este estudo. PNI – Parque Nacional de Itatiaia. (1) - Williams et al. (1997); (2) - de Mello e Maia (2004); (3) - de Mello (2003); (4) - de Souza et al. (2005); (5) – Dominguez, 2000; (6) - Leal et al. (2004); (7) - Vautz et al. (2003); (8) - Flues et al. (2002); (9) - Miglivacca et al. (2005)

Os fluxos de deposição de nitrogênio e enxofre no PARNASO são superiores aos de outras localidades do Brasil. A deposição de N-inorg no PARNASO só foi inferior à registrada por VAUTZ et al. (2003) em Paranapiacaba uma cidade localizada no sopé da Serra do Mar e sob a influência das emissões do complexo industrial de Cubatão. A deposição de S-SO₄²⁻ só é inferior também às de Paranapiacaba, Figueira e Candiota, cidades que estão sob a influência de emissões de indústrias diversas e de termelétricas.

Assumindo que os fluxos de deposição encontrados nesse estudo são os mesmos para toda área do PARNASO (11000 ha), estima-se que anualmente são depositadas 127 toneladas de N inorgânico e 105 toneladas de enxofre.

Nas Figuras 33 a 36 são representados graficamente os fluxos de N e S no PARNASO e em outros locais do estado do RJ.

Figura 33: Fluxos de N e S no PARNASO, em Itatiaia (Sede e Planalto)
(de MELLO E ALMEIDA, 2004).

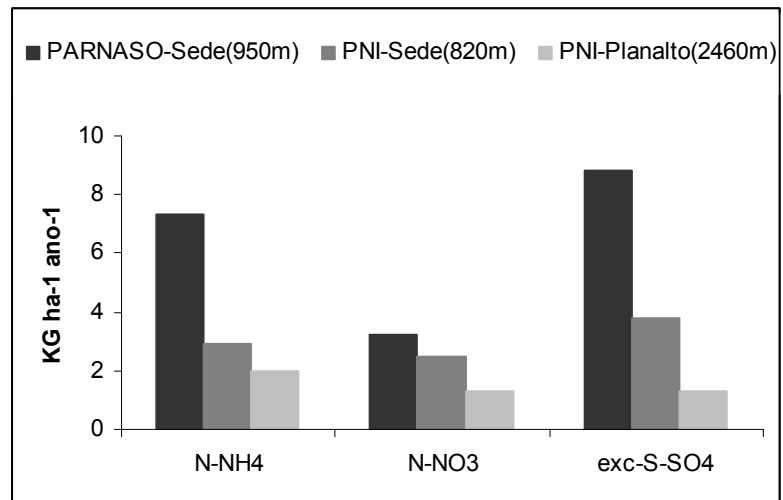


Figura 34: Fluxos de N e S no PARNASO e em Ilha Grande (de SOUZA et al., 2006).

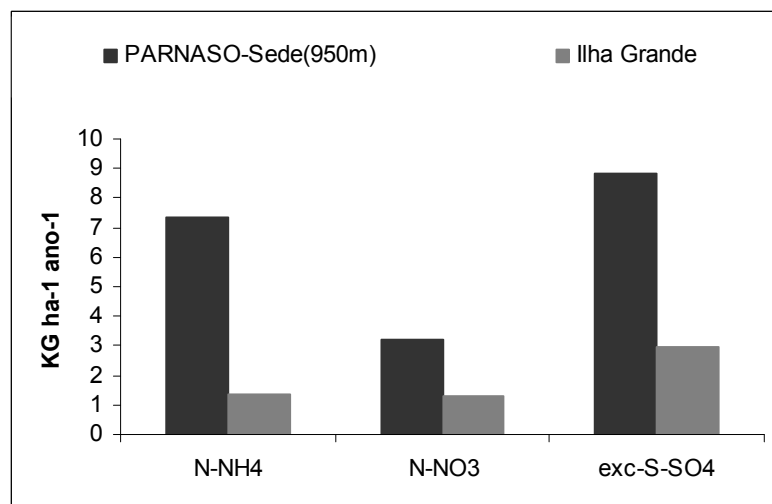


Figura 35: Fluxos de N e S no PARNASO e em Niterói (de MELLO, 2003).

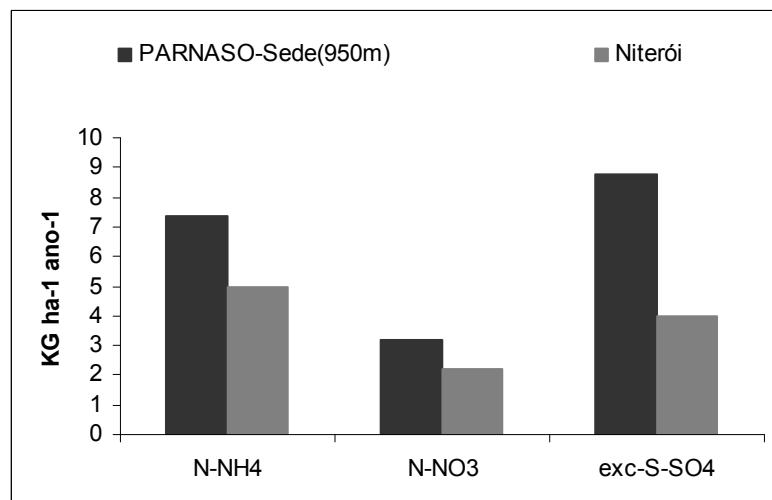
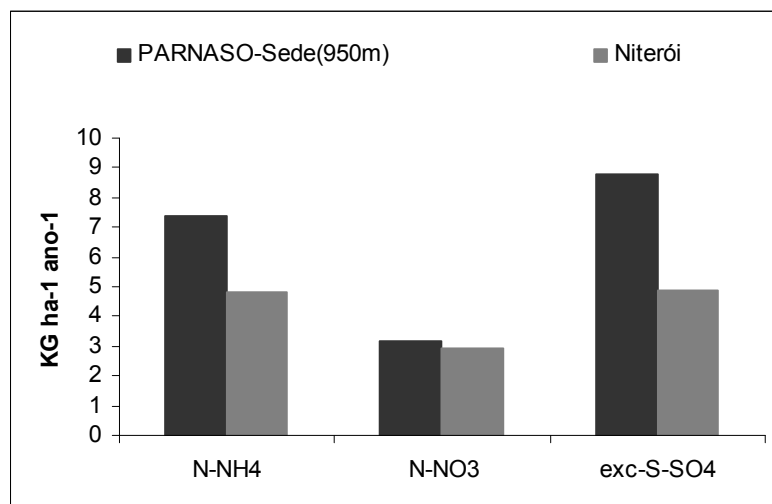


Figura 36: Fluxos de N e S no PARNASO e na cidade do Rio de Janeiro (de MELLO E MAIA, 2004).



4.1.7 Variações sazonais dos fluxos de deposição total

Nas figuras que se seguem, 37 a 45, são apresentados os fluxos de deposição total, em mol 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⁺ em mol.ha⁻¹ coleta⁻¹ no PARNASO.

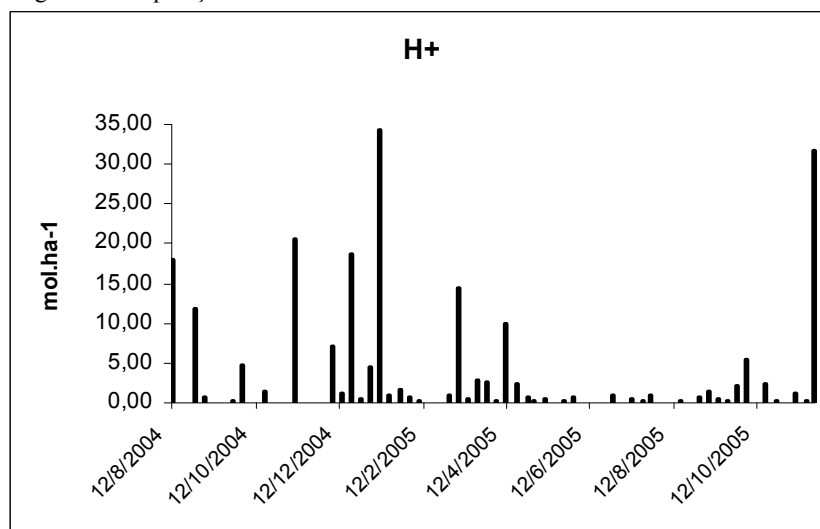


Figura 41: Deposição total de Ca^{2+} em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}$ coleta $^{-1}$ no PARNASO.

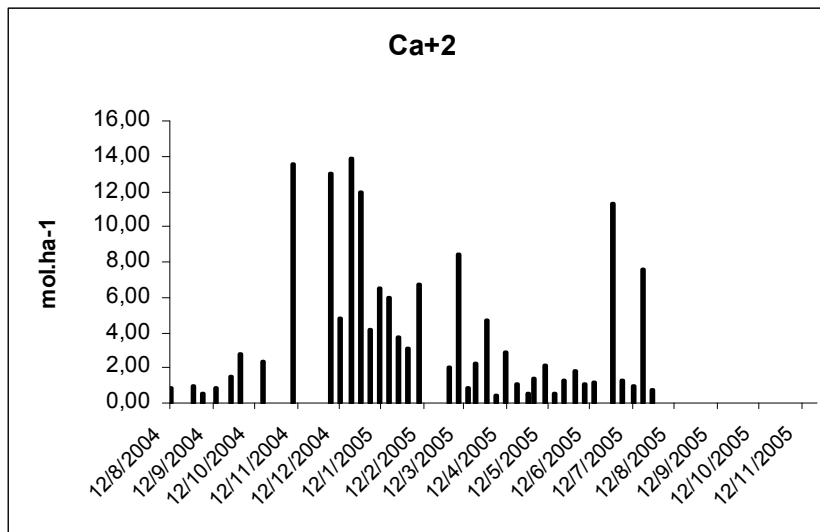


Figura 42: Deposição total de Mg^{2+} em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}$ coleta $^{-1}$ no PARNASO.

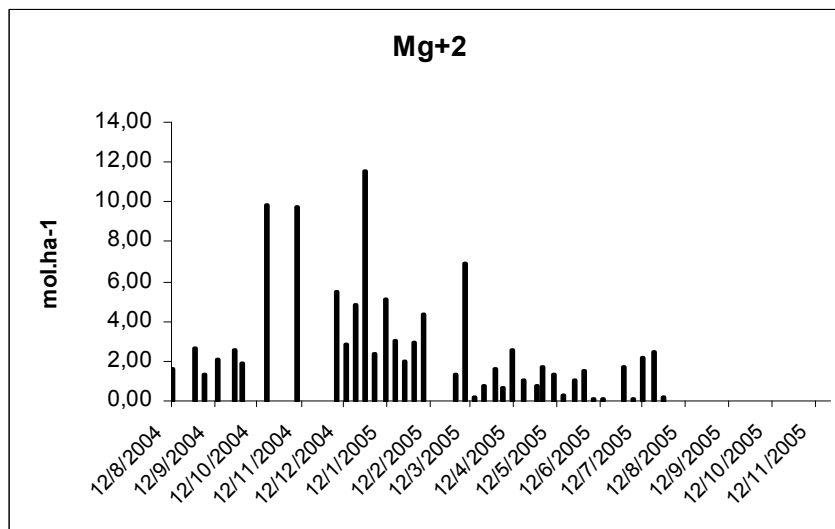


Figura 43: Deposição total de Cl^- em $\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}$ coleta $^{-1}$ no PARNASO.

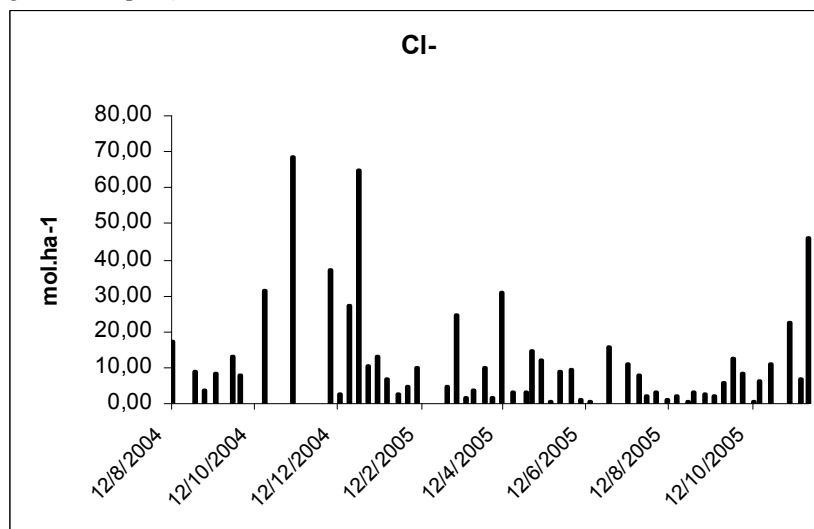
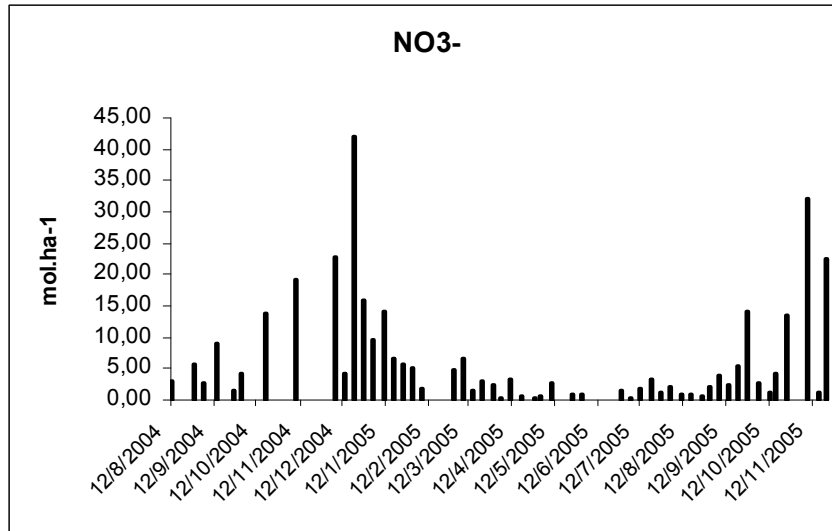
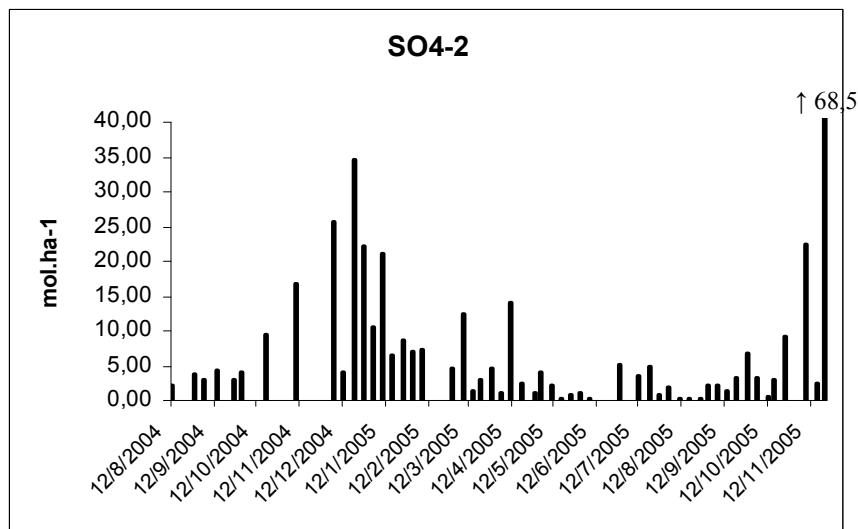


Figura 44: Deposição total de NO_3^- em mol.ha^{-1} coleta $^{-1}$ no PARNASO.Figura 45: Deposição total de SO_4^{2-} em mol.ha^{-1} coleta $^{-1}$ no PARNASO.

4.2 FLUXOS DE N_2O NA INTERFACE SOLO-ATMOSFERA

A Tabela 11 apresenta resultados de medidas quinzenais de fluxos de N_2O ($n=7$ para cada dia de coleta) na interface solo-atmosfera na área selecionada para este estudo. O fluxo médio no período estudado (janeiro-dezembro 2005) foi $3,07 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, com médias diárias variando de $1,73 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, em 10/05/2005 a $4,61 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ em 31/01/2005. O fluxo máximo obtido em um dos pontos de coleta foi de $8,23 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, no dia 18/10/2005 e o menor fluxo, de $-1,57 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ no dia 12/07/2005, o sinal negativo indica consumo de gás N_2O da atmosfera pelo solo. O consumo de N_2O pode estar associado à ação de bactérias desnitrificadoras que, na ausência de O_2

utilizam o N₂O como aceptor de elétrons para oxidação de matéria orgânica da qual obtém energia.

Tabela 11. Fluxos de N₂O (em µg N m⁻² h⁻¹) na interface solo-atmosfera no PARNASO.

Data	MA	DP	MED	MIN	MAX
31 janeiro 2005	4,62	1,59	4,52	2,87	6,56
14 fevereiro 2005	3,17	0,80	3,32	2,11	4,2
01 março 2005	2,88	0,60	2,80	2,04	3,95
15 março 2005	3,27	0,66	3,44	1,98	4,09
29 março 2005	2,91	1,04	2,48	2,06	4,82
11 abril 2005	2,37	0,59	2,10	1,86	3,44
28 abril 2005	3,06	0,92	2,57	2,22	4,72
10 maio 2005	1,73	0,74	1,89	0,83	2,61
24 maio 2005	2,25	0,89	2,56	1,04	3,66
14 junho 2005	1,85	0,57	1,92	1,00	2,52
28 junho 2005	3,00	1,69	2,59	0,85	5,67
12 julho 2005	2,11	1,75	2,50	-1,57	3,46
26 julho 2005	2,75	1,20	2,11	1,71	4,63
25 agosto 2005	2,21	0,66	2,37	1,15	3,01
20 setembro 2005	4,02	2,07	3,36	2,29	8,02
4 outubro 2005	4,15	2,02	4,00	1,73	6,89
18 outubro 2005	3,81	2,50	2,92	1,15	8,23
22 novembro 2005	4,07	1,16	4,03	2,49	5,97
06 dezembro 2005	4,17	0,95	4,04	3,11	5,65

MA = Média aritmética; DP = Desvio padrão; MED = Mediana; MIN = Mínimo; MAX = Máximo.

A Figura 46 mostra a relação do fluxo de N₂O com a pluviosidade acumulada nos sete dias anteriores à coleta. A Figura 47 mostra a pluviosidade mensal acumulada e a média dos fluxos de N₂O dos meses.

Ficou bem evidenciada a sazonalidade nos fluxos, com valores menores no período seco, de abril a agosto e valores mais altos no período chuvoso. A correlação entre os fluxos médios mensais e a pluviosidade acumulada foi significativa, $r^2=0,77$ ($p<0,01$).

Figura 46. Relação do fluxo de N_2O (em $\mu g N m^{-2} h^{-1}$) com a pluviosidade (em mm) acumulada nos 7 dias anteriores à coleta (indicada pelas barras).

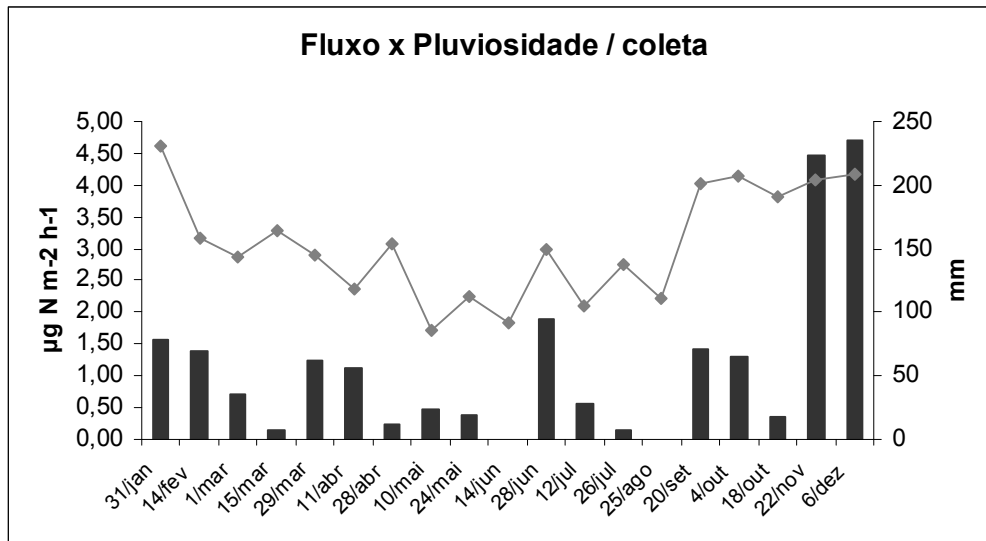
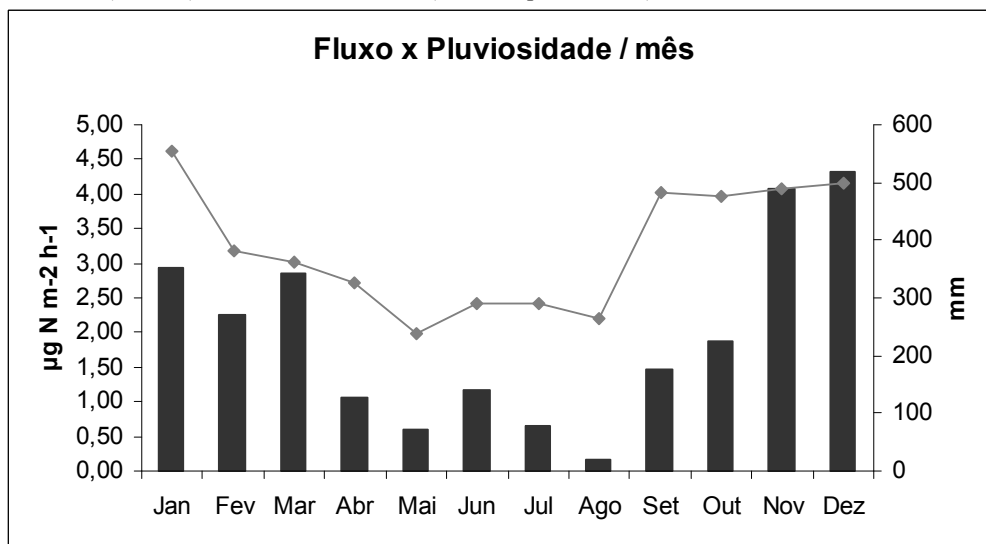


Figura 47. Relação do fluxo médio mensal de N_2O (em $\mu g N m^{-2} h^{-1}$) com a pluviosidade (em mm) acumulada dos meses (indicada pelas barras).



A Figura 48 mostra a relação do fluxo de N_2O com a temperatura do solo no momento da coleta. A Figura 49 mostra a temperatura do solo média mensal e a média dos fluxos de N_2O dos meses.

Ficou bem evidenciada a relação dos fluxos, com a temperatura do solo, no período de maio a agosto quando a temperatura do solo foi menor, foram apresentados os menores fluxos de N_2O de todo o período estudado. A correlação entre os fluxos médios mensais e a temperatura do solo média mensal foi também significativa $r^2=0,71$ ($p<0,01$).

Figura 48. Relação do fluxo de N_2O , em barras (em $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) com a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) do solo (indicada pelas barras) no momento da coleta.

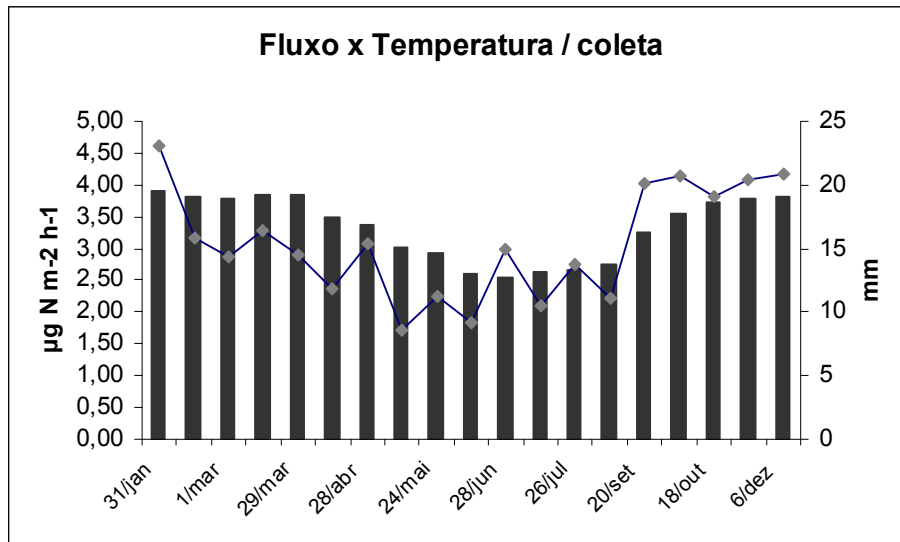
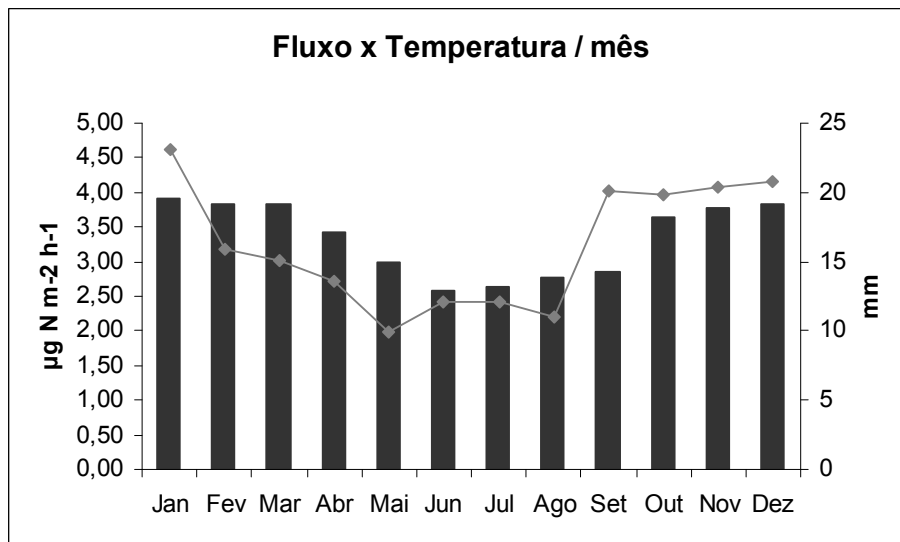


Figura 49. Relação do fluxo médio mensal de N_2O , em barras (em $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) com a temperatura mensal do solo (indicada pelas barras).



Estes valores de emissão de N_2O do solo para a atmosfera parecem baixos quando comparados aos de outros estudos realizados em solos com cobertura de Mata Atlântica no estado do Rio de Janeiro (Tabela 13). De Mello e Goreau (1998) encontraram uma média de $11,4 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ para fluxos de N_2O medidos em vários solos com cobertura de floresta nativa. Neste mesmo trabalho, de Mello e Goreau (1998) encontraram, em uma única campanha realizada no mês de agosto de 1987, um fluxo médio de $8,1 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ em solo do PARNASO. Na Serra da Coroa Grande, de Mello e Goreau (1998) verificaram indicativos de variações sazonais nos fluxos de N_2O , visto que valores

médios foram maiores em dezembro ($16 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) do que em agosto ($5,9 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$). No Parque Nacional do Itatiaia, Lopes (1998) observou uma variação sazonal ainda mais proeminente, com fluxos médios de $3,6 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ em agosto, $11 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ em outubro e $24 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ em fevereiro-março. Em dois anos de estudos, Costa (2002) encontrou fluxos médios de N_2O de $14 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ no Parque Estadual da Serra da Tiririca e de $30 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ no Parque Nacional da Tijuca. Dos estudos já realizados no estado do Rio de Janeiro, o fluxo médio de N_2O mais elevado foi verificado por Maddock et al. (2001) na Reserva Biológica do Tinguá, $48 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

O fluxo de N_2O de $3,07 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ representa um fluxo de $0,27 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Se esse valor for constante para toda área do PARNASO (11000 ha), o que pode não representar fielmente a realidade, teremos uma emissão de $2,9 \text{ t N ano}^{-1}$, o que representa 2,3% da deposição atmosférica total de N inorgânico.

Tabela 12. Fluxos de N_2O (em $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) em solos de remanescentes da Floresta Atlântica no Estado do Rio de Janeiro

Local	N_2O	DP	n	Mês/Ano	Ref.
PARNASO	3,07	1,43	125	Jan-Dez/05	E.E.
Parque Nacional da Tijuca	29,6	39	162	Jun/97-Mai/99	(1)
Parque Estadual da Serra da Tiririca	14,4	30	284	Jun/97-Mai/99	(1)
Serra da Coroa Grande	15,6	12,6	15	Dez 86	(2)
Serra da Coroa Grande	8,5	6,7	11	Mai 87	(2)
Serra da Coroa Grande	5,9	4,1	11	Ago 87	(2)
Parque Nacional do Itatiaia	3,6	-	12	Ago 96	(3)
Parque Nacional do Itatiaia	10,9	-	8	Out 96	(3)
Parque Nacional do Itatiaia	23,9	-	20	Fev-Mar 97	(3)
Reserva Biológica do Tinguá	48,0	-	131	Abril/96-Mar/97	(4)

DP = Desvio padrão; n = Número de amostras; E.E. = Este estudo; (1) Costa (2002); (2) de Mello e Goreau; (3) Lopes (1998); (4) Maddock et al. (2001).

Os principais fatores responsáveis pela produção de N_2O são fertilidade do solo, matéria orgânica, umidade, temperatura e teor de oxigênio do solo (Bouwman et al., 1993). De acordo com Potter et al. (2001), a proporção dos gases traços de nitrogênio ($\text{NO}:\text{N}_2\text{O}:\text{N}_2$) produzidos no solo pela atividade de microorganismos (basicamente, nitrificação e desnitrificação) depende acentuadamente da razão volumétrica entre a quantidade de água no solo e sua porosidade total, normalmente chamado de “espaço dos poros preenchidos por água ou EPPA” (*water-filled pore space, WFPS*). Conforme Potter et al. (2001), os gases NO e N_2O são produzidos em proporções semelhantes para

valores de EPPA na faixa de 20-60%. Já na faixa de 60-90%, quando condições redutoras começam a se estabelecer no solo, a produção de N_2O prevalece, enquanto que em solos com elevado grau de umidade (EPPA > 90%) predomina a produção de N_2 . Neste último caso, a elevada umidade do solo impede tanto a entrada de oxigênio (O_2) do ar no solo quanto a saída do N_2O produzido pelas atividades microbiológicas. Permanecendo retido no solo, o N_2O atua como receptor de elétrons na oxidação da matéria orgânica do solo por bactérias redutoras, formando N_2 .

Apesar de não terem sido feitos análises de EPPA, observou-se uma umidade bastante alta nos solos onde foram realizadas as medições de fluxos de N_2O , aliados a isso, outros fatores que podem responder pelos baixos fluxos encontrados são: baixa temperatura do solo, atingindo valores de $12,7^\circ C$ e grande presença de folhas de bambus (*Chusqueae pinifolia*) na serrapilheira do local, o que pode ter provocado dificuldade na inserção da câmara no solo e conseqüente má vedação entre a câmara e o solo. Em estudos futuros faz-se necessário a ampliação do número de pontos de coleta ao longo de um gradiente altitudinal e medições simultâneas de temperatura e EPPA.

4.3 ESCOAMENTO FLUVIAL

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes a um ano de coleta da água do rio Paquequer em um ponto próximo a entrada principal do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, em Teresópolis. Foram coletadas 47 amostras no período de dezembro de 2004 a novembro de 2005. A tabela 13 mostra um resumo estatístico com todas as amostras analisadas.

Tabela 13: Resumo estatístico das amostras do rio Paquequer.
Valores em $\mu mol.L^{-1}$, exceto para condutividade ($\mu S cm^{-1}$) e pH (unidades de pH).

	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Mediana</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>
pH	6,8	0,4	6,9	7,6	5,6
Condutividade	15,4	5,6	15,4	31,9	3,5
NH_4^+	3,6	1,4	3,5	7,7	1,3
Cl^-	41,4	12,5	40,1	78,5	18,1
NO_3^-	11,6	4,8	10,8	22,5	2,7
SO_4^{2-}	7,5	1,4	7,5	10,3	4,0
Na^+	46,5	6,1	49,9	57,7	24,9
K^+	9,2	3,8	10,2	17,7	5,8
Ca^{2+}	28,5	3,5	27,7	39,8	24,2
Mg^{2+}	6,6	0,9	7,0	8,2	4,8

4.3.1 Variação temporal das concentrações

As figuras 50 a 59 mostram o comportamento ao longo do período dos parâmetros analisados, em relação à pluviosidade (representada por barras) acumulada nos 7 dias anteriores às coletas.

Figura 50: pH x precipitação nas águas do rio Paquequer.

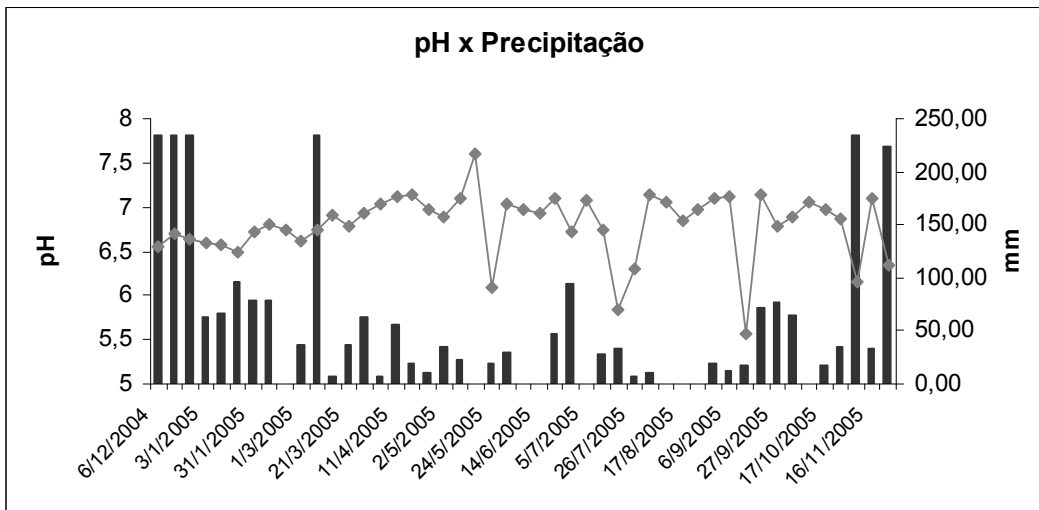


Figura 51: Condutividade x precipitação nas águas do rio Paquequer.

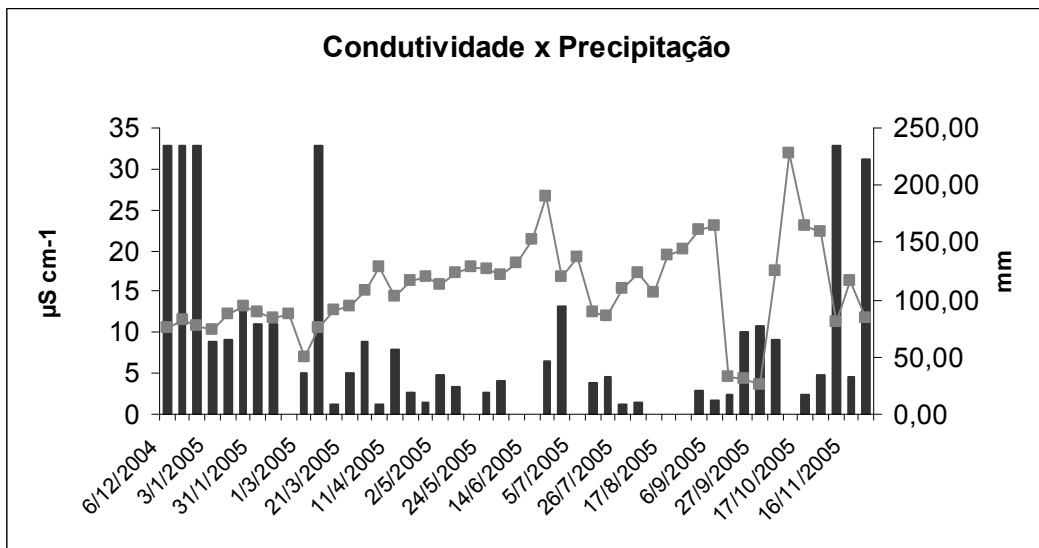


Figura 52: Concentração de Cl^- ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em x precipitação nas águas do rio Paquequer.

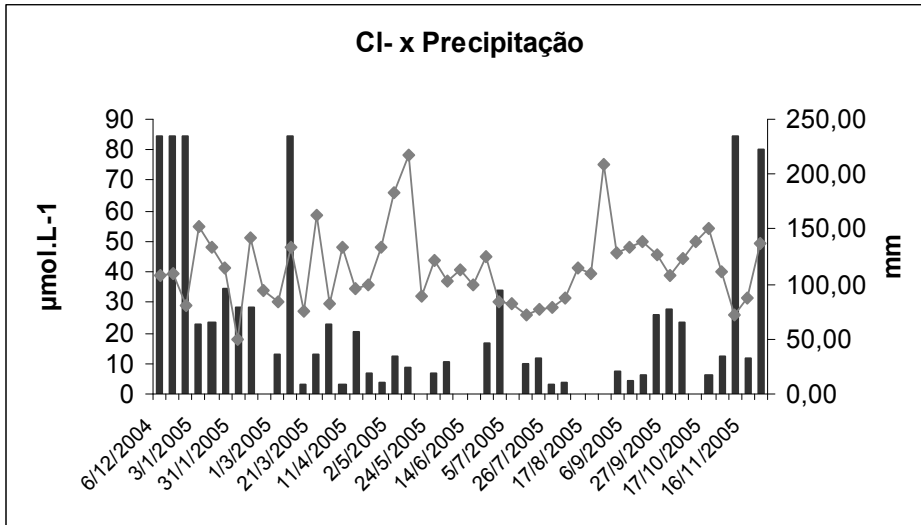


Figura 53: Concentração de NO_3^- ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) x precipitação nas águas do rio Paquequer.

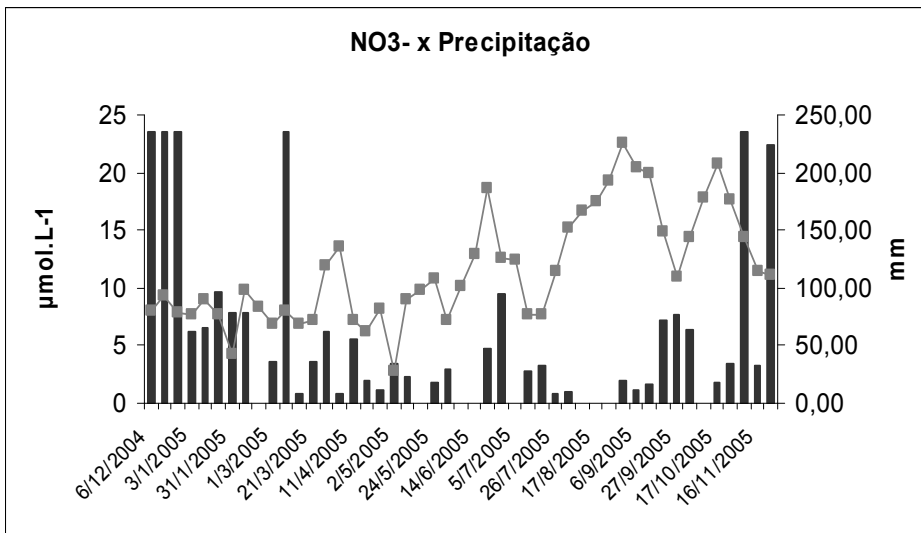


Figura 54: Concentração de SO_4^{2-} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) x precipitação nas águas do rio Paquequer.

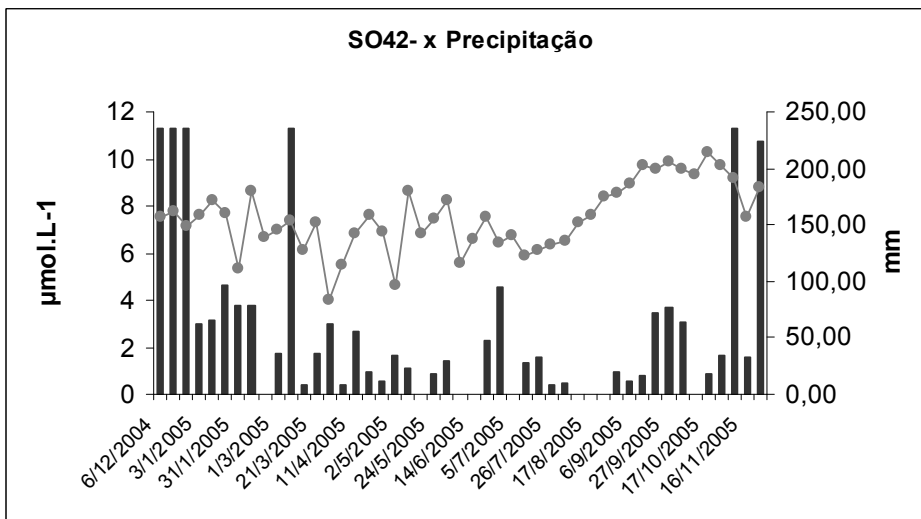


Figura 58: Concentração de Ca^{2+} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) x precipitação nas águas do rio Paquequer.

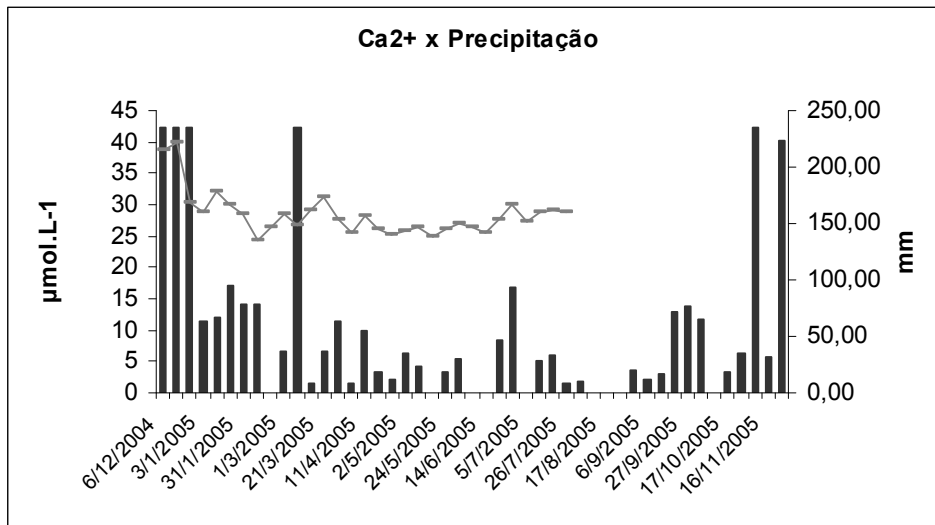
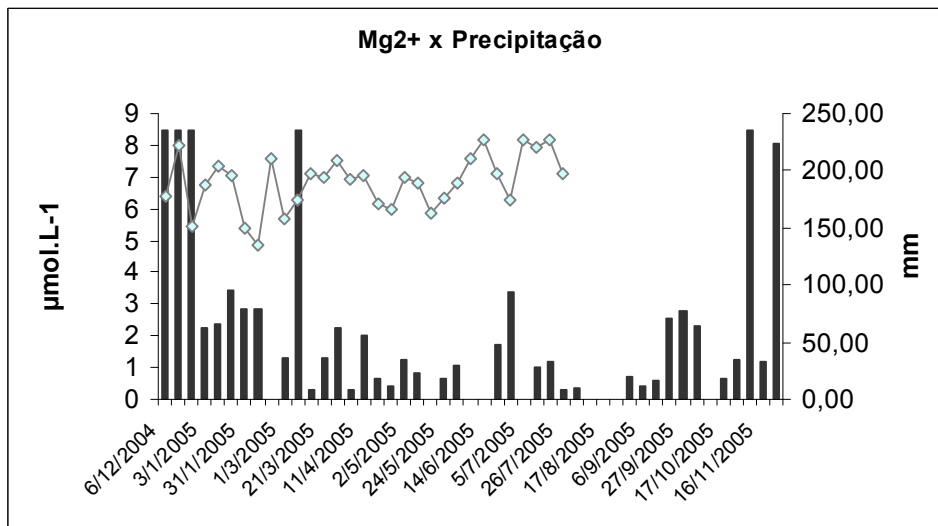


Figura 59: Concentração de Mg^{2+} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) x precipitação nas águas do rio Paquequer.



Os íons predominantes nas águas do Rio Paquequer foram: $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{H}^+$.

O pH variou de 5,6 a 7,6, sendo que os valores mais baixos foram registrados em dias de coleta com chuva forte.. Essa variação foi muito semelhante à registrada por Costa (1997) no rio Campo Belo, no Parque Nacional do Itatiaia, de 5,6 a 7,2, porém um pouco mais baixa em relação à faixa verificada por Panagoulis (2000) no Alto Curso do Rio Soberbo, também no PARNASO, de 6,2 a 7,2.

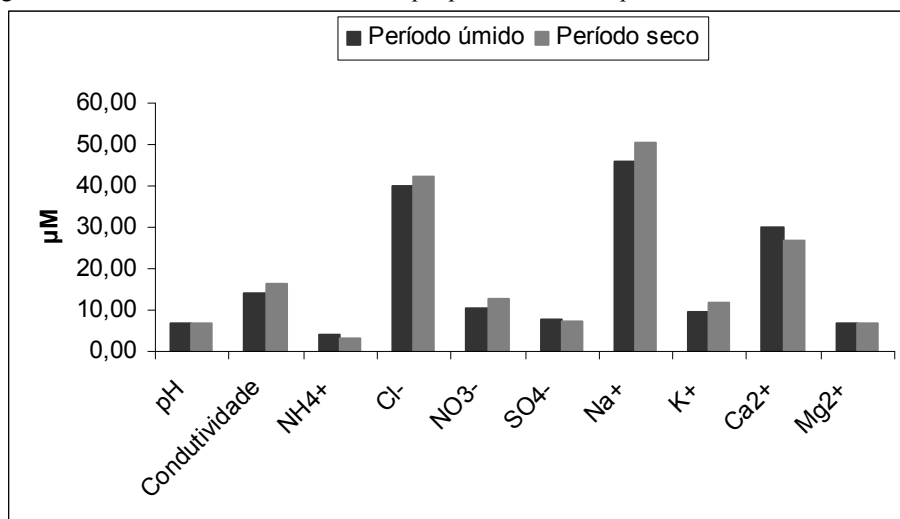
A condutividade apresentou média de $15,4 \mu\text{S cm}^{-1}$, com valores entre $3,5$ e $31,9 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os valores da condutividade são baixos porque em áreas de elevado índice pluviométrico e declividade elevada, as águas tendem a ser muito diluídas, devido ao rápido escoamento através do sistema, com um tempo de residência pequeno para reagir com o material rochoso (DREVER, 1982).

Os ânions apresentaram valores mais altos a partir de setembro de 2005, e tiveram seus valores mais altos no período de maiores chuvas, nos meses de outubro e novembro de 2005. Os altos valores de NO_3^- e SO_4^{2-} podem ser resultado do elevado aporte atmosférico de N e S de origem antrópica no PARNASO.

Em relação aos cátions, Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} não apresentaram sazonalidade bem definida, mas dentro de uma pequena faixa de variação. O íon K^+ apresentou valores mais elevados nos meses de junho e julho de 2005. Os maiores valores de NH_4^+ foram registrados nos meses de janeiro a março de 2005.

Dividindo o período estudado em seco (de maio a setembro de 2005; pluviosidade < 150 mm mensais, de acordo com FIDERJ, 1978) e chuvoso (de dezembro de 2004 a março de 2005 e outubro e novembro de 2005) não são notadas diferenças significativas entre os dois grupos, em nenhum dos parâmetros analisados, como indica a Figura 60.

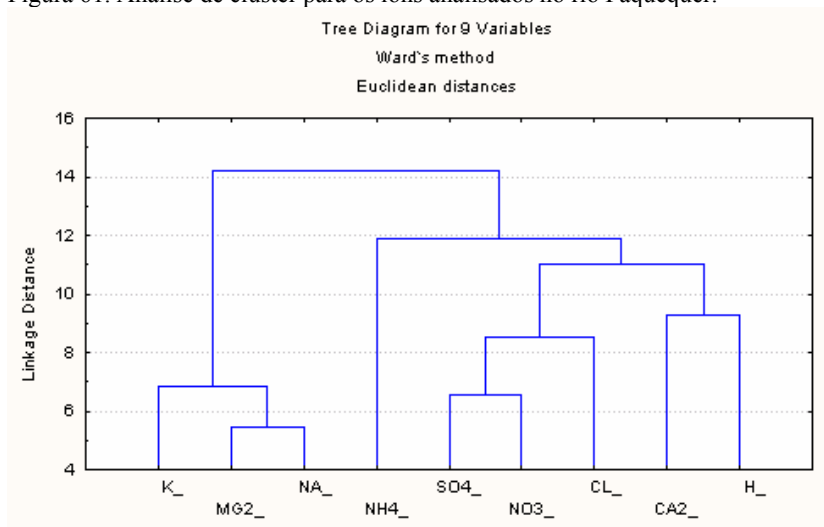
Figura 60: Parâmetros estudados no rio Paquequer. Médias dos períodos seco e chuvoso.



Para tentar entender as principais fontes dos íons presentes na água do rio Paquequer foram feitas análise de Cluster e análise de componentes principais, cujos resultados são apresentados Figura 61 e na tabela 15, respectivamente.

A análise de Cluster identificou o agrupamento dos cátions Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , indicando que a possível fonte desses elementos é a litologia local. Os íons Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- formaram outro grupo, no qual a principal fonte é a deposição atmosférica, visto que esses íons não são liberados pela litologia, a não ser pela presença esporádica de pirita que libera pequena quantidade de SO_4^{2-} para as águas do rio Paquequer. e não existe nenhuma fonte de poluição à montante do ponto de coleta. O íon NH_4^+ aparece próximo a esse grupo, e sua provável fonte também é a deposição atmosférica. O outro grupo foi formado por Ca^{2+} e H^+ .

Figura 61. Análise de cluster para os íons analisados no rio Paquequer.



A análise de componentes principais corrobora os dados da análise de Cluster. No fator 1, que explicou 25% da variância do sistema, aparecem valores significativos para Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , indicando a fonte litológica desses cátions para a água do rio.

No fator 2, que explica 21% da variância, encontra-se a fonte atmosférica, com valores significativos para Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} . A influência da contaminação antrópica através do aporte atmosférico na bacia do Alto Curso do Rio Paquequer pode ser explicada através do agrupamento desses íons.

O fator 3 parece ainda ser influenciado pela deposição atmosférica, pois apresenta valores significativos para H^+ e significativos negativos para NH_4^+ , podendo estar indicando a acidificação indireta das águas pela deposição de NH_4^+ . A

concentração de NH_4^+ diminui e a de H^+ aumenta em virtude do seguinte processo microbiológico: $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Esse processo é conduzido por bactérias nitrificadoras no solo e acentuado em sistemas saturados em N.

As concentrações de NH_4^+ foram aparentemente baixas, mas isso se deve à transformação do NH_4^+ em NO_3^- pela grande aeração propiciada pela alta turbulência das águas encachoeiradas do rio Paquequer. Provavelmente, uma interação das águas da chuva com a vegetação, os solos da bacia e a ação do escoamento superficial contribuem para o aumento de nitrogênio nas águas do rio Paquequer. A degradação da matéria orgânica pelas bactérias decompositoras do solo pode converter o N orgânico em NH_x (NH_3 , NH_4^+) e posteriormente em NO_3^- , pela nitrificação. O fator 4 apresenta valores significativos apenas para o Ca^{2+} .

Tabela 14. ACP para os íons analisados no rio Paquequer.

<i>Extraction: Principal components (Marked loadings are > ,55)</i>	<i>Fator 1</i>	<i>Fator 2</i>	<i>Fator 3</i>	<i>Fator 4</i>
H^+	0,01	0,00	0,82	0,01
NH_4^+	0,15	-0,33	-0,56	-0,40
Cl^-	0,03	0,75	-0,35	0,02
NO_3^-	-0,27	0,68	0,32	-0,23
SO_4^{2-}	0,16	0,81	0,27	0,12
Na^+	0,86	0,18	-0,07	0,12
K^+	0,78	-0,14	0,16	-0,43
Ca^{2+}	-0,07	-0,06	0,09	0,90
Mg^{2+}	0,89	-0,08	0,07	0,19
Autovalor	2,27	1,87	1,34	1,27
Variância explicada	25%	21%	15%	14%

Em relação às possíveis fontes associadas à litologia local, podemos citar o alcali-feldspato como fonte de K^+ , a albita como fonte de Na^+ , a biotita como fonte de Mg^{2+} e K^+ e a hornblenda como fonte de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

A Tabela 15 mostra uma comparação entre os resultados obtidos no Rio Paquequer com outros rios da região Serrana do estado do RJ. O rio Soberbo localiza-se também dentro do PARNASO, porém em outra vertente, o que pode ter sido responsável pela diferença nas concentrações de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} encontradas nos dois rios, sugerindo que eles possam sofrer influência de litologias diferentes. Os valores de pH, condutividade, K^+ e Cl^- foram semelhantes. Os valores de NO_3^- e SO_4^{2-} registrados por Panagoulas (2000) também foram altos, indicando uma grande deposição

atmosférica desses íons, uma vez que não existe nenhuma fonte fixa de poluição à montante dos pontos de coleta nos dois rios.

Nas águas fluviais do maciço do Itatiaia os constituintes inorgânicos dissolvidos mais abundantes são HCO_3^- , Na^+ , K^+ e H_4SiO_4 (COSTA, 1997; NOVAES, 1998). A constituição química destas águas está de acordo com a composição das rochas locais, cujos minerais predominantes são feldspatos e feldspatóides sódicos e potássicos (LOPES, 1998). Os cátions alcalinos e alcalinos terrosos nas águas dos córregos Campo Belo seguem a ordem decrescente de concentração (em $\mu\text{mol.L}^{-1}$): $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, mostrando a mesma tendência das águas do rio das Pedras, exceto para Ca^{2+} e Mg^{2+} (NOVAES, 1998). Esses cátions originam-se predominantemente das reações de intemperismo de minerais primários como feldspatos (ortoclásio, plagioclásio e nefelinas), fontes de Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , bem como anfibólios e biotita fornecendo Ca^{2+} e Mg^{2+} e havendo também contribuição da deposição atmosférica.

As concentrações de NH_4^+ do rio Paquequer foram maiores do que as encontradas por Novaes (1998) e Rocha Silva (2005) nos rios das Pedras e Campo Belo, respectivamente. Este fato, provavelmente é consequência da grande deposição atmosférica de NH_4^+ na bacia do rio Paquequer.

As relações entre NO_3^- e SO_4^{2-} nas águas do rio Paquequer, mostradas pela ACP e pela Análise de Cluster são uma consequência da grande deposição de N e S no PARNASO. A deposição desses íons é, na sua maior parte, decorrente da grande emissão de seus precursores, NO_x e SO_2 , por queima de combustíveis fósseis na região metropolitana do Rio de Janeiro.

Tabela 15. Comparação dos resultados encontrados no Rio Paquequer com outros rios do RJ.

	Rio Paquequer 960m	Rio Soberbo ² 1000-1500 m	Alto Rio Cachoeira ³	Rio Campo Belo ⁴ 510 m	Rio das Pedras ⁵ 400-680 m
pH	6,8	6,7	6,1	5,7	7,0
C.E.	15,4	18,0	50,0	14,9	18,0
Na ⁺	46,5	117,4	256,5	54,9	84,0
K ⁺	9,2	10,0	28,2	20,7	29,0
Ca ²⁺	28,6	92,3	22,5	5,6	5,2
Mg ²⁺	6,6	33,3	29,2	7,3	12,0
NH ₄ ⁺	3,6	ND	ND	2,2	0,3
Cl ⁻	41,4	33,8	250,1	16,2	20,0
NO ₃ ⁻	11,6	14,5	ND	6,1	18,0
SO ₄ ²⁻	7,5	ND	ND	5,2	ND

ND = não determinado. 1 - Este estudo; 2 - Panagoulas, 2000; 3 - Ovalle, 1985; 4 - Rocha Silva, 2005; 5 - Novaes, 1998.

5 ESTIMATIVA DO BALANÇO HIDROGEOQUÍMICO

Neste capítulo serão consideradas as entradas e saídas dos principais elementos citados anteriormente. Considerando as condições de relevo acidentado e basicamente rochoso, leva-se em consideração, no presente estudo, que a quantidade de água infiltrada pode ser insignificante para fins de cálculo de balanço de massa. Desse modo, o balanço de massa foi feito com os dados de deposição atmosférica total (soma da deposição úmida e deposição seca em cada evento, para cálculo da média total) e descarga superficial.

A vazão foi calculada como uma média anual, baseando-se na concentração de cloreto na deposição úmida, a concentração do cloreto na água do rio, a área da bacia e a precipitação anual (de MELLO, 2003). Essa medida foi adotada, pela grande dificuldade em se obter as medidas diretas de vazão no ponto de coleta em períodos de grandes chuvas, o que deixava o rio com grande volume d'água. A vazão média anual foi de 257 L.s^{-1} . Como os resultados do balanço de massa serão expressos em $\text{mol.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$, esse valor retratará os fluxos médios anuais sem grandes perdas.

O cálculo aproximado do balanço de massa de entrada/saída foi feito segundo a equação que será descrita a seguir. Considerando que não há retenção de elementos tanto pelo solo quanto pela floresta, o que não é necessariamente verdadeiro, a forma simplificada do balanço de massa é:

$$\text{ENTRADA ATMOSFÉRICA} + \text{INTEMPERISMO} = \text{DESCARGA SUPERFICIAL} + \text{DESCARGA DE SUB-SUPERFÍCIE} + \text{VOLATILIZAÇÃO PARA A ATMOSFERA.}$$

A descarga de sub-superfície será considerada nula face a morfologia da bacia. A perda por volatilização pode ocorrer para espécies nitrogenadas, como N_2O , NO e NH_3 , e no caso do S como gases reduzidos de enxofre, CH_3SCH_3 , HSCH_3 e H_2S (ANDREAE et al., 1990). Todavia, para os elementos presentes nos minerais formadores da rocha, o balanço se torna mais simplificado, ou seja:

$$\text{ENTRADA ATMOSFÉRICA} + \text{INTEMPERISMO} = \text{DESCARGA SUPERFICIAL}$$

A Tabela 16 apresenta os dados de entrada atmosférica, descarga fluvial e a diferença entre eles, que significa a parcela proveniente do intemperismo. O sinal positivo indica excesso em relação à entrada atmosférica e o sinal negativo sugere retenção pelos solos, biosfera e/ou perda por volatilização (somente para N e S) (COSTA, 1997).

Tabela 16. Valores dos fluxos de entrada (deposição total) e saída no Rio Paquequer (em mol.ha⁻¹.ano⁻¹).

	<i>Entrada</i>	<i>Saída</i>	<i>Saída - Entrada</i>
H ⁺	167	3	-164
NH ₄ ⁺	569	42	-527
Na ⁺	282	559	277
K ⁺	201	126	-75
Ca ²⁺	151	329	178
Mg ²⁺	103	79	-24
NO ₃ ⁻	251	134	-117
SO ₄ ²⁻	295	87	-208
Cl ⁻	480	480	0

No caso do Na⁺, a principal fonte desses íons é o intemperismo das rochas, oriundo principalmente do mineral albita (NaAlSi₃O₈), presente no plagioclásio. O intemperismo representou para o sódio uma fonte 2 vezes maior do que a deposição atmosférica. O mesmo comportamento foi observado para o Ca²⁺.

No balanço de massa para os elementos K⁺ e Mg²⁺ os valores dos fluxos de entrada foram superiores aos de saída. Esses elementos geralmente estão presentes na litologia e na vegetação, porém, na área estudada, devido às baixas concentrações desses elementos, a entrada atmosférica pode ser de grande representatividade.

A contribuição do cloreto resultante da alteração das rochas é normalmente pequena, devido à ausência desse elemento na maioria dos minerais que constituem as rochas, portanto assume-se todo o cloreto no rio Paquequer tem como origem a deposição atmosférica. Portanto, o balanço de massa para o Cl⁻ é igual a zero.

Para as espécies nitrogenadas, NH_4^+ e NO_3^- , a quantidade de elementos dissolvidos na água do rio é insignificante quando comparada com a quantidade proveniente da água da chuva. Isso pode ser explicado pelo fato de que talvez a atividade microbiológica do solo seja baixa devido a pequena espessura do solo e às baixas temperaturas da região. O N proveniente da deposição atmosférica pode ter retornado para atmosfera por evaporação e/ou ter sido retido pelos solos, fato que pode causar a acidificação dos solos e a disponibilização de metais, como o Al para a vegetação (HBRF, 2001).

O H^+ e o SO_4^{2-} também apresentaram fluxos de entrada muito superiores aos de saída, indicando forte influência atmosférica e possivelmente também a retenção desses elementos pelo solo.

Os fluxos de saída de N e S pelo rio Paquequer foram de respectivamente $2,4 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e $2,8 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Valores bem inferiores aos registrados para a deposição atmosférica total, de $11,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e $9,4 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Os valores registrados para a emissão de N_2O foram de $0,3 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Considerando a deposição atmosférica como única fonte de deposição e a emissão de N_2O e a saída pelos rios como as únicas fontes de emissão de nitrogênio, temos uma deposição de $11,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e uma emissão de $2,7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, indicando que o PARNASO atua como uma área receptora de N, provavelmente proveniente das emissões de NO_x da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

6 CONCLUSÕES

1. No PARNASO, o pH médio da água da chuva foi 5,1, e os íons NH_4^+ , SO_4^{2-} e Cl^- foram os íons mais abundantes na água da chuva (para concentrações em $\mu\text{eq L}^{-1}$) no período de agosto 2004 a novembro de 2005. Os íons Mg^{2+} e K^+ foram os menos abundantes.
2. A Análise de Componentes Principais sugere a possibilidade de carreamento de partículas secundárias, constituídas de NH_4NO_3 (nitrato de amônio) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (sulfato de amônio) durante a precipitação. A ACP indica também uma forte influência do aerossol de sal marinha na precipitação do PARNASO.
3. Mais de 90% do SO_4^{2-} da água da chuva provêm da oxidação do SO_2 na atmosfera e o restante dos aerossóis de sal marinho
4. De 80 a 90% da deposição total dos íons majoritários se dá através da deposição úmida.
5. Os fluxos de deposição total (úmida + seca) de SO_4^{2-} e nitrogênio inorgânico (NO_3^- e NH_4^+) foram $295 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($9,4 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e $757 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ($11,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$), respectivamente. Se assumirmos a mesma deposição nos 11000 ha do PARNASO, teremos uma deposição de 97 t de S e 117 t de N.
6. Os fluxos de deposição de NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- na água da chuva do PARNASO são superiores às verificadas em várias localidades do estado do Rio de Janeiro, como Parque Nacional do Itatiaia, Ilha Grande, Niterói e cidade do Rio de Janeiro, além de outras localidades do Brasil. Isso indica que o PARNASO, face à sua localização geográfica e à ação dos ventos do quadrante sul, atua como uma área receptora das emissões geradas, principalmente por queima de combustíveis fósseis e mudanças do uso da terra na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.
7. O fluxo médio de N_2O na interface solo-atmosfera foi $3,1 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Este valor parece baixo quando comparado aos de outros estudos realizados em solos com cobertura de floresta nativa no estado do Rio de Janeiro.

8. A umidade do solo (traduzida pelos valores de precipitação) e a temperatura do solo se mostraram importantes fatores no controle do fluxo de N_2O .

9. As águas do Rio Paquequer apresentaram altos valores de NO_3^- e SO_4^{2-} . Esses valores provavelmente resultam da alta deposição atmosférica de N e S. A análise de cluster e a análise de componentes principais indicam que a RMRJ exerce uma influência grande na qualidade da água mesmo em sistemas protegidos.

Referências

- ALMEIDA, M. D. **Identificação dos principais fatores de controle do aporte atmosférico de substâncias inorgânicas no maciço do Itatiaia – RJ.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2001.
- ARARIPE, D.R. **Distribuição de elementos terras raras, Urânio e Tório na bacia de drenagem do rio Itingussú, Baía de Sepetiba, RJ.** Tese de doutorado, Geoquímica Ambiental. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2005.
- 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.; TALBOT, R. W.; BERRESHEIM, H., *et al.* Precipitation chemistry in central Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. D10, p. 16,987 - 16,999, 1990.
- 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.
- AYRES, R. U.; SCHLEISINGER, W. H.; SOCLOW, R. H. Human impacts on the carbon and nitrogen cycles. In: SOCLOW, R. H., BERKHOUT, R; THOMAS, V. **Industrial Ecology and Global Change.** New York : Cambridge University. p. 121 - 155 , 1994.
- BAIRD, C. **Química Ambiental.** Porto Alegre.: Bookman. 2002. 622 p.
- 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.
- BERNER, E.K.; BERNER, R.A. **The global water cycle: Geochemistry and environment.** Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1987. 397 p.
- BOUWMAN, A. F.; FUNG, I.; MATTHEWS, E.; JOHN, J. Global Analysis of the potential for N₂O Production in Natural soils. **Global Biogeochemical Cycles**. v. 7, n. 3, 557- 597, 1993.
- BOUWMAN, A. F.; VAN DER HOEK, K. W.; OLIVIER, J. G. J. Uncertainties in the global sources distribution of nitrous oxide. **Journal of Geophysical Research** v.100, p.2785-2800, 1995.
- BOUWMAN, A. F.; TAYLOR, J. A . & KROEZE, C. Testing hypotheses on global emissions of nitrous oxide using atmospheric models. **Chemosphere – Global Change Science** v 2, p. 475-492, 2000.

- 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.
- 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.
- CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia Fluvial**. São Paulo: Edgard Blucher. 313 p.
- COSTA, C. M. P., de MELLO, W. Z. Deposições atmosféricas e intercâmbio com a copa da floresta no Maciço do Itatiaia (RJ) na estação das chuvas. **Geochimica Brasiliensis** v.11, n3, p. 341-354. 1997.
- COSTA, C. M. P. **Fatores de controle das emissões de óxido nitroso nos solos de remanescentes da Floresta Atlântica do Sudeste do Brasil**. Tese de doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói. 2002.
- 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.
- DELWICHE, C. C. The nitrogen cycle. **Scientific American**, v. 19, p. 331 - 369, 1970.
- de MELLO, W. Z. Variabilidade na composição química da água da chuva durante a precipitação. **Ciência e Cultura** v40, n10, p1008-1011. 1988.
- de MELLO, W. Z. Elemental input-output mass budgets in the Itingussu river watershed, RJ. In: **Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries**. Niterói. **Proceedings of the perspectives for environmental geochemistry in tropical countries**. Niterói : Departamento de Geoquímica, UFF, 1993. p. 165-169. 1993.
- de MELLO, W. Z.; HINES, M. E. Application os static and dynamic enclosures for determining dimethyl sulfide and carbonyl sulfide exchange in *Sphagnum peatlands*: implications for the magnitude and direction of flux. **Journal of Geophysical Research** v 99 n. D7, p.14601-14607, 1994.
- de MELLO, W. Z.; GOREAU, T. J. Fluxos de óxido nitroso (N₂O) e dióxido de carbono (CO₂) em solos de remanescentes da Floresta Atlântica no sudeste do Brasil. **Geochimica Brasiliensis** v.12 n.1/2, p.17-27. 1998.
- de MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro. **Environmental Pollution** v.114,p. 235-242, 2001.
- de MELLO, W. Z.; ALMEIDA, M. D. 2004. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia Massif, Southeastern Brazil. **Environmental Pollution** v. 129, p. 63-68, 2004.

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.

DREVER, J.I. **The geochemistry of natural waters**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1982, 388p.

DRUMMOND, J. A. **Devastação e preservação ambiental. Os parques nacionais do Estado do Rio de Janeiro**. Niterói : EDUFF, 1997.

de SOUZA, P. A.; de MELLO, W. Z.; Evangelista, H.; Maldonado, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, 2006. Trabalho aceito.

ERISMAN, J. **Atmospheric Deposition of Acidifying Compounds in the Netherlands**. Ph.D thesis - University of Utrecht. 1992.

FUJITA, S. I.; TAKAHASHI, A.; J. H. WENG, J. H. Precipitation chemistry in East Asia. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 525 - 537, 2000.

Fundação Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social do Rio de Janeiro (FIDERJ). **Indicadores Climatológicos**. 1978. Governadoria do Estado do Rio de Janeiro/Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral. Rio de Janeiro.

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.; ZHAO, D.; XIONG, J., et al. Acid rain: China, United States, and a remote area. **Science**, v. 236, p. 1559 - 1562, 1987.

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. The global nitrogen cycle: change and consequences. **Environmental Pollution**, v. 102, n. S1, p. 15 - 24, 1998.

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C.; MILLER, J. M. The composition of precipitation in remote areas of the world. **Journal of Geophysical Research** v.87. n.11, p.8771-8786, 1982.

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.

GOREAU, T. J.; de MELLO, W. Z. 1987. Effects of deforestation on sources and sinks of atmospheric carbon dioxide and methane from central Amazonian soils and biota during the dry season: a preliminary study. In: Athie, D., Lovejoy, T. E., Oyens, P. M. (orgs). **Workshop on Biogeochemistry of Tropical Rain Forests: Problems for**

Research, Piracicaba. Centro de Energia Nuclear na Agricultura e World Wildlife Fund, Piracicaba, 1987. p.51-66

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.

HUBBARD BROOK RESEARCH FOUNDATION (HBRF). **Acid rain revisited**. 2001. Disponível em <<http://nadp.sws.uiuc.edu/>> Acesso em 12/02/2005.

HOPKE, P. K. Receptor modeling for air quality management. Amsterdam: Elsevier, 1991.

HUTCHINSON, G.L.; DAVIDSON, E.A. Process for production and consumption of gaseous nitrogen oxides in soil. In: **Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change**. Madison, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America & Soil Science Society of America, 1983. p. 79-93.

IRWIN, J. G.; WILLIAMS, M. L. Acid Rain Chemistry And Transport. **Environmental Pollution**, v. 50, p. 29-59, 1988.

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.

LOPES, E. C. **Ciclagem de nutrientes em duas pequenas bacias com cobertura predominante de Floresta Atlântica no maciço do Itatiaia – RJ**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1998.

MADDOCK, J. E. L.; SANTOS, M. B. P.; PRATA, K. R. Nitrous oxide emission from soil of the Mata Atlântica, Rio de Janeiro State, Brazil. **Journal of Geophysical Research** v.106, n.D19, p.23055-23060, 2001.

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.

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

NOVAES, C. **Caracterização hidrogeoquímica e influências antrópicas na bacia do Rio das Pedras**. Niterói, 150 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Universidade Federal Fluminense, 1998.

OLIVIER, J. G. J. et al. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990, **Environmental Pollution**, v. 102, SI, p. 135-148, 1998.,

OVALLE, R.C.O. **Estudo geoquímico de águas fluviais na bacia do Alto Rio Cachoeira. Parque Nacional da Tijuca, RJ.** Niterói, 85 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Universidade Federal Fluminense. 1985.

PITTS, B. J. F.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.** California : Academic Press, 1999. 969 p.

POTTER, C.; DAVIDSON, E.; NEPSTAD, D.; de CARVALHO, C. Ecosystem modeling and dynamic effects of deforestation on trace gas fluxes in Amazon tropical forests. **Forest Ecology and Management** v.152, p.97-117, 2001.

ROCHA SILVA, A. **Fluxos de N e P orgânicos e inorgânicos e íons majoritários no baixo curso do rio Campo Belo, Itatitua, RJ.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

SEINFELD, J. H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.** Nova York: John Wiley e Sons, 1986.

SEMKIM, R.G. et al. Hydrochemical methods and relationships for study of stream output from small catchments. In: MOLDAN, B. & CERNY, J. Eds. **Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research.** Chichester: John Wiley & Sons, Chichester, 1994, p. 163-187.

VAUTZ, S. PAHL, H. PILGER, M. SCHILLING and D. KLOCKOW. Deposition of trace substances via cloud droplets in the Atlantic Rain Forest of the Serra Do Mar, São Paulo State, SE, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.37, n23, p.3277-3287, 2003.

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.

WILLIAMS, M.R.; FISHER, T.R.; MELACK, J.M.. Chemical composition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.31, n.2, p.207-217, 1997

www.ibama.gov.br

www.ibama.gov.br/parnasos