

APORTE ATMOSFÉRICO DE AMÔNIO, NITRATO E SULFATO EM ÁREA DE FLORESTA OMBRÓFILA Densa MONTANA NA SERRA DOS ÓRGÃOS, RJ

Renato de Aragão Ribeiro Rodrigues, William Zamboni de Mello* e Patricia Alexandre de Souza

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-007 Niterói – RJ, Brasil

Recebido em 25/8/06; aceito em 18/5/07; publicado na web em 25/10/07

ATMOSPHERIC DEPOSITION OF AMMONIUM, NITRATE AND SULFATE ON THE MONTANE DENSE OMBROPHILOUS FOREST IN SERRA DOS ÓRGÃOS, RJ. Wet and dry (dust) deposition was measured in the Serra dos Órgãos National Park. VWM pH was 5.3. Non-sea-salt (nss) SO_4^{2-} comprised 97% of total SO_4^{2-} . The molar ratio $[2(\text{nss-SO}_4^{2-}) + \text{NO}_3^-]/[\text{NH}_4^+ + \text{H}^+]$ was 1.1, suggesting that pH is predominantly controlled by H_2SO_4 , HNO_3 , and NH_3 . Wet deposition of NH_4^+ , NO_3^- , and nss-SO_4^{2-} was respectively 0.59, 0.25, and 0.30 $\text{kmol ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$. Assuming that dry deposition of N can comprise 30-50% of its total (dry + wet) deposition, the latter is estimated to be 1.2-1.7 $\text{kmol ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$ (17-24 $\text{kg N ha}^{-1} \text{yr}^{-1}$).

Keywords: rainwater chemistry; wet deposition; dry deposition.

INTRODUÇÃO

As deposições atmosféricas constituem uma das principais etapas da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta. Por isso, o seu conhecimento quantitativo é essencialmente importante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos e das influências antrópicas nos mesmos. As duas principais formas de deposição atmosférica são a úmida e a seca. A primeira compreende os processos de remoção de partículas e gases da atmosfera através da chuva, neblina ou neve. A segunda engloba todos os processos de transferência de partículas e gases para todos os tipos de superfície (plantas, solos, rochas, água e materiais) na ausência de chuva. Diferentemente da deposição úmida, estimar os fluxos de deposição seca é tarefa difícil face ao elevado número de variáveis envolvidas em seu controle¹⁻³.

Desde meados do século XIX, atividades humanas voltadas à produção de energia e alimento vêm progressivamente aumentando não somente as emissões globais de carbono, mas também de nitrogênio (N) e enxofre (S) para a atmosfera. Dentre elas, a queima de combustíveis fósseis tem sido a principal responsável pelas emissões dos óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) e dióxido de enxofre (SO_2). Nos últimos 25 anos, as emissões globais antrópicas de amônia (NH_3) vêm crescendo progressivamente em função da produção e uso de fertilizantes sintéticos, queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa e excreta humana e animal. Isso tem acarretado aumento da deposição atmosférica de amônio (NH_4^+), particularmente em algumas regiões do continente europeu e norte americano, onde as taxas de deposição de N são muito superiores às aquelas atribuídas ao período pré-industrial⁴. Em suma, as perturbações causadas aos ciclos do N e S têm comprometido a qualidade do ar (com efeitos adversos à saúde humana), provocando o declínio de florestas ("forest dieback"), a acidificação de ecossistemas⁵ e a eutroficação de lagos e estuários^{6,7}.

Dentre as várias florestas tropicais da Terra, a Floresta Atlântica é apontada pela comunidade científica internacional como uma das mais ameaçadas de desaparecimento e o estado do Rio de Janeiro é um dos seus maiores centros de endemismos⁸. Recentemen-

te, Phoenix *et al.*⁹ alertaram para potenciais impactos negativos que poderão resultar do elevado aporte atmosférico de N em alguns setores da Floresta Atlântica (especialmente na Região Sudeste do Brasil) por ser uma das áreas de maior diversidade florística e endemismo do planeta. Segundo Phoenix *et al.*⁹, em meados da década de 90 quase 32% de toda a área com cobertura de Floresta Atlântica recebeu um aporte atmosférico de N na faixa de 10-15 $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ e é previsto que em meados do século XXI cerca de 95% e 68% da Floresta Atlântica devam receber aportes atmosféricos respectivamente superiores a 10 e 15 $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$.

Recente inventário de emissões de poluentes atmosféricos da região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), elaborado pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA)¹⁰, apresenta taxas de emissão de SO_2 e NO_x de 32 Gg S ano^{-1} (1 Gmol ano^{-1}) e 29 Gg N ano^{-1} (2 Gmol ano^{-1}) [G (giga) = 10^9]. De acordo com o inventário da FEEMA¹⁰, as fontes fixas contribuíram com 88% do total das emissões de SO_2 e as fontes móveis com 67% do total das emissões de NO_x . As indústrias petroquímicas foram responsáveis por 45% do total das emissões de SO_2 e 13% do total das emissões de NO_x . Sabe-se que toda essa quantidade de poluentes lançada à atmosfera deve retornar à superfície. Entretanto, até então não se conhece a abrangência da dispersão desses poluentes e quais são as áreas predominantemente receptoras. A direção predominante dos ventos de superfície na entrada da Baía de Guanabara e suas proximidades é a do quadrante sul^{11,12}. Sendo assim, é possível que uma parte dos poluentes atmosféricos procedentes dessas emissões sejam transportados e depositados no trecho da Serra do Mar situado ao norte da Baía de Guanabara e especialmente sobre as vertentes voltadas para o Atlântico.

O presente trabalho teve como objetivo estimar o aporte atmosférico de amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) no trecho de Floresta Ombrófila Densa Montana da Serra dos Órgãos (FODM) (RJ), área potencialmente susceptível às influências das deposições de poluentes atmosféricos oriundos das emissões antrópicas da RMRJ. A susceptibilidade potencial dessa área deve-se não somente à quantidade de poluentes emitidos pela RMRJ, mas a algumas outras variáveis, tais como relevo e distância das fontes emissoras, e elementos climáticos, como ventos predominantes e pluviosidade.

*e-mail: zamboni@geoq.uff.br

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

O presente estudo foi realizado no trecho da Serra dos Órgãos com cobertura de Floresta Ombrófila Densa Montana (Floresta Tropical Pluvial). A Serra dos Órgãos, cujo ponto culminante é a Pedra do Sino (2263 m), é o nome local da Serra do Mar cujas vertentes íngremes voltadas para o Atlântico formam o limite norte da bacia hidrográfica da Baía de Guanabara. A Serra dos Órgãos possui coberturas de vegetação que variam, de acordo com a altitude, de Floresta Ombrófila Densa Submontana até Campo de Altitude.

O ponto de coleta das amostras de deposição úmida e seca situa-se nas proximidades da Sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), em Teresópolis, RJ¹³. Sua sede localiza-se a aproximadamente 1000 m de altitude (22° 26' 58" S; 42° 59' 09" W), na bacia do alto curso do rio Paquequer, e está a cerca de 55 e 60 km a norte-nordeste dos centros das cidades de Niterói e Rio de Janeiro, respectivamente. A bacia do alto curso do rio Paquequer é adjacente às bacias dos altos cursos dos rios Iconha e Soberbo que drenam suas águas em direção à Baía de Guanabara. O trecho do rio Soberbo localizado no PARNASO preserva a maior fração de mata primária da região. O PARNASO possui flora e fauna ricas, com grande número de espécies endêmicas e ameaçadas de extinção¹⁴.

O clima no PARNASO varia em função da altitude. As partes mais elevadas do parque, tais como as do Parque Nacional do Itatiaia, registram as temperaturas mais baixas do RJ. Na Sede do PARNASO (~ 1000 m), as médias mensais históricas indicam temperatura na faixa de 14,3 °C (julho) a 19,2 °C (fevereiro) e precipitação de 88 mm (junho) a 408 mm (dezembro)¹¹. Nesta altitude as médias anuais de temperatura e precipitação são 17,6 °C e 2813 mm¹¹. Nas altitudes mais elevadas, a temperatura atinge valores inferiores a 0 °C nos dias de inverno e a precipitação anual pode atingir até 3600 mm. Devido à proximidade ao oceano (~ 50 km), a serra torna-se uma barreira para a entrada das massas de ar úmidas vindas do Atlântico. Em virtude disso, as chuvas orográficas sobre as vertentes voltadas para o Atlântico fazem com que estas sejam mais úmidas que aquelas voltadas para o continente (i.e., as que compreendem o vale do rio Paraíba do Sul).

Coleta de amostras

No período de 30/11/2004 a 22/11/2005 foram coletadas amostras de deposição úmida (n = 40) e seca (n = 45) por intermédio de um coletor automático Graseby/GMW modelo APS ("Acid Precipitation Sampler") 78-100¹⁵ (Figura 1). O equipamento, com estrutura robusta de alumínio (largura = 51 cm; comprimento = 102 cm; altura = 124 cm; peso ~ 40 kg), possui dois compartimentos de coleta dispostos simetricamente, cada um deles contendo um balde de plástico de formato cilíndrico (altura = 28 cm; d.i. = 29 cm), destinados à coleta da deposição úmida (água de chuva exclusivamente) e da deposição seca (predominantemente partículas depositadas por ação gravitacional). O equipamento conta com um sensor elétrico que controla alternadamente, através de uma tampa móvel (teto de duas águas), a abertura e fechamento (e vedação) desses recipientes. Com o início da precipitação, o sensor aciona um motor que desloca a tampa do balde coletor da deposição úmida e para o balde coletor de deposição seca. Ao término da precipitação, por movimento reverso, a tampa fecha o balde coletor da deposição úmida, evitando tanto a influência da deposição seca sobre a água da chuva coletada quanto a sua evaporação.



Figura 1. Coletor automático de deposição úmida e seca instalado na sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (Teresópolis, RJ)

O uso desse equipamento é bem adequado para estimativa dos fluxos de deposição úmida de espécies químicas iônicas, entretanto é inadequado para estimativa dos fluxos de deposição (seca) de gases muito solúveis em água e que podem reagir com diferentes tipos de superfícies de deposição, tais como SO₂, NH₃, NO₂ (dióxido de nitrogênio), HNO₃ (ácido nítrico) e N₂O₅ (pentóxido de dinitrogênio). Os fluxos de deposição seca desses gases podem representar uma parcela significativa da deposição total de N e S^{2,3,16-18}. Em se tratando de deposição seca, a técnica utilizada neste trabalho é mais eficiente para coleta e estimativa da deposição de partículas sedimentáveis ("settling particles"), i.e., aquelas de tamanho superior a 2,5 µm¹⁷.

As amostras de água de chuva e deposição seca foram recolhidas de 7 em 7 dias. A cada coleta, uma alíquota da água de chuva, resultante de um ou mais eventos ocorridos neste período, foi transferida para um frasco de polietileno (Nalgon) de 500 mL. Durante o período de estiagem, houve semanas sem ocorrência de chuvas. O volume total de chuva acumulada foi anotado para posterior cálculo da precipitação acumulada no período. O procedimento adotado para recolhimento da amostra de deposição seca encontra-se descrito detalhadamente em de Souza *et al.*¹⁵. Após recolhidas, as amostras de água de chuva e de deposição seca (dissolvidas em água) foram imediatamente transportadas para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais, do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

Vale ressaltar que não houve adição de biocida para conservação das amostras enquanto estocadas nos baldes coletores. Galloway e Likens¹⁹ sugeriram que para determinação de íons inorgânicos em água de chuva as amostras devem ser coletadas por evento ou no máximo semanalmente, alegando que períodos superiores podem acarretar alteração da sua composição química. Em amostras de água de chuva (não filtradas) mantidas a temperatura ambiente com e sem a adição de timol [5-metil-2-(1-metiletil) fenol] como biocida, Ayers *et al.*²⁰ observaram que, após várias semanas, as concentrações de NO₃⁻ e SO₄²⁻ nas amostras sem timol não se alteraram ao passo que as de NH₄⁺ apresentaram perdas que variaram

de 2 a 20% (em média 11%). Portanto, considerando-se que as coletas foram efetuadas semanalmente, a possibilidade de perda, por atividade microbiológica, de uma parcela do NH_4^+ presente na amostra, não deve ser descartada.

Tratamento de amostras e análises químicas

No laboratório, alíquotas das amostras de água de chuva e deposição seca foram imediatamente filtradas através de membranas de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,22 μm . Em alíquotas não filtradas, foram prontamente efetuadas as medidas de pH e condutividade com equipamentos WTW modelos pH330 e LF330, respectivamente. Também em alíquotas não filtradas foi determinado o íon NH_4^+ pelo método de azul de indofenol, com absorbância medida num espectrofotômetro Hitachi, modelo U-1100. A não filtragem das amostras para a determinação do íon NH_4^+ tem como propósito evitar ou minimizar a possibilidade de contaminação das mesmas por dissolução de NH_3 do ar. A absorbância medida em amostras não filtradas de água de chuva e deposição seca mostrou valores muito inferiores ($<0,006$) aos do branco dos padrões, que, em geral, é de $0,025 \pm 0,005$. Os ânions NO_3^- e SO_4^{2-} foram analisados por cromatografia líquida (Shimadzu, modelo LC-10AD), equipada com detector de condutividade (CDD-6A)¹⁵. O íon Na^+ foi analisado por espectrofotometria de emissão de chama (Baird Atomic, modelo 4200; Varian, modelo SpectraAA-300). As análises de NH_4^+ foram, em geral, efetuadas em até uma semana após a chegada das amostras ao laboratório, enquanto que as de NO_3^- e SO_4^{2-} foram efetuadas em até um mês. Quando as análises dos íons não ocorriam no mesmo dia da chegada das amostras ao laboratório, as alíquotas (filtradas e não filtradas) eram armazenadas em freezer ($T = -22^\circ\text{C}$). Os limites de detecção dos íons analisados foram (em $\mu\text{mol L}^{-1}$): Na^+ (1,0), NH_4^+ (0,2), NO_3^- (0,2) e SO_4^{2-} (0,2). A precisão das análises químicas, calculada através do coeficiente de variação, encontra-se na faixa de $\pm 5\%$ (para $n = 3$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química da água da chuva

A Tabela 1 apresenta a estatística descritiva referente às medidas de pH e concentrações de sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) efetuadas num total de 40 amostras de água de chuva, coletadas no trecho com cobertura de FODM no PARNASO. Em amostras de água de chuva coletadas no trecho da sede do Parque Nacional do Itatiaia (PNI) (820 m de altitude; ~ 100 km do Oceano Atlântico), de Mello e Almeida²¹ atribuíram ao aerossol de sal marinho ("sea-salt aerosol") a origem principal daqueles íons. Assumindo-se que na área de estudo do PARNASO (~ 1000 m de altitude; ~ 60 km do Oceano Atlântico) o íon Na^+ tem sua origem exclusivamente marinha, este foi utilizado para o cálculo da parcela de SO_4^{2-} proveniente do aerossol de sal marinho e estimativa do excesso de SO_4^{2-} (doravante abreviado por exc- SO_4^{2-})^{15,22}, i.e., a parcela do SO_4^{2-} total cuja origem é a oxidação do SO_2 (de fontes naturais e antrópicas). Dessa forma, estimou-se que, na água da chuva do PARNASO, o exc- SO_4^{2-} corresponda a 97% do SO_4^{2-} total. Na região, as possíveis fontes de SO_2 são principalmente a queima de combustíveis fósseis, a oxidação do sulfeto de dimetila (CH_3SCH_3) emitido pelas águas oceânicas e a oxidação do sulfeto de hidrogênio (H_2S) emitido pelos sedimentos marginais da Baía de Guanabara. Acredita-se, entretanto, que a primeira tenha sua contribuição predominante em relação às demais.

Os valores de condutividade elétrica variaram de 0,8 a 28,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$, com média ponderada pelo volume (MPV) de 6,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$

Tabela 1. Composição química parcial da água da chuva (concentrações em $\mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 40$) na sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (Teresópolis, RJ) no período de 30 de novembro de 2004 a 22 de novembro de 2005

	MPV	MA	Mediana	Mínimo	Máximo
pH	5,26	5,26	5,56	4,50	6,85
H^+	5,4	5,5	2,8	0,1	31,6
Na^+	6,0	9,0	4,5	2,3	49,7
NH_4^+	20,9	22,3	15,4	1,1	44,2
NO_3^-	8,7	8,7	7,1	0,9	34,4
SO_4^{2-}	11,0	10,3	8,5	1,2	15,3
Exc- SO_4^{2-}	10,7	9,7	8,2		

MPV - média ponderada pelo volume; MA - média aritmética.

(média aritmética = 7,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$; mediana = 5,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$). O total de chuva precipitada durante o período de estudo foi de 2830 mm, valor muito próximo à média anual de longo prazo (2813 mm) medida na Estação Parque Nacional da Serra dos Órgãos ($22^\circ 27' \text{S}$; $42^\circ 56' \text{W}$; altitude = 959 m), hoje desativada¹¹.

Os valores de pH variaram de 4,50 a 6,85. O pH calculado a partir da concentração MPV de H^+ (doravante referido como pH médio) foi 5,26, que corresponde a uma acidez livre de 5,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O pH médio da chuva na FODM do PARNASO foi inferior àquele resultante da dissolução do dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera (370 ppm) em água pura (pH = 5,63) e superior ao valor proposto por Galloway *et al.*²³ (pH = 5,0) como o limite inferior de pH para águas de chuva cuja acidez é originada de substâncias provenientes de processos naturais. Do total dos valores de pH medidos, 13% foram inferiores a 5,0 e 55% deles à 5,6, e, além disso, 30% são superiores a 6,0.

No PARNASO, o pH médio da chuva foi maior que o verificado nas proximidades da sede do Parque Nacional do Itatiaia (PNI) (pH = 4,94), localizado a cerca de 820 m de altitude no maciço do Itatiaia (RJ)²¹ (Tabela 2). Tanto no PARNASO quanto no PNI a razão molar média [$2(\text{exc-}\text{SO}_4^{2-}) + \text{NO}_3^-$]/ $[\text{NH}_4^+ + \text{H}^+]$ foi 1,1, indicando que nestes locais o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido nítrico (HNO_3) e a amônia (NH_3) são os principais ácidos e base responsáveis pelo controle do pH da água da chuva. Proporcionalmente, as concentrações de NH_4^+ em relação às de H^+ foram maiores no PARNASO do que no PNI, o que deve explicar o maior valor do pH médio do primeiro em relação ao segundo (Tabela 2).

A Tabela 3 mostra valores de pH e concentrações de H^+ livre (calculadas a partir dos valores de pH), como também valores de Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} (total e excesso) medidos em amostras de águas de chuva coletadas em áreas remotas do planeta, onde a in-

Tabela 2. Comparação entre a composição química (concentrações MPV* em $\mu\text{mol L}^{-1}$) parcial da água da chuva na sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO; Teresópolis, RJ; altitude = 1000 m) e sede do Parque Nacional do Itatiaia (PNI; Itatiaia, RJ; altitude = 820 m)

	PARNASO	PNI ^a
pH	5,26	4,94
H^+	5,4	11,6
Na^+	6,0	3,9
NH_4^+	20,9	13,5
NO_3^-	8,7	11,8
SO_4^{2-}	11,0	7,8
Exc- SO_4^{2-}	10,7	7,6

* MPV - média ponderada pelo volume; ^a ref. 21

Tabela 3. Composição química (concentrações MPV* em $\mu\text{mol L}^{-1}$) parcial de águas de chuva de regiões remotas continentais (América do Sul) e oceânicas

	San Carlos ^a (Venezuela)	Lago Calado ^b (AM, Brasil)	Torres del Paine ^c (Chile)	Ilha Amsterdam ^d (Oceano Índico)
pH	4,81	4,77	4,96	5,06
H ⁺	15,5	17,0	10,9	8,8
Na ⁺	1,8	2,4	13,2	206,5
NH ₄ ⁺	2,3	3,0	0,6	1,8
NO ₃ ⁻	2,6	4,2	0,5	1,3
SO ₄ ²⁻	1,5	1,0	1,4	14,6
Exc-SO ₄ ²⁻	1,4	0,9**	0,6	2,5
Precipitação (mm ano ⁻¹)	3914	2754	750	1120

* MPV - média ponderada pelo volume; ** Valor não fornecido pelos autores, porém calculado com base nas concentrações de Na⁺ e SO₄²⁻; ^a ref. 23; ^b ref. 24; ^c ref. 30; ^d ref. 25.

fluência antrópica pode ter sido mínima no período em que foram realizadas. Dentre estes locais, as concentrações MPV mais altas de NH₄⁺ (3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e NO₃⁻ (4,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$) foram verificadas nas águas de chuva coletadas no Lago Calado (Bacia Amazônica), onde, segundo os autores²⁴, a composição química das águas de chuva não foi significativamente influenciada pelas queimadas, embora tenham verificado uma concentração MPV de NH₄⁺ seis vezes maior no período seco em relação ao chuvoso. As concentrações MPV de exc-SO₄²⁻ em regiões remotas continentais (<1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$)^{23,24} são inferiores às da Ilha Amsterdam (2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$)²⁵. A maior concentração de exc-SO₄²⁻ na água da chuva da Ilha Amsterdam em relação às regiões continentais (Tabela 3) é explicada em virtude da maior emissão de gases reduzidos de enxofre (e.g., CH₃SCH₃ e H₂S) dos ecossistemas marinhos comparados com os dos ecossistemas tropicais continentais²⁶⁻²⁸.

Em suma, as concentrações individuais de NH₄⁺, NO₃⁻ e exc-SO₄²⁻ no período pré-industrial devem ter sido da ordem de $2 \pm 1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Portanto, adotando-se esse valor como referência de água de chuva desprovida de constituintes químicos oriundos de atividades antrópicas, constata-se que no PARNASO o íon NH₄⁺ (Tabela 1) é aquele que apresenta a maior discrepância (uma ordem de grandeza) em relação ao que deveria ter sido sua concentração média no período pré-industrial. As concentrações médias de NO₃⁻ e exc-SO₄²⁻ no PARNASO são respectivamente quatro e cinco vezes superiores ao que deveriam ter sido suas concentrações em água de chuva no período pré-industrial.

Fluxos de deposição úmida

No PARNASO, os fluxos de deposição úmida do período estu-

dado representam o somatório dos fluxos de deposição semanal, calculados a partir do produto das concentrações dos íons pelas respectivas alturas de chuva acumuladas semanalmente. Entretanto, os mesmos resultados podem ser obtidos a partir da multiplicação das concentrações MPV compiladas na Tabela 1 pelo total de chuva precipitada no período de estudo, ou seja, 2830 mm ano⁻¹.

A Tabela 4 apresenta os fluxos de deposição úmida dos íons H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ e exc-SO₄²⁻ no PARNASO e em algumas áreas remotas do mundo. Através da análise comparativa desses resultados, percebe-se o quanto mais altos são os fluxos de N inorgânico (NH₄⁺ + NO₃⁻) e SO₄²⁻ na FODM do PARNASO em relação às áreas remotas mencionadas. Por outro lado, os fluxos de H⁺ são inferiores àqueles medidos na Bacia Amazônica, onde os ácidos carboxílicos, especialmente o fórmico e o acético, exercem papel importante no controle desse íon^{28,29}. Os fluxos de H⁺ do PARNASO são ligeiramente maiores que aqueles medidos em áreas oceânica (Ilha Amsterdam)²⁵ e montanhosa (Torres del Paine, Chile)³⁰.

Na FODM do PARNASO, o fluxo de deposição úmida de N inorgânico foi de 838 mol ha⁻¹ ano⁻¹, dos quais 70% foram devidos ao NH₄⁺ e o restante ao NO₃⁻. Nas duas áreas remotas situadas na Bacia Amazônica, Lago Calado (AM)²⁴ e San Carlos de Rio Negro (Venezuela)²², os fluxos de deposição úmida de N inorgânico foram bastante semelhantes entre si e próximos aos 200 mol ha⁻¹ ano⁻¹, dos quais 45-50% foram devidos ao NH₄⁺. Em El Verde (Floresta Experimental de Luquillo, Porto Rico), a cerca de 400 m acima do nível do mar e 10 km de distância do mar, onde a precipitação anual é da ordem de 3500 mm, McDowell *et al.*³¹ mediram um fluxo de deposição úmida de N inorgânico de 251 mol ha⁻¹ ano⁻¹, dos quais cerca de 40% foram atribuídos ao NH₄⁺. Segundo McDowell *et al.*³¹, parte do aporte de NO₃⁻ em El Verde é de origem

Tabela 4. Fluxos de deposição úmida (em mol ha⁻¹ ano⁻¹)* no Parque Nacional da Serra dos Órgãos e de regiões remotas continentais (América do Sul) e oceânicas

	PARNASO (Teresópolis, RJ)	San Carlos ^a (Venezuela)	Lago Calado ^b (AM, Brasil)	Torres del Paine ^c (Chile)	Ilha Amsterdam ^d (Oceano Índico)
H ⁺	154	607	468	82	99
NH ₄ ⁺	591	90	82	5	20
NO ₃ ⁻	247	102	115	4	15
SO ₄ ²⁻	311	57	54	11	164
Exc-SO ₄ ²⁻	302	53	50**	5	27
Precipitação	2830	3914	2754	750	1120

* 1 ha = 10⁴ m²; ** Valor não fornecido pelos autores, porém calculado com base nas concentrações de Na⁺ e SO₄²⁻; ^a ref. 23; ^b ref. 24; ^c ref. 30; ^d ref. 25.

antrópica, transportado da América do Norte em direção ao Caribe pelas frentes frias, especialmente no inverno. Enquanto o fluxo de deposição de NO_3^- no PARNASO esteve na faixa dos fluxos mais elevados registrados nos EUA em 2004 pelo NADP/NTN ("National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network"), o de NH_4^+ superou em quase duas vezes os valores mais altos dos EUA naquele mesmo ano, verificados no nordeste do estado do Iowa e sudeste do estado da Pennsylvania³².

O fluxo de deposição úmida de N inorgânico na FODM do PARNASO é maior que aquele medido por de Mello e Almeida²¹ (383 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$), em ecossistema semelhante, nas proximidades da sede do Parque Nacional do Itatiaia (PNI), onde a contribuição de NH_4^+ foi de 53%. Fluxo maior foi estimado por Vautz *et al.*³³ para o trecho da Floresta Atlântica (Serra do Mar) situado nas proximidades do complexo industrial de Cubatão (SP), que foi de 1420 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ e dos quais 66% foram atribuídos ao NH_4^+ . Em Cubatão, as emissões de NH_3 em 1997 foram da ordem de 93 t N ano^{-1} ³⁴. Essas emissões de NH_3 estão associadas principalmente às indústrias de fertilizantes e de matérias-primas nitrogenadas para as indústrias de fertilizantes, e também das siderúrgicas³². Em 2004, Guimarães e de Mello³⁵ estimaram um fluxo de emissão diário das águas da Baía de Guanabara de 3,5 a 3,8 t N. Assumindo-se uma representatividade anual desses valores, é possível que a emissão anual de NH_3 das águas da Baía de Guanabara seja da ordem de 1300 t N, ou seja, quatorze vezes maior que as emissões de NH_3 do complexo industrial de Cubatão. Portanto, as emissões de NH_3 da Baía de Guanabara, juntamente com as de outras possíveis fontes (porém não inventariadas) na RMRJ, devem contribuir para os elevados fluxos de deposição de NH_4^+ verificados na FODM do PARNASO.

Da mesma forma que o fluxo de deposição úmida de N inorgânico, os fluxos de exc- SO_4^{2-} nas duas áreas remotas situadas na Bacia Amazônica (Tabela 4) são muito semelhantes, i.e., próximos a 50 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$. O fluxo de deposição úmida de exc- SO_4^{2-} na FODM do PARNASO foi de 302 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, i.e., seis vezes maior que os fluxos de exc- SO_4^{2-} verificados na Bacia Amazônica. Em relação às demais áreas remotas citadas na Tabela 4, o fluxo de exc- SO_4^{2-} no PARNASO superou em muito os fluxos de exc- SO_4^{2-} em Torres Del Paine (60 vezes)³⁰ e na Ilha de Amsterdam (11 vezes)²⁵.

O fluxo de deposição úmida de exc- SO_4^{2-} no PARNASO foi duas vezes maior que o verificado na Floresta Experimental de Hubbard Brook (New Hampshire, EUA)³² em 2004. Ainda em 2004, o maior fluxo de deposição úmida de SO_4^{2-} nos EUA ocorreu no sudeste do estado do Ohio (292 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$)³². Em El Verde (Porto Rico), o fluxo de deposição úmida de exc- SO_4^{2-} , medido por McDowell *et al.*³¹, foi de 145 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, que, da mesma forma que o NO_3^- , teve como origem parcial o transporte de poluentes da América do Norte durante o período de inverno.

O fluxo de deposição úmida de exc- SO_4^{2-} na FODM do PARNASO foi quase três vezes superior ao medido na sede do PNI (115 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$)²¹. Na bacia do rio Piracicaba (SP), os fluxos de deposição úmida de SO_4^{2-} variaram de 67 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (em Santa Maria) a 127 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (em Campinas)³⁶. O fluxo de exc- SO_4^{2-} no PARNASO, entretanto, é superado pelo valor estimado por Vautz *et al.*³³ (1700 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) para trechos da Serra do Mar que estão sob a influência das emissões do complexo industrial de Cubatão.

Fluxos de deposição seca

No PARNASO, os fluxos de deposição seca corresponderam a 1%, no caso do íon H^+ , e 5-6%, no caso dos íons NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , dos fluxos de deposição total (deposição úmida + deposição seca) (Tabela 5). Na costa sul da Ilha Grande (RJ), utilizando o mesmo tipo de coletor, de Souza *et al.*¹⁵ verificaram que os fluxos de deposição

Tabela 5. Fluxos de deposição total (úmida + seca) (em mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$)* na sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO; Teresópolis, RJ; altitude = 1000 m) - valores em parênteses expressam os percentuais da contribuição para a deposição total

	Deposição Úmida	Deposição Seca	Deposição Total
H^+	154 (99%)	1,6 (1%)	156
NH_4^+	591 (94%)	40,1 (6%)	631
NO_3^-	247 (95%)	13,5 (5%)	261
SO_4^{2-}	311 (94%)	18,3 (6%)	329
Exc- SO_4^{2-}	302 (95%)	17,0 (5%)	319

* 1 ha = 10⁴ m².

seca de H^+ , NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} corresponderam respectivamente a 3, 10, 43 e 50% da deposição total.

Embora a técnica aplicada seja mais eficiente para coleta de partículas sedimentáveis^{1,37}, uma parcela dos íons NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} depositados no compartimento destinado à coleta da deposição seca pode ser atribuída à deposição de gases muito solúveis em água, tais como NH_3 , HNO_3 e SO_2 , o que pode ocorrer sempre que a superfície interna do recipiente coletor estiver umedecida, por exemplo, durante a ocorrência de nevoeiros³⁸.

O fluxo de deposição seca de partículas muito pequenas e gases é difícil de ser estimado face ao grande número de variáveis envolvidas em seu controle. Sehmel¹ mostra que a deposição seca de partículas e gases é controlada pelas propriedades físicas e químicas das próprias partículas (e.g., diâmetro, densidade, higroscopicidade, solubilidade etc) e gases (e.g., solubilidade, reatividade química etc); variáveis meteorológicas (e.g., estabilidade atmosférica, velocidade do vento, radiação solar, umidade relativa etc) e características diversas relativas aos diferentes tipos de superfícies de deposição (vegetação, solo, rocha e água). Por exemplo, de Mello *et al.*³⁷ observaram que os fluxos de deposição seca de NO_3^- e exc- SO_4^{2-} foram em média, respectivamente, duas e seis vezes maiores sobre placas de Petri mantidas continuamente com água destilada que sobre diferentes tipos de superfícies artificiais secas.

Portanto, é possível que com base na técnica de coleta adotada no presente trabalho tenha-se subestimado os fluxos de deposição seca de N inorgânico e S, em virtude de sua maior eficiência para partículas grossas ("coarse particles"), ou seja, aquelas de tamanho superior a 2,5 μm , por possuírem maior velocidade de deposição^{3,17,39}.

Fluxos de deposição total

O fluxo de deposição total (úmida + seca) de N inorgânico na FODM do PARNASO, medido por meio do coletor automático de deposição úmida e seca, foi de 892 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, dos quais 70% foram atribuídos ao NH_4^+ e o restante ao NO_3^- (Tabela 5). Na Reserva Biológica de Paranapiacaba (SP), local sujeito à influência dos poluentes atmosféricos originários das emissões do complexo industrial de Cubatão e onde a precipitação anual é da ordem de 3380 mm, em meados da década de 80, Domingos *et al.*⁴⁰ encontraram um fluxo de N inorgânico de 1790 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ por meio de coletores de deposição total ("bulk deposition"), sendo que 85% foram atribuídos ao NH_4^+ e o restante ao NO_3^- .

Do fluxo de deposição total de N inorgânico medido no PARNASO, somente 6% (54 mol $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) ocorreram sob a forma de deposição seca (Tabela 5). Essa parcela está aquém do que geralmente é relatado pela literatura para fluxos de deposição seca de N inorgânico^{4,16-18,41,42}. Stodard⁴¹ estimou a contribuição da deposição seca de N a partir de valores de fluxo de deposição úmida,

assumindo que a deposição seca representa, em geral, 35% da deposição total de N. Segundo Andersen e Hovmand¹⁶, os fluxos de deposição seca de NH_3 em florestas da Holanda e Dinamarca são comparáveis aos fluxos de deposição úmida de NH_4^+ e NO_3^- juntos. Holland *et al.*⁴ computaram fluxos médios de deposição total de N para os Estados Unidos e Europa de 440 e 540 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, respectivamente, dos quais, em média, a deposição seca representou 58% da deposição total nos Estados Unidos e 55% na Europa. No Brasil, a partir dos fluxos de deposição úmida de N inorgânico medidos por Lara *et al.*³⁶ em quatro cidades da bacia do rio Piracicaba, cuja média foi de 360 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, Krusche *et al.*⁴³ atribuíram um fluxo de deposição total de N para a bacia do Piracicaba de 640 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$. Assumindo-se que na área de estudo do presente trabalho o fluxo de deposição seca de N possa representar de 30 a 50% do fluxo de deposição total de N, como geralmente relatado pela literatura, estima-se que o aporte atmosférico de N inorgânico na FODM do PARNASO encontre-se na faixa de 1200 a 1700 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$.

O fluxo de deposição total (úmida + seca) de exc-SO_4^{2-} medido na FODM do PARNASO foi de 319 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, dos quais 95% foram atribuídos à deposição úmida e somente 5% à deposição seca (Tabela 4). Na Floresta Experimental de Hubbard Brooks (FEHB), em New Hampshire (EUA), o fluxo de deposição total de SO_4^{2-} medido como “bulk deposition” no final da década de 90 foi de 266 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ ⁴⁴. Para este mesmo período, através do uso de um modelo parametrizado com concentrações de SO_2 e SO_4^{2-} (predominantemente como partículas finas), variáveis meteorológicas e características da vegetação local, Likens *et al.*⁴⁴ estimaram para a FEHB um fluxo de deposição seca de S (como SO_2 e partículas) de 57 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (i.e., 21% da deposição total). Entretanto, eles alertaram para o fato de que outros dois modelos foram aplicados para estimativa do fluxo de deposição seca de S na FEHB e todos apresentaram resultados discordantes entre si. O mais divergente, baseado no balanço de massa de S na bacia, apresentou um resultado quatro vezes superior ao valor supracitado.

A interceptação de gotículas de nuvens e nevoeiro, especialmente pelas plantas, é uma outra forma de transferência de nutrientes e poluentes da atmosfera para a superfície. Este processo, também conhecido por deposição oculta (“occult deposition”), é também uma forma de deposição úmida, mas que, na prática, exige o uso de sistemas de coleta especiais^{45,46} ou aplicação de modelos para estimativa da velocidade de deposição de gotículas de nuvens⁴⁷. Face à frequente ocorrência de nuvens e nevoeiro nas áreas com cobertura de FODM nas vertentes da Serra dos Órgãos voltadas para o Atlântico, estudos dessa forma de deposição necessitam ser realizados.

Vautz *et al.*³³ estimaram os fluxos de deposição de NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , via gotículas de nuvens (“cloud droplets”), na Serra do Mar (altitude ca. 900 m), em local sujeito à influência das emissões do complexo industrial de Cubatão. Estes foram respectivamente 59, 40 e 47 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ e representaram 6, 8 e 3% dos fluxos de deposição úmida estimados para aqueles íons. Entretanto, sabe-se que em outras áreas de atmosfera poluída dos Estados Unidos e Europa a contribuição da deposição via gotículas de nuvens e nevoeiro é bem mais expressiva em relação à deposição úmida e deposição total^{18,41,46}. Em Fichtelgebirge (Alemanha), Thalmann *et al.*⁴⁶ determinaram que a deposição oculta (atribuída à neblina) contribui com um adicional de 60-85% do N e S em relação ao que é depositado via água de chuva. Em Lägeren (Suíça), Burkard *et al.*¹⁸ estimaram um fluxo de deposição total de N inorgânico de 1870 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (26,2 $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$), dos quais 57% foram atribuídos à deposição seca, 27% à deposição úmida e 16% à deposição oculta.

CONCLUSÕES

Na área estudada do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, o pH da água de chuva variou de 4,5 a 6,9, com MPV de 5,3, correspondendo a uma acidez livre de 5,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em unidade molar, a concentração MPV de NH_4^+ foi duas vezes maior que a de SO_4^{2-} e duas vezes e meia maior que a de NO_3^- . Em média, 97% do SO_4^{2-} total originaram-se da oxidação do SO_2 . A razão molar $[2(\text{exc-SO}_4^{2-}) + \text{NO}_3^-]/[\text{NH}_4^+ + \text{H}^+]$ foi 1,1, sugerindo que o controle do pH é exercido predominantemente pelas seguintes substâncias: H_2SO_4 , HNO_3 e NH_3 .

A elevada precipitação na área de estudo (~ 2800 mm ano^{-1}) é um fator climático importante que contribui para a transferência de poluentes da atmosfera para a superfície. Os fluxos de deposição úmida de NH_4^+ , NO_3^- e exc-SO_4^{2-} foram 591 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (8,3 $\text{kg NH}_4^+-\text{N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$), 247 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (3,5 $\text{kg NO}_3^--\text{N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) e 302 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (8,3 $\text{kg SO}_4^{2--}\text{S ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$). Os fluxos de deposição seca de N inorgânico e S medidos representaram 5-6% da deposição total (úmida + seca). Entretanto, com base em estudos realizados em outras regiões do mundo, que estimam que a deposição seca de N deva corresponder a 30-50% da deposição total de N inorgânico, presume-se um aporte anual de N inorgânico na faixa de 1200-1700 $\text{mol ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ (17-24 $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) para a FODM da Serra dos Órgãos. Se estes valores expressam o efetivo aporte de N inorgânico nessa área, vale dizer que superam a carga crítica de N (15 $\text{kg N ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) estabelecida para vários ecossistemas europeus⁹. Portanto, o presente trabalho sugere que a vertente atlântica da Serra dos Órgãos está susceptível a impactos negativos resultantes da deposição de poluentes atmosféricos.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro concedido ao projeto 474113/2003-5; ao Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA), pelo apoio financeiro concedido ao projeto “Deposições Atmosféricas” (nº 1108/94) e à toda administração do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, especialmente E. B. V. de Castro e C. C. de Faria pela valorização e apoio dado às atividades de pesquisa científica conduzidas nessa Unidade de Conservação.

REFERÊNCIAS

1. Sehmel, G. A.; *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 983.
2. Pryor, S. C.; Barthelmie, R. J.; *Mar. Pollut. Bull.* **2000**, *41*, 220.
3. Wesely, M. L.; Hicks, B. B.; *Atmos. Environ.* **2000**, *14*, 2261.
4. Holland, E. A.; Dentener, F. J.; Braswell, B. H.; Sulzman, J. M.; *Biogeochemistry* **1999**, *46*, 7.
5. Aber, J. D.; Nadelhoffer, K. J.; Steudler, P.; Melillo, J. M.; *BioScience* **1989**, *39*, 378.
6. Fisher, D. C.; Oppenheimer, M.; *Ambio* **1991**, *20*, 102.
7. Russel, K. M.; Galloway, J. N.; Macko, S. A.; Moody, J. L.; Scudlark, J. R.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 2453.
8. Oliveira, R. F.; *Revista FEEMA* **1995**, julho-agosto, 46.
9. Phoenix, G. K.; Kevin Hicks, W.; Cinderby, S.; Kuylenstierna, J. C. I.; Stock, W. D.; Dentener, F. J.; Giller, K. E.; Austin, A. T.; Lefroy, R. D. B.; Gimeno, B. S.; Ashmore, M. R.; Ineson, P.; *Global Change Biology* **2006**, *12*, 470.
10. FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente; *Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*, Departamento de Planejamento Ambiental/Divisão de Qualidade do Ar, Rio de Janeiro, 2004.
11. FIDERJ – Fundação Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social do Rio de Janeiro; *Indicadores Climatológicos*, Governadoria do Estado do Rio de Janeiro/Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral, Rio de Janeiro, 1978.
12. Barbière, E. B.; Kronemberger, D. M. P.; *Cadernos de Geociências* **1994**, *12*, 57.

13. <http://www.ibama.gov.br/parnasol/>, acessada em Junho 2006.
14. Drummond, J. A.; *Devastação e Preservação Ambiental no Rio de Janeiro*, Ed. da U. F. F.: Niterói, 1997.
15. de Souza, P. A.; de Mello, W. Z.; Maldonado, J.; Evangelista, H.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 471.
16. Andersen, H. V.; Hovmand, M. F.; *Forest Ecology and Management* **1999**, *114*, 5.
17. Krupa, S. V.; *Environ. Pollut.* **2003**, *124*, 179.
18. Burkard, R.; Bützberger, P.; Eugster, W.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 2979.
19. Galloway, J. N.; Likens, G. E.; *Tellus* **1978**, *30*, 71.
20. Ayers, G. P.; Fukuzaki, N.; Gillett, R. W.; Selleck, P. W.; Powell, J. C.; Hara, H.; *J. Atmos. Chem.* **1998**, *30*, 301.
21. de Mello, W. Z.; Almeida, M. D.; *Environ. Pollut.* **2004**, *129*, 63.
22. Keene, W. C.; Pszenny, A. A. P.; Galloway, J. N.; Hawley, M. E.; *J. Geophys. Res.* **1986**, *91*, 6647.
23. Galloway, J. N.; Likens, G. E.; Keene, W. C.; Miller, J. M.; *J. Geophys. Res.* **1982**, *87*, 8771.
24. Williams, M. R.; Fisher, T. R.; Melack, J. M.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 207.
25. Galloway, J. N.; Gaudry, A.; *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 2649.
26. Galloway, J. N.; Charlson, R. J.; Andreae, M. O.; Rodhe, H.; *The Biogenic Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*, D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1985.
27. Saltzman, E. S.; Cooper, W. J.; *Biogenic Sulfur in the Environment*, American Chemical Society: Washington, 1989.
28. Andreae, M. O.; Talbot, R. W.; Berresheim, H.; Beecher, K. M.; *J. Geophys. Res.* **1990**, *95*, 16987.
29. Andreae, M. O.; Talbot, R. W.; Andreae, T. W.; Harriss, R. C.; *J. Geophys. Res.* **1988**, *93*, 1616.
30. Galloway, J. N.; Keene, W. C.; Likens, G. E.; *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 6883.
31. McDowell, W. H.; Sánchez, C. G.; Asbury, C. E.; Pérez, C. R. R.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 2813.
32. <http://nadp.sws.uiuc.edu>, acessada em Junho 2006.
33. Vautz, W.; Pahl, S.; Pilger, H.; Schilling, M.; Klockow, D.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 3287.
34. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Amônia na Atmosfera de Cubatão*, Diretoria de Engenharia Ambiental/Departamento de Qualidade Ambiental, São Paulo, 1998.
35. Guimarães, G. P.; de Mello, W. Z.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 54.
36. Lara, L. B. L. S.; Artaxo, P.; Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Krusche, A.; Ayers, G. P.; Ferraz, E. S. B.; Ballester, M. V.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4937.
37. de Mello, W. Z.; Souza, M. P.; Motta, J. S. T.; *Ciência e Cultura* **1987**, *39*, 1075.
38. Cape, J. N.; Leith, I. D.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 5983.
39. Kulshrestha, U. C.; Granat, L.; Engardt, M.; Rodhe, H.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 7403.
40. Domingos, M.; Poggiani, F.; Struffaldi-de Vuono, Y.; Silveira-Lopes, M. I. M.; *Revta Brasil. Bot.* **1995**, *18*, 119.
41. Stoddard, J. L. Em *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*; Baker, L. A., ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994, cap. 8.
42. Galloway, J. N.; Dentener, F. J.; Capone, D. G.; Boyer, E. W.; Howarth, R. W.; Seitzinger, S. P.; Asner, G. P.; Cleveland, C. C.; Green, P. A.; Holland, E. A.; Karl, D. M.; Michaels, A. F.; Porter, J. H.; Townsend, A. R.; Vörösmarty, C. J.; *Biogeochemistry* **2004**, *70*, 153.
43. Krusche, A. V.; Camargo, P. B.; Cerri, C. E.; Ballester, M. V.; Lara, L. B. L. S.; Victoria, R. L.; Martinelli, L. A.; *Environ. Pollut.* **2003**, *121*, 389.
44. Likens, G. E.; Driscoll, C. T.; Buso, D. C.; Mitchell, M. J.; Lovett, G. M.; Bailey, S. W.; Siccama, T. G.; Reiners, W. A.; Alewell, C.; *Biogeochemistry* **2002**, *60*, 235.
45. Krupa, S. V.; *Environ. Pollut.* **2002**, *120*, 565.
46. Thalmann, E.; Burkard, R.; Wrzesinsky, T.; Eugster, W.; Klemm, O.; *Atmos. Res.* **2002**, *64*, 147.
47. Reynolds, B.; Fowler, D.; Smith, R. I.; Hall, J. R.; *J. Hydrol.* **1997**, *194*, 305.