

LEONARDO KENJI FUJITA

**Deposição atmosférica de íons provenientes de  
atividades antrópicas em fragmentos florestais  
inseridos na região metropolitana de Campinas,  
SP**

Tese apresentada ao Instituto de Botânica da  
Secretaria do Meio Ambiente, como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do título de  
MESTRE em BIODIVERSIDADE VEGETAL  
E MEIO AMBIENTE, na Área de Concentração  
de Plantas Vasculares em Análises Ambientais.

SÃO PAULO

2015

LEONARDO KENJI FUJITA

**Deposição atmosférica de íons provenientes de  
atividades antrópicas em fragmentos florestais  
inseridos na região metropolitana de Campinas,  
SP**

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE em BIODIVERSIDADE VEGETAL E MEIO AMBIENTE, na Área de Concentração de Plantas Vasculares em Análises Ambientais.

ORIENTADORA: DRA. MARISA DOMINGOS

Ficha Catalográfica elaborada pelo **NÚCLEO DE BIBLIOTECA E MEMÓRIA**

Fujita, Leonardo Kenji

F961d Deposição atmosférica de íons provenientes de atividades antrópicas em fragmentos florestais inseridos na região metropolitana de Campinas, SP / Leonardo Kenji Fujita -- São Paulo, 2015.

60 p. il.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2015

Bibliografia.

1. Poluição atmosférica. 2. Material particulado. 3. Monitoramento. I. Título.

CDU: 502.55

## AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Dra. Marisa Domingos pela oportunidade, confiança, pela paciência, orientação e dedicação que teve no desenrolar desse projeto. Por sempre estar à disposição para minhas dúvidas, minhas sugestões e principalmente por acreditar em mim. Por ter ajudado tanto com minha experiência profissional como também acadêmica e pessoal.

Ao Instituto de Botânica e funcionários do Programa de Pós-graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente, pela infraestrutura e oportunidades adquiridas para a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de Mestrado, concedida no âmbito do Programa Nacional de Desenvolvimento da Botânica (PNADB), a qual auxiliou a execução desse projeto.

Às seguintes instituições públicas ou privadas, por permitirem a instalação dos amostradores de material particulado e água de chuva em suas respectivas áreas: Áreas de Relevante Interesse Ecológico “Mata da Santa Genebra” (Campinas) e “Matão de Cosmópolis” (Cosmópolis), Clube dos Empregados da PETROBRAS (Paulínia/I), Haras Patente (Jaguariúna), SABESP (Paulínia/U), Fazenda São José (Paulínia/Ci) e Sítio Van Noije (Holambra).

À Dra. Adalgiza Fornaro do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas pela oportunidade de utilizar seu laboratório para as análises necessárias ao desenvolvimento de meu mestrado o qual provavelmente não seria realizado de forma tranquila se não fosse por essa ajuda.

A especialista de laboratório Rosana Astolfo do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas por ajudar e por fazer minhas análises de forma rápida e profissional o que facilitou muito meu trabalho.

O Dr. Arnaldo Cardoso da Unesp e a sua doutoranda Ma. Michele Lima de Souza por toda a ajuda, paciência e disponibilidade em responder minhas perguntas e dúvidas, pela grande ajuda que me prestaram.

Ao Assistente Técnico Paulo R. T. Ortiz, da Coordenação Especial para Restauração de Áreas Degradadas-CERAD do Instituto de Botânica por elaborar o mapa da região de estudo incluído na figura 1.

Aos pesquisadores e professores Dra. Márcia I. M. Lopes, Dr. Eduardo P.C. Gomes, Dra. Miriam S. Rinaldi, Dra. Silvia Ribeiro, Dra. Regina Moraes e Dra. Carla Ferraguti, pela disposição e paciência para sanar dúvidas e sugerir outras formas de trabalhar minhas análises. Pelo tempo e boa conversa que permitiram meu crescimento não só profissional quanto pessoal.

Aos alunos e funcionários do Núcleo de Pesquisa em Ecologia pela amizade, companhia e ajuda. Em especial a Amariles Celsa de Souza, Maria Auxiliadora Pinto Costa da Silva, Marli Rodrigues Battalha e Valdenice Soares Silva Amorim, pela ajuda nas coletas, pelo bom papo e ajuda durante minhas análises.

Aos amigos Pedro, Marisia, Jéssica, Simone, Yukio, Giselle, Maurício, Stéfano Débora, Vanessa e Giovanna por estarem presentes nessa jornada, compartilharem experiências e conhecimento e alegrarem meu dia a dia.

Aos amigos do “Projeto Paulínia”, Carla Zuliani, Patricia Bulvovas, Patrícia Giampaoli, Andressa, Cristiane, Marcela, Solange, Marcelle e Ana Paula por estarem ao meu lado durante essa jornada, por enriquecer minha vida, pelas lembranças que carregarei, pelas risadas e pela grande ajuda que me prestaram nessa jornada. Pelas viagens de campo, atolamentos. Por ser um dos melhores grupos de trabalhos com que pude estar.

Ao Ricardo Nakazato, por toda ajuda prestada não apenas com o meu mestrado, me ajudando e ensinando estatística, mostrando novas formas de se apresentar um trabalho, mas também em todas outras ocasiões onde ofereceu ajuda sem nem precisar pedir. Pelo bom humor, pelas bolachas na hora da fome, pelas caronas e baconzitos no final do expediente.

A Patrícia Giampaoli pela longa, importante e inestimável amizade. Por ser aquela que abriu as portas dessa aventura que foi esse trabalho. Por toda a ajuda, atenção e dedicação que me deu desde o início de meu mestrado até o seu fim. Pelas recomendações de séries, filmes e livros que me ajudaram a descansar a mente. Pelos passeios, piqueniques, bares, sessões de Residente Evil que mais que aliviar o estresse, são experiências que me tornaram uma pessoa melhor, que me fizeram querer ser uma pessoa melhor.

Agradeço em especial, à minha família, Marilene, Gustavo por me incentivarem e respeitarem meu trabalho, por estarem ao meu lado sempre. Por me ajudarem sempre que precisei. Pelo amor, ensinamentos, conhecimento e experiências que me proporcionaram e que serviram de pilar para a pessoa que sou.

## Resumo

A poluição atmosférica é um grande problema ambiental, que vem crescendo nos grandes centros urbanos, industriais e agrícolas. Poluentes afetam a fisiologia das plantas podendo causar diversos danos. Entre os poluentes atmosféricos dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e material particulado (MP) são os mais significativos. Estudos demonstram que o material MP e os íons nele presentes causam impacto não somente no clima, como também nos ciclos biogeoquímicos em ecossistemas, podendo afetar toda a biota. Assim, a amostragem de MP atmosférico e de água de chuva, seguida da caracterização química das amostras, é essencial para avaliação dos impactos potenciais que afetam a qualidade do ar e os ecossistemas. Neste estudo, objetivou-se monitorar a deposição dos principais íons ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) presentes na deposição seca e úmida em uma região do Estado de São Paulo afetada por emissões de poluentes industriais, urbanas e agrícolas. O estudo foi realizado em 05 municípios da região metropolitana de Campinas (RMC), que contém fragmentos de Floresta Estacional Semidecidual. As amostragens de MP total, usando um sistema coletor com baixa vazão de ar foram realizadas semanalmente, ao longo de 01 ano (janeiro/13-janeiro/14), em sete locais próximos a esses fragmentos e a diferentes fontes de emissão. Os eventos de água de chuva e MP total foram amostrados durante os períodos seco e úmido/2013, em 2 locais também distintos quanto às fontes emissoras de poluentes, utilizando um coletor de deposição atmosférica modelo APS. Os íons contidos no MP foram solubilizados em água ultrapura e as soluções foram filtradas e congeladas. As amostras de água de chuva, após determinação do pH e condutividade, foram filtradas e congeladas. As concentrações iônicas em todas as amostras foram determinadas por cromatografia líquida de alta performance. A correlação entre as concentrações semanais de MP e os da CETESB foi positiva e significativa ( $R^2 = 0,63$ ;  $p < 0,001$ ). A concentração de material particulado tendeu a ser maior nos meses secos do ano. As maiores concentrações foram medidas em Cosmópolis, ultrapassando  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . A proporção entre a somatória de cátions e ânions foi similar em todos os locais, com exceção de Paulínia (área industrial-I), cujo aporte catiônico foi maior. A concentração de íons no MP foi significativamente maior durante o período seco, sendo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  os íons preponderantes. Esses íons estão presentes no solo, na queima de combustíveis, em produtos agrícolas e em emissões industriais da região. A análise fatorial apontou similaridade entre na composição do MP nos locais Campinas, Jaguariúna e Paulínia (cultivo de *Citrus*) e entre Holambra, Paulínia (I) e Paulínia (área urbana-U). Análises de cluster indicaram o solo e combustão de combustíveis fósseis e a aplicação de fertilizantes como uma importante fonte de íons. O maior número de amostras enriquecidas com íons, em relação aos níveis basais para a região, ocorreu em Paulínia (I), Paulínia (U) e em Jaguariúna. A quantidade de água de chuva foi menor no período seco (medianas de 15 mm e 6,5 mm em Paulínia (I) e Campinas, respectivamente) do que no úmido (medianas de 16 mm e 36 mm). O pH variou entre 5,0-7,4, sendo a água de chuva raramente considerada acidificada. Os resultados mostram uma forte influência sazonal, tanto no aporte pela deposição seca quanto pela deposição úmida. A via principal de entrada de íons é pela água de chuva nos dois períodos. As fontes emissoras industriais, urbanas e agrícolas se sobrepõem sendo a região mais influenciada pelas ressuspensão do solo e emissões agrícolas que as emissões industriais e urbanas.

Palavras chave: poluição atmosférica, material particulado, monitoramento ambiental

## ***Abstract***

Air pollution is a major environmental problem that has been growing in large urban, industrial and agricultural areas. Pollutants may affect the plant physiology, causing extensive damage. Sulfur dioxide, nitrogen oxides and particulate matter (PM) are among the most significant pollutants into the atmosphere. Many studies have shown that PM and ions adsorbed on it can alter not only the climate, but also the biogeochemical cycles in ecosystems, affecting the whole biota. Therefore, the sampling of airborne particulate matter and rainwater, followed by the chemical characterization of the samples, is an essential tool to evaluate the potential impacts on air quality and ecosystems. This study aimed to monitor the dry and wet deposition of major ions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ) in a region of São Paulo State affected by pollutant emissions from diverse industrial, urban and agricultural sources. The study was conducted in 05 municipalities in the Campinas metropolitan region (CMR) that still contains several fragments of the Semideciduous Atlantic forest. The total PM were weekly sampled using collection devices with low airflow over a period of one year (January / 13 to January / 14), in seven sites located next to forest fragments and diverse PM emission sources. The rainwater events and total MP samples collected during the 2013 dry and wet seasons in two distinct sites with respect to PM emission sources, using a dry/wet deposition collector - APS model. The ions were extracted from PM samples with ultrapure water and the resulting solutions were filtered and frozen. The rainwater samples were filtered and frozen after measuring their pH and conductivity. The ionic concentrations of all samples were determined using a high performance liquid chromatography. The correlation between weekly PM concentrations and those measured by CETESB was positive and significant ( $R^2 = 0.63$ ;  $p < 0.001$ ). The PM concentrations tended to be higher during the dry months. The highest concentrations measured in Cosmópolis, exceeding  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in some weekly samplings. The ratio between  $\Sigma\text{cations}/\Sigma\text{anions}$  was similar in all locations, except in Paulínia (industrial area-I), where the cationic contribution was higher. The ion concentrations in PM were significantly higher during the dry season.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  predominated in comparison to the other ions found in the samples and seemed to have originated from fertilizer sprays and industrial emissions in the region. Factor analysis highlighted the similarity among the PM composition in Campinas, Jaguariúna and Paulínia (Citrus cultivation) and among Holambra, Paulínia (I) and Paulínia (urban-U area). Cluster analysis reinforced that fertilizer sprays were major sources of ions in the region. The highest number of samples enriched with ions in relation to regional basal levels occurred in Paulínia (I), Paulínia (U) and Jaguariúna. The amount of rainwater was lower during the dry season (median values of 15 mm and 6.5 mm in Paulínia (I) and Campinas, respectively) than in the wet season (16 mm and 36 mm). The pH ranged from 5.0 to 7.4. However,  $\text{pH} > 5.7$  was frequently registered, pointing to an alkalization of rainwater, due basic cation inputs. The results also indicated a strong seasonal influence in both dry and wet depositions. The major route of ion deposition in the forest fragments was the rainwater in both periods. Although, industrial, urban and agricultural emission sources coexist in the region, the agricultural emissions seemed to contribute more to ion deposition than the other sources.

Keywords: air pollution, particulate matter, environmental monitoring

# Índice

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>6</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>7</b>
3.1. REGIÃO DE ESTUDO .....	7
3.2. MONITORAMENTO ESPACIAL E TEMPORAL DA DEPOSIÇÃO DE CÁTIOS E ÂNIOS VIA DEPOSIÇÃO SECA (MATERIAL PARTICULADO TOTAL) E ÚMIDA (ÁGUA DE CHUVA) .....	12
3.3. EXTRAÇÃO E ANÁLISES DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁTIOS E ÂNIOS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO E DE ÁGUA DE CHUVA.....	14
3.4. TRATAMENTO DOS DADOS .....	16
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1. MATERIAL PARTICULADO TOTAL .....</b>	<b>18</b>
<b>4.2. DEPOSIÇÃO SECA E ÚMIDA .....</b>	<b>34</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>42</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>44</b>

## ***1. Introdução***

A poluição atmosférica é um grande problema ambiental, que vem crescendo nos grandes centros urbanos, industriais e agrícolas (CETESB 2013). Poluentes como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e material particulado (MP) com composição variada, incluindo nitrato, amônio, sulfato e metais pesados, originados da queima de combustível e dos diferentes processos industriais, têm afetado a saúde das populações humanas, causando, por exemplo, problemas respiratórios (Duchiade 1992, Gouveia *et al.* 2003). Os efeitos na saúde são observados mesmo quando seus níveis encontram-se abaixo dos níveis limites estabelecidos na legislação vigente. As faixas etárias mais atingidas são as crianças e os idosos, grupos bastante suscetíveis aos efeitos deletérios da poluição (Bakonyi *et al.* 2004).

Além de afetar a saúde humana, os poluentes afetam a fisiologia das plantas, quando absorvidos, seja pelos estômatos seja pela raiz. Uma vez dentro da planta, as espécies são solubilizadas pela água ou constituintes celulares podendo formar inclusive espécies reativas de oxigênio (ERO) (Baier *et al.* 2005, Jaleel *et al.* 2009). Por serem altamente reativas, estas ERO atacam rapidamente moléculas vitais, como lipídios, proteínas e ácidos nucleicos, podendo causar diversos danos (Foyer & Noctor 2005, Jaleel *et al.* 2009).

Injúrias foliares visíveis são sintomas comumente observados em plantas sensíveis, em resposta ao estresse crônico por poluição aérea. Podem ser cloroses (manchas amareladas devido à quebra da clorofila), bronzeamento (manchas vermelho-marrons devido ao acúmulo de fenilpropanóides) e necroses (causadas devido à morte celular). Plantas mais tolerantes, por sua vez, podem responder ao estresse por poluentes aéreos por meio de danos invisíveis (Faoro & Iriti 2005), como alterações nutricionais e acúmulo de alguns elementos químicos (Cape 2009), sem manifestar qualquer sintoma foliar visível (Paoletti 2006).

Os poluentes atmosféricos, ao serem incorporados nos ecossistemas terrestres, podem causar danos às comunidades vegetais como um todo. Mas, a intensidade dos efeitos de concentração ou dose específica de um poluente ou mistura de poluentes sobre as plantas no ambiente natural depende essencialmente do tipo de solo, topografia, condições meteorológicas, dispersão dos poluentes, estado nutricional das plantas e competição entre as espécies. Esse conhecimento já é estabelecido para os ecossistemas florestais no Hemisfério Norte (Emberson 2003, Persy & Ferreti 2004, Bytnerowicz *et al.* 2007, Brawn *et al.* 2010, Paoletti *et al.* 2010, Matyssek *et al.* 2012). Por outro lado, o conhecimento sobre a magnitude de danos causados por poluentes em comunidades vegetais naturais nas regiões de clima tropical e subtropical ainda precisa ser ampliado. No entanto, com base em estudos já realizados em países como Brasil, China e Índia, que os níveis de poluição ambiental nessas regiões de clima tropical e subtropical sejam suficientemente altos para causarem efeitos perceptíveis em plantas isoladas ou em comunidades vegetais (Klumpp *et al.* 2002, Emberson *et al.* 2001, Domingos *et al.* 2003, Emberson 2003, Tang *et al.* 2005, Kim *et al.* 2014).

Entre os inúmeros poluentes emitidos para a atmosfera, em áreas urbanas, agrícolas e industriais, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e material particulado repleto de íons, como sulfato, nitrato, nitrito, amônio, fosfato, cloreto, potássio, cálcio e magnésio são os mais significativos (Klumpp *et al.* 2001, Nowak *et al.* 2006, Silva *et al.* 2010). A composição química dos micros componentes da atmosfera varia dependendo das fontes de emissão do poluente, que podem ser divididas em dois grupos: fontes naturais como aerossol marinho, emissões biológicas, fenômenos naturais, e fontes antrópicas, como indústrias, agricultura e veículos (Conceição *et al.* 2010). Os poluentes lançados diretamente na atmosfera pela fonte que os produziu são chamados de primários; aqueles formados na atmosfera por reações químicas ou condensação de poluentes primários e os constituintes naturais do ar são chamados de poluentes secundários.

O material particulado é todo e qualquer material sólido ou líquido, em mistura gasosa, que se mantém neste estado na temperatura do meio filtrante, estabelecida pelo método adotado sendo os limites de material particulado total de  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para o padrão primário e de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para o padrão secundário em 24 horas (CONAMA 2015), podendo se originar da queima de biomassa e combustíveis fósseis, da indústria e da suspensão de solos (Castanho 1999). Os íons contidos no material particulado podem estar adsorvidos, isto é, dissolvidos em gotículas de água aderidas no material particulado, ou aderidos na partícula.

O material particulado pode ser considerado um poluente primário (Queiroz *et al.* 2007) ou secundário dependente de sua origem. As partículas podem ser primárias, quando emitidas diretamente da fonte antrópica (fumaça, fuligem), ou biológicas (pólen, fungos) ou secundárias, quando a partícula formação é formada por nucleação ou condensação, sendo o crescimento dessas partículas por coagulação. Esses processos não só agregam as partículas umas com as outras, mas também poluentes que se incorporam às partículas e a outros poluentes (Steinfeld 1998, Fitz 2001, Carr *et al.* 2002, Etyemezian 2005). Devido a esses processos, o tempo de permanência na atmosfera e a dispersão do material particulado variam conforme seu tamanho aerodinâmico e sua reatividade. As condições meteorológicas como umidade do ar, ocorrência de precipitação e velocidade e direção do vento também influem na área e na velocidade de dispersão (Sousa *et al.* 2006, Countess *et al.* 2001).

Estudos demonstram que o material particulado atmosférico (MP) causa impacto não somente no clima, como também nos ciclos biogeoquímicos em ecossistemas (Duchiade 1992, Smirnioud & Sisko 1992, Talkner *et al.* 2010, Deshmukh *et al.* 2012). Isto porque o MP que se deposita sobre as superfícies foliares das plantas ou no solo dos ecossistemas é uma fonte de diversos compostos acidificantes, tais como ácidos derivados do sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e outras espécies que modificam o solo ou plantas. Assim, enquanto alguns compostos contribuem para os processos de acidificação, outros contribuem para o enriquecimento nutricional do solo, tais como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , afetando o

crescimento dos vegetais (Mahadevan *et al.* 1988, Bolloch & Guerzoni 1995, Chiwa *et al.* 2004, Balestrini *et al.* 2007, Lekouch *et al.* 2010). Os óxidos de nitrogênio e de enxofre, presentes na fase gasosa da atmosfera, apesar de serem potenciais fontes nutricionais potenciais às comunidades vegetais, também podem causar efeitos nocivos diretos às mesmas (Wellburn 1990, Cape *et al.* 2003) quando incorporados na forma de ácidos promovem a acidificação da água de chuva (Kita *et al.* 2004), intensificando a lixiviação de cátions e nutrientes do solo e da folhagem, entre outros efeitos. Estes gases também podem ser incorporados ao material particulado em suspensão na atmosfera (Wang & Wang 1996, Anatolaki & Tsitouridou 2009).

Os íons presentes no material particulado merecem atenção especial, devido à potencial toxicidade sobre os organismos e os ecossistemas quando estes estão em altas concentrações, podendo ocasionar efeitos danosos em longo prazo. Outro aspecto a ser considerado é que a atmosfera é um compartimento de grande importância para os ciclos biogeoquímicos, por ser o veículo principal de transporte e deposição destas partículas sobre os ecossistemas naturais terrestres, as superfícies de lagos e oceanos (Charlesworth *et al.* 2011, Fontenelle *et al.* 2009).

A deposição do material particulado sobre as comunidades vegetais pode ocorrer por impactação direta sobre as suas superfícies vegetais (deposição seca). A intensidade desse fenômeno dependerá da complexidade da estrutura das comunidades e de características morfológicas externas das plantas que as compõem. De qualquer modo, os íons adsorvidos às partículas depositadas sobre as plantas poderão acarretar efeitos sobre as mesmas somente se forem solubilizados, fenômeno que geralmente é facilitado quando as superfícies vegetais estão úmidas. A deposição do material particulado pode ocorrer também via água de chuva (deposição úmida), um mecanismo que pode tornar os íons disponíveis aos ecossistemas por solubilização, a depender do pH da água (Silva Filho *et al.* 1998, Casale *et al.* 2009, Fontenelle *et al.* 2009). Fenômenos como a acidificação dos solos, das superfícies aquáticas e

de lençóis freáticos ocasionados pela “chuva ácida” podem influenciar a distribuição e acúmulo dos íons nos diferentes compartimentos de um ecossistema e ocasionar mudanças no ciclo natural do ecossistema (Fowler *et al.* 2009). A “chuva ácida” pode alterar particularmente a composição química do solo, modificando o equilíbrio cátion-ânion. Em consequência, pode levar à lixiviação de nutrientes essenciais do solo (Agrawal & Singh 2000), como magnésio, cálcio e potássio, causando deficiência nutricional às plantas, danificando a raiz da planta, ocasionando anomalias em seu crescimento e desenvolvimento e até a morte destas (Alfani *et al.* 1996, Faoro & Iriti 2005, Paoletti 2006, Cape 2009).

Em alguns locais, vem-se observando uma alcalinização da chuva, com valores de pH maior que 5,5, como no norte dos Estados Unidos (Munger, 1982) ou em países de rápida industrialização como a China e Índia (Khemani *et al.* 1989). Isto mostra que há outras espécies químicas preponderantes envolvidos na modificação da precipitação do que apenas emissões de gases acidificantes.

Emissões de amônio ( $\text{NH}_3$ ) e poeira originada de solos alcalinos contendo carbonatos de cálcio e magnésio são dois fatores que contribuem para a neutralização da chuva. A  $\text{NH}_3$  reage com os íons  $\text{H}^+$  presentes na água formando amônio e íons  $\text{OH}^-$ , o que contribui para o aumento do pH. Solos muito alcalinos, sejam naturais ou resultantes do uso de fertilizantes ou calagem, exercem importante papel na neutralização dos ácidos presentes na chuva (Winkler 1976). Castillo & Jiu (1983) demonstraram que a maior contribuição iônica da precipitação vem dos íons contidos nas nuvens, de 66% a 100% do total, sendo a acidificação/alcalinização já iniciada na nuvem. Porém, no nível do solo, íons alcalinos podem neutralizar a acidez da precipitação (Winkler 1976, Mahadevan *et al.* 1988, Lekouch *et al.* 2010).

O material particulado rico em metais, como Ca e Mg se incorporados na forma de carbonato, neutralizam e, dependendo de sua concentração, alcalinizam a chuva, sendo que sua presença ou ausência na atmosfera é um fator determinante para estabelecer o pH da chuva, tão importante quanto a presença ou ausência de gases ácidos como  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$

(Saxena *et al.* 1991). Essa influência é maior em regiões onde o solo é exposto a ação dos ventos e onde não há barreiras contra massas de ar como planícies, desertos (Losno *et al.* 1991). Em regiões agrícolas, a suspensão do solo para a atmosfera acaba sendo maior após a colheita e durante o preparo do solo, onde este é revolvido e a exposição do solo à ventos é maior (Shrestha *et al.* 2013).

Assim, a amostragem de material particulado atmosférico e de água de chuva, seguida da caracterização química das amostras, constitui uma etapa essencial para avaliação dos impactos potenciais desses parâmetros que afetam a micro composição da atmosfera e por consequência os ecossistemas (Miguel 1992), o que motivou a realização do presente estudo.

## **2. Objetivos**

Monitorar espacial e temporalmente a deposição dos principais íons ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) presentes na deposição seca (material particulado total) e úmida (precipitação, incluindo seu pH e condutividade), em uma região do Estado de São Paulo afetada por emissões de poluentes industriais, urbanos e agrícolas.

Inferir sobre possíveis fontes antrópicas emissoras de material particulado total na região de estudo, por meio da predominância, nível de concentração e associações entre os íons analisados.

### ***3. Material e métodos***

#### ***3.1. Região de estudo***

O presente estudo foi realizado na região metropolitana de Campinas (RMC), situada na região centro leste do Estado de São Paulo (figura 1). A região foi escolhida por ser uma área pouco estudada, por possuir uma complexidade de fontes de contaminação ambiental, devido a usos diversificados da terra pelo homem, destacando indústrias de diferentes portes e ramos de atividade, plantações agrícolas extensivas, manchas urbanas e grande tráfego de veículos. Além disso, ainda existem fragmentos florestais de Floresta Atlântica Semidecidual na região, alguns protegidos em unidades de conservação, que estão expostos a todos os poluentes gerados por essas atividades antrópicas.

A RMC é composta por 20 municípios, abrangendo os municípios de Americana, Artur Nogueira, Campinas, Cosmópolis, Engenheiro Coelho, Holambra, Hortolândia, Indaiatuba, Itatiba, Jaguariúna, Monte Mor, Morungaba, Nova Odessa, Paulínia, Pedreira, Santa Bárbara d'Oeste, Santo Antônio de Posse, Sumaré, Valinhos e Vinhedo. Ocupa uma área de 3 791,910 km<sup>2</sup>. A população atual é de 2 976 433 habitantes, tendo uma densidade populacional de 784,94 hab./km<sup>2</sup>. O PIB é de cerca de 105398,47 milhões de reais (Seade, 2014). Muitos dos municípios possuem alto grau de industrialização, de serviços e desenvolvimento agrícola, que têm acarretado diversos problemas de ordem ambiental. Estima-se que a região é responsável por 8,4% das emissões de gases poluentes do estado de São Paulo devido à frota de mais de 1 milhão de veículos. O parque industrial local é responsável pela emissão de 6,39 mil toneladas de hidrocarbonetos durante o ano de 2014, sendo maior que a emissões de Cubatão e da região metropolitana de São Paulo. As fontes fixas localizadas na RMC emitiram 13,54 mil toneladas de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), perdendo apenas para Cubatão, onde a emissão desse poluente foi estimada em 15,80 mil toneladas. Já as emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), estimou-se a emissão de 9,78 mil toneladas na RMC, contra 7,62 toneladas em Cubatão e 15,43 na Grande São Paulo (CETESB 2015).

A cidade mais importante da RMC é Campinas, com uma população aproximada de um milhão de habitantes e uma frota veicular de cerca de 850.000 veículos, sendo a maior parte (em torno de 690.000) composta por automóveis e motocicletas e o restante de caminhões, caminhonetes e tratores. Paulínia é o segundo município mais importante da região, com uma população aproximada de 97.000, uma frota de cerca de 150.000 veículos e um grande parque industrial, que contém as fontes emissoras de poluição aérea mais significativas da região (IBGE 2015). O desenvolvimento de atividades econômicas nessa região foi marcado pela instalação desse polo industrial de Paulínia, que dista cerca de 130 km da cidade de São Paulo. (Gutjahr & Tarifa 2004, Prezolli & Tresmondi 2006). O município abriga a Refinaria do Planalto - REPLAN desde 1972, que transformou Paulínia em polo industrial, promovendo grande crescimento populacional e urbano (Gutjahr & Tarifa 2004, Prezolli & Tresmondi 2006). O desenvolvimento da região, ocasionado pela refinaria e por outras indústrias que se instalaram no local, assim como a expansão urbana, causou significativo impacto ambiental, contribuindo para o declínio da qualidade do ar (Carmo & Hogan 2006).

Em alguns municípios da RMC, a fruticultura tem importância expressiva. Valinhos é o maior produtor brasileiro de figo (variedade roxo de Valinhos). Já Vinhedo, Valinhos e Indaiatuba sobressaem-se como produtores de uva Niágara rosada, enquanto Campinas se destaca como produtor de goiaba branca. Entre as olerícolas, Monte Mor não apenas produz tomate como também é sede de empresas classificadoras e atacadistas. A floricultura, embora não entre no cálculo do valor da produção, é representada pelo município de Holambra, o maior produtor e exportador brasileiro de flores (IEA 2012). As áreas agrícolas mais significativas, com base no Levantamento Censitário das Unidades Agropecuárias (Projeto LUPA), são destinadas ao cultivo da cana-de-açúcar, culturas temporárias e *Citrus*; dentre essas, a cultura de cana-de-açúcar predomina (Pino *et al.* 1997, IBGE 2015). O crescimento agrícola da região acabou acarretando efeitos colaterais, dentre os quais é possível destacar os

danos ambientais ocasionados pela redução na quantidade de cobertura vegetal natural. A elevada demanda pelo uso das terras agricultáveis, sendo que certos municípios possuem raras áreas arborizadas, como Santa Bárbara d'Oeste e Jaguariúna, cidade que historicamente perdeu suas florestas para o cultivo da cana-de-açúcar, sendo que atualmente quase não existem áreas remanescentes de matas nativas (CANDIDO, 2007).

O clima na RMC é caracterizado como tropical de altitude, com verão chuvoso e inverno seco, sendo que o município de Campinas apresenta temperatura média anual de 21,4 °C, com a média das temperaturas mínimas de 11,0 °C e a média das máximas de 29,0 °C. A precipitação média anual é de 1372 mm, sendo que 78% ocorrem no período de outubro a março. Durante o período seco, a umidade relativa chega a atingir valores de 15%, principalmente no mês de setembro (CETESB 2015).

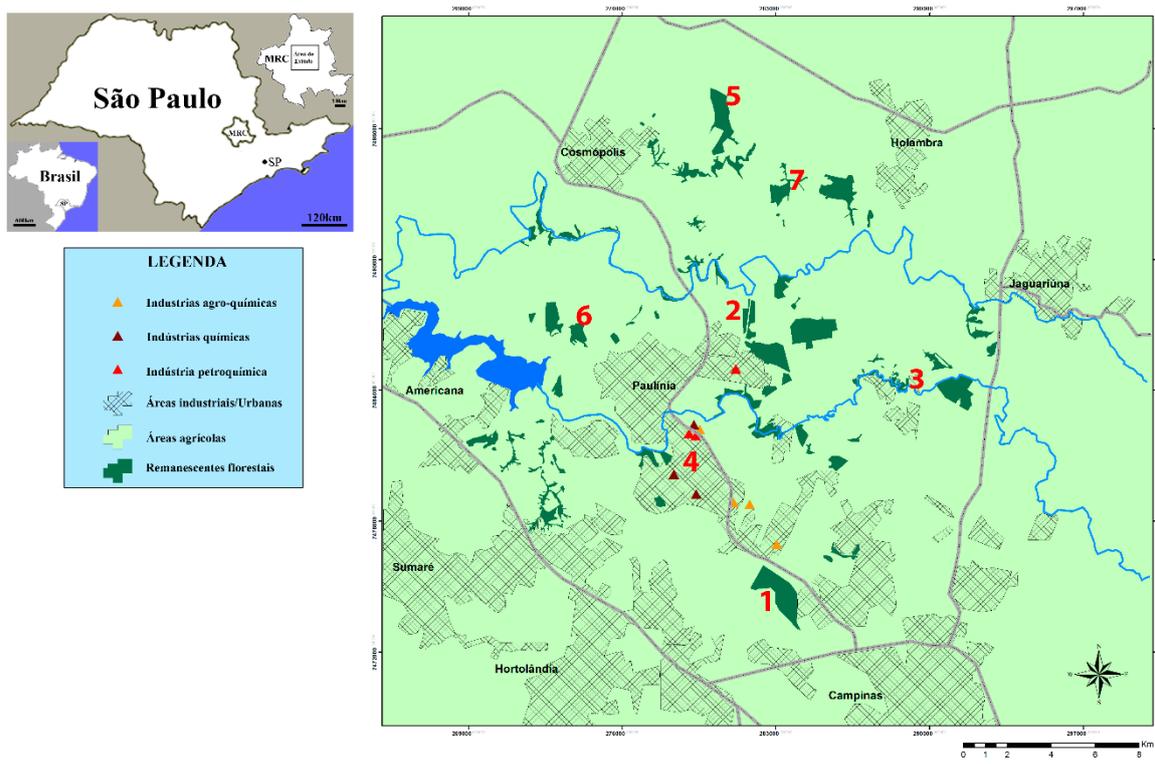
A região escolhida contém fragmentos de Floresta Estacional Semidecidual (figura 1) sob estresse causado possivelmente por SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> (precursor do ozônio) e material particulado contendo cátions e ânions, entre outros componentes potencialmente tóxicos a depender de suas concentrações, como sulfato, nitrato, amônio, metais e metaloides oriundos das atividades industriais, agrícolas e urbanas (Carmo & Hogan 2006, CETESB 2015).

Os valores de AOT40 (concentração acumulada de ozônio acima de 40 ppb) trimestrais para a estação de Paulínia, segundo o Relatório da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo em 2008 ultrapassaram em até 2,7 vezes o Valor de Referência para Proteção da Produtividade Agrícola (VRPP = 3.000 ppb.h), indicando que provavelmente a vegetação local também está sofrendo os efeitos prejudiciais do ozônio troposférico (CETESB 2015)

No presente estudo, o monitoramento foi realizado em sete locais com as características apresentadas na tabela 1 e indicadas na figura 1. Em sua grande maioria, são locais próximos a fragmentos florestais.

**Tabela 1. Locais de estudo e suas características do entorno.**

Locais	Município/ denominação	Características do entorno
1	Campinas	Situado próximo ao fragmento florestal inserido na ARIE Mata de Santa Genebra; circundado por área urbana, cultivo agrícola (cana-de-açúcar) e autoestrada.
2	Paulínia (I)	Situado no polo industrial (I), próximo à Refinaria do Planalto e a um fragmento florestal e circundado por cultivo agrícola (cana de açúcar)
3	Jaguariúna	Situado em área predominantemente rural, próximo a um fragmento florestal e circundado por autoestradas e por plantações (cana-de-açúcar e laranja)
4	Paulínia (U)	Situado em área urbana (U), circundado por ruas e construções comerciais e residenciais e próximo à estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB.
5	Cosmópolis	Situado em área predominantemente rural, próximo ao fragmento florestal protegido pela ARIE Matão de Cosmópolis e circundado por plantação de cana-de-açúcar, estrada não pavimentada e autoestradas.
6	Paulínia (Ci)	Situado em área predominantemente rural, e circundado por plantação de Citrus (Ci) e autoestrada.
7	Holambra	Situado em área predominantemente rural, próximo a um fragmento florestal e circundado por plantações de cana-de açúcar, <i>Citrus</i> e viveiros de mudas.



**Figura 1.** Mapa de parte da Região Metropolitana de Campinas, mostrando os sete locais escolhidos para este estudo, fragmentos de floresta Atlântica semidecidual e as principais fontes antropogênicas de emissão de poluentes. 1. Campinas; 2. Paulínia (I); 3. Jaguariúna; 4. Paulínia (U); 5. Cosmópolis; 6. Paulínia (Ci); 7. Holambra.

A deposição atmosférica de íons provenientes de atividades antrópicas em locais próximos a fragmentos florestais inseridos na região de estudo foi monitorada através de: amostragens semanais de material particulado total nos sete locais; campanhas de amostragem paralelas de eventos de água de chuva e de material particulado total, nos períodos seco e úmido, nos locais 1 e 2 (Campinas e Paulínia/I, respectivamente). A metodologia de amostragens e de análises foi adaptada de protocolos existentes para monitoramento de efeitos de poluentes atmosféricos em florestas de clima temperado (ICP-Forest 2005, 2006).

### ***3.2. Monitoramento espacial e temporal da deposição de cátions e ânions via deposição seca (material particulado total) e úmida (água de chuva)***

O material particulado (MP) total foi amostrado em todos os pontos escolhidos, ao longo de um ano (Janeiro/2013 a Janeiro/2014) por meio de campanhas consecutivas de amostragem com duração de 7 dias cada (24 horas/dia), obtendo-se um total de 48 amostras por local. O MP total foi amostrado com um sistema coletor instalado em cada local, composto por uma bomba de sucção marca MOTOREX, um regulador de vazão e um aparato amostrador montado com dois suportes de acrílico com um furo central (figura 2), por onde o fluxo de ar passava. Uma membrana PTFE captadora de material particulado com 37 mm de diâmetro e poros de 1,0 µm (marca MILIPORE), previamente pesada, era inserida entre esses dois suportes, lá permanecendo ao longo dos de 7 dias de amostragem.



**Figura 2. Aparato amostrador acoplado ao sistema coletor de MP total nos diferentes locais de estudo. O pino preto é retirado durante a amostragem.**

Esse sistema permaneceu em cada local protegido por uma caixa plástica devidamente perfurada para circulação de ar, a fim de evitar a entrada de água no amostrador. Após cada campanha semanal, o aparato amostrador de cada local era substituído por um novo e era levado para laboratório e imediatamente armazenado em freezer até o momento da análise dos íons por cromatografia iônica.

Em dois dos locais (Campinas e Paulínia (I)), foi instalado um coletor de deposição atmosférica modelo APS (Acid Precipitation Sampler), que consiste de dois recipientes, sendo um exposto durante eventos de precipitação e o outro exposto à deposição seca, entre os eventos de precipitação (figura 3).



**Figura 3. Coletor de deposição atmosférica modelo APS. Coletor direito: Deposição seca. Coletor esquerdo: Deposição úmida.**

Um sensor detectava as primeiras gotas de chuva e ativava o motor que movia a tampa do recipiente de coleta de deposição úmida e a transferia para o recipiente de coleta de deposição seca. Quando a precipitação cessava, o ciclo se revertia, expondo novamente o recipiente de coleta de deposição seca. O recipiente para amostrar a deposição seca foi revestido com saco de Teflon, com a finalidade de garantir que todo o material particulado fosse retirado do recipiente. Esse coletor permaneceu em funcionamento durante toda a estação úmida e toda a seca de 2014.

Durante cada estação, foram obtidas amostras de eventos de chuva para análise dos íons. Imediatamente após o final de cada evento de chuva e após a medida do volume de água

de chuva, uma alíquota da amostra resultante era armazenada em um frasco de teflon, e imediatamente estocada em congelador para posteriores análises.

Ao fim de cada período de amostragem, o saco de Teflon inserido no recipiente destinado a amostra de deposição seca total foi retirado, trazido ao laboratório em caixa com isolamento térmico e armazenado em freezer para posteriores análises.

As amostragens foram realizadas com base nos métodos descritos em Oppenheimer *et al.* (2004), Rocha *et al.* (2005), Garcia *et al.* (2010), com as adaptações necessárias.

### ***3.3. Extração e análises das concentrações de cátions e ânions nas amostras de material particulado e de água de chuva***

Em laboratório, no momento da extração dos íons contidos no material particulado, os aparatos amostradores de MP foram desmontados e cada membrana foi retirada, colocada em dessecador com cristais de sílica para retirada da umidade e novamente pesada para estimativa da concentração semanal de material particulado acima de 1 µm amostrado ao longo de 7 dias. Após a pesagem, os filtros foram colocados em tubos Falcon e um volume de 10 ml de água Milli-Q ultrapura foi adicionado. Os tubos então foram colocados em agitação por 45 minutos para a solubilização e extração dos íons contidos no MP. A solução obtida foi filtrada usando filtros Millex GV Durapore em PVDF, 0,22µm de poro, e armazenados em freezer -20 °C até sua análise.

Já os sacos coletores de teflon do APS contendo as amostras de deposição seca foram lavados com 100 ml de água Milli-Q. A água foi adicionada em pequenas quantidades e o saco lavado diversas vezes para garantir a total retirada do MP contendo os íons. A solução resultante foi filtrada, seguindo o mesmo procedimento do amostrador de MP e um volume de 10 ml foi separado para análise. As soluções foram congeladas em freezer -20 °C até sua análise.

As amostras de chuva foram coletadas por eventos individuais. Após cada evento, um funcionário de cada local, munido de protocolo e equipamentos adequados para a coleta, a saber, luvas, funil e frascos limpos e identificados e planilha de coleta, marcava na planilha de coleta a data da coleta, o volume de chuva e outros dados relevantes/imprevistos/problemas. Após a coleta, as amostras eram congeladas em freezer até o seu transporte para o laboratório. Já em laboratório, as amostras eram descongeladas, seu pH e condutividade elétrica eram medidos, filtradas utilizando filtro Millex GV Durapore em PVDF, 0,22µm de poro. Uma alíquota de 10 ml era armazenada novamente em freezer -20 °C até sua análise.

As análises foram realizadas no LAPAt - Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos localizado no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP (IAG-USP). Os íons analisados foram F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, formiato, acetato e oxalato e suas concentrações foram determinadas por cromatografia líquida de alta performance, com detector de íons, em equipamento METROHM (Allen *et al.* 2010). Para a determinação dos íons, foram usadas a coluna aniônica Metrosep A-Supp 5 (250/4 mm) e a coluna catiônica Metrosep C4 (150/4 mm), ambas da Metrohm. Como eluente para análise de ânions, utilizou-se a solução de NA<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3,2 mmol/L / NaHCO<sub>3</sub> 1,0 mmol/L, com fluxo de 0,7 ml/min, e volume de amostra injetado de 20 µL e sistema de supressão. Como eluente para a análise de cátions, utilizou-se a solução de ácido oxálico 2,7 mmol/L, com fluxo de 0,9 ml/min, e volume de amostra injetado de 20 µL. As concentrações dos íons estudados foram determinadas por meio de curvas de calibração na faixa de 0,25 a 10 µmol/L. Os limites de detecção são mostrados na tabela abaixo.

**Tabela 2. Limites de detecção, em µmol/l para cada íon analisado, por método de cromatografia líquida de alta performance, com detector de íons.**

Cátions							
Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio		Cálcio		
0,8	0,6	0,5	2,4		1,3		
Ânions							
Cloreto	Flúor	Nitrato	Sulfato	Fosfato	Acetato	Formiato	Oxalato
0,8	1,3	0,5	0,6	1,2	0,3	0,4	0,5

### 3.4. Tratamento dos dados

A concentração de material particulado total foi estimada com base na massa das partículas coletadas ao longo de 7 dias, obtida por meio da diferença de peso da membrana no início e final de cada período de amostragem e no volume de ar que passou através da membrana durante esse período.

As concentrações dos íons foram expressas em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para o material particulado total, em  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  para a deposição seca e em  $\mu\text{Eq}/\text{m}^3$  e  $\mu\text{Eq}/\text{m}^2$  para os íons do material particulado total, deposição úmida e seca.

Os menores níveis detectáveis (*backgrounds*) de cada íon avaliado nas amostras de material particulado total na região foram determinados em função de suas concentrações, seguindo o método desenvolvido por Erhardt *et al.* (1996) e adotado pelo VDI (2003) e Klumpp *et al.* (2009). Os valores de backgrounds, que indicam, portanto, a concentração basal de cada íon no ambiente monitorado, foram estimados, conforme descrito a seguir.

Inicialmente, os valores da média e desvio padrão de cada íon analisado nas amostras de material particulado obtidas em todos os locais foram calculados para todo o período de estudo. Subsequentemente, os valores calculados foram utilizados na fórmula:

$$L_f = X + (1,96 * DP)$$

Onde  $L_f$  é o valor base de cálculo (limiar de filtro),  $X$  o valor médio para o local, 1,96 corresponde ao valor do “t de Student” para 95% de confiabilidade dos dados e DP representa o desvio padrão do total de dados. O limiar de filtro determina o valor máximo a ser utilizado no cálculo do *Background*. Dessa forma foram removidos do total de dados os valores maiores que  $L_f$  e o procedimento foi repetido até que não houvesse valores excedendo o limiar de filtro. A média aritmética dos valores restantes, somada ao desvio padrão final, foi adotada como background. Finalmente, a concentração de cada íon determinada em cada amostra semanal de material particulado total foi dividida pelo seu respectivo background,

calculando assim o fator de enriquecimento. As amostras cuja razão de um determinado íon excedeu 1,0 foram consideradas enriquecidas pelo mesmo.

O volume de chuva coletado foi calculado utilizando-se a fórmula;

$$V = \pi * R^2 * H$$

Onde V é o volume de chuva em cm<sup>3</sup>, R é o raio do recipiente (26,5 cm) e H é a altura da chuva no recipiente.

Os dados obtidos foram comparados utilizando-se análises estatísticas paramétricas (Two Way ANOVA) ou não paramétricas (Mann-Whitney ou ANOVA on Ranks), seguidas de teste de comparação múltiplas, visando a localizar diferenças significativas entre locais, períodos de amostragem e/ou proporções entre cátions e ânions, considerando as diferentes matrizes ambientais.

Os dados das concentrações semanais de MP total medidas em Paulínia (U) foram comparados com os dados da CETESB através de regressão linear, de modo a validar os resultados obtidos pelos amostradores de MP. Após a validação os dados foram tratados, analisados, comparados com a literatura disponível e expressos em tabelas, gráficos e figuras.

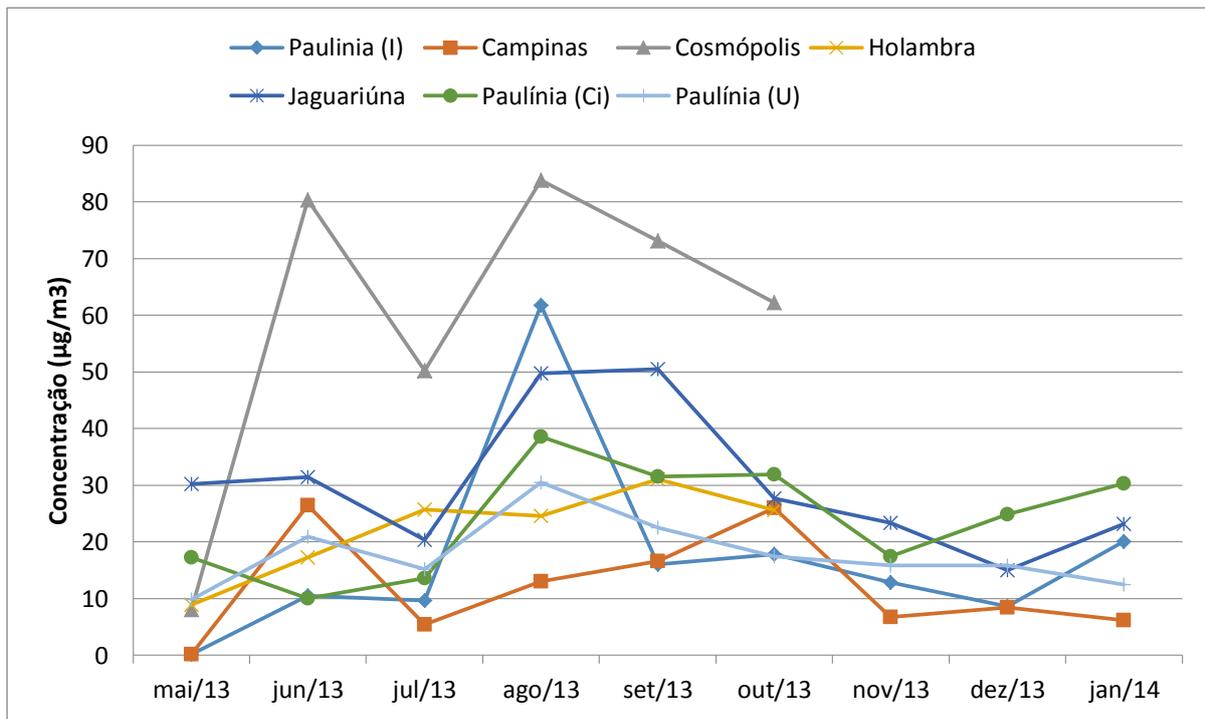
Finalmente, análises multiexploratórias (cluster e fatorial) identificaram associações entre íons no material particulado, visando a identificar possíveis fontes de emissão na região de estudo.

## ***4. Resultados e Discussão***

### ***4.1. Material Particulado Total***

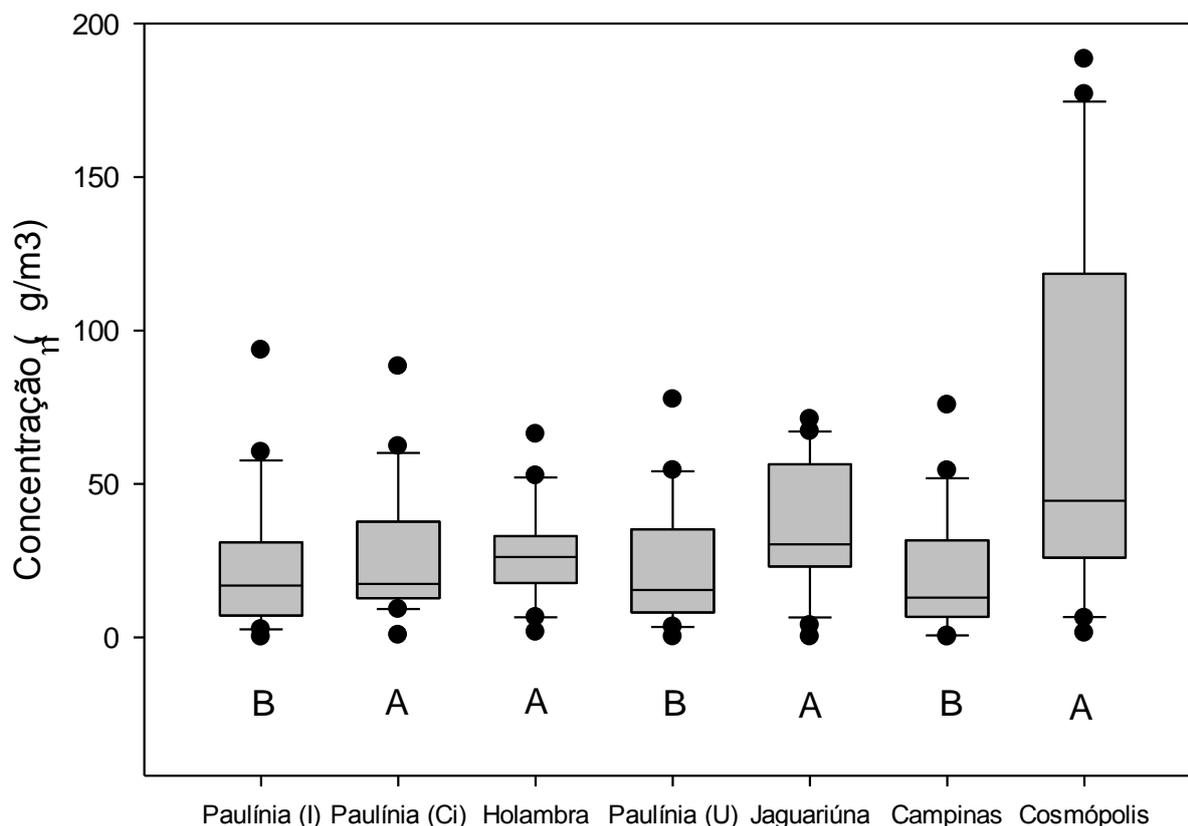
Análise de regressão linear comprovou haver associação positiva e significativa ( $r^2 = 0,63$ ;  $p < 0,001$ ) entre as concentrações de material particulado (MP) total medidas neste estudo em Paulínia (U) ao longo do período de amostragem, e as obtidas para MP<sub>10</sub> em uma estação de monitoramento da CETESB localizada no mesmo local de amostragem. Tal linearidade indicou que a metodologia utilizada para amostragem foi válida para análise da variação nos níveis de MP na região deste estudo, apesar dos dados de material particulado obtidos pela estação de monitoramento referir-se ao material particulado inalável, ou seja, partículas menores que 10  $\mu\text{m}$ , visto que a CETESB não monitora as concentrações de material particulado total em suspensão nesse local. Tendo em vista que o fluxo de ar amostrado durante sete dias foi regulado e similar em todos os locais, as comparações entre estes em termos de deposição de íons via material particulado também puderam realizadas.

As concentrações mensais de material particulado (MP), nos locais de estudo [Paulínia (I), Campinas, Cosmópolis, Holambra, Jaguariúna, Paulínia (Ci), Paulínia (U)], obtidas a partir da média das amostragens semanais, são apresentadas na figura 4. A quantidade de material particulado por metro cúbico tendeu a ser maior nos meses secos do ano (especialmente, junho, agosto e setembro), na maioria dos locais de amostragem. Isso ocorreu devido à baixa precipitação nessa época, que diminui a deposição úmida dessas partículas junto com o aumento da erosão, resultando na permanência destas na atmosfera por períodos mais longos. Clow & Mast (1995), em seu estudo realizado em Loch Vale watershed, Colorado, USA, apontaram uma sazonalidade similar nas concentrações de material particulado, sendo o inverno, ou período seco, a época em que houve maior concentração de material particulado na atmosfera comparado ao verão, ou período úmido.



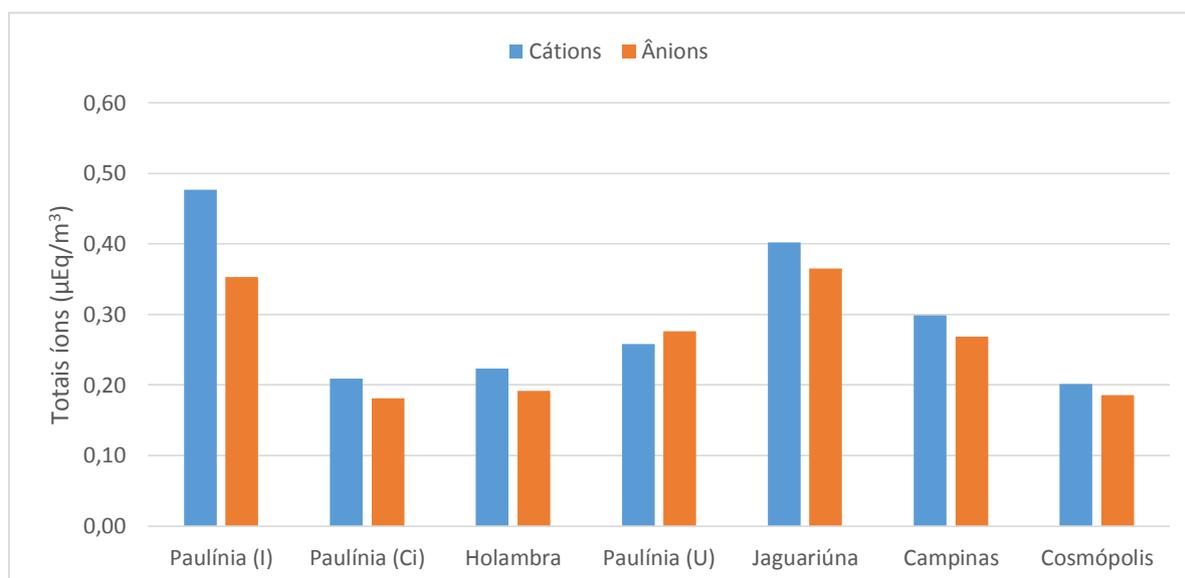
**Figura 4.** Concentrações mensais médias de material particulado total nos locais estudados. Em Cosmópolis e Holambra, não houve amostragens após outubro, devido a problemas técnicos. I: região industrial; Ci: plantação de *Citrus*; U: Área urbana.

Dentre os locais, destacam-se Cosmópolis, Paulínia (CI) e Jaguariúna, cujas medianas das concentrações semanais de MP foram significativamente maiores que as obtidas em Paulínia (I), Paulínia (U) e Campinas. Contudo, as maiores concentrações semanais foram medidas em Cosmópolis, ultrapassando  $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , enquanto nos demais locais, as concentrações máximas não ultrapassaram  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (figura 5). Cosmópolis se localiza a noroeste do polo industrial de Paulínia, na direção dos ventos predominantes, podendo receber maior aporte do material particulado oriundo deste do que os outros locais. Cabe salientar, ainda, que no entorno do local de amostragem em Cosmópolis, há plantações de cana, pastagem, rodovias e estradas não pavimentadas, o que deve ter contribuído também para explicar as concentrações mais altas de material particulado nesse local.



**Figura 5.** Representação em box plot das concentrações semanais de de material particulado total nos locais estudados. As linhas horizontais dentro dos retângulos correspondem às concentrações medianas. Nos retângulos, incluem-se os 25% dos valores abaixo e acima das medianas (percentis 25 e 75) e as barras de erro os valores incluídos nos percentis 10-25 e 75-90; símbolos indicam os valores semanais extremos. Letras distintas indicam diferenças significativas entre os locais.

As concentrações totais de cátions e ânions, em  $\mu\text{Eq}$ , foram estatisticamente iguais durante todo o período de estudo, em todos os locais, com exceção de Paulínia (I) cujo aporte catiônico foi maior do que o aniônico. Paulínia (I) também foi o local que tendeu a receber mais íons, seguido de Jaguariúna, enquanto Paulínia (Ci) foi o local onde houve menor deposição de íons (figura 6).



**Figura 6. Concentrações totais de cátions e ânions contidos no material particulado total ( $\mu\text{Eq}/\text{m}^3$ ) nos locais de estudo.**

A concentração de íons no MP total coletado nos diferentes locais também foi significativamente maior durante o período seco que no úmido, em todos os locais de estudo, o que era esperado devido à maior concentração de MP nesse período. Os íons encontrados em concentrações mais altas, quando expressas em  $\mu\text{Eq}/\text{m}^3$ , foram  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NO}_3^-$ . Não houve diferenças no aporte de ânions e cátions nos diferentes locais, com exceção de Paulínia (I) e de Paulínia (Ci), que receberam um maior aporte de cátions do que de ânions durante o período seco (tabela 3). Migliavacca (2005) também encontrou uma proporção maior de cátions que de ânions em estudo feito em polo industrial, contendo indústrias petroquímicas, de papel, usinas termoelétricas entre outras, na região sul do Brasil. Também em seu trabalho os íons, em  $\mu\text{Eq}/\text{m}^3$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram os íons preponderantes contidos no material particulado. Gupta *et al.* (2004), em estudo realizado em região rural na Índia, onde monitorou os íons de material particulado, também encontraram uma proporção maior de cátions que ânions sendo os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Ca}^+$  os íons preponderantes. Estudos na Índia e na Coreia, regiões de rápido crescimento, encontraram concentrações parecidas às da área do presente estudo (Mahadevan *et al.*, 1988; Kim *et al.* 2014). As regiões estudadas por esses autores se assemelham à região metropolitana de Campinas, no que diz respeito ao

avanço urbano, industrialização e agricultura, dividindo o espaço com áreas florestais ou de preservação. Há que se considerar que o maior aporte de cátions do que de ânions pode ser decorrente de ânions como os carbonatos não terem sido analisados (Kulshrestha et al. 2003).

Talkner *et al.* (2010), estudando áreas de preservação na Alemanha, com plantações e pequenas vilas no entorno, também encontraram valores de concentração mais elevados aos obtidos neste trabalho.

**Tabela 3. Somatória das concentrações de íons contidos no material particulado total durante os períodos seco e úmido, em todos os locais. (\*) indica concentrações de todos os íons significativamente mais elevadas no período seco do que no úmido. (A) e (B) indicam diferença significativa entre cátions e ânions no mesmo local e período.**

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Σ Cátions	Σ Ânions
Paulínia (I) Seco	0,085	0,048	0,044	0,020	0,044	0,008	0,049	0,098	0,003	0,038	0,240	0,196
Paulínia (I) Úmido	0,114	0,036	0,043	0,015	0,029	0,004	0,029	0,078	0,006	0,021	0,236	0,138
Holambra Seco	0,070	0,032	0,045	0,012	0,026	0,004	0,022	0,084	0,011	0,033	0,184	0,154
Holambra Úmido	0,015	0,004	0,011	0,004	0,005	0,001	0,007	0,007	0,005	0,002	0,039	0,022
Paulínia (U) Seco	0,054	0,022	0,027	0,010	0,028	0,015	0,030	0,087	0,009	0,029	0,142	0,170
Paulínia (U) Úmido	0,041	0,014	0,032	0,008	0,021	0,007	0,015	0,041	0,012	0,013	0,116	0,088
Jaguariúna Seco	0,059	0,052	0,079	0,014	0,029	0,006	0,028	0,098	0,005	0,036	0,234	0,173
Jaguariúna Úmido	0,072	0,028	0,035	0,012	0,021	0,004	0,041	0,063	0,004	0,019	0,168	0,130
Campínas Seco	0,054	0,039	0,033	0,009	0,028	0,004	0,018	0,090	0,003	0,028	0,163	0,143
Campínas Úmido	0,057	0,019	0,037	0,008	0,016	0,003	0,036	0,046	0,008	0,012	0,136	0,105
Cosmópolis Seco	0,030	0,024	0,029	0,013	0,030	0,004	0,017	0,061	0,002	0,024	0,127	0,108
Cosmópolis Úmido	0,038	0,008	0,014	0,005	0,009	0,001	0,011	0,037	0,001	0,004	0,074	0,056
Paulínia (Ci) Seco	0,035	0,016	0,017	0,008	0,020	0,004	0,015	0,050	0,002	0,009	0,097	0,079
Paulínia (Ci) Úmido	0,045	0,018	0,021	0,009	0,020	0,004	0,024	0,041	0,003	0,012	0,112	0,083

A maior parte do material particulado foi composta de material inerte, variando entre 88,30% (Paulínia (I)) e 95,49% (Cosmópolis) do total, sendo o restante composto por íons. Os totais de íons nos locais variaram significativamente, sendo o local de amostragem em Campinas o que mais recebeu íons (11,04%) em relação à Cosmópolis (4,51%) e Paulínia (Ci) (6,17%). O local em Cosmópolis recebeu a menor proporção de íons resultando em menor razão íon/MP (figura 7).

As maiores porcentagens de íons relativas à quantidade média total de MP amostrada por volume de ar (em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) foram estimadas para  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (figura 7). Esses íons estão presentes em grande quantidade em solos preparados para cultivo agrícola, por meio da adição de insumos agrícolas como  $\text{CaCO}_3$  e NPK. Além disso, o  $\text{SO}_4^{2-}$  pode ser um produto secundário de emissões de  $\text{SO}_2$  provenientes da combustão de biomassa e de combustíveis fósseis (ARBEX *et al.* 2004). Al-Momania (1994) na Turquia observou maior concentração desses íons, principalmente de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  no período seco, associando à queima de combustíveis fósseis. A agricultura da região deste estudo é caracterizada principalmente por monocultura de cana-de-açúcar, onde o uso intenso de fertilizantes pode explicar a preponderância desses íons no material particulado. Smirnioud & Sisko (1992), ao determinarem a composição química da deposição seca e úmida em uma região urbana turística de Atenas, Grécia, onde há grande circulação de veículos movidos por combustíveis fósseis, também encontraram a predominância de  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  na deposição seca.

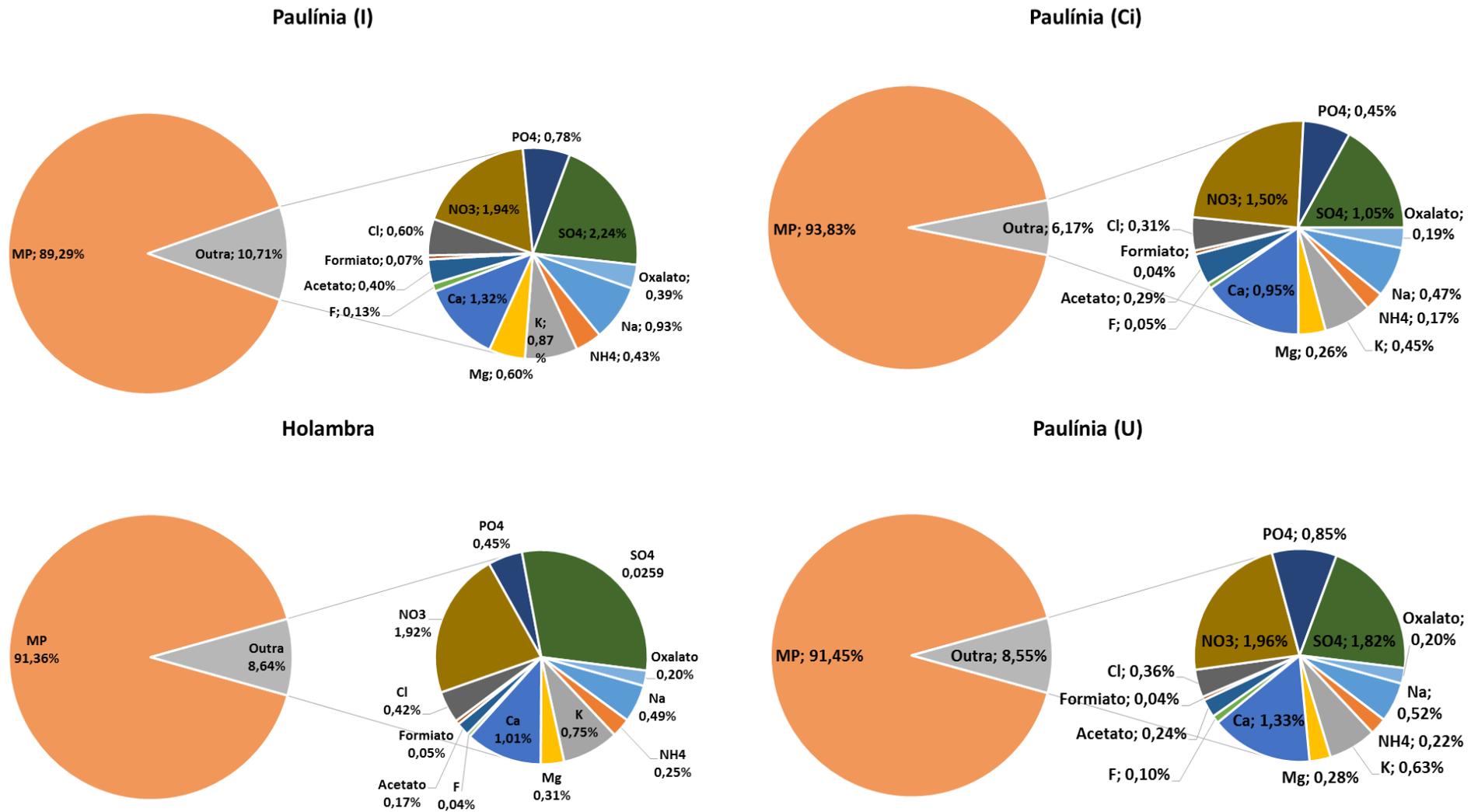
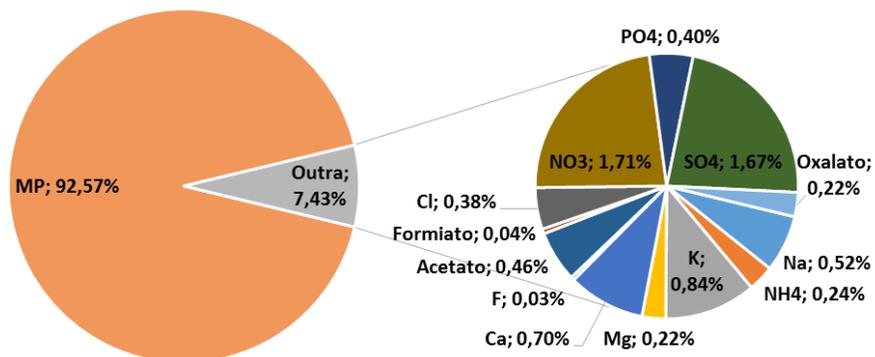


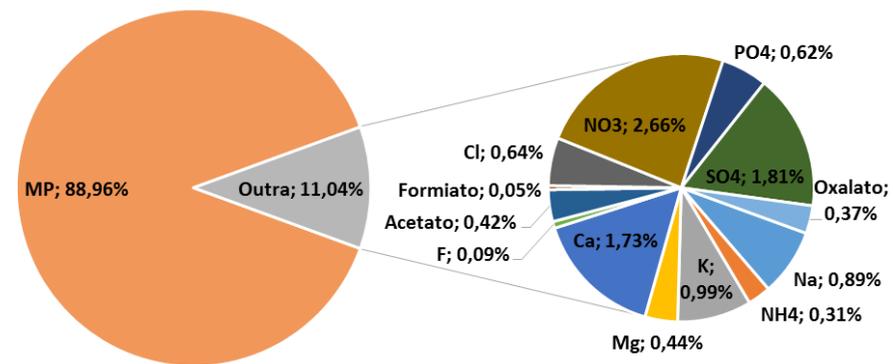
Figura 7. Comparação entre componente desconhecido do material particulado total (MP) e íons nos locais de estudo.

Continuação figura 7.

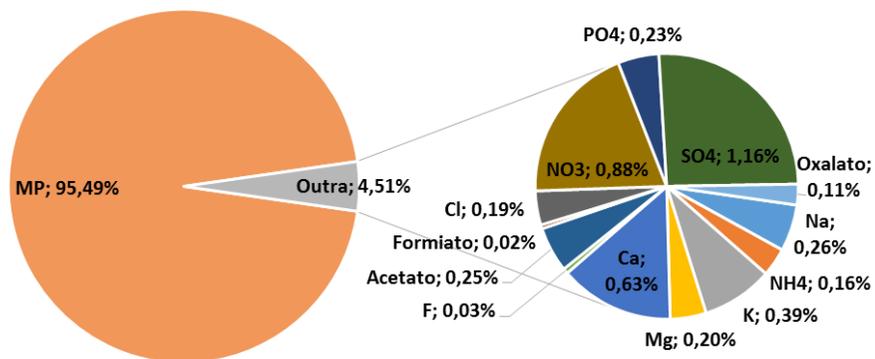
Jaguariúna



Campinas



Cosmópolis



■ Na ■ NH4 ■ K ■ Mg ■ Ca ■ F ■ Acetato ■ Formiato ■ Cl ■ NO3 ■ PO4 ■ SO4 ■ Oxalato ■ MP

A análise fatorial aplicada a todo o conjunto de dados com vistas a verificar se houve similaridade entre locais, em termos da composição iônica do material particulado, extraiu 02 fatores principais, somando 66,1% de variabilidade explicada (figura 8). O fator 1, mais explicativo, apontou similaridade entre os locais Campinas, Jaguariúna e Paulínia (Ci), e o fator 2, a similaridade entre Holambra, Paulínia (I) e Paulínia (U), com *factor loadings* acima de 0,6 em ambos os casos. Essa análise permitiu inferir também que os locais associados a um fator diferem em termos de composição e/ou distribuição de íons ao longo do tempo dos associados aos locais do outro fator. Cosmópolis foi o único local de amostragem não associado a nenhum fator, indicando que a composição e distribuição temporal de íons no material particulado devem refletir mais a situação local de contaminação do que a influência de fontes mais afastadas, como o polo industrial de Paulínia.

Tendo em vista a nítida separação entre os locais de amostragem apontada pela análise fatorial, realizaram-se análises de cluster com dados dos locais associados a cada um dos fatores indicados na figura 8, visando a inferir sobre possíveis origens dos íons analisados no material particulado.

Os agrupamentos formados em ambas as análises de cluster indicaram que a aplicação de fertilizantes na região é uma importante fonte de íons em toda a região de estudo, mostrando a influência agrícola além da industrial e urbana. O uso de vinhaça, comum na região de estudo devido à monocultura de cana-de-açúcar, enriquece o solo e aumenta a disponibilidade de certos íons no solo, devido a sua suspensão na atmosfera (Silva *et al.* 2007). Na figura 9, que representa o resultado da análise de agrupamentos para Campinas, Jaguariúna e Paulínia (Ci), podemos observar 3 grandes grupos, separados a uma distância de ligação de 1,25. No primeiro, foram agrupados os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , no segundo  $\text{K}^+$  e  $\text{PO}_4^{-3}$  e no terceiro os demais íons. Esse terceiro grupo foi dividido em dois subgrupos, um contendo os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  e outro contendo os demais ( $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , F,  $\text{NO}_3^-$ ). Esse agrupamento de íons sugere sua origem no solo e na combustão de combustíveis fósseis, além do uso de

fertilizantes como sulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , nitrato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , nitrato de magnésio,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e fosfato de potássio  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . O sulfato também pode ter origem industrial devido à proximidade dos locais à refinaria de petróleo, que demarca o centro da região de estudo e a outras indústrias locais. Moreira-Nordemann e colaboradores em estudo realizado em Campo Grande – MS em 1997 também inferiu origem desses íons a queima de biomassa e ao tráfego de veículos. Já na figura 10, que representa o resultado da análise de agrupamentos para Holambra, Paulínia (I) e Paulínia (U), a proximidade dos íons não é tão destacada quanto na figura 9, porém os grupos e subgrupos ainda indicam uma grande influência agrícola na região, mantendo um padrão de agrupamento semelhante à figura anterior (distância de ligação  $< 1$ ), com exceção de  $\text{K}^+$  e  $\text{PO}_4^{-3}$ , que não estão proximalmente associados e  $\text{F}^-$ , cuja variação não segue estreitamente a variação de  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , e  $\text{NO}_3^-$ , como ocorre nos locais associados ao primeiro fator. O  $\text{PO}_4^{-3}$ , neste caso, foi o íon que mais se diferenciou em relação à análise de cluster anteriormente descrita. Backes e colaboradores (2013) em seu estudo citam que o uso de fertilizantes causa poluição difusa em regiões agrícolas, sendo esta uma fonte possível de alguns íons em locais próximos à agricultura. Tendo em vista que os dados originados em Paulínia (I) e Paulínia (U) foram incluídos na análise de agrupamentos da figura 10, podemos inferir que as fontes industriais e urbanas também participam da dinâmica de íons na região e em seus remanescentes florestais (Berner & Berner 1996, Ugucione *et al.* 2002).

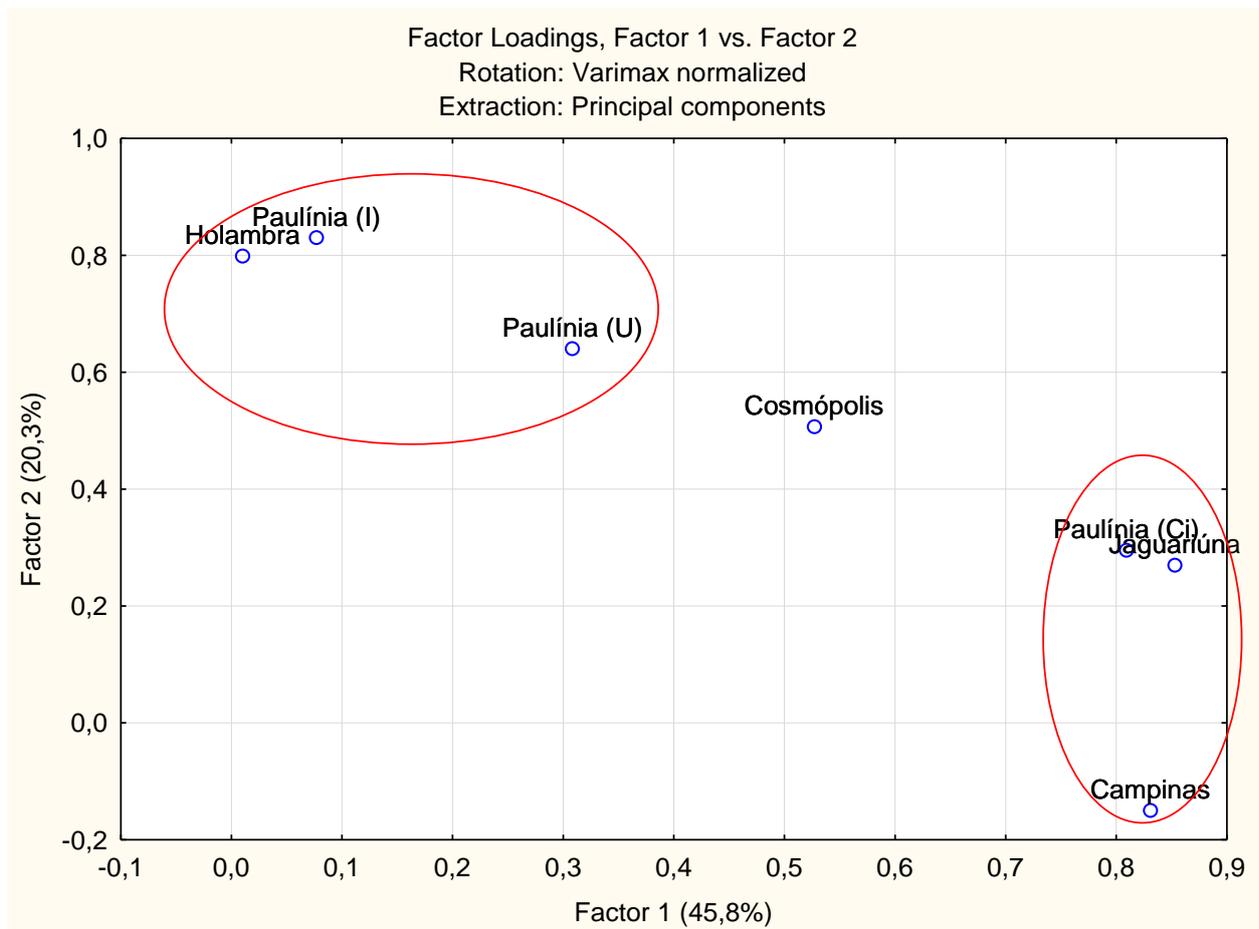
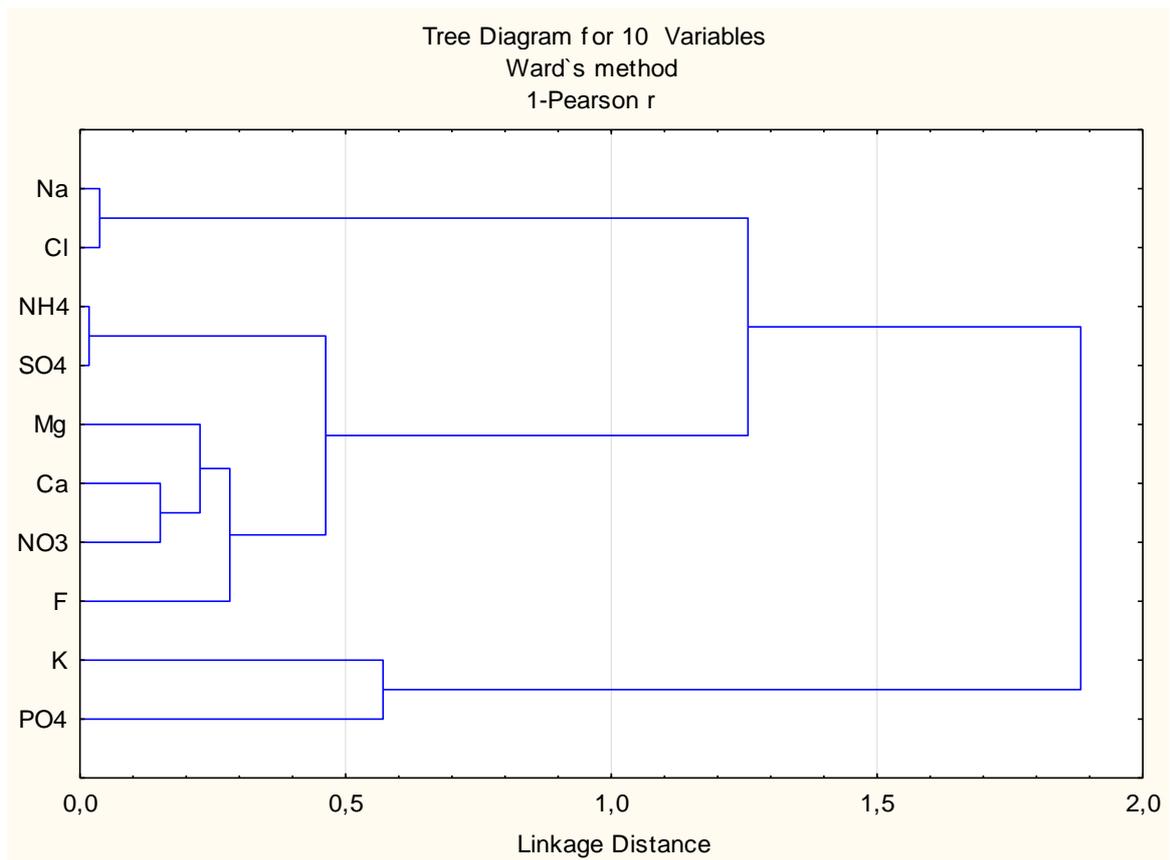
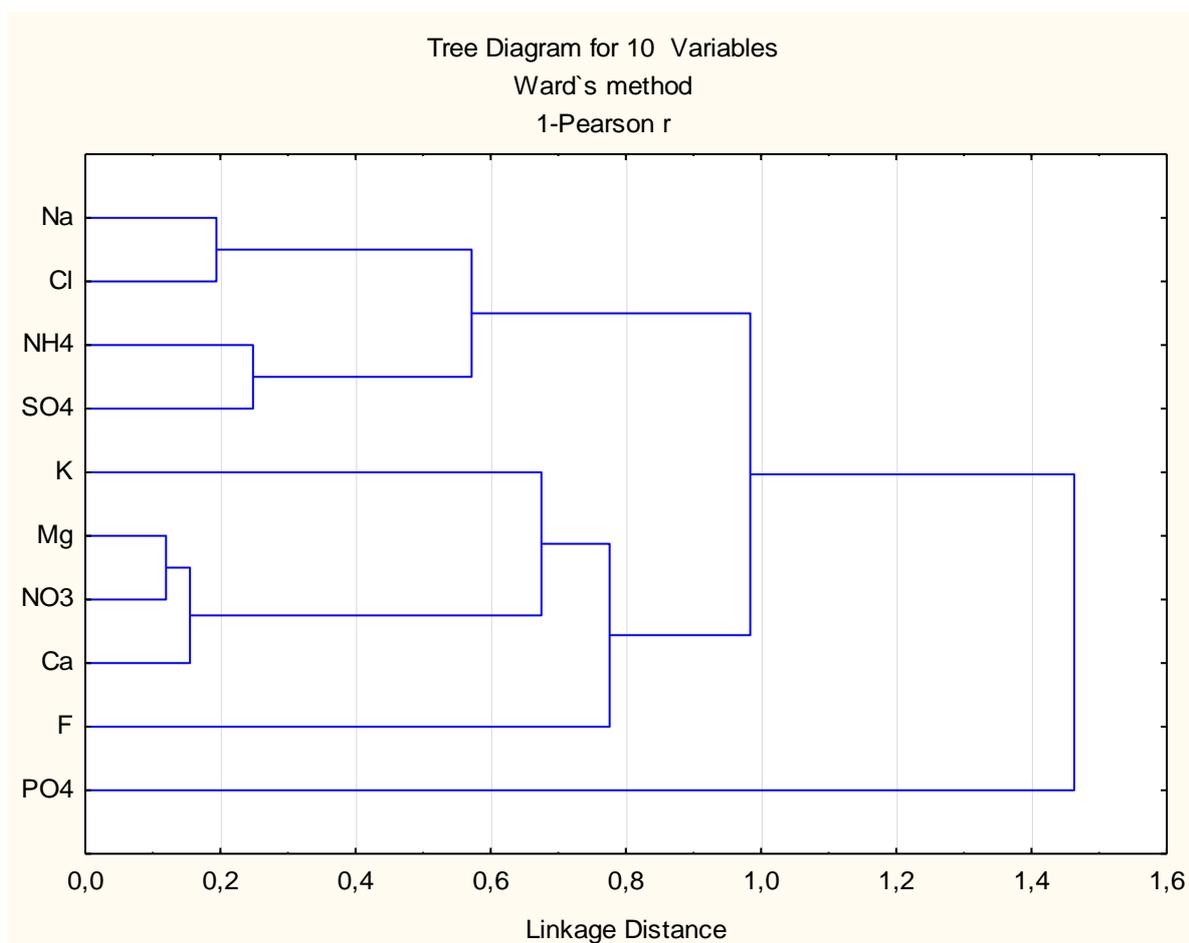


Figura 8. Análise fatorial indicando a similaridade entre os locais. Círculo vermelho indica agrupamentos de locais associados aos fatores 1 e 2.



**Figura 9.** Análise de agrupamentos de íons contidos no material particulado amostrado em Campinas, Jaguariúna e Paulínia (Ci) ao longo do período de estudo. Esses locais foram associados ao fator 1 cf. figura 10.



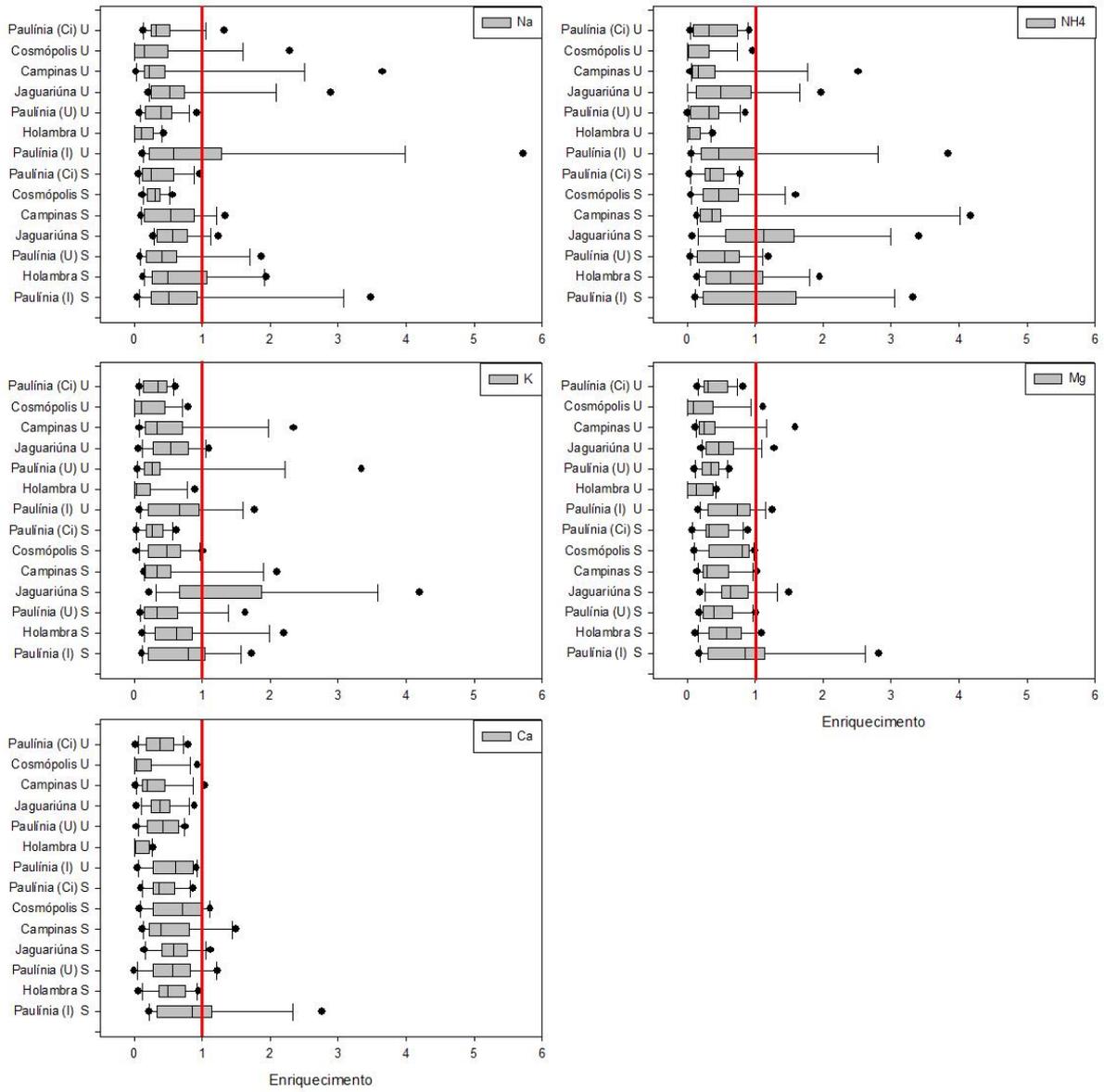
**Figura 10.** Análise de agrupamentos de íons contidos no material particulado amostrado em Paulínia (I), Paulínia (U) e Holambra ao longo do período de estudo. Esses locais foram associados ao fator 2 cf. figura 10.

Ainda, na tentativa de identificar fontes dos íons adsorvidos ao material particulado, foi calculado o enriquecimento iônico, a partir de valores basais para a região (*backgrounds*), para os períodos seco e úmido em cada local. Os dados apontam uma tendência de maior número de amostras enriquecidas dos íons (valores > 1) durante o período seco em todos os locais de estudo (figuras 11 e 12). O número de íons enriquecidos variou conforme o local de amostragem. O maior número de íons enriquecidos ocorreu em Paulínia (I), Paulínia (U) e em Jaguariúna. Em Paulínia (I), os íons que mais enriqueceram foram  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  durante o período seco, sendo o maior valor de enriquecimento estimado para o  $\text{SO}_4^{2-}$  (6,79). Em Jaguariúna, o enriquecimento do MP com íons foi semelhante ao observado em Paulínia (I), com os mesmos íons enriquecidos concentrados no período seco.  $\text{K}^+$  foi aquele com o maior valor de enriquecimento (4,20) possivelmente devido à queima de biomassa (Moreira-

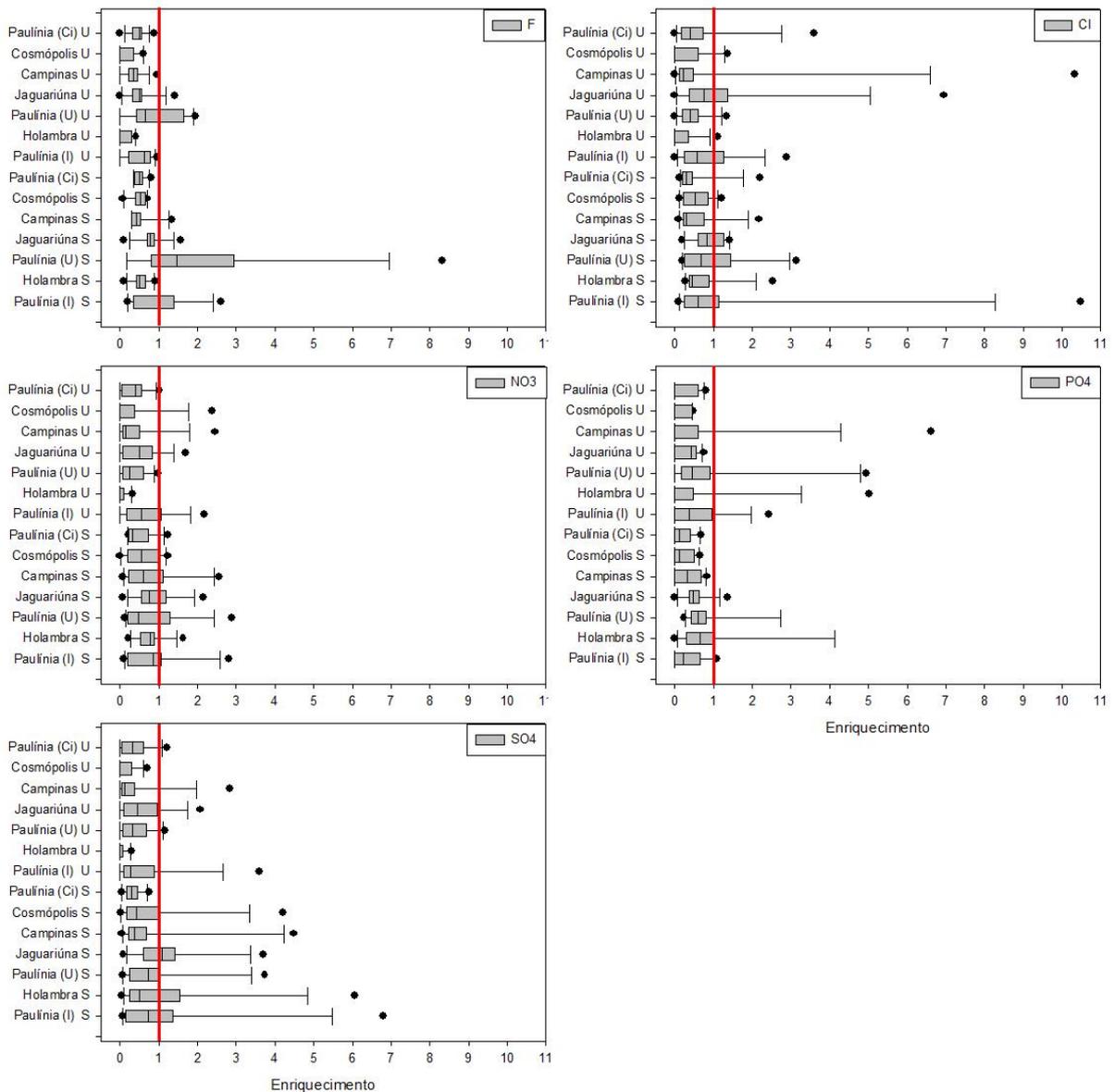
Nordemann 1997, Bi *et al.* 2011). Já em Paulínia (U), os ânions enriqueceram mais que os cátions, destacando-se o  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{NO}_3^-$ , que tiveram um maior enriquecimento no período seco. O fluoreto nesse local mostrou-se enriquecido durante todo o período de estudo, alcançando o maior valor (8,32) no período seco. Esses íons enriquecidos, como o  $\text{K}^+$ , estão presentes em fertilizantes utilizados no cultivo da cana de açúcar – vinhaça, por exemplo - na região. Berner & Berner (1996) e Ugucione *et al.* (2002) também associaram a emissão dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  a indústrias, principalmente de fertilizantes e a queima de combustíveis fósseis, que também ocorrem em Paulínia (U). A presença de indústria de fertilizantes também pode explicar o  $\text{F}^-$  encontrado nessa área urbana. Devido à proximidade e a complexidade da região, as fontes emissoras e respectivas áreas de influência se sobrepõem, não sendo incomum encontrar íons de origem industrial ou agrícola em uma área urbana como Paulínia (U), que possui indústrias envolvidas por áreas urbanas e em seu entorno grandes áreas agrícolas.

Os demais locais apresentaram poucas amostras enriquecidas, sendo estas concentradas no período seco, destacando-se Paulínia (Ci), que teve o menor número de amostragens de MP enriquecido de íons. Houve três eventos em que os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  enriqueceram e apenas um evento com enriquecimento de  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Não houve diferença no nível de enriquecimento entre cátions e ânions nos diferentes locais, com exceção de Paulínia (Ci), onde o MP foi mais enriquecido de ânions do que de cátions durante todo o período de estudo.



**Figura 11. Representação em box plot do nível de enriquecimento (indicado por valor > 1) de amostras semanais de material particulado com cátions nos locais de estudo, durante os períodos seco (S) e úmido (U).**



**Figura 12.** Representação em box plot do nível de enriquecimento (indicado por valor > 1) de amostras semanais de material particulado com ânions nos locais de estudo, durante os períodos seco (S) e úmido (U).

## 4.2. Deposição Seca e Úmida

A quantidade de água de chuva, em mm, variou entre os períodos, sendo menor no período seco, como esperado (mediana estimada entre os eventos de chuva de 15 mm em Paulínia (I) e 6,5 mm em Campinas). No período úmido, a mediana dos volumes foram 16,4 mm e 35 mm em Paulínia e Campinas, respectivamente. O pH medido em cada evento de precipitação variou entre 5,0-7,4, sendo a mediana de pH = 6,8 e 6,9 em Paulínia (I) e Campinas, respectivamente, no período seco e de pH = 6,4 em ambos os locais no período

úmido (tabela 4). Tomando por base o valor de pH de 5,7 como um indicativo de nível de acidez da água de chuva considerado normal, de acordo com Galloway (1982) e Fornaro (1991), podemos afirmar que a água de chuva amostrada nos dois locais raramente pode ser considerada acidificada, como geralmente é descrito por autores como Kita *et al.* (2004) e Leal *et al.* (2004) para regiões industriais e urbanas. Houve o registro apenas de um evento de chuva acidificada (pH = 5,0) na região industrial de Paulínia. Ao contrário, valores de pH acima de 6,0 foram frequentemente registrados nas amostras de água de chuva obtidas nos dois locais de estudo. Resultados similares foram encontrados por Mamane *et al.* (1987) em Israel, onde o pH médio dos eventos de chuva foram acima de 6,5 e Migliavacca *et al.* (2012), em Canoas e Sapucaia do Sul, inseridos na região metropolitana de Porto Alegre, onde o pH médio foi 6,0. A condutância iônica foi maior durante o período seco (valor mediano de 64  $\mu\text{s/cm}$  em ambos os locais) do que no período úmido (medianas de 37,4 e 23,4  $\mu\text{s/cm}$  em Paulínia (I) e Campinas, respectivamente). Isto indica maior aporte de íons pela água de chuva no período seco, assim como já foi verificado no material particulado.

**Tabela 4. Eventos de chuva durante o período seco de 2013 e úmido de 2014.**

Local	Período	Evento	Volume (mm)	pH	Condutância (µs/cm)	Cátions	Ânions
Paulínia (I)	Seco	1	15,00	7,1	11,35	16,73	5,79
	Seco	2	25,00	6,8	37,51	15,66	5,78
	Seco	3	19,00	6,9	63,96	13,67	3,97
	Seco	4	20,00	7,2	80,68	2,97	1,19
	Seco	5	10,00	6,9	68,52	23,44	5,56
Campinas	Seco	1	5,00	7,1	23,07	1918,83	2914,54
	Seco	2	2,00	6,8	40,07	780,58	516,89
	Seco	3	10,00	6,9	53,19	132,68	46,15
	Seco	4	2,00	7,4	78,65	48,46	16,64
	Seco	5	1,00	6,8	34,99	69,86	18,63
	Seco	6	1,00	6,9	63,53	61,03	28,17
	Seco	7	1,00	6,9	64,38	745,88	214,37
	Seco	8	10,00	7,2	128,56	1214,41	1223,73
	Seco	9	20,00	6,8	155,01	57,77	23,29
	Seco	10	9,00	6,6	196,86	27,03	9,23
	Seco	11	14,11	6,7	123,26	55,47	14,11
Paulínia (I)	Úmido	1	30,00	5,0	11,35	21,66	8,55
	Úmido	2	5,00	5,9	43,05	82,39	50,82
	Úmido	3	10,00	6,4	56,81	22,14	10,13
	Úmido	4	19,00	6,5	63,96	15,06	7,19
	Úmido	5	5,00	6,9	37,38	41,06	13,89
	Úmido	6	29,00	7,0	15,26	10,32	3,94
	Úmido	7	12,00	6,2	23,87	13,35	5,27
Campinas	Úmido	1	105,00	6,2	18,54	5,13	1,48
	Úmido	2	20,00	6,8	25,14	9,18	3,54
	Úmido	3	24,00	6,5	31,46	9,49	2,62
	Úmido	4	1,00	6,3	37,74	127,23	46,58
	Úmido	5	19,00	6,4	23,82	17,72	4,84
	Úmido	6	45,00	6,6	21,35	4,84	1,65
	Úmido	7	35,00	6,1	6,03	6,06	2,65

A principal via de entrada de íons nos locais amostrados (Paulínia (I) e Campinas) foi a precipitação, tanto no período seco quanto no úmido (figura 13). Isso se deve ao fato que a chuva “lava” a atmosfera, carregando o material particulado em suspensão e solubilizando os íons nele adsorvido. Esse fato é mais visível durante o período seco, quando há maior concentração de íons na atmosfera como mostrado anteriormente (figura 13, tabela 4). Nos eventos de precipitação, houve um maior aporte de cátions do que de ânions nos dois locais em parte devido a não (tabela 4). O maior aporte de cátions pode explicar os valores de pH

acima de 5,7. Essa alcalinização da chuva pode ser explicada devido ao uso intenso de fertilizantes na região e ao fato de existirem muitas rodovias não pavimentadas e de grande fluxo que suspende o material depositado no solo, que depois é lavado pela chuva. Além disso, a atmosfera local possui mais íons de reação básica como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{K}^+$  que íons provenientes de ácidos como  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  devido ao uso desses fertilizantes. Marques *et al.* (2007), avaliando a qualidade das águas e o impacto da agricultura na região do Rio Ribeira de Iguape, SP, também obtiveram valores de pH na faixa de 6,0-9,5. Naquela região, há o uso intenso de fertilizantes e agrotóxicos, semelhante ao que ocorre na região do presente estudo. LeBolloch & Guerzoni (1995), em um estudo na costa da Sardenha, Itália, também encontraram maiores quantidades de íons provenientes de reações básicas como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{K}^+$  em quantidades semelhantes às obtidas na região metropolitana de Campinas, tanto na deposição seca quanto na úmida. Apesar da influência da agricultura ser forte, as fontes industriais, assim como a sazonalidade climática influenciaram também na alteração do pH da precipitação em Paulínia (I), onde a água de chuva tendeu a ser mais ácida, como apontado por Marquardt & Ihle (1988). Em regiões complexas, onde as fontes antrópicas estão próximas, é possível observar a influência antrópica na distribuição iônica, porém dificilmente é possível diferenciá-las (Migliavacca *et al.* 2012).

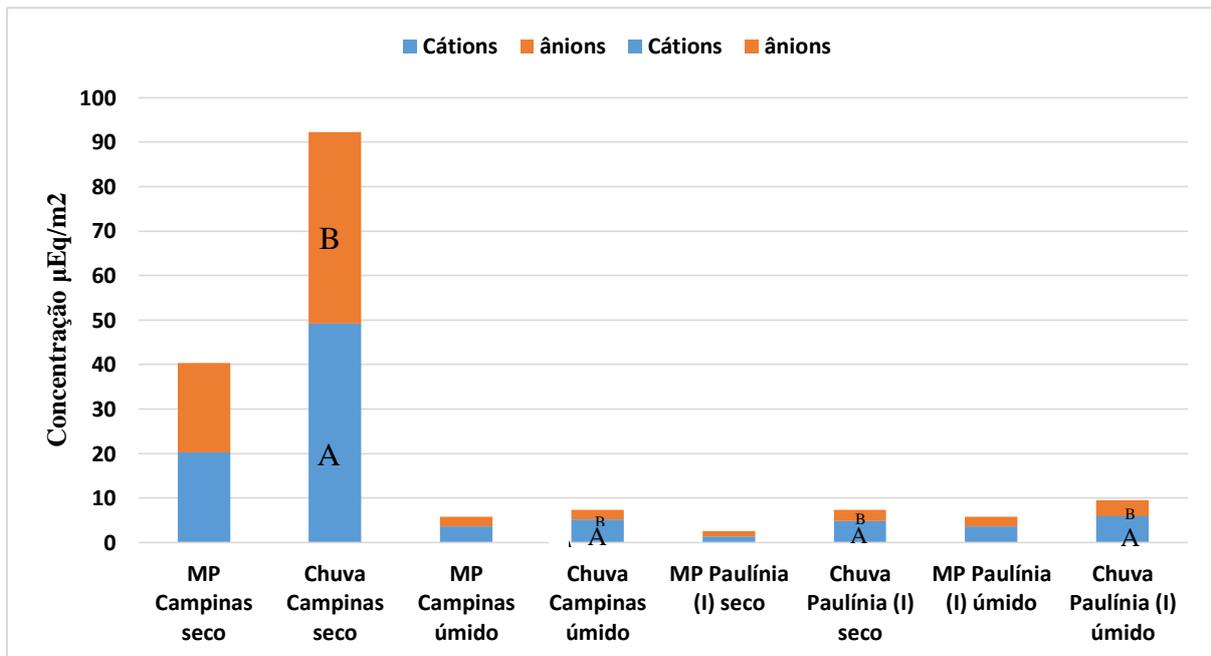


Figura 13. Concentração média da deposição seca e úmida dos cátions e ânions durante os períodos seco e úmido. Letras indicam diferença entre cátions e ânions.

Em Campinas, o fluxo iônico médio na deposição úmida tendeu a ser maior tanto no período seco quanto no úmido em relação à Paulínia (I). Isso condiz com resultados anteriores que mostram que o aporte iônico pelo material particulado em Campinas é maior que em Paulínia (I). Houve, também, diferenças entre o fluxo de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{PO}_4^{-3}$  em Campinas. O fluxo de  $\text{Na}^+$  e  $\text{PO}_4^{-3}$  foi maior durante o período seco, enquanto o de  $\text{NH}_4^+$  foi maior durante o período úmido. O aporte catiônico via água de chuva tendeu a ser maior na estação úmida e o seu total também foi maior durante o período de amostragem nos dois locais (figura 14). Lekouch *et al.* (2010), em seu trabalho em Zadar, Croácia, observaram uma sazonalidade no aporte iônico e uma maior concentração de cátions que ânions, principalmente de cátions de reação básica como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , responsáveis pela neutralização dos íons ácidos como o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ , resultando em pH entre 6,0-7,5. Castillo & Justo (1983) e Khemani et al, (1989) também relataram um aporte maior de cátions em suas regiões de estudo e sua influência no aumento do pH da chuva. A relação cátions/ânions nos trabalhos citados foram próximos às obtidas no presente estudo.

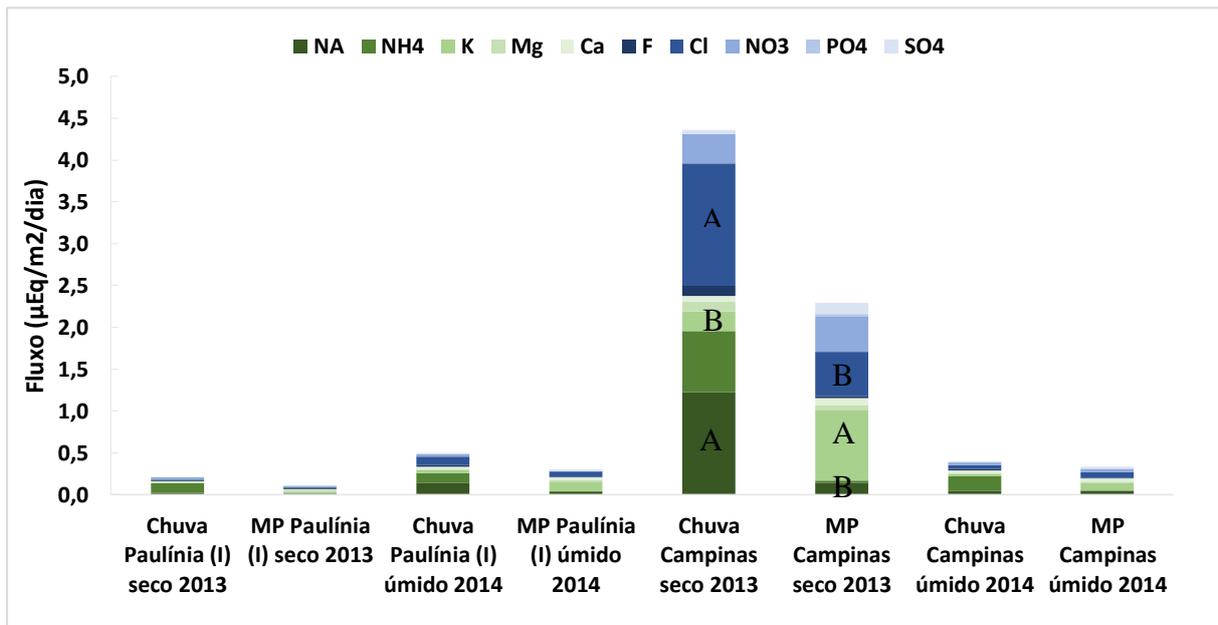


Figura 14. Fluxo iônico médio na deposição seca e úmida nos locais Paulínia (I) e Campinas durante o período seco de 2013 e úmido de 2014. Letras indicam diferença na concentração do íon.

Com base na concentração dos íons expressa por metro quadrado, foi estimado o aporte de íons por meio da deposição de material particulado total e de eventos de precipitação em 01 hectare de cada fragmento próximo aos locais de amostragem em Paulínia (I) e Campinas. Essas estimativas são mostradas na Tabela 5. O total de íons recebido variou entre os locais e períodos, principalmente em função de variações nos diferentes eventos de precipitação, duração e volume de cada evento. Campinas foi o local que mais recebeu íons no período seco, fato indicado pelas maiores medianas em relação a Paulínia (I). Nesse período, em Campinas, com exceção do  $F^-$ , todos os outros íons tiveram valores maiores que 1 g/ha, enquanto o  $F^-$  teve valor máximo de 0,34 g/ha. Em quatro eventos de chuva, a deposição iônica foi maior que 10 g/ha, sendo  $K^+$  o íon com o maior valor, 156,71 g/ha. Já no período úmido, os íons que tiveram as maiores medianas foram  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$  com valores superiores a 1,32 g/ha. Já em Paulínia (I), os maiores valores foram estimados na deposição seca, durante o período seco, com o  $Cl^-$  tendo o maior valor, 49,74 g/ha. Destacaram-se  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ , que na grande maioria dos eventos de chuva, foram depositados em quantidades acima de 1 g/ha. Não houve diferenças durante o período úmido entre os locais. Nesse caso, o

$\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  foram os íons preponderantes, sendo depositados 12,8 g/ha e 11,1 g/ha, respectivamente, nos dois locais. Os íons depositados em maiores quantidades durante esse período foi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  com medianas maiores que 1,08 g/ha. O número de eventos e o volume de chuvas abaixo do esperado para essa época do ano podem explicar essa aparente similaridade. Ainda assim, é possível notar valores de deposição seca superiores no período seco que no úmido.

**Tabela 4. Deposição iônica, em g/ha, nos fragmentos florestais localizados em Paulínia (I) e Campinas, durante o período seco e úmido de 2013. Deposição seca (MP) corresponde a deposição de todo o período de amostragem e deposição úmida foi estimada por evento de chuva amostrado.**

Local	Deposição	Evento	Na	NH <sub>4</sub>	K	Mg	Ca	F	Cl	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>
Paulínia (I)	Seca	-	26,70	3,23	30,46	2,09	4,30	0,37	49,74	29,57	36,01	29,71
	Chuva	26/06/2013	0,33	1,73	0,79	0,72	1,73	0,16	0,61	1,76		0,81
	Chuva	30/06/2013	0,94	1,73	0,35	0,21	0,53	0,14	0,61	1,46		1,87
	Chuva	02/07/2013	0,18	2,03	0,29	0,14	0,49	0,07	0,21	1,16		2,15
	Chuva	14/07/2013	0,29	0,24	0,07	0,08	0,02	0,07	0,08	0,31		0,12
	Chuva	06/08/2013	0,25	3,30	0,52	0,49	1,37	0,14	0,40	2,06		0,68
	Mediana		0,29	1,73	0,35	0,21	0,53	0,14	0,40	1,46		0,81
Campinas	Seca	-	2,90	0,39	29,20	2,38	5,77	0,43	16,57	23,08	4,56	22,25
	Chuva	25/06/2013	26,96	41,17	17,08	19,75	24,66	4,51	22,69	10,63	33,20	31,12
	Chuva	26/06/2013	31,68	32,28	156,71	30,63		6,79	29,35	10,75	17,01	26,39
	Chuva	01/07/2013	4,94	13,39	5,13	3,34	13,64	1,36	3,16	14,20	2,15	11,60
	Chuva	22/07/2013	1,44	6,34	1,51	0,48	1,77	0,19	1,26	6,97		1,63
	Chuva	13/08/2013	4,01	6,76	1,77	1,90	5,22	0,55	0,90	7,36		2,54
	Chuva	14/08/2013	3,48	5,17	2,99	1,97	4,43		3,68	10,05		3,04
	Chuva	19/08/2013	34,71	79,93	32,33	13,28	33,54	3,19	34,60	50,28		36,27
	Chuva	27/08/2013	17,02	45,89	49,01	27,21		11,20	34,59	11,36		33,95
	Chuva	05/09/2013	2,88	5,91	1,59	1,11	4,90	0,35	3,54	6,45		2,04
	Chuva	17/09/2013	0,91	2,82	1,35	0,68	2,07	0,13	1,38	2,47	0,47	0,87
	Chuva	19/09/2013	1,53	6,50	1,77	1,47	4,16	0,33	1,61	4,38		1,47
	Mediana		4,01	6,76	2,99	1,97	4,90	0,96	3,54	10,05	9,58	3,04
Paulínia (I)	Seca	-	0,53	0,26	3,96	0,71	2,16	0,11	2,08	0,36		3,30
	Chuva	23/01/2013	0,88	0,55	3,88	1,12	2,07	0,22	2,25	0,22		1,32
	Chuva	24/01/2013	11,07	3,39	2,39	1,52	4,98	0,89	12,80	5,40		2,48
	Chuva	27/02/2013	1,51	1,97	0,52	0,46	1,88	0,30	1,16	2,14		3,52
	Chuva	28/02/2013	1,84	0,82	0,56	0,15	0,63	0,12	1,82	0,71		0,57
	Chuva	01/03/2013	3,36	3,67	0,93	0,56	2,09	0,25	2,64	2,85		1,00
	Chuva	12/03/2013	0,88	0,88	0,31	0,11	0,48	0,09	0,81	0,39		1,08
	Chuva	21/03/2013	0,92	1,33	0,31	0,17	0,68	0,14	1,07	0,75		0,58
	Mediana		1,51	1,33	0,56	0,46	1,88	0,22	1,82	0,75		1,08
Campinas	Seca	-	0,90	0,05	3,32	0,61	2,47	0,08	2,22	2,13	0,38	3,44
	Chuva	23/01/2013	0,53	0,26	3,96	0,71	2,16	0,11	2,08	0,36		3,30
	Chuva	24/01/2013	0,88	0,55	3,88	1,12	2,07	0,22	2,25	0,22		1,32
	Chuva	28/02/2013	11,07	3,39	2,39	1,52	4,98	0,89	12,80	5,40		2,48
	Chuva	11/03/2013	1,51	1,97	0,52	0,46	1,88	0,30	1,16	2,14		3,52
	Chuva	12/03/2013	1,84	0,82	0,56	0,15	0,63	0,12	1,82	0,71		0,57
	Chuva	19/03/2013	3,36	3,67	0,93	0,56	2,09	0,25	2,64	2,85		1,00
	Chuva	15/04/2013	0,88	0,88	0,31	0,11	0,48	0,09	0,81	0,39		1,08
	Mediana		1,51	0,88	0,93	0,56	2,07	0,22	2,08	0,71		1,32

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos no presente estudo indicaram haver aporte de íons aos fragmentos de Floresta Atlântica situados próximos aos locais de amostragem, na Região Metropolitana de Campinas, devido à deposição seca e úmida de origem antrópica além da origem natural.

As medianas das concentrações semanais de MP foram significativamente mais altas em Cosmópolis, Paulínia (área de cultivo de *Citrus*-Ci) e Jaguariúna, do que as obtidas em Paulínia (área industrial-I), Paulínia (área urbana-U) e Campinas. O aporte de material particulado total e de íons tendeu a ser maior durante a época seca do ano do que durante a época chuvosa. A maior parte do peso do material particulado por m<sup>3</sup> (entre 88,96-95,49%) é representada por componentes não solúveis em água, possivelmente provenientes principalmente da ressuspensão do solo e oriundo do manejo do solo nas áreas agrícolas. Os totais de íons foram proporcionalmente maiores no local de amostragem em Campinas (11,04% do total de MP amostrado/m<sup>3</sup>) do que em Cosmópolis e Paulínia (Ci). O local de Cosmópolis recebeu a menor proporção de íons (4,51%).

Os íons preponderantes encontrados no MP foram o Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que são componentes de fertilizantes, evidenciando a ampla influência agrícola da região, embora não se possam desconsiderar as fontes industriais, especialmente na região de Paulínia, e veiculares, amplamente distribuídas na região de estudo visto que esses íons também se originam do solo (K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) ou de combustão (K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

A análise fatorial apontou similaridade, em termos de variação na composição iônica do material particulado, entre os locais Campinas, Jaguariúna e Paulínia (Ci) e entre Holambra, Paulínia (I) e Paulínia (U). Em Cosmópolis, o único local de amostragem não associado aos fatores extraídos na análise, a composição e distribuição temporal de íons no material particulado devem refletir mais a situação local de contaminação do que a influência

de fontes mais afastadas, como o polo industrial de Paulínia. Análises de cluster sugeriram, ainda, que os íons no MP podem ser provenientes da aplicação de fertilizantes como sulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , nitrato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , nitrato de magnésio,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e fosfato de potássio  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

A principal via de entrada nos ecossistemas dos íons analisados foi a água de chuva, fato evidenciado no período úmido. O material particulado teve maior participação durante o período seco. Os eventos de chuva apresentaram um pH com mediana acima de 6,0, evidenciando que, na região, ocorre um processo de alcalinização da chuva. Em Campinas, o fluxo diário médio e a entrada estimada de cátions e ânions no fragmento de floresta próximo ao local de amostragem (em g/ha) foram mais altos por meio da deposição úmida do que seca, especialmente no período seco. Os íons depositados em maiores quantidades, em ambos os fragmentos, foram  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 6. Referências Bibliográficas

- Agrawal, M., Singh, J.** 2000. Impact of Coal Power Plant Emission on the Foliar Elemental Concentrations in Plants in a Low Rainfall Tropical Region. *Environmental monitoring and assessment* 60:261-282.
- Al-Momania, I. F., Tuncel, S., Eler, Ü., Örtelb, E., Sirin, G.** 1994. Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin. *The Science of the Total Environment*. Vol. 164. pp. 75-85.
- Alfini, A., Maisto, G., Iovieno, P., Rutigliano, F.A. & Bartoli, G.** 1996. Leaf Contamination by Atmospheric Pollutants as Assessed by Elemental Analysis of Leaf Tissue, Leaf Surface Deposit and Soil. *J. Plant Physiol*. Vol. 148. pp. 243-24.
- Allen, A.G., Cardoso, A.A., Wiatr, A.G., Machado, C.M.D., Paterlini, W.C., Baker, J.** 2010. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (1): 87-97.
- Anatolaki, Ch. & Tsitouridou, R.** 2009. Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Research* 92 100–113.
- Arbex, M. A., Cançado, J. E. D., Pereira, L. A. A., Braga, A. L. F., Saldiva, P. H. N.** 2004. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. *J. bras. pneumol.* vol.30 no.2.
- Backes, E., Osório, D. M. M., Rocha, L. D.** 2013. Avaliação da precipitação atmosférica na bacia hidrográfica do rio dos sinos. IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental.
- Baier, M., Kandlbider, A., Gollmack, D., Josef-Dietz, K.** 2005. Oxidative stress and ozone: perception, signaling and response. *Plant, Cell and Environment* 28: 1012-1020.
- Bakonyi, S.M.C., Danni-Oliveira, I.M., Martins, L.C., Braga, A.L.F.** 2004. Poluição atmosférica e doenças respiratórias em crianças na cidade de Curitiba, PR. *Ver Saúde Pública*. vol.38, n.5, pp. 695-700.
- Balestrini, R., Arisci, S., Brizzio, M.C., Mosello, R., Rogora, M. & Tagliaferri, A.** 2007. Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. *Atmospheric Environment* 41:754-756.
- Berner, E.K. & Berner, R.A.** 1996. *Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles in Tectonic Uplift and Climate Change*. Prentice-Hall, New Jersey. pp 353-365.

- Bi, X., Zhang, G., Li, L., Wang, X., Li, M., Sheng, G., Fu, J., Zhou, Z.** 2011. Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China. *Atmospheric Environment*. Vol 45. pp 3447–3453.
- Braun, S., Thomas, V.F.D., Quiring, R. & Flückiger, W.** 2010. Does nitrogen deposition increase forest production? The role of phosphorus. *Environmental Pollution*. Vol. 158. Issue 6. Pp. 2043-2052.
- Bytnerowicza, A., Omasab, K. & Paoletti, E.** 2007. Integrated effects of air pollution and climate change on forests: A northern hemisphere perspective. *Environmental Pollution*. Vol. 147. Issue 3. Pp. 438-445.
- Candido, D.H.** 2007. Inundações no município de Santa Bárbara d'Oeste, SP: condicionantes e impactos. Dissertação (mestrado) - Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas, 2007. 235p.
- Cape, J.N.** 2009. Plants as accumulators of atmospheric emissions. *Developments in Environmental Sciences* 9: 61-98.
- Cape, J.N., Fowler, D. & Davison A.** 2003. Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs. *Environmental International* 29: 201-211.
- Carmo, R.L. & Hogan, D.J.** 2006. Questões ambientais e riscos na Região Metropolitana de Campinas. *In: José Marcos Pinto da Cunha. (Org.). Novas metrópoles paulistas - População, vulnerabilidade e segregação.* Sitta Gráfica e Editora Ltda., Campinas, pp. 581-604.
- Carr, E., Crossett, J., & Grant, M.** 2002. Strategic workplan for particulate matter research: 2000 to 2004. Prepared for the Federal Highway Administration, Washington, DC, by ICF Consulting and Hagler Bailly Services, San Rafael, CA, FHWA-EP-01-029, January. Disponível em: [http://www.fhwa.dot.gov/environment/air\\_quality/research/particulate\\_matter/strategic\\_plan\\_2005-2010/rp20052010.pdf](http://www.fhwa.dot.gov/environment/air_quality/research/particulate_matter/strategic_plan_2005-2010/rp20052010.pdf) . Acesso em 11 Mar. 2015.
- Casale, F., Nieddu, G., Burdino, E., Vignati, D.A.L., Ferretti, C., Ugazio, G.** 2009. Monitoring of Submicron Particulate Matter Concentrations in the Air of Turin City, Italy. Influence of Traffic-limitations. *Water, Air, & Soil Pollution* 196:141-149.
- Castanho, A. D. D. A.** 1999. A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. *São Paulo: Universidade de São Paulo.*

- Castillo, R.A. & Jiusto, J.E.** 1983. The pH and Ionic Composition of Stratiform Cloud Water. *Atmospheric Environment* Vol. 17, No. 8, pp. 1497-1505.
- CETESB.** 2013. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo. Série Relatórios. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>. Acesso em 10 mar. 2014.
- Charlesworth, S., De Miguel, E., Ordóñez A.** 2011. A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environmental Geochemistry and Health* 33:103-123.
- Chiwa, M., Crossley, A., Sheppard, L.J., Sakugawa, H. & Cape J.N.** 2004. Throughfall chemistry and canopy interactions in a Sitka spruce plantation sprayed with six different simulated polluted mist treatments. *Environmental Pollution* 127:57-64.
- Clow, D.W. & Mast, M.A.** 1995. Composition of precipitation, bulk deposition, and runoff at a granitic bedrock catchment in the Loch Vale watershed, Colorado, USA. *Biogeochemistry of Seasonally Snow-Covered Catchments (Proceedings of a Boulder Symposium, July 1995)*. IAHS Publ., no. 228.
- Conceição, F.T., Sardinha, D.S., Souza, A.D.G., Navarro, G.R.B.** 2010. Anthropogenic Influences on Annual Flux of Cations and Anions at Meio Stream Basin, São Paulo State, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution* 205: 79-91.
- Countess, R., Barnard, W., Claiborn, C., Gillette, D., Latimer, D., Pace, T., & Watson, J.** 2001. Methodology for estimating fugitive windblown and mechanically resuspended road dust emissions applicable for regional scale air quality modeling. Final report prepared for the Western Governor's Association, Denver, CO, by Countess Environmental, Westlake Village, CA, WGA Contract No. 30203-9, April.
- Deshmukh, D.K., Deb, M.K., Mkoma, S.L.** 2012. Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India. *Air Quality, Atmosphere & Health*. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/y425375g75751255/>. Acesso em 10 set. 2012.
- Domingos, M., Klumpp, A., Rinaldi, M.C.S., Modesto, I.F., Klumpp, G. & Delitti, W.B.C.** 2003. Combined effects of air and soil pollution by fluoride emissions on *Tibouchina pulchra* Cogn., at Cubatão, SE Brazil, and their relations with aluminium. *Plant and Soil* 249: 297-308.
- Duchiade, M.P.** 1992. Air Pollution and Respiratory Diseases: A Review. *Cad. Saúde Públ.*, Rio de Janeiro, 8 (3): 311-330.

- Emberson, L.** 2003. Air pollution impacts on crops and forests: an introduction. In: L. Emberson, M. Ashmore & F. Murray (eds.). Air pollution impacts on crops and forests. A Global Assessment. Air Pollution Reviews v. 4. Imperial College Press, London, pp. 3-29.
- Emberson, L., Ashmore, M.R., Murray, F., Kuylenstierna, J.C.I., Percy, K.E., Izuta, T., Zheng, Y., Shimizu, H., Sheu, B.H., Liu, C.P., Agrawal, M., Wahid, A., Abdel-Latif, N.M., Van Tienhoven, M., Bauer, L.I. & Domingos, M.** 2001. Impacts of air pollutants on vegetation in developing countries. *Water, Air, and Soil Pollution* 130: 107-118.
- Erhardt, W., Hopker, K.A. Fischer, I.** 1996. Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 8: 237–240.
- Etyemezian, V., Gertler, A., Gillies, J., Kuhns, H., Fitz, D., Damm, C., Denney, C., & Skotnik, J.** 2005. Methods to assess road dust resuspension and results of recent studies. 15th CRC On-road Vehicle Emissions Workshop, San Diego, California, April 4-6. By Desert Research Institute, Reno, NV; CE-CERT, University of California, Riverside, CA; Milwaukee School of Engineering, Milwaukee, WI; Sierra Nevada College, Incline Village, NV.
- Faoro, F. & Iriti, M.** 2005. Cell death behind invisible symptoms: Early diagnosis of ozone injury. *Biologia Plantarum* 49: 585–592.
- Fitz, D.R.** 2001. Measurements of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> emission factors from paved roads in California. Final report prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, CA, by the Center for Environmental Research Technology, College of Engineering, University of California, Riverside, CA, Contract No. 98-723, June.
- Fontenele, A.P.G., Pedrotti, J.J., Fornaro, A.** 2009. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. *Quím. Nova*, vol.32, n.4, pp. 839-844.
- Fornado, A.** 1991. Chuva Ácida em São Paulo: Caracterização Química de Amostras Integradas e Seqüenciais de Deposição Úmida. Dissertação de mestrado. São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Química.
- Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M.A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J.K., Granier, C., Nefel, A., Isaksen, I.S.A., Laj, P., Maione, M., Monks, P.S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neiryneck, J., Personne, E., Wichink-Kruit, R., Butterbach-Bahl, K., Flechard, C., Tuovinen, J.P.,**

- Coyle, M., Gerosa, G., Loubet, B., Altimir, N., Gruenhage, L., Ammann, C., Cieslik, S., Paoletti, E., Mikkelsen, T.N., Ro-Poulsen, H., Cellier, P., Cape, J.N., Horváth, L., Loreto, F., Niinemets, Ü., Palmer, P.I., Rinne, J., Misztal, P., Nemitz, E., Nilsson, D., Pryor, S., Gallagher, M.W., Vesala, T., Skiba, U., Brüggemann, N., Zechmeister-Boltenstern, S., Williams, J., O'Dowd, C., Facchini, M.C., de Leeuw, G., Flossman, A., Chaumerliac, N., Erisman, J.W. 2009. Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions Review. *Atmospheric Environment*, vol. 43, n 33, pp 5193-5267.
- Foyer, C.H., Noctor, G. 2005. Oxidant and antioxidant in plants: a re-evaluation of the concept of oxidative stress in a physiological context. *Plant, Cell and Environment* 28: 1056-1071.
- Galloway, J. N., Likens, G. E., Keene, W. C. & Miller, J. M. 1982. The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), v. 87, n. C11, p. 8771-8786.
- Garcia, G., Allen, A.G. & Cardoso, A.A. 2010. Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. *J. Environ. Monit.*, 12: 1325–1329.
- Gouveia, N., Mendonça, G.A., Leon, A.P.D., Correia, J.E.D.M., Junger, W.L., Freitas, C.U.D., Dumas, R.P., Martins, L.C., Giussepe, L., Conceição, G.M.S., Manerich, A. & Cunha-Cruz, J. 2003. Poluição do ar e efeitos na saúde nas populações de duas grandes metrópoles brasileiras. *Epidemiologia e Serviços de Saúde*, 12(1), 29-40.
- Gupta, A., Kumar, R., Kumari, K. M., & Srivastava, S. S. 2004. Atmospheric dry deposition to leaf surfaces at a rural site of India. *Chemosphere*, 55(8), 1097-1107.
- Gutjahr, M.R. & Tarifa, J.R. 2004. Avaliações da qualidade do ar em Paulínia, SP. *Boletim Goiano de Geografia* 24(1-2):55-68.
- Kim, Y. H., Kim, K. H., Ma, C. J., Shon, Z. H., Park, C. G., Song, S. K., Ro, C.U. & Brown, R. J. 2014. An investigation into the relationship between the major chemical components of particulate matter in urban air. *Chemosphere*, 95, 387-394.
- ICP – Forest. 2005. United Nations Economic Commission for Europe Convention on Long-range Transboundary Air Pollution – International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. Manual on methods and

criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests Part IV – Sampling and Analysis of needles and leaves.

**ICP – Forest.** 2006. United Nations Economic Commission for Europe Convention on Long-range Transboundary Air Pollution – International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part VI – Sampling and Analysis of Deposition.

**IEA.** 2012. Instituto de Economia Agrícola. Área e produção dos principais produtos da agropecuária do estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=8047>. Acesso em 18 set. 2012.

**Jaleel, C.A., Riadh, K., Gopi, K., Manivannan, P., Inès, J., Al-Juburi, H.J., Chang-Xing, Z., Hong-Bo, S. & Panneerselvam, P.** 2009. Antioxidant defense responses: physiological plasticity in higher plants under abiotic constraints. *Acta Physiol Plant* 31:427–436.

**Khemani, L. T., Momin, G. A., Rao, P. P., Safai, P. D., Singh, G., Chatterjee, R. N., & Prakash, P.** 1989. Long-term effects of pollutants on pH of rain water in North India. *Atmospheric Environment (1967)*, 23(4), 753-756.

**Kita, I, Sato, T, Kase, Y & Mitropoulos, P.** 2004. Neutral rains at Athens, Greece: a natural safeguard against acidification of rains. *Sci. Total Environ.* 327, 285-294.

**Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Fomin A.** 2001. Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede europeia para a avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras (EuroBionet). *Rev. bras. Bot.* vol.24, n.4, suppl., pp. 511-518.

**Klumpp, A., Domingos, M. & Klumpp, G.** 2002. Foliar nutrient contents in tree species of the atlantic rain forest as influenced by air pollution from the industrial complex of Cubatão, SE – Brazil. *Water, Air and Soil Pollution* 133: 315-333.

**Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Breuer, J., Vergne, P., Sanz, M.J., Rasmussen, S., Ro-Poulsen, H., Artola, A.R., Peñuelas, J., He, S., Garrec, J.P. & Calatayud, V.** 2009. Airborne trace element pollution in 11 European cities assessed by exposure of standardized ryegrass cultures. *Atmospheric Environment* 43: 329-339.  
**Leal, T.F.M., Fontenele, A.P.G. & Pedrotti, J.J.** 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da Cidade de São Paulo. *Química Nova* 27(6):855-861.

- Leal, T.F.M., Fontenele, A.P.G. & Pedrotti, J.J.** 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da Cidade de São Paulo. *Química Nova* 27(6):855-861.
- LeBolloch, O. & Guerzoni, S.** 1995. Acid and alkaline deposition in precipitation on the western coast of Sardinia, central Mediterranean (40 N, 8 E). *Water, Air and Soil Pollution* 85: 2155-2160.
- Lekouch, I., Mileta, M., Muselli, M., Milimouk-Melnytchouk, I., Šojat, V., Kabbachi, B., & Beysens, D.** 2010. Comparative chemical analysis of dew and rain water. *Atmospheric Research*, 95(2), 224-234.
- Losno, R. G. P. C., Bergametti, G., Carlier, P., & Mouvier, G.** 1991. Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(3), 763-770.
- Mahadevan, T. N., Negi, B. S., & Meenakshy, V.** 1989. Measurements of elemental composition of aerosol matter and precipitation from a remote background site in India. *Atmospheric Environment (1967)*, 23(4), 869-874.
- Mamane, Y., Dayan, U., & Miller, J. M.** 1987. Contribution of alkaline and acidic sources to precipitation in Israel. *Science of the total environment*, 61, 15-22.
- Marquardt, W., & Ihle, P.** 1988. Acidic and alkaline precipitation components in the mesoscale range under the aspect of meteorological factors and the emissions. *Atmospheric Environment (1967)*, 22(12), 2707-2713.
- Marques, M. N., Cotrim, M. B., Pires, M. A. F., & Beltrame Filho, O.** 2007. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. *Química Nova*, 30(5), 1171-1178.
- Matyssek, R., Wieser, G., Calfapietra, C., De Vries, W., Dizengremel, P., Ernst, D., Jolivet, Y., Mikkelsen, T.N., Mohren, G.M.J., Le Thiec, D., Tuovinen, J.-P., Weatherall, A., Paoletti, E.** 2012. Forests under climate change and air pollution: Gaps in understanding and future directions for research. *Environmental Pollution*. 160: 57-65.
- Migliavacca, D., Teixeira, E. C., Wiegand, F., Sanchez, J. D., Fachel, J., & Ribeiro, M.** 2005. Evaluation of the atmospheric deposition in an Urban Region in South Brazil. *Water, air, and soil pollution*, 167(1-4), 91-110.
- Migliavacca, D. M., Teixeira, E. C., & Rodriguez, M. T. R.** 2012. Composição química da precipitação úmida da região metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005-2007. *Quim. Nova*, 35(6), 1075-1083.

- Miguel, A.H.** 1992. Poluição atmosférica urbana no Brasil: Uma visão geral. *Química Nova* 15:118-125.
- Moreira-Nordemann, L. M., Girard, P., Ré Poppi, N.** 1997. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS. *Rev. Bras. Geof.* vol.15 no.1.
- Munger, J. W.** 1982. Chemistry of atmospheric precipitation in the north-central United States: Influence of sulfate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulates. *Atmospheric Environment (1967)*, 16(7), 1633-1645.
- Nowak, D. J., Crane, D. E., & Stevens, J. C.** 2006. Air pollution removal by urban trees and shrubs in the United States. *Urban forestry & urban greening*,4(3), 115-123.
- Oppenheimer, C., Tsanev, V.I., Allen, A.G., Mcgonigle, A.J.S, Cardoso, A.A, Wiatr, A., Paterlini, W. & Dias, C.M.** 2004. NO<sub>2</sub> Emissions from Agricultural Burning in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. Technol* 38:4557-4561.
- Paoletti, E.** 2006. Impact of ozone on Mediterranean forests: A review. *Environmental Pollution* 144: 463–474.
- Paoletti, E., Schaub, M., Matyssek, R., Wieser, G., Augustaitis, A., Bastrup-Birk, A. M., Bytnerowicz, A., Günthardt-Goerg, M.S., Müller-Starck, G. & Serengil, Y.** 2010. Advances of air pollution science: from forest decline to multiple-stress effects on forest ecosystem services. *Environmental pollution*, 158(6), 1986-1989.
- Percy, K. E., & Ferretti, M.** 2004. Air pollution and forest health: toward new monitoring concepts. *Environmental Pollution*, 130(1), 113-126
- Pino, F. A., FRANCISCO, V., TORRES, A., LORENA NETO, B., CASER, D., & BIRAL, M.** 1997. *Levantamento censitário de unidades de produção agrícola do Estado de São Paulo*. IEA/CATI/SAA.
- Prezolli, P.R. & Tresmondi, A.C.C.L.** 2006. Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis de uma indústria petroquímica: Tanques de emissões fugitivas. *Engenharia Ambiental* 3(2):58-72.
- Rocha, G.O. Allen, A.G., & Cardoso, A.A.** 2005. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 39: 5293-5301.
- Saxena, A., Sharma, S., Kulshrestha, U. C., & Srivastava, S. S.** 1991. Factors affecting alkaline nature of rain water in Agra (India). *Environmental Pollution*, 74(2), 129-138.

- Seade.** 2014. Perfil Regional, Perfil da Região: Metropolitana de Campinas, Território e População, Área Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados). Disponível em: <http://www.seade.gov.br/> Acesso em 10 mar. 2014.
- Shrestha, B. M., McConkey, B. G., Smith, W. N., Desjardins, R. L., Campbell, C. A., Grant, B. B., & Miller, P. R.** 2013. Effects of crop rotation, crop type and tillage on soil organic carbon in a semiarid climate. *Canadian Journal of Soil Science*, 93(1), 137-146.
- Silva, A. M. C. D., Mattos, I. E., Freitas, S. R., Longo, K. M., & Hacon, S. S.** 2010) Material particulado (PM<sub>2.5</sub>) de queima de biomassa e doenças respiratórias no sul da Amazônia brasileira. *Rev. bras. epidemiol*, 13(2), 337-351.
- Silva Filho, E.V., Paiva, R.P., Wasserman, J.C., Lacerda, L.D.** 1998. Geochemical Characterization of Rain Water Particulate Material on a Coastal Sub-Tropical Region in SE: Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.9, n.5, pp. 482-486.
- Silva, M. A. S. da, Griebeler, N. P., Borges, L. C.** 2007. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* Vol.11. n.1. pp.108–114.
- Smirnioudi, V. N., & Siskos, P. A.** 1992. Chemical composition of wet and dust deposition in Athens, Greece. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*, 26(4), 483-490.
- Souza, P. A.; Mello, W. Z. de; Maldonado, J. & Evangelista, H.** 2006. Composição Química da Chuva e Aporte Atmosférico na Ilha Grande, RJ, in *Química Nova*, 29(3), pp. 471-6.
- Steinfeld, J. I.** 1998. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 40(7), 26-26.
- Talkner, U., Krämer, I., Hölscher, D., & Beese, F. O.** 2010. Deposition and canopy exchange processes in central-German beech forests differing in tree species diversity. *Plant and soil*, 336(1-2), 405-420.
- Tang, A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H., & Sun, Y.** 2005. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment*, 39(19), 3397-3406.
- Ugucione, C., Felix, E. P., Rocha, G. O. D., & Cardoso, A. A.** 2002. Daytime and nighttime removal processes of atmospheric NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in Araraquara s region-SP. *Eclética Química*, 27(SPE), 103-112.
- VDI - Verein Deutscher Ingenieure.** 2003. Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants. Fundamentals and aims. VDI 3957/2. VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, v.1. 1a, Berlin.

- Wang, W., & Wang, T.** 1996. On acid rain formation in China. *Atmospheric Environment*, 30(23), 4091-4093.
- Wellburn, A.R.** 1990. Why are atmospheric oxides of nitrogen usually phytotoxic and not alternative fertilizers?. *New Phytologist* 115: 395-429.
- Winkler, E. M.** 1976. Weathering rates of stone in urban atmospheres. In *The conservation of stone I. Proceedings of the international symposium, Bologna, June 19-21, 1975* (pp. 27-36). Centro per la conservazione delle sculture all'aperto..