



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SPRAY MARINHO NA
SALINIZAÇÃO DAS ÁGUAS DO SEMI-ÁRIDO
BAIANO**

ADRIANA MORENO COSTA SILVA

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. Vânia Palmeira Campos

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Rosário Zucchi

**SALVADOR - BAHIA
Outubro/ 2012**

ADRIANA MORENO COSTA SILVA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SPRAY MARINHO NA
SALINIZAÇÃO DAS ÁGUAS DO SEMI-ÁRIDO
BAIANO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. Vânia Palmeira Campos
Co-orientadora: **Prof^a. Dra. Maria do Rosário Zucchi**

SALVADOR - BAHIA
Outubro/ 2012

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Silva, Adriana Moreno Costa.
Estudo da influência do spray marinho na salinização das águas do Semi - Árido Baiano /
Adriana Moreno Costa Silva. - 2012.
252 f. : il.

Inclui apêndices.

Orientadora: Profª. Drª. Vânia Palmeira Campos.

Co-orientador: Profª. Drª. Maria do Rosário Zucchi.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Ar-Poluição. 2. Chuvas. 3.Semi - Árido baiano. 4. Spray marinho. I. Campos, Vânia
Palmeira. II. Zucchi, Maria do Rosário. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de
Química. III. Título.

CDD –363.7392

CDU - 504.3.054:543.26

TERMO DE APROVAÇÃO

ADRIANA MORENO COSTA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SPRAY MARINHO NA SALINIZAÇÃO DAS ÁGUAS
DO SEMI-ÁRIDO BAIANO

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos (Orientadora) Vânia P. Campos
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Maria do Rosário Zucchi (Co-Orientadora) M. Zucchi
Doutorado em Física, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Lícia Passos dos Santos Cruz L. Passos
Doutorado em Química, Universidade de Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Anderson Santos Souza Anderson S. Souza
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Maria Cristina Solci M. C. Solci
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP),
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Édler Lins de Albuquerque Édler Lins de Albuquerque
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia

Salvador, 22 de outubro de 2012

DEDICATÓRIA

A **Deus**, pela graça de ter me permitido concluir este trabalho.

A minha mãe, **Nilza Moreno**, meu maior exemplo de força e incentivo e, juntamente com meu pai, **Edvaldo Soares**, sonharam um dia e hoje compartilham este momento importante comigo.

A meu companheiro, **Eduardo de Brito**, que esteve ao meu lado o tempo todo, incentivando, com certeza sem seu apoio nenhum sonho seria possível.

A minha amada filha, **Amanda Moreno**, maior razão de viver, de amor incondicional, que da maneira mais simples soube me compreender e me apoiar mesmo nas minhas ausências.

A meus irmãos, **Tania, Silvia e Luís** e, meus sobrinhos, **Aline, Thiago e Roberto**, que sempre estiveram presentes nas horas de alegria e nos momentos difíceis que passei sempre me incentivaram a não desistir.

AGRADECIMENTOS

A **Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos**, minha orientadora, que abriu meu olhar para uma atuação compromissada com a ciência, meu eterno agradecimento.

A professora e grande amiga, **Maria do Rosário Zucchi** pelo apoio e co-orientação valiosa durante a realização deste trabalho bem como o auxílio para realização de análises isotópicas.

Aos meus **AMIGOS**, **Angela Costa**, **Érica Checcucci**, **Sonja Cavalcanti**, **Sérgio Motta**, **João Pedro Neto**, **Edna Benta**, **Cristian Moraes**, **Fábio Carvalho**, **Leonardo Cavalcanti**, **José Aliçandro**, **Carmem Masutti**, **José Jorge Bispo** e **Eurides Silva**, que cada um do seu jeito me ajudou, apoiou, incentivou, aconselhou, sempre estiveram do meu lado, com certeza foi de grande valia para a finalização deste trabalho.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal da Bahia (UFBA) pela oportunidade de formação acadêmica.

A **UNIVASF**, por ter permitido me afastar das atividades para concluir este trabalho, além de disponibilizar o veículo para trazer os equipamentos de Salvador.

A **CAPES** pela concessão da bolsa no Programa Prodoutoral.

A **Wilson Campos**, irmão da Profa. Vânia, que levou o coletor de chuva para Morro do Chapéu e, me apresentou ao administrador da fazenda onde fiz as coletas.

A Profa. Dra. **Lícia Passos** que organizou os trabalhos de análise das amostras no LAQUAM, bem como **Juliana Barbosa**, **Joilma Menezes** e **Jacqueline Peixoto** pelo compromisso assumido de orientar as IC na minha ausência e, desta forma dar prosseguimento as análises. A **Sara Amoedo** por sua compreensão e atenção sempre dispensada por estar distante.

Aos alunos de IC, **Franciele Oliveira**, **Rafaela Domingues**, **Rafaele Bispo** e **Diego Vasconcellos**, pela ajuda constante nas análises das amostras.

Ao Prof. **Mário Miranda** por disponibilizar os dados da Estação Meteorológica da cidade de Juazeiro/BA. A **Hudson Ellen**, que sempre que precisava dos dados meteorológicos, estava a disposição para me repassar e ajudar na construção dos gráficos. A **Ted Johnson Leitão** que com sua habilidade calibrava os medidores de pH e condutividade deixando-os prontos para minha análise e, eu tinha certeza que poderia contar sempre com ele.

A **Manoel Gregório** que em todas as minhas ausências na cidade, foi quem coletou as amostras de chuva na região de Juazeiro e, mesmo quando não solicitava, lá estava ele a disposição para coletar e, no final das contas se tornou um amigo. E, a **Zé Mário**, que sem ele, com certeza, as coletas de Morro do Chapéu seria impossível, pois foi ele o responsável por coletar as amostras de água de chuva, todos os dias que eu não estava presente.

Um agradecimento muito especial a duas pessoas que sem elas, com certeza, minha análise estatística seria infundada, **Keila Batista** e **Aline Nobre**.

Aos meus sogros, **Marluce** e **Eduardo Silva**, aos meus cunhados, **Sandra Azevedo**, **Diogo Brito** e **Djalma Brito**, que também contribuíram muito para a conclusão deste trabalho.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, me acompanharam, me incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho; caso eu não os tenha citado, me desculpem por esse lapso de memória e sintam-se por mim agradecidos.

O meu muito **obrigada**.

Adriana Moreno

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

Fernando Pessoa

RESUMO

O aporte de espécies químicas para a atmosfera representa importante mecanismo dos processos hidrogeoquímicos, tornando-se muito significativo na região semi-árida, que sofre continuamente com elevada frequência de períodos secos, além dos problemas socioeconômicos. Esta pesquisa objetivou estudar a influência do spray marinho na salinização das águas do Semi-Árido baiano. Amostras de chuva e de material particulado atmosférico (MP) foram feitas em duas estações: Juazeiro, com águas subterrâneas salobras e Morro do Chapéu, com águas doces. Foram determinadas nas amostras de chuva concentrações de espécies inorgânicas, pH e condutividade. No MP foram avaliados os principais íons inorgânicos solúveis em partículas fracionadas por tamanho, utilizando um impactador em cascata, tipo Berner, de seis estágios: 0,06; 0,18; 0,55; 1,7; 4,9 e >14,9 μm . Isótopos estáveis do oxigênio-18 e deutério foram determinados na chuva como traçadores ambientais, analisados por espectrometria de massa, sendo avaliadas as razões isotópicas ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H). Ânions foram analisados por cromatografia iônica; NH_3 por espectrofotometria molecular; Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectrometria de absorção atômica com chama; Na^+ e K^+ por fotometria de chama. Os resultados obtidos mostraram na chuva de Juazeiro: pH entre 5,98 e 7,33, com média ponderada por volume (MPV) 6,80, sugerindo neutralização da acidez da chuva pela amônia ou por partículas básicas do solo, ou ainda, pelo spray marinho. A condutividade variou de 5,21 a 70,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e as concentrações molares médias iônicas, decresceram na seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}^+$. Em Morro do Chapéu o pH da chuva variou de 6,40 a 7,24, com MPV 6,75 e a condutividade de 4,58 a 19,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$. As concentrações molares médias iônicas decresceram na seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$. Considerando as duas localidades, o nível de concentração das principais espécies inorgânicas no MP está na faixa de 13,6-26,9 nmol m^{-3} Cl^- ; 3,23-17,6 nmol m^{-3} NO_3^- ; 2,87-11,0 nmol m^{-3} SO_4^{2-} e 11,5-37,0 nmol m^{-3} Na^+ . O SO_4^{2-} se distribui predominantemente na moda fina do MP atmosférico, indicando origem em transformações gás-partícula e/ou partícula-partícula. Cl^- e Na^+ se apresentam predominando na moda grossa, representando a contribuição do spray marinho. A técnica da análise de componentes principais (ACP) permitiu visualizar a influência marinha sobre as concentrações atmosféricas em ambas as estações, além de outras fontes (continentais naturais e antrópicas) exercendo controle sobre a atmosfera da região. Os resultados demonstram o potencial dos traçadores isotópicos determinados na chuva no entendimento do ciclo hidrológico na área de estudo: em Morro do Chapéu as águas de precipitação são na maior parte do tempo provenientes de locais mais distantes, enquanto que em Juazeiro, vem da própria região, embora frequentemente as massas de ar cheguem do litoral, mostradas pelas trajetórias reversas. A estimativa da contribuição do spray marinho na chuva é muito menor aí (56%) do que em Morro do Chapéu (92%). Apesar disso, em termos quantitativos pode-se concluir que a quantidade de spray marinho que chega à região é insuficiente para salinizar suas águas. Desta forma, a causa da salinização das águas em Juazeiro, deve ser atribuída à geologia local e aos processos de evaporação e concentração de sais.

Palavras-chave: Semi-Árido baiano; spray marinho; chuva; material particulado atmosférico.

ABSTRACT

The contribution of chemical species in the atmosphere is an important mechanism of hydrogeochemical processes, becoming very significant in the semi-arid region, which suffers continuously due to the high frequency of dry periods, in addition to socioeconomic problems. In this context, this research aimed to study the influence of sea spray in the salinization of the semi-arid region. Samples of precipitation and atmospheric particulate matter (PM) were made at two stations: Juazeiro where groundwater is brackish and Morro do Chapéu, where the waters are sweet. Were determined in samples of precipitation the inorganic species concentrations, pH and conductivity. In airborne PM were evaluated major ions soluble inorganic in particles fractionated by size using a cascade impactor, type Berner, six stages: 0.06, 0.18, 0.55, 1.7, 4.9 and >14.9 μm . Isotopes of oxygen-18 and deuterium in precipitation were determined as tracers environmental analyzed by mass spectrometry and evaluated the isotopic ratios ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H). Anions were analyzed by ionic chromatography, NH_3 by molecular spectrophotometry; Ca^{2+} and Mg^{2+} by atomic absorption spectrometry with flame; Na^+ and K^+ by flame photometry. The results obtained showed the rain of the Juazeiro: pH between 5.98 and 7.33, with an average weighted by volume (MPV) 6.80, suggesting neutralizing the acidity of rain by ammonia or basic particles of soil or, by spray sea. The conductivity ranged from 5.21 to 70.8 $\mu\text{S cm}^{-1}$ and the mean ionic molar concentrations, decreased in the following order: $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}^+$. In Morro do Chapéu shows pH of rain ranged from 6.40 to 7.24 with MPV 6.75 and conductivity from 4.58 to 19.1 $\mu\text{S cm}^{-1}$. The mean ionic molar concentrations, decreased in the following order: $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$. Considering the two locations, the level of concentration of major inorganic species in MP is in the range of 13.6 to 26.9 nmol m^{-3} Cl^- , 3.23 to 17.6 nmol m^{-3} NO_3^- , 2.87-11.0 nmol m^{-3} SO_4^{2-} and 11.5 to 37.0 nmol m^{-3} Na^+ . In MP there is a predominance of SO_4^{2-} in fine fraction, confirming its origin in gas-particle transformations and/or between particles. Na^+ and Cl^- is present predominantly trendy thick, these represent the sea spray. The technique of principal component analysis (PCA) allowed visualization of the marine influence on atmospheric concentrations in both seasons, it also indicates the existence of other sources (continental natural and anthropogenic) exerting some control over the dynamics of atmospheric constituents in the region. The results demonstrate the potential of certain isotopic tracers in the rain in the understanding of the hydrological cycle in the study area. The waters in precipitation in Morro do Chapéu are mostly coming from further afield, while in Juazeiro, comes from the region although often air masses reach the coast, shown by reverse trajectories. The estimated contribution of sea spray in the rain there is much less (56%) than in Morro do Chapéu (92%). Nevertheless, in quantitative terms one can conclude that the amount of sea spray reaching the region is insufficient to salinize its waters. Thus, the cause of salinization of water in Juazeiro, should be attributed to local geology and the processes of evaporation and concentration of salts.

Keywords: Semi-Arid of Bahia; sea spray; rain; atmospheric particulate matter.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. DESCRIÇÃO DA ÁREA DO ESTUDO	23
2.1 A Região Semi-Árida	23
2.1.1 Caracterização climática de áreas específicas do Semi-Árido Baiano	24
2.1.2 Caracterização da Geologia.....	26
2.1.2.1 Geologia: Juazeiro	26
2.1.2.2 Geologia: Morro do Chapéu.....	30
2.1.3 Caracterização das Águas Subterrâneas.....	33
3. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO	35
4. REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O TEMA DO TRABALHO	38
4.1 A Problemática da Escassez de Água na Terra.....	38
4.2 Atmosfera.....	41
4.2.1 Composição Química da Atmosfera	42
4.2.1.1 Transformações Químicas e Físicas na Atmosfera.....	43
4.2.2 Meteorologia e a Composição Atmosférica.....	44
4.2.3 Material Particulado Atmosférico	47
4.2.3.1 Spray Marinho.....	48
4.2.3.2 Classificação, Fontes e Caracterização Química do Material Particulado	51
4.2.4 Processos de remoção dos constituintes traços Atmosféricos	62
4.2.4.1 Deposição seca.....	63
4.2.4.2 Deposição úmida	64
4.2.5 Técnicas de Amostragem de Constituintes do Ar Atmosférico	66
4.2.5.1 Material Particulado Atmosférico.....	66
4.2.5.2 Amostragem de Água de Chuva	70
4.2.6 Métodos de Análise Química de constituintes traços atmosféricos	71
4.3 Impactos Ambientais.....	72
4.3.1 Causas da Salinização das Águas Naturais	73
4.3.1.1 Causas Naturais.....	74
4.3.1.1.1 Processos de Evaporação e Hidrogeoquímicos.....	74
4.3.1.1.2 Intrusão Salina	77
4.3.1.1.3 Deposição do Spray Marinho.....	78
4.3.1.2 Causas Antropogênicas de Salinização de Águas Naturais.....	79
5 PARTE EXPERIMENTAL	82
5.1 DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM (Figura 16).....	82
5.2 Amostragem.....	83

5.2.1	Amostragem da Água de Chuva	84
5.2.2	Amostragem do Material Particulado Atmosférico:	86
5.3	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	89
5.3.1	Métodos Analíticos para Espécies Químicas na Chuva (Deposição apenas úmida):	90
5.3.1.1	Determinação dos Ânions: Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}	90
5.3.1.2	Determinação de NH_4^+	91
5.3.1.3	Determinação de Na^+ e K^+	92
5.3.1.4	Determinação de Ca^{2+} e Mg^{2+}	93
5.3.1.5	Medidas de pH.....	94
5.3.1.6	Medidas de Condutividade.....	94
5.3.2	Métodos Analíticos para Espécies Químicas no Material Particulado Atmosférico	94
5.3.3	Método Analítico para Medida Isotópica na Água de Chuva:	95
5.3.4	Análise Estatística:.....	97
5.3.4.1	Matriz de Correlação Linear.....	97
5.3.4.2	Análise de Componentes Principais (ACP):.....	98
5.4	CRITÉRIOS DE QUALIDADE PARA ANÁLISE DOS DADOS.....	99
5.4.1	Balanço Iônico:	100
5.4.2	Balanço de Condutividade:.....	101
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	103
6.1	CHUVA (DEPOSIÇÃO APENAS ÚMIDA).....	103
6.1.1	Características iônicas da chuva nas duas estações de amostragem.....	109
6.1.2	Análise Estatística.....	124
6.1.2.1	Matriz de Correlação Linear.....	124
6.1.2.2	Análise dos Componentes Principais (ACP)	127
6.2	MATERIAL PARTICULADO.....	132
6.2.1	Análise Estatística dos dados referentes ao Material Particulado Atmosférico	154
6.2.1.1	Matriz de Correlação Linear – Pearson.....	154
6.2.1.2	Análise dos Componentes Principais - ACP	155
6.3	MEDIDAS ISOTÓPICAS.....	174
6.3.1	Caracterização Isotópica da Precipitação.....	174
7	CONCLUSÕES	188
8	PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS	192

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. MAPA DO SEMI-ÁRIDO BRASILEIRO COM INDICAÇÃO DAS CIDADES DE JUAZEIRO/BA E MORRO DO CHAPÉU/BA FONTE: IBGE, 2008.....	25
FIGURA 2. ESBOÇO GEOLÓGICO DO MUNICÍPIO DE JUAZEIRO / BA, INCLUINDO A ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM. 29	
FIGURA 3. ESBOÇO GEOLÓGICO DO MUNICÍPIO DE MORRO DO CHAPÉU / BA, INCLUINDO A ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM.	32
FIGURA 4. DOMÍNIOS HIDROGEOLÓGICOS DAS REGIÕES ONDE SE LOCALIZAM JUAZEIRO E MORRO DO CHAPÉU / BA.....	34
FIGURA 5. DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA DOCE E SALGADA NO MUNDO.....	38
FIGURA 6. CICLO HIDROLÓGICO	39
FIGURA 7. FATORES INTERVENIENTES E INDICADORES DA QUALIDADE DA ÁGUA FONTE: MACIEL JR., 2000 APUD PROENÇA, 2004.	40
FIGURA 8. CAMADAS DA ATMOSFERA COM PERFIL DE TEMPERATURA FONTE: ADAPTADO DE WARNECKE (1991).	41
FIGURA 9. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS, TRANSPORTE, TRANSFORMAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE GASES TRAÇOS ATMOSFÉRICOS.....	44
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE O CLIMA - OCEANO - TERRA – HOMEM. FONTE: ADAPTADO DE HUGHTON (1998) APUD LYRA (2008).	45
FIGURA 11. ESQUEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO DE ACORDO COM O TAMANHO MOSTRANDO AS TRÊS MODAS: 1) MODA NUCLEAÇÃO (PARTÍCULAS ULTRAFINAS E NÚCLEO DE AITKEN), 2) MODA DE ACUMULAÇÃO E 3) AEROSSÓIS GERADOS MECANICAMENTE.	52
FIGURA 12. ILUSTRAÇÃO DE LOCAIS POTENCIAIS DE DEPOSIÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO NO TRATO RESPIRATÓRIO (FONTE: ADAPTADO DE GUARIEIRO ET AL., 2011).	54
FIGURA 13. PERCENTUAL DE PARTÍCULAS EMITIDAS PELAS PRINCIPAIS FONTES ANTRÓPICAS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS.....	56
FIGURA 14. TEMPO DE RESIDÊNCIA MÉDIO PARA AS PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO EM FUNÇÃO DO SEU TAMANHO (BAIRD, 2002).....	65
FIGURA 15. IMPACTADOR EM CASCATA BERNER.FONTE: WANG & JOHN (1988).....	69
FIGURA 16. LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM NA REGIÃO SEMI-ÁRIDA BAIANA.....	83
FIGURA 17. COLETOR DE DEPOSIÇÃO APENAS ÚMIDA.....	84
FIGURA 18. COLETOR DE ÁGUA DE CHUVA PARA MEDIDAS ISOTÓPICAS.	86
FIGURA 19. IMPACTADOR EM CASCATA BERNER A) MONTADO; B) DESMONTADO MOSTRANDO ESTÁGIOS COM MEMBRANAS CONTENDO MP AMOSTRADO.	87
FIGURA 20. SISTEMA DUAL INLET FONTE: CLARK E FRITZ (1997)	96
FIGURA 21. DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS EM MÉDIA PONDERADA POR VOLUME (MMOL L ⁻¹) NA DEPOSIÇÃO APENAS ÚMIDA NA ESTAÇÃO DE JUAZEIRO NO PERÍODO DE 2010 A 2011.	109

FIGURA 22. DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS EM MÉDIA PONDERADA POR VOLUME (MMOL L^{-1}) NA DEPOSIÇÃO APENAS ÚMIDA NA ESTAÇÃO DE MORRO DO CHAPÉU NO PERÍODO DE 2010 A 2011.	110
FIGURA 23. TRAJETÓRIAS REVERSAS TÍPICAS DAS MASSAS DE AR QUE APORTAM (A) EM JUAZEIRO. (B) EM MORRO DO CHAPÉU.	113
FIGURA 24. CONCENTRAÇÃO MÉDIA PONDERADA DE CL^- E NA^+ NA DEPOSIÇÃO “APENAS ÚMIDA” NAS DUAS ESTAÇÕES DO SEMI-ÁRIDO BAIANO, 2010-2011.	116
FIGURA 25. FREQUÊNCIA DE VALORES DE PH DA CHUVA NAS ESTAÇÕES MONITORADAS.....	119
FIGURA 26. QUANTIFICAÇÃO DA NEUTRALIZAÇÃO DA ACIDEZ DOS EVENTOS CHUVOSOS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO SEMI-ÁRIDO BAIANO PELO SPRAY MARINHO (2010-2011): A) JUAZEIRO; B) MORRO DO CHAPÉU.	123
FIGURA 27. FREQUÊNCIA DE PERCENTAGENS DE NEUTRALIZAÇÃO DA ACIDEZ DA CHUVA PELO SPRAY MARINHO NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM (2010 – 2011)	124
FIGURA 28. (A.1) GRÁFICO DE PESOS (PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO); (B.1) GRÁFICO DOS ESCORESDE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS AMOSTRAS EM JUAZEIRO; (A.2) GRÁFICO DA PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO; (B.2) GRÁFICO DOS ESCORESDE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS AMOSTRAS EM MORRO DO CHAPÉU.....	130
FIGURA 29. DENDROGRAMA OBTIDO POR HCA DAS VARIÁVEIS DE TODAS AS AMOSTRAS: LIGAÇÃO WARD’S COM MEDIDAS DAS DISTÂNCIAS EUCLIDIANA. (A) ESTAÇÃO: JUAZEIRO; (B) ESTAÇÃO: MORRO DO CHAPÉU.	131
FIGURA 30. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS NA ATMOSFERA DO SEMI-ÁRIDO BAIANO. (A) LOCALIDADE JUAZEIRO, A 386 M DE ALTITUDE E (B) MORRO DO CHAPÉU, A 1003 M.	137
FIGURA 31. DISTRIBUIÇÃO TÍPICA DE TAMANHO DE PARTÍCULAS NORMALIZADA PARA A MASSA TOTAL NA ATMOSFERA DO SEMI-ÁRIDO BAIANO. (A) LOCALIDADE JUAZEIRO, A 386 M DE ALTITUDE E (B) MORRO DO CHAPÉU, A 1003 M.	137
FIGURA 32. PERCENTUAIS DOS PRINCIPAIS ÍONS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NAS ESTAÇÕES AMOSTRADAS (A) JUAZEIRO; (B) MORRO DO CHAPÉU (2010-2011).	138
FIGURA 33. DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS NA MODA FINA E GROSSA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NO SEMI-ÁRIDO BAIANO.	140
FIGURA 34. TRAJETÓRIAS REVERSAS TÍPICAS DAS MASSAS DE AR EM (A) JUAZEIRO. (B) MORRO DO CHAPÉU.	141
FIGURA 35. CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE SO_4^{2-} NA ATMOSFERA DO SEMI-ÁRIDO, FRACIONADO POR TAMANHO DE PARTÍCULA (A): EM NMOL M^{-3} (B): NORMALIZADO PARA MASSA TOTAL.....	142
FIGURA 36. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE EXCESSO DE SULFATO ($\text{SO}_4^{2-}_{\text{NSS}}$) NA ATMOSFERA DO SEMI-ÁRIDO BAIANO, FRACIONADO POR TAMANHO DE PARTÍCULA.	143
FIGURA 37. CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE NO_3^- NA ATMOSFERA DO SEMI-ÁRIDO BAIANO, FRACIONADO POR TAMANHO DE PARTÍCULA (A): EM NMOL M^{-3} (B): NORMALIZADO PARA MASSA TOTAL.....	145
FIGURA 38. CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE CL^- NA ATMOSFERA DO SEMI-ÁRIDO BAIANO, FRACIONADO POR TAMANHO DE PARTÍCULA (A): NMOL M^{-3} (B): NORMALIZADA PARA MASSA TOTAL	147

FIGURA 39. CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Na^+ NA ATMOSFERA DO SEMI-ÁRIDO, FRACIONADA POR TAMANHO DE PARTÍCULA (A): EM NMOL M^{-3} (B): NORMALIZADO PARA MASSA TOTAL.	148
FIGURA 40. PERCENTUAIS DOS PRINCIPAIS ÍONS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NA MODA GROSSA NAS ESTAÇÕES AMOSTRADAS (A) JUAZEIRO; (B) MORRO DO CHAPÉU (2010-2011).	149
FIGURA 41. CONCENTRAÇÕES MÉDIAS EM NMOL M^{-3} DE DÉFICIT DE CLORETO E CORRESPONDENTES SOMAS EQUIVALENTES $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NO SEMI-ÁRIDO BAIANO (A) MODA GROSSA (B) MODA FINA.	151
FIGURA 42. CONCENTRAÇÕES MÉDIAS EM NMOL M^{-3} DO DÉFICIT DE CLORETO E CORRESPONDENTE SOMA EQUIVALENTE $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO TOTAL NO SEMI-ÁRIDO BAIANO (A) CONSIDERANDO $\text{SO}_4^{2-}_{\text{NSS}}$ (B) CONSIDERANDO $\text{SO}_4^{2-}_{\text{TOTAL}}$	152
FIGURA 43. (A) GRÁFICO DE PESOS (PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO); (B) GRÁFICO DOS ESCORES DE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS VARIÁVEIS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO COM A PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO.	157
FIGURA 44. DENDROGRAMA OBTIDO POR HCA DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: LIGAÇÃO WARD'S COM MEDIDAS DAS DISTÂNCIAS EUCLIDIANA. (A) VARIÁVEIS; (B) AMOSTRAS DO ESTÁGIO 1 (S1) – 0,06 μM DO IMPACTADOR BERNER.	158
FIGURA 45. (A) GRÁFICO DE PESOS (PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO); (B) GRÁFICO DOS ESCORES DE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS VARIÁVEIS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO COM A PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO.	160
FIGURA 46. DENDROGRAMA OBTIDO POR HCA DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: LIGAÇÃO WARD'S COM MEDIDAS DAS DISTÂNCIAS EUCLIDIANA. (A) VARIÁVEIS; (B) AMOSTRAS DO ESTÁGIO 2 (S2) – 0,18 μM DO IMPACTADOR BERNER.	161
FIGURA 47. (A) GRÁFICO DE PESOS (PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO); (B) GRÁFICO DOS ESCORES DE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS VARIÁVEIS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO COM A PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO.	163
FIGURA 48. DENDROGRAMA OBTIDO POR HCA DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: LIGAÇÃO WARD'S COM MEDIDAS DAS DISTÂNCIAS EUCLIDIANA. (A) VARIÁVEIS; (B) AMOSTRAS DO ESTÁGIO 3 (S3) – 0,55 μM DO IMPACTADOR BERNER.	164
FIGURA 49. (A) GRÁFICO DE PESOS (PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO); (B) GRÁFICO DOS ESCORES DE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS VARIÁVEIS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO COM A PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO.	166
FIGURA 50. DENDROGRAMA OBTIDO POR HCA DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: LIGAÇÃO WARD'S COM MEDIDAS DAS DISTÂNCIAS EUCLIDIANA. (A) VARIÁVEIS; (B) AMOSTRAS DO ESTÁGIO 4 (S4) – 1,7 μM DO IMPACTADOR BERNER.	167
FIGURA 51. (A) GRÁFICO DE PESOS (PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO); (B) GRÁFICO DOS ESCORES DE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS VARIÁVEIS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO COM A PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO.	169
FIGURA 52. DENDROGRAMA OBTIDO POR HCA DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: LIGAÇÃO WARD'S COM MEDIDAS DAS DISTÂNCIAS EUCLIDIANA. (A) VARIÁVEIS; (B) AMOSTRAS DO ESTÁGIO 5 (S5) – 4,9 μM DO IMPACTADOR BERNER.	170
FIGURA 53. (A) GRÁFICO DE PESOS (PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO); (B) GRÁFICO DOS ESCORES DE PC1 <i>VERSUS</i> PC2, OBTIDO DE TODAS AS VARIÁVEIS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO COM A PROJEÇÃO DAS VARIÁVEIS NO ESPAÇO.	172

FIGURA 54. DENDROGRAMA OBTIDO POR HCA DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: LIGAÇÃO WARD'S COM MEDIDAS DAS DISTÂNCIAS EUCLIDIANA. (A) VARIÁVEIS; (B) AMOSTRAS DO ESTÁGIO 6 (S6) – >14,9 µM DO IMPACTADOR BERNER.	173
FIGURA 55. VARIAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO TOTAL DIÁRIA E VALORES ISOTÓPICOS - JUAZEIRO (2010-2011) ..	180
FIGURA 56. VARIAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO TOTAL DIÁRIA E VALORES ISOTÓPICOS – MORRO DO CHAPÉU (2010-2011)	181
FIGURA 57. COMPORTAMENTO DAS LINHAS LOCAIS MENSIS DE EVAPORAÇÃO NAS ESTAÇÕES DE JUAZEIRO (VERDE) E MORRO DO CHAPÉU (AZUL) EM RELAÇÃO À LINHA METEÓRICA GLOBAL (LMG, VERMELHA).	185
FIGURA 58. COMPORTAMENTO DAS LINHAS LOCAIS DIÁRIAS DE EVAPORAÇÃO NAS ESTAÇÕES DE JUAZEIRO (ROSA) E MORRO DO CHAPÉU (VERMELHA) EM RELAÇÃO À LINHA METEÓRICA GLOBAL (LMG, AZUL)...	186
FIGURA 59. TRAJETÓRIAS REVERSAS DAS MASSAS DE AR EM MORRO DO CHAPÉU (DEZEMBRO/2010).	187

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPARAÇÃO ENTRE OS PADRÕES DIÁRIOS E ANUAIS DE $MP_{2,5}$ E MP_{10} ADOTADOS PELO BRASIL (CONAMA), ESTADOS UNIDOS (EPA), UNIÃO EUROPÉIA (ECE) E OS RECOMENDADOS PELA ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS).....	69
TABELA 2. TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS E SEUS RESPECTIVOS LIMITES DE DETECÇÃO	89
TABELA 3. PREPARO DE PADRÕES PARA A CURVA ANALÍTICA E AMOSTRAS DE CHUVA PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS, NITRATOS E SULFATOS POR CROMATOGRAFIA IÔNICA.....	91
TABELA 4. VOLUMES DOS REAGENTES E ORDEM DE ADIÇÃO DETERMINAÇÃO ANÁLISE DE NH_4^+ POR ESPECTROFOTOMETRIA MOLECULAR VISÍVEL (MÉTODO AZUL DO INDOFENOL, $\lambda = 630$ NM).	92
TABELA 5. PREPARAÇÃO DE PADRÕES DA CURVA ANALÍTICA E AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE SÓDIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA.....	93
TABELA 6. CRITÉRIOS EXIGIDOS PARA O BALANÇO IÔNICO	100
TABELA 7. CRITÉRIOS REQUERIDOS PARA O BALANÇO DE CONDUTIVIDADE	101
TABELA 8. CONCENTRAÇÕES EM μMOLL^{-1} DE CÁTIONS E ÂNIONS NA DEPOSIÇÃO “APENAS ÚMIDA” (ÁREA DO COLETOR: 598 cm^2), NA ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM LOCALIZADA NA CIDADE DE JUAZEIRO/BA NO SEMI-ÁRIDO BAIANO (2010 A 2011).....	104
TABELA 9. CONCENTRAÇÕES EM $\mu\text{MOL L}^{-1}$ DE CÁTIONS E ÂNIONS NA DEPOSIÇÃO “APENAS ÚMIDA” (ÁREA DO COLETOR: 598 cm^2), NA ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM LOCALIZADA NA CIDADE DE MORRO DO CHAPÉU/BA NO SEMI-ÁRIDO BAIANO (2010 A 2011).	106
TABELA 10. RAZÕES ÁGUA DO MAR E ÁGUA DA CHUVA E CÁLCULOS DO COM% E COA% NA ESTAÇÃO DE JUAZEIRO NO SEMI-ÁRIDO BAIANO (2010-2011)	114
TABELA 11. RAZÕES ÁGUA DO MAR E ÁGUA DA CHUVA E CÁLCULOS DO COM% E COA% NA ESTAÇÃO DE MORRO DO CHAPÉU NO SEMI-ÁRIDO BAIANO (2010-2011)	114
TABELA 12. RAZÕES Cl^-/Na^+ NA DEPOSIÇÃO “APENAS ÚMIDA” NAS DUAS ESTAÇÕES DO SEMI-ÁRIDO BAIANO, 2010 – 2011.....	115
TABELA 13. TAXAS DE NEUTRALIZAÇÃO DA ACIDEZ DA CHUVA COM RELAÇÃO AOS ÁCIDOS H_2SO_4 E HNO_3 NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM (2010-2011).	120
TABELA 14. % EQUIVALENTE À NEUTRALIZAÇÃO DA CHUVA REFERENTES AOS ÁCIDOS H_2SO_4 E HNO_3 NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM (2010-2011)	121
TABELA 15. FATOR DE NEUTRALIZAÇÃO DA ACIDEZ DAS AMOSTRAS DE CHUVA POR ÍONS ALCALINOS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM (2010-2011)	122
TABELA 16. MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE ÍONS UTILIZANDO O COEFICIENTE DE PEARSON PARA ÍONS NA DEPOSIÇÃO APENAS ÚMIDA NA REGIÃO SEMI-ÁRIDA (2010 – 2011).....	125
TABELA 17. PESO DE CADA UMA DAS VARIÁVEIS ORIGINAIS NA CONSTRUÇÃO DAS CP DE TODAS AS AMOSTRAS (A) ESTAÇÃO: JUAZEIRO; (B) ESTAÇÃO: MORRO DO CHAPÉU	128
TABELA 18. CONCENTRAÇÃO $ng\ m^{-3}$ ($nmol\ m^{-3}$) DE CLORETO, NITRATO, SULFATO E SÓDIO NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO TOTAL E FRACIONADO POR TAMANHO. ESTAÇÃO: JUAZEIRO (NOVEMBRO/2010).....	133

TABELA 19. CONCENTRAÇÃO NG M^{-3} (NMOL M^{-3}) DE CLORETO, NITRATO, SULFATO E SÓDIO NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO TOTAL E FRACIONADO POR TAMANHO. ESTAÇÃO: JUAZEIRO (ABRIL/2010)	134
TABELA 20. CONCENTRAÇÃO NG M^{-3} (NMOL M^{-3}) DE CLORETO, NITRATO, SULFATO E SÓDIO NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO TOTAL E FRACIONADO POR TAMANHO. ESTAÇÃO: MORRO DO CHAPÉU (NOVEMBRO/2010)	135
TABELA 21. CONCENTRAÇÃO NG M^{-3} (NMOL M^{-3}) DE CLORETO, NITRATO, SULFATO E SÓDIO NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO TOTAL E FRACIONADO POR TAMANHO. ESTAÇÃO: MORRO DO CHAPÉU (ABRIL/2010).....	136
TABELA 22. RAZÃO MOLAR ENTRE AS ESPÉCIES QUE CARACTERIZA A PREDOMINÂNCIA DOS SAIS: NaCl ; NaNO_3 E Na_2SO_4 NO MP	150
TABELA 23. MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE ÍONS UTILIZANDO O COEFICIENTE DE PEARSON PARA TODOS OS ESTÁGIOS – (S1 A S6): 0,06 A 14,9 μM DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	154
TABELA 24. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO MP ATMOSFÉRICO FRACIONADO POR TAMANHO (ESTÁGIO 1: 0,06 μM) PARA A ANÁLISE MULTIVARIADA E CONCENTRAÇÕES (NMOL M^{-3}) DOS ANALITOS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM DESTE ESTUDO.	156
TABELA 25. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO MP ATMOSFÉRICO FRACIONADO POR TAMANHO (ESTÁGIO 2: 0,18 μM) PARA A ANÁLISE MULTIVARIADA E CONCENTRAÇÕES (NMOL M^{-3}) DOS ANALITOS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM DESTE ESTUDO.	159
TABELA 26. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO MP ATMOSFÉRICO FRACIONADO POR TAMANHO (ESTÁGIO 3: 0,55 μM) PARA A ANÁLISE MULTIVARIADA E CONCENTRAÇÕES (NMOL M^{-3}) DOS ANALITOS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM DESTE ESTUDO.	162
TABELA 27. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO MP ATMOSFÉRICO FRACIONADO POR TAMANHO (ESTÁGIO 4: 1,7 μM) PARA A ANÁLISE MULTIVARIADA E CONCENTRAÇÕES (NMOL M^{-3}) DOS ANALITOS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM DESTE ESTUDO.....	165
TABELA 28. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO MP ATMOSFÉRICO FRACIONADO POR TAMANHO (ESTÁGIO 5: 4,9 μM) PARA A ANÁLISE MULTIVARIADA E CONCENTRAÇÕES (NMOL M^{-3}) DOS ANALITOS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM DESTE ESTUDO.....	168
TABELA 29. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO MP ATMOSFÉRICO FRACIONADO POR TAMANHO (ESTÁGIO 6: >14,9 μM) PARA A ANÁLISE MULTIVARIADA E CONCENTRAÇÕES (NMOL M^{-3}) DOS ANALITOS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM DESTE ESTUDO.	171
TABELA 30. PRECIPITAÇÃO DIÁRIA E VALORES ISOTÓPICOS - JUAZEIRO (2010-2011)	176
TABELA 31. PRECIPITAÇÃO DIÁRIA E VALORES ISOTÓPICOS – MORRO DO CHAPÉU (2010-2011)	177

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
BACKGROUND	Concentração preexistente de poluentes atmosféricos, ou seja, concentração deste poluente anterior à existência de uma determinada fonte poluidora.
CCN	Núcleos de Condensação em Nuvem
CI	Cromatografia Iônica
CPRM	Serviço Geológico do Brasil
COM	Contribuição de Origem Marinha
COA	Contribuição de Origem Antrópica
CONAMA	Conselho Nacional para Meio Ambiente
EPA	Environmental Protection Agency
HCA	Análise de componente Hierárquica
HI-VOL	High Volume Sampler
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
LFNA	Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Federal da Bahia
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
MBL	Camada Limite Marinha
MP	Material Particulado
MPV	Média Ponderada por Volume
MRC	Material de referência certificado
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards
NO_x	Óxidos de Nitrogênio: NO + NO ₂
ACP	Análise de Componente Principal
PI	Partículas Inaláveis
PM₁₀	Material particulado de diâmetro inferior a 10 µm
PM_{2,5}	Material particulado de diâmetro inferior a 2,5 µm
PTS	Partículas totais em suspensão
SMOG	Termo derivado das palavras smoke (fumaça) e fog (neblina), originalmente referido à poluição causada pela queima do carvão.
SMOW	Standard Mean Ocean Water
VSMOW	Vienna-Standard Mean Ocean Water
WHO	World Health Organization

1. INTRODUÇÃO

A crescente expansão demográfica e industrial, aliada ao desenvolvimento socioeconômico ocorridos nas últimas décadas tem ocasionado impactos diversos nos recursos naturais, principalmente nos recursos hídricos. Em nível global, os recursos hídricos tendem a se tornar mais escassos, devido aos processos de uso e de poluição crescentes, provenientes de fontes pontuais, como os resíduos domésticos ou industriais, e não-pontuais, como a agricultura, caso não haja ações enérgicas visando à melhoria da gestão da oferta e da demanda da água.

A poluição hídrica pode ter origem química, física ou biológica, sendo que em geral a adição de um tipo destes poluentes altera também as outras características da água. Desta forma, o conhecimento destas interações é de extrema importância para que se possa lidar da melhor forma possível com as fontes de poluição (PEREIRA, 2004). Sendo assim, além dos problemas relacionados à quantidade da água, a contaminação dos mananciais, principalmente, por atividades antrópicas, impede, por exemplo, seu uso para abastecimento humano e agrava o problema da escassez deste recurso. E isto, é mais preocupante nas regiões áridas e semi-áridas, onde a água tornou-se um fator limitante para o desenvolvimento urbano, industrial e agrícola (BRAGA et al., 2004). Por esta razão, a disponibilidade de recursos hídricos de qualidade marginal como água de drenagem, águas salinas e águas residuais tratadas tornaram-se uma realidade importante. No entanto, a falta de controle na qualidade das águas que são utilizadas na irrigação poderá levar a salinidade do solo (BELTRAN, 1999). Graves danos ao ecossistema podem ser causados se as taxas de captação de água excedam as taxas de renovação natural, conduzindo a um esgotamento ou salinização das reservas, levando a desertificação das terras.

A região semi-árida brasileira, por tratar-se de uma região com características naturais complexas e altamente heterogêneas em relação à chuva, ao solo e a vegetação, com ocorrência de baixas precipitações e elevadas taxas evapotranspirométricas. Esta junção de fatores favorecem a concentração de solutos nas águas, outros fatores naturais, principalmente a geologia, tem forte

influência na qualidade das águas. As relações entre homem e ambiente delinham os aspectos sociais, econômicos e políticos dessa sociedade tão marcada pela escassez de água.

Na Bahia, o semi-árido ocupa a parte central do Estado - abrange cerca de 2/3 da sua área, contendo 258 dos 417 municípios, sendo descrito como terras muito antigas, com precipitações médias não maiores que 800 mm/ano (IBGE, 2002). O levantamento de dados da qualidade e usos das águas superficiais e subterrâneas, do Semi-Árido baiano, é necessário para fornecer bases sólidas e confiáveis para os mais diversos órgãos, quer seja de grupos de pesquisa, ou até mesmo auxílio na secretaria de gestão dos diversos setores do semi-árido, que de alguma forma, ajude na tomada de decisão sobre medidas corretivas e, principalmente, as medidas preventivas de controle das fontes hídricas e dos solos, como o processo de salinização do mesmo e, por consequência, sua infertilidade. Neste contexto, a problemática da escassez dos recursos hídricos deve ser equacionada a partir do desafio de construção de relações sustentáveis entre homem e ambiente, e de novas possibilidades de desenvolvimento econômico e social.

Nas regiões semi-áridas, a água subterrânea constitui uma importante reserva de água doce, e é comprovadamente essencial no balanço total dos recursos hídricos. Por este motivo a gestão sustentável é de extrema importância, pois, a composição química da água subterrânea é o resultado combinado da composição da água que adentra o solo e da sua evolução química. A principal contaminação destas águas deve-se a salinização dos solos provocada pela lixiviação dos sais, que são carregados para os corpos d'água pelo escoamento superficial (BARROS, 1994).

Ao longo dos anos o fenômeno da salinização do solo tem se tornado um problema importante em áreas de baixa precipitação (KOTZER, 2005). Solos salinizados apresentam restrições de uso para a maioria das culturas, que podem ser manifestadas no início do processo produtivo até a redução ou perda total da produtividade (BRITO et al., 2006).

O conhecimento da composição química da água juntamente com outros fatores como o clima, características do solo, condições de drenagem e do método de irrigação deve ser considerado a fim de definir a correta utilização do solo e da água.

As deposições atmosféricas constituem uma das principais etapas da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta. Por isso, o seu conhecimento quantitativo é essencialmente importante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos e das influências antrópicas nos mesmos. As duas principais formas de deposição atmosférica são a úmida e a seca. A primeira compreende os processos de remoção de partículas e gases da atmosfera através da chuva, neblina ou neve. A segunda engloba todos os processos de transferência de partículas e gases para todos os tipos de superfície (plantas, solos, rochas, água e materiais) na ausência de umidade (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1986).

Em geral, para a caracterização química da deposição úmida atmosférica são priorizadas as medidas de pH, condutividade, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e, eventualmente, metais pesados e espécies orgânicas como ácidos carboxílicos (CAMPOS et al., 1998; LEAL, 2004; ROCHA et al., 2003)

O material particulado atmosférico que incorpora espécies primárias na atmosfera varia enormemente física e quimicamente, assim como os parâmetros que podem alterar suas características (temperatura, luz solar, composição atmosférica, etc.). O spray marinho, produzido devido à agitação da superfície do mar pela ação de ventos formando bolhas de ar que se quebram e alcançam a atmosfera, pode ser transportado a longas distâncias e depositado por via úmida e seca, podendo chegar às regiões semi-áridas distantes da sua fonte de emissão. A fase particulada do aerossol atmosférico é caracterizada por vários parâmetros físicos, sendo o mais importante sua distribuição de tamanho. Quimicamente, sua composição reflete suas fontes de emissão (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1986; SEINFELD, 1986).

Os isótopos ambientais, oxigênio-18 e deutério, se comportam como excelentes traçadores naturais. Nas cinco últimas décadas, eles têm sido utilizados, com muito êxito, como uma das ferramentas não convencionais no estudo das reservas hídricas superficiais e subterrâneas. Os isótopos naturais aparecem nas águas em

baixas concentrações que variam quando as águas sofrem processos de mudança de fase, como acontece na evaporação. Assim, os traçadores ambientais são utilizados para identificar e separar as diferentes fontes de salinidade, assim como o efeito da evapotranspiração nesse processo (CLARK; FRITZ, 1997), podendo ser uma ferramenta bastante útil no estudo dos processos de salinização das águas das regiões semi-áridas.

De modo geral, essas variáveis, caracterização química da deposição úmida e do material particulado atmosférico e, os dados dos isótopos ambientais, estão correlacionados e dificultam o entendimento de suas inter-relações e a tomada de decisão de medidas a serem implementadas. Com a utilização de técnicas estatísticas de análise exploratória de dados (ACP e HCA), é possível reduzir o número de variáveis, definir suas relações, identificar as variáveis que são responsáveis pela dispersão das observações e evidenciar possíveis agrupamentos, com seu grau de similaridade ou dissimilaridade.

Dessa forma, o entendimento sobre a dispersão dos principais componentes da atmosfera, bem como o limite de alcance de cada um, necessita de um maior aprofundamento nas regiões semi-áridas. Neste trabalho foram feitas medidas de deposição úmida, material particulado e isótopos ambientais para caracterizar um cenário que melhor elucide o comportamento e as transformações destes poluentes na região do estudo.

2. DESCRIÇÃO DA ÁREA DO ESTUDO

2.1 A Região Semi-Árida

Os ambientes áridos existentes no planeta Terra são inteiramente diferentes quanto às formas de relevo, solo, fauna, flora e balanço hídrico. No mundo e mesmo no Brasil, existem diversas proposições e índices para caracterizar as áreas de semi-aridez, as quais usam, geralmente, a precipitação e a temperatura como parâmetros de enquadramento. Considerando-se apenas o regime pluviométrico de até 800 mm de chuvas anuais pode-se estimar que estas terras estão distribuídas em 49 nações e cinco continentes (MELO FILHO; SOUZA, 2006).

A região do Semi-Árido brasileiro está praticamente incluída no Nordeste do país. É uma das cinco regiões geopolíticas nas quais o país está dividido, e compreende nove Estados. Apenas oito deles, ao menos em parte, estão incluídos na região semi-árida: Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia, além do Norte de Minas Gerais, representando 18% do território nacional e abrigando quase 29% da população do País. Possui uma área de aproximadamente 900.000 km², representando cerca de 57% do território nordestino, sendo que a área designada como Polígono das Secas (ocorrência de secas periódicas) é estimada em 1.083.790,7 km² (GIULIETTI et al., 2009).

O Estado da Bahia, apesar de ser o 6º estado mais rico do Brasil, está entre os últimos em indicadores de desenvolvimento social. No campo econômico, a Bahia é marcada por fortes contrastes. Riqueza espacialmente concentrada na região metropolitana de Salvador e Recôncavo, com 52,8% do PIB estadual e condições menos favoráveis no interior em relação à infra-estrutura, educação, além de muita pobreza e desníveis de renda, especialmente na região do semi-árido (LOPES, 2009).

Oficialmente 57% do território da Bahia encontram-se inseridos na zona semi-árida brasileira. O Semi-Árido baiano ocupa a maior parte do território nordestino e quase 2/3 do território baiano. É formado por 258 municípios, compreendendo uma área de 388.274 Km², ou seja, 70% da área do estado, com uma população de 6.316.846

habitantes, correspondendo a 48% de sua população (Portal São Francisco, 2009; LOPES, 2009).

Os recursos hídricos baianos de superfície têm como principais representantes dois rios permanentes que cortam o Semi-Árido: o São Francisco, o maior na região, com cerca de 2.700 km de extensão, e o Parnaíba, o segundo em importância no Nordeste, com 1.400 km de extensão. Os demais aparecem de forma intermitente (apenas nos períodos de chuva), desempenhando, contudo, um papel fundamental na dinâmica de ocupação dos espaços nessa região (MELO FILHO; SOUZA, 2006; LOPES, 2009).

2.1.1 Caracterização climática de áreas específicas do Semi-Árido Baiano

Por tratar-se de uma região com características naturais complexas e altamente heterogêneas em relação à chuva, ao solo e a vegetação a região semi-árida representa um enorme desafio para o uso e o manejo do solo e da água em sistemas agrícolas sustentáveis (MELO FILHO; SOUZA, 2006).

O clima é constituído de determinados elementos formadores e sofre influência de vários fatores. Os principais elementos formadores do clima são temperatura, chuvas, massas de ar, umidade e pressão atmosférica. Os fatores que influenciam no clima são altitude, latitude, massas líquidas ou rios, estações do ano, vegetação e ação antrópica (PEIXOTO, 1995 apud MOURA, 2009).

Como principais características climáticas, destacam-se as temperaturas médias elevadas e precipitações médias anuais inferiores a 800 mm, extremamente concentradas, gerando os períodos de chuvas e estiagens, embora, estas chuvas sejam restritas a uns poucos meses do ano, ocorrendo geralmente de sete a nove meses de seca. Esses conjuntos de contrastes nos fatores físicos e climáticos condicionam o aparecimento de diferentes tipos de vegetação. Desse modo, a disponibilidade de água é o fator mais determinante para a vegetação e a fauna, e até certo ponto para a exploração humana dos recursos naturais (MELO FILHO; SOUZA, 2006; GIULIETTI et al., 2009; LOPES, 2009).

Para o estudo proposto foram escolhidas duas áreas no Semi-Árido baiano com diferentes características de salinidade de suas águas naturais: Juazeiro, com águas frequentemente salobras, e Morro do Chapéu, onde as águas subterrâneas são tipicamente doces.

Juazeiro (figura 1) é um município brasileiro do norte do estado da Bahia. Em conjunto com o vizinho município de Petrolina, em Pernambuco, forma o maior aglomerado urbano do Semi-Árido. Localizado na região sub-média da bacia do Rio São Francisco, a cidade se destaca pela agricultura irrigada que se firmou na região graças às águas do rio São Francisco. É reconhecido pelo seu clima árido e semi-árido quente. É caracterizado por escassez de chuvas e grande irregularidade em sua distribuição de 250 mm a 750 mm por ano - concentram-se num espaço curto de tempo, provocando enchentes torrenciais; baixa nebulosidade; forte insolação; índices elevados de evaporação, temperaturas médias elevadas (por volta de 27°C), e baixa umidade relativa do ar. Mesmo durante a época das chuvas (novembro a abril), sua distribuição é irregular, deixando de ocorrer durante alguns anos e provocando secas. A vegetação característica desse tipo de clima é a xerófila (Caatinga) (EMBRAPA, 1986; EMBRAPA, 1988).

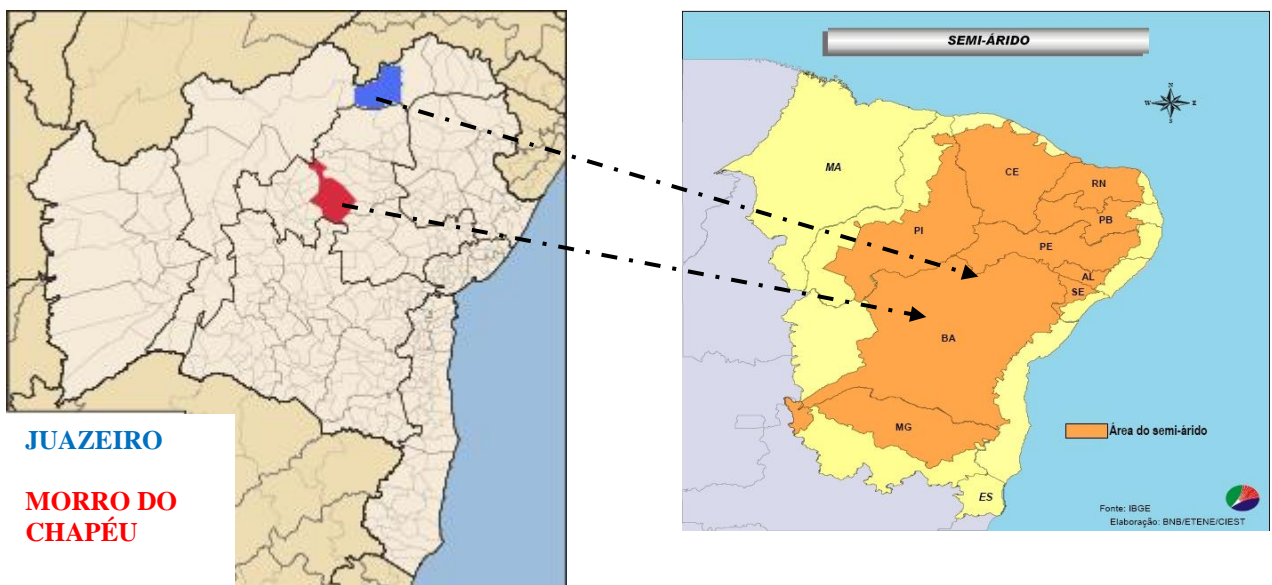


Figura 1. Mapa do Semi-Árido Brasileiro com indicação das cidades de Juazeiro/BA e Morro do Chapéu/BA
Fonte: IBGE (2008).

Morro do Chapéu é um municípiobrasileiro a noroeste do estado da Bahia. Segundo Peel et al. (2007), a cidade possui clima tropical de altitude (Classificação climática de Köppen-Geiger Csa¹), é um tipo climático que predomina nos planaltos e serras do Sudeste brasileiro. No Brasil, esse domínio tropical de marcante individualidade abrange o sul de Minas Gerais e do Espírito Santo e partes dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, onde altitudes acima de 1000 metros determinam condições especiais de climatemperado, com verão ameno.

Morro do Chapéu possui altitude média de 1.100 m. Os pontos de maior altitude podem chegar a 1.350m, sendo, portanto, uma das cidades mais frias do estado com temperaturas em torno de 10°C em algumas épocas do ano e faixa de temperatura amena, por volta de 18 a 24 °C. No inverno, já foi verificada a temperatura de 5°C, nos horários mais frios. Por mais que essas temperaturas ocorram com uma raridade considerável, já foram registradas geadas fracas nesses dias de mais frio.

2.1.2 Caracterização da Geologia

Em geral, na bacia hidrográfica do Salitre, onde se encontram os municípios de Juazeiro e Morro do Chapéu, predominam as rochas do grupo Bambuí e Chapada Diamantina, seguido dos Calcários Caatinga e de pequenas manchas de rochas dos grupos Jacobina, Cabrobó e Salitre na extremidade norte da bacia, representadas por metaclásticos diversos (CEI, 1986; NEVES, 1972 apud BRITO, 2003).

2.1.2.1 Geologia: Juazeiro

Os aspectos geológicos do Município de Juazeiro, predominam as Formações Jacobina (PCjb), Cabrobó (PCCbr) e Salitre (PCxs).

¹**Classificação climática de Köppen-Geiger**, mais conhecida por classificação climática de Köppen, é o sistema de classificação global dos tipos climáticos mais utilizada em geografia, climatologia e ecologia. Nesta determinação dos tipos climáticos são considerados a sazonalidade e os valores médios anuais e mensais da temperatura do ar e da precipitação. Cada grande tipo climático é denotado por um código, constituído por letras maiúsculas e minúsculas, cuja combinação denota os tipos e subtipos considerados. Contudo, a classificação de Köppen-Geiger, em certos casos não distingue entre regiões com biomas muito distintos.

Segundo CPRM (2005), Juazeiro é caracterizado pela presença de litótipos representantes do grupo:

- Chapada Diamantina: ocorre na porção sul do município, representado pelas formações Caboclo, que por suas características apresentam baixa permeabilidade e Tombador, contém rochas bem classificadas, estratificadas e uniformes, caracterizados respectivamente por siltito (predomina quartzo e (feldspatos - K) no tamanho silte: $0,004 \text{ mm} < \Phi < 0,063 \text{ mm}$) e argilito laminados (argilominerais, quartzo, feldspatos: argilas $> 75\%$, podendo conter até 25% de elementos grosseiros - $\Phi < 0,004 \text{ mm}$), arenito argiloso (predomina areia (quartzo) e podem ocorrer feldspatos (arenitos feldspáticos): areias $> 50\%$ - $0,063 \text{ mm} < \Phi < 2 \text{ mm}$) na base e calcário (CaCO_3) no topo, e quartzarenito eólico (arenitos quártzicos de cimento silicioso) com intercalações de arenito mal selecionado e arenito conglomerático (s clastos maiores são de rochas preexistentes e a matriz é constituída por fragmentos minerais em tamanho de areia e silte);

- Complexo Sobradinho-Remanso: ocorre na porção ocidental do município, sendo caracterizado por ortognaisse migmatítico² (quartzo, feldspato e biotita), tonalítico-trondhjemítico-granodiorítico (ortognaises enderbíticos, charnoenderbíticos e Charnockíticos), com enclaves máficos³ e restos de rochas supracrustais (de natureza vulcânica);

- Complexo Mairi: ocorre na porção central do município e é constituído por ortognaises migmatítico-tonalítico-trondhjemítico granodiorítico (U/Pb, Rb-Sr, Pb/Pb), que engloba porções do complexo Saúde (paragnaises - quartzo e xistos aluminosos - **quartzo, muscovita, biotita, granada, cianita, sillimanita, cordierita, andaluzita, estaurolita, etc**, em parte migmatíticos e xistos aluminosos, quartzito,

²**Ortognaisse migmatítico:** Ocorrem em uma extensa nappe posicionada tectonicamente sobre sucessões metassedimentares neoproterozóicas, o que é evidenciado pela inversão estratigráfica, pelo truncamento do contato entre diferentes unidades das sucessões metassedimentares e por algumas rochas miloníticas. Afloram como lajedos em encostas e drenagens, cortes de estradas com até dezenas de metros de extensão, paredões rochosos e morros isolados com até dezenas de metros de altura. Apresentam intercalações de corpos lenticulares de anfibólito (CPRM, 2007).

³ Os **enclaves máficos** são de composições, aparentemente, anfibolítica a norítica e, freqüentemente, exibem bordas de alteração passando progressivamente para granulitos.

formação ferrífera, metamafito e metaultramafito⁴), e cortados por corpos granitóides⁵ de diferentes tipos(monzogranito, sienogranito, leucogranito e granito);

- Complexo Tanque Novo-Ipirá: na porção oriental do município destaca-se a ocorrência dos gnaisses⁶(quartzo-feldspático e grafitoso/kinzigítico), cortado por vezes por corpos granitoides constituídos por leucogranito e granito;

- Grupo Casa Nova: ocorre na porção norte do município estando representado pela formação Barra Bonita constituída por (cianita – silicato de alumínio)-(estauroilita - silicato de alumínio e ferro) granada micaxisto⁷, com níveis de muscovita quartzito (quartzo e micas) e mármore (calcite e raro quartzo);

- Coberturas Quaternárias constituídas por brecha calcífera (calcário cinza-escuro) e calcrete⁸ (calcário bege), e cobertura detritolaterítica⁹, em menor proporção, ocorrem em uma área extensa na porção SW do município, enquanto que depósitos aluvionares ocorrem margeando o curso do rio São Francisco e seus principais afluentes na região.

A figura 2 mostra o mapa geológico do município de Juazeiro/BA, constando a localização da estação de amostragem utilizada neste trabalho.

⁴**Metamafito e metaultramafito** São rochas melanocráticas, faneríticas, holocristalinas e de granulação média a grossa, onde a estrutura isotrópadecorre, possivel-mente, da posição do corte da lâmina (plano YZ).

⁵ As **rochas granitóides** estão relacionadas com as fases de evolução da tectônica colisional proterozóica.

⁶**Gnaisse**: Rocha metamórfica essencialmente quartzo-feldspática, granulação frequentemente média a grossa; a estrutura é muito variável desde maciça, granitóide, com foliação dada pelo achatamento dos grãos, geralmente milimétricas a centimétricas, quartzo-feldspáticas alternadas com bandas mais máficas, derivada de processos de segregação metamórfica que culminam em rochas migmatíticas(Winge et al., 2001).

⁷**Granada micaxisto**: rocha constituída por minerais de clorite, moscovite, biotite, granada e cianite.

⁸**Calcrete**: Material carbonático, calcítico muitas vezes, ou de nitrato de sódio entre outros sais derivado de intemperismo químico em climas áridos que se acumula localmente em camadas, permeando e cimentando fragmentos residuais e solos dessas regiões. A combinação de movimentos dos sais em solução *per descennum* na época de raras chuvas e *per ascensum*, movimentada por capilaridade com evapo-transpiração, nos solos e depósitos de regiões áridas leva a concentração do caliche em camadas que se tornam endurecidas (*calcrête* ou *hard pan*) com a precipitação concentrada dos sais.

⁹**Cobertura detritolaterítica** É uma unidade edafoestratigráfica composta por três horizontes distintos basicamente constituídos de detritos argiloarenosos de cores vermelha, marrom e amarela, parcialmente laterizados e lateritos ferruginosos, concrecionários. Formam extensas chapadas e planaltos arenosos, com suaves ondulações. As condições de temperatura e precipitação e a topografia plana do alto chapadão são ideais para a formação de coberturas detritolateríticas.



Figura 2. Esboço Geológico do município de Juazeiro / BA, incluindo a estação de amostragem. Fonte: CPRM (2005).

Os solos apresentam manchas de Vertissolos (V), Planossolos (PI) e Bruno não Cálculos. Os Vertissolos são solos pouco profundos, de alta fertilidade natural e baixa permeabilidade, aptos para agricultura (BRITO, 2003).

2.1.2.2 Geologia: Morro do Chapéu

De acordo com CPRM (2005), o Município de Morro do Chapéu é caracterizado pela predominância de litótipos representantes do grupo Chapada Diamantina, formação Morro do Chapéu, formação Bebedouro e formação Salitre. Na porção oriental do município, encontra-se ainda o complexo Mairi.

Coberturas Quaternárias constituídas por areia argilosa e argila, areia com níveis de argila e cascalho e crosta laterítica¹⁰, além de brecha calcífera e calcrete, ocorre em segmentos isolados.

O grupo Chapada Diamantina está representado pelas formações Tombador (quartzoarenito eólico com intercalações de arenito mal selecionado e arenito conglomerático; e arenito, arenito conglomerático e pelito) e Caboclo (laminito algal, calcarenito silicificado, pelito e arenito laminados e estromatólito colunar; siltito e argilitos rítmicos e quartzoarenito, com lentes de laminito algal, calcarenito, estromatólito colunar, arenito conglomerático e siltito).

A formação Morro do Chapéu, repousa diretamente sobre a formação Caboclo, em contato erosivo, e é caracterizada pela ocorrência de conglomerado, arenito conglomerático e quartzo arenito, na base, passando a arenito fino a médio, em parte feldspático e quartzoarenito fino a médio bem selecionado, no topo.

A formação Bebedouro é constituída por diamictito¹¹, pelito¹² e arenito¹³, enquanto a formação Salitre sobreposta é caracterizada pela presença de calcilutito¹⁴,

¹⁰**Crosta laterítica:** Camada superficial de componentes lateríticos (hidróxidos de Fe e Al- limonita principalmente) residuais endurecidos por ressecção, formando uma capa dura, química e fisicamente resistente aos processos intempéricos e erosivos. Forma-se acima do nível do lençol freático, por oxidação e dessecação, com a precipitação e reprecipitação de hidróxidos e óxidos, principalmente de ferro solúveis em níveis redutores(Winge et al., 2001).

¹¹**Diamictito:** Rocha conglomerática, com fragmentos grandes imersos e dispersos em abundante matriz lamítica, síltico-argilosa, lembrando um tilito (tilóide), não ou mal classificada, não ou mal estratificada, siliclástica geralmente.

¹²**Pelito:** Rocha detrítica cujos componentes principais são da fração argilosa e do silte e que se originam pela litificação de lamias. Os principais pelitos são os folhelhos, bem estratificados, e os argilitos, com pouca ou nenhuma estratificação.

¹³**Arenito:** Rocha sedimentar clástica cujas partículas são predominantemente do tamanho de areia (0,62 a 2,00 mm). O arenito possui, frequentemente, matriz fina, síltico-argilosa, e cimento que pode ser de sílica, óxido/hidróxido de ferro, calcita. De acordo com o tamanho, tem-se: arenito grosso, médio ou fino. A designação arenito sem indicações adicionais, costuma subentender rocha rica em quartzo (Winge et al., 2001).

calcarenito¹⁵ e tapetes algais, na base, seguida por calcarenito (2 mm a 0,062 mm), calcilutito (granulometria <0,004 mm) e calcissiltito odorosos (0,062 mm a 0,004 mm); e calcilutito e calcarenito com níveis de silexito¹⁶, dolomito¹⁷, arenito e pelito, além de calcarenito, calcissiltito e calcilutito pretos e odorosos, calcarenito quartzoso, arcóseo e siltito na base e calcarenito oncolítico, calcirrudito e calcilutito, no topo da seqüência.

A presença de rochas cristalinas na porção oriental, caracteriza-se pela presença de gnaiss kinzigítico e anfibolito, e ortognaiss migmatítico, tonalítico-trondhjemitico-granodiorítico, com enclaves máfico e ultramáfico do complexo Mairi.

A figura 3 mostra o mapa geológico do município de Morro do Chapéu/BA, constando a localização da estação de amostragem utilizada neste trabalho.

¹⁴**Calcilutito:** é um tipo de calcário argiloso consolidado, que contém predominantemente partículas de calcita com granulometria similar ao silte ou argila.

¹⁵**Calcarenito:** é uma rocha arenítica constituída por grãos de areia de carbonatos calcícos.

¹⁶**Silexito:** Rocha ígnea composta, essencialmente, por quartzo. O uso preferencial para este tipo de rocha é quartzolito (Winge et al., 2001)

¹⁷**Dolomito:** Rocha carbonatada cujo constituinte principal é a dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$. É uma rocha cuja origem está relacionada a processos metassomáticos diagenéticos a pós-diagenéticos de substituição de Ca de calcários micríticos e outros por Mg em um processo denominado dolomitização (Winge et al., 2001).

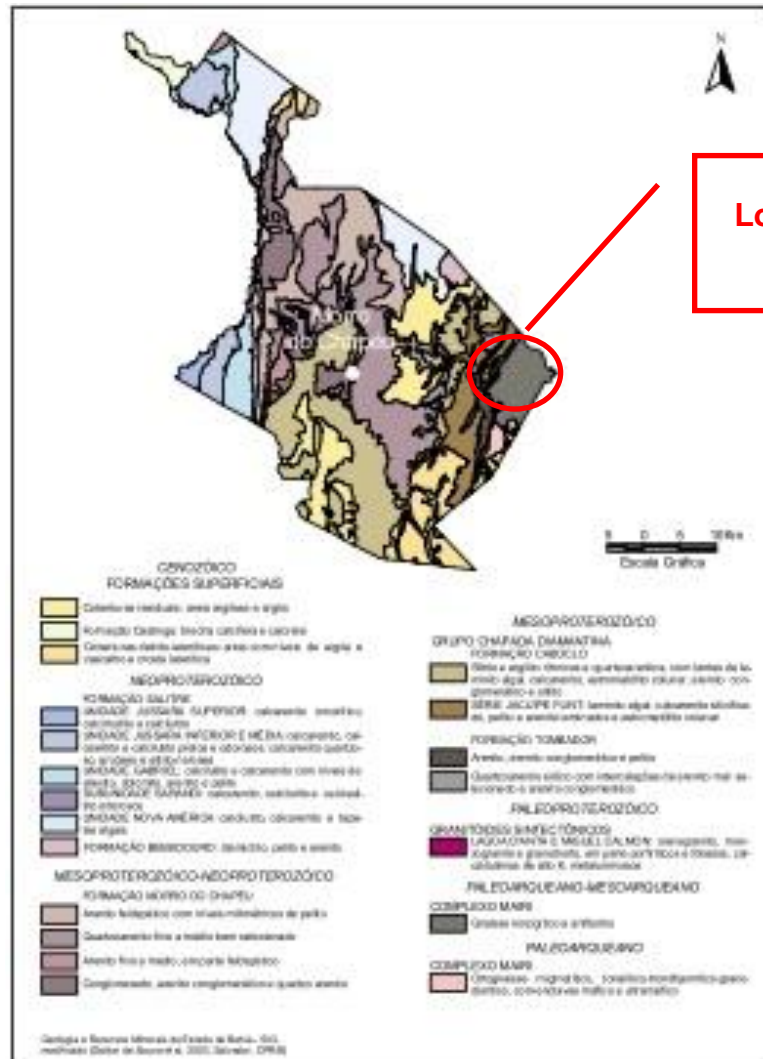


Figura 3. Esboço geológico do município de Morro do Chapéu / BA, incluindo a estação de amostragem. Fonte: CPRM (2005).

Os solos que são dos tipos Latossolos¹⁸ Vermelho Amarelo (LV), Cambissolos¹⁹ (Ce) e pequenas manchas de Litólicos²⁰ (R), se caracterizam por serem bem drenados, textura franco-argilosa, rasos a moderadamente profundos, com tendências a

¹⁸ **Latossolo:** São solos constituídos predominantemente por material mineral, apresentando horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200 cm da superfície do solo ou dentro de 300 cm, se o horizonte A apresentar mais que 150 cm de espessura. Os Latossolos apresentam a maior representação geográfica no Brasil em relação aos demais tipos de solos. As argilas são predominantemente do tipo caulinita, cujas partículas são revestidas por óxidos de ferro, responsáveis pelas típicas cores avermelhadas (EMBRAPA, 2006).

¹⁹ **Cambissolos:** São solos constituídos por material mineral com horizonte B incipiente subjacente a qualquer tipo de horizonte superficial, exceto hístico com 40 cm ou mais de espessura, ou horizonte A chernozêmico, quando o B incipiente apresentar argila de atividade alta e saturação por bases alta (EMBRAPA, 2006).

²⁰ **Litólicos:** Compreende solos pouco desenvolvidos, rasos a muito rasos, possuindo, apenas, um horizonte A assente, diretamente, sobre a rocha (R), ou sobre materiais desta rocha em grau mais adiantado de intemperização, constituindo um horizonte C, com muitos materiais primários e blocos de rocha semi-intemperizados, de diversos tamanhos, sobre a rocha subjacente, muito pouco intemperizada ou compacta (R) (EMBRAPA, 2006).

alcalinidade na maior parte da área; os Cambissolos são os melhores solos da bacia para o desenvolvimento da agricultura.

2.1.3 Caracterização das Águas Subterrâneas

De acordo com a CPRM (2005), em geral, na região semi-árida baiana, podem-se distinguir cinco domínios hidrogeológicos: formações superficiais Cenozóicas, carbonatos/metacarbonatos, grupo Chapada Diamantina/Estância/Juá, metassedimentos/metavulcanitos e cristalino. No Município de Juazeiro, há a predominância das formações: carbonatos / metacarbonatos, metassedimentos / metavulcanitos e cristalino. Enquanto que no município de Morro do Chapéu, predominam as formações do grupo Chapada Diamantina /Estancia /Juá.

Segundo informações descritas pela CPRM (2005), as formações superficiais Cenozóicas, são constituídas por pacotes de rochas sedimentares de naturezas diversas, que recobrem as rochas mais antigas. Em termos hidrogeológicos, têm um comportamento de “aquífero granular”, caracterizado por possuir uma porosidade primária, e nos terrenos arenosos uma elevada permeabilidade, o que lhe confere, no geral, excelentes condições de armazenamento e fornecimento d’água.

Os carbonatos/metacarbonatos constituem um sistema aquífero desenvolvido em terrenos com predominância de rochas calcárias, calcárias magnesianas e dolomíticas, que têm como característica principal, a constante presença de formas de dissolução cárstica (dissolução química de rochas calcárias), formando cavernas, sumidouros, dolinas e outras feições erosivas típicas desses tipos de rochas. Fraturas e outras superfícies de descontinuidade, alargadas por processos de dissolução pela água propiciam ao sistema porosidade e permeabilidade secundária, que permitem acumulação de água em volumes consideráveis. A água, no geral, é do tipo carbonatada, com dureza bastante elevada (CPRM, 2005).

O domínio hidrogeológico denominado grupo Chapada Diamantina/Estância/Juá, predominante na região de Morro do Chapéu, envolve litologias essencialmente

arenosas com pelitos e carbonatos subordinados, e que tem como características gerais uma litificação acentuada, forte compactação e intenso fraturamento, que lhe confere além do comportamento de aquífero granular com porosidade primária baixa, um comportamento fissural acentuado (porosidade secundária de fendas e fraturas), motivo pelo qual prefere-se enquadrá-lo com mais propriedade como aquífero do tipo fissural e “misto”, com baixo a médio potencial hidrogeológico (CPRM, 2005).

A figura 4 mostra os domínios hidrogeológicos nos municípios de Juazeiro e Morro do Chapéu.

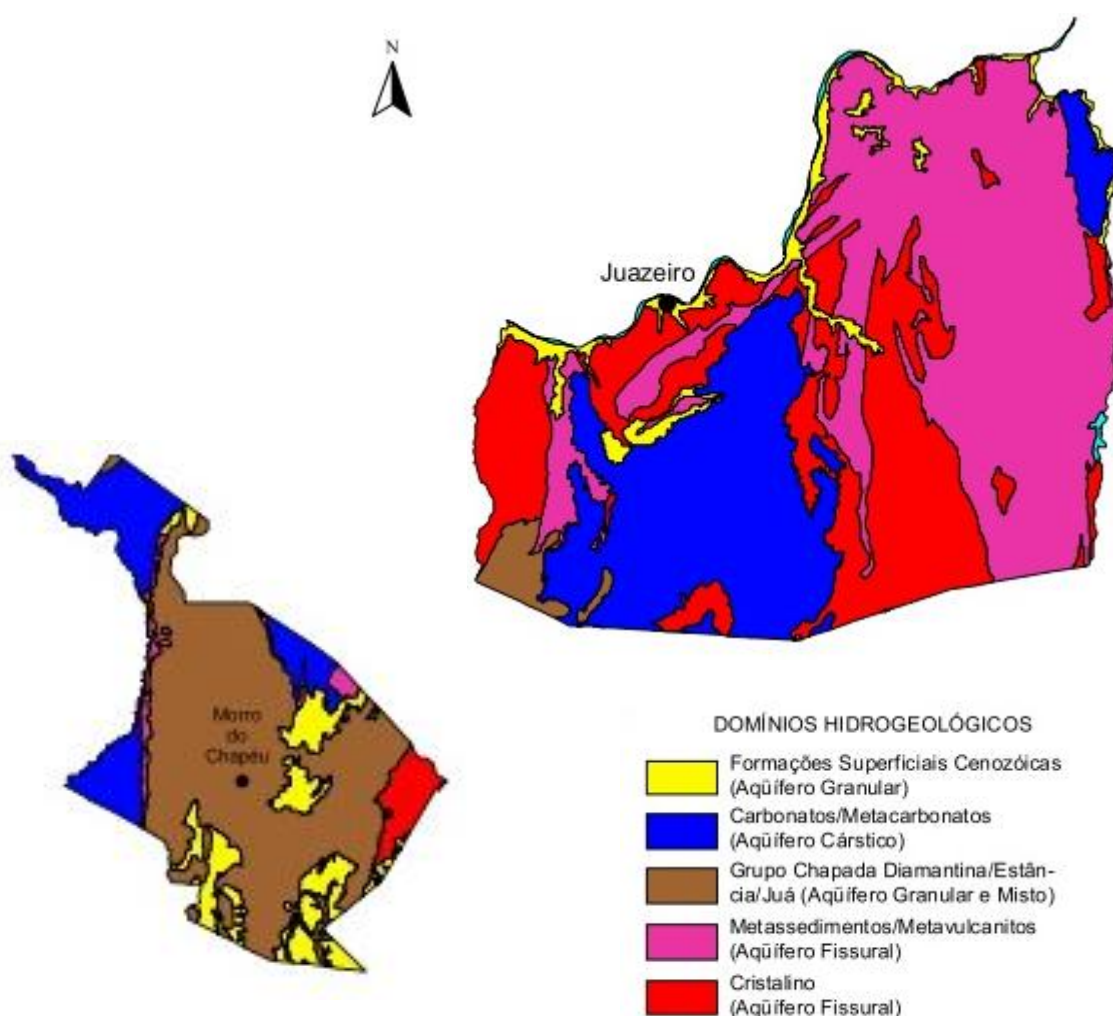


Figura 4. Domínios hidrogeológicos das regiões onde se localizam Juazeiro e Morro do Chapéu/ BA. Fonte: CPRM (2005).

3. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO TRABALHO

O fenômeno natural cíclico da seca assola o Brasil há vários séculos. A poluição das águas naturais por contaminantes tanto biológicos como químicos é um problema de âmbito mundial. Nos últimos anos, tem-se preocupado bastante com a questão da água no Nordeste, notadamente da água da região semi-árida, preocupação essa que foi motivada não só por sua escassez, mas, principalmente, por sua qualidade química traduzida em termos de salinidade. A principal característica climática é a baixa taxa de precipitação pluviométrica e a alta evaporação.

Nesse contexto extremamente preocupante, os processos de salinização da água e do solo e a elevada taxa de evaporação das águas armazenadas em reservatórios contribuem para a degradação da qualidade dos corpos d'água. Por isso esta região tem se tornado objeto de importantes estudos que, procuram explicar suas causas, desenvolver técnicas de medição do teor de sal nas águas e desenvolver tecnologias de dessalinização.

Em virtude da vulnerabilidade dos recursos hídricos em zonas semi-áridas, considerando-se principalmente sua escassez, o estudo da qualidade das águas superficial e subterrânea torna-se a alternativa mais plausível para satisfazer demandas menos restritivas, liberando águas de melhor qualidade para usos mais nobres, como o abastecimento doméstico. Hoje tem-se uma razoável base de dados com resultados de análises de parâmetros legislados que determinam a qualidade das águas em alguns trechos de regiões semi-áridas (BRITO, 2003; PROENÇA, 2004; OLIVEIRA, 2010).

Os dados analíticos, resultantes das avaliações, encontram-se, na sua maior parte, arquivados nas instituições de origem e armazenados de acordo com as necessidades das mesmas, dificultando a sistematização e utilização dos mesmos. O levantamento de dados efetuado por Proença (2004), em municípios do Semi-Árido do Estado da Bahia, permitiu identificar os principais problemas com relação à qualidade e ao uso da água em áreas do semi-árido baiano. Por exemplo, a constatação de que praticamente 50% das águas superficiais amostradas na Bacia do Rio Salitre eram salobras.

Muitos estudos indicam causas diferenciadas para a salinização das águas, entre elas estão as elevadas taxas de evaporação, as quais concentram os sais nas águas superficiais e nos solos no período seco, sendo no período úmido este sal transportado ao aquífero pelas águas de recarga (SANTIAGO, 1984). Já os estudos de Barros (1994), em reservatório do Ceará, apontaram como maiores fontes, os aerossóis oriundos do mar e transportados pelos ventos, os quais são, posteriormente, lixiviados do solo e carreados para os corpos d'água pelo escoamento superficial, admitindo-se assim que a característica deste tipo de atmosfera poderiam vir a contribuir para a salinidade das águas na região semi-árida.

Por outro lado, estudos de Esteves (1992), apontaram que em regiões tropicais, os valores de condutividade da água estão relacionados com as características geoquímicas e climáticas (estação seca e úmida) da região.

O entendimento das causas de salinização das águas no Semi-Árido baiano subsidiará aos órgãos regionais a adoção de manejo adequado dos corpos d'água existentes na área.

Assim, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a influência do transporte do spray marinho na salinização das águas do semi-árido baiano nos municípios de Juazeiro e Morro do Chapéu.

Os objetivos específicos foram:

- ✚ Gerar e divulgar conhecimentos químicos da área do Semi-Árido Baiano, visando o entendimento das causas de salinização de suas águas;
- ✚ Amostrar e caracterizar o material particulado atmosférico fracionado por tamanho em relação aos compostos inorgânicos de S, N e Cl, visando identificação de spray marinho usando sódio como traçador;

- ✚ Conhecer as características da chuva, no que diz respeito aos seus principais componentes inorgânicos como cloretos, nitratos e sulfatos, e buscar associações dos resultados com aqueles componentes do material particulado atmosférico;
- ✚ Correlacionar as características geoquímicas locais com as características químicas das águas subterrâneas e superficiais da região.
- ✚ Analisar as características da chuva e do Material particulado atmosférico do Semi-Árido baiano e através da Análise de Componentes Principais e da Matriz de correlação caracterizar os constituintes atmosféricos que contribuem para a precipitação e para o material particulado.

4. REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O TEMA DO TRABALHO

4.1 A Problemática da Escassez de Água na Terra

Como ilustrado na figura 5, mais de 97% da água da terra é água salgada (oceanos), imprópria para beber e para maioria dos usos agrícolas. Três quartas partes da água doce estão presas em geleiras e calotas polares. Lagos e rios são as principais fontes de água potável, mesmo constituindo, em seu conjunto, menos de 0,01% do suprimento total de água (BAIRD, 2002).

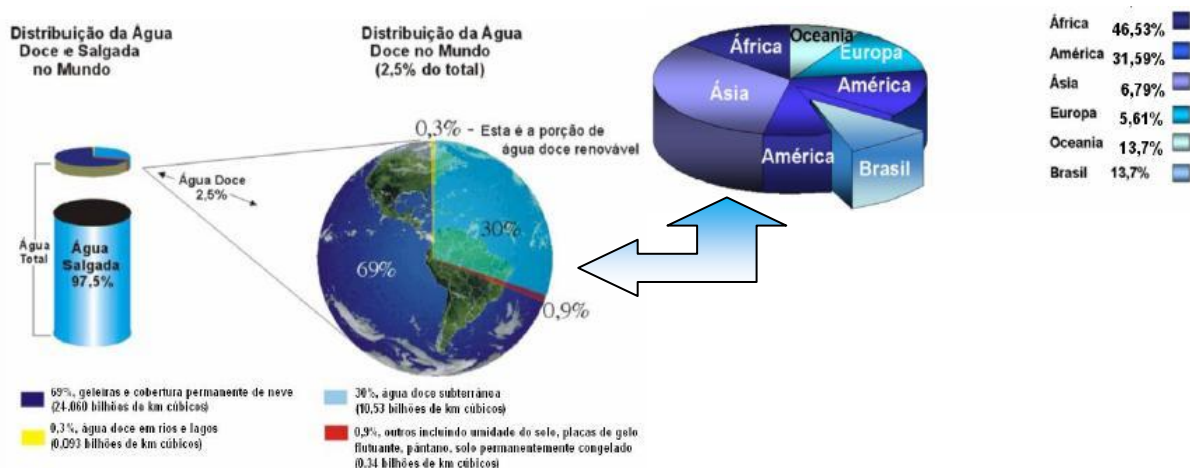


Figura 5. Distribuição da Água doce e salgada no mundo
Fonte: ANA (2003).

A provisão de água doce está diminuindo em nível mundial. A possibilidade concreta da escassez de água doce começa a tornar-se cada vez mais a grande ameaça ao desenvolvimento econômico e à estabilidade política do mundo nas próximas décadas (ANA, 2009).

A escassez de água no mundo é agravada em virtude da desigualdade social e da falta de manejo e usos sustentáveis dos recursos naturais. Os países que detêm grandes reservas naturais de água doce - como o Brasil - são acompanhados de perto como potenciais fornecedores. Em todo o mundo, domina uma cultura de desperdício de água, pois ainda se acredita que ela é um recurso natural ilimitado. Não há dúvida, que devido às características ambientais, é necessário conhecer as inter-relações entre os sistemas atmosférico, subterrâneo e superficial (ciclo

hidrológico) apresentadas na figura 6, para possibilitar a correta avaliação da disponibilidade dos recursos hídricos. Este ciclo mostra que a água circula continuamente dos oceanos para a atmosfera, para o continente e de volta aos oceanos, abastecendo-nos com um renovável suprimento de água purificada sobre a terra. Este complexo ciclo resulta em um balanço entre as quantidades de água nos oceanos, na terra e na atmosfera.



Figura 6. Ciclo Hidrológico
Fonte: USGS (2012)

A qualidade da água sofre grande alteração nas suas características químicas, uma vez que refletem os meios por onde percolam, devido a vários fatores intervenientes, apresentados na Figura 7. Em áreas industrializadas e urbanizadas encontra-se uma forte marca das atividades humanas na qualidade química das águas. Outros meios podem indicar interferência com os tipos de rochas presentes. Nas proximidades de centros urbanos têm-se problemas associados às descargas de poluentes: efluentes líquidos industriais e domésticos, chorume proveniente de depósitos de lixo, descargas gasosas e de material particulado lançado na atmosfera pelas indústrias e veículos. Nas áreas onde se desenvolve algum tipo de agricultura, a química da água pode estar fortemente influenciada pelos produtos químicos

utilizados: inseticidas, herbicidas, adubos químicos, calcário, entre outros (Proença, 2004).

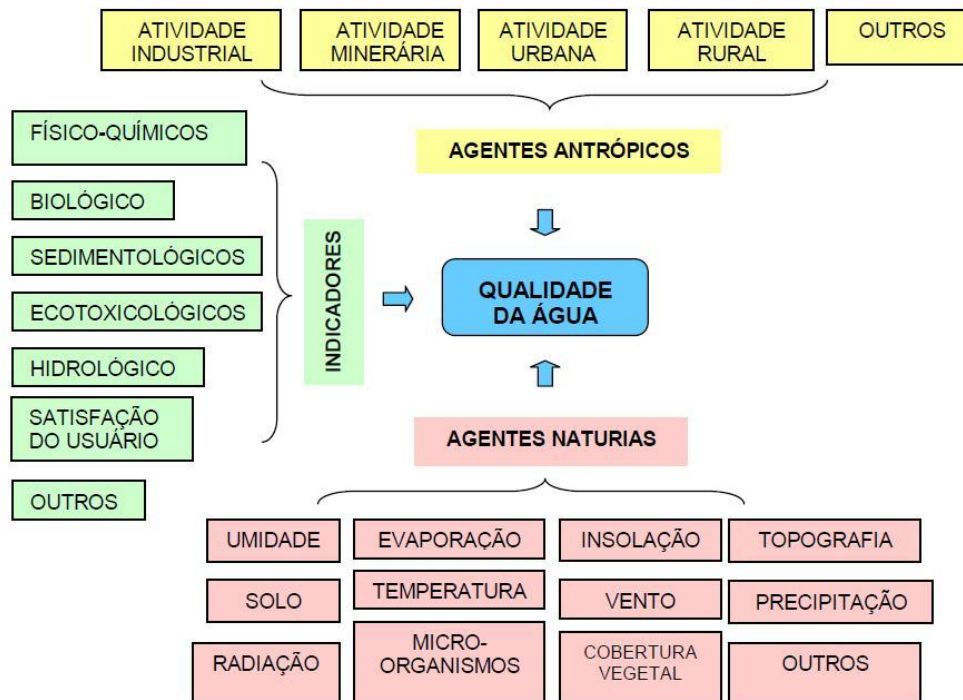


Figura 7. Fatores intervenientes e indicadores da qualidade da água

Fonte: Maciel Jr. (2000) apud Proença (2004).

O monitoramento de poluentes químicos associados a essas atividades é essencial para a preservação da qualidade de água, principalmente quando se considera os diversos usos desse bem que, direta ou indiretamente, podem vir a afetar a saúde do ser humano.

A análise dos agentes naturais e os indicadores são fundamentais para a real classificação de um corpo d'água, principalmente quando se considera as características locais de uma região, que pressupõe uma seleção mais criteriosa e específica de indicadores para a qualidade da água, levando a uma redução dos parâmetros a serem analisados (PROENÇA, 2004).

Nesse contexto as informações disponíveis sobre as águas, principalmente, sobre as águas subterrâneas são ainda insuficientes e muito dispersas. As pesquisas

existentes são poucas, descontínuas e inconsistentes. Compreender a evolução hidrogeoquímica desses sistemas é muito importante para auxiliar na utilização sustentável dos recursos hídricos.

4.2 Atmosfera

A atmosfera é a camada gasosa da biosfera, indispensável para a vida na Terra. Além de partículas de poeira, grãos de pólen, microorganismos e sais marinhos, entre outros, ela é composta por uma mistura de gases: 79% de nitrogênio, 20% de oxigênio e 1% de outros gases, entre os quais incluem-se dióxido de carbono, vapor d'água e gases raros (argônio, neônio, hélio, criptônio, etc.), assim chamados porque existem em quantidades muito pequenas.

Há vários critérios pelos quais podemos classificar a atmosfera. A divisão mais conhecida, que está relacionada com as propriedades químicas e físicas, mas que influem diretamente na tendência de mudança de temperatura da atmosfera de acordo com a altitude, divide a atmosfera em cinco camadas distintas: troposfera; estratosfera; mesosfera; termosfera e exosfera, conforme a figura 8:

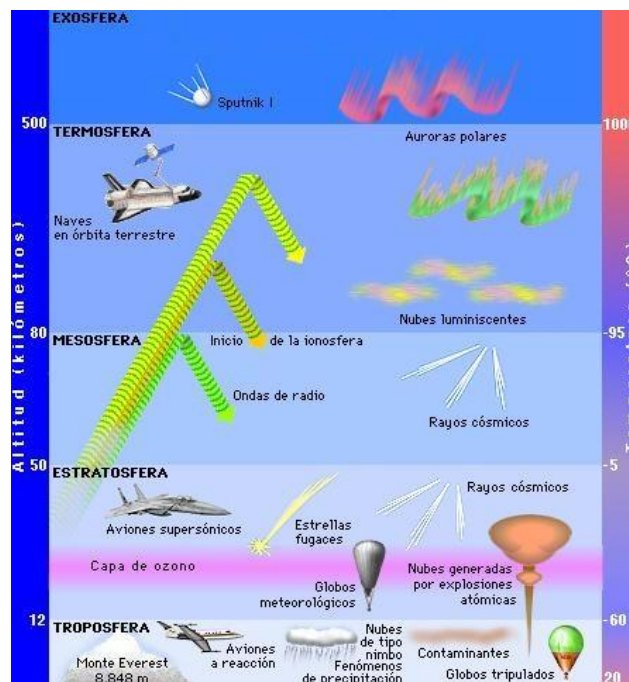


Figura 8. Camadas da atmosfera com perfil de temperatura

Fonte: Adaptado de WARNECKE (1991).

Na troposfera, a temperatura diminui com o aumento da altitude, resultado do calor emanado da superfície do solo que se dissipa na atmosfera. Logo acima da troposfera existe uma pausa na variação de temperatura, denominada tropopausa, a partir da qual, inicia-se a estratosfera, camada onde a temperatura se eleva com o aumento da altitude. O fenômeno é causado principalmente pelas reações fotoquímicas de moléculas de ozônio e oxigênio que absorvem radiação ultravioleta (BAIRD, 2002). Em seguida tem-se a estratopausa e a mesosfera; mesopausa e termosfera e termopausa e exosfera. Mas é na baixa atmosfera ou troposfera, porção onde vivemos, que ocorrem os principais efeitos nocivos dos produtos das atividades humanas.

4.2.1 Composição Química da Atmosfera

A atmosfera é formada pelos constituintes principais (O_2 , que é um composto altamente reativo; N_2 , gases nobres, outras). As principais espécies químicas no ar não-poluído: óxidos inorgânicos (CO_2 , NO_2 e SO_2), oxidantes (O_3 , H_2O_2 , OH^\bullet , O_2H^\bullet , NO_3), redutores (como H_2S), orgânicos (alcanos, sendo o metano o mais importante; alcenos, arilas, etc) espécies fotoquimicamente ativas (NO_2 e formaldeído) ácidos (H_2SO_4), bases (NH_3), sais (NH_4HSO_4) e espécies ativas (como os radicais livres, principalmente aqueles já incluídos nos oxidantes). Material particulado (MP) (sólido, líquido e heterogêneo) também está presente na atmosfera e funciona como suporte (meio) para reação entre as espécies químicas gasosas, entre estas e as partículas, além das reações partícula - partícula. Espécies químicas incorporadas ao MP podem atuar em pequena concentração como reagentes e/ou catalisadores, principalmente com a participação da luz solar, predominantemente na região ultravioleta do espectro (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1986; MANAHAN, 2000; SEINFELD, 1986).

4.2.1.1 Transformações Químicas e Físicas na Atmosfera

Ao chegar à atmosfera, os compostos emitidos da superfície da terra começam a sofrer transformações químicas. Como em toda reação, a velocidade dessas transformações podem ser muito rápida (minutos ou horas) ou muito lenta (anos). A velocidade da reação depende de vários fatores como concentração dos reagentes, temperatura, catalisador e da reatividade dos reagentes. Os processos envolvendo transformações químicas na atmosfera são importantes porque determinam a composição da mesma. Os produtos das transformações podem ser quimicamente espécies mais solúveis em água, o que posteriormente favorece seu retorno à superfície da terra por processos de precipitação úmida (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1986; SEINFELD, 1986; MANAHAN, 2001; Rocha et al., 2004 apud MOURA, 2009; LISBOA; KAWANO, 2010).

Enfim, pode-se afirmar que a atmosfera é um sistema extremamente complexo onde vários processos físicos e químicos ocorrem simultaneamente. Estes processos estão diretamente relacionados à dispersão dos contaminantes e, conseqüentemente, à qualidade do ar que se respira. Por serem gases traço e partículas reativos ou não, originados de fontes naturais e antrópicas, emitidos para a atmosfera muitas transformações podem ocorrer, como por exemplo, conversão gás-partícula, seguida do transporte, que pode ser por curtas ou longas distâncias e, finalmente a deposição seca ou úmida do material (figura 9) (ANEJA et al., 2001). Desta forma, para estimar adequadamente os níveis de contaminação, poluição do ar numa determinada região, é necessário combinar medidas das concentrações de parâmetros meteorológicos, ou usar modelos matemáticos que relacionam a emissão e o transporte dos contaminantes para permitir prever as concentrações destes na atmosfera.



Figura 9. Emissões atmosféricas, transporte, transformação e deposição de gases traços atmosféricos.
 FONTE: ANEJA et al., (2001)

4.2.2 Meteorologia e a Composição Atmosférica

O ar é um meio eficiente de dispersão de constituintes atmosféricos sendo que seu comportamento na troposfera depende principalmente dos movimentos de suas massas. Os parâmetros meteorológicos são fatores importantes para a definição da composição atmosférica, por influenciarem o tempo de residência²¹ da espécie no local da emissão. Isso ocorre, porque, assim que o poluente é emitido para a atmosfera terrestre, sofre a ação de variáveis como velocidade e direção do vento, taxa de precipitação, temperatura, instabilidade do ar, entre outras.

A magnitude do impacto da qualidade do ar em determinada região depende das condições atmosféricas dominantes. Por exemplo, o efeito da poluição atmosférica é função de um conjunto de parâmetros meteorológicos que atuam simultaneamente no sentido de aumentar ou reduzir os níveis desta poluição em uma determinada região. Desta forma serão responsáveis pelo transporte, transformação e dispersão dos poluentes emitidos, bem como pelas possíveis ocorrências de situações críticas

²¹**Tempo de residência** na atmosfera é definido como o tempo médio em que uma molécula ou aerossol permanece na atmosfera após ser liberada ou gerada nela. É função não somente das taxas de emissão, mas das taxas de perdas por processos de remoção físicos e químicos (CALVERT, 1994).

de poluição do ar, provenientes de fontes industriais ou não, (Neves, 1999 apud LYRA 2008). A relação que o poluente terá com essas variáveis, ou seja, com o perfil climatológico de um local, juntamente com a sua reatividade, determinará se o mesmo permanecerá no ar sob a forma emitida, se irá mudar sua composição, ou ainda, dispersará para um novo lugar (GUERRA; MIRANDA, 2011). O clima está interagindo continuamente com o oceano, a terra e as atividades humanas, conforme ilustra a figura 10.

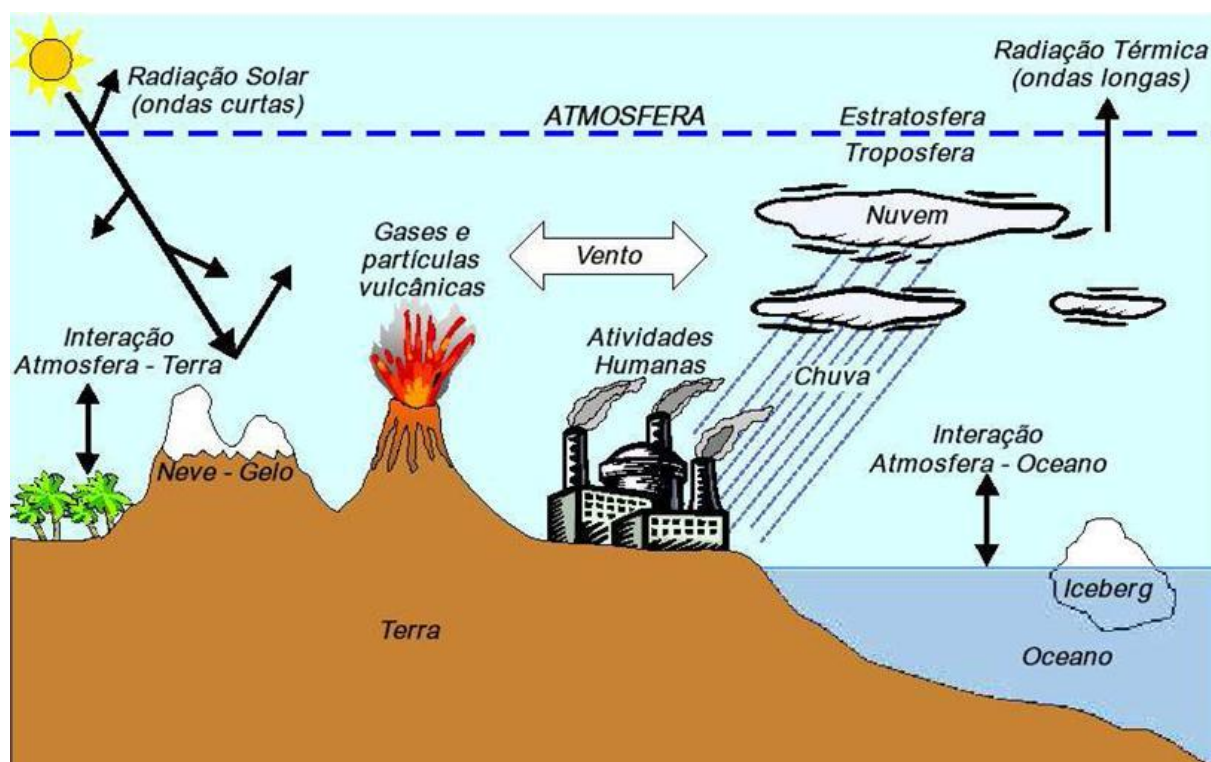


Figura 10. Representação das interações entre o Clima - Oceano - Terra – Homem.
Fonte: Adaptado de Hughton (1998) apud LYRA (2008).

As características climáticas e também geográficas influenciam na distribuição da poluição, exposição, e efeitos sobre ecossistemas florestais. O potencial local em manter a poluição do ar é determinado através de condições topográficas e meteorológicas, as quais interferem na acumulação dos poluentes atmosféricos. Por exemplo, a distribuição da poluição do ar dentro da Bacia de Los Angeles (LOGAN,

1953; MUNN, 1968) mostra um persistente alto nível de inversão térmica²² durante o período moderadamente quente do ano. As reações fotoquímicas junto com a dificuldade de dispersão dos poluentes causam um acúmulo de poluentes do ar nas camadas mais baixas da atmosfera, e as massas de ar marinho se movem no seu interior. O aquecimento do solo dissipa a inversão com o passar do dia e o ar poluído começa a se misturar verticalmente. No cair da tarde, o spray marinho e os poluentes fluem para as florestas ao longo das rampas ocidentais das montanhas localizadas no interior (GALLOWAY et al., 1982).

Outro exemplo de dispersão da poluição do ar ocorre também na Califórnia que “envia” para os Estados vizinhos de Nevada e Arizona a pluma urbana de Los Angeles, afetando a visibilidade no Grand Canyon e nas áreas de Las Vegas no verão, quando os ventos ocidentais prevalecem. A ocorrência de casos como esses na Califórnia é definida pelo tipo de deposição atmosférica. Em áreas onde há domínio da deposição seca sobre a úmida, as inversões de temperatura são mais freqüentes, como no ar da Bacia de Los Angeles. No entanto, quando a chuva é mais uniformemente distribuída ao longo do ano, como nas florestas do EUA oriental, as deposições seca e úmida tem importância semelhante no balanço da deposição atmosférica global (Bytnerowicz; Fenn, 1996 apud COSTA, 2002).

A concentração de gases e material particulado na atmosfera de uma determinada região depende muito das condições meteorológicas da área. Variáveis meteorológicas como ventos, chuvas e instabilidade do ar atuam de forma efetiva na qualidade do ar. A direção e a velocidade dos ventos, por exemplo, propiciam o transporte e a dispersão dos poluentes atmosféricos. Em situações de calmaria, ocorre a estagnação do ar, gerando um aumento nas concentrações de material particulado. A precipitação é outro fator que atua com muita eficiência na remoção das partículas presentes na atmosfera promovendo a remoção dos poluentes, pois uma parcela significativa desses é incorporada à água da chuva. Além disso, o solo úmido evita que haja ressuspensão das partículas para a atmosfera.

²²**Inversão Térmica:** Alteração da diminuição normal da temperatura da atmosfera com a altitude. Pode ser causada por exemplo pelo movimento de massas de ar aquecidas (geradas devido a perda radiativa de calor da superfície da terra) sobre as massas de ar frias. Produz aprisionamento do ar com fraca mistura dos poluentes abaixo da camada de inversão, uma vez que o processo convectivo normal é interrompido, resultando em níveis de concentração muito maiores (GALLOWAY et al., 1982).

É importante ressaltar que o tamanho e a composição química das partículas atmosféricas são parâmetros importantes em vários processos que acontecem na atmosfera. As variáveis meteorológicas influenciam tanto na concentração de partículas quanto na formação de partículas secundárias. Por exemplo, redução de visibilidade, formação de nuvem e névoa, interações gás-partícula, etc., são afetadas pelo tamanho e/ou composição da partícula (PAKKANEN et al., 2001).

4.2.3 Material Particulado Atmosférico

O Material Particulado (MP) é conhecido como uma mistura complexa, referindo-se a qualquer substância (exceto água pura) que exista como partículas sólidas, líquidas ou heterogêneas dispersas no ar (aerossóis), emitidas diretamente como partículas por processos naturais ou antrópicos (aerossol primário) ou formados na atmosfera pela conversão gás-partícula, constituindo o aerossol secundário. A composição e as concentrações de partículas atmosféricas são altamente variáveis. Sob condições normais o MP atmosférico é de dimensão microscópica ou submicroscópica, mas maior que as dimensões moleculares (2\AA) (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1986 apud VASCONCELLOS, 1996), ou seja seu tamanho compreende a faixa entre poucos nanômetros até aproximadamente $100\ \mu\text{m}$, em suspensão no ar. No entanto, partículas com diâmetro $\sim 0,002\ \mu\text{m}$ foram medidas, sendo este o menor tamanho detectável por contadores de núcleos de condensação. O limite superior corresponde ao tamanho de garoa fina ou areia fina. Estas partículas são tão grandes que saem rapidamente da atmosfera, não podendo ficar suspensas por períodos de tempo significantes. Gotas de chuva, $\sim 1\ \text{mm}$ e granizo, $\sim 1 - 20\ \text{mm}$ de tamanho, tem por isso queda rápida da atmosfera. A faixa de tamanho mais importante de partículas, com relação à química e física atmosférica é de $0,002 - 10\ \mu\text{m}$, são as chamadas partículas inaláveis, ou PM_{10} (MP de diâmetro até $10\ \mu\text{m}$) (FINLAYSON-PITTS; PITTS apud 1986; CAMPOS, 1995).

As partículas incluídas no material particulado podem ser grandes (até $100\ \mu\text{m}$), escuras e, portanto, visíveis, tais como aquelas que compõem a fumaça ou a fuligem. Outras são tão pequenas que somente podem ser vistas através de um

microscópio. A poluição do ar provocada pelo material particulado (MP) atmosférico é um sério problema ambiental que atinge inúmeras regiões do mundo, atingindo especialmente as áreas urbanas e industrializadas. O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial para causar problemas à saúde, sendo que quanto menores, maiores os efeitos provocados. Além disso, o material particulado tem um impacto significativo sobre o clima, reduz a visibilidade na atmosfera, causando impactos adversos sobre o meio ambiente, uma vez que influencia o balanço de radiação da Terra diretamente pelo espalhamento e absorção da radiação solar, dependendo de sua composição química, fenômeno denominado como "efeito direto do aerossol", e indiretamente através de sua influência na microfísica das propriedades das nuvens, atuando como núcleos de condensação de nuvens (CCN) a depender da concentração inicial das partículas do albedo, da precipitação e da formação e duração das nuvens, fenômeno denominado como "efeito indireto dos aerossóis". Estes dois fenômenos são muito difíceis de quantificar e, portanto, grandes incertezas existem sobre o papel climático dos aerossóis (PAPAYANNIS et al., 2005; NORRIS et al., 2008). Atualmente, define-se seu efeito semi-direto consistindo na mudança das características termodinâmicas na atmosfera, resultado da interação com a radiação solar (IPCC, 2007).

Harrison e Pio (1983), concluíram que H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , são as espécies principais da fração solúvel do aerossol, correspondendo a 60-70% do total.

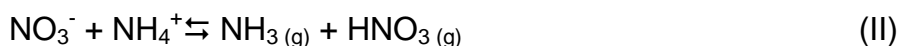
4.2.3.1 *Spray Marinho*

O spray marinho é um tipo de material particulado formado naturalmente, e em áreas costeiras representa a maior parcela do material particulado na atmosfera (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2001). As partículas de spray marinho são originadas das gotas de água salgada ejetadas do oceano, sob ação dos ventos, produzindo pequenas gotículas, que durante o transporte, a água pode evaporar, concentrando seus componentes, deixando partículas sólidas suspensas contendo os sólidos que foram originalmente da água do mar. Podem viajar por longas distâncias da sua

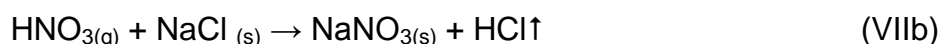
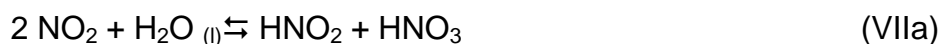
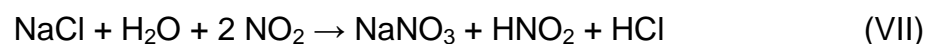
região de origem, alcançando cerca de 250 km de distância da costa e, ainda as gotículas mais leves, que se locomovem com mais facilidade, podem se afastar mais de 500 km. Seu tempo de permanência na troposfera vai desde alguns dias a algumas semanas, sendo que as partículas maiores podem depositar rapidamente próximo à fonte de emissão, sendo posteriormente depositados por via úmida e seca.

Assim, as espécies Na^+ e Cl^- incorporados ao aerossol atmosférico, os quais são incorporados à chuva, são de origem predominantemente marinha. O teor em Cl^- do oceano é de 19.000 ppm, contra 300 e 144 ppm em rochas ígneas e sedimentares, respectivamente. No caso do Na^+ , têm-se 10.500 ppm no oceano contra 28.300 ppm em rochas ígneas (MASON, 1971). No entanto, o Na^+ é liberado das rochas apenas quando se dá a alteração delas. Sendo assim, o oceano é também considerado a maior fonte natural de Na^+ , sobretudo em regiões costeiras. Deste modo, o Na^+ (ou também o Mg^{2+}) é sempre utilizado como elemento de referência na assinatura de pontos naturais ou em balanços geoquímicos.

Sabe-se que, as concentrações dos aerossóis de nitrato, sulfato, cloreto e amônio variam devido à mudança nas condições meteorológicas, e interações inter-partícula e gás-partícula (KOUYOUMDJIAN; SALIBA, 2006). Os compostos inorgânicos contendo sódio, cloreto, potássio, cálcio e magnésio podem também contribuir significativamente para a massa de partículas em regiões impactadas por spray marinho e poeiras minerais (PELTIER et al., 2007). Assim sendo, durante a amostragem de MP através do processo de filtração, todas estas reações a seguir (I a VI) podem acontecer na superfície do filtro.

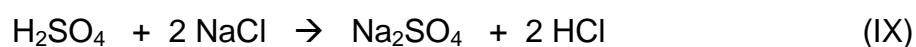


Para os compostos de nitrogênio é a reação de absorção do dióxido de nitrogênio por partículas contendo sal marinho, com posterior formação de nitrato; nitrito e desprendimento de ácido clorídrico se dá de acordo com a reação (VII), que pode ser desmembrada nas reações VIIa e VIIb (Mehler, 1987 apud NOGUEIRA, 2005).



A reação (VIIa) é favorecida por umidade relativa alta (>75%). Nos estudos e observações feitos em regiões costeiras próximas a áreas urbanas, a razão $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ em alguns casos é cerca de 10 vezes maior que a encontrada no ar continental ou marinho puros, indicando reação do sal marinho e dióxido de nitrogênio (Green, 1972 apud NOGUEIRA, 2005).

Levantamento realizado por Costa (2002), mostra estudos com *déficit* de íon cloreto no aerossol atmosférico relativo à concentração do íon sódio, considerado como traçador marinho, sendo a observação atribuída a reações de ácidos, como o ácido sulfúrico e ácido nítrico com o NaCl do aerossol marinho, produzindo HCl gasoso (reações VIII e IX). Esta perda aumenta com a diminuição do tamanho das partículas:



A maioria das estimativas das fontes de aerossol do spray marinho tem usado meios indiretos para inferir a taxa de produção como uma função da velocidade do vento. Só recentemente a tecnologia tornou disponível medidas de alta frequência de espectros de aerossol adequado para a correlação direta da determinação do fluxo de partículas do spray marinho (NORRIS et al., 2008).

Spray marinho desempenha um papel importante na manutenção da concentração das partículas grossas na camada limite marinha (MBL), mas a sua contribuição

para concentrações de partículas finas é menos conhecida. Grande quantidade de estudos tem sido realizados para entender os processos físicos que determinam a distribuição por tamanho das partículas na MBL (SPRACKLEN et al., 2007).

4.2.3.2 Classificação, Fontes e Caracterização Química do Material Particulado

O material particulado pode ser classificado quanto à sua origem em partículas primárias e secundárias. As partículas primárias são emitidas diretamente por processos químicos e físicos, que compreendem as emissões naturais, como erupções vulcânicas, ressuspensão de solo e spray marinho, e, emissões antrópicas originadas de atividades industriais bem como da combustão de combustíveis fósseis. As partículas secundárias são formadas na atmosfera a partir de reações físico-químicas provenientes de gases preexistentes como dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV), que são emitidos principalmente por atividades antrópicas, ou a partir de regiões de constituintes de emissões naturais com outros gases ou partículas da atmosfera; é o caso do spray marinho, vulcões e processos de decomposição biológica.

A variabilidade no tamanho das partículas atmosféricas depende principalmente das fontes geradoras e dos processos posteriores que, na atmosfera, alterem suas características físicas e químicas. O tamanho da partícula é estabelecido em função de seu diâmetro aerodinâmico, ou diâmetro equivalente (d_a)²³ (HINDS, 1982). Um modelo clássico de distribuição por tamanho das partículas atmosféricas é apresentado na figura 11, que mostra uma distribuição trimodal, com indicação dos respectivos processos de formação, transformação e remoção da atmosfera.

²³ O diâmetro aerodinâmico (d_a) é definido como o diâmetro de uma esfera hipotética de densidade igual a 1 g.cm⁻³, que possui a mesma velocidade de assentamento, em ar calmo, ao da partícula em questão, independentemente de seu tamanho, geometria e densidade real (HINDS, 1982).

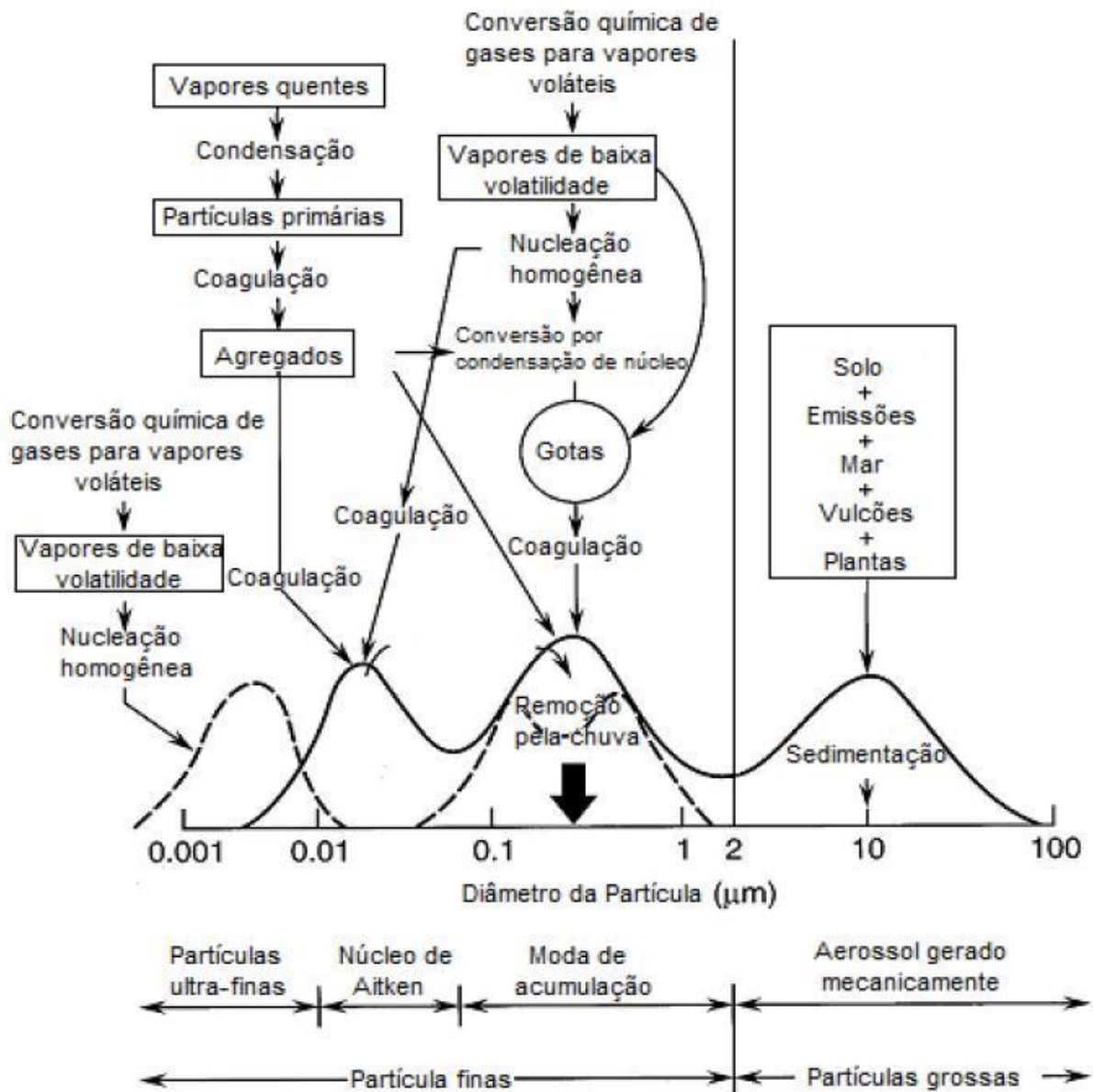


Figura 11. Esquema de Distribuição de tamanho de partículas do aerossol atmosférico de acordo com o tamanho mostrando as três modas: 1) moda de nucleação (partículas ultra-finas e núcleos de Aitken), 2) moda de acumulação e 3) moda de sedimentação (partículas geradas mecanicamente).
 Fonte: Adaptado de FINLAYSON-PITTS & PITTS (1986) apud CAMPOS, 1995).

As partículas do aerossol atmosférico desempenham um papel importante, como núcleos de condensação na formação de nuvens e neblinas. Para partículas individuais, a interação com o vapor d'água vai desde umidescimento parcial de uma partícula de poeira insolúvel, até completa dissolução de um cristal de sal, como NaCl proveniente do sal marinho (CAMPOS, 1995).

Conforme o tamanho e forma de ocorrência do material particulado há uma subclassificação do MP atmosférico em função do diâmetro da partícula: Partículas Totais em Suspensão (PTS) e Partículas Inaláveis (PI) (HARRISON; PIO, 1983).

✚ Partículas Totais em Suspensão (PTS) Podem ser definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é até 100 μm . Uma parte destas partículas é inalável através da boca e do nariz e pode causar problemas à saúde, outra parte pode afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente e prejudicando as atividades normais da comunidade. Representa a razão entre a massa do material coletado pelo volume de ar amostrado ($\mu\text{g m}^{-3}$).

✚ Partículas Inaláveis (PI) - Podem ser definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 μm . Podendo ainda ser divididas em partículas inaláveis grossas ($\text{PM}_{2,5-10}$), que possuem diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm e partículas inaláveis finas ($\text{PM}_{2,5}$) ou partículas respiráveis, com diâmetro menor do que 2,5 μm . Essa divisão é bastante conveniente, uma vez que frações de diâmetros aerodinâmicos diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas. As partículas inaláveis conseguem aumentar a velocidade das reações químicas que transformam os poluentes primários em secundários mais nocivos, como, por exemplo, em substâncias cancerígenas, atuando dessa forma como um catalisador. Dependendo do seu tamanho, as partículas inaláveis podem se instalar em diferentes regiões do sistema respiratório, sendo este um dos principais efeitos que ocorrem sobre a saúde humana e animal (figura 12). As partículas inaláveis finas possuem um caráter ainda mais preocupante: devido ao seu tamanho diminuto, podem atingir os alvéolos pulmonares e ocasionar mortes prematuras, pois não existem mecanismos de expulsão destes poluentes. Enquanto que as partículas grossas podem ficar retidas na parte superior do sistema respiratório, podendo ocorrer a expulsão do mesmo (HARRISON; YIN, 2000). Sobre o clima, os impactos desses poluentes ocorrem na redução da visibilidade e na absorção e dispersão da luz, causando efeitos como o chamado “nevoeiro” em áreas urbanas e também o “céu avermelhado” que, na maioria das vezes, é visto quando o Sol nasce ou se põe (GUERRA; MIRANDA, 2011; QUEIROZ et al., 2007).

Segundo dados levantados por Harrison e Yin (2000), constatou-se a preocupação crescente com as partículas ultrafinas, com diâmetro aerodinâmico $< 0,1 \mu\text{m}$ (100 nm), por considerar que a sua toxicidade aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, uma vez que estas são capazes de penetrar no interstício pulmonar provocando a inflamação deste órgão estimulando a produção de fatores de coagulação no sangue que é responsável pela capacidade reconhecida em agravar a doença isquêmica do coração.

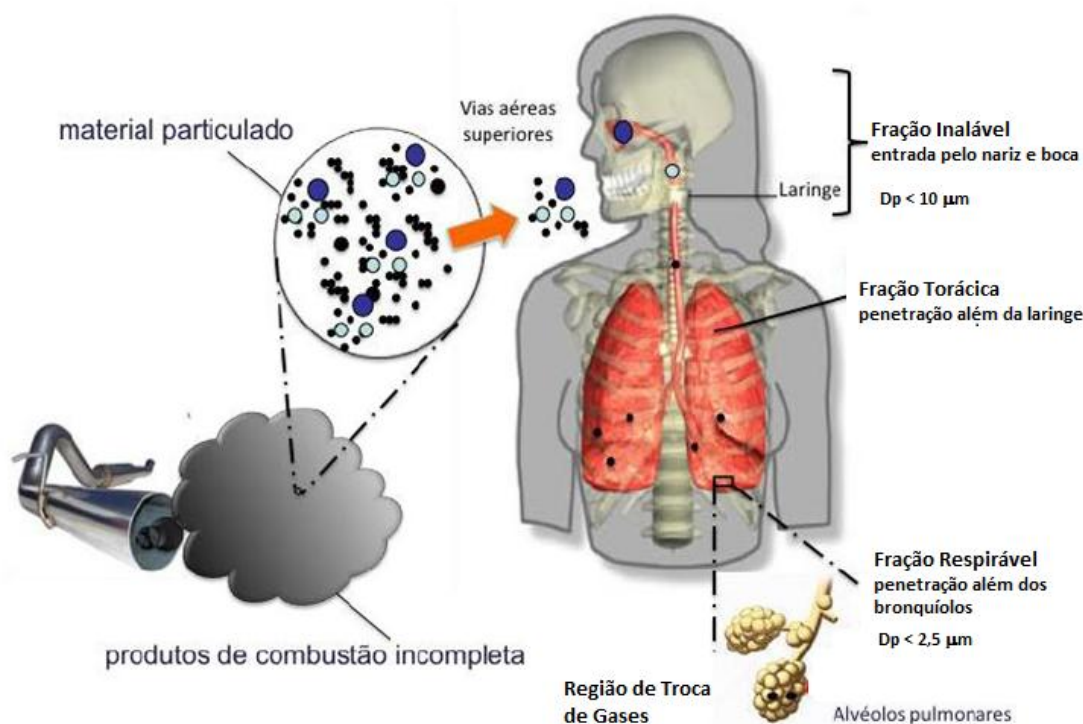


Figura 12. Ilustração de locais potenciais de deposição de material particulado no trato respiratório
 Fonte: Adaptado de GUARIEIRO et al., (2011).

O MP grosso é normalmente constituído de partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, resultantes da ação dos ventos sobre a superfície marinha e terrestre, ou seja, ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, sal marinho, transporte de cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais (HARRISON; PIO, 1983; QUEIROZ et al., 2007).

Bourotte et al. (2007) avaliaram o impacto da composição iônica do material particulado nas funções respiratórias em asmáticos na cidade de São Paulo. As frações do particulado fino e grosso foram coletadas e sua composição química foi

determinada, considerando apenas os íons maiores (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}). Os resultados mostraram concentrações predominantes de SO_4^{2-} (48,4%), NO_3^- (19,6%) e NH_4^+ (12,5%) na fração fina, enquanto NO_3^- (35,3%), SO_4^{2-} (29,1%), Ca^{2+} (13,1%) e Cl^- (12,5%) foram as espécies predominantes na fração grossa. Estes resultados sugerem que alguns constituintes químicos das partículas pode aumentar a capacidade de resposta das vias aéreas e que as partículas grossas se depositam nas vias aéreas superiores podendo ser mais relevantes para a resposta asmática e irritação. No entanto, os resultados não provam uma relação causal clara.

Em ambientes urbanos, industriais e rurais, além das partículas emitidas pelas fontes naturais, há aquelas lançadas pelas fontes antrópicas, provocando o agravamento na qualidade do ar destas regiões. As fontes principais de emissão de algumas espécies químicas na forma de diferentes tipos de partículas são: queima de combustíveis fósseis; processos industriais: indústria de cimento; processos metalúrgicos; desgaste de pneus e freios; queimadas na agricultura e atividades de mineração (FERREIRA, 2012).

A figura 13 ilustra o percentual de partículas emitidas pelas principais fontes antrópicas de poluentes atmosféricos.

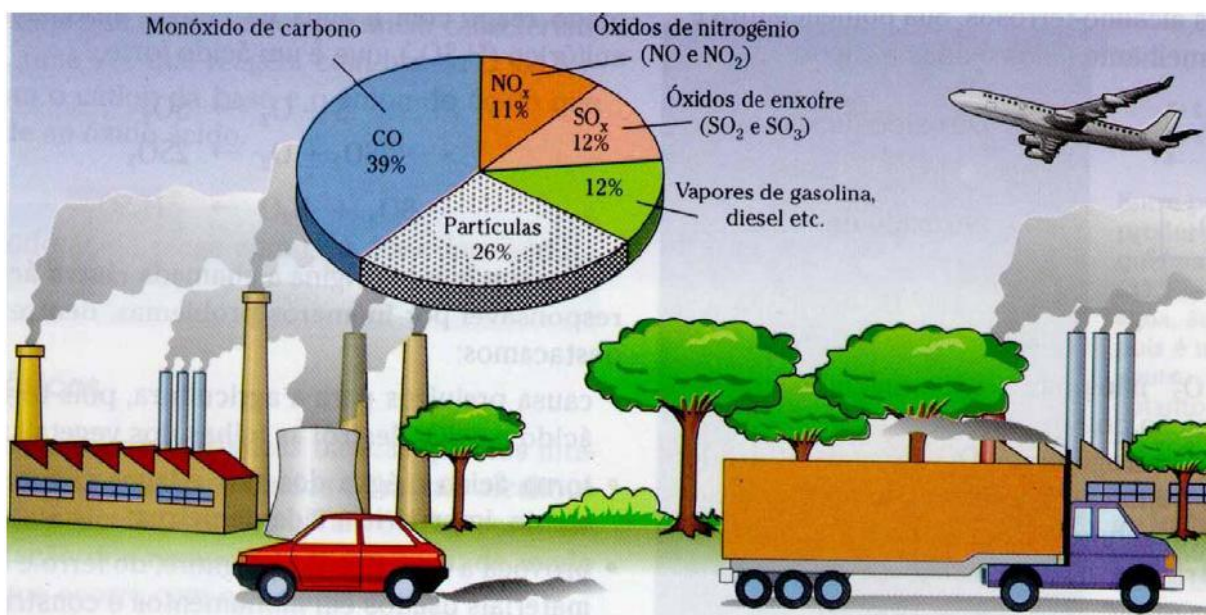


Figura 13. Percentual de partículas emitidas pelas principais fontes antrópicas de poluentes atmosféricos.

Fonte: LISBOA e KAWANO (2010).

Em áreas urbanas, Magalhães (2005) estudou o material particulado em suspensão na atmosfera da cidade de Ouro Preto, bem como os metais a ele associados, contribuindo dessa forma para a avaliação da qualidade do ar da região. Foram identificadas como principais fontes de poluição atmosférica uma indústria de alumínio e emissões veiculares. Além dessas, uma fábrica de ferro-ligas e empresas mineradoras localizadas próximas à cidade foram também consideradas potenciais fontes poluidoras.

No estudo de Castanho (1999), foi possível identificar e quantificar a contribuição e a importância das emissões veiculares, como sendo a principal fonte de MP, na cidade de São Paulo, encontrando na fração fina cerca de 20% de sulfato de amônia do total de 28% responsável pelas emissões de compostos inorgânicos para a atmosfera, enquanto que a fração grossa do particulado mostrou através da massa de compostos relativos a poeira do solo estimada pelos óxidos de Si, Al, Fe e Ca, a predominância deste tipo de fonte. Desta forma, nota-se a importância dos processos de formação de aerossóis caracterizando a fração do solo no particulado grosso, e sulfatos a partir da formação secundária e processos de combustão, na composição do particulado fino. Este estudo foi corroborado pelos levantamentos

realizados por Guarieiro et al. (2011). Resultados similares foram encontrados por Martins et al. (2011) na cidade de Londrina encontrando como constituintes principais no MP atmosférico o nitrato de amônia e sulfato de amônia, respectivamente.

A qualidade do ar não se mostra comprometida somente em áreas urbanas e industriais. Áreas rurais também podem apresentar qualidade do ar comprometida em função tanto de atividades realizadas na agricultura, como na pecuária. Em áreas rurais, as atividades de preparo convencional do solo e semeadura/plantio, as quais geram emissões que em parte depositam novamente no solo superfície e outra parte permanece por determinados períodos na atmosfera, e atividades de colheita, geram partículas sólidas que permanecem em suspensão na atmosfera. Também deve ser considerada a possibilidade de deposição de partículas em cursos ou depósitos de água, modificando esses ambientes, aumentando o teor de elementos constituintes do solo e reduzindo a penetração da radiação solar, quando em grandes quantidades.

Allen et al. (2004) indicaram que na fase de queima e pré-colheita de cana de açúcar há uma influência significativa sobre a composição química do aerossol (íons solúveis) em escala regional. As partículas finas foram predominantemente ácidas, contendo nitratos, sulfatos e espécies orgânicas. As concentrações na fração grossa foram influenciadas principalmente pelos parâmetros físicos (velocidade do vento, o movimento de veículos e condição da superfície) que afetam a taxa de ressuspensão, embora nitrato e sulfato secundário também estivessem presentes. As concentrações de todas as espécies medidas, exceto de sódio e cloreto foram maiores durante o período da queima de cana de açúcar. Estes resultados indicam a perturbação ocorrida na baixa troposfera na região, em relação à condição natural. Além de representar importante mecanismo para o transporte troposférico de espécies relevantes para a acidificação da atmosfera (sulfatos, nitratos, amônia e ácidos orgânicos), bem como para contribuição dos nutrientes do solo (potássio, nitrogênio, amônio, cálcio), necessitando tal impacto sobre os ecossistemas naturais, ser considerado.

Em muitos outros locais do mundo as partículas de material particulado também são amplamente estudadas. Na China, em Guangzhou, as concentrações de íons inorgânicos e elementos traço no PM_{10} e $PM_{2.5}$ também foram quantificados (WANG et al., 2006). Os resultados mostram que a concentração média de $PM_{2.5}$ ($97,54 \mu\text{g m}^{-3}$) em Guangzhou excede significativamente o Padrão Nacional de qualidade do ar ambiente (NAAQS: $65 \mu\text{g m}^{-3}$, média de 24h). O sulfato de amônia, V, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Cd e Se estão em quantidade considerável na fração fina, enquanto que nitrato, cloreto, Na, Mg, Al, Fe, Ca, Ti e Mn são os constituintes principais na fração grossa. Os resultados indicam que as fontes mais importantes de partículas no ar ambiente em Guangzhou são provenientes do escape dos motores dos veículos, fonte responsável por 38,4% das emissões e queima de carvão, responsável por 26,0% (WANG et al., 2006).

Na Europa, a preocupação sobre os efeitos da poluição provenientes do MP na saúde da população, iniciou-se com o episódio do *smog* em Londres no ano de 1952, levando ao desenvolvimento e legislação relativa às emissões provenientes de fontes de combustão, especialmente no Reino Unido, com foco nas emissões de fuligem. Devido à poluição por partículas, principalmente nas áreas industrializadas durante a década de 1970 a 1980, tornou-se necessário a inclusão de novos padrões para PTS e, mais tarde para PM_{10} . Somente na década de 90, foram acrescentados os limites para as partículas finas, por recomendação da Organização Mundial de Saúde (WHO). O material particulado atmosférico gerado na Europa, principalmente pelos processos de combustão, os quais são provenientes tanto do sistema de aquecimento dos edifícios e casas, como das emissões do tráfego de veículos, com uma importância especial na utilização dos motores a diesel com tecnologias de motores anteriores a 2000 (GODISH, 1991; BAUMBACH, 1996).

Na Bahia, mais especificamente no Recôncavo Baiano, alguns estudos mostram precursores de material particulado como o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio, provenientes principalmente de caminhões e ônibus (movidos a diesel) e veículos a álcool e gasolina. Também pequenas caldeiras produzem aqueles dois compostos (NOGUEIRA, 2005; TAVARES, 1993). Campos (1995) encontrou em seus estudos, a predominância de Cl^- no material particulado atmosférico na fração

grossa, característico do spray marinho, abundante naquela atmosfera. Os íons SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ , que têm origem principalmente em atividades antrópicas, predominando na fração fina do material particulado fracionado por tamanho. Nitrato, também distribuído na moda grossa foi identificado como provavelmente associado à superfície das partículas incluídas nesta moda do material particulado atmosférico no Recôncavo Baiano (TAVARES et al., 1993; CAMPOS, 1995).

Aerossóis, particularmente ultrafinos e as nanopartículas (diâmetro aerodinâmico $< 0,01 \mu\text{m}$), são geralmente sistemas instáveis. A formação de partículas e outras mudanças dinâmicas nos aerossóis são causadas por diferentes processos físicos e físico-químicos. Dentre os quais, processos na sua formação e crescimento, como: vapores, condensação de partículas primárias, coagulação, agregados de partículas, conversão química de gases, nucleação homogênea, crescimento de núcleos de condensação, e gotículas (GUARIEIRO et al., 2011).

As partículas do material particulado nas frações fina e grossa possuem diferenças significantes em sua composição química. Tal fato ocorre devido à maior facilidade existente por grande quantidade de partículas finas com capacidade de absorção, em associação com outros poluentes gasosos secundários.

As partículas predominantes na fração grossa são de origem mineral. Os elementos químicos refletem a composição do solo (Al, Fe, K, Si, Ca, Mn, Sr, Sc, Ti, La, Sm, V) (SEINFELD; PANDIS, 1998; FERREIRA, 2012). Eles estão normalmente no aerossol nas mesmas relações encontradas no material da crosta terrestre. Carbonatos e compostos orgânicos podem, entretanto, ser encontrados em quantidades substanciais (ALMEIDA, 1999; CAMPOS, 1995).

A poluição atmosférica a nível global é fortemente condicionada pelos oceanos, pois estes funcionam simultaneamente como reservatórios e como fontes de diversos constituintes atmosféricos, que desempenham um papel importante num número significativo de processos atmosféricos. A interação das massas de ar limpas marinhas com as emissões antrópicas continentais determina o comportamento químico da atmosfera marinha costeira, bem como da atmosfera continental. Castro

(1997) comprovou isso na atmosfera europeia, particularmente de Portugal, que se encontra fortemente influenciada por massas de ar com origem oceânica. Os oceanos constituem uma importante fonte de aerossóis e compostos gasosos que desempenham um importante papel na química da atmosfera, principalmente através da interação dos aerossóis marinhos com os compostos gasosos presentes na atmosfera.

Em áreas marinhas, o aerossol troposférico, emitido da água do mar pela ação dos ventos, quando são formadas partículas a partir do rompimento de bolhas de ar na superfície do mar, é essencialmente constituído por sal marinho. As gotículas são ejetadas e transportadas por correntes de ar, que sofrem evaporação, tornando-se partículas na faixa de 2 a 20 μm podendo chegar a longas distâncias com diâmetros até 0,1 a 1 μm . É de se esperar que a composição química e a relação entre os constituintes do aerossol marinho reflitam a composição química da água do mar, destacando os maiores constituintes que são: Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} (SEINFELD; PANDIS, 1998; BERNER; BERNER, 1987; Horne, 1969 apud NEVES, 2005). Junto com o sal marinho também está algum material orgânico, associado originalmente com as bolhas das quais se formou o spray marinho.

No entanto, este constituinte do aerossol tende a apresentar um decréscimo da concentração de Cl^- e um enriquecimento em NO_3^- e SO_4^{2-} , relativamente aos valores encontrados em atmosferas marinhas. Este fato tem sido observado por diversos autores, sendo atribuído à volatilização de HCl, como resultado do ataque de substâncias, como NO_x , HNO_3 , SO_2 e H_2SO_4 , às partículas de sal marinho, constituindo um dos principais processos de emissão de HCl para a atmosfera (CLEGG; BRIMBLECOMBE, 1985; MOLLER, 1990; MATSUMOTO; Tanaka, 1996 apud CASTRO, 1997; CAMPOS, 1995).

Como as partículas finas vem geralmente de conversões gás-partícula, processos biogênicos da vegetação e de combustão, sua composição química é bastante diferente das partículas grossas, derivadas do solo e do oceano.

O particulado fino, com diâmetro menor que 2,5 μm , é principalmente resultante de fontes antrópicas que contém partículas primárias geradas por processos de combustão por indústrias, veículos e também partículas secundárias, resultantes de reações em fase gasosa atmosférica, como por exemplo, a formação de sulfatos a partir de SO_2 (SEINFELD; PANDIS, 1998; QUEIROZ et al., 2007). São formadas por acumulação de material condensado e muitos dos elementos químicos produzidos durante este processo aparecem na forma de óxidos (FERREIRA et al., 2012). Os principais componentes das partículas finas são: SO_4^{2-} , NO_3^- , C orgânico e elementar e íons amônio, além de uma variedade de traços de metais oriundos dos processos de combustão. A concentração dessas espécies nas partículas depende de um número de fatores, tais como, natureza das emissões no ar, atividade fotoquímica e meteorologia (p.ex. umidade relativa) (CAMPOS, 1995).

Estas partículas refletem sua composição a partir dos gases inorgânicos como SO_2 e NH_3 e também gases de origem orgânica. Os ácidos H_2SO_4 e HNO_3 podem ser neutralizados pelo NH_3 , de acordo com a sua disponibilidade na atmosfera, formando os respectivos sais de NH_4^+ (Seinfeld, 1986 apud NEVES, 2005). Vale ressaltar que o nitrato pode ser encontrado em ambas as modalidades fina e grossa. O nitrato fino, como mencionado anteriormente, é geralmente resultado da reação do ácido nítrico (HNO_3) com a amônia para a formação do nitrato de amônio (NH_4NO_3), enquanto o nitrato grosso é produzido com a reação do ácido nítrico com as próprias partículas grossas, geralmente condensando-se sobre essas.

As partículas finas possuem um tempo de residência na atmosfera que varia de dias a semanas, dependendo das condições meteorológicas e, estão sujeitas ao transporte atmosférico por longas distâncias por correntes de ar favoráveis, interferindo na química e na física da atmosfera, não somente em escala local, mas também em escalas regional e global. Partículas com diâmetro entre 0,05 e 2 μm , com um tempo de residência em torno de 10 dias e com velocidade média de vento de 3 m s^{-1} , podem ser transportadas a grandes distâncias. Enquanto que partículas grossas geralmente são depositadas rapidamente pela ação da gravidade ou removidas por carreamento (Hovarth, 2000 apud NEVES, 2005).

Como conclusão, as concentrações, a distribuição por tamanho e a composição química das partículas na atmosfera dependem basicamente da distância da(s) fonte(s), fatores meteorológicos e reatividade química. As partículas finas e grossas são originadas na atmosfera, transformadas e removidas daí, tendo seu tamanho, número e composição química modificados por diversos mecanismos até serem removidos.

4.2.4 Processos de remoção dos constituintes traços Atmosféricos

A atmosfera recebe diariamente uma grande quantidade de gases e partículas que são emitidas por fontes naturais ou antrópicas. Os compostos aí incorporados possuem propriedades ácidas ou básicas e modificam as características da atmosfera.

A deposição úmida (chuva, neve, nevoeiro) é o processo, há muito reconhecido pelos cientistas, como o mais eficiente na remoção de gases e partículas da atmosfera para a superfície da terra, diminuindo a concentração das espécies no ar. Os processos principais de limpeza atmosférica podem ser classificados como: deposição úmida, onde através de eventos de chuva ou neve, por exemplo, gases e partículas são dissolvidos e arrastados para a superfície da terra e a deposição seca, que ocorre deposição diretamente nas superfícies sem a participação de nenhum tipo de umidade atmosférica. Neste caso o vento e os processos de difusão gasosa são responsáveis pelo transporte deste material para a superfície terrestre resultando no final em uma atmosfera mais limpa. É importante ressaltar que a dispersão dos poluentes não ocorre somente na atmosfera, mas também nos processos naturais que se relacionam com os ciclos hidrológicos e geológicos (WARNECK, 1988).

Os poluentes podem ter origens distintas e o tempo de permanência de partículas suspensas no ar é função também do seu tamanho, podendo chegar a dias ou semanas e são transportadas por correntes de ar favoráveis, afetando o ar não somente em escala local, mas também em escala regional e até global. A velocidade de deposição, mais lenta é para partículas de um tamanho intermediário. Os

mecanismos de deposição são mais eficazes tanto para partículas muito finas ou muito grossas. As partículas grossas sedimentam rapidamente, sendo frequentemente ressuspensas pela ação dos ventos e tráfego de veículos ou sofrem processos de impactação, enquanto a difusão browniana tem maior influência sobre as partículas finas. O processo de remoção das partículas suspensas ocorre basicamente por deposição seca e úmida (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1986; SEINFELD, J. H.; PANDIS, 1988).

À medida que as partículas os aerossóis são transportadas, suas propriedades são modificadas por deposição seca e úmida, processos físicos no interior das nuvens e reações químicas na atmosfera (KAUFMAN, 2002).

Enfim, as deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo, portanto, um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. O conhecimento quantitativo e qualitativo das deposições atmosféricas é relevante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos de elementos e da influência das atividades antrópicas nestes processos (SOUZA et al., 2006).

4.2.4.1 Deposição seca

Deposição seca é a transferência de gases e partículas da atmosfera por turbulência atmosférica e difusão sem a intervenção da precipitação. Deposição seca ocorre quando o transporte turbulento ou a sedimentação transporta gases ou partículas até a camada laminar circunvizinha às superfícies de deposição. Os gases e partículas são transportados desta camada por convecção, difusão, ou processos inerciais até captura física ou química dos poluentes pela superfície. Em outras palavras, o processo de deposição seca pode ser conceitualizado através de três passos: (1) o gás ou partícula se dirige à superfície por efeito térmico ou mecânico; (2) é transferido por difusão até uma região próxima à superfície onde não há turbulência; e (3) o gás ou partícula é capturado pela superfície (adsorção ou

absorção). Portanto, a deposição seca varia em importância de lugar para lugar, a depender das espécies atmosféricas.

A deposição seca é efetivada pela absorção na superfície do solo, água ou vegetação, pois tanto os gases como particulado ainda podem ser remetidos para a atmosfera. A deposição seca de poeira e de gases é um fenômeno que ocorre naturalmente pela ação da gravidade sobre as partículas ou pelo impacto resultante da ação do vento, sendo mais eficiente na fração grossa do particulado. A princípio, as partículas que são suficientemente grandes para sedimentar na atmosfera sob a influência da gravidade, representam uma pequena fração. Assim, considerações sobre deposição seca são mais apropriadas, no caso do MP, para faixa de tamanho entre 0,1 - 1,0 μm (BERNER, 1979; WHO, 1979; CAMPOS, 1995; MIRANDA, 2011).

Alguns gases e partículas pouco dispersos podem por deposição seca ser depositados no mesmo local, onde foram emitidos ou formados, enquanto outros, dispersos mais amplamente são depositados em regiões mais afastadas. O transporte dos poluentes é determinado por condições de velocidade dos ventos, altura da fonte de emissão, tipo de superfície, estabilidade atmosférica e reatividade.

4.2.4.2 Deposição úmida

Na deposição úmida, os poluentes gasosos e particulados podem ser removidos do ar através da precipitação, tanto pela chuva, neve, etc., durante a formação da chuva (dentro da nuvem) e durante estes eventos (debaixo da nuvem). Estes processos fazem com que os particulados e/ou gases sejam incorporados em nuvem, neblina, chuva e depois transferidos para uma superfície por precipitação (Junge, 1963 apud CAMPOS, 1995). Em outras palavras, a deposição úmida, por sua vez, refere-se a um processo natural em que os gases e o material particulado são removidos por hidrometeoros atmosféricos (gotículas de nuvem e chuva, névoa, neblina e neve) para a superfície da Terra.

A deposição atmosférica pelas chuvas é uma importante etapa na transferência de elementos essenciais e não essenciais da atmosfera para a superfície da Terra,

dentro dos ciclos biogeoquímicos, constituindo um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos (SOUZA et al., 2006). O interesse científico na deposição úmida tem aumentado em decorrência dos prejuízos ecológicos e econômicos ocorridos na natureza, tais como: danos reais às florestas, à flora, fauna aquática e aos materiais de construção.

Engelmann, (1968); Schroder et al. (1989) definiram uma remoção que ocorre dentro da nuvem (“rainout”) (condensação, nucleação e dissolução de gases em gotículas de nuvem), ou seja, no instante em que gases e partículas do aerossol são incorporado às gotículas antes da formação de gotas de chuva dentro da nuvem e, outra remoção que ocorre entre a base da nuvem e a superfície de deposição como abaixo da nuvem (“washout”), onde, gotas de chuva, enquanto caem incorporam moléculas gasosas e partículas de aerossol, ambos ocorrendo continuamente durante a chuva, proporcionando variações quanto a concentrações dos contaminantes na precipitação (CAMPOS, 1995; SEINFELD; PANDIS, 1998; MAGALHÃES, 2005). O tempo médio que as partículas dos diferentes tamanhos permanecem suspensas no ar está mostrado na figura 14.

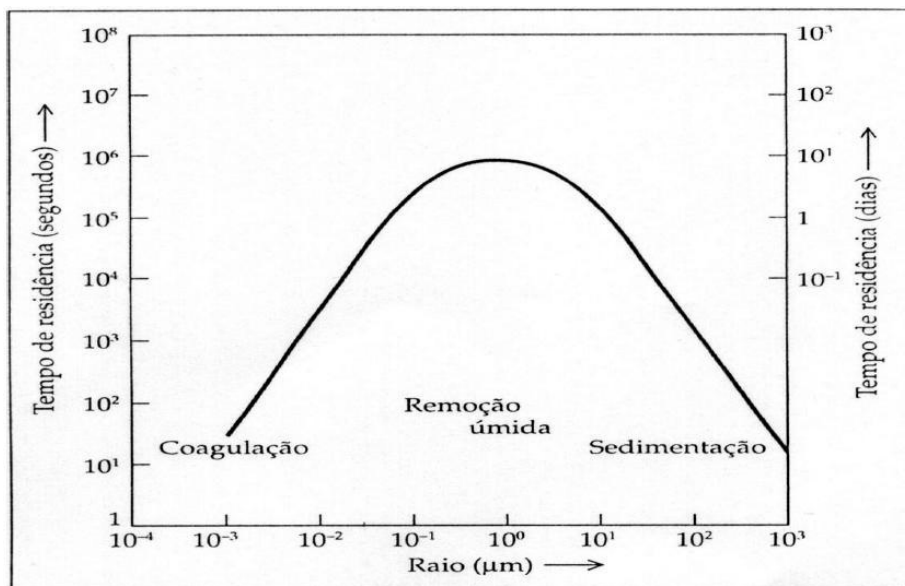


Figura 14. Tempo de residência médio para as partículas em suspensão em função do seu tamanho
Fonte: BAIRD (2002).

Após remoção para uma superfície, a partícula pode permanecer ali ou entrar novamente na atmosfera, dependendo da natureza da superfície das partículas e de fatores meteorológicos. A chuva remove as partículas com apreciável eficiência, mas se a chuva for esparsa aumentará a poeira por partículas do solo no ar. A deposição na superfície da água tende a ser irreversível (LODGE, 1989; WHO, 1979 apud MIRANDA, 2011).

A remoção de gases da atmosfera é governada pela capacidade de serem absorvidos por gotas de chuva e gotículas de nuvem. A quantificação deste tipo de informação nos fornece, com maior detalhamento, a contribuição de alguns poluentes, como SO₂ e HNO₃, na atmosfera (MIGLIAVACCA, 2009).

4.2.5 Técnicas de Amostragem de Constituintes do Ar Atmosférico

4.2.5.1 Material Particulado Atmosférico

Os métodos de amostragem de parâmetros de qualidade do ar no Brasil são regulamentados por lei, na Resolução CONAMA n°. 003/1990. No art. 3º ficam estabelecidos os seguintes métodos de amostragem e análise dos poluentes:

- Partículas Totais em Suspensão - Método de Amostrador de Grandes Volumes ou Método Equivalente.
- Partículas Inaláveis - Método de Separação Inercial/Filtração ou Método Equivalente.

O processo de determinação do MP inicia-se com a utilização de amostradores específicos os quais permitem a passagem do fluxo de ar atmosférico carregado de particulados sendo depositados sobre um filtro ou membrana. Em seguida, é realizada a análise do material particulado coletado. A escolha do método de amostragem deve levar em consideração a regulamentação daquela resolução em associação com o subsequente método de análise a ser utilizado.

Existem disponíveis métodos de amostragem desde os mais simples, por exemplo medidas de massa total em suspensão e fumaça, até métodos mais sofisticados, por exemplo a coleta de partículas por frações de tamanho para subsequente caracterização física e química.

A amostragem do material particulado atmosférico segue a metodologia estabelecida pela Norma ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Estas normas são baseadas na recomendação da *EPA* (1999a).

Amostrador de grandes volumes para coleta de partículas totais em suspensão (PTS): O mecanismo de funcionamento consiste em captar uma amostra do ar ambiente, direcionando a um filtro localizado na parte superior do equipamento onde o material particulado permanece retido. Para a definição da concentração total do material particulado amostrado deve-se pesar o filtro antes e após a amostragem e, assim determinar o ganho de massa do mesmo. O volume de ar amostrado é determinado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem.

Segundo a revisão feita pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2004) com relação aos métodos de amostragem, os requisitos estabelecidos para coleta do material particulado na fração fina, englobam os diversos tipos de impactadores, por serem estes os métodos mais susceptíveis de cumprir a necessidade real da coleta das amostras de MP fisicamente separados por tamanhos de partículas para análise das espécies químicas. A revisão ainda estabelece um período mínimo de 24 horas e, no mínimo, três dias de amostragem.

Uma opção para coleta de partículas inaláveis (PI), seria um Impactador do tipo Andersen: a entrada do ar ambiente ocorre na cabeça do equipamento, onde é aspirado e depois evacuado para a zona de amortecimento, através de (9) nove boqueiras de aceleração do ar. Nessa zona de amortecimento as partículas maiores que 10 μm são impactadas e ficam retidas em uma película de coleta composta por silicone. O ar que contém as partículas menores ou iguais a 10 μm é então canalizado através de (16) dezesseis tubos de saída e finalmente direcionado a um meio filtrante de quartzo ou fibra de vidro, retendo tais partículas.

Castro (1997) utilizou em seu trabalho para coleta dos aerossóis um amostrador de elevado caudal, com períodos de coleta de 24 horas. O sistema de amostragem encontrava-se equipado com uma cabeça de pré-separação de 10 μm (PM_{10}) em impactador em cascata *Sierra*, visando a permitir a separação das partículas em duas frações granulométricas (Fina: $dp < 0.95 \mu\text{m}$; Grossa: $0.95 < dp < 10 \mu\text{m}$ – diâmetro aerodinâmico equivalente). As amostras foram recolhidas em filtros de fibra de quartzo pré-tratados do tipo *Whatman QM-A*. Os principais tipos de filtro são de fibra de vidro, fibra de quartzo recoberta com membrana de Teflon, celulose, fibra de quartzo, policarbonato e nitrato/acetato de celulose (EPA, 2004).

No estudo de Castanho (1999), o material particulado inalável foi coletado pelo Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) e Impactador em Cascata com Deposição Uniforme. Foram obtidas as concentrações de massa por meio de análise gravimétrica e composição elementar por Análise de Emissão de Raio-X Induzido por Partículas (PIXE). Monitores com alta resolução temporal realizaram diferentes medidas de material particulado e gases.

Neste trabalho o material particulado foi amostrado fracionado por tamanho utilizando um impactador em cascata do tipo Berner fabricado pela Hauke (figura 15). Os diâmetros de corte do impactador Berner são: 0.06 μm , 0.18, 0.55, 1.7, 5.0 e 14.9 μm . (WANG; JOHN, 1988; BERNER, LÜRZER, 1980). O fluxo de ar passa através de orifícios estreitos existentes sobre uma superfície oposta, fazendo-o inclinar abruptamente. Partículas no fluxo de ar estão sujeitas à forças opostas, a viscosidade do gás carreador e a “compulsão” inercial para se moverem no fluxo. Se a velocidade do ar e a distância orifício-disco são adequadamente ajustadas, as partículas acima de um certo diâmetro, com suficiente inércia, impactam sobre o disco, enquanto as partículas pequenas permanecem no fluxo. Se um arranjo com vários discos, com diâmetros de orifícios e distâncias orifício-disco decrescente é disposto em série, uma sequência de partículas de faixa de tamanho sucessivamente menores, vai deixando o fluxo de ar e permanecendo sobre um dos discos, sendo coletadas até a dimensão submicrométrica (CAMPOS, 1995).

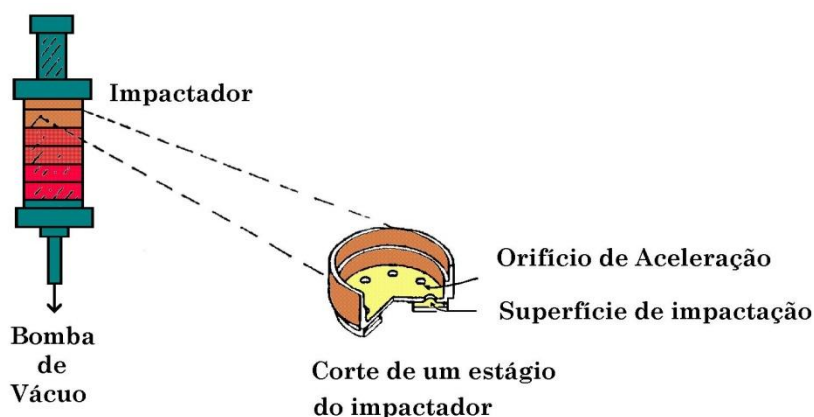


Figura 15. Impactador em cascata Berner.
 Fonte: WANG; JOHN (1988).

É importante ressaltar que a Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90 estabelece padrões nacionais de qualidade do ar específicos para o material particulado em suspensão, tanto para períodos curtos de exposição - médias de 24 h - como para períodos longos – médias anuais.

A tabela 1 apresenta os valores desses padrões, para as duas classes de material particulado, adotados pelo Brasil (CONAMA), Estados Unidos (EPA), União Européia (ECE) e os recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Tabela 1. Comparação entre os padrões diários e anuais de $MP_{2,5}$ e MP_{10} adotados pelo Brasil (CONAMA), Estados Unidos (EPA), União Européia (ECE) e os recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS).
 (Fonte: BRASIL, 1990; BRASIL, 2006; EPA, 2010; ECE, 2004).

Padrão	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	$MP_{2,5}$	MP_{10}
OMS - 24 hs	25	50
OMS – anual	10	20
CONAMA – 24 hs	-	150 ⁽¹⁾
CONAMA – anual	-	50
EPA – 24 hs	35	-
EPA – anual	15	150 ⁽¹⁾
ECE – 24 h	-	50 ⁽²⁾
ECE – anual	25	40

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.
 (2) Não deve ser excedido mais que 35 vezes ao ano.

4.2.5.2 Amostragem de Água de Chuva

A composição química da água da chuva é uma combinação da composição química das gotículas que formam as nuvens e das substâncias que se incorporam às gotas de chuva durante a precipitação. Sendo assim, a água da chuva, de certa forma, retrata as características da massa de ar, no que diz respeito ao conteúdo de partículas e gases solúveis em água, através da qual atravessam as gotas de chuva durante a precipitação (SOUZA et al., 2006).

Amostras de precipitação podem ser coletadas usando coletores de deposição total ou de deposição “apenas úmida”. Sabe-se que para garantir a representatividade de um evento chuvoso são igualmente necessários cuidados quanto à coleta de precipitação, estocagem da amostra e análise dos seus constituintes.

A amostragem de deposição total se refere a deposição úmida de componentes atmosféricos, juntamente com a deposição seca. O sistema de amostragem de deposição total consiste de um frasco coletor com um funil que fica permanentemente aberto para a atmosfera (durante eventos chuvosos e períodos secos). Estes coletores são susceptíveis a evaporação, particularmente sob condições de tempo quente ou longos períodos de exposição. A influência da deposição seca nas amostras coletadas com esse tipo de coletor depende não somente do íon que está sendo determinado, mas também das condições meteorológicas e localização do coletor. Por exemplo, ventanias e poeiras durante o período de amostragem resultarão em concentrações maiores dos componentes terrestres tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} quando comparadas com a amostragem usando um coletor de deposição “apenas úmida”. No entanto, coletores de deposição total podem ser usados quando o interesse do estudo focaliza a estimativa do “input” total atmosférico (CAMPOS, 1995; CAMPOS et al., 1998). No estudo realizado por Marques (2006), utilizando esta técnica para evitar interferência por deposição seca, mesmo o coletor permanecendo sempre aberto, as coletas foram realizadas com intervalos menores, de apenas 12 horas ou logo após um evento chuvoso. Avila e Rodà (2002) também realizaram medidas comparativas em ambos coletores e, encontraram apenas diferenças significativas nas concentrações do íon NH_4^+ .

Coletores de deposição “apenas úmida” minimizam a evaporação e a influência da deposição seca, utilizando um mecanismo eletrônico sensorial comandado por um sensor de condutividade, que expõe o funil coletor apenas durante o evento chuvoso, ou seja, inclui em termos de deposição secasamente a fração que é retirada da atmosfera, pela exclusão de componentes terrestres trazidos pela poeira. Existem coletores automáticos desse tipo (p. ex. desenvolvidos pelo ISAS - Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada, Dortmund - Alemanha) onde é possível optar entre amostragem de evento e amostragem em um período determinado, havendo troca automática de frascos coletores. Além disso, esse tipo de coletor ainda permite que se programe um determinado volume de chuva desejado em cada frasco coletor (CAMPOS, 1995; CAMPOS et al., 1998; LARA et al., 2001; ROCHA et al., 2003; LEAL et al., 2004; FONTENELE et al., 2009).

4.2.6 Métodos de Análise Química de constituintes traços atmosféricos

Existe uma grande variedade de técnicas analíticas, com diferentes limites de detecção para determinar espécies químicas constituintes atmosféricas. São exemplos de técnicas que podem ser utilizadas na determinação da concentração de espécies químicas presentes em amostras de aerossol atmosférico: fluorescência de raios-X, análise por ativação de nêutrons, emissão de raios-X por partículas induzidas, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica com chama e com plasma induzido, espectrometria de massa por plasma induzido e cromatografia iônica.

A espectrometria de emissão atômica com chama e a cromatografia iônica, entre outras, foram técnicas analíticas utilizadas neste trabalho para determinações de constituintes da chuva e do aerossol atmosférico.

4.3 Impactos Ambientais

Os impactos ambientais podem ter consequências em escala local, regional e global. Por exemplo, a devastação de florestas tropicais por queimadas para a introdução de pastagens pode provocar desequilíbrios nesse ecossistema natural: extinção de espécies animais e vegetais, empobrecimento do solo, assoreamento dos rios, menor índice pluviométrico, etc.

Aumentos recentes nas concentrações de gases traço na atmosfera como CO₂, CH₄, N₂O, CFCs e O₃, devido a atividades antrópicas, têm levado a um impacto no balanço de radiação do planeta, tendendo ao aquecimento da superfície da terra.

A transformação das espécies de enxofre na atmosfera também é responsável pela formação do aerossol de sulfato, como partículas de H₂SO₄ ou outras partículas de sulfatos como (NH₄)₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄, etc. Estas partículas possuem diâmetro < 10 µm (PM₁₀), penetram profundamente nos pulmões e causam doenças respiratórias. Além disso, o aerossol na faixa de tamanho dos sulfatos provoca a diminuição de visibilidade no ambiente, como consequência do fenômeno da dispersão da luz. Aerossóis contendo partículas de sulfato são também responsáveis por mudanças climáticas, já que absorvem e refletem uma fração significativa da radiação solar incidente, podendo provocar redução da temperatura na superfície terrestre (MARTINS; ANDRADE, 2002).

A alteração no clima, por toda a sua dinâmica (movimento das massas de ar, influência das correntes marítimas etc.), infere reflexos no ambiente como um todo, ou seja, sobre a vegetação, solo e ciclo hidrológico. O clima é, na verdade, um conceito abstrato relacionado a um conjunto de comportamentos da atmosfera e suas consequências em um longo período em determinada área. Assim, como elemento de um grande sistema que é a Terra, alterações aparentemente pequenas, principalmente no clima (variação de precipitação, por exemplo), geram danos ecológicos gigantescos, cujo processo ambiental negativo se assemelha a uma reação em cadeia (FISCHER et al., 2007).

Na área rural, as principais atividades antrópicas relacionam a agropecuária com a erosão, causada principalmente, pelo inadequado manejo agrícola. A utilização de técnicas arcaicas, como as queimadas da agricultura, provoca o empobrecimento do solo. Além disso, com o uso de adubos químicos, a maior parte dos seus componentes são lixiviados para lagos, rios e lençóis freáticos, poluindo-os, ou permanecendo um pouco mais de tempo no local onde foi colocado, reagindo em meio aquoso, interferindo na salinidade e modificando a estrutura físico-química, o que facilita o transporte das partículas de solo. Além disso, têm modificado substancialmente o ciclo do nitrogênio, resultando em poluição do ar e da água por ácido nítrico e nitratos e a deposição de amônia nos ecossistemas terrestres (GALLOWAY, 1998; LAVELLE et al., 2005; PIDWIRNY, 2006).

A preocupação com os impactos ambientais no ecossistema terrestre e em especial na atmosfera, em geral, as mudanças do clima e a variabilidade climática, a poluição do ar e a destruição da camada de ozônio criaram novas demandas de informação científica, econômica e social, para reduzir as incertezas remanescentes nessas áreas. É necessário melhor compreensão e capacidade de previsão das diversas propriedades da atmosfera e dos ecossistemas afetados, em especial na região semi-árida, a qual já sofre com a carência de informações. Para isso é preciso o uso adequado dos conhecimentos de química e dos recursos naturais, pelo entendimento dos processos ambientais, bem como de suas conseqüências para a saúde e suas interações com os fatores sócio-econômicos, com o intuito de estabelecer estratégias de remediação e desenvolvimento sustentável. Neste sentido, este trabalho enfoca um dos principais problemas ocorridos nas regiões áridas e semi-áridas, que é a salinização, de suas águas.

4.3.1 Causas da Salinização das Águas Naturais

A salinização de corpos d'água pode ser atribuída a diversas origens, como a contribuição marinha, a dissolução de minerais secundários nas formações sedimentares, a evaporação da água do mar, transpiração pela vegetação, o fluxo de água salina de aquífero adjacente ao fluxo de retorno, a partir da água de

irrigação, a contaminação antrópica, ou na maioria das vezes, uma combinação de alguns destes processos (CAROL et al., 2009; EL YAOUTI et al., 2009).

4.3.1.1 Causas Naturais

4.3.1.1.1 Processos de Evaporação e Hidrogeoquímicos

Em ambientes áridos e semi-áridos, a evaporação das águas superficiais pode ser bem inferior às taxas de evapotranspiração por causa da baixa precipitação. A aeração do ar úmido nas fraturas dos solos pode melhorar significativamente perdas por evaporação. A longa estação seca pode resultar em grossas crostas eflorescentes²⁴ formadas ao longo das fraturas próximo a superfície. A precipitação durante a estação chuvosa dissolve as crostas salgadas nas fraturas e liberam altas concentrações salinas para os aquíferos de águas subterrâneas (WEISBROD; DRAGILA, 2006).

Embora a origem da salinidade das águas possa muitas vezes ser claramente identificada como sendo a intrusão da água do mar nos aquíferos, como fonte única, na grande maioria dos sistemas este tipo de contaminação não é o caso. O spray marinho depositado no solo, os efeitos dos sais armazenados na zona não saturada e o enriquecimento por evaporação podem ainda contribuir para a salinização das águas. As principais fontes de salinidade no aquífero Saloum (centro-oeste do Senegal) são atribuídas à água do mar e ao Rio Saloum que é muito salino (FAYE et al., 2005).

Salinização é a forma mais difundida de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, especialmente nos aquíferos das zonas costeiras, e é representada pelo aumento dos sólidos totais dissolvidos (STD) (GHABAYEN et al., 2006; BOUCHAOU et al., 2008), e alguns componentes químicos específicos, tais como cloreto (Cl⁻), sódio (Na), magnésio (Mg) e sulfato (SO₄²⁻) (PARK et al., 2005).

²⁴**Crostas eflorescentes:** Depósito natural de sais minerais à flor do solo, nos climas áridos, resultante da evaporação das águas: as eflorescências salinas do vale do rio São Francisco chamam-se também barreiras.

A hidrogeoquímica tem por objetivo o estudo do comportamento das espécies químicas presentes na água, assim como as diferentes reações que podem ocorrer no aquífero. Diferentes isótopos de um mesmo elemento químico apresentam propriedades físicas e químicas levemente distintas, fruto da diferença de massa, podendo ocorrer variações significativas e mensuráveis nas proporções relativas entre os isótopos em processos físicos e químicos podem ocorrer. Aqueles que mudam sua composição, pela emissão de partículas em resposta a processos nucleares, são isótopos instáveis (radioativos); os que não mudam sua composição por processos nucleares, embora apresentem variações na composição isotópica, originadas por processos físico-químicos e biológicos, são estáveis. Isótopos são comumente utilizados para estudar a origem, evaporação, idade, infiltração e evolução química das águas subterrâneas (VENGOSH et al., 2007).

Isótopos ambientais são isótopos que ocorrem naturalmente, tais como: ^1H , ^2H , ^3H , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Nos estudos hidrogeológicos, as razões entre os isótopos pesados e os leves mais abundantes na molécula de água ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H), fornecem informações acerca da origem das águas que recarregam um aquífero. São excelentes marcadores ambientais e servem como traçadores do ciclo da água, do carbono, nutrientes e solutos. Por causa da existência de três isótopos estáveis do oxigênio (^{18}O , ^{17}O e ^{16}O) e dois isótopos estáveis do hidrogênio (^1H e ^2H), as moléculas da água existem em nove tipos de diferentes configurações isotópicas. Por serem elementos leves exibem uma significativa diferença relativa entre seus isótopos (mais pesado - velocidade de difusão menor e maior energia para dissociar e mais leve - voláteis e necessitam de uma energia menor para quebrar as moléculas), devido a esta separação parcial dá-se o nome de fracionamento isotópico. Os dados dos isótopos de oxigênio e hidrogênio nas águas subterrâneas podem fornecer informações importantes sobre os processos de salinização de aquíferos costeiros (FAYE et al., 2005; KASS et al., 2005; ZHU et al., 2007; BOUCHAOU et al., 2008; SOMAY; GEMICI, 2009).

O fracionamento isotópico consiste no empobrecimento ou enriquecimento do isótopo menos abundante em relação ao mais abundante através de processos físicos e químicos, reversíveis ou não. Ele pode ocorrer como uma mudança na

composição isotópica pela transição de um componente de um estado físico para o outro ou pela transformação de um componente em outro. No processo de evaporação ocorre este fracionamento, fazendo com que as águas dos rios se enriqueçam progressivamente (MAZOR, 1991; MOOK; VRIES, 2001).

Devido aos fracionamentos isotópicos, a maioria das precipitações do globo terrestre obedece à equação geral (X):

$$\delta D = 8\delta O^{18} + 10 (\text{‰}) \quad (\text{X})$$

a qual se denomina Linha Meteórica Global (LMG), segundo Craig (1961), medidos em relação ao padrão arbitrário SMOW (*Standard Mean Ocean Water*).

O fator 10 se chama excesso de deutério (*d*), definido por Dansgaard (1964) como desvio da reta meteórica, é usado freqüentemente como parâmetro interpretativo para detectar água que tenham sofrido uma evaporação prévia (MINARDI; BOMTEMPO, 2000). O seu valor reflete o fracionamento cinético que ocorre durante processos de não equilíbrio como a evaporação sobre a superfície do oceano (MERLIVAT; JOUZEL, 1979).

O levantamento dessa curva para uma determinada região permite, por exemplo, o estabelecimento de relações entre as águas dos aquíferos e as águas meteóricas. De modo geral, a composição isotópica das precipitações depende da distância aos oceanos, da temperatura, da latitude, da altitude, da evaporação e do intercâmbio isotópico com o vapor atmosférico previamente existente (MINARDI; BOMTEMPO, 2000).

Valores isotópicos de amostras de águas de chuvas coletadas em regiões de diversas latitudes do mundo mostraram existir uma relação linear entre os valores da composição isotópica de hidrogênio (δD) e oxigênio ($\delta^{18}O$). A relação é expressa por XI:

$$d = \delta D - 8\delta^{18}O (\text{‰}) \quad (\text{XI})$$

O excesso de deutério descreve as condições que levam ao fracionamento isotópico cinético entre a água e o vapor durante a evaporação primária nos oceanos. Fornece informação sobre a distância das fontes evaporativas que deram origem às chuvas, ou seja, a história dessa água. Desta forma, massas de ar sujeitas a vários episódios consecutivos de condensação e evaporação produzem precipitações com valores elevados de excesso de deutério. Inclinação da curva inferior a 8 no gráfico $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ pode indicar a evaporação, mistura de água entre grupos diferentes, ou interações água-rocha, característico de região úmida. Nos casos em que o desvio é igual a 8, o deutério em excesso é comumente usado como propriedade característica da fonte de recarga. Examinando a atividade de ^{14}C na água, às vezes é possível restringir as idades dos eventos de recarga. No entanto, os sistemas terra-água são complexos e, portanto, nem sempre é possível restringir a idade e as fontes de água usando apenas os marcadores $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e ^{14}C . Em muitos casos, as idades dos isótopos ^{14}C são fortemente influenciados pelas interações água-rocha. Uma melhor compreensão destas interações pode ser obtida pela informação adicional das composições isotópicas dos componentes dissolvidos das águas subterrâneas, tais como S e isótopos de Sr (VENGOSH et al., 2007; FONTES, 2008; SANTOS, 2008).

4.3.1.1.2 Intrusão Salina²⁵

O processo de acumulação de sais em águas naturais também pode ser causado por outros fatores, tais como a ascensão capilar de águas rasas, ou da intrusão da água do mar em zonas costeiras. Na verdade, o principal problema de várias planícies costeiras italianas, que são utilizadas de forma intensiva para a agricultura e indústria, é que elas são afetadas por intrusão de água do mar, ocorrendo conseqüentemente, a salinização do solo (TEDESCHI; DELL'AQUILA, 2005).

Os estudos sobre intrusão de água do mar são normalmente baseados nos íons principais e os processos com os quais estão envolvidos. No entanto, quando não só a água do mar, mas também outros sais participantes no processo de salinização,

²⁵**Intrusão Salina:** Introdução de matéria mineral de origem profunda por penetração no interior de rochas preexistentes.

como antigas invasões marinhas ou em relação aos fluxos de água, a metodologia de estudo é um pouco mais complexa. Nestes casos, os íons menores tornam-se uma importante ferramenta (GIMÉNEZ; MORELL, 1997; SOMAY; GEMICI, 2009).

4.3.1.1.3 Deposição do Spray Marinho

O cloreto é uma espécie que está presente em todas as águas naturais. Em geral, possui alta solubilidade. Cloreto tem sido amplamente utilizado como traçador valioso em bacias hidrográficas, porque na grande maioria das vezes não é sujeito a influências significativas de reações químicas, formação de minerais ou processos biológicos (Feth, 1981 apud SHAPIRO et al., 2007). Para ambientes com baixa concentração de sólidos dissolvidos em águas subterrâneas, cloreto não representa nenhum mineral nos solos ou rochas e nenhuma fonte antrópica significativa. A deposição de Cl^- na superfície das águas deve ser predominantemente da atmosfera. Estas propriedades fazem do Cl^- ideal para exames de processos hidrológicos integrados com as bacias hidrográficas, como é o caso das medidas de evapotranspiração. A entrada de íons marinhos salinos, tais como o cloreto, para a camada limite da troposfera marinha ocorre através das emissões de spray marinho, gerado sob ação dos ventos sobre a superfície do oceano, produzindo bolhas de ar que entram na superfície das ondas, liberando aquele material particulado que é incorporado ao aerossol atmosférico. Como já referido, essas partículas podem ser transportados para áreas do continente, com estimativa média global de vida atmosférica da ordem de 40 h (1,7 dias) (SHAPIRO et al., 2007; SOMAY; GEMICI, 2009).

Muitos desses gases e partículas dispersos na atmosfera tendem a ser posteriormente retirados dela pela ação da chuva (deposição úmida) ou re-depositados pela ação da gravidade em formas secas (deposição seca), entrando eventualmente em rios, lagos e outros ecossistemas aquáticos (ANDERSON; DOWNING, 2006).

4.3.1.2 Causas Antropogênicas de Salinização de Águas Naturais

A salinização, a mais importante causa de degradação dos solos é um problema sério, mundial, principalmente, nas regiões áridas e semi-áridas, ocorrendo principalmente em áreas irrigadas (FAO, 1996; HUSSAIN; AL-SAATI, 1999; HOFFMAN; SHANNON, 2007). A salinidade degrada o solo por afetar as relações hídricas e todo o balanço de energia e nutrição no complexo de relações solo-água-planta (GOWING et al., 2009).

É sabido que muitas atividades antrópicas intensificam o processo de salinização levando a degradação e redução significativa do fluxo superficial e em regiões onde existem muitas barragens construídas ao longo de rios, como é o caso do Semi-Árido baiano, considera-se alto o impacto na qualidade das águas. As atividades agrícolas também são um importante fator a ser considerado, uma vez que além de alterarem as características do solo que podem se tornar mais salinos a depender do manejo empregado, retira quantidades significativas de água que retornam aos leitos dos rios causando uma poluição difusa e aporte de sais. Outra fonte significativa é o lançamento de esgotos ao longo do rio contribuindo para essa sobrecarga salina.

No continente, e particularmente em regiões urbanas, fontes adicionais de Cl^- sob a forma de ácido clorídrico (HCl) e outros gases reativos de Cl podem ser contribuintes importantes para medida de precipitação e deposição úmida do $[\text{Cl}^-]$. Tais fontes de Cl^- na atmosfera, incluem as emissões de HCl a partir de: (1) combustão do carvão na geração de eletricidade; (2) a incineração de resíduos domésticos e industriais, particularmente a partir do cloreto de polivinila (PVC); e, (3) produção de HCl a partir da decloração do sal marinho. Decloração é um processo por meio de reações químicas entre ácidos atmosféricos, como ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) com os aerossóis salinos marinhos, produzindo HCl. Assim, a razão $[\text{Cl}^-] / [\text{Na}^+]$ na precipitação local pode refletir a influência de uma variedade de processos atmosféricos, provenientes do spray marinho, que pode afetar as concentrações de Cl^- e, principalmente, Na^+ derivados da água do mar (SHAPIRO et al., 2007; SOMAY; GEMICI, 2009).

O uso do solo afeta a composição das águas superficiais e subterrâneas (cátions ou ânions que são carregados) quer seja diretamente, adicionando ou removendo componentes ou indiretamente, alterando as condições físico-químicas do solo. A previsão dos impactos causados pelas atividades urbanas é necessária para adequada gestão na manutenção da qualidade dos aquíferos urbanos, porém, é dificultada pela maior heterogeneidade destas atividades (BRINK et al., 2007).

O aumento das atividades agrícolas resultou em maior demanda das águas subterrâneas, e, como consequência destas atividades agrícolas, o lençol freático tem diminuído significativamente nos últimos anos. O uso crescente da irrigação resultou em maior salinidade do solo. (HUSSAIN et al., 2008).

A maioria das águas de irrigação não contém sal suficiente para causar prejuízo imediato para as culturas com irrigação localizada. No entanto, a concentração de sais solúveis no solo aumenta porque a água é removida por evaporação e transpiração (evapotranspiração). Deste modo, pode haver uma alta taxa de acúmulo de sais nos solos, uma vez que os sais minerais não evaporam, mas permanecem na forma concentrada na água residual, penetrando (escoando) em camadas de solo subjacentes, e podem ser temporariamente retidos nas camadas não-saturadas, eventualmente atingindo lençóis freáticos. Sem drenagem, o sal se acumula no solo com cada evento sucessivo de irrigação, principalmente cloretos, sulfatos, sódio e cálcio. A fim de minimizar a salinização do solo, quantidades excessivas de água são necessárias, muito além do que o necessário pelas culturas. O excesso de água provoca o carregamento dos sais para as águas subterrâneas. Alguns podem achar seu caminho em canais de drenagem (se existirem) e, contribuir para o excesso de salinidade, juntamente com os fertilizantes, os quais são responsáveis pela adição, principalmente de nitrato e potássio, em córregos próximos, um exemplo típico de fonte de poluição dispersa. Sua magnitude depende da salinidade da água total, da composição da água, do carregamento, além de outros requisitos como: tipo de solo, drenagem, condições climáticas, práticas de gestão e o uso consuntivo das culturas a serem cultivadas. Assim, a presença de atividades agrícolas apresenta, em longo prazo, risco de poluição das águas

subterrâneas por fertilizantes em excesso, sais e pesticidas arrastados para baixo (REBUN, 2004; OREN et al., 2004; DARWISH et al., 2005; KOTZER, 2005; TER MAAT et al., 2006; HOFFMAN; SHANNON, 2007). Ineficiente uso da água e fertilizantes tem levado ao aumento de nitrato nos aquíferos e redução das colheitas causadas por sais (RAMOS et al., 2009). Como resultado, esta água não pode ser utilizada para consumo humano. Além disso, para usá-la em irrigação, deve-se exercer considerável grau de cautela.

Altas concentrações de componentes específicos podem ser um importante fator de degradação quando se usa águas de drenagem para a irrigação. Águas com baixas concentrações de algumas espécies fornecem plantas com muitos dos nutrientes essenciais necessários para o crescimento. No entanto, com o aumento da salinidade, um componente pode se tornar tóxico ou interferir com a absorção de outros nutrientes. Em solos, o acúmulo de íons aumenta o potencial osmótico em relação aos quais as plantas extraem água, podendo ocorrer a degradação do solo.

O conhecimento da concentração dos íons e metais presentes nas soluções do solo é desejável por causa de seus efeitos sobre as propriedades do solo (HOFFMAN; SHANNON, 2007). A gestão inadequada do uso do solo e ineficaz tem sido a principal causa de desertificação das terras. Uma gestão adequada da água e de seus nutrientes via fertirrigação de culturas de rendimento, pode reduzir substancialmente o risco de carreamento do sal nas águas subterrâneas e, fornecer a chave para uma agricultura sustentável (DARWISH et al., 2005). Embora sabendo que cada método de irrigação (inundação, sulcos, aspersão, e irrigação localizada) tenha suas próprias vantagens e desvantagens para o manejo de salinidade (HOFFMAN; SHANNON, 2007).

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM (Figura 16)

Este estudo foi realizado em dois locais no Semi-Árido baiano: na cidade de Juazeiro, distante 505 km da capital, com alta interferência de circulação de veículos, agricultura intensa e atividades industriais (curtume e queima de cana-de-açúcar) caracterizada por ser uma região de águas naturais tipicamente salobra.

Estação 1 - Juazeiro está localizado na região norte da Bahia, e a estação de amostragem é limitada pela latitude: $-9^{\circ} 26' 56''$ **S** e longitude: $-40^{\circ} 31' 26''$ **W**, com altitude média de 386 m. O coletor de chuva foi instalado numa área muito próxima ao rio São Francisco, no caminho da rodovia que vai para a região do rio Salitre, local reconhecido por suas águas extremamente salobras.

A outra estação, localizada na cidade de Morro do Chapéu, distante 388 Km da capital, é de baixo impacto urbano e industrial, além de ser uma região conhecida por suas águas doces.

Estação 2 – Morro do Chapéu está localizado na região noroeste da Bahia, e a estação de amostragem é limitada pela latitude: $-11^{\circ} 30' 27''$ **S** e longitude: $-41^{\circ} 08' 08''$ **W**, com altitude média de 1003 m. O coletor foi instalado numa fazenda à 4,5 km da entrada da cidade, local reconhecido por suas águas doces.



Figura 16. Localização das estações de amostragem na região semi-árida baiana.
Fonte: Google earth (2012).

5.2 Amostragem

As amostragens foram feitas durante o período de novembro/2010 a novembro/2011, sendo utilizadas diferentes técnicas diferentes de amostragem para avaliar as características do material particulado atmosférico e das águas de chuva. Um levantamento das condições meteorológicas, como direção e velocidade do vento, temperatura ambiente, umidade relativa do ar e irradiação solar, foi também feito simultaneamente. Estes dados foram obtidos da Estação Meteorológica da UNIVASF em Juazeiro e da Estação Meteorológica convencional do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) na cidade de Morro do Chapéu. Além disso, foram investigadas as trajetórias dos ventos e as histórias das massas de ar nos períodos de amostragem utilizando o modelo *HYSPLIT* (Draxler e Rolph, 2012). As trajetórias reversas, para cada estação, foram simuladas levando em consideração as suas respectivas altitudes e georeferenciamento, para determinar a trajetória reversas das massas de ar que chegaram a cada local de amostragem levaram para

percorrer o trajeto entre a costa brasileira e local da amostragem. O programa *HYSPLIT* computa a advecção de uma única partícula, isto é, sua trajetória. No desenvolvimento do modelo, ele considera o transporte de partículas na direção vertical e a trajetória na direção horizontal, permitindo a junção destes dois vetores uma boa precisão no resultado obtido.

5.2.1 Amostragem da Água de Chuva

Foram realizadas coletas de novembro/2010 a novembro/2011, resultando em 39 amostras em Juazeiro e 56 amostras em Morro do Chapéu. Inicialmente, fez-se o reconhecimento da área e a escolha dos locais para instalação dos coletores e especificação da localização geográfica usando um GPS (Global Position System). Para a decisão final na escolha dos locais foram levados em consideração os aspectos: segurança, assistência aos coletores e existência de estação meteorológica próxima.

As amostragens de água de chuva para determinação dos íons majoritários foram realizadas com coletor automático para deposição apenas úmido tipo KFA-Jülich (figura 17) instalado a cerca de 1,5 m do solo, e composto de funil (598 cm²) e frasco coletor (6L), ambos de polietileno, protegidos em uma caixa metálica com uma tampa que abre sob o comando de um sensor de condutividade, quando o evento chuvoso inicia, fechando quando este cessa.



Figura 17. Coletor de deposição apenas úmida

Amostras integradas de 24h eram coletadas, sendo a quantidade total da chuva em “mm de precipitação”, obtido pelas estações meteorológicas existentes em cada local de amostragem, ou através do peso da chuva amostrada dividindo pela área do funil coletor. Quatro porções de cada amostra eram transferidas para frascos de polietileno (cap. 30mL), que eram devidamente tampados, identificados e estocados em refrigerador (~ 4°C) por um período mais curto possível até que fossem realizadas as análises das amostras para determinação das espécies (sódio, potássio, cálcio, magnésio, amônio, cloreto, nitrato e sulfato).

A coleta e estocagem das amostras de água de chuva para determinação dos isótopos de hidrogênio e oxigênio foram feitas de acordo com as instruções da IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica). Os principais problemas que devem ser evitados são o fracionamento através de evaporação ou difusão do vapor de água e/ou troca isotópica com o ambiente ao redor, assim como com o frasco de armazenamento. Assim, foi montado um coletor de acordo com as orientações da IAEA, composto de um frasco coletor de 20 L contendo 100 mL de óleo mineral para evitar a evaporação, envolto em papel alumínio para evitar a degradação da amostra, contendo uma peneira no topo não permitindo a entrada de outros materiais exceto água de chuva (figura 18). Considera-se, portanto, que não houve influência significativa do processo de evaporação e mistura com impurezas sólidas.

Alíquotas em duplicatas das amostras foram transferidas e armazenadas em frascos de vidro de 100 mL de cor âmbar, sendo totalmente preenchidos e devidamente fechados, para se evitar fracionamentos isotópicos após a coleta. Esta coleta era feita mensalmente. As amostras foram armazenadas em geladeira e transportadas, com segurança, em recipientes térmicos a baixas temperaturas até o laboratório para medição dos isótopos estáveis no laboratório do Instituto de Física Nuclear Aplicada da UFBA. O período de coleta se estendeu de novembro de 2010 a novembro de 2011, contemplando, portanto momentos climáticos diferentes: períodos chuvosos e secos.



Figura 18. Coletor de Água de Chuva para medidas isotópicas.

5.2.2 Amostragem do Material Particulado Atmosférico:

A coleta do material particulado atmosférico foi feita em duas campanhas intensivas, durante 5 dias, sendo cada uma em períodos de 24 horas, nas duas estações de amostragem. As campanhas foram realizadas em novembro de 2010 e abril de 2011 programadas para períodos de ventos predominantes vindos do Atlântico, tomando por base levantamento de dados dos anos anteriores.

Todas as amostras de material particulado foram coletadas fracionadas por tamanho, no intuito de compreender o comportamento do transporte de partículas do aerossol, com um impactador em cascata tipo Berner, de seis estágios (Wang & John, 1988; Hauke-Aeras, 1984) (figura 19). Vantagens deste tipo de impactador foram mencionadas no item 4.2.5.1. O impactador em cascata tipo Berner de 6 estágios, utilizado neste trabalho possui diâmetros de corte de 0,06, 0,18, 0,55, 1,7, 5,0 e > 14,9 μm .



(a)



(b)

Figura 19. Impactador em cascata tipo Berner a) montado; b) desmontado mostrando estágios com membranas contendo MP amostrado.

O fluxo de ar usado foi de $19,2 \text{ Lmin}^{-1}$. O meio de coleta foi membrana Nuclepore, 47 mm, com diâmetro de poro de $0,2 \mu\text{m}$, a qual era furada no centro com um furador de aço inox para adaptação nos estágios coletores das 5 frações de partículas menores. Para o estágio de partículas maiores a membrana era cortada com tesoura cirúrgica, de aço inox.

Diariamente, o impactador era previamente desmontado em campo, para troca das membranas. Os anéis e cilindros laterais eram devidamente limpos com lenço de papel e então recarregados com nova membrana, montado e afixado para amostragem, conforme esquema na figura 19.

Na coleta, o impactador sempre foi utilizado suspenso em local alto, o mais distante possível de anteparos e geralmente acima de dois metros do solo, por cerca de 24 horas. Os fluxos de ar amostrados eram medidos no início e no final do período de amostragem usando rotâmetro de área volumétrica variável, tipo ROTA, calibrado periodicamente em laboratório. Algumas vezes, na medida inicial, o fluxo se apresentava um pouco mais baixo devido a vedação inadequada da conexão do

impactador com a tubulação que o interliga com a bomba à vácuo, o que era corrigido imediatamente. A vazão de ar médio amostrado foi de 1100 L h^{-1} .

Para evitar interrupções da amostragem devido à grande sensibilidade da bomba à vácuo usada (BUSH) a variações de voltagem que normalmente ocorriam na rede elétrica, foi necessário usar um estabilizador de voltagem.

Ao final da amostragem, cada membrana coletada foi transferida com uma pinça para um tubo eppendorf devidamente identificado (data, horário inicial e final da coleta, estação de amostragem e estágio do impactador) e levados ao laboratório para análise. As amostras eram estocadas em geladeira a $\sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ até a análise das espécies químicas de interesse.

5.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

A tabela 2, disposta abaixo, apresenta um resumo das técnicas analíticas utilizadas e os respectivos limites de detecção, que foram determinados com base em 3δ da determinação das espécies em dez brancos.

Vale ressaltar que vários métodos aqui apresentados foram aprimorados no LAQUAM e, vêm sendo utilizadas nos trabalhos desenvolvidos neste laboratório.

Tabela 2. Técnicas analíticas utilizadas e seus respectivos limites de detecção

Espécie Química	Técnica Analítica	Condições Operacionais	Limite de Detecção	
			Chuva ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MP (ng m^{-3})
Cl^-	Cromatografia Iônica	Coluna de separação aniônica:	1,4	2,9
NO_3^-		Dionex Ionpac AS14 40 x 250 mm	0,097	0,34
SO_4^{2-}		Auto-supressor: DS-Plus Altech Detecção: Condutividade	0,095	0,52
NH_4^+	Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis	Método Azul do Indofenol $\lambda = 630\text{nm}$	0,20	N.A.
Na^+	Fotometria de Chama	_____	1,9	2,5
K^+		_____	1,2	N.A.
Ca^{2+}	Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama	Chama Ar-Acetileno $\lambda = 422,7\text{nm}$	1,7	N.A.
Mg^{2+}		Chama Ar-Acetileno $\lambda = 285,2\text{nm}$	1,0	N.A.
D/H	Espectrometria de Massa	($\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}$) liberando H_2 (850°C)	Precisão da medida: $\pm 1,0$ (‰)	
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$		Equilíbrio isotópico ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) - $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$	Precisão da medida: $\pm 0,1$ (‰)	

N.A - Não analisado

5.3.1 Métodos Analíticos para Espécies Químicas na Chuva (Deposição apenas úmida):

Para a determinação das espécies nas amostras de chuva foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: Cromatografia Iônica, Espectrofotometria Molecular Visível, Fotometria de Chama e Absorção Atômica. Todas as determinações foram feitas no LAQUAM com exceção das análises de cálcio e magnésio (amostras de chuva) feitas no laboratório do SENAI em Petrolina-PE.

As análises das amostras de chuva e do material particulado foram realizadas no LAQUAM: por cromatografia iônica (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}), espectrofotometria (NH_4^+), fotometria de chama (Na^+ e K^+). No laboratório do SENAI/Petrolina: Absorção Atômica com chama (Ca^{2+} e Mg^{2+}).

5.3.1.1 Determinação dos Ânions: Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}

A determinação dos ânions (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) foi feita por cromatografia iônica, usando cromatógrafo iônico com as especificações: Detector de Condutividade Modelo 650 Altech; Autosupressora DS-Plus Altech; Amostrador Automático Modelo 410 Prostar Varian; Bomba Prostar Solvent delivery Module; Coluna Aniônica Dionex Ionpac AS14 40 x 250 mm. Foram utilizadas as condições operacionais descritas abaixo:

Eluente: $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 / 3,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$

Fluxo: $1,0 \text{ mL min}^{-1}$

Tampão: $\text{Na}_2\text{CO}_3 35 \text{ mmol L}^{-1} / \text{NaHCO}_3 10 \text{ mmol L}^{-1}$

As amostras de chuva foram centrifugadas a 13500 rpm, por 5 min, em microtubos Eppendorf (capacidade 1500 μL), após esta etapa, era retirada uma alíquota para análise.

A tabela 3 apresenta os volumes e soluções usados na preparação dos padrões da curva analítica e amostras para análise de cloretos, nitratos e sulfatos por cromatografia iônica.

Tabela 3. Preparo de padrões para a curva analítica e amostras de chuva para determinação de cloretos, nitratos e sulfatos por cromatografia iônica

Padrão: Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ (µg mL ⁻¹)	Volumes (µL)		
	A partir da solução 10 µg mL ⁻¹ (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)	Solução Tampão Na ₂ CO ₃ 18 mM NaHCO ₃ 17 mM	H ₂ O ultrapura
Branco	-	100	900
P-0,1	10		890
P-0,3	30		870
P-0,5	50		850
P-0,6	60		840
P-0,7	70		830
P-0,8	80		820
P-1,0	100		800
P-1,5	150		750
P-2,0	200		700
P-3,0	300		600
P-5,0	500		400
Amostra de chuva	900 µL da amostra		-

B = Branco

P = Padrão (o número ao lado corresponde à concentração em µg mL⁻¹ de cada ânion na solução)

Uma curva analítica típica para determinação de cloretos, nitratos e sulfatos nas amostras de chuva é apresentada no apêndice A.1.

5.3.1.2 Determinação de NH₄⁺

A amônia foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região visível pelo método do azul de indofenol. O método se baseia na reação da amônia com fenol e hipoclorito em meio alcalino levando à formação de um complexo de coloração azul intensa (Lodge, 1989). Foi utilizado para análise um espectrofotômetro (Varian Cary 1E UV-Vis) nas seguintes condições: cubeta de 1 cm, largura de fenda 1 e comprimento de onda 630 nm.

Todos os reagentes e vidrarias para determinação de NH₄⁺ por Espectrofotometria Molecular estão dispostos no Apêndice A.2.

A Tabela 4 apresenta os volumes (μL) usados de cada reagente e a ordem de adiç3o na preparaç3o dos padr3es e amostras da curva analítica de calibraç3o, em frasquinhos Eppendorf (cap. 1500 μL), para análise de NH_4^+ por espectrofotometria.

Tabela 4. Volumes dos reagentes e ordem de adiç3o determinaç3o análise de NH_4^+ por espectrofotometria molecular visível (método azul do indofenol, $\lambda = 630 \text{ nm}$).

Sol. Padr3o	Ordem de Adiç3o dos Reagentes						$\mu\text{g at N/L}$	$\mu\text{g N/L}$
	Volumes em μL							
	Fenol	H ₂ O deion.	NH ₄ Cl 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	Soluç3o Oxidante	H ₂ O deion.			
Branco	60	600	-	180	660	0,0	0,0	
1	60	600	15	180	645	1,0	14	
2	60	600	75	180	585	5,0	70	
3	60	600	150	180	510	10	140	
4	60	600	225	180	435	15	210	
5	60	600	300	180	360	20	280	
6	60	600	375	180	285	25	350	
7	60	600	450	180	210	30	420	
8	60	600	525	180	135	35	490	
9	60	600	600	180	60	40	560	
Amostra	60	630 μL	-	180	630			

A curva analítica de calibraç3o típica desta análise está disposta no apêndice A.3, assim como a memória de cálculo da concentraç3o de NH_4^+ está disposta no apêndice A.4.

5.3.1.3 Determinaç3o de Na⁺ e K⁺

As determinaç3es de s3dio e potássio nas amostras de chuva foram realizadas por fotometria de chama utilizando o fot3metro de chama Micronal Mod. B462. As soluç3es padr3o estoque eram preparadas a partir de NaCl e KCl P.A previamente secos a 115°C e 105°C, respectivamente, e a vidraria era lavada com Extran neutro e água deionizada.

Para a construç3o da curva analítica para a determinaç3o de s3dio e potássio por fotometria de chama partiu-se de uma soluç3o estoque de s3dio de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A partir dessa soluç3o foram preparada soluç3es de concentraç3es de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, as quais foram utilizadas no preparo dos padr3es descritos na tabela 5.

As curvas analíticas típicas para Na⁺ e K⁺ utilizada para as amostras de chuva são apresentadas no apêndice A.5.

A tabela 5 apresenta os volumes e soluções usados na preparação dos padrões da curva analítica e amostras para análise de sódio e potássio por fotometria de chama.

Tabela 5. Preparação de padrões da curva analítica e amostras para determinação de sódio por fotometria de chama

Solução padrão Na ⁺ e K ⁺ (µg mL ⁻¹)	Balões (mL)	A partir da solução de 1,0 µg mL ⁻¹ (mL)	A partir da solução de 5,0 µg mL ⁻¹
Branco	-	-	
P-0,02	200	4	
P-0,05	200	10	
P-0,08	200	16	
P-0,10	50	5	
P-0,25	100	25	
P-0,50	50	25	
P-0,80	25	20	
P-1,00	25	5	
P-1,50	50		15
P-2,50	50		25
P-5,00	50		50
Amostra de chuva		1000	

5.3.1.4 Determinação de Ca²⁺ e Mg²⁺

Cálcio e magnésio foram determinados por absorção atômica com chama usando-se um Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo ContrAA700, fabricante Analytikjena, segundo condições especificadas no manual do equipamento.

- Chama de ar-acetileno
- Comprimentos de onda de 422,7 nm para Ca e 285,2 nm para Mg

A vidraria era descontaminada com HNO₃ 10% e, como nas outras análises deste trabalho, os reagentes usados eram P.A. e a água deionizada.

No apêndice A.6 são apresentadas as curvas analíticas típicas para Ca^{2+} e Mg^{2+} utilizada para as amostras de chuva.

5.3.1.5 Medidas de pH

As medidas de pH das amostras de chuva foram feitas com um pHmetro MPA 210 (MLABOR) modelo AF 405 (precisão 0,02 unidades de pH), usando um eletrodo de membrana de vidro combinado calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. As medidas eram feitas sem agitação aguardando-se até leitura estável (≈ 1 minuto).

5.3.1.6 Medidas de Condutividade

Essas medidas foram feitas com um condutivímetro Marconi modelo MACA 150 provido com célula de platina de constante igual a $1,0 \text{ cm}^{-1}$ que permite medidas termostalizadas a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A calibração do condutivímetro foi realizada com solução padrão de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, com condutividade de $147 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C . As leituras eram feitas após 2 minutos, para garantir a temperatura da solução medida.

5.3.2 Métodos Analíticos para Espécies Químicas no Material Particulado Atmosférico

Para extração dos componentes inorgânicos de interesse no material particulado atmosférico dos filtros (membranas Nuclepore), foi adicionado 1,5 mL de água deionizada nos frascos Eppendorf, e estes foram levados ao banho de ultra-som Bransonic 3210 R-MT sem aquecimento, por 15 minutos, seguido de centrifugação por 5 minutos e, posterior retirada das alíquotas com o auxílio de micropipetas.

As determinações químicas das espécies nas amostras de material particulado foram utilizadas as mesmas técnicas analíticas usadas para as amostras de chuva

descritas anteriormente, porém foram realizadas apenas as análises por cromatografia iônica (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e fotometria de chama (Na^+), em virtude da indisponibilidade de amostra para realizar as outras medidas. Brancos dos filtros furados e cortados para adaptação no impactador foram feitos a cada amostragem através do mesmo tratamento aplicado aos filtros amostrados.

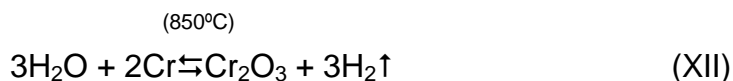
5.3.3 Método Analítico para Medida Isotópica na Água de Chuva:

As medidas de razão isotópica (isótopos pesados/leves) absoluta são de difícil realização. Para tanto se faz a comparação da variação da concentração de isótopos estáveis com relação a uma concentração de referência.

As análises isotópicas foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Federal da Bahia - LFNA-UFBA. O laboratório conta com um sistema de espectrometria de massa contendo: um espectrômetro de massa - MS Finnigan MAT Delta Plus e um reator automático H-Device Thermo Quest Finnigan, específico para a análise da razão D/H. No LFNA também está instalado um sistema de preparação automático de amostras online, *Gas Bench II* da Finnigan, para a determinação isotópica para a medida da razão $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ em fluxo contínuo.

O padrão utilizado para medidas de oxigênio-18 e de deutério é o VSMOW - *Vienna Standard Mean Ocean Water*, uma amostra de água obtida pela mistura de água destilada do Oceano Pacífico com pequenas quantidades de outras águas para ajustar as razões isotópicas do oxigênio-18 e do deutério ao valor do SMOW, o primeiro padrão usado por Craig em 1961 (CLARK; FRITZ, 1997). Uma outra forma consiste no uso de padrões secundários que são calibrados em função dos padrões internacionais citados acima. Neste caso, todos os valores de delta, dados em relação aos padrões secundários são convertidos para o seu respectivo padrão universal. No LFNA - UFBA utiliza-se os padrões secundários Bahia, PB1 e PB2.

A metodologia usada para a determinação da razão deutério-hidrogênio (D/H) em água é proposta por Brand et al. (2000). A técnica utiliza cromo metálico como redutor a 850°C em vácuo. Alíquotas de 1,0 µL de cada amostra de água são injetadas em um reator (HDevice da Thermofinnigan), onde ocorre a reação XII de oxidação do cromo a 850°C, com conseqüente liberação do H₂:



O H₂ liberado é levado ao sistema de *dual inlet* (figura 20), do espectrômetro de massas, onde é analisado em comparação a um gás referência (H₂) para se obter o valor do δD da amostra.

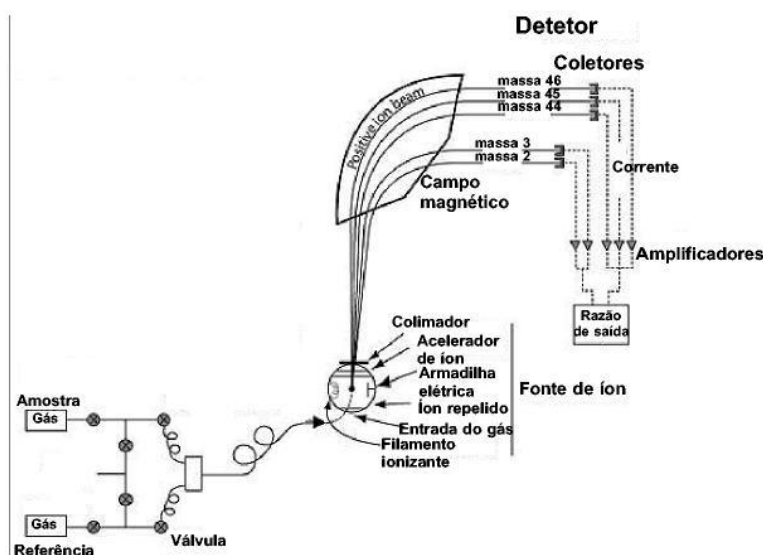
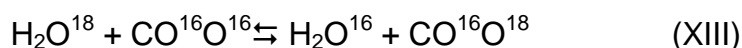


Figura 20. Sistema Dual Inlet
Fonte: CLARK; FRITZ (1997)

Este sistema utiliza uma fonte de ionização gasosa e coletores duplos ou triplos, que permitem medida simultânea de dois ou três fluxos de íons de massa diferente, e a dupla entrada permite medidas comparativas entre amostra e padrão com alternância entre as entradas (CLARK; FRITZ, 1997).

Para a determinação da razão O¹⁸/O¹⁶ em água utilizou uma técnica proposta por Epstein e Mayeda (1953), que é uma medida indireta, que consiste no equilíbrio isotópico entre o gás carbônico e a água (CO₂-H₂O) numa temperatura, geralmente,

de $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ por pelo menos 8h. A reação XIII de equilíbrio isotópico ocorre da seguinte maneira:



Na metodologia aplicada no LFNA-UFBA utiliza-se um sistema de preparação automático de amostras online, *Gas Bench II* da Finnigan, para a determinação isotópica para da razão $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ em fluxo contínuo. Para tal preparação são utilizados 0,5 ml de água e o equilíbrio ocorre sob uma atmosfera formada pela mistura de 0,3% CO_2 e He, que é injetado durante aproximadamente 5 minutos no frasco contendo a amostra de água. Após o equilíbrio de aproximadamente 18h as amostras são analisadas utilizando-se um sistema cromatográfico composto por uma coluna de adsorção, onde ocorrerá a separação dos componentes gasosos, permitindo desta forma que o CO_2 seja introduzido no espectrômetro de massas, onde os valores de $\delta^{18}\text{O}$ serão obtidos em relação à um padrão de referência internacional.

5.3.4 Análise Estatística:

5.3.4.1 Matriz de Correlação Linear

Antes de se fazer uma análise dos coeficientes de correlação linear de Pearson encontrados na presente pesquisa, sabe-se que o coeficiente pode variar de -1 a +1, isto é, $-1 \leq r \leq +1$, sendo que se for negativo, implica dizer que quando uma variável aumenta a outra diminui ou vice-versa, ou seja, elas têm sentido inverso e se for positivo, significa que quando uma variável aumenta a outra também aumenta e quando uma diminui a outra também diminui, isto é, ambas têm o mesmo sentido.

Existem diversas outras classificações dos coeficientes de correlação linear de Pearson, descritas por diversos autores e, em geral, em valores absolutos, isto é, em módulos (sem levar em consideração o sinal), uma correlação é dita ser muito fraca quando $|r| < 0,20$; fraca quando $0,20 \leq |r| < 0,40$; média $0,40 \leq |r| < 0,60$; forte

$0,60 \leq |r| < 0,80$ e muito forte $0,80 \leq |r| < 1$. Quando $r = 0$ não existe correlação linear, quando $r = -1$ a correlação linear é perfeita e negativa e quando $r = +1$ a correlação linear é perfeita e positiva.

Por outro lado níveis críticos são tabelados e usados para verificar se a correlação linear de Pearson é ou não significativa, ao nível de 5% de probabilidade.

5.3.4.2 *Análise de Componentes Principais (ACP):*

Com o emprego da técnica das análises dos componentes principais (ACP), por se tratar de um método estatístico linear, juntamente com a análise hierárquica de agrupamentos (HCA), a visualização dos diversos íons nas amostras de chuva e material particulado fracionado por tamanho coletadas nas campanhas de campo nas estações de amostragem (Juazeiro e Morro do Chapéu) tornou-se mais produtiva, rápida, objetiva e eficiente.

A análise dos componentes principais (ACP) foi usada para reduzir a dimensão por combinações lineares das variáveis originais, facilitando a visualização da correlação entre amostras e variáveis, pois através deste método foi possível identificar a relação entre as características extraídas de todos os dados analisados e, desta forma auxiliar no estudo e/ou elaboração de hipóteses fundamentadas, por separar a informação importante da redundante e aleatória.

Em uma análise de componentes principais, amostras autoescaladas, onde os dados são centrados na média, subtraindo-a de cada valor e dividindo pelo desvio-padrão, de forma que todas as variáveis passam a ter a mesma ordem de grandeza, define-se a estrutura dos dados através de gráficos de escores e pesos cujos eixos são componentes principais (CPs) nos quais os dados são projetados. Os escores fornecem a composição das CPs em relação às amostras, enquanto os pesos fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as CPs são ortogonais, é possível examinar as relações entre amostras e variáveis através

dos gráficos dos escores e dos pesos. O estudo do conjunto de escores e pesos ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra.

Utilizando os valores das concentrações de cada amostra, construiu-se a matriz de dados onde as amostras foram dispostas em linhas e as concentrações dos diferentes íons (variáveis) em colunas.

A variável original com maior peso na combinação linear das primeiras componentes principais (CP) é a mais importante do ponto visto estatístico. É importante informar que o programa utilizado para esta ferramenta estatística para base na elucidação do diagnóstico final neste estudo foi o Statistica versão 10.0.

O Método Hierárquico, por outro lado, se baseou na construção de uma matriz de semelhança ou diferenças, unificando objetos em classes ou grupos sucessivamente maiores através da utilização de alguma medida de similaridade ou de distância. Como resultado típico deste enfoque foi construído uma árvore hierárquica, também chamada de dendrograma, tornando as características mais aparentes no novo espaço, facilitando a interpretação dos mesmos.

5.4 CRITÉRIOS DE QUALIDADE PARA ANÁLISE DOS DADOS

A fim de assegurar a qualidade dos dados das amostras de água de chuva e as membranas nuclepore coletadas neste estudo, a amostragem e análise seguiram os procedimentos e as especificações técnicas necessárias nas coletas e nas análises das amostras.

Como sistemática de controle de qualidade, foi utilizada em todas as análises uma amostra padrão de referência de chuva (RAIN-97, lotes 1107 e 407) contendo todas as espécies analisadas na chuva e no material particulado. A amostra é um padrão de referência internacional, produzida nos laboratórios da agência ambiental canadense, utilizada para essa aplicação analítica.

Especificamente para a chuva, a qualidade das séries de dados das análises era controlada através do balanço de massa iônica equivalente (soma de cátions equivalentes versus soma de ânions equivalentes) e comparação da condutividade calculada e condutividade medida (KLOCKOW et al., 1978). As principais variáveis nesse critério são o balanço iônico e o balanço da condutividade.

Segundo a WMO (2004), são os seguintes requisitos a serem avaliados a partir do cálculo do somatório de íons e da condutividade calculada:

5.4.1 Balanço Iônico:

O equilíbrio iônico, que se baseia no princípio da eletroneutralidade da precipitação, exige que a quantidade de ânions equivalentes sejam iguais a quantidade de cátions equivalentes. No caso do equilíbrio iônico exceder os limites estabelecidos seria necessário a reanálise da amostra. A tabela 6 descreve os critérios exigidos para fundamentar o balanço iônico.

Tabela 6. Critérios exigidos para o balanço iônico

Ânions + Cátions ($\mu\text{e L}^{-1}$)	Diferença aceitável (%)
≤ 50	$\leq \pm 60$
$> 50 \leq 100$	$\leq \pm 30$
$> 100 \leq 500$	$\leq \pm 15$
> 500	$\leq \pm 10$

Fonte: WMO, 2004

Vale ressaltar que em áreas que são caracterizadas por chuva muito básica, os critérios de equilíbrio iônico descritos aqui podem não ser adequados devido a problemas com bicarbonato. O relatório da WMO (2004) mostra ainda que as correções de bicarbonato em pHs maiores que 6 nem sempre foram bem sucedidos, portanto se faz necessário reavaliar os critérios para cada localidade.

Os somatórios de cátions e ânions foram calculados pelas equações (1) e (2) abaixo:

$$\Sigma \text{ cátions} = \Sigma ([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}]) \text{ (}\mu\text{e L}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

$$\Sigma \text{ ânions} = \Sigma (2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]) \text{ (}\mu\text{e L}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

$$\left| \Delta \text{íon} \right| \text{ (%) } = \left| \frac{\Sigma \text{ânions} - \Sigma \text{cátions} \times 100}{\Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{cátions}} \right| \quad (3)$$

5.4.2 Balanço de Condutividade:

A tabela 7 descreve os critérios estabelecidos no balanço de condutividade a serem seguidos nas amostras de água de chuva.

Tabela 7. Critérios requeridos para o balanço de condutividade

Condutividade Medida ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Diferença aceitável (%)
≤ 5	$\leq \pm 50$
$> 5 \leq 30$	$\leq \pm 30$
> 30	$\leq \pm 20$

A condutividade das amostras foi calculada através da equação abaixo:

$$\begin{aligned} Cc = 10^{-3} \cdot & (349,7[\text{H}^+] + 160,0[\text{SO}_4^{2-}] + 71,4[\text{NO}_3^-] + 76,3[\text{Cl}^-] + 73,5[\text{NH}_4^+] + 50,1[\text{Na}^+] \\ & \text{↳ correção de mM para } \mu\text{Mol L}^{-1} \\ & + 73,5[\text{K}^+] + 119,0[\text{Ca}^{2+}] + 106,0[\text{Mg}^{2+}] + 55,4[\text{F}^-] + 71,8[\text{NO}_2^-] + \\ & 207,0[\text{PO}_4^{3-}] + 54,6[\text{HCOO}^-] + 40,9[\text{CH}_3\text{COO}^-] \end{aligned} \quad (4)$$

C_c = condutividade calculada, onde $C_c = \sum C_i \times i$

C_i = [espécie i] mmol L⁻¹

i = condutância molar iônica → S cm² mol⁻¹

C_c = condutividade calculada → μS cm⁻¹

C_m = condutividade medida

$$\left| \frac{\Delta \text{Cond.}}{C_m} \right| (\%) = \left| \frac{C_c - C_m}{C_m} \right| 100 \quad (5)$$

A concentração de F⁻ não era considerada, pela impossibilidade de diferenciá-la de ânions de ácidos orgânicos através da técnica e condições analíticas utilizadas (cromatografia iônica), além do que, muito raramente percebia-se a presença de qualquer deles no cromatograma, estando em quantidade muito pequena, nos casos de ocorrência.

Os resultados obtidos nas análises das espécies (cátions e ânions) das amostras de chuva não foram considerados somente quando os 2 critérios (de balanço iônico e de condutividade) não foram atendidos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no monitoramento da chuva (deposição apenas úmida) e de material particulado atmosférico de duas localidades do semi-árido baiano, mais precisamente nos municípios de Juazeiro e Morro do Chapéu, realizado no período de novembro de 2010 a novembro de 2011 serão tratados a seguir.

6.1 CHUVA (DEPOSIÇÃO APENAS ÚMIDA)

Os resultados foram analisados para cada espécie e parâmetros envolvidos, considerando o tratamento dos dados para o período total amostral (2010-2011). Isso possibilitou uma melhor caracterização da composição química da precipitação úmida, das faixas de pH e condutividade da chuva e das possíveis correlações entre as variáveis monitoradas no período do estudo.

Considerando os critérios de qualidade para as análises das espécies (cátions e ânions) – balanço iônico e o balanço de condutividade - das amostras de chuva, 4 (quatro) amostras de Juazeiro e 1 (uma) de Morro do Chapéu tiveram que ser descartadas por não atender aos referidos critérios.

As concentrações das espécies e outros parâmetros determinados na deposição apenas úmida coletada nas 2 estações (Juazeiro e Morro do Chapéu) estabelecidas para o estudo são apresentados nas tabelas 8 e 9. As concentrações estão relacionadas à quantidade de precipitação, para normalizar o efeito da diluição dos constituintes nas diferentes amostras de chuva. As médias são, portanto ponderadas por volume.

Tabela 8. Concentrações em μmolL^{-1} de Cátions e Ânions na deposição “Apenas Úmida” (Área do Coletor: 598 cm^2), na estação de amostragem localizada na cidade de Juazeiro/BA no Semi-Árido baiano (2010 a 2011).

Data de Coleta	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	SO_4^{2-} nss	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	pH	H^+	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Prec. (mm)
09 - 10/12/2010	11,0	9,94	5,15	4,98	6,49	35,9	7,42	2,96	2,85	6,97	0,107	15,2	61,5
10 - 11/12/2010	6,54	9,67	4,44	4,27	6,86	10,5	6,93	8,49	2,85	6,88	0,132	10,0	8,90
11 - 12/12/2010	4,95	9,93	3,20	3,17	9,50	3,83	5,28	2,04	0,474	6,70	0,200	8,53	24,5
12 - 13/12/2010	3,81	6,03	2,05	2,02	2,23	0,0499	8,65	0,66	0,474	6,74	0,182	5,21	57,8
14 - 15/12/2010	25,5	25,4	18,0	17,7	38,2	28,1	11,7	21,4	5,32	6,92	0,120	25,4	4,50
28 - 29/12/2010	5,50	10,0	2,75	2,43	6,50	3,97	5,01	4,81	5,23	6,48	0,331	7,04	25,4
30 - 31/12/2010	8,26	8,96	5,45	5,28	3,47	13,2	7,46	3,42	2,85	6,85	0,141	10,3	34,2
04 - 05/01/2011	219	22,0	18,2	17,2	17,6	33,2	13,5	185	16,4	6,89	0,129	24,9	2,30
13 - 14/01/2011	10,1	13,6	3,96	3,79	16,6	2,89	6,63	2,50	2,85	6,75	0,178	8,83	8,10
23 - 24/01/2011	352	17,3	19,1	16,8	31,0	53,6	12,2	11,7	38,5	6,94	0,115	28,7	1,80
25 - 26/01/2011	20,0	9,93	4,62	4,16	21,5	9,49	6,56	4,35	7,61	5,98	1,05	8,93	24,6
16 - 17/02/2011	41,0	17,4	17,5	15,5	22,1	78,1	17,2	15,9	33,8	6,86	0,138	28,9	6,40
24 - 25/02/2011	18,2	21,5	12,1	11,5	19,6	25,5	8,87	3,88	9,99	6,95	0,112	16,4	6,10
25 - 26/02/2011	8,72	18,4	5,16	4,85	26,0	8,87	6,33	3,88	5,23	6,96	0,110	14,1	5,80
26 - 27/02/2011	19,1	14,0	6,14	5,82	28,4	20,8	10,1	17,3	5,32	6,97	0,107	18,1	3,00
27 - 28/02/2011	38,4	7,33	3,31	3,04	9,16	0,0499	4,35	1,12	4,38	6,98	0,105	7,02	20,8
01 - 02/03/2011	23,0	20,3	5,54	4,79	24,0	5,09	6,91	3,42	12,4	6,76	0,174	13,9	4,60
03 - 04/03/2011	6,69	12,5	4,25	4,08	13,5	0,0499	4,81	2,50	2,85	6,59	0,257	7,58	30,5
06 - 07/03/2011	21,8	22,5	7,98	6,96	19,0	0,881	7,65	5,73	17,1	6,85	0,141	13,7	8,00
07 - 08/03/2011	4,25	6,90	2,48	2,44	3,75	0,0499	4,02	15,4	0,631	6,90	0,126	5,24	22,5
12 - 13/03/2011	13,3	10,6	4,38	3,92	12,5	0,0499	4,41	2,50	7,61	6,91	0,123	7,39	13,2
13 - 14/03/2011	19,8	11,2	3,37	3,05	11,6	0,0499	4,66	2,04	5,23	6,90	0,126	6,63	6,10
20 - 21/03/2011	8,80	9,85	3,72	3,40	11,0	0,0499	4,55	2,04	5,23	6,81	0,155	6,47	39,6
27 - 28/03/2011	8,43	6,46	3,48	3,17	4,17	0,808	5,50	1,58	5,23	6,92	0,120	5,45	13,4
03 - 04/04/2011	27,5	28,5	6,34	5,03	21,1	7,32	9,37	5,73	21,9	6,80	0,159	14,0	4,70

23 - 24/04/2011	17,1	6,11	4,32	3,86	1,33	6,12	8,48	8,03	7,61	6,67	0,214	8,92	11,5
02 - 03/05/2011	40,3	10,0	8,52	8,26	13,2	12,0	10,8	32,0	4,38	7,01	0,0977	13,9	11,3
04 - 05/05/2011	9,74	4,74	2,19	1,87	8,80	12,1	9,11	3,88	5,23	6,93	0,118	7,00	1,80
17 - 18/05/2011	40,0	21,1	12,1	10,7	23,3	24,6	12,3	11,7	24,3	7,00	0,100	20,2	3,60
31 - 01/08/2011	123	27,5	38,9	31,6	28,7	108	28,9	52,7	122	6,83	0,148	55,1	2,80
25 - 26/08/2011	132	49,2	38,0	30,4	26,2	102	29,5	58,3	127	7,04	0,0912	59,0	2,30
16 - 17/10/2011	109	40,7	38,5	32,6	27,3	162	35,4	67,0	98,0	7,28	0,0525	70,8	6,70
18 - 19/10/2011	21,4	54,1	8,95	7,50	39,2	35,3	10,5	33,4	24,3	7,18	0,0661	21,0	8,40
02 - 03/11/2011	102	39,0	24,2	18,0	24,0	46,6	21,2	40,8	103	7,12	0,0759	22,9	0,30
08 - 09/11/2011	35,0	13,7	6,33	4,16	20,6	13,0	7,68	17,7	36,2	7,33	0,0468	41,5	1,80

Juazeiro (2010-2011)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ nss	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	pH	H ⁺	Cond. (µS cm ⁻¹)	Prec. (mm)
Média Ponderada Volume	18,0	12,0	5,66	5,15	11,0	13,7	7,53	7,81	8,58	6,80	5,02	11,4	-
Mediana	19,8	13,6	5,45	4,85	17,6	10,5	7,68	5,73	5,32	6,90	0,126	13,9	8,10
Média Aritmética	44,4	17,6	10,1	8,81	17,1	24,7	10,4	18,7	22,1	6,88	0,161	18,0	14,2
Desvio Padrão	69,9	12,1	10,3	8,43	10,0	36,0	7,4	33,3	34,1	0,230	0,162	15,7	14,9
Valor Mínimo	3,81	4,74	2,05	1,87	1,33	0,0499	4,02	0,660	0,474	5,98	0,0468	5,21	1,80
Valor Máximo	352,1	54,1	38,9	32,6	39,2	162	35,4	185	127	7,33	1,05	70,8	61,5

Tabela 9. Concentrações em $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cátions e Ânions na deposição “Apenas Úmida” (Área do Coletor: 598 cm^2), na estação de amostragem localizada na cidade de Morro do Chapéu/BA no Semi-Árido baiano (2010 a 2011).

Data de Coleta	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ nss	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	pH	H ⁺	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Prec. (mm)
06 - 07/12/2010	28,6	14,9	1,02	-0,885	32,0	7,71	12,2	29,7	31,7	6,61	0,246	11,6	14,8
12 - 13/12/2010	5,86	8,41	0,866	0,652	10,1	4,01	7,27	9,42	3,57	6,60	0,251	14,5	72,9
13 - 14/12/2010	13,5	15,4	0,866	0,132	24,0	1,49	6,26	0,197	12,2	6,69	0,204	6,92	3,10
14 - 15/12/2010	5,78	5,76	0,866	0,652	30,9	0,766	4,56	6,65	3,57	6,75	0,178	11,2	12,8
15 - 16/12/2010	9,54	2,81	0,866	0,652	27,9	0,0499	3,48	3,42	3,57	6,41	0,389	6,95	6,70
20 - 21/12/2010	34,6	20,2	0,866	-1,82	41,1	40,1	20,5	31,1	44,7	6,52	0,302	25,0	2,70
25 - 26/12/2010	8,77	8,19	0,905	0,560	15,5	0,0499	4,49	5,27	5,74	6,45	0,355	7,86	7,30
29 - 30/12/2010	26,4	32,5	0,936	-0,239	27,9	5,99	7,83	13,1	19,6	6,29	0,513	21,0	1,00
30 - 31/12/2010	9,17	12,4	0,866	0,652	22,6	0,0499	4,19	4,35	3,57	6,42	0,380	3,24	33,0
07 - 08/01/2011	38,6	10,8	0,966	0,175	12,7	2,64	6,07	29,2	13,2	6,81	0,155	14,7	2,50
10 - 11/01/2011	6,77	6,12	0,866	0,652	5,97	0,0499	3,80	1,12	3,57	6,55	0,282	3,10	2,20
13 - 14/01/2011	12,0	12,8	0,866	0,262	22,6	0,0499	5,02	1,58	10,1	6,54	0,288	10,2	2,30
21 - 22/01/2011	14,7	9,04	0,866	0,132	22,5	1,51	6,34	1,58	12,2	6,62	0,240	10,2	1,60
25 - 26/01/2011	17,8	5,90	4,10	3,23	16,5	0,0499	4,66	0,197	14,4	6,84	0,145	7,43	4,70
14 - 15/02/2011	29,5	12,4	5,54	3,77	13,1	0,267	7,12	1,12	29,6	6,56	0,275	12,1	2,50
18 - 19/02/2011	19,7	9,02	3,92	2,93	0,815	0,0499	6,04	1,58	16,6	6,65	0,224	11,2	3,00
24 - 25/02/2011	25,7	19,4	6,35	4,97	39,2	0,0499	7,53	14,5	23,1	6,54	0,288	13,9	6,80
26 - 27/02/2011	8,75	8,43	3,04	2,56	19,9	0,0499	4,69	0,660	7,90	6,56	0,275	8,33	38,6
05 - 06/03/2011	21,2	13,6	4,76	3,50	32,6	0,0499	6,45	4,35	20,9	6,77	0,170	10,1	2,70
11 - 12/03/2011	7,79	6,90	2,47	2,26	7,79	0,0499	4,17	0,660	3,57	6,62	0,240	5,07	60,6
12 - 13/03/2011	10,1	7,26	2,52	2,17	7,82	0,0499	5,22	10,3	5,74	6,85	0,141	5,61	5,10
15 - 16/03/2011	20,3	11,9	3,56	3,27	17,0	3,26	7,38	13,6	4,85	6,69	0,204	10,2	6,20
22 - 23/03/2011	24,0	12,8	4,72	3,33	29,6	8,64	9,09	7,57	23,1	6,84	0,145	9,23	0,800
23 - 24/03/2011	24,3	8,54	3,94	2,84	14,7	1,52	7,13	5,27	18,3	6,88	0,132	8,32	1,80
26 - 27/03/2011	12,5	6,35	2,58	2,23	11,7	0,0499	4,66	1,12	5,74	6,97	0,107	5,26	4,00

27 - 28/03/2011	10,8	4,85	2,67	2,46	5,84	0,0499	4,04	5,73	3,57	7,00	0,100	4,58	7,10
12 - 13/04/2011	33,1	7,73	5,16	3,78	14,1	0,382	7,44	1,58	23,1	6,87	0,135	8,97	1,50
18 - 19/04/2011	30,5	7,18	5,51	4,00	9,53	0,719	8,32	1,12	25,2	6,82	0,151	8,18	8,40
21 - 22/04/2011	35,0	6,47	4,22	2,74	13,1	0,611	8,19	2,04	24,6	6,96	0,110	9,71	3,30
23 - 24/04/2011	23,9	4,59	3,44	2,71	3,05	0,0499	5,83	0,197	12,2	6,97	0,107	6,61	3,00
29 - 30/04/2011	39,2	7,39	4,50	3,71	13,2	0,704	7,16	24,2	13,2	7,00	0,100	8,91	1,70
02 - 03/05/2011	15,1	3,41	1,86	1,64	4,59	0,0499	4,55	0,197	3,57	7,05	0,089	5,11	12,0
03 - 04/05/2011	38,9	5,77	3,80	2,15	7,87	0,0499	6,77	2,96	27,4	6,99	0,102	8,96	1,60
05 - 06/05/2011	25,3	3,68	1,07	0,468	4,83	0,0499	6,86	0,197	10,1	6,83	0,148	5,83	1,10
07 - 08/05/2011	17,3	5,52	3,87	3,52	11,8	0,0499	4,07	0,660	5,74	6,74	0,182	5,96	5,10
19 - 20/05/2011	24,3	9,32	1,04	0,178	16,3	0,0499	5,59	2,50	14,4	6,91	0,123	7,88	2,50
24 - 25/05/2011	49,9	8,16	5,77	4,36	20,0	0,0499	8,38	1,58	23,6	6,40	0,398	10,2	1,80
02 - 03/06/2011	26,8	9,90	6,99	5,48	27,8	0,793	8,61	2,04	25,2	7,24	0,0575	12,6	1,90
16 - 17/06/2011	12,3	6,65	4,03	3,30	12,2	0,0499	6,51	0,660	12,2	6,96	0,110	7,04	3,40
01 - 02/07/2011	16,1	7,30	4,68	3,68	19,5	0,0499	6,17	1,58	16,6	7,06	0,0871	6,66	2,70
10 - 11/07/2011	25,4	7,98	6,59	5,07	20,6	14,7	9,97	1,12	25,2	7,00	0,100	9,04	2,20
18 - 19/07/2011	54,2	13,3	10,4	6,90	34,1	7,94	10,8	2,04	59,1	6,89	0,129	14,5	1,80
26 - 27/07/2011	27,1	6,57	5,22	3,71	18,8	0,217	6,62	0,197	25,2	6,91	0,123	7,54	2,40
30 - 31/07/2011	20,3	6,38	5,61	4,23	8,98	0,0499	4,65	20,0	23,1	6,91	0,123	7,04	2,90
06 - 07/08/2011	7,33	5,14	3,08	2,73	6,24	0,0499	8,85	0,197	5,74	6,90	0,126	6,40	10,0
22 - 23/08/2011	38,5	11,7	8,07	5,52	20,7	1,79	9,31	7,57	42,5	6,85	0,141	11,0	2,10
24 - 25/08/2011	22,7	7,73	6,76	5,51	22,6	0,0749	6,63	0,197	20,9	6,75	0,178	7,33	2,10
01 - 02/09/2011	86,8	18,0	11,9	5,26	27,7	0,559	14,0	5,27	111	7,04	0,0912	19,1	1,40
17 - 18/09/2011	39,6	6,37	5,67	3,12	8,23	1,07	9,63	1,12	42,5	6,69	0,204	10,0	3,30
17 - 18/10/2011	46,9	32,4	13,3	9,92	30,5	11,6	14,2	33,8	56,8	6,80	0,159	18,4	7,40
20 - 21/10/2011	15,3	11,4	5,05	4,05	22,8	1,39	9,74	8,96	16,6	6,82	0,151	8,53	4,00
21 - 22/10/2011	22,4	8,54	7,51	6,78	17,7	4,21	8,44	6,65	12,2	6,85	0,141	8,59	6,20
22 - 23/10/2011	12,8	5,66	4,09	3,36	13,3	0,0499	4,95	0,660	12,2	7,03	0,0933	5,07	19,9
09 - 10/11/2011	14,1	8,20	4,22	3,36	19,2	0,0499	5,45	0,660	14,4	6,45	0,355	7,69	15,6

11 - 12/11/2011	29,7	12,9	6,95	5,31	23,1	5,05	7,67	2,96	27,4	6,54	0,288	11,1	3,30
-----------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	------	------

M. Chapéu (2010-2011)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ nss	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	pH	H ⁺	Cond. (μS cm ⁻¹)	Prec. (mm)
Média Ponderada Volume	16,6	8,37	4,03	3,24	14,5	0,900	5,99	3,42	13,1	6,75	5,13	7,50	-
Mediana	24,0	7,73	4,68	3,50	16,3	0,0499	7,13	2,04	18,3	6,87	0,135	8,33	3,30
Média Aritmética	26,1	9,11	5,05	3,75	16,9	1,70	7,33	5,04	21,8	6,84	0,157	8,83	6,88
Desvio Padrão	15,2	5,15	2,60	1,76	8,89	3,36	2,38	7,23	19,5	0,178	0,0744	3,27	11,0
Valor Mínimo	7,33	3,41	1,04	0,178	3,05	0,0499	4,04	0,197	3,57	6,40	0,0575	4,58	0,800
Valor Máximo	86,8	32,4	13,3	9,92	39,2	14,7	14,2	33,8	111	7,24	0,40	19,1	60,6

6.1.1 Características iônicas da chuva nas duas estações de amostragem Juazeiro

A avaliação dos resultados obtidos nas análises das amostras de chuva coletada na estação de amostragem localizada na cidade de Juazeiro mostra a predominância das espécies na deposição úmida, considerando as médias ponderadas por volume, nessa ordem: $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}^+$.

Morro do Chapéu

Na estação de Morro do Chapéu, a predominância das espécies na deposição úmida, considerando as médias ponderadas por volume, foi identificada nessa ordem: $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$.

As figuras 21 e 22, apresentam a distribuição dos cátions e ânions analisados na deposição apenas úmida nas 2 estações.

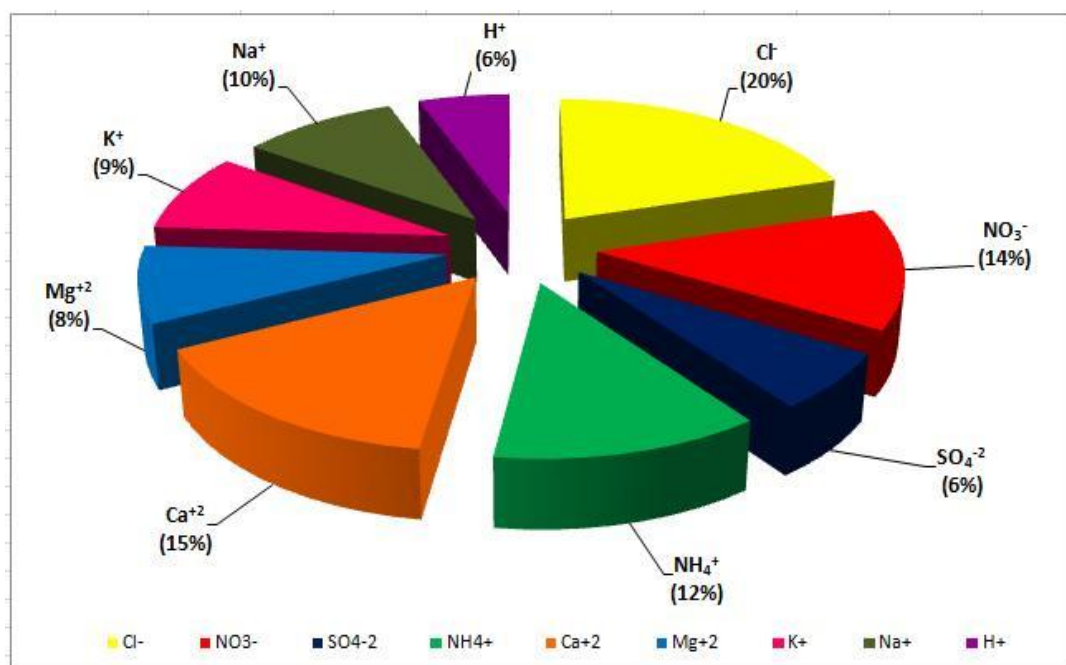


Figura 21. Distribuição dos íons em média ponderada por volume ($\mu\text{mol L}^{-1}$) na deposição apenas úmida na estação de Juazeiro no período de 2010 a 2011.

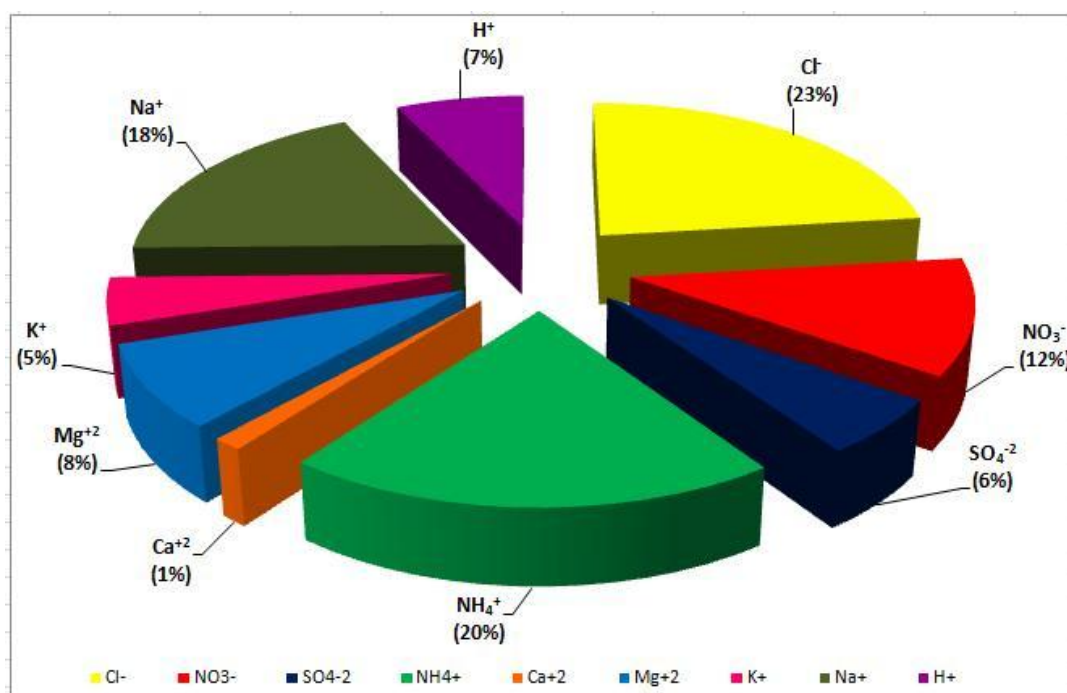


Figura 22. Distribuição dos íons em média ponderada por volume ($\mu\text{mol L}^{-1}$) na deposição apenas úmida na estação de Morro do Chapéu no período de 2010 a 2011.

A sequência: Cl⁻; Ca²⁺; NO₃⁻; NH₄⁺ respondem por 61,2% da concentração iônica total indicando seus papéis-chave na química das águas da chuva de Juazeiro; Cl⁻; NH₄⁺; Na⁺; NO₃⁻ respondem por 73,0% da concentração iônica total em Morro do Chapéu.

Observa-se que componentes típicos do spray marinho, como Cl⁻ e Na⁺ estão presentes em ambas as estações entre os constituintes majoritários, apresentando em média razão de 2,09 em Juazeiro e 1,27 em Morro do Chapéu, refletindo a deposição de massas de ar vindos da região marítima, mas também outras fontes de cloreto na região.

É importante aqui destacar que o sódio foi utilizado como traçador marinho, corroborado pelo estudo do Grupo de Estudos de Poluição do Ar da União Europeia (LEAL et al., 2004; UNECE, 1999) que recomenda esta indicação, quando a razão Na⁺/Cl⁻ estiver na faixa de 0,5 – 1,5. No nosso estudo obtivemos Na⁺/Cl⁻ = 0,5

(Juazeiro) e $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0,79$ (Morro do Chapéu), desta forma podemos considerar o íon Na^+ como procedente do spray marinho.

Ca^{2+} e NH_4^+ também se encontram entre os constituintes majoritários do aerossol atmosférico estudado. O Ca^{2+} derivado do solo ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e NH_4^+ com origem na amônia liberada por fertilizantes, queima de biomassa e criação de gado. Em muitos trabalhos é comum relacionar $[\text{Ca}^{2+}]$ com $[\text{NH}_4^+]$. Em Juazeiro a razão média destes íons foi igual a 1,25. Esta proporção maior do que 1 foi encontrada em ambientes urbanos chineses (HUANG et al., 2010; HUETAL, 2005). Em Morro do Chapéu a razão foi de 0,062, igualmente encontrado por Lee et al., (2000), sugerindo diferentes pesos de diferentes fontes de neutralização da atmosfera.

NO_3^- foi o terceiro ânion mais abundante em Juazeiro, provavelmente originado por reações de óxidos de nitrogênio de emissões veiculares e da agricultura local.

A concentração aniônica total foi muito semelhante à concentração catiónica total na chuva da estação de Juazeiro com uma razão de 0,938, o que sugere que todos os íons principais foram medidos neste estudo. No entanto, na estação de Morro do Chapéu, essa razão foi de 0,784, este ligeiro *déficit* aniônico pode indicar a falta de determinação de alguns ânions na chuva, provavelmente, ânions de ácidos orgânicos, como interpretado por Anatolaki e Tsitouridou (2009), que encontraram razões de 0,77 e 0,58, nos dois anos de coleta de amostras de chuva na região de Thessaloniki, norte da Grécia.

Os dados meteorológicos (médias e/ou faixas) de cada período de 24 horas, para ambas as estações de amostragem quando se coletou as amostras de chuva, encontram-se no apêndice B. No entanto, o resultado obtido como rosas dos ventos para a estação de Morro do Chapéu parece indicar problemas no sensor de direção dos ventos, pois é muito pouco provável que os ventos em uma região soprem de uma mesma direção durante todos os meses. Assim sendo, esta informação foi adquirida para esta estação pelas trajetórias reversas.

Previsão da Contribuição do Spray Marinho na Chuva da região baseada na Meteorologia

A água da chuva é uma combinação da composição química das gotículas que formam as nuvens, e das substâncias presentes na atmosfera que se incorporam nas gotas durante a precipitação. Esta contém uma variedade de substâncias dissolvidas como gases e material particulado, que são transportados para o solo, rios e reservatórios. Em regiões próximas da costa o material principal dissolvido na chuva é o sal marinho, que é gerado na atmosfera na forma de MP e incorporado nas gotas de chuva.

Como já mencionado no item 5.1 os pontos de amostragem estão localizados na região Norte (Juazeiro) e Noroeste (Morro do Chapéu) da Bahia, com o Oceano Atlântico situado a leste, sendo que a cidade de Morro do Chapéu está a menor distância do oceano (figura 16). Mesmo sem considerar os ventos na região de Morro do Chapéu, a chuva ali amostrada poderia apresentar maior contribuição de sais marinhos na sua composição química em relação às amostras coletadas em Juazeiro, devido à distância dos pontos de coleta em relação ao mar. No entanto, a cidade de Morro do Chapéu está localizada a uma altura bastante elevada (≈ 1003 m), o que poderia dificultar o transporte até aí das massas de ar que enriqueceram com spray marinho a alturas relativamente baixas. Para Juazeiro, em altitude relativamente baixa (≈ 386 m), os ventos registrados predominando litoral (apêndice B1), ou seja, ESE (leste-sudeste), o que poderia facilitar o transporte do spray marinho para a região.

O encontrado foi uma maior deposição atmosférica anual de Na^+ tenha ocorrendo em Morro do Chapéu, contribuição esta atribuída ao spray marinho, pelas razões já citadas. A situação comentada para o Morro do Chapéu é corroborada pelas simulações das trajetórias reversas obtidas com modelo *HYSPLIT* (DRAXLER; ROLPH, 2012), para cada estação, levando em consideração as suas respectivas altitudes, ilustradas na figura 23. Todas as trajetórias reversas para os dias de amostragem de chuva encontram-se no apêndice D. Em 35 dias de ocorrência de chuvas 77% das trajetórias reversas mostram massas de ar chegando a Juazeiro

passando sobre o oceano, como mostra a figura 23a e dos 55 dias de ocorrência de chuvas em Morro do Chapeú, apenas 34% chegam a cidade sem passar sobre o oceano, como mostra o tipo da trajetória reversa da figura 23b, ou seja, a proximidade do oceano, juntamente com a trajetória favorável das massas de ar para esta localidade, contribuem significativamente para a chegada do spray marinho naquela região.

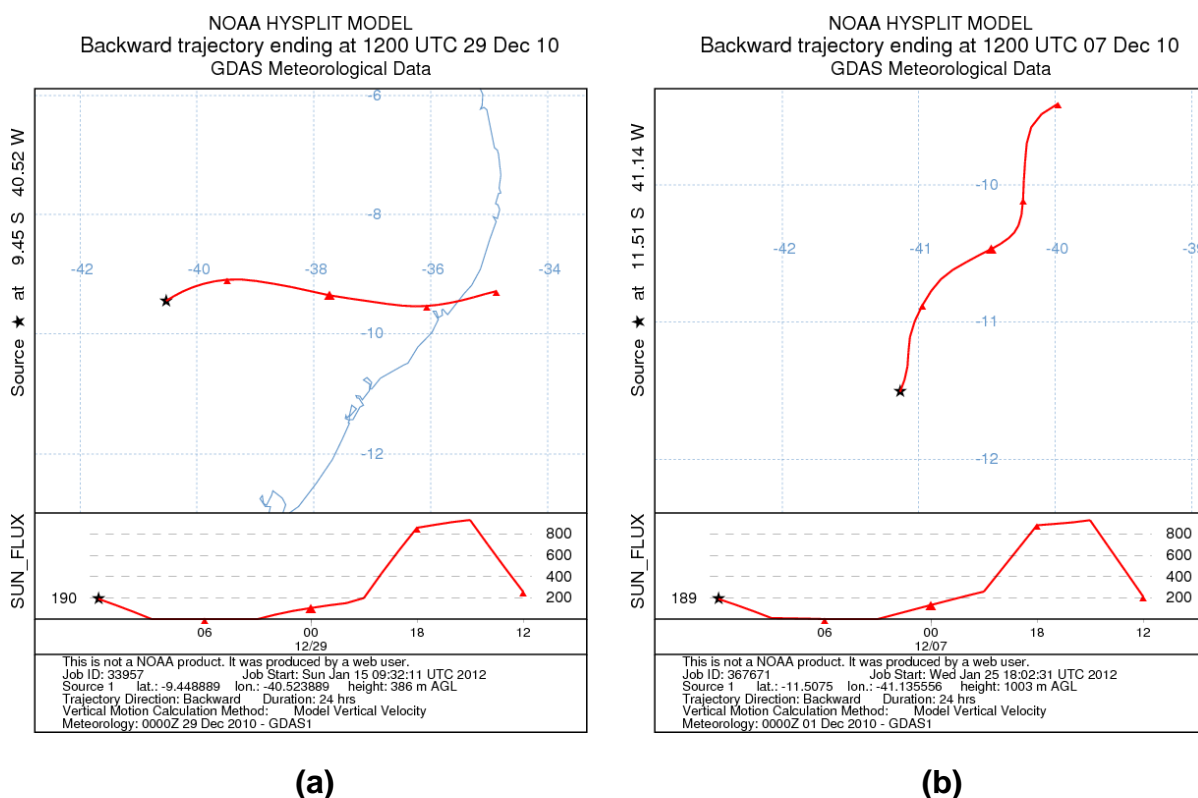


Figura 23. Trajetórias reversas típicas das massas de ar que aportam (a) em Juazeiro e em (b) em Morro do Chapéu.

Estimativa das Fontes de Contribuição Marinha e Antrópica

Fatores de enriquecimento (FE) são muito utilizados na identificação das fontes das espécies na precipitação. O cálculo de FE baseia-se em razões elementares ou iônicas determinadas com a composição da precipitação quando comparada com a de um material de referência, e podem fornecer pistas úteis sobre as fontes destas espécies. O sódio é geralmente tomado como elemento de referência do spray marinho, uma vez que é assumido como sendo exclusivamente de origem marinha

(DANELON; MOREIRA-NORDEMANN, 1991; KULSHRESTHA et al., 2003; SOUZA et al., 2006; HUANG et al., 2010).

Com base nas concentrações das razões molares dos íons em relação ao Na⁺, as tabelas 10 e 11 apresentam os percentuais referentes à contribuição de origem marinha (COM), bem como apresenta evidências de contribuição antrópica e/ou outras fontes naturais que não sejam marinhas (COA). Para isso, considera-se que não existam outras fontes de sódio na área do estudo, além do spray marinho. Assume-se que o sódio tem origem nas massas de ar carregadas da região oceânica para a região semi-árida baiana.

Tabela 10. Razões água do mar e água da chuva e cálculos do COM% e COA% na estação de Juazeiro no Semi-Árido baiano (2010-2011)

ÍONS	X/Na _(mar) [*]	X/Na _(chuva)	% COM _(Juazeiro)	% COA _(Juazeiro)
Cl ⁻	1,17	2,09	56,0	44,0
SO ₄ ⁻	0,25	0,66	37,9	62,1
Mg ²⁺	0,12	0,88	13,6	86,4
Ca ²⁺	0,04	1,59	2,52	97,5
K ⁺	0,02	0,91	2,20	97,8
NO ₃ ⁻	2 x 10 ⁻⁵	1,39	0,0	100

x = K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ e Cl⁻.
 COM% = (x/Na<sub>(mar)}/(x/Na<sub>(chuva)})x100 e COA%=100-COM%
 * (WILSON, 1975; MILLERO, 1974)</sub></sub>

Tabela 11. Razões água do mar e água da chuva e cálculos do COM% e COA% na estação de Morro do Chapéu no Semi-Árido baiano (2010-2011)

ÍONS	X/Na _(mar) [*]	X/Na _(chuva)	% COM _(Morro do Chapéu)	% COA _(Morro do Chapéu)
Cl ⁻	1,17	1,27	92,1	7,87
SO ₄ ⁻	0,25	0,31	80,6	19,4
Mg ²⁺	0,12	0,46	26,1	73,9
Ca ²⁺	0,04	0,07	57,1	42,9
K ⁺	0,02	0,26	0,0	100
NO ₃ ⁻	2 x 10 ⁻⁵	0,64	0,0	100

x = K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ e Cl⁻.
 COM% = (x/Na<sub>(mar)}/(x/Na<sub>(chuva)})x100 e COA%=100-COM%
 * (WILSON, 1975; MILLERO, 1974)</sub></sub>

Os resultados dispostos nas tabelas 10 e 11 mostram claramente a influência da contribuição marinha em ambas as regiões.

Comparação da Composição Iônica da Chuva amostrada nos dois locais

Cloreto

A tabela 12 mostra as razões de Cl^-/Na^+ na deposição “apenas úmida” nas duas estações de amostragem.

Tabela 12. Razões Cl^-/Na^+ na deposição “apenas úmida” nas duas estações do Semi-Árido baiano, 2010 – 2011.

Períodos e Estações	Médias Ponderadas e (faixas) em $\mu\text{mol L}^{-1}$		Razão Cl^-/Na^+
	Cl^-	Na^+	Cl^-/Na^+
Juazeiro	18,0 (3,81 - 352)	8,58 (0,474 - 127)	2,09
Morro do Chapéu	16,6 (7,33 - 86,8)	13,1 (3,57 - 111)	1,27

Assim observa-se que, existe fonte adicional de cloreto nas duas localidades, principalmente em Juazeiro onde 44% da contribuição de Cl^- na chuva vem de fontes que não são marinhas (tabela 10). Semelhante enriquecimento de Cl^- , na água de chuva da região semi-árida baiana, especificamente em Juazeiro, foi também encontrado na chuva de locais próximos ao Vale do Quilombo ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 2,45$), no centro das cidades de Santos e Cubatão, por Danelon e Moreira-Nordemann (1991) e no estudo realizado por Kulshrestha et al. (2003) na cidade de Hyderabad na Índia ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 2,32$), em virtude de fontes não marinhas.

A Figura 24 apresenta as concentrações de Cl^- e Na^+ separadamente, para as duas estações.

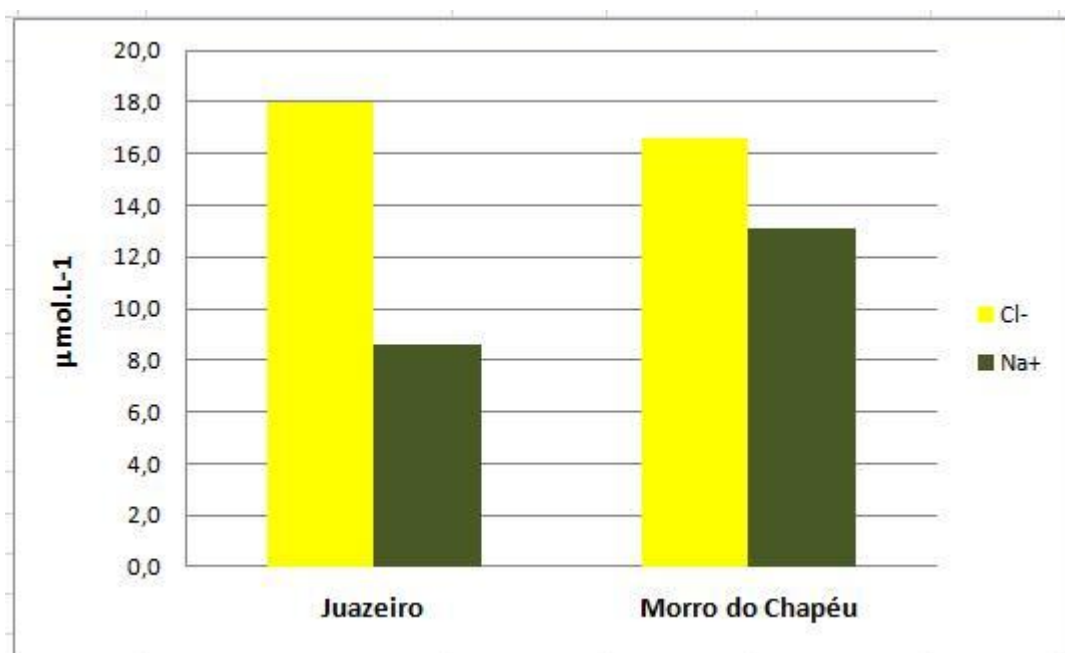


Figura 24. Concentração Média Ponderada de Cl⁻ e Na⁺ na Deposição “Apenas Úmida” nas duas Estações do Semi-Árido Baiano, 2010-2011.

As concentrações atmosféricas anuais de Cl⁻ são atribuídas às mesmas fontes de SO₄²⁻. Além dos aportes marinhos, as várias fontes antrópicas de poluição, tais como queima de combustível fóssil; carvoarias e combustão, facilmente encontradas na região.

Sulfato

As concentrações de SO₄²⁻ em excesso na chuva na região semi-árida baiana, produto das transformações de SO₂, são provenientes da queima de combustíveis fósseis, tanto de fontes fixas (indústrias) como móveis (veicular), e biomassa. Na região de Juazeiro, existe uma empresa de grande porte, Agrovale, produtora de açúcar, etanol e bioenergia, que promove em determinadas épocas do ano, na fase de pré-colheita, maio a novembro, a queima da cana-de-açúcar, contribuindo para o SO₄²⁻ em excesso na atmosfera da região, ocorrendo neste período as contribuições deste íon. Outros estudos comprovam esta mesma teoria (CANÇADO et al., 2006; ALLEN et al., 2004).

A forma de quantificar a contribuição não marinha de sulfato pode ser descrita através da expressão (7) (CAMPOS, 1995):

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{nss}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} - 0,06[\text{Na}^+] \quad (7), \quad \text{onde}$$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}}$ e $[\text{Na}^+]$ = concentrações desses íons na amostra de chuva
0,06 = razão molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ na água do mar.

Nesta expressão considera-se apenas o spray marinho como a única fonte de íons sódio na atmosfera da região e, sendo assim utiliza-se o sódio como indicador daquele tipo de MP. Desta forma é possível calcular a parcela de SO_4^{2-} originada por outras fontes, que não o spray marinho, denominada $\text{SO}_4^{2-}_{\text{nss}}$ (*non sea salt*).

Nitratos

Os valores da concentração de NO_3^- na chuva também demonstram a mesma situação, ocorrendo entradas atmosféricas de NO_3^- na cidade de Juazeiro devido à queima de cana-de-açúcar e à intensa atividade agrícola, com aplicação de fertilizantes.

Uma característica interessante da composição química da água da chuva em Juazeiro é a razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, que, com base nas concentrações médias ponderadas, é 0,91, resultado semelhante ao estudo realizado em Ilha Grande no município de Angra dos Reis (RJ) que foi de 0,8 (SOUZA et al., 2006). Isso pode ser atribuído a uma combinação de fatores, principalmente, a ausência de fontes significativas de NH_3 nas proximidades, muito embora existam atividades de agropecuária e queima de biomassa na região. Para a cidade de Morro do Chapéu a razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ foi de 1,72, o que confere com o que tem sido verificado em águas de chuva nas regiões metropolitanas do Rio de Janeiro e de São Paulo, com valores na faixa de 1,2 a 2,2 (FORNARO; GUTZS, 2003; ROCHA et al., 2003). A NH_3 não participa expressivamente de reações fotoquímicas e seu principal papel na atmosfera urbana é a neutralização dos ácidos H_2SO_4 e HNO_3 , produtos da oxidação dos gases SO_2 e NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), dando origem a sais de amônio

[NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄ e NH₄NO₃] incorporados ao aerossol atmosférico predominantemente associados à faixa de partículas finas (diâmetro aerodinâmico < 2,5 µm) podendo ser transportadas a longas distâncias. Portanto, estas partículas podem ter como procedência nas emissões antrópicas de áreas situadas a centenas ou milhares de quilômetros de distância. Esta explicação é também corroborada pela natureza do pH ácido para as amostras de chuva em Morro do Chapéu e alcalino em Juazeiro.

Cálcio, Magnésio e Potássio

Os resultados de K⁺ mostram que as maiores concentrações desta espécie na chuva, ocorreram em Juazeiro, devido à queima de biomassa e também à contribuição das massas de ar oceânicas.

A primeira explicação para as concentrações atmosféricas de Ca²⁺ na região semi-árida seria a dissolução de CaCO₃ (CaCO₃ + H⁺ → Ca²⁺ + HCO₃⁻) proveniente de poeiras de solos de regiões calcárias, como já descrito em outras áreas (MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997; LARA et al., 2001; CONCEIÇÃO et al., 2006). Assim, a explicação para as concentrações das espécies Ca²⁺ e Mg²⁺ na chuva está associada à poeira de solos derivados da alteração de rochas magmáticas e metamórficas presentes nesta área, além da influência das massas de ar oceânicas.

Níveis de pH

A média ponderado dos valores de pH da chuva da região semi-árida estudada foi de 6,80 com uma variação de 5,98 a 7,33 na estação de Juazeiro e de 6,75 com variação de 6,40 a 7,24 em Morro do Chapéu. A natureza ácido- alcalina da água da chuva foi avaliada usando a razão (GOMES et al., 2009):

$$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-] / [\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$$

Quando seus valores são maiores que 1, a água apresenta natureza ácida e menor que 1, alcalina, sendo aqueles íons responsáveis por esta característica.

Usando a relação acima, o valor encontrado para as amostras de água de chuva na cidade de Juazeiro, a partir desta relação foi 0,26, indicando natureza alcalina. Enquanto que o valor encontrado para a estação de Morro do Chapéu foi 3,2, indicando natureza ácida.

A distribuição de frequência de pH da chuva dos dois locais está disposta na figura 25.

Cerca de 72% dos eventos chuvosos em Juazeiro apresentaram valores de pH na faixa de 6,8 a 7,0 e cerca de 54% em Morro do Chapéu. O pH de maior frequência na cidade de Juazeiro foi 6,9 respondendo por 28% e na estação de Morro do Chapéu foi 6,8 responsável por 23,2%.

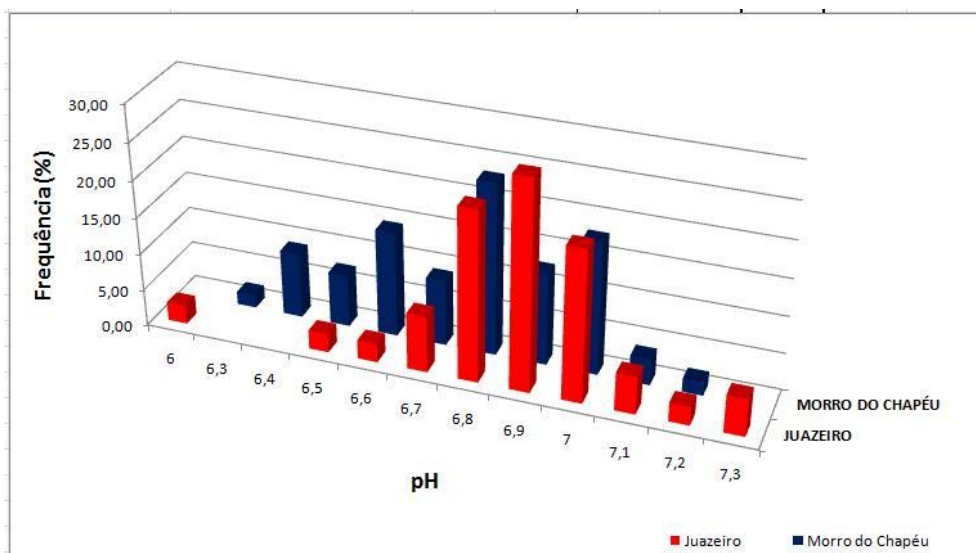


Figura 25. Frequência de valores de pH da chuva nas estações monitoradas

Avaliação da Neutralização da Chuva nas Estações de Amostragem

A média anual dos valores de pH nas estações monitoradas foi 6,80 (Juazeiro) e 6,75 (Morro do Chapéu) indicando uma possível neutralização de constituintes ácidos.

Em geral, a acidez da água da chuva deve-se aos ácidos sulfúrico e nítrico. A contribuição dos outros ácidos (HCl, HF e outros ácidos orgânicos) é considerada insignificante em áreas não urbanas, comparada a acidez pelo H₂SO₄ e HNO₃ (ANATOLAKI E TSITOURIDOU, 2009). Segundo Kaya e Tuncel (1997), Balasubramanian et al. (2001) and Tuncer et al. (2001) apud Anatolaki Tsitouridou (2009), a taxa de neutralização (TN) da acidez da chuva referente a esses ácidos pode ser medida pela equação (8):

$$TN = [H^+] / ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \quad (8)$$

É evidente que esta taxa não será igual à unidade devido ao percentual de neutralização que ocorre de outros ácidos presentes na chuva.

A tabela 13 mostra a razão encontrada neste estudo.

Tabela 13. Taxas de Neutralização da acidez da chuva com relação aos Ácidos H₂SO₄ e HNO₃ nas estações de amostragem (2010-2011).

Períodos e Estações	Taxa de Neutralização
2010 - 2011	$[H^+]/([SO_4^{2-}]+[NO_3^-])$
Juazeiro	0,010±0,012
Morro do Chapéu	0,013±0,007

Estes resultados mostram que 99% (Juazeiro) e 98,7% (Morro do Chapéu) da acidez da chuva foram neutralizadas por componentes básicos na chuva.

Ainda é possível calcular a contribuição de sulfato e nitrato na acidez da chuva pela razão: $[\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ (Safai et al., 2004 apud ANATOLAKI, 2009). A tabela 14 mostra a contribuição de estes íons:

Tabela 14. % Equivalente à neutralização da chuva referentes aos Ácidos H_2SO_4 e HNO_3 nas estações de amostragem (2010-2011)

Períodos e Estações	% Equivalente (Sulfato)	% Equivalente (Nitrato)
2010 - 2011	$[\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) * 100$	$[\text{NO}_3^-] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) * 100$
Juazeiro	68%	32%
Morro do Chapéu	68%	32%

Em ambas as estações o percentual de contribuição de cada íon é exatamente igual.

A interação entre as espécies ácidas e as básicas constituintes da chuva, bem como seu efeito no processo de neutralização, pode ser confirmada através do Fator de Neutralização (FN – equação 9), com a equação proposta por Kulshrestha (1995) apud Kulshrestha (2003) e Anatolaki (2009):

$$\text{FN } x_i = [X_i] / ([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) \quad (9)$$

Onde X_i são as concentrações das espécies constituintes da chuva com caráter alcalino (Ca^{2+} , NH_3 , Na^+ , Mg^{2+} ; K^+) expressas em $\mu\text{eq L}^{-1}$.

A tabela 15 descreve os fatores de neutralização provenientes de cada íon alcalino amostrado na água de chuva.

Tabela 15. Fator de Neutralização da acidez das amostras de Chuva por íons alcalinos nas estações de amostragem (2010-2011)

	FN_{Ca}	FN_{NH_3}	FN_{Na}	FN_{Mg}	FN_K
Juazeiro					
Média	0,6819	0,6854	0,5715	0,4360	0,5683
Desvio Padrão	0,6635	0,3182	0,4868	0,2231	0,7974
Faixa	(0,0030–2,38)	(0,128-1,48)	(0,0361-1,83)	(0,167-1,32)	(0,0817-4,61)
M. Chapéu					
Média	0,0924	1,1815	1,4519	0,5726	0,3256
Desvio Padrão	0,1854	0,3523	0,7875	0,2075	0,4395
Faixa	(0,0019-1,01)	(0,379-1,78)	(0,313-3,72)	(0,292-1,44)	(0,0136-2,03)

Nesta avaliação observa-se que em Juazeiro todos os íons têm grande participação na neutralização dos ácidos, sendo a ordem de relevância: $NH_3 > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > Mg^{2+}$. Enquanto que em Morro do Chapéu, confirma-se claramente que os principais íons participantes no processo de neutralização são: $Na^+ > NH_3$.

Quantificação da Neutralização da Chuva pelo Spray Marinho

Com base nas evidências indicadas pelas concentrações dos íons participantes na neutralização da acidez da chuva nas estações de amostragem, mostra a ação neutralizante do spray marinho como sendo o outro fator responsável pela neutralização da acidez da mesma. Este valor é identificado por Galloway et al. (1982) apud Campos (1995) como o limite inferior da faixa de "pH natural" da precipitação. A forma descrita por estes autores define a acidez total da precipitação como a soma da concentração de H^+ medido na chuva (H^+_{med}) e a sua fração de alcalinidade originada pelo sal marinho (AlK_{ss}) – equação 10:

$$[H^+]_T = [H^+]_{med} + AlK_{ss} \quad (10)$$

A alcalinidade do spray marinho foi calculada (equação 11) considerando a alcalinidade da água do mar (AlK_{sw}) e o sódio como traçador marinho:

$$AlK_{ss} = [Na^+]_{ppt} \times [AlK]_{sw} / [Na^+]_{sw} \quad (11)$$

Estudos realizados por Campos (1995) apresentam a expressão proposta por Galloway (1983) ($[AlK]_{SS} = 0,0048 [Na^+]_{ppt}$ com as adaptações para considerar as condições ambientais da região do Recôncavo (para temperatura 25°C e salinidade correspondente a 34‰). Considerando que a região semi-árida sofre influência do spray marinho formado com a água do mar do Recôncavo Baiano, a equação 12 será expressa como:

$$[AlK]_{SS} = 0,00602 [Na^+]_{ppt} \quad (12)$$

Reescrevendo a equação 11 a acidez total da chuva nesse estudo foi calculada através da expressão (13) descrita abaixo:

$$H^+_T = H^+_{med.} + 0,00602 [Na^+]_{ppt} \quad (13)$$

A figura 26, disposta a seguir, apresenta os percentuais máximos de neutralização correspondentes à relação $Na^+/H^+_{med.}$ para as estações de amostragem.

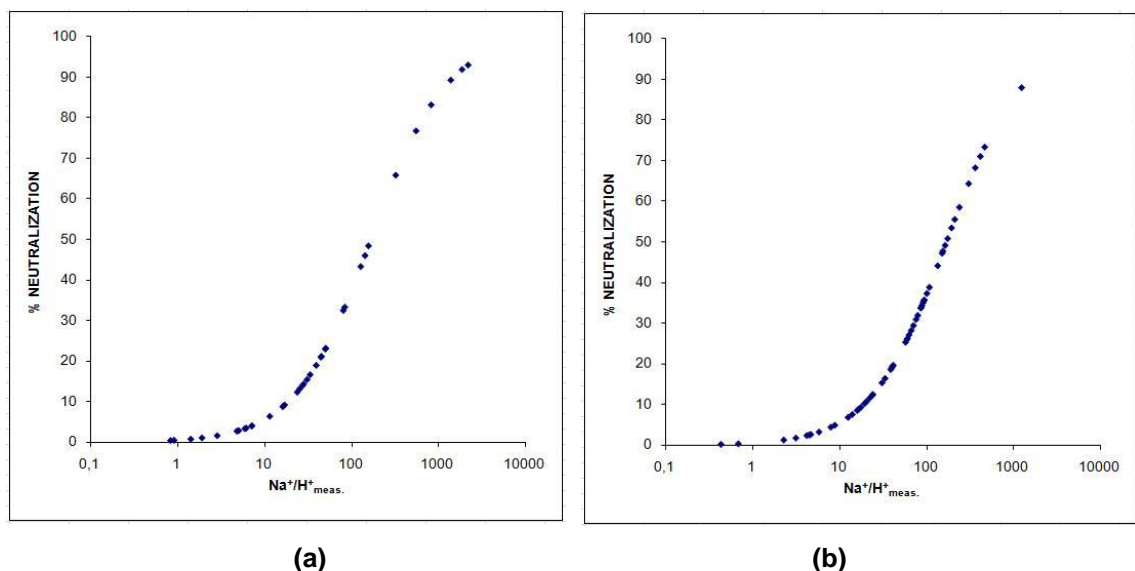


Figura 26. Quantificação da neutralização da acidez dos eventos chuvosos na área de influência do Semi-Árido Baiano pelo spray marinho (2010-2011): a) Juazeiro; b) Morro do Chapéu.

A figura 27 representa a freqüência de ocorrência dos percentuais de neutralização acima referidos. Nesta figura, visualiza-se melhor que os percentuais de neutralização mais altos ocorrem com freqüência muito baixa nas estações. Os percentuais de neutralização mais altos foram muito esporádicos, como pode ser visto na referida figura.

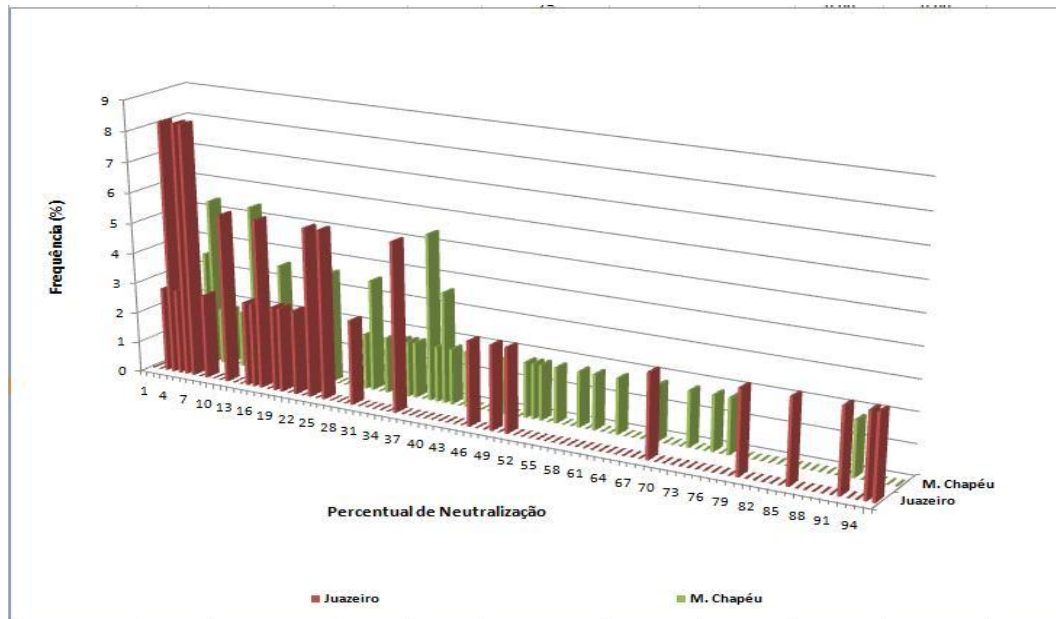


Figura 27. Frequência de percentagens de neutralização da acidez da chuva pelo spray marinho nas estações de amostragem (2010 – 2011)

6.1.2 Análise Estatística

6.1.2.1 Matriz de Correlação Linear

A Tabela 16 exibe os coeficientes de correlação linear entre as variáveis abordadas nesse estudo para as estações de Juazeiro e Morro do Chapéu.

Os níveis críticos são tabelados e usados para verificar se a correlação linear de Pearson é ou não significativa, ao nível de 5% de probabilidade. No caso de $n = 35$ e

n = 55 como para os dados de Juazeiro e Morro do Chapéu, os níveis críticos de | r | são, respectivamente, 0,3338 e 0,2656.

Tabela 16. Matriz de correlação de íons utilizando o coeficiente de Pearson para íons na deposição apenas úmida na Região Semi-Árida (2010 – 2011)

Período:2010-2011		Matriz de Correlação de íons - Coeficiente Pearson								
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Condut.
Juazeiro	NO ₃ ⁻	0,35								
	SO ₄ ²⁻	0,61*	0,73*							
	NH ₄ ⁺	0,41	0,76*	0,59						
	Ca ²⁺	0,52	0,65*	0,92**	0,51					
	Mg ²⁺	0,50	0,71*	0,96**	0,51	0,95**				
n = 35	K ⁺	0,58	0,45	0,57	0,29	0,48	0,54			
	Na ⁺	0,51	0,72*	0,92**	0,50	0,84**	0,91**	0,43		
	Condut.	0,53	0,68*	0,91**	0,59	0,92**	0,91**	0,51	0,86**	
	H ⁺	-0,14	-0,24	-0,21	-0,07	-0,20	-0,21	-0,15	-0,18	-0,25
Morro do Chapéu	Cl ⁻									
	NO ₃ ⁻	0,39								
	SO ₄ ²⁻	0,67*	0,30							
	NH ₄ ⁺	0,27	0,64*	0,24						
	Ca ²⁺	0,22	0,46	0,05	0,49					
n = 55	Mg ²⁺	0,64*	0,57	0,45	0,51	0,77*				
	K ⁺	0,27	0,56	0,06	0,37	0,54	0,51			
	Na ⁺	0,90**	0,49	0,73*	0,41	0,32	0,73*	0,23		
	Condut.	0,58	0,76*	0,29	0,59	0,64*	0,76*	0,57	0,63	
	H ⁺	-0,18	0,37	-0,35	0,30	0,13	-0,06	0,09	-0,16	0,24

Simbologia utilizada:

r em negrito – correlação significativa (p<0,05)

r com* correlação forte

r com** correlação muito forte

As correlações mais fortes encontradas entre os constituintes da chuva foram: SO₄²⁻ com Mg²⁺; Ca²⁺; Na⁺ e condutividade; Ca²⁺ com Mg²⁺; Na⁺ e condutividade e Na⁺ com Mg²⁺ e condutividade para Juazeiro. Entre os constituintes da chuva de Morro do Chapéu, as correlações mais fortes encontradas foram: Cl⁻ com Na⁺; NO₃⁻ com condutividade; SO₄²⁻ com Na⁺; Ca²⁺ com Mg²⁺; Mg²⁺ com Na⁺ e condutividade.

Através da matriz de correlação, observa-se que não há nenhuma forte correlação entre H^+ e qualquer espécie. No entanto, o coeficiente de correlação relativamente mais elevado de H^+ com NO_3^- e SO_4^{2-} em Morro do Chapéu, sugere que estas espécies foram os íons que mais influenciaram na determinação do pH da chuva.

A condutividade é função das concentrações dos íons nas amostras e dos coeficientes de condutividade de cada um. Assim, ela apresenta alta correlação positiva com os íons Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} em Juazeiro, indicando que esses são os principais íons controladores da condutividade nesta estação.

Os íons Cl^- e Na^+ exibiram altos coeficientes de correlação positiva entre si na estação de Morro do Chapéu, corroborando com a influência marinha, indicada na tabela 11.

No que tange às relações entre as espécies nitrogenadas, verifica-se que, em ambas as estações, as duas espécies nitrogenadas inorgânicas apresentam fortes correlações positivas. Tanto Colbeck e Farman (1990), como Harrison (1991) apontam as atividades antrópicas como as principais fontes atuais de compostos nitrogenados para a atmosfera, estando o NO_3^- mais associado à queima de combustíveis fósseis e de biomassa que emitirem NO_x (precursor do NO_3^-) e NH_4^+ relacionado às emissões de NH_3 por atividades como o manejo de dejetos animais, atividades agrícolas, a disposição de esgotos, aterros e lixões a céu aberto e queima de biomassa.

O SO_4^{2-} correlacionou bem com os íons Mg^{2+} ; Ca^{2+} e Na^+ , parte do SO_4^{2-} nas concentrações atmosféricas em Juazeiro é de origem marinha e parte de origem antrópica (tabela 10).

Para se verificar a influência das fontes antrópicas sobre a parcela não-marinha de SO_4^{2-} , foram feitas correlações entre o $SO_4^{2-}_{nss}$ e o NO_3^- em cada um dos pontos. O alto coeficiente de correlação observado em Juazeiro (valores de r iguais a 0,70) mostra origem comum dessas duas espécies e reforça ainda mais a sugestão de que as fontes antrópicas estejam dominando a parcela não-marinha de SO_4^{2-} na

área de Juazeiro, como mostra a tabela 10 pelo alto percentual de contribuição antrópica para este íon, assim como ocorreu no estudo realizado por Araújo (2011) em Itabuna/BA. Em Morro do Chapéu o baixo coeficiente de correlação entre SO_4^{2-} e o NO_3^- (valores de r iguais a 0,15) indica origem não comum e também corrobora com o baixo percentual (19%) de contribuição antrópica encontrado para SO_4^{2-} na chuva daquela localidade (tabela 11).

Zhang et al. (2007) também observaram alta correlação entre Ca^{2+} e SO_4^{2-} na água da chuva no sul da China, como em Juazeiro, e atribuiu as reações atmosféricas de H_2SO_4 com partículas minerais ricas em CaCO_3 , o que também pode ser um processo neutralizante da acidez da chuva na Região Semi-Árida. Dentre as fontes não-marinhas, aquelas que parecem estar mais bem definidas são as fontes antrópicas de Ca^{2+} , vinculadas à fabricação de cimento pela construção civil (e a poeiras do solo, como fonte natural) e de SO_4^{2-} e NO_3^- , ambos vinculados à emissões associadas à queima de biomassa e/ou combustíveis fósseis.

A partir de todas essas relações, verifica-se que a influência marinha sobre as concentrações atmosféricas em ambas estações é clara e majoritária, embora, mostre a influência de outras fontes (continentais naturais e antrópicas) que também exercem controle sobre as interações dos constituintes atmosféricos.

6.1.2.2 Análise dos Componentes Principais (ACP)

Para análise dos componentes principais (ACP) utilizando os valores das concentrações de cada amostra, construiu-se a matriz de dados (Juazeiro: 35 x 10; Morro do Chapéu: 55 x 10) onde as amostras foram dispostas em linhas e as concentrações dos diferentes íons (variáveis) em colunas. Os dados foram pré-processados, conforme discutido no item 5.3.4.2.

Observando-se a importância dos pesos de cada uma das variáveis originais analisadas na tabela dos componentes principais (CP) (Tabela 17), para as duas estações, podemos afirmar que, de uma forma geral, seis variáveis são suficientes para explicar a variabilidade total em Juazeiro, ou seja, são os que detem maior

informação estatística na CP1, que são: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Cond. > SO_4^{2-} > Na^+$, e, como CP2 o Cl^- . No caso de Morro do Chapéu, quatro variáveis foram suficientes para explicar a variabilidade totalna CP1, que são: $Ca^{2+} > Mg^{2+}$, seguidas das CP2 $Cl^- > Na^+$.

Tabela 17. Peso de cada uma das variáveis originais na construção das CP de todas as amostras
(a) Estação: Juazeiro; (b) Estação: Morro do Chapéu

VARIÁVEIS	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5
Cl^-	0,26	0,93	0,06	0,10	0,23
NO_3^-	0,50	0,02	0,23	0,57	0,20
SO_4^{2-}	0,87	0,22	0,12	0,28	0,24
NH_4^+	0,31	0,11	0,10	0,94	0,07
Ca^{2+}	0,91	0,16	0,16	0,20	0,15
Mg^{2+}	0,92	0,12	0,16	0,19	0,22
K^+	0,29	0,25	0,09	0,10	0,91
Na^+	0,86	0,16	0,15	0,19	0,10
Cond.	0,89	0,19	0,19	0,28	0,19
pH	0,23	0,06	0,96	0,12	0,08

(a)

VARIÁVEIS	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7
Cl^-	0,09	0,91	0,09	0,10	0,06	0,15	0,22
NO_3^-	0,20	0,23	-0,22	0,25	0,30	0,82	0,15
SO_4^{2-}	0,01	0,50	0,20	-0,03	0,11	0,14	0,82
NH_4^+	0,24	0,16	-0,15	0,12	0,90	0,24	0,09
Ca^{2+}	0,94	0,08	-0,06	0,24	0,19	0,12	-0,03
Mg^{2+}	0,68	0,50	0,05	0,22	0,19	0,20	0,15
K^+	0,28	0,10	-0,03	0,93	0,11	0,18	-0,02
Na^+	0,22	0,86	0,10	0,06	0,17	0,13	0,24
Cond.	0,39	0,43	-0,15	0,25	0,26	0,43	0,05
pH	-0,03	0,13	0,96	-0,03	-0,13	-0,14	0,13

(b)

Ainda utilizando a tabela 17a, pode-se notar que todos os sinais são iguais em relação as CP1 e CP2, mostrando que todas as variáveis se correlacionam com determinadas forças e, somente na tabela 17b, podemos notar que o pH não se correlaciona com a CP1, mas com outras variáveis. Essas informações são corroboradas pela análise da correlação linear feita anteriormente.

No gráfico dos escores, que avalia a distribuição das amostras, obtido pela ACP mostrado na figura 28(a), os resultados dos agrupamentos das amostras de água de chuva para ambas as estações mostram que a grande maioria das amostras encontra-se próximo à posição central do conjunto de dados, agrupadas pela semelhança de suas variáveis, especialmente pelo teor dos componentes principais de cada estação. Através da ACP pode-se verificar que com as duas primeiras componentes principais é possível descrever 74,85% da variação dos dados de Juazeiro e 70,63% da variação dos dados de Morro do Chapéu, sendo 65,14% e 50,27%, da variância total descrita pela primeira componente principal (CP1) e, 9,71% e 20,36% pela CP2, respectivamente para as referidas estações. Este percentual nas estações de amostragem deve ser considerado como uma fonte mista de influência (antrópica e natural). A influência marinha foi, portanto, a condição que melhor explicou a variação dos dados, uma vez que os íons Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , estão dispostos no mesmo quadrante. OMg^{2+} e Ca^{2+} são devidos também à ressuspensão do material do solo; o SO_4^{2-} , proveniente de fonte antrópica, deve-se a queima da biomassa. Os resultados baseados em ACP são bem consistentes com os da análise de correlação.

A figura 28 b.1 apresenta o gráfico de escores para as amostras de chuva de Juazeiro e é possível verificar que as amostras dos meses dezembro, março e abril estão separadas das amostras dos meses de julho, agosto, outubro e novembro, coincidindo, com o período de grande estiagem. As amostras desses últimos meses possuem maiores concentrações de todas as variáveis que as amostras dos primeiros meses. Se analisarmos o gráfico observando o eixo de CP 2 observamos que as amostras de janeiro se separa das amostras de fevereiro porque as amostras de janeiro são mais ricas em cloreto e potássio, que as amostras de fevereiro.

Em Morro do Chapéu (figura 28 b.2) observa-se que as variáveis principais se concentram no 3° e 4° quadrantes, pode-se notar que as amostras que coincidem com estes quadrantes são exatamente as amostras coletadas após um período de grande estiagem, com concentrações dos principais componentes mais altas sugerindo que neste intervalo ocorre um padrão de comportamento similar entre os constituintes dessas amostras.

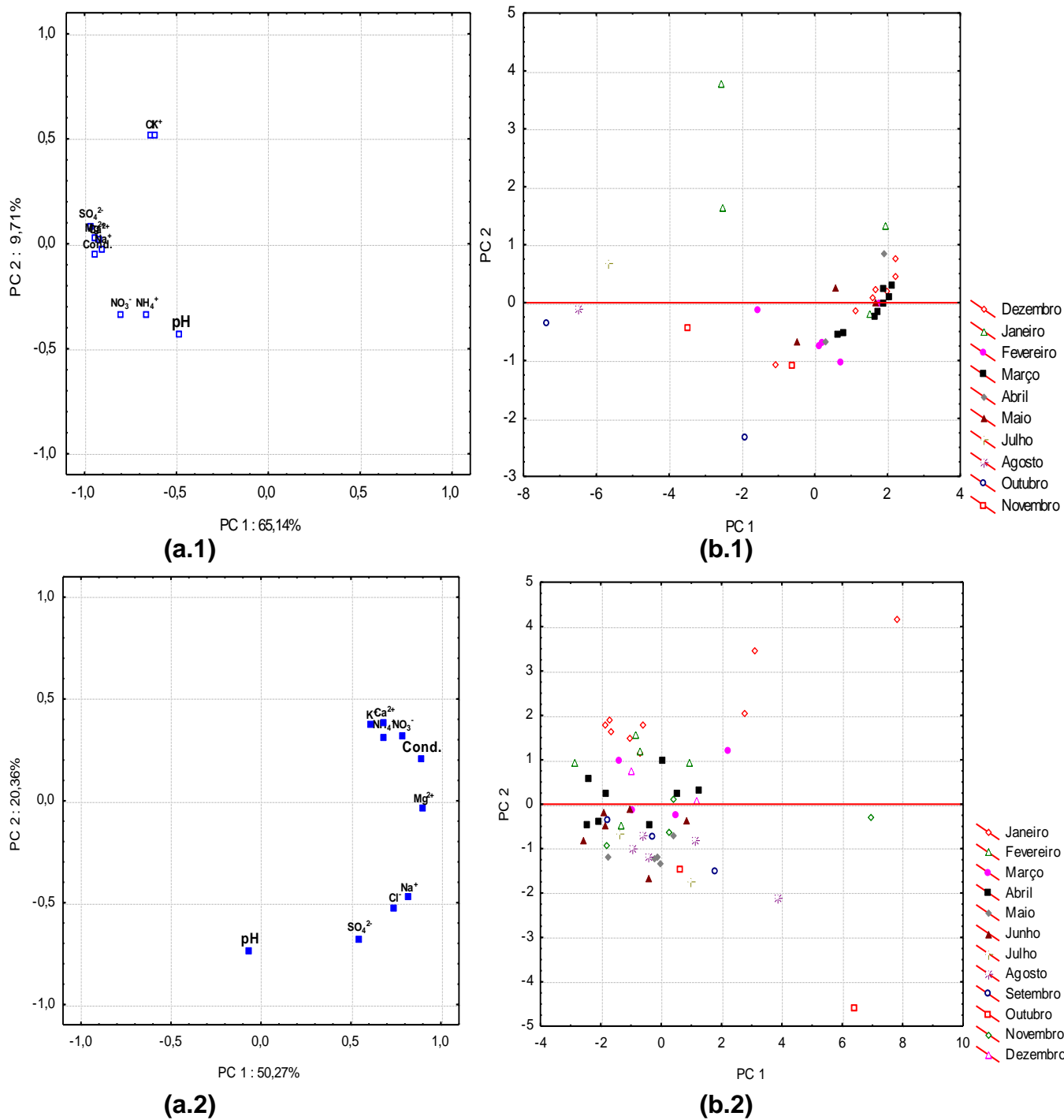


Figura 28. (a.1) Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço); (b.1) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as amostras em Juazeiro; (a.2) Gráfico da projeção das variáveis no espaço; (b.2) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as amostras em Morro do Chapéu.

A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) é outra forma de visualizar as similaridades e diferenças nas correlações mostradas até o presente momento. O

dendrograma obtido pelo método de Ward's (figura 34) mostra claramente as correlações existentes entre as variáveis nos blocos menores. Analisando este dendrograma, podemos ver a formação de dois grandes grupos, em ambas as estações, sendo que o segundo grupo foi dividido em três subgrupos em Juazeiro, com 88% de similaridade, mostrando forte correlação de Na^+ e Ca^{2+} , assim como, entre os íons NO_3^- ; NH_4^+ e Condutividade e, SO_4^{2-} ; Mg^{2+} e pH, mas ao mesmo tempo eles se correlacionam entre si. Em Morro do Chapéu, houve a subdivisão em quatro subgrupos, com 78% de similaridade, mostrando a forte correlação de Cl^- e Na^+ , combinado com NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , pH e Condutividade.

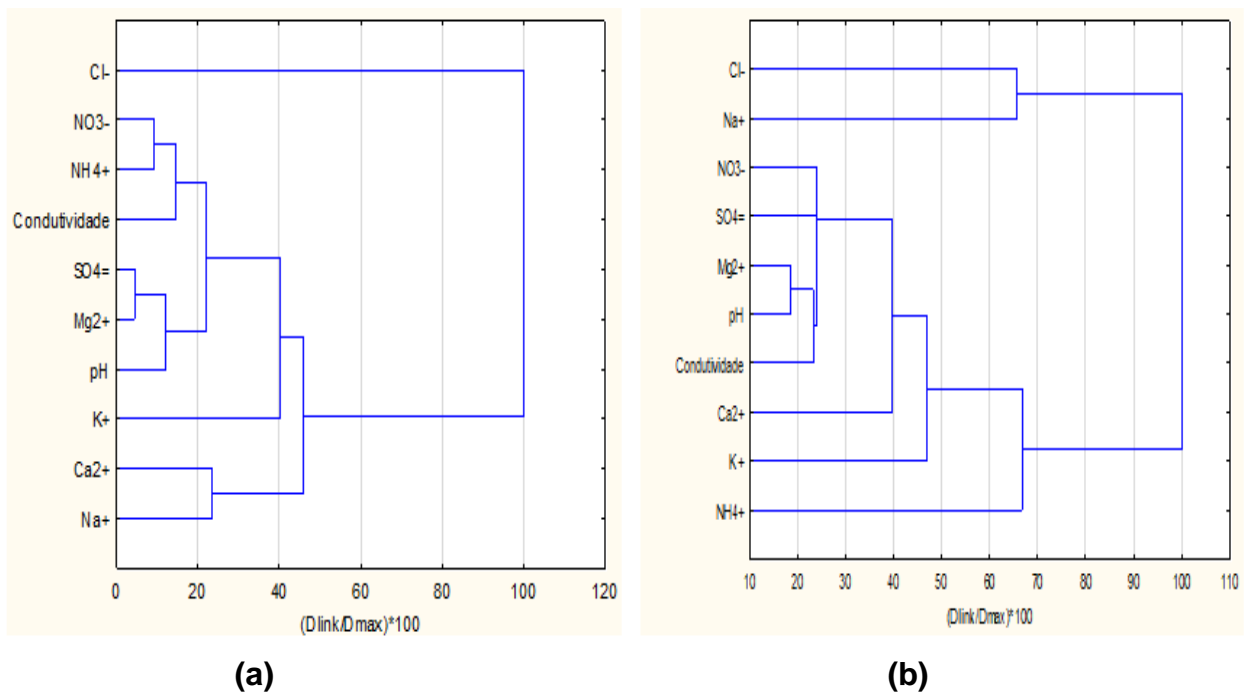


Figura 29. Dendrograma obtido por HCA das variáveis de todas as amostras: ligação Ward's com medidas das distâncias Euclidianas. (a) Estação: Juazeiro; (b) Estação: Morro do Chapéu.

6.2 MATERIAL PARTICULADO

As Tabelas 18 a 21 apresentam as concentrações de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e Na^+ no material particulado atmosférico fracionado por tamanho, total, partículas finas e grossas nas duas estações de amostragem no Semi-Árido Baiano em Juazeiro e em Morro do Chapéu. As coletas foram realizadas em duas campanhas de campo nos meses de Novembro de 2010 e Abril de 2011.

Através da figura 30 podemos perceber que as concentrações molares mais elevadas no MP atmosférico na região semi-árida baiana são as de Na^+ e Cl^- . Este resultado sugere a influência do aerossol marinho na atmosfera da região. A distribuição de tamanho de partículas mostra que se apresentam predominantes na moda grossa em áreas costeiras, mas com o seu transporte à distância pode mudar essa característica. Predominância na faixa de tamanho entre 1,7 e 4,9 μm , inclusive para Cl^- e Na^+ , apresentando razões entre eles aproximadamente igual a 1 em Juazeiro e 1 em Morro do Chapéu, indicando mesma fonte para ambos no material particulado atmosférico.

Com a distribuição do tamanho das partículas normalizadas para massa total (figura 31), observa-se que as concentrações médias de NO_3^- são sempre maiores que as de SO_4^{2-} (figura 33), sugerindo influência antrópica devido à queima de biomassa e emissões de nitrogênio do solo, aumentando a concentração destes íons na atmosfera. Observa-se também que ambos os íons tem concentrações mais elevadas em Juazeiro.

Tabela 18. Concentração ng m^{-3} (nmol m^{-3}) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Sódio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Estação: JUAZEIRO (Novembro/2010).

Data	01-02/11/2010				02-03/11/2010				03-04/11/2010			
Estg. [μm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	35,1 (0,989)	34,0 (0,549)	76,7 (0,799)	26,1 (1,14)	51,6 (1,45)	32,3 (0,521)	56,5 (0,589)	16,3 (0,709)	10,3 (0,289)	26,7 (0,431)	70,0 (0,727)	37,0 (1,61)
S - 2 [0,18]	15,6 (0,438)	14,3 (0,230)	28,4 (0,296)	13,6 (0,591)	22,7 (0,639)	50,1 (0,808)	61,1 (0,636)	43,8 (1,90)	17,5 (0,494)	18,3 (0,295)	65,3 (0,680)	16,0 (0,696)
S - 3 [0,55]	96,7 (2,72)	267 (2,70)	446 (4,64)	120 (5,22)	129 (3,64)	314 (5,07)	489 (5,09)	89,7 (3,90)	84,4 (2,38)	149 (2,41)	535 (5,67)	73,1 (3,18)
S - 4 [1,7]	318 (8,95)	566 (9,12)	139 (1,44)	418 (18,2)	477 (13,4)	696 (11,2)	176 (1,83)	368 (16,0)	333 (9,40)	546 (8,80)	224 (2,33)	559 (24,3)
S - 5 [4,9]	188 (5,30)	137 (2,20)	71,6 (0,745)	324 (14,1)	287 (8,09)	161 (2,60)	142 (1,48)	194 (8,42)	209 (5,90)	235 (3,79)	141 (1,47)	157 (6,83)
S - 6 [14,9]	26,7 (0,755)	13,4 (0,216)	17,5 (0,182)	13,6 (0,591)	23,8 (0,670)	5,42 (0,0875)	20,6 (0,214)	37,7 (1,64)	31,0 (0,872)	20,0 (0,322)	52,0 (0,541)	16,0 (0,696)
TOTAL	680 (19,2)	931 (15,0)	779 (8,11)	915 (39,8)	991 (27,9)	1260 (20,3)	945 (9,84)	749 (32,6)	686 (19,3)	995 (16,0)	1086 (11,3)	859 (37,3)
Finas	465-68%	781- 84%	690-89%	578 - 63%	680- 69%	1093- 87%	782- 83%	518 -69%	446 - 65%	740 - 74%	893 - 82%	686 -80%
Grossas	215-32%	145-16%	89,0-11%	338 - 37%	311- 31%	167 -13%	162- 17%	231 - 31%	240 - 35%	255 - 26%	193 - 18%	173 - 20%
Data	04-05/11/2010				05-06/11/2010				Média do Período			
Estg. [μm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	16,0 (0,451)	16,2 (0,262)	77,9 (0,812)	19,0 (0,827)	13,1 (0,370)	14,4 (0,233)	77,8 (0,811)	19,6 (0,853)	25,2 (0,711)	24,7 (0,399)	71,8 (0,747)	23,6 (1,03)
S - 2 [0,18]	20,3 (0,572)	29,4 (0,474)	71,5 (0,745)	22,0 (0,957)	15,2 (0,428)	25,2 (0,407)	95,4 (0,994)	38,2 (1,66)	18,2 (0,514)	27,4 (0,443)	64,3 (0,670)	26,7 (1,16)
S - 3 [0,55]	78,2 (2,20)	232 (3,74)	646 (6,73)	85,1 (3,70)	57,2 (1,61)	119 (1,92)	672 (7,00)	116 (5,03)	89,1 (2,51)	196 (3,17)	558 (5,81)	96,7 (4,20)
S - 4 [1,7]	300 (8,44)	834 (13,5)	188 (1,95)	592 (25,8)	358 (10,1)	607 (9,79)	254 (2,65)	261 (11,4)	357 (10,1)	645 (10,5)	196 (2,04)	440 (19,1)
S - 5 [4,9]	213 (6,00)	149 (2,41)	205 (2,13)	271 (11,8)	203 (5,72)	217 (3,50)	155 (1,62)	227 (9,87)	220 (6,20)	180 (2,90)	143 (1,49)	235 (10,2)
S - 6 [14,9]	23,2 (0,654)	20,3 (0,328)	12,8 (0,133)	34,0 (1,48)	27,8 (0,782)	17,2 (0,277)	17,2 (0,179)	10,3 (0,449)	26,5 (0,747)	15,2 (0,246)	24,0 (0,250)	22,3 (0,971)
TOTAL	650 (18,3)	1282 (20,7)	1201 (12,5)	1024 (44,5)	674 (19,0)	1000 (16,1)	1272 (13,2)	672 (29,2)	736 (20,7)	1094 (17,6)	1057 (11,0)	844 (36,7)
Finas	414-64%	1112-87%	984-82%	719 - 70%	443- 66%	766 - 77%	1100 -86%	435 - 65%	490 - 66%	899 - 82,2%	890 - 84%	587 -70%
Grossas	236-36%	170 -13%	218 -18%	305 - 30%	231- 34%	234 - 23%	173 -14%	237 - 35%	246 - 34%	195 - 17,8%	167 - 16%	257 - 30%

Tabela 19. Concentração ng m⁻³ (nmol m⁻³) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Sódio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho.
Estação: JUAZEIRO (Abril/2010)

Data	19-20/04/2011				20-21/04/2011				21-22/04/2011			
Estg. [µm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	2,72 (0,0765)	0,235 (0,00380)	17,5 (0,183)	26,2 (1,14)	2,92 (0,0823)	4,24 (0,0684)	18,9 (0,197)	8,93 (0,388)	45,0 (1,27)	0,511 (0,00824)	31,8 (0,331)	6,12 (0,266)
S - 2 [0,18]	5,80 (0,163)	6,06 (0,0978)	158 (1,64)	26,2 (1,14)	5,65 (0,159)	4,13 (0,0666)	198 (2,06)	15,1 (0,657)	32,6 (0,918)	2,18 (0,0351)	88,4 (0,920)	2,89 (0,126)
S - 3 [0,55]	204 (5,74)	104 (1,68)	76,2 (0,793)	130 (5,63)	70,6 (1,99)	78,9 (1,27)	93,8 (0,977)	139 (6,03)	37,7 (1,06)	32,7 (0,528)	29,6 (0,308)	96,6 (4,20)
S - 4 [1,7]	892 (25,1)	271 (4,37)	173 (1,81)	300 (13,1)	506 (14,3)	276 (4,45)	121 (1,26)	506 (22,0)	213 (6,01)	70,5 (1,14)	47,1 (0,491)	203 (8,84)
S - 5 [4,9]	414 (11,7)	44,5 (0,718)	66,4 (0,692)	785 (34,1)	214 (6,04)	40,3 (0,650)	36,4 (0,379)	194 (8,44)	121 (3,40)	9,47 (0,153)	25,1 (0,261)	126 (5,46)
S - 6 [14,9]	89,6 (2,52)	6,52 (0,105)	9,70 (0,101)	197 (8,58)	51,2 (1,44)	3,80 (0,0612)	4,94 (0,0515)	18,2 (0,791)	41,9 (1,18)	1,80 (0,0291)	2,29 (0,0238)	0,0197 (0,000857)
TOTAL	1608 (45,3)	433 (6,98)	501 (5,22)	1255 (63,6)	851 (24,0)	408 (6,57)	473 (4,93)	881 (38,3)	491 (13,8)	117 (1,89)	224 (2,33)	435 (18,9)
Finas	1105-69%	381-88%	425-85%	967-77%	586-69%	363-89%	432-91%	669-76%	329-67%	106-90%	197-88%	309-71%
Grossas	503-31%	51,1-12%	76,1-15%	289-23%	266-31%	44,1-11%	41,3-9%	212-24%	163-33%	11,3-10%	27,4-12%	126-29%
Data	22-23/04/2011				23-24/04/2011				Média do Período			
Estg. [µm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	0,705 (0,0199)	0,236 (0,00381)	12,8 (0,133)	2,89 (0,126)	9,06 (0,255)	0,551 (0,00889)	17,0 (0,177)	5,78 (0,251)	12,1 (0,340)	1,15 (0,0186)	19,6 (0,204)	9,99 (0,434)
S - 2 [0,18]	8,75 (0,247)	2,52 (0,0407)	108 (1,12)	9,35 (0,407)	5,00 (0,141)	0,539 (0,00870)	3,38 (0,0351)	5,78 (0,251)	11,6 (0,326)	3,09 (0,0498)	111 (1,16)	11,9 (0,516)
S - 3 [0,55]	83,6 (2,35)	67,9 (1,10)	54,1 (0,563)	164 (7,15)	9,19 (0,259)	19,1 (0,390)	247 (2,57)	85,1 (3,70)	80,9 (2,28)	60,6 (0,977)	100 (1,04)	123 (5,34)
S - 4 [1,7]	342 (9,63)	138 (2,24)	72,5 (0,755)	197 (8,56)	226 (6,36)	95,4 (1,54)	61,8 (0,644)	195 (8,47)	436 (12,3)	170 (2,75)	95,2 (0,992)	377 (16,4)
S - 5 [4,9]	133 (3,74)	16,8 (0,270)	21,5 (0,224)	177 (7,71)	109 (3,08)	20,8 (0,335)	21,3 (0,222)	94,2 (4,10)	198 (5,58)	26,4 (0,425)	34,1 (0,355)	158 (6,86)
S - 6 [14,9]	15,4 (0,433)	0,682 (0,0110)	1,00 (0,0104)	15,8 (0,688)	41,2 (1,16)	0,750 (0,0121)	1,32 (0,0138)	11,9 (0,516)	47,8 (1,35)	2,71 (0,0437)	3,85 (0,0401)	27,4 (1,19)
TOTAL	583 (16,4)	227 (3,66)	269 (2,81)	567 (19,6)	399 (11,2)	137 (2,21)	352 (3,66)	398 (17,3)	786 (22,2)	264 (4,26)	364 (3,79)	707 (31,6)
Finas	435-75%	209-92%	247-92%	373-66%	249-62%	116-84%	329-94%	291-73%	540-69%	235-89%	326-90%	522-74%
Grossas	148-25%	17,4-8%	22,5-8%	193-34%	150-38%	21,5-16%	22,6-6%	107-27%	246-31%	29,1-11%	38,0-10%	185-26%

Tabela 20. Concentração ng m^{-3} (nmol m^{-3}) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Sódio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho.
 Estação: MORRO DO CHAPÉU (Novembro/2010)

Data	07-08/11/2010				08-09/11/2010				09-10/11/2010			
Estg. [µm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	10,3 (0,292)	1,20 (0,0193)	49,6 (0,517)	51,1 (2,22)	3,55 (0,0999)	0,759 (0,0122)	45,2 (0,471)	14,7 (0,640)	6,61 (0,186)	7,24 (0,117)	48,6 (0,506)	50,4 (2,19)
S - 2 [0,18]	8,25 (0,232)	4,38 (0,0707)	30,4 (0,316)	14,8 (0,645)	8,33 (0,235)	5,12 (0,0826)	510 (5,31)	34,4 (1,50)	7,23 (0,204)	10,4 (0,167)	423 (4,41)	30,9 (1,34)
S - 3 [0,55]	41,1 (1,16)	72,8 (1,17)	694 (7,23)	107 (4,66)	81,5 (2,29)	143 (2,31)	212 (2,20)	181 (7,90)	61,5 (1,73)	89,5 (1,44)	181 (1,88)	92,6 (4,03)
S - 4 [1,7]	360 (10,1)	596 (9,62)	151 (1,57)	463 (20,1)	636 (17,9)	610 (9,84)	177 (1,84)	276 (12,0)	518 (14,6)	551 (8,88)	147 (1,53)	167 (7,28)
S - 5 [4,9]	240 (6,77)	214 (3,45)	71,9 (0,749)	140 (6,09)	356 (10,0)	159 (2,57)	74,4 (0,775)	326 (14,2)	351 (9,87)	175 (2,81)	74,1 (0,772)	284 (12,4)
S - 6 [14,9]	44,0 (1,24)	11,2 (0,181)	17,0 (0,178)	21,4 (0,931)	34,9 (0,984)	7,61 (0,123)	16,3 (0,170)	18,0 (0,782)	46,7 (1,31)	13,9 (0,225)	16,6 (0,173)	27,6 (1,20)
TOTAL	704 (19,8)	900 (14,5)	1014 (10,6)	797 (34,7)	1121 (31,5)	926 (14,9)	1035 (10,8)	851 (37,0)	991 (27,9)	846 (13,6)	891 (9,28)	653 (28,4)
Finas	420-60%	675 - 75%	925 - 91%	636-80%	730 -64%	759 - 82%	944 - 91%	507-60%	594-60%	658-78%	800-90%	341-52%
Grossas	284-40%	225 - 25%	89,0 - 9%	161-20%	391-35%	167 - 18%	90,7 - 9%	344-40%	397-40%	188-22%	90,7-10%	312-48%
Data	10-11/11/2010				11-12/11/2010				Média do Período			
Estg. [µm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	4,43 (0,125)	3,30 (0,0532)	44,8 (0,466)	0,500 (0,0217)	8,19 (0,231)	2,37 (0,0383)	49,6 (0,516)	14,6 (0,636)	6,63 (0,187)	2,97 (0,0480)	47,6 (0,495)	26,2 (1,14)
S - 2 [0,18]	6,72 (0,189)	10,8 (0,175)	373 (3,89)	21,1 (0,918)	8,76 (0,247)	14,7 (0,237)	392 (4,09)	30,9 (1,34)	7,86 (0,221)	9,08 (0,146)	346 (3,60)	26,4 (1,15)
S - 3 [0,55]	80,4 (2,26)	88,5 (1,43)	193 (2,01)	148 (6,43)	71,5 (2,01)	117 (1,89)	170 (1,77)	148 (6,43)	67,2 (1,89)	102 (1,65)	290 (3,02)	135 (5,89)
S - 4 [1,7]	492 (13,9)	448 (7,22)	142 (1,47)	525 (22,8)	536 (15,1)	489 (7,88)	144 (1,50)	619 (26,9)	509 (14,3)	539 (1,69)	152 (1,59)	410 (17,8)
S - 5 [4,9]	327 (9,21)	149 (2,41)	72,1 (0,751)	112 (4,87)	328 (9,25)	155 (2,50)	73,0 (0,760)	265 (11,5)	320 (9,02)	170 (2,75)	73,1 (0,761)	225 (9,80)
S - 6 [14,9]	49,8 (1,40)	12,0 (0,194)	17,4 (0,181)	40,6 (1,77)	44,2 (1,24)	10,8 (0,174)	17,1 (0,178)	27,6 (1,20)	43,9 (1,24)	11,1 (0,179)	16,9 (0,176)	27,0 (1,18)
TOTAL	961 (27,1)	712 (11,5)	842 (8,77)	847 (36,8)	997 (28,1)	789 (12,7)	847 (8,82)	1104 (48,0)	955 (26,9)	835 (13,5)	926 (9,64)	851 (37,0)
Finas	584-61%	550-77%	753-89%	694-82%	625-63%	623-79%	756-89%	812-74%	590-62%	353-71%	836-90%	598-70%
Grossas	377-39%	161-23%	89,5-11%	153-18%	373-37%	166-21%	90,1-11%	292-26%	364-38%	182-22%	90,0-10%	252-30%

Tabela 21. Concentração ng m⁻³ (nmol m⁻³) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Sódio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho.
 Estação: MORRO DO CHAPÉU (Abril/2010)

Data	25-26/04/2011				26-27/04/2011				27-28/04/2011			
Estg. [µm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	9,29 (0,262)	6,75 (0,109)	20,2 (0,210)	5,16 (0,225)	3,36 (0,0946)	1,25 (0,0202)	19,1 (0,199)	7,07 (0,308)	3,68 (0,104)	2,05 (0,0330)	20,4 (0,212)	85,6 (3,72)
S - 2 [0,18]	8,66 (0,244)	2,73 (0,0441)	5,71 (0,0595)	1,72 (0,0749)	11,4 (0,322)	2,65 (0,0427)	8,67 (0,0903)	17,7 (0,769)	6,44 (0,181)	1,73 (0,0279)	3,74 (0,0390)	1,71 (0,0745)
S - 3 [0,55]	24,0 (0,676)	32,2 (0,521)	207 (2,16)	12,0 (0,524)	19,4 (0,548)	24,3 (0,392)	163 (1,70)	15,9 (0,692)	36,4 (1,03)	27,3 (0,441)	159 (1,65)	13,7 (0,595)
S - 4 [1,7]	230 (6,48)	198 (3,19)	64,4 (0,671)	77,4 (3,37)	254 (7,14)	139 (2,24)	68,7 (0,715)	106 (4,61)	388 (10,9)	152 (2,45)	75,3 (0,784)	173 (7,51)
S - 5 [4,9]	148 (4,19)	54,9 (0,885)	28,3 (0,295)	79,2 (3,44)	130 (3,67)	32,5 (0,524)	23,9 (0,249)	63,6 (2,77)	286 (8,06)	37,4 (0,603)	53,8 (0,561)	94,1 (4,09)
S - 6 [14,9]	33,5 (0,944)	5,69 (0,0918)	5,01 (0,0522)	18,9 (0,823)	24,4 (0,689)	3,31 (0,0534)	1,84 (0,0191)	7,07 (0,308)	53,4 (1,51)	3,00 (0,0484)	4,97 (0,0518)	24,0 (1,04)
TOTAL	454 (12,8)	300 (4,84)	331 (3,44)	194 (8,46)	442 (12,5)	203 (3,27)	285 (2,97)	217 (9,46)	774 (21,8)	223 (3,60)	317 (3,30)	392 (17,0)
Finas	272-60%	240-80%	297-90%	96,4-49%	288-65%	167-82%	259-91%	147-68%	434-56%	183-82%	258-81%	274-70%
Grossas	182-40%	60,6-20%	33,3-10%	98,1-51%	155-35%	35,8-18%	25,7-9%	70,7-32%	339-44%	40,4-18%	58,8-19%	118-30%
Data	28-29/04/2011				29-30/04/2011				Média do Período			
Estg. [µm]	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
S - 1 [0,06]	3,43 (0,0967)	2,35 (0,0378)	15,0 (0,156)	1,78 (0,0772)	2,48 (0,0698)	1,31 (0,0212)	6,57 (0,0684)	21,1 (0,919)	4,45 (0,125)	2,74 (0,0442)	16,2 (0,169)	24,1 (1,05)
S - 2 [0,18]	6,17 (0,174)	2,06 (0,0333)	4,36 (0,0454)	24,3 (1,06)	0,934 (0,0263)	2,71 (0,0438)	2,27 (0,0236)	41,6 (1,81)	6,73 (0,189)	2,38 (0,0384)	4,95 (0,0516)	17,4 (0,757)
S - 3 [0,55]	21,4 (0,604)	23,0 (0,370)	120 (1,25)	94,0 (4,09)	13,4 (0,377)	11,0 (0,178)	130 (1,36)	5,38 (0,234)	22,9 (0,646)	23,6 (0,380)	156 (1,62)	44,3 (1,92)
S - 4 [1,7]	199 (5,60)	117 (1,88)	57,6 (0,600)	90,5 (3,93)	157 (4,43)	51,9 (0,838)	43,6 (0,454)	86,1 (3,74)	245 (6,92)	131 (2,12)	61,9 (0,645)	106 (4,63)
S - 5 [4,9]	137 (3,87)	34,7 (0,560)	30,6 (0,319)	79,8 (3,47)	36,0 (1,01)	3,54 (0,0571)	5,49 (0,0572)	95,0 (4,13)	148 (4,16)	32,6 (0,526)	28,4 (0,296)	82,4 (3,58)
S - 6 [14,9]	33,3 (0,938)	5,91 (0,0954)	5,37 (0,0559)	92,2 (4,01)	137 (3,86)	20,8 (0,336)	24,5 (0,255)	8,97 (0,390)	56,4 (1,59)	7,75 (0,125)	8,34 (0,0869)	30,2 (1,31)
TOTAL	400 (7,69)	185 (2,98)	233 (2,42)	383 (15,8)	347 (9,78)	91,4 (1,47)	213 (2,22)	258 (6,86)	484 (13,6)	200 (3,23)	276 (2,87)	305 (11,5)
Finas	230-58%	144-78%	197-84%	211-55%	174-50%	67,0-73%	183-86%	154-60%	280-58%	160-80%	239-87%	192-63%
Grossas	171-42%	40,6-22%	36,0-16%	172-45%	173-50%	24,4-27%	30,0-14%	104-40%	204-42%	40,3-20%	36,8-13%	113-37%

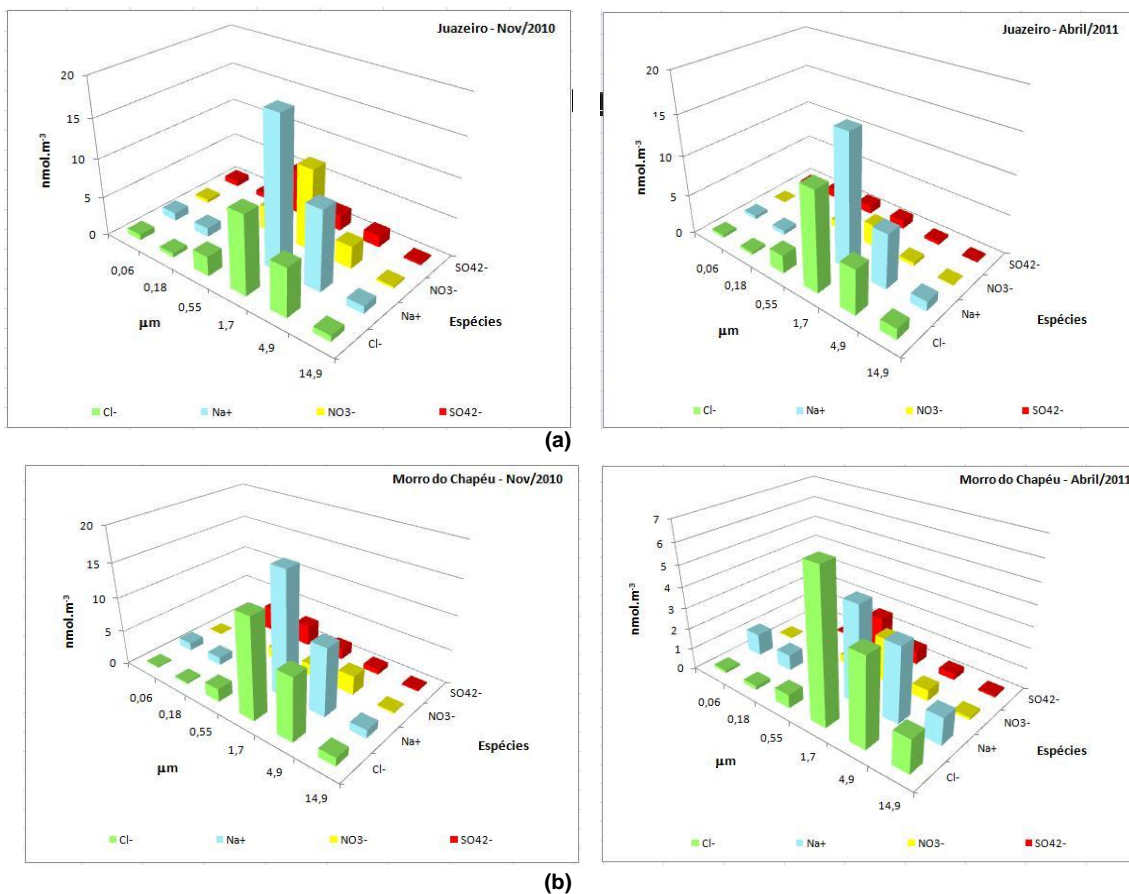


Figura 30. Distribuição de tamanho de partículas na atmosfera do Semi-Árido baiano. (a) localidade Juazeiro, a 386 m de altitude e (b) Morro do Chapéu, a 1003 m.

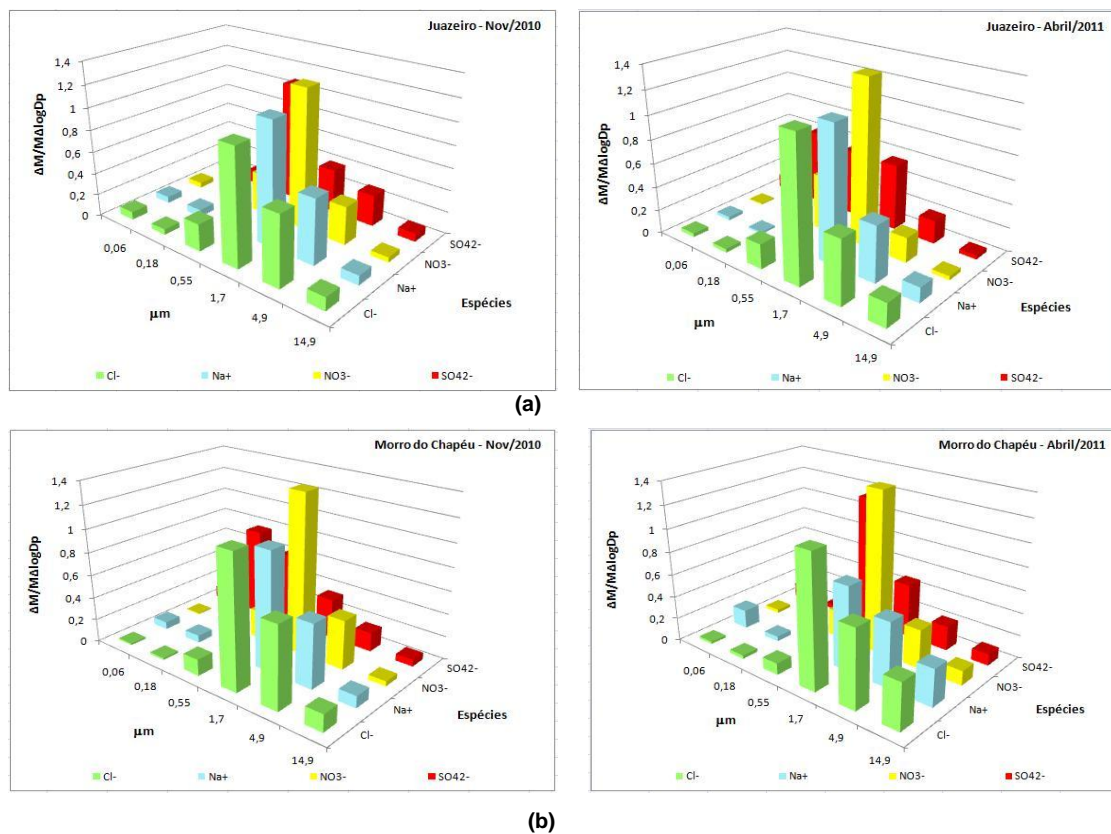


Figura 31. Distribuição típica de tamanho de partículas normalizada para a massa total na atmosfera do Semi-Árido baiano. (a) localidade Juazeiro, a 386 m de altitude e (b) Morro do Chapéu, a 1003 m.

A figura 32 mostra os percentuais de cada íon, incluindo $\text{SO}_4^{2-}\text{ nss}$, no material particulado atmosférico nas duas estações de coleta. Cl^- e Na^+ são os íons mais abundantes no aerossol da região, seguidos de NO_3^- , que teve um percentual bem mais alto que os outros em Juazeiro, no período de novembro/2010. As concentrações mais altas de SO_4^{2-} também ocorreram em Juazeiro, na campanha realizada no mês de novembro. Este resultado era esperado, também para NO_3^- , como ocorreu, uma vez que na referida cidade ocorre a queima da cana-de-açúcar nos meses de maio a novembro. Desta forma a oxidação de SO_2 e NO_2 liberados na queima contribui para o aumento destes íons na atmosfera, principalmente, neste período. Pelos percentuais do $\text{SO}_4^{2-}\text{ total}$ e do $\text{SO}_4^{2-}\text{ nss}$, pode-se observar que o sulfato com origem no spray marinho está em torno de 2 a 3 % nas duas estações e nos dois períodos.

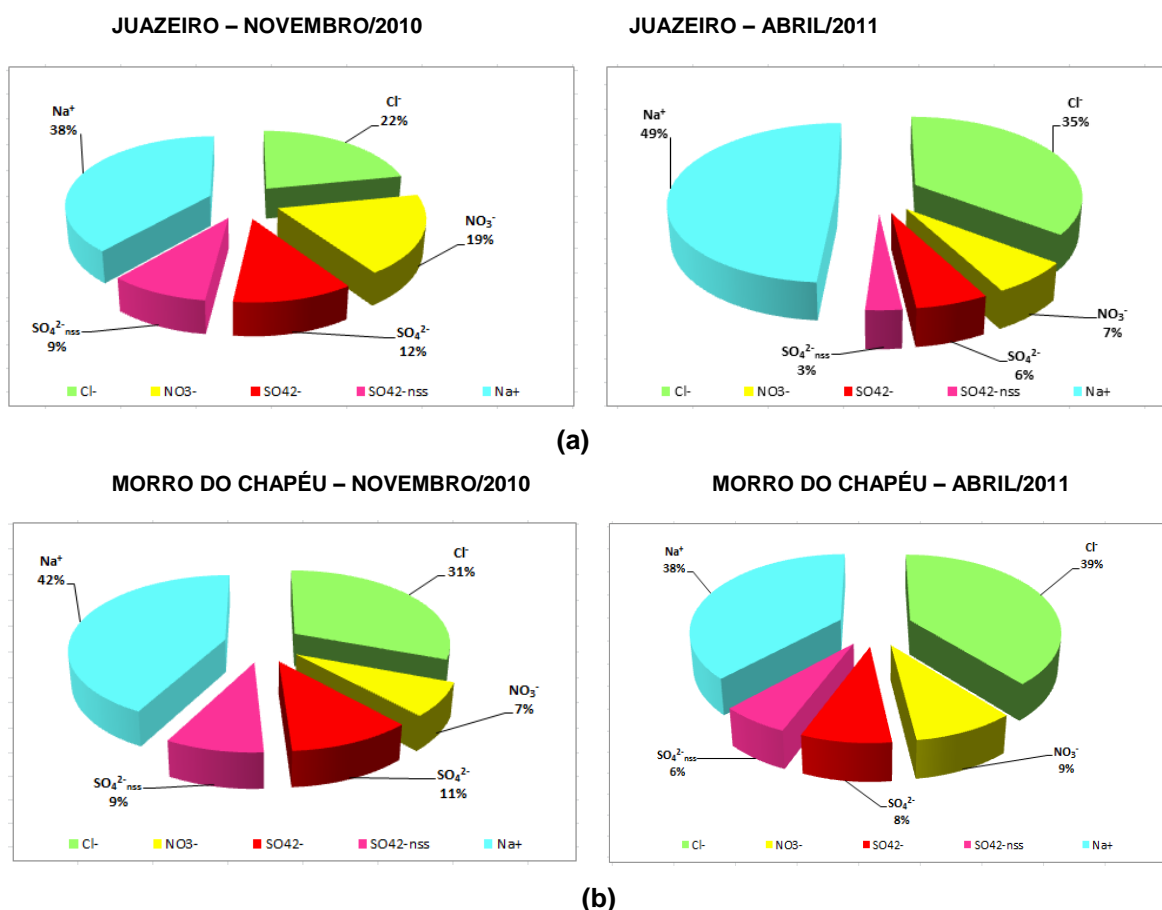
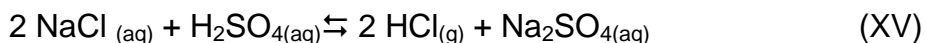


Figura 32. Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico nas estações amostradas (a) Juazeiro; (b) Morro do Chapéu (2010-2011).

O *déficit* de cloreto, calculado por tamanho de partícula, resulta possivelmente de reações gás-partícula entre o spray marinho e o ácido nítrico e partícula-partícula entre o spray marinho e o ácido sulfúrico (reações XIV e XV).



O estudo realizado por Kumar (2008), sugere que a temperatura baixa favorece a reação do HNO₃ com o spray marinho formando partículas de NaNO₃, conduzindo a concentrações mais elevadas de NO₃⁻ no MP atmosférico. Óxidos de nitrogênio emitidos do solo em decorrência da fertilização do mesmo e/ou queima de biomassa também podem contribuir para a presença de nitrato na atmosfera.

Estes óxidos se combinam com amônia e formam nitrato de amônio. Segundo Verma et al. (2010), a emissão de amônia tem como fonte principal a criação de animais, decomposição de matéria orgânica e uso de fertilizantes. Principalmente esta última situação, é muito comum em ambas as estações.

Além disso, a amônia no ar, reage com ácido sulfúrico presente ocorrendo também a reação de neutralização em fase gasosa com ácido nítrico, formado nitrato de amônio (NH₄NO₃) (SOUZA et al., 2010). Abaixo seguem as reações (XVI, XVII e XVIII) envolvidas:



A figura 33 apresenta a distribuição das partículas como finas e grossas nos dois períodos e nas duas estações. A predominância de SO₄²⁻ na moda fina é bem destacada, confirmando sua origem em transformações atmosféricas entre gases e partículas e/ou entre partículas. Para o nitrato, isso é bem menos acentuado, mas predominando também na moda fina em Juazeiro e se distribuindo de forma quase

igual nas duas modas em Morro do Chapéu. Cl^- e Na^+ se apresentam predominando na moda grossa, mas sem grandes diferenças da moda fina. Estes representam o spray marinho, que à medida que é transportado à distância de sua fonte de produção vai perdendo água e diminuindo de tamanho.

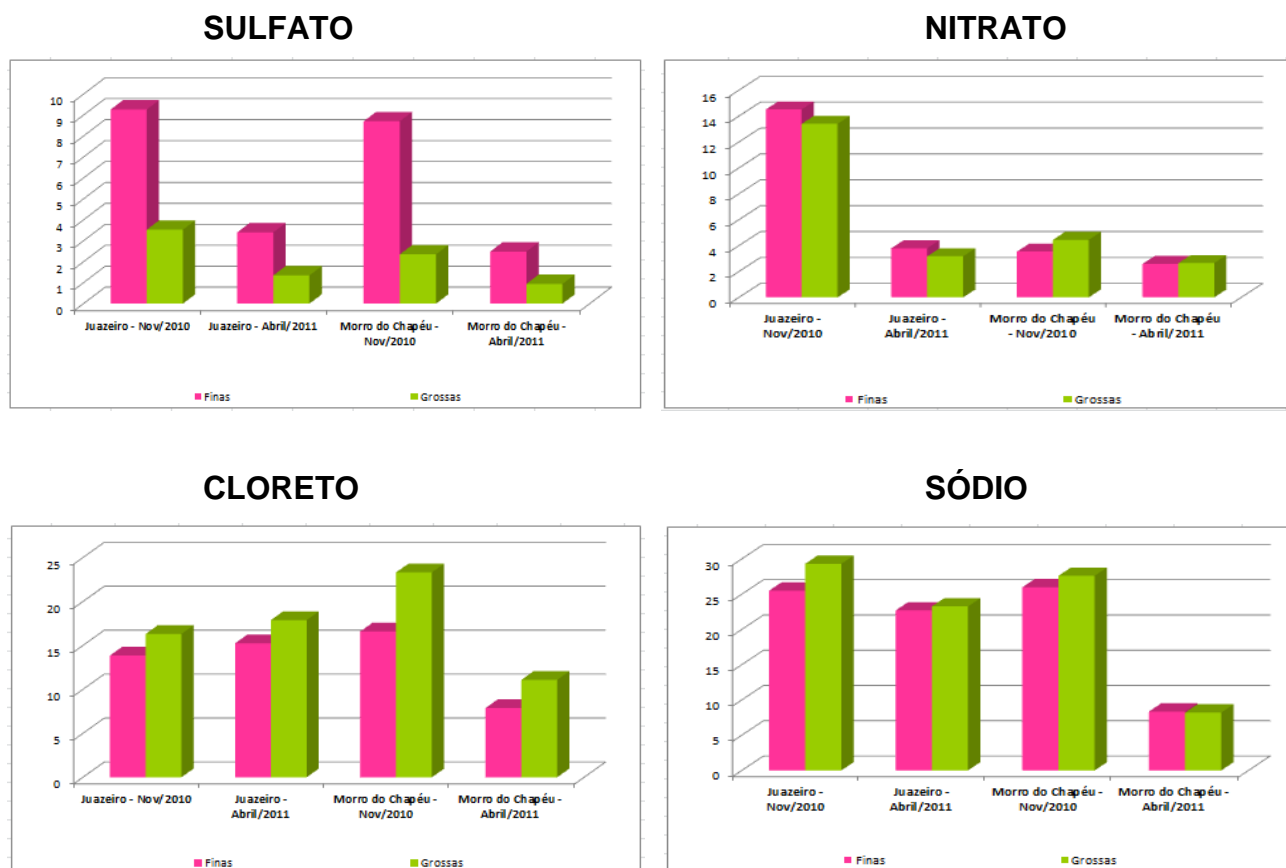


Figura 33. Distribuição das partículas na moda fina e grossa do Material Particulado Atmosférico no Semi-Árido Baiano.

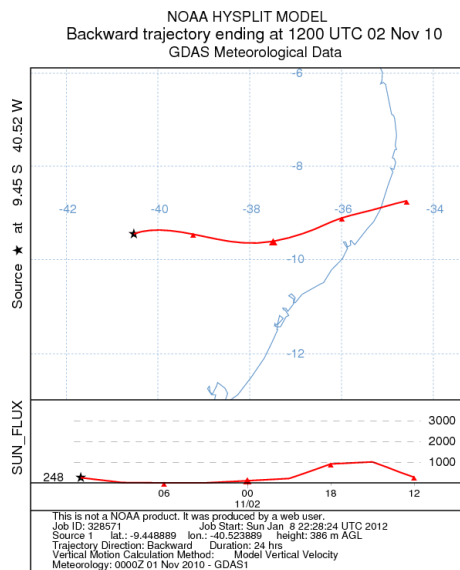
As concentrações das espécies químicas que compõem o material particulado atmosférico dependem fortemente da dinâmica do vento na área de estudo.

O estudo das trajetórias reversas de massas de ar (figura 34) para cada período de amostragem de MP mostrou que a maioria das massas de ar que chegaram às estações, nos dias de amostragem, passaram sobre o oceano. Normalmente, no máximo durante cerca de um terço do tempo das amostragens. Em Juazeiro, somente a amostragem do dia 02-03/11/2010 teve massas de ar se

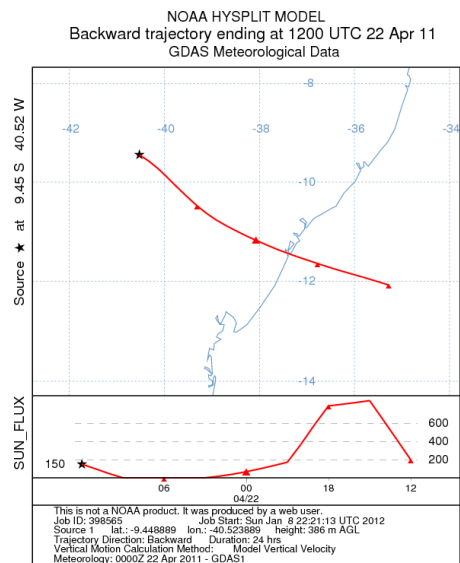
mantendodurante todo o tempo sobre o continente. Em Morro do Chapéu isso ocorreu na amostragem do dia 10-11/11/2010. As massas de ar chegaram nas duas localidades em abril/11 vindas de SE e em novembro/10 predominante vindasde NE.

Gráficos representando as trajetórias reversas típicas dos dias de amostragem encontram-se no apêndice D.

(Juazeiro - 1ª campanha)

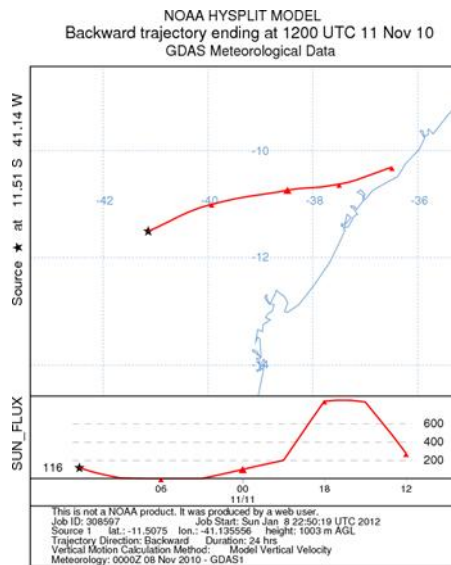


(Juazeiro - 2ª campanha)

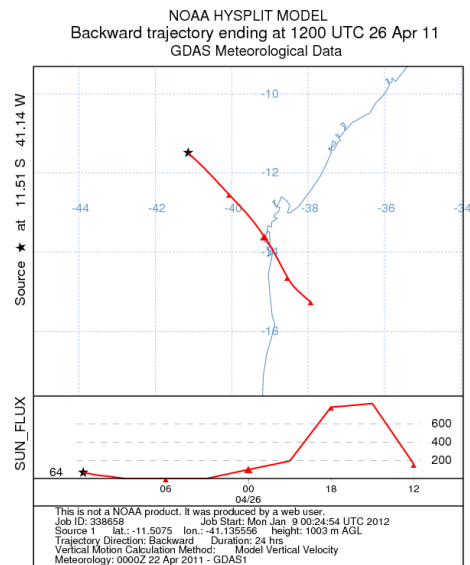


(a)

(Morro do Chapéu - 1ª campanha)



(Morro do Chapéu - 2ª campanha)



(b)

Figura 34. Trajetórias reversas típicas das massas de arem (a) Juazeiro. (b) Morro do Chapéu.

Sulfato

A figura 35 descreve a concentração média referente ao SO_4^{2-} na atmosfera das localidades estudadas, mostrando a predominância nas partículas finas. Confirmando sua origem secundária através da conversão gás-partícula ou partícula-partícula.

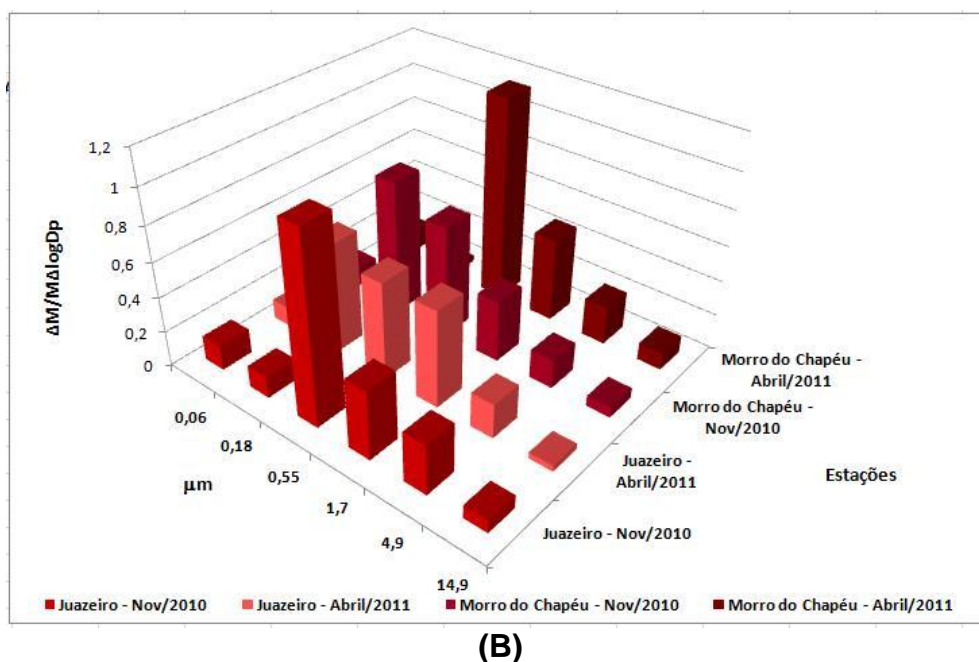
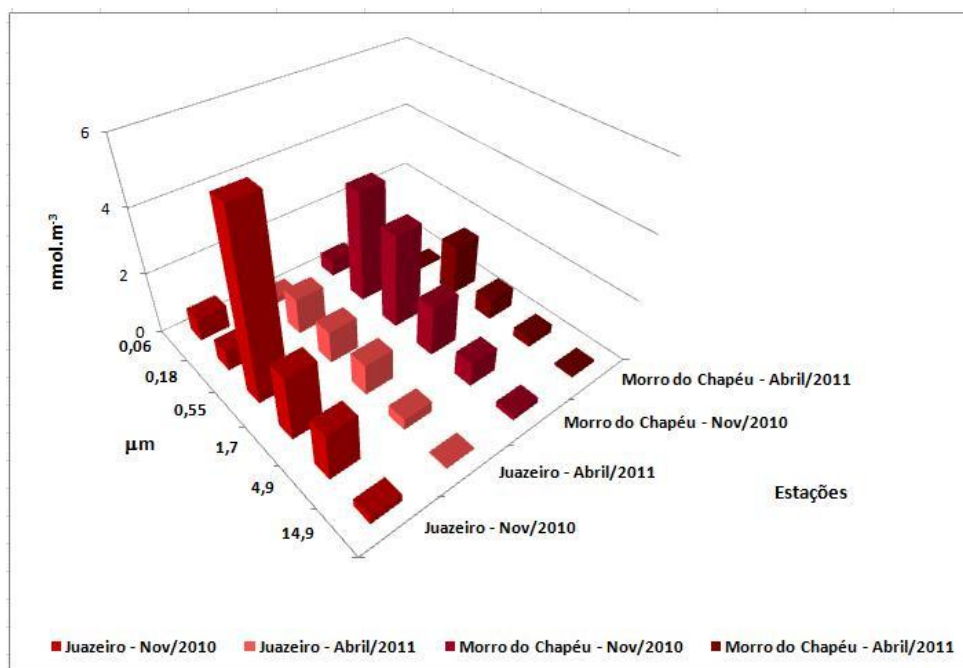


Figura 35. Concentrações Médias de SO_4^{2-} na Atmosfera do Semi-Árido, Fracionado por Tamanho de Partícula (A): Em nmol m^{-3} (B): Normalizado Para Massa Total.

A predominância das partículas de SO_4^{2-} ocorreu entre os diâmetros 0,18 e 0,55 μm em ambas as estações nos dois períodos de amostragem. A moda grossa indica uma fonte primária, correspondente ao spray marinho, que, como foi visto anteriormente corresponde a 2 – 3% do SO_4^{2-} total.

A figura 36 mostra a distribuição do excesso de sulfato ($\text{SO}_4^{2-}_{\text{nss}}$) fracionado por tamanho de partícula na atmosfera das duas estações do Semi-Árido Baiano, o qual é calculado, deduzindo-se a contribuição do spray marinho. Bonsang et al. (1980) apud Campos (1995), já admitiam que o aerossol de sulfato encontrado em atmosfera marinha, não era decorrente apenas pela injeção do sal marinho na atmosfera, mas também por processos de conversão gás-partícula através da oxidação de SO_2 marinho.

Pela figura 36 pode-se observar que o $\text{SO}_4^{2-}_{\text{nss}}$, em todas as estações e períodos se comporta da mesma forma: sua distribuição também apresenta contribuições máximas na faixa de 0,18 – 0,55 μm .

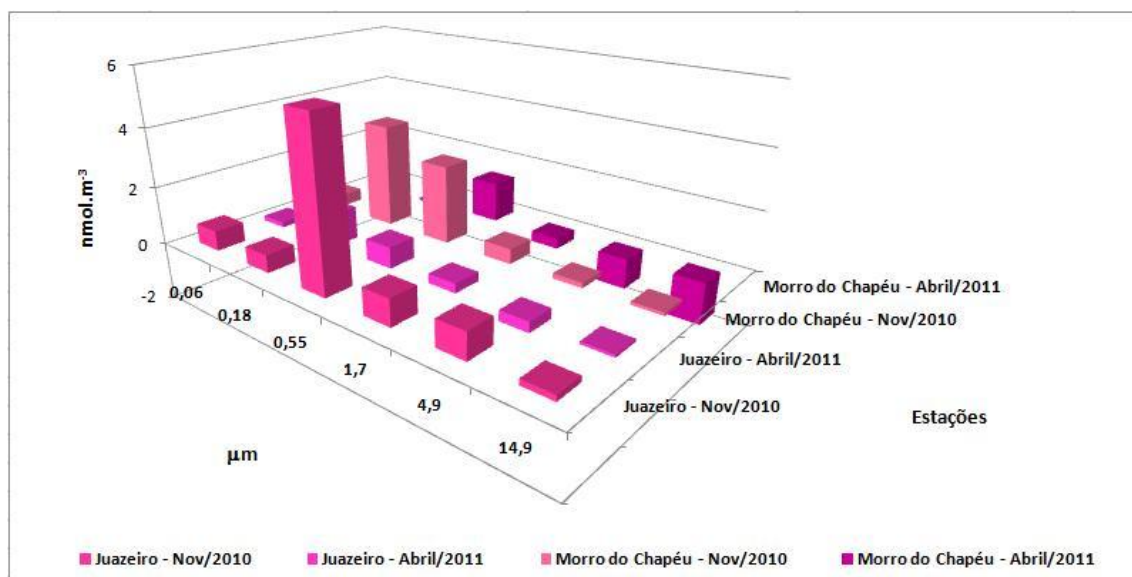
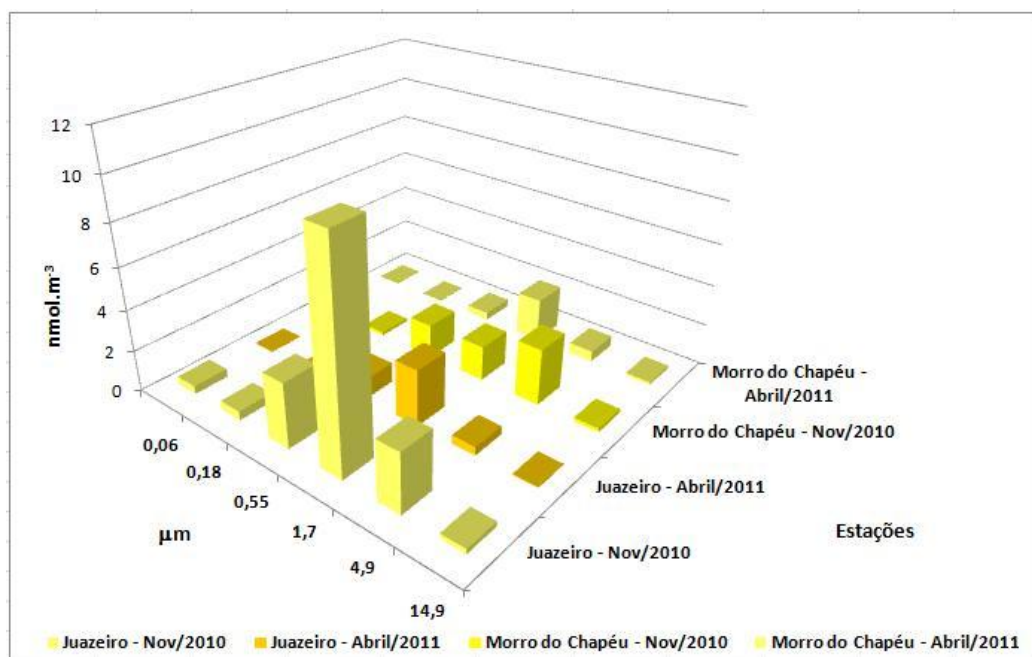


Figura 36. Concentração Média de Excesso de Sulfato ($\text{SO}_4^{2-}_{\text{nss}}$) na Atmosfera do Semi-Árido Baiano, Fracionado por Tamanho de Partícula.

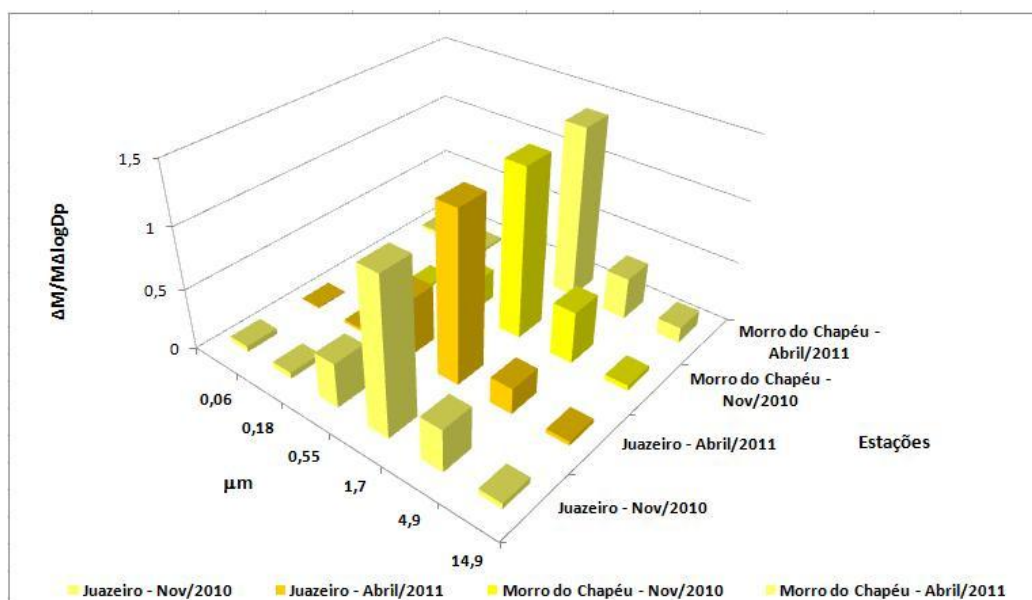
Em média, 83% e 69% em Juazeiro (1ª e 2ª campanha, respectivamente) e 82% e 40% em Morro do Chapéu (1ª e 2ª campanha, respectivamente) do SO_4^{2-} -total associado ao MP fino correspondem a SO_4^{2-} _{ns}, o que provavelmente teve origem na oxidação do SO_2 emitido localmente.

Nitrato

A distribuição de tamanho de partícula de NO_3^- nas estações do Semi-Árido Baiano é apresentada na figura 37.



(A)



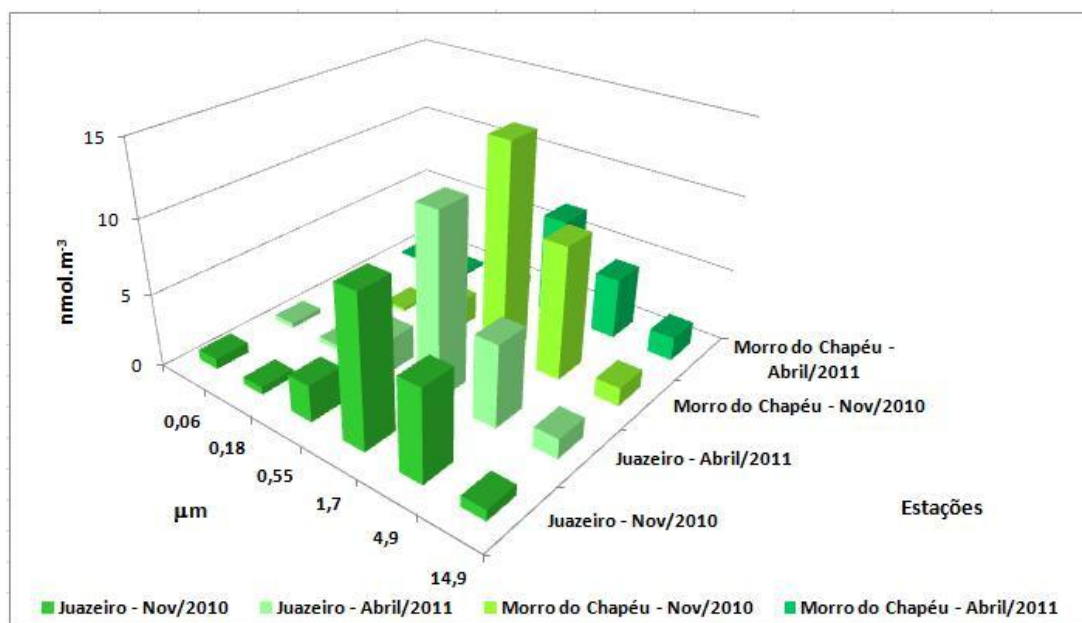
(B)

Figura 37. Concentrações Médias de NO_3^- na Atmosfera do Semi-Árido Baiano, Fracionado por Tamanho de Partícula (A): em nmol.m^{-3} (B): Normalizado para Massa Total.

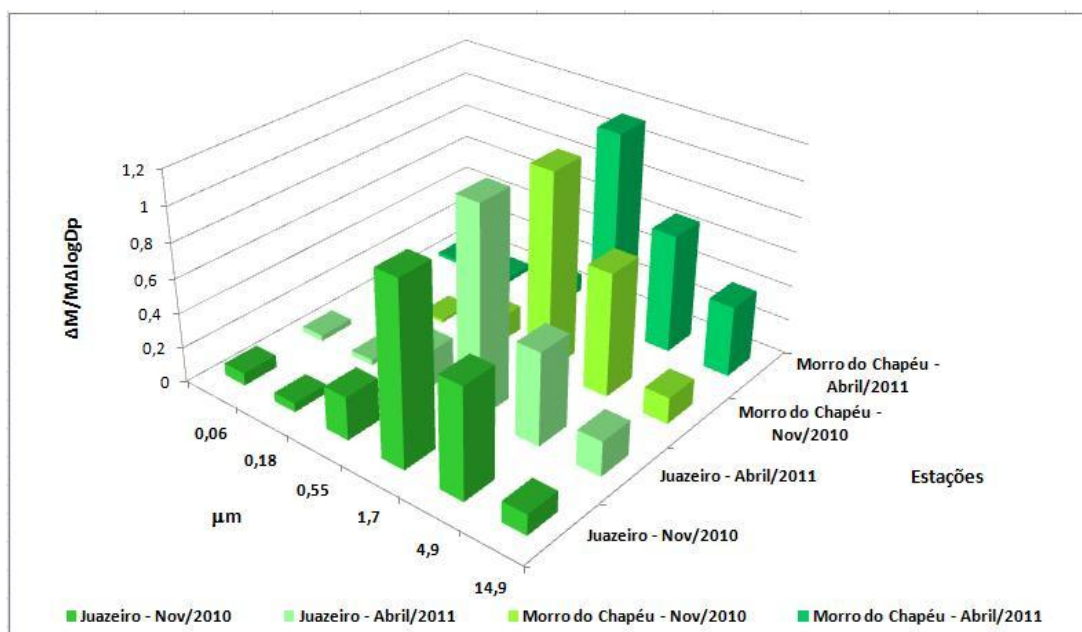
Pode-se observar que a distribuição é sempre unimodal, nas duas localidades, nas duas campanhas apresentando um máximo em 1,7 μm , devendo o NO_3^- ser produto da reação em fase gasosa entre NH_3 e HNO_3 e HCl (formado a partir da oxidação do NO_x), gerando nitrato de amônio (NH_4NO_3) e cloreto de amônio (NH_4Cl). Entretanto, é importante ressaltar que a estabilidade do NH_4NO_3 reduz com o aumento da temperatura e diminuição da umidade relativa do ar, condições que favorecem a sua decomposição às formas gasosas NH_3 e HNO_3 .

Cloreto e Sódio

A distribuição de partículas de Cl^- fracionado por tamanho (Figura 38) é unimodal com predominância nos diâmetros entre 1,7 – 4,9 μm ,



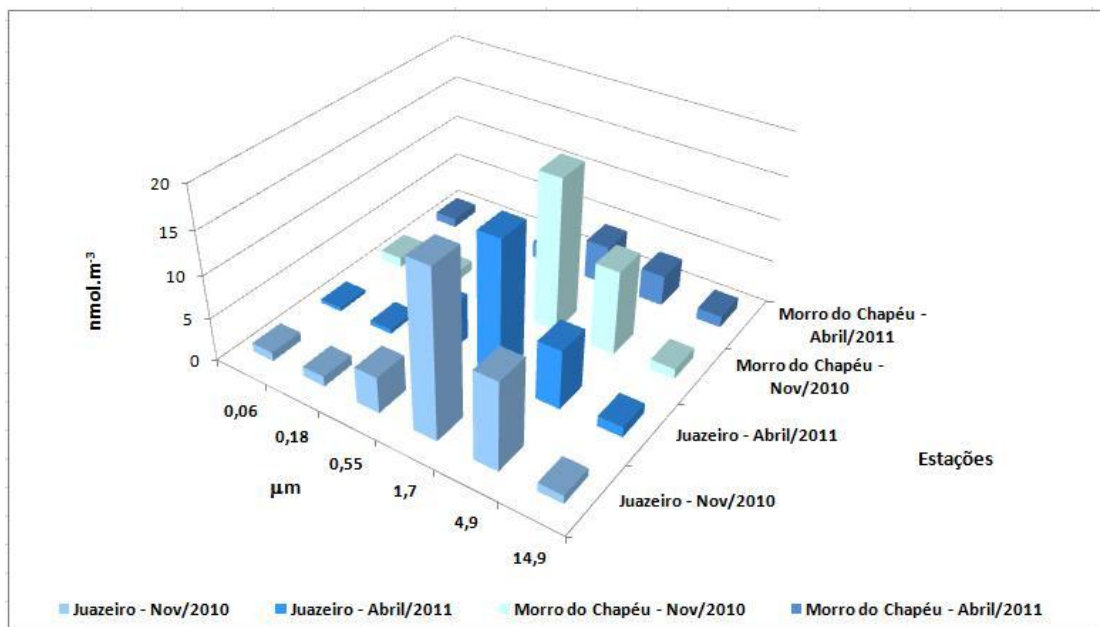
(A)



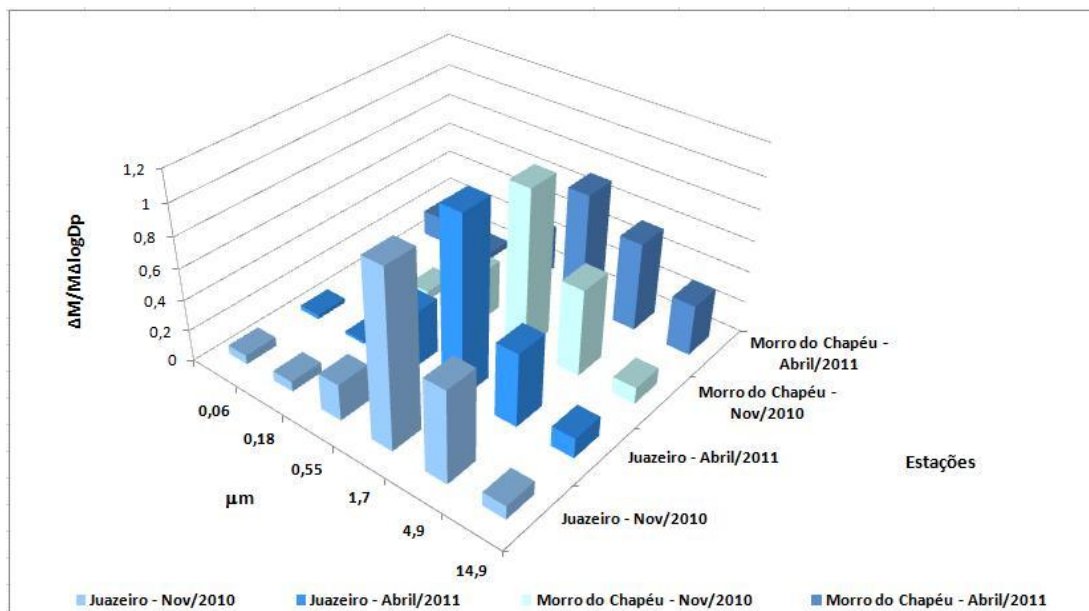
(B)

Figura 38. Concentrações Médias de Cl^- na Atmosfera do Semi-Árido Baiano, Fracionado por Tamanho de Partícula (A): nmol m^{-3} (B): Normalizada Para Massa Total.

A distribuição de partículas de Na^+ fracionado por tamanho (Figura 39), é semelhante à do Cl^- e também unimodal com predominância nos diâmetros entre 1,7 – 4,9 μm , como seria de esperar, pois os dois representam o spray marinho que chega a esta região, sofrendo redução do tamanho original das partículas, como já discutido anteriormente.



(A)



(B)

Figura 39. Concentrações Médias de Na^+ na Atmosfera do Semi-Árido, Fracionada por Tamanho de Partícula (A): Em nmol m^{-3} (B): Normalizado para Massa Total.

Os íons Na^+ e Cl^- foram os mais abundantes na fração grossa, formando juntos 58% da massa total de íons inorgânicos solúveis nesta fração do MP analisados em Juazeiro – Novembro/2010 e 86% na 2ª campanha em abril/2011; em Morro do Chapéu compôs 69% em novembro/2010 e 81% em abril/2011, sugerindo uma significativa influência dos aerossóis de sal marinho também nessa faixa de tamanho do MP, como pode ser claramente visto na figura 40.

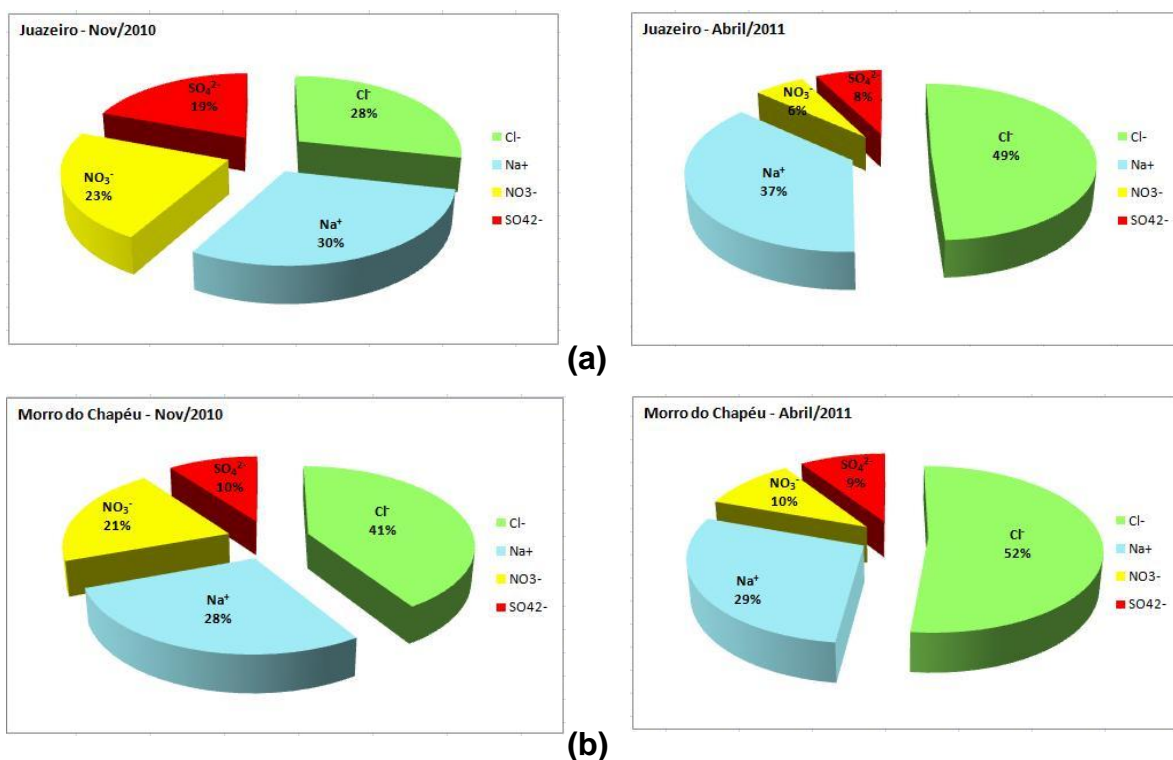


Figura 40. Percentuais dos principais íons no Material Particulado Atmosférico na moda grossa nas estações amostradas (a) Juazeiro; (b) Morro do Chapéu (2010-2011).

O *déficit* médio de Cl^- no MP foi de 44% na atmosfera de Juazeiro em Novembro/2010 e 30% na 2ª campanha em abril/2011. Em Morro do Chapéu, o *déficit* médio compôs 27% em novembro/2010 e 18% em abril/2011. Os processos representado pelas equações XIV e XV devem justificar esse *déficit* sendo, inclusive, corroborado pelas razões médias $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)/\text{Na}^+$ e $(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})/\text{Na}^+$ (SOUZA et al., 2010) próximos à unidade (tabela 22), sugerindo assim que no MP o Na^+ deva estar predominantemente sob a forma de NaCl ; NaNO_3 e Na_2SO_4 principalmente em Juazeiro e Morro do Chapéu na 1ª campanha (novembro/2010).

Tabela 22. Razão Molar entre as espécies que caracteriza a predominância dos sais: NaCl; NaNO₃ e Na₂SO₄ no MP

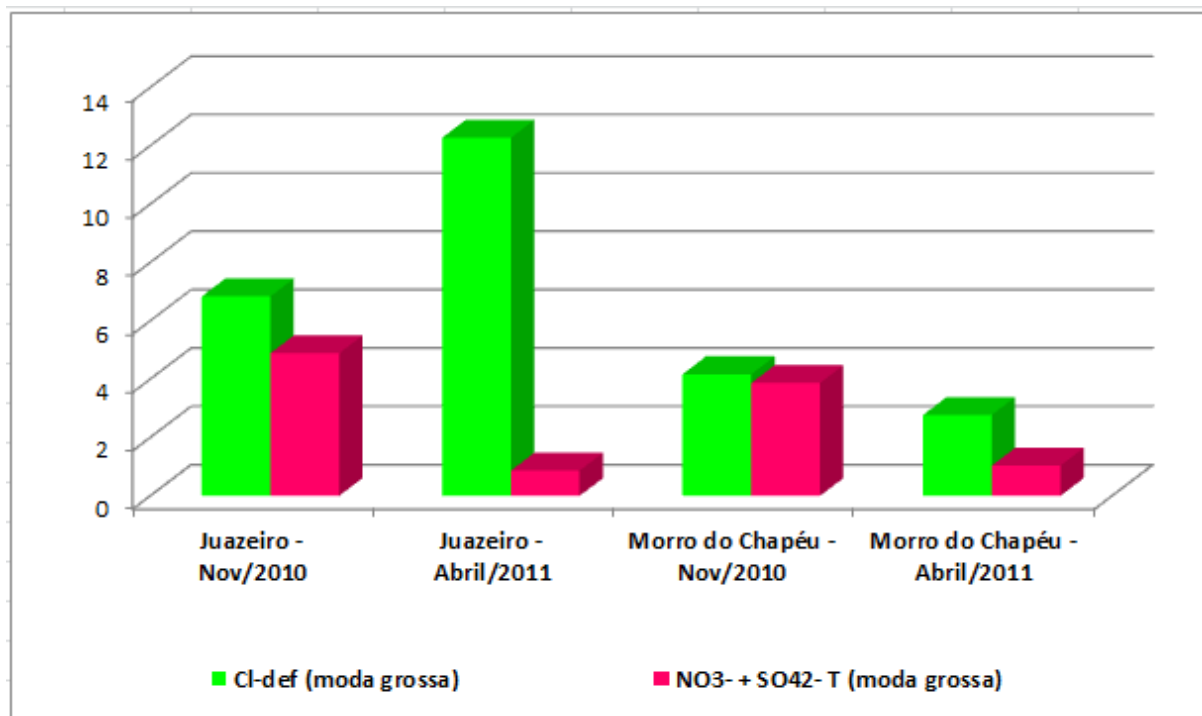
Predominância dos Sais: NaCl; NaNO ₃ e Na ₂ SO ₄				
Razão Molar	Juazeiro Nov/2010	Juazeiro Abr/2010	M. Chapéu Nov/2010	M. Chapéu Abr/2010
[Cl ⁻] / Na ⁺	0,565	0,702	0,727	1,18
[Cl ⁻ + NO ₃ ⁻] / Na ⁺	1,04	0,837	1,09	1,46
[Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻] / Na ⁺	0,864	0,822	0,988	1,43

Esta perda evidencia o fato de que durante os períodos de estiagem ou de menor ocorrência de chuvas as concentrações de NO_x tendem a ser mais elevadas, favorecendo a reação de formação de aerossóis de NaNO₃ e volatilização do Cl⁻ como HCl (HUEGLIN et al., 2005; SOUZA et al., 2011).

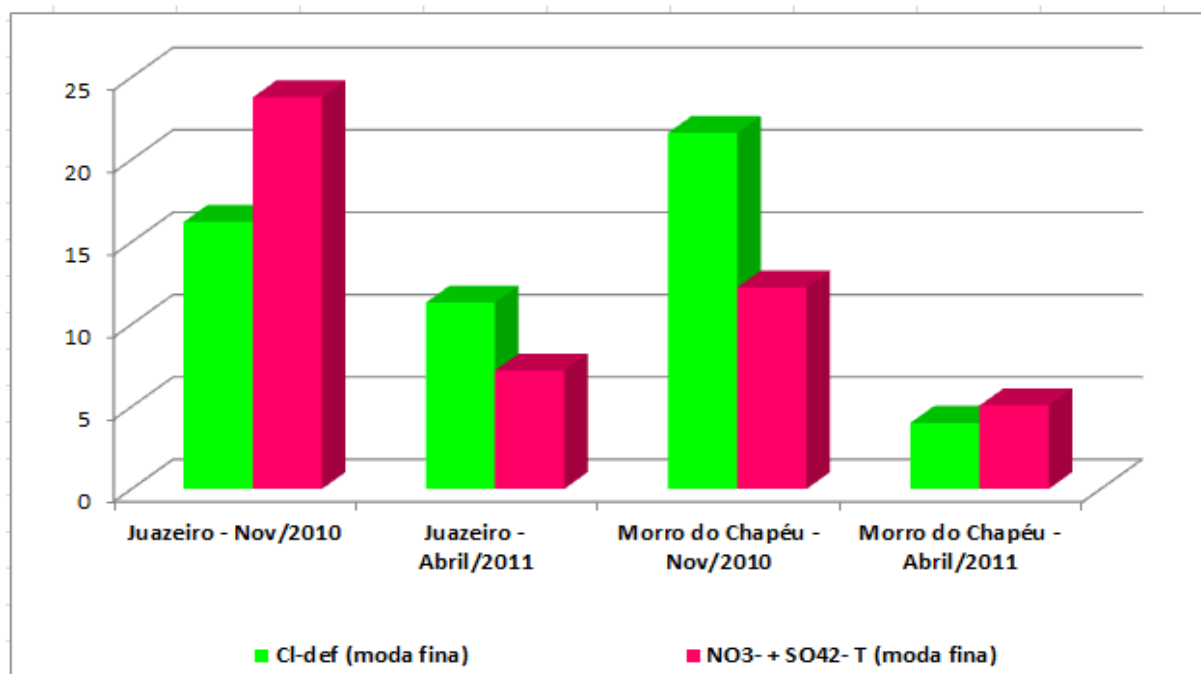
Sievering et al. (1990) apud Campos (1995) discutem o *déficit* de Cl⁻ na moda grossa da distribuição de tamanho de partícula associado em alguns casos com a soma equivalente de NO₃⁻ e SO₄²⁻.

A Figura 41 apresenta o *déficit* de cloreto junto com as somas equivalentes NO₃⁻ + SO₄²⁻_T no material particulado nas modas grossa e fina nas estações de estudo. No Semi-Árido Baiano, na região de estudo, o material particulado atmosférico amostrado fracionado por tamanho mostra que há *déficit* de cloreto mais frequente nas partículas grossas e menos frequente na moda fina, igualmente ao estudo de Campos (1995) no Recôncavo Baiano. Ainda na figura 41 observa-se que o *déficit* total de cloreto nas partículas são muito próximo do esperado pelos níveis de NO₃⁻ + SO₄²⁻_T nas campanhas realizadas em novembro de 2010, período de grande estiagem na região. Porém nas campanhas realizadas abril/2011, em ambas as estações, mas principalmente em Juazeiro, indica que há adsorção de outras espécies sobre as partículas neste local, inclusive do spray marinho, por seus valores serem muito superiores aos níveis de NO₃⁻ + SO₄²⁻_T. A figura 42 mostra

esses mesmos parâmetros, considerando tanto o SO_4^{2-}T como $\text{SO}_4^{2-}\text{nss}$, no material particulado fracionado por tamanho.

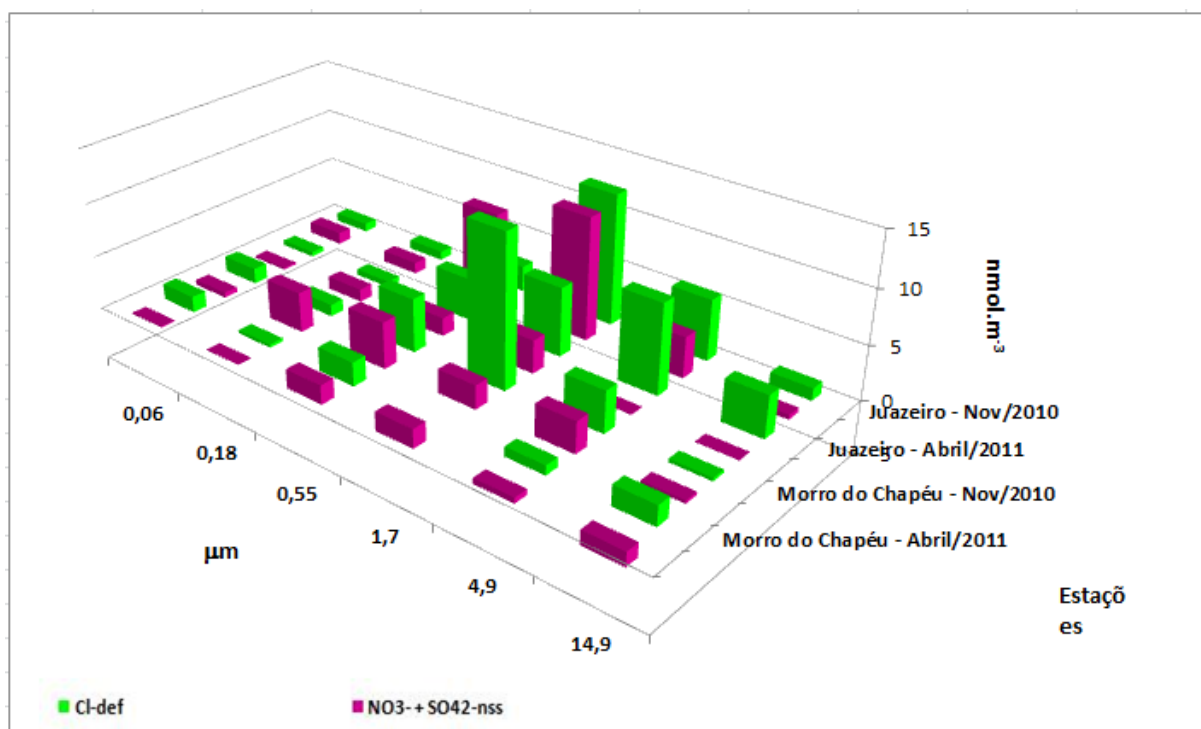


(A)

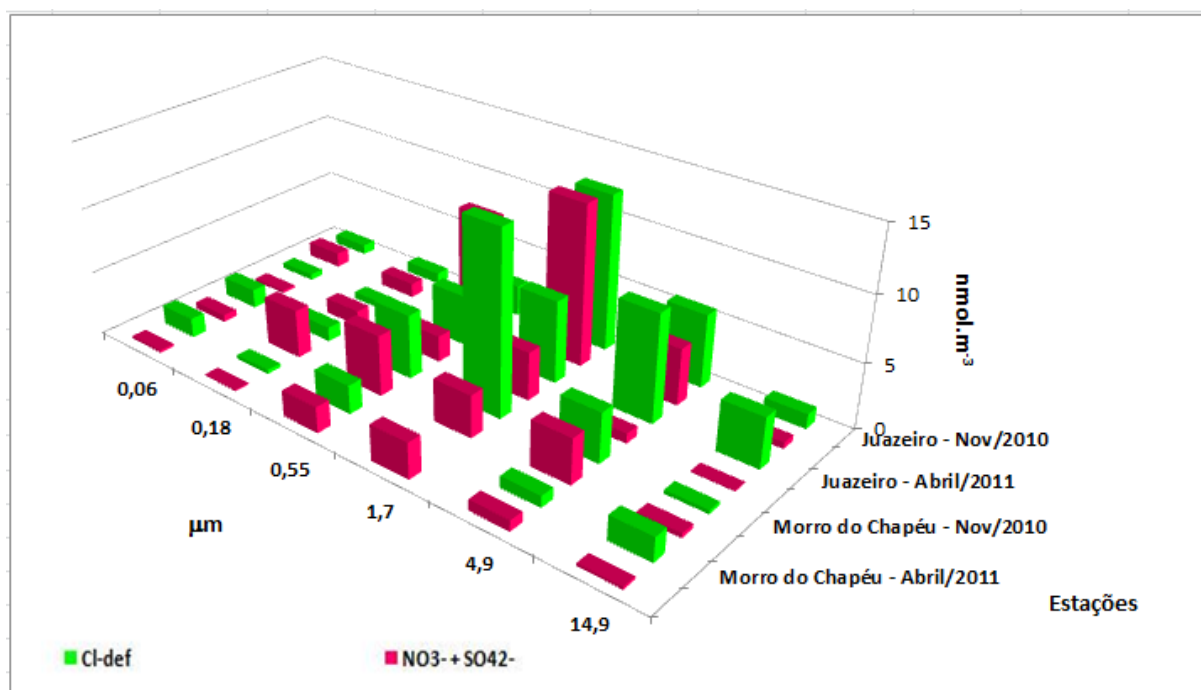


(B)

Figura 41. Concentrações médias em nmol m^{-3} de Déficit de Cloreto e Correspondentes Somas Equivalentes $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ no Material Particulado Atmosférico no Semi-Árido Baiano (A) Moda Grossa (B) Moda Fina.



(A)



(B)

Figura 42. Concentrações Médias em nmol m⁻³ do *déficit* de Cloreto e Correspondente Soma Equivalente NO₃⁻ + SO₄²⁻ no Material Particulado Atmosférico Total no Semi-Árido Baiano (A) Considerando SO₄²⁻_{nss} (B) Considerando SO₄²⁻_{Total}.

Analisando a Figura 42, onde o *déficit* de cloreto é mostrado fracionado por tamanho de partícula, que nas campanhas realizadas em novembro de 2010, pode-se observar que as distribuições de Cl^-_{def} apresentam uma moda centrada em $1,7\mu\text{m}$. Este é o centro da faixa de tamanho onde ocorre o maior enriquecimento de NO_3^- na superfície das partículas.

Levantamento realizado por Campos (1995) mostrou que, em ambientes extremamente limpos como Cape Grim (Tasmania, Austrália) e Punta Arenas (Chile), assim como em Itacimirim-BA, uma estação “*background*”, também foram achado valores negativos que aparecem quando se calcula o Cl^-_{def} . Neste estudo ocorreu principalmente em Morro do Chapéu e Juazeiro na campanha de abril/2011. Este ganho de cloreto observado nas partículas maiores seja o resultado de processos ocorrendo por toda atmosfera marinha, por exemplo, a decomposição de compostos organoclorados, como CH_3Cl que é produzido nos oceanos por processos biológicos e/ou reação de íons Cl^- com CH_3I , cujo efeito geralmente ultrapassa o do processo de perda de cloreto. Outra possibilidade seria estar ocorrendo a evaporação de NH_4Cl de partículas da moda fina para as partículas da moda grossa, como resultado do efeito Kelvin, segundo o qual quanto menor o diâmetro da gotícula, maior a pressão de vapor sobre a superfície da partícula.

6.2.1 Análise Estatística dos dados referentes ao Material Particulado Atmosférico

6.2.1.1 Matriz de Correlação Linear – Pearson

Nesta análise dos coeficientes de correlação linear de Pearson adotamos também, a correlação de dados significativos ao nível de 5% de probabilidade.

A tabela 23 descreve a matriz de correlação dos íons no MP atmosférico coletados nas estações de amostragem.

Tabela 23. Matriz de correlação de íons utilizando o coeficiente de Pearson para todos os estágios – (S1 a S6): 0,06 a 14,9 µm do material particulado atmosférico

Estágios (S1 a S6)	Matriz de Correlação de íons - Coeficiente Pearson			
0,06 a 14,9 µm		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	NO ₃ ⁻	0,74*		
n=120	SO ₄ ²⁻	0,09	0,29	
	Na ⁺	0,77*	0,74*	0,15

Simbologia utilizada:

r em negrito – correlação significativa (p<0,05)

r com* correlação forte

Nesta matriz, vimos que as variáveis que estabelecem as correlações mais fortes são: Cl⁻ com Na⁺; Cl⁻ com NO₃⁻ e NO₃⁻ com Na⁺. Mostrando a clara influência do spray marinho nas amostras (correlação de Cl⁻ com Na⁺), bem como as possíveis reações entre o cloreto de sódio e os ácidos nítrico e sulfúrico, na atmosfera e, a forte correlação entre NO₃⁻ com Cl⁻ e com Na⁺, pode sugerir que ocorre reação do spray marinho com ácido nítrico existente na fase gasosa da atmosfera, formando ácido clorídrico e nitrato de sódio, justificando em parte a perda de cloreto da fase

particulada para a fase gasosa e ao mesmo tempo, o ganho de nitrato da fase gasosa para particulada (reações XIV e XV), como já discutido anteriormente.

6.2.1.2 Análise dos Componentes Principais - ACP

Utilizando o programa *Statistic* versão 10.0, a visualização dos diversos íons Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ nas amostras de material particulado fracionado por tamanho coletadas nas campanhas de campo nas estações de amostragem (Juazeiro e Morro do Chapéu) tornou-se mais produtiva, rápida, objetiva e eficiente.

Foram construídas tabelas 24, 25, 26, 27, 28 e 29, onde as amostras foram identificadas por um código que identifica a estação (Juazeiro – **J** ou Morro do Chapéu – **M**), o mês de coleta (Novembro de 2010 – **N** ou Abril de 2011 – **A**), a data inicial da amostragem (com dois algarismos) e o estágio em que as partículas fracionadas por tamanho foram coletadas (estágio 1 a 6), correspondendo aos diâmetros de partículas de 0,06 a > 14,9 μm .

A partir deste ponto, trataremos os dados separados por estágio, para cada diâmetro de partícula (0,06; 0,18; 0,55; 1,7; 5,0 e >14,9 μm), utilizando as análises dos componentes principais, com seus respectivos gráficos de escores, pesos e dendogramas para explicar os resultados que estão associados à cada variável (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+).

Estágio 1: 0,06 μm

Considerando todas as observações mencionadas anteriormente, foi construída a matriz de dados (tabela 24) utilizando os valores das concentrações de cada íon na amostra, na qual as amostras foram dispostas em linhas e as concentrações dos diferentes íons (variáveis) em colunas.

Tabela 24. Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho (estágio 1: 0,06 μm) para a análise multivariada e concentrações (nmol m^{-3}) dos analitos nas estações de amostragem deste estudo.

Estação/ Período	Analitos	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+
	Amostras	nmol m^{-3}			
Juazeiro 01 – 06/11/2010	JN011	0,989	0,549	0,799	1,14
	JN021	1,45	0,521	0,589	0,709
	JN031	0,289	0,431	0,727	1,61
	JN041	0,451	0,262	0,812	0,827
	JN051	0,37	0,233	0,811	0,853
Juazeiro 19 – 24/04/2011	JA191	0,0765	0,0038	0,183	1,14
	JA201	0,0823	0,0684	0,197	0,388
	JA211	1,27	0,00824	0,331	0,266
	JA221	0,0199	0,00381	0,133	0,126
	JA231	0,255	0,00889	0,177	0,251
Morro do Chapéu 07 – 12/11/2010	MN071	0,292	0,0193	0,517	2,22
	MN081	0,0999	0,0122	0,471	0,64
	MN091	0,186	0,117	0,506	2,19
	MN101	0,125	0,0532	0,466	0,0217
	MN111	0,231	0,0383	0,516	0,636
Morro do Chapéu 25 – 30/04/2011	MA251	0,262	0,109	0,21	0,225
	MA261	0,0946	0,0202	0,199	0,308
	MA271	0,104	0,033	0,212	3,72
	MA281	0,0967	0,0378	0,156	0,0772
	MA291	0,0698	0,0212	0,0684	0,919

A figura 43 apresenta os gráficos de *scores* e *pesos* utilizando duas componentes principais para explicar os resultados que estão associados à cada variável (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+) para o diâmetro de partícula de 0,06 μm).

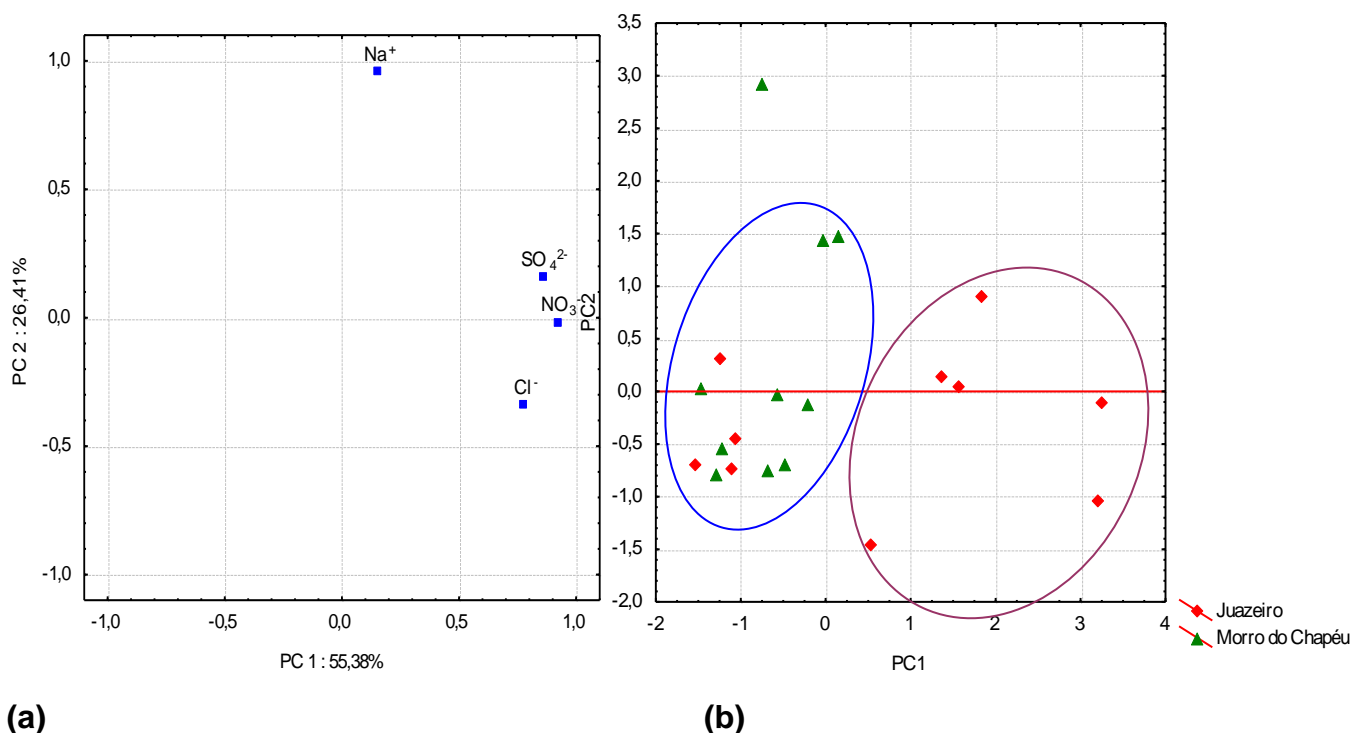


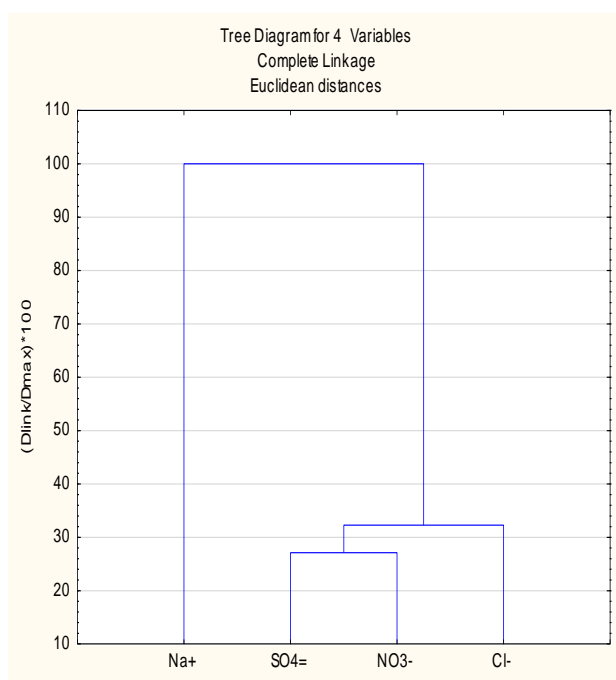
Figura 43. (a) Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço); (b) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as variáveis nas amostras de material particulado atmosférico com a projeção das variáveis no espaço.

Analisando a figura 43, a ACP mostrou que o primeiro componente principal explica 55,38% da variância total e o segundo componente principal 26,41%. Este percentual deve ser considerado como uma fonte mista de influência (natural e antrópica).

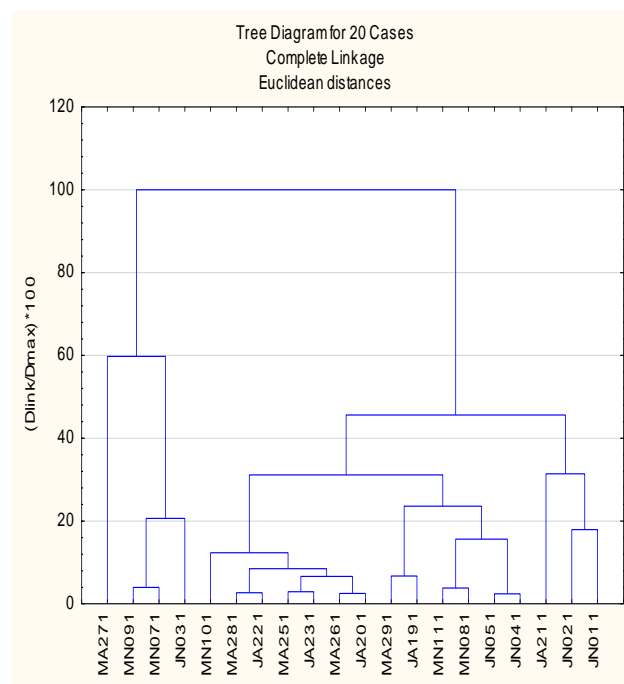
Pelos gráficos de escores e pesos observa-se que, analisando o eixo de PC1, uma separação entre as amostras de Juazeiro e Morro do Chapéu, embora essa separação não seja muito evidente porque quatro amostras de Juazeiro estão juntas com as amostras de Morro do Chapéu. A separação ocorreu porque as amostras da 1ª campanha de Juazeiro estão separadas das demais, por apresentarem concentrações de todos os íons muito maiores que os restantes, sendo estas amostras responsáveis pela variância total, principalmente de nitrato e sulfato, que as amostras de Morro do Chapéu. Destaca-se que três amostras de Morro do Chapéu possuem concentrações de Na. Isso era de se esperar, já que este é o período após longa estiagem que ocorre na região.

No dendrograma apresentado na figura 44, observa-se a formação de dois grupos de variáveis (44.a), onde o SO₄²⁻ e o NO₃⁻ demonstraram 73% de similaridade, se

correlacionam diretamente e, posteriormente com o Cl^- , com 67% de similaridade. Com a distribuição das amostras no dendrograma da figura 44.b, pode-se perceber a formação de dois grandes grupos também, sendo que o segundo grupo se subdivide em três grandes subgrupos. Em um destes grandes subgrupos, na direita do gráfico, encontram-se as amostras da 1ª campanha de Juazeiro e JA211, nos dois subgrupos centrais estão a maioria das amostras e no primeiro grande grupo (extrema esquerda) estão as amostras: MA271; MN091; MN071 e JN031, que diferem das demais por ter concentrações de SO_4^{2-} elevadas, mostrando as similaridades das concentrações dos analitos entre as amostras analisadas. Confirmando que após grandes períodos de estiagem, as concentrações de NO_x são mais elevadas, além da ocorrência de processos de conversão gás-partícula através da oxidação do SO_2 emitido localmente.



(a)



(b)

Figura 44. Dendrograma obtido por HCA de material particulado atmosférico: (a) Variáveis; (b) Amostras do estágio 1 (S1) – 0,06 μm do Impactador Berner.

Estágio 2: 0,18 μm

Foi construída a matriz de dados (tabela 25) utilizando os valores das concentrações de cada amostra, como descrito para o 1º estágio.

Tabela 25. Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho (estágio 2: 0,18 μm) para a análise multivariada e concentrações (nmol m^{-3}) dos analitos nas estações de amostragem deste estudo.

Estação/ Período	Analitos Amostras	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+
		nmol m^{-3}			
Juazeiro 01 – 06/11/2010	JN012	0,438	0,23	0,296	0,591
	JN022	0,639	0,808	0,636	1,9
	JN032	0,494	0,295	0,68	0,696
	JN042	0,572	0,474	0,745	0,957
	JN052	0,428	0,407	0,994	1,66
Juazeiro 19 – 24/04/2011	JA192	0,163	0,0978	1,64	1,14
	JA202	0,159	0,0666	2,06	0,657
	JA212	0,918	0,0351	0,92	0,126
	JA222	0,247	0,0407	1,12	0,407
	JA232	0,141	0,0087	0,0351	0,251
Morro do Chapéu 07 – 12/11/2010	MN072	0,232	0,0707	0,316	0,645
	MN082	0,235	0,0826	5,31	1,5
	MN092	0,204	0,167	4,41	1,34
	MN102	0,189	0,175	3,89	0,918
	MN112	0,247	0,237	4,09	1,34
Morro do Chapéu 25 – 30/04/2011	MA252	0,244	0,0441	0,0595	0,0749
	MA262	0,322	0,0427	0,0903	0,769
	MA272	0,181	0,0279	0,039	0,0745
	MA282	0,174	0,0333	0,0454	1,06
	MA292	0,0263	0,0438	0,0236	1,81

A figura 45 apresenta os gráficos de escores e pesos utilizando duas componentes principais para explicar os resultados que estão associados a cada variável (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+) para o diâmetro de partícula de 0,18 μm).

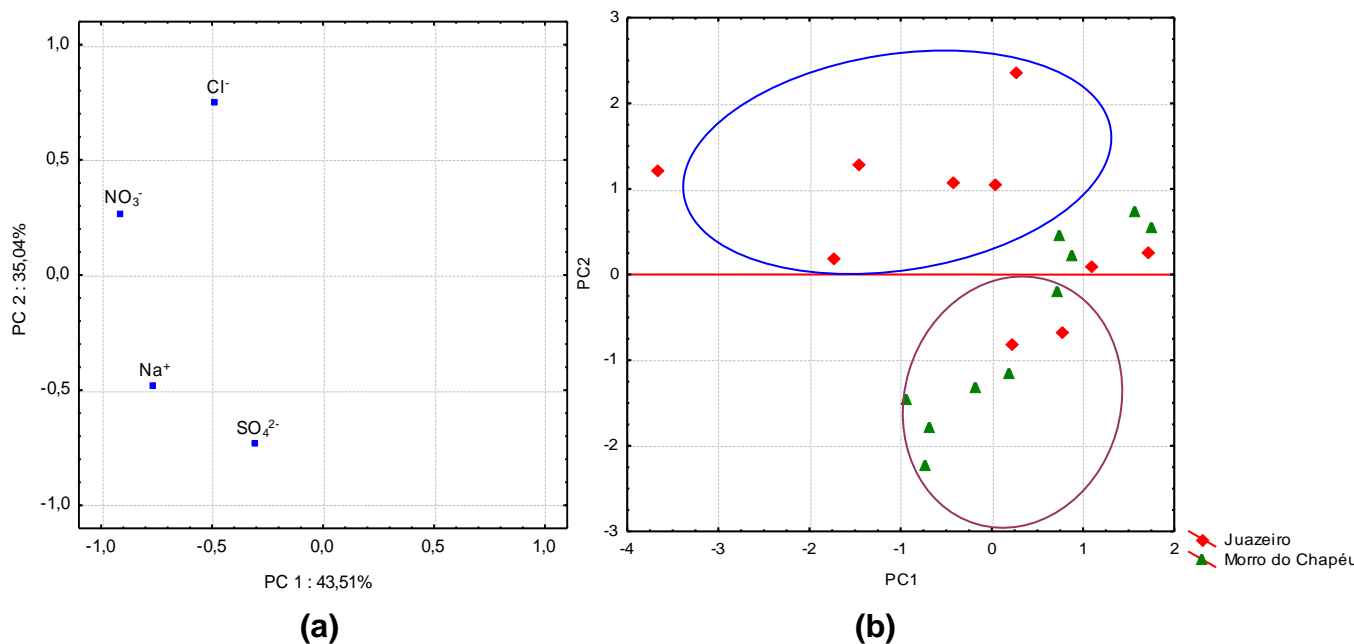


Figura 45. (a) Gráfico de pesos(projeção das variáveis no espaço); (b) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as variáveis nas amostras de material particulado atmosférico com a projeção das variáveis no espaço.

Analisando a figura 45, correspondente às amostras de todas as estações de amostragem com partículas de diâmetro de $0,18 \mu\text{m}$, a ACP mostrou que o primeiro componente principal explica 43,51% da variância total e o segundo componente principal 35,04%. Provavelmente por ocorrência de fonte mista de influência (natural e antrópica). Pelos gráficos de escores e pesos verificamos também uma tendência de separação das amostras de Juazeiro e Morro do Chapéu, a separação é influenciada pelas variáveis sulfato e sódio para Morro do Chapéu, e Cloreto para as amostras de Juazeiro. As amostras da 1ª campanha de Juazeiro e de Morro do Chapéu, são as mais representativas, confirmando as altas concentrações após longo período de estiagem.

No dendograma apresentado na figura 46, observa-se a formação de dois grupos de variáveis (46.a), exatamente como ocorreu no S1, onde o Cl^- e o NO_3^- , apresentando 87,5% de similaridade, correlacionam diretamente e, posteriormente, com o Na^+ , com 58% de similaridade. Confirmando origem secundária do SO_4^{2-} através da conversão gás-partícula ou partícula-partícula.

Com a distribuição das amostras no dendograma da figura 46.b, pode-se perceber a formação de dois grandes grupos também, sendo que o segundo grupo se subdivide

em três grandes subgrupos e, novamente se subdividem em mais grupamentos. Analisando cada grupamento percebe-se a formação hierárquica com base no decréscimo da concentração de Na^+ (tabela 25). Na extrema esquerda é formado um grupo único pelas amostras MN082; MN092; MN102 e MN112, que são as amostras com as concentrações de Na^+ elevadas. O segundo grande grupo, segue com as amostras MA292; JN052 e JN022, que possuem concentrações elevadas de Na^+ , mas concentrações inferiores de SO_4^{2-} . Ainda possuem um subgrupo independente formado pelas amostras JA192 e JA202, que embora possuindo as maiores concentrações de Na^+ do grupo possui concentração de Cl^- menor que a 1ª campanha de Juazeiro, ficando dessa forma em posição intermediária no dendograma. Em seguida, há a formação de um subgrupo das amostras da 1ª campanha de Juazeiro juntamente com as amostras da 2ª campanha JA212 e JA222, que comportam o grupo de amostras com elevadas concentrações de Cl^- e menores concentrações de Na^+ . Finalizando as amostras que concentram as menores concentrações dos íons. Verificando dessa forma a fonte mista de influência (natural e antrópica), pela crescente contribuição do spray marinho representado pelas amostras com elevada concentração de Na^+ e oxidação do SO_2 pela queima da biomassa.

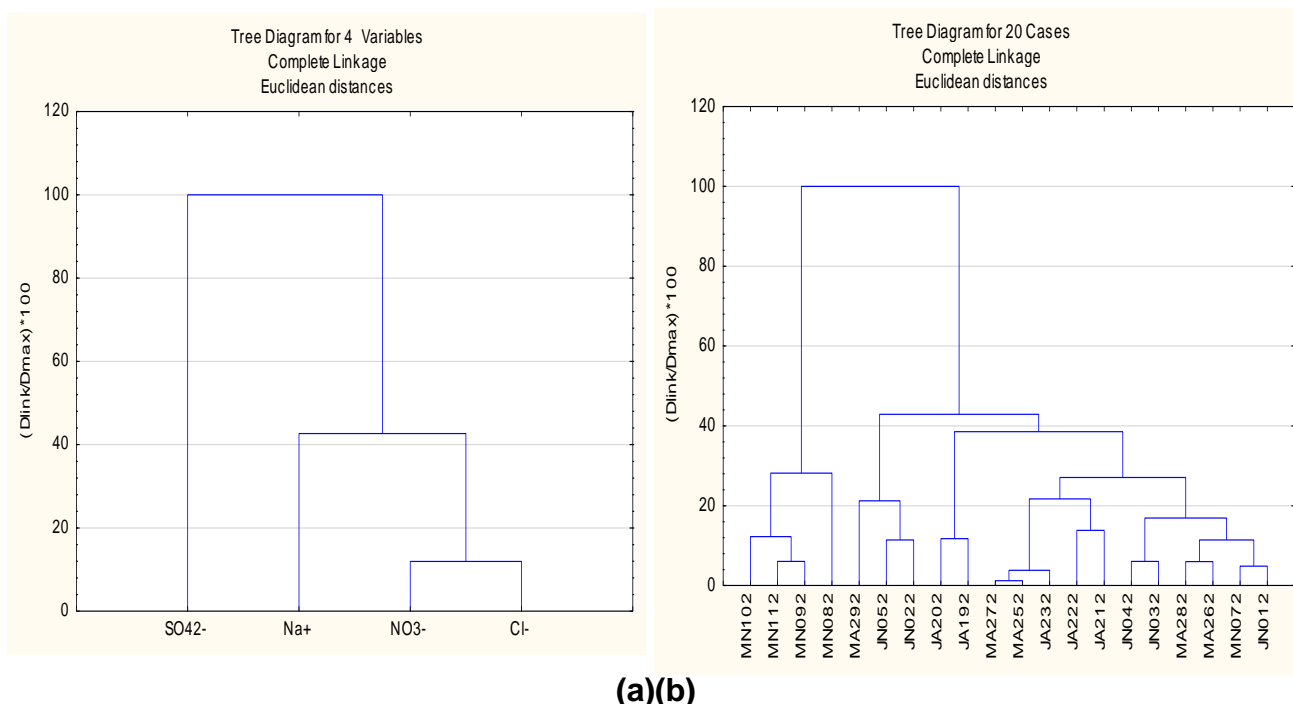


Figura 46. Dendrograma obtido por HCA de material particulado atmosférico: (a) Variáveis; (b) Amostras do estágio 2 (S2) – 0,18 μm do Impactador Berner.

Estágio 3: 0,55 μm

Foi construída a matriz de dados (tabela 26) utilizando os valores das concentrações de cada amostra, como descrito para os outros estágios.

Tabela 26. Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho (estágio 3: 0,55 μm) para a análise multivariada e concentrações (nmol m^{-3}) dos analitos nas estações de amostragem deste estudo.

	Analitos	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+
Estação/ Período	Amostras	nmol m^{-3}			
Juazeiro 01 – 06/11/2010	JN013	2,72	2,7	4,64	5,22
	JN023	3,64	5,07	5,09	3,9
	JN033	2,38	2,41	5,67	3,18
	JN043	2,2	3,74	6,73	3,7
	JN053	1,61	1,92	7	5,03
Juazeiro 19 – 24/04/2011	JA193	5,74	1,68	0,793	5,63
	JA203	1,99	1,27	0,977	6,03
	JA213	1,06	0,528	0,308	4,2
	JA223	2,35	1,1	0,563	7,15
	JA233	0,259	0,39	2,57	3,7
Morro do Chapéu 07 – 12/11/2010	MN073	1,16	1,17	7,23	4,66
	MN083	2,29	2,31	2,2	7,9
	MN093	1,73	1,44	1,88	4,03
	MN103	2,26	1,43	2,01	6,43
	MN113	2,01	1,89	1,77	6,43
Morro do Chapéu 25 – 30/04/2011	MA253	0,676	0,521	2,16	0,524
	MA263	0,548	0,392	1,7	0,692
	MA273	1,03	0,441	1,65	0,595
	MA283	0,604	0,37	1,25	4,09
	MA293	0,377	0,178	1,36	0,234

A figura 47 apresenta os gráficos de escores e pesos utilizando duas componentes principais para explicar os resultados que estão associados a cada variável (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+) para o diâmetro de partícula de 0,55 μm).

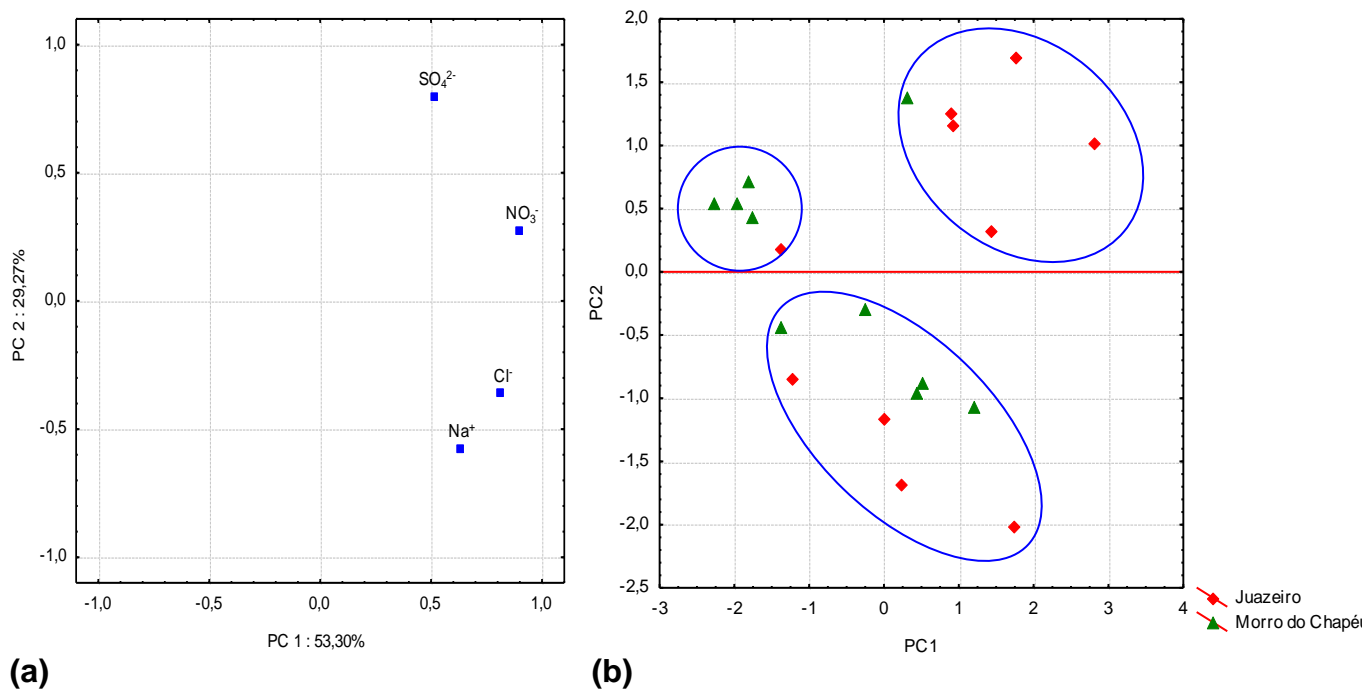


Figura 47. (a) Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço); (b) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as variáveis nas amostras de material particulado atmosférico com a projeção das variáveis no espaço.

Analisando a figura 47, correspondente às amostras de todas as estações de amostragem com partículas de diâmetro de $0,55 \mu\text{m}$, aACP mostrou que o primeiro componente principal explica 53,30% da variância total e o segundo componente principal 29,27%. Indicando, assim como nos outros estágios a fonte mista de influência (natural e antrópica). Pelos gráficos de escores e pesos observa-se que as amostras da 1ª campanha de Juazeiro e de Morro do Chapéu, são as amostras da parte superior, representando dois grupos, porém formando dois grupos distintos por apresentarem as maiores concentrações de Cl^- e, principalmente de SO_4^{2-} (todas as amostras da 1ª campanha de Juazeiro). Aqui é possível ver claramente a contribuição mais significativa do sulfato nas partículas finas, principalmente nas amostras da 1ª campanha, assim como foi demonstrado na figura 33, que descreve a distribuição das partículas na moda fina e grossa, além da figura 31, que descreve a distribuição típica de tamanho de partículas normalizada para a massa total na atmosfera do Semi-Árido baiano.

No dendograma apresentado na figura 48, observa-se a formação de dois grupos de variáveis (48.a), exatamente como ocorreu nos outros estágios, onde o Cl^- e o Na^+ , apresentaram neste estágio por 92% de similaridade, correlacionam diretamente e, posteriormente com o NO_3^- , com 72% de similaridade.

Com a distribuição das amostras no dendograma da figura 48.b, pode-se perceber a formação de dois grandes grupos também, e ambos se subdividem em dois grandes subgrupos e, posteriormente em mais grupamentos. Analisando cada grupamento percebe-se a formação hierárquica com base no decréscimo da concentração de Cl^- e SO_4^{2-} . Na extrema direita há a formação do subgrupo formado pelas amostras da 1ª campanha de Juazeiro e MN073, todas as amostras com altas concentrações de Cl^- e, principalmente SO_4^{2-} . Próximo a estas amostras, mas na subdivisão do segundo grande grupo encontram-se as amostras JA193; JA203; JA223; MN083; MN103 e MN113, que são aquelas com as concentrações de Cl^- ainda elevadas mais com SO_4^{2-} menores concentrações. O dendograma é finalizado com o restante das amostras de menores concentrações dos íons Cl^- e SO_4^{2-} . Confirmando o que foi descrito anteriormente, a predominância de SO_4^{2-} na moda fina em ambas as estações, com concentrações mais elevadas em Juazeiro, após longo período de estiagem e, confirmando sua origem secundária através da conversão gás-partícula ou partícula-partícula.

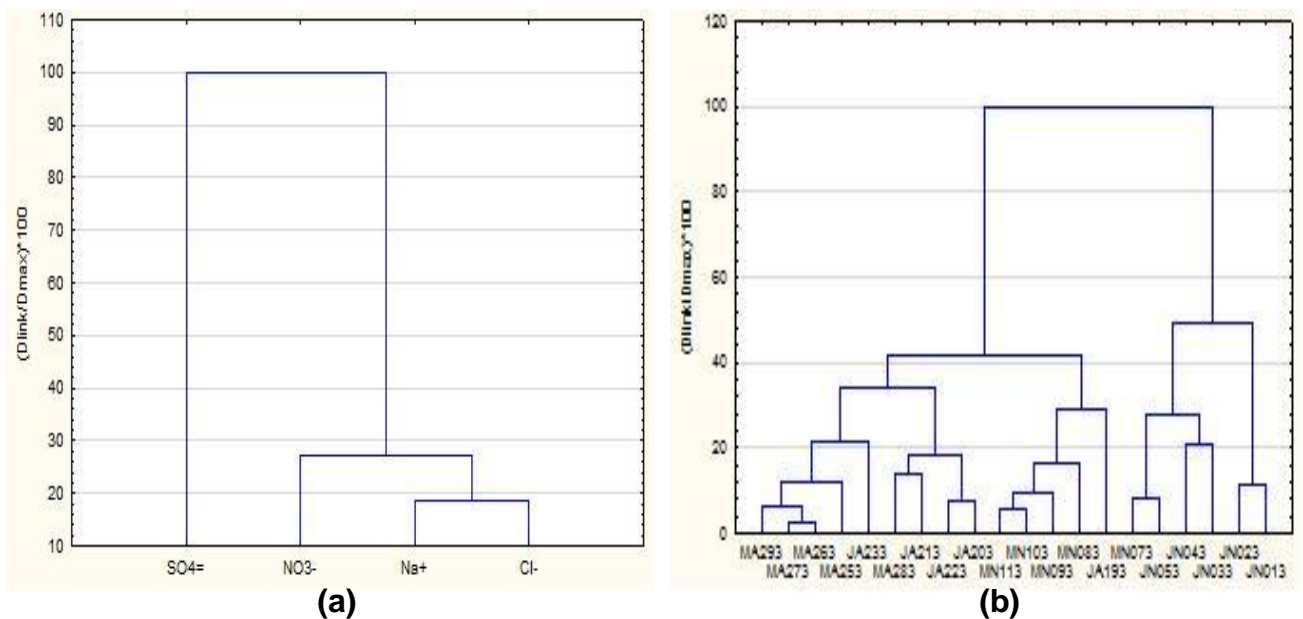


Figura 48. Dendograma obtido por HCA de material particulado atmosférico: (a) Variáveis; (b) Amostras do estágio 3 (S3) – 0,55 μm do Impactador Berner.

Estágio 4: 1,7 μm

Foi construída a matriz de dados (tabela 27) utilizando os valores das concentrações de cada amostra, como descrito para os outros estágios.

Tabela 27. Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho (estágio 4: 1,7 μm) para a análise multivariada e concentrações (nmol m^{-3}) dos analitos nas estações de amostragem deste estudo.

	Analitos	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+
Estação/ Período	Amostras	nmol m^{-3}			
Juazeiro 01 – 06/11/2010	JN014	8,95	9,12	1,44	18,2
	JN024	13,4	11,2	1,83	16
	JN034	9,4	8,8	2,33	24,3
	JN044	8,44	13,5	1,95	25,8
	JN054	10,1	9,79	2,65	11,4
Juazeiro 19 – 24/04/2011	JA194	25,1	4,37	1,81	13,1
	JA204	14,3	4,45	1,26	22
	JA214	6,01	1,14	0,491	8,84
	JA224	9,63	2,24	0,755	8,56
	JA234	6,36	1,54	0,644	8,47
Morro do Chapéu 07 – 12/11/2010	MN074	10,1	9,62	1,57	20,1
	MN084	17,9	9,84	1,84	12
	MN094	14,6	8,88	1,53	7,28
	MN104	13,9	7,22	1,47	22,8
	MN114	15,1	7,88	1,5	26,9
Morro do Chapéu 25 – 30/04/2011	MA254	6,48	3,19	0,671	3,37
	MA264	7,14	2,24	0,715	4,61
	MA274	10,9	2,45	0,784	7,51
	MA284	5,6	1,88	0,6	3,93
	MA294	4,43	0,838	0,454	3,74

A figura 49 apresenta os gráficos de *scores* e *pesos* utilizando duas componentes principais para explicar os resultados que estão associados a cada variável (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+) para o diâmetro de partícula de 1,7 μm).

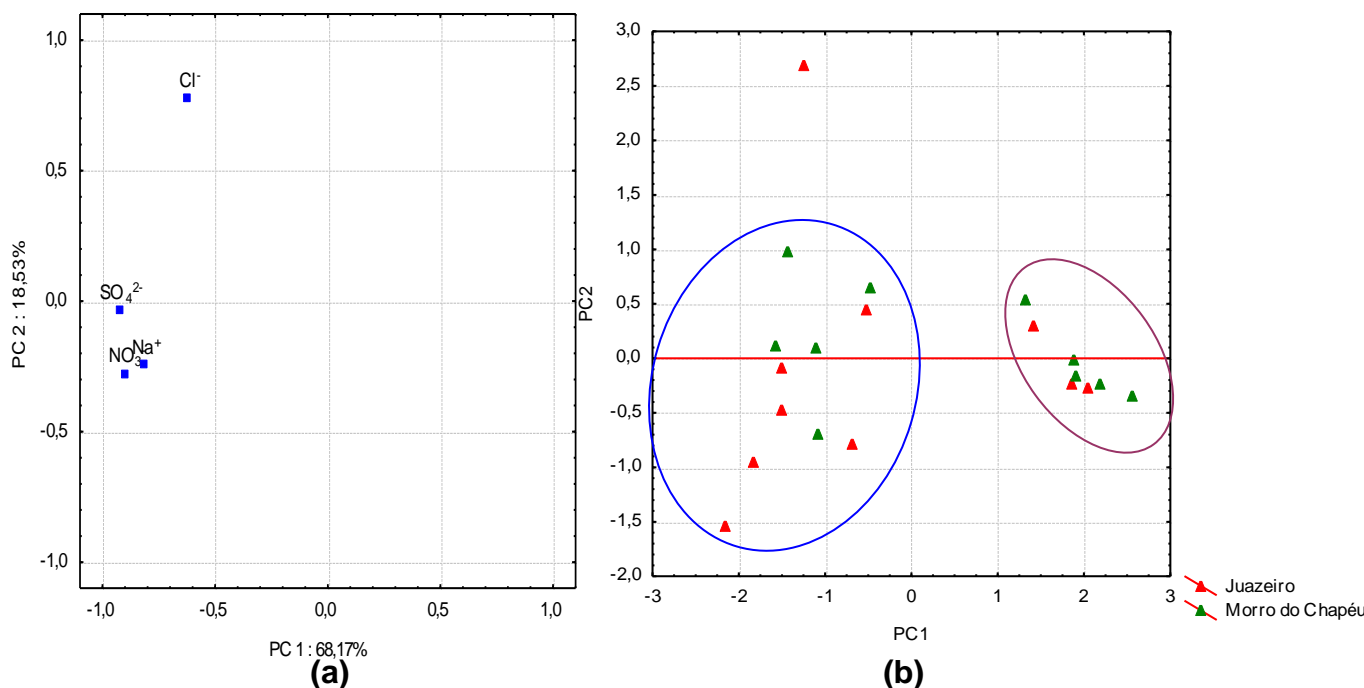


Figura 49. (a) Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço); (b) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as variáveis nas amostras de material particulado atmosférico com a projeção das variáveis no espaço.

Com base na figura 49 para o diâmetro de 1,7 μm , a ACP indica que a CP1, responde por 68,17% da variância total e a CP2 com 18,53%, indicando também similaridade entre os teores encontrados. Mais uma vez, caracterizando fonte mista de influência.

Pelos gráficos de escores e pesos não apresenta separação visível nem tendência de separação entre as amostras de Juazeiro e Morro do Chapéu. Porém, avaliando os dados tabela 27, observa-se que as amostras da 1ª campanha de Juazeiro e de Morro do Chapéu, são as que se obtêm as maiores concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} . Outra particularidade destas amostras, principalmente as da 1ª campanha de Morro do Chapéu e JA194 e JA204, é exibir altas concentrações de Cl^- . No 1º e 2º quadrantes concentram o restante das amostras que não possuem representatividade nos CPs. Aqui é possível notar a principal contribuição do íon NO_3^- nas amostras de diâmetro 1,7 μm e corroborando para a existência de reações em fase gasosa entre NH_3 , o Cl^- e o ácido nítrico com a formação do NH_4NO_3 e NH_4Cl . Através da ACP, pode-se perceber que estas reações ocorrem em maior grau na cidade de Juazeiro, justificando assim concentrações menores de Cl^- no MP onde seriam esperadas concentrações mais altas.

No dendograma apresentado na figura 50, observa-se a formação de dois grupos de variáveis (50.a), exatamente como ocorreu nos outros estágios, onde o NO_3^- e o Na^+ , apresentam 38% de similaridade, se correlacionam diretamente e, posteriormente com o Cl^- , com 22% de similaridade.

Com a distribuição das amostras no dendograma da figura 50.b, pode-se perceber a formação de dois grandes grupos também, e ambos se subdividem em dois grandes subgrupos e, posteriormente em mais 2 grandes grupamentos cada um. Analisando cada grupamento percebe-se a formação hierárquica com base no decréscimo da concentração de NO_3^- e SO_4^{2-} . Na extrema direita há a formação do subgrupo formado pelas amostras da 1ª campanha de Juazeiro e Morro do Chapéu, além da amostra JA204, todas as amostras com altas concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} . Próximo a estas amostras, está a amostra JA194, no meio do dendograma, isoladamente, mas pertencente ao outro subgrupo, pois possui a maior concentração de Cl^- neste estágio de análise. Completando o subgrupo da extrema esquerda, são as outras amostras, 2ª campanha de Morro do Chapéu; JA214; JA224 e JA234, que são as amostras com menores concentrações dos CPs. Confirmando que nesta faixa de tamanho, ocorre o maior enriquecimento de NO_3^- na superfície das partículas.

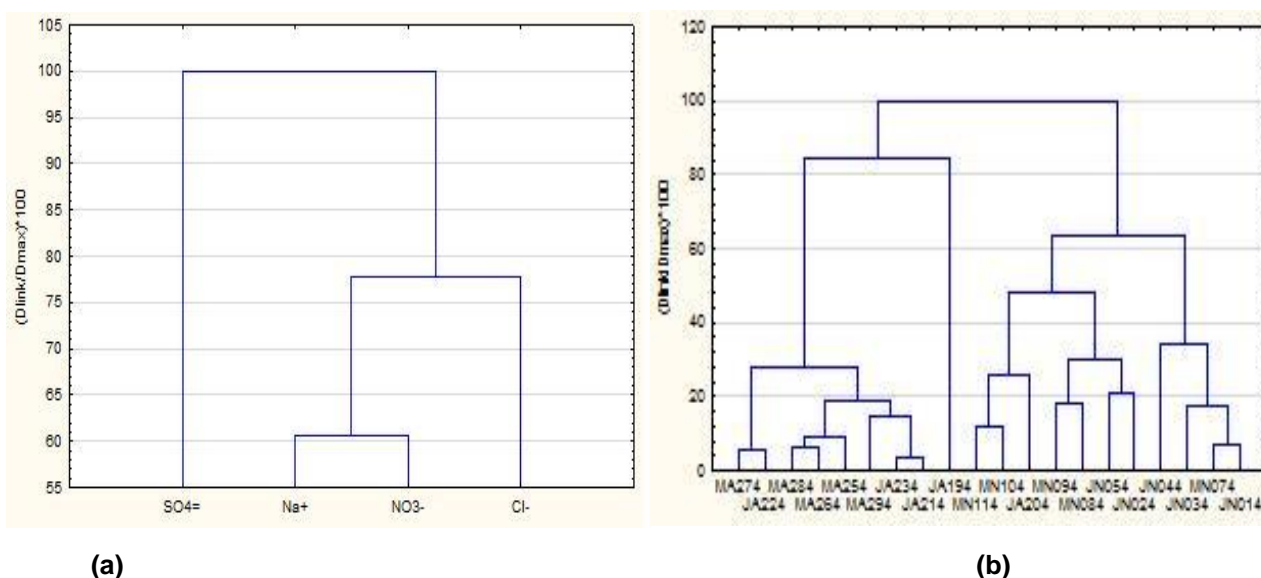


Figura 50. Dendrograma obtido por HCA de material particulado atmosférico: (a) Variáveis; (b) Amostras do estágio 4 (S4) – 1,7 μm do Impactador Berner.

Estágio 5: 4,9 μm

Foi construída a matriz de dados (tabela 28) utilizando os valores das concentrações de cada amostra, como descrito para os outros estágios, para os dados do estágio 5 – 4,9 μm .

Tabela 28. Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho (estágio 5: 4,9 μm) para a análise multivariada e concentrações (nmol m^{-3}) dos analitos nas estações de amostragem deste estudo.

Estação/ Período	Analitos Amostras	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
		nmol m ⁻³			
Juazeiro 01 – 06/11/2010	JN015	5,3	2,2	0,745	14,1
	JN025	8,09	2,6	1,48	8,42
	JN035	5,9	3,79	1,47	6,83
	JN045	6	2,41	2,13	11,8
	JN055	5,72	3,5	1,62	9,87
Juazeiro 19 – 24/04/2011	JA195	11,7	0,718	0,692	34,1
	JA205	6,04	0,65	0,379	8,44
	JA215	3,4	0,153	0,261	5,46
	JA225	3,74	0,27	0,224	7,71
	JA235	3,08	0,335	0,222	4,1
Morro do Chapéu 07 – 12/11/2010	MN075	6,77	3,45	0,749	6,09
	MN085	10	2,57	0,775	14,2
	MN095	9,87	2,81	0,772	12,4
	MN105	9,21	2,41	0,751	4,87
	MN115	9,25	2,5	0,76	11,5
Morro do Chapéu 25 – 30/04/2011	MA255	4,19	0,885	0,295	3,44
	MA265	3,67	0,524	0,249	2,77
	MA275	8,06	0,603	0,561	4,09
	MA285	3,87	0,56	0,319	3,47
	MA295	1,01	0,0571	0,0572	4,13

A figura 51 apresenta os gráficos de escores e pesos utilizando duas componentes principais para explicar os resultados que estão associados a cada variável (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺) para o diâmetro de partícula de 4,9 μm).

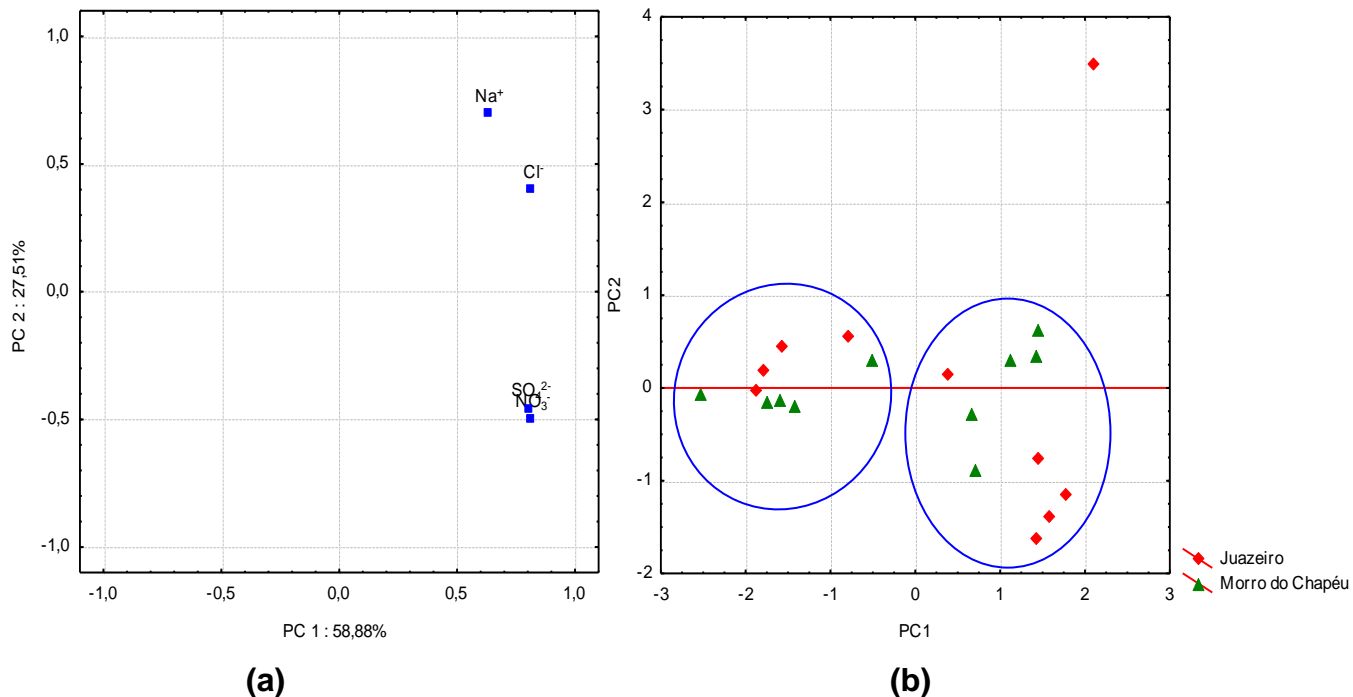


Figura 51.(a) Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço); (b) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as variáveis nas amostras de material particulado atmosférico com a projeção das variáveis no espaço.

Com base na figura 51 para o diâmetro de 4,9 μm , a ACP indicou o íon SO_4^{2-} como CP1, respondendo por 58,88% da variância total e o Na^+ como CP2 com 27,51%.

Pelos gráficos de escores e pesos parece não existir separação nem tendência de separação entre as amostras de Juazeiro e Morro do Chapéu. Da mesma forma que o estágio anterior, avaliando a tabela 28, observa-se que, novamente, as amostras da 1ª campanha de Juazeiro e de Morro do Chapéu, são as amostras com as maiores concentrações de Na^+ , mostrando a influência do spray marinho na região, uma vez que predomina na moda grossa (confirmado pela figura 31, que descreve a distribuição típica de tamanho de partículas normalizada para a massa total na atmosfera do Semi-Árido baiano). Nos 3º e 4º quadrantes concentram o restante das amostras que não possuem representatividade nos CPs.

No dendograma apresentado na figura 52, observa-se a formação de dois grupos de variáveis (52.a), exatamente como ocorreu nos outros estágios, porém agora agrupado por dois íons cada, ou seja NO_3^- e o SO_4^{2-} apresentam 70% de

similaridade e o Cl^- e Na^+ , com 40% de similaridade. Descrevendo a significativa influência dos aerossóis marinhos nesta faixa de tamanho.

Com a distribuição das amostras no dendograma da figura 52.b, pode-se perceber a formação de dois grupos, sendo um deles formado apenas pela amostra JA195 que apresenta a maior concentração de Na^+ e Cl^- de todas as amostras e o outro grande grupo subdividido em 2 grandes grupamentos, um deles, o da extrema direita formado pelas amostras mais representativas (1ª campanha de Juazeiro e Morro do Chapéu) descrita anteriormente e no centro estão as amostras sem representatividade para as CPs. Confirmando que o spray marinho, à medida que é transportado a longas distância de sua fonte de emissão vai perdendo água e diminuindo de tamanho, por isso a predominância na moda grossa, como aqui demonstrado.

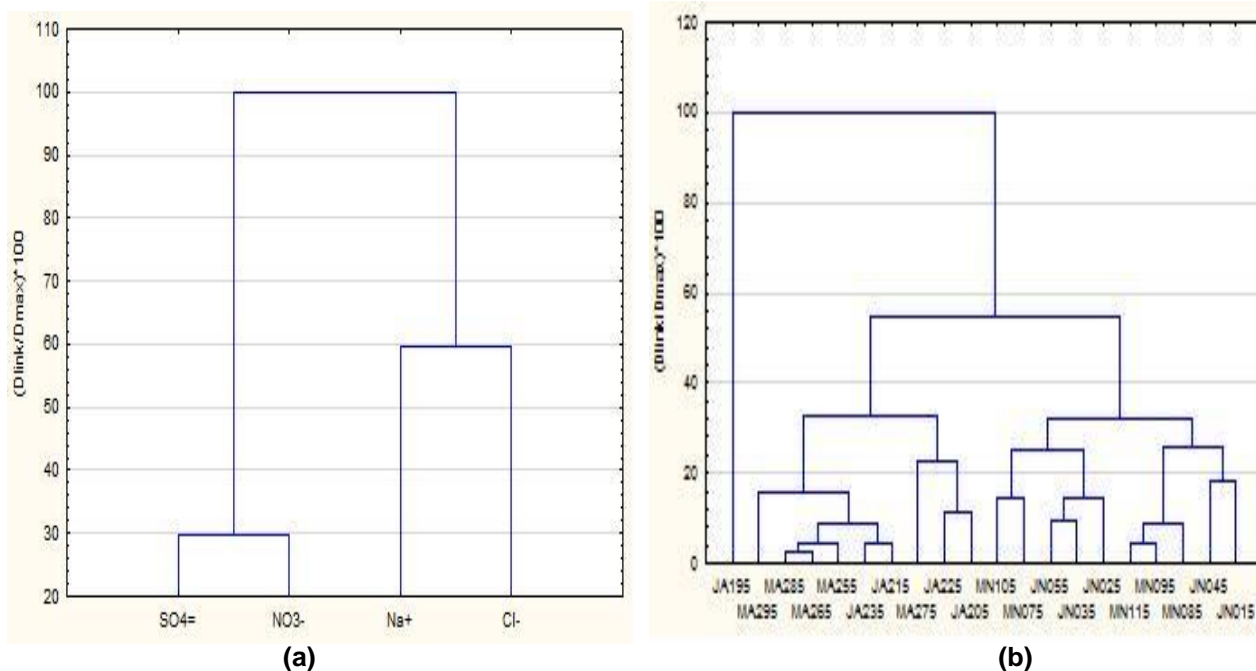


Figura 52. Dendrograma obtido por HCA de material particulado atmosférico: (a) Variáveis; (b) Amostras do estágio 5 (S5) – 4,9 μm do Impactador Berner.

Estágio 6: >14,9 μm

Foi construída a matriz de dados (tabela 29) utilizando os valores das concentrações de cada amostra, como descrito para os outros estágios.

Tabela 29. Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho (estágio 6: >14,9 μm) para a análise multivariada e concentrações (nmol m^{-3}) dos analitos nas estações de amostragem deste estudo.

	Analitos	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+
Estação/ Período	Amostras	nmol m^{-3}			
Juazeiro 01 – 06/11/2010	JN016	0,755	0,216	0,182	0,591
	JN026	0,67	0,0875	0,214	1,64
	JN036	0,872	0,322	0,541	0,696
	JN046	0,654	0,328	0,133	1,48
	JN056	0,782	0,277	0,179	0,449
Juazeiro 19 – 24/04/2011	JA196	2,52	0,105	0,101	8,58
	JA206	1,44	0,0612	0,0515	0,791
	JA216	1,18	0,0291	0,0238	0,000857
	JA226	0,433	0,011	0,0104	0,688
	JA236	1,16	0,0121	0,0138	0,516
Morro do Chapéu 07 – 12/11/2010	MN076	1,24	0,181	0,178	0,931
	MN086	0,984	0,123	0,17	0,782
	MN096	1,31	0,225	0,173	1,2
	MN106	1,4	0,194	0,181	1,77
	MN116	1,24	0,174	0,178	1,2
Morro do Chapéu 25 – 30/04/2011	MA256	0,944	0,0918	0,0522	0,823
	MA266	0,689	0,0534	0,0191	0,308
	MA276	1,51	0,0484	0,0518	1,04
	MA286	0,938	0,0954	0,0559	4,01
	MA296	3,86	0,336	0,255	0,39

A figura 53 apresenta os gráficos de escores e pesos utilizando duas componentes principais para explicar os resultados que estão associados a cada variável (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+) para o diâmetro de partícula >14,9 μm).

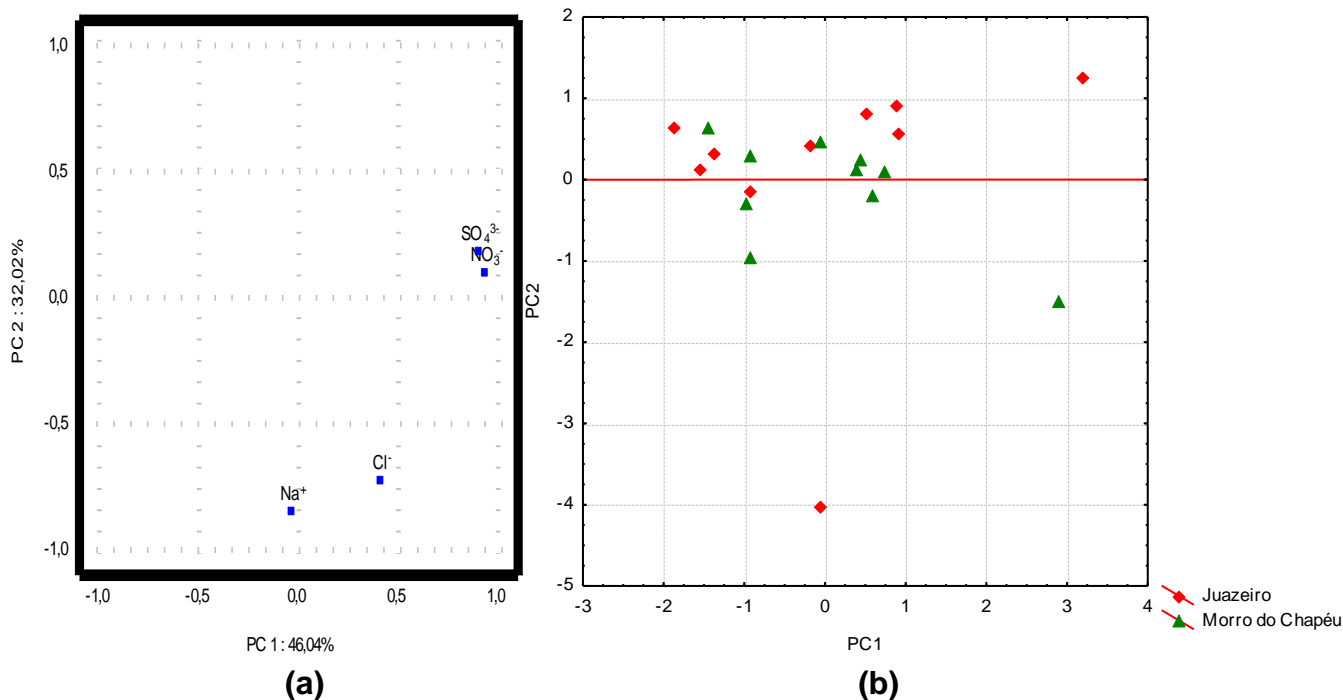


Figura 53. (a) Gráfico de pesos (projeção das variáveis no espaço); (b) Gráfico dos escores de PC1 versus PC2, obtido de todas as variáveis nas amostras de material particulado atmosférico com a projeção das variáveis no espaço.

Com base na figura 53 para o diâmetro $>14,9 \mu\text{m}$, a ACP indica que a CP1, responde por 46,04% da variância total e o CP2 com 32,02%.

Pelos gráficos de escores e pesos, também não apresenta separação nem tendência de separação entre as amostras de Juazeiro e Morro do Chapéu. Porém, de acordo com a tabela 30, observa-se que, novamente, as amostras da 1ª campanha de Juazeiro e de Morro do Chapéu, pois são as amostras com as maiores concentrações de Na^+ e Cl^- , sendo que a amostra em JN036 particular, possui a maior concentração de SO_4^{2-} do grupo; a amostra JA196 possui as maiores concentrações de Na^+ e Cl^- e a amostra MA296 possui as maiores concentrações de SO_4^{2-} ; NO_3^- e Cl^- do grupo de dados obtidos. Mostrando novamente a influência do spray marinho na região pela alta contribuição de Na^+ . Nos 3º e 4º quadrantes concentram o restante das amostras que não possuem representatividade nos CPs.

No dendograma apresentado na figura 54, observa-se a formação de dois grupos de variáveis (54.a), exatamente como ocorreu nos outros estágios, porém agora agrupando NO_3^- e o SO_4^{2-} apresentam 92% de similaridade e posteriormente com o Cl^- , com 12% de similaridade. Mostrando, como nos outros estágios, fonte mista de

influência (natural e antrópica) e, o grupo predominantemente formado pelo Na^+ , prova a contribuição do spray marinho na moda grossa.

Com a distribuição das amostras no dendograma da figura 54.b, pode-se perceber a formação de dois grupos, sendo um deles formado apenas pela amostra JA196 que apresenta a maior concentração de Na^+ e Cl^- de todas as amostras e o outro grande grupo subdividido em 4 grupamentos, três deles formados apenas pelas amostras: MA296, que possui as maiores concentrações de SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- do grupo de dados obtidos, MA286, que detêm a maior concentração de Na^+ do grupo e JN036 que possui a maior concentração de SO_4^{2-} do grupo. Seguidas de um grande subgrupo formado pelo restante das amostras da 1ª campanha de Juazeiro e Morro do Chapéu, que tem altas concentrações de SO_4^{2-} e Na^+ (no centro) e na extrema direita, formado pelo restante das amostras sem representatividade para as CPs.

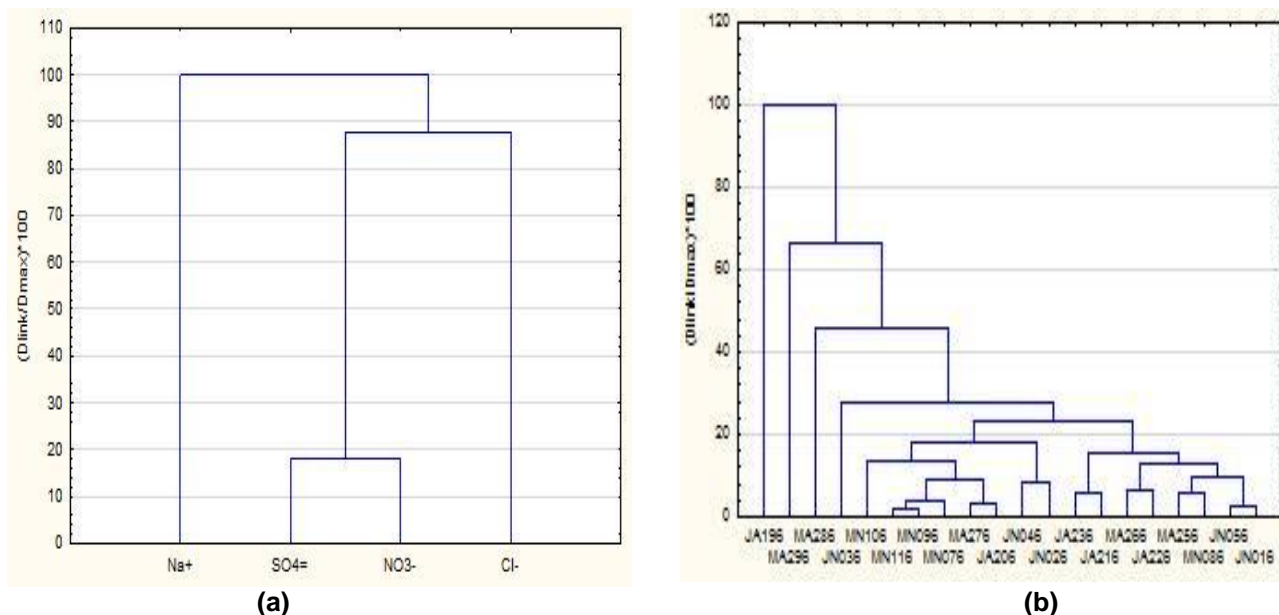


Figura 54. Dendrograma obtido por HCA de material particulado atmosférico: ligação Ward's com medidas das distâncias Euclidiana. (a) Variáveis; (b) Amostras do estágio 6 (S6) – $>14,9 \mu\text{m}$ do Impactador Berner.

6.3 MEDIDAS ISOTÓPICAS

6.3.1 Caracterização Isotópica da Precipitação

O hidrogênio e o oxigênio fazem parte da molécula da água e apresentam cada um deles, três formas isotópicas: o hidrogênio: ^1H , D (^2H) e T (^3H) e o oxigênio ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O . Assim sendo, O isótopo do oxigênio ^{18}O dá outra contribuição através da razão isotópica $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ que representa a razão das concentrações relativas dos dois isótopos estáveis.

O fracionamento isotópico ocorre em qualquer reação termodinâmica devido à diferença nas taxas de reação para diferentes espécies de moléculas, o que resulta em uma concentração desproporcionada de um isótopo em relação ao outro. Na ocorrência da evaporação, que causa o fracionamento isotópico, as águas residuais ficam mais enriquecidas em isótopos pesados, apresentando valores de $\delta(\text{‰})$ mais positivos. Na condensação ocorrida para a formação das nuvens ocorre o inverso, as moléculas pesadas da água condensam-se mais facilmente, deixando o vapor residual mais pobre em isótopos pesados, apresentando valores de $\delta(\text{‰})$ mais negativos. As razões isotópicas variam nas águas das chuvas, de acordo com a origem da água e dos processos que ocorrem durante o seu deslocamento e de seu armazenamento superficial, como clima do local da chuva (pluviosidade e temperatura), suas características geográficas (distância à costa, elevação) e com o grau de evaporação sofrida. Assim sendo, estas moléculas marcam a água e são utilizadas como traçadores para pesquisar a história da água.

Para a quantificação deste parâmetro, os resultados são dados em função do seu desvio ($\delta\text{‰}$) em relação a uma água padrão,

$$\delta \text{‰} = [(R_a - R_p)/R_p] * 10^3$$

Onde, R_a é a razão isotópica na amostra e R_p no padrão SMOW (Standard Mean Ocean Water), distribuído pela IAEA (International Atomic Energy Agency). O padrão SMOW originalmente era água do oceano escolhido por Craig (1961a).

O excesso de deutério (d) é uma função da fonte de vapor d'água e do grau de reciclagem hidrológica na bacia. Aumentos em d é resultado da contribuição adicional do vapor d'água reciclado da evaporação da água superficial e da água capturada pela interceptação durante o evento climático (ROZANSKI; ARAGUÁS-ARAGUÁS, 1993). Segundo Armengaud et al. (1998), d fornece informação sobre a distância das fontes evaporativas que deram origem as chuvas, ou seja, massas de ar sujeitas a vários episódios consecutivos de condensação e evaporação produzem precipitações com valores elevados de excesso de deutério.

O excesso de deutério (d) é expresso por:

$$d = \delta D - 8\delta O^{18}(\text{‰})$$

O parâmetro d depende também da localização, o valor médio apresentado por Craig (1961) é 10 (‰).

Nas Tabelas 30 a 31 e Figuras 55 a 56 apresenta-se a variação diária da precipitação nas duas estações de amostragem com seus respectivos valores isotópicos, assim como o excesso de deutério (d) calculado, possibilitando a caracterização da variabilidade temporal e espacial comparada com a análise da origem e mecanismos de formação das chuvas.

Tabela 30. Precipitação diária e valores isotópicos - Juazeiro (2010-2011)

Amostras	Data da Amostragem	δD (‰)	δO^{18} (‰)	d(‰)	Precipitação (mm)
1	09 - 10/12/2010	-3,4	-0,2	-1,8	61,5
2	10 - 11/12/2010	-11,4	-0,74	-5,48	8,9
3	11 - 12/12/2010	-26,7	-3,76	3,38	24,5
4	12 - 13/12/2010	-46,3	-5,78	-0,06	57,8
5	14 - 15/12/2010	-28	-0,91	-20,72	4,5
6	28 - 29/12/2010	-18,2	-2,02	-2,04	25,4
7	30 - 31/12/2010	5	0,56	0,52	34,2
8	04 - 05/01/2011	13,6	-1,79	27,92	2,3
9	10 - 11/01/2011	14,9	-3,33	41,54	17,3
10	13 - 14/01/2011	3,4	-3,11	28,28	8,1
11	23 - 24/01/2011	28,8	1,67	15,44	1,8
12	25 - 26/01/2011	9,5	-3,3	35,9	24,6
13	16 - 17/02/2011	18	-0,85	24,8	6,4
14	21 - 22/02/2011	5,9	-2,09	22,62	4,3
15	24 - 25/02/2011	4,1	-2,34	22,82	6,1
16	25 - 26/02/2011	4	-2,57	24,56	5,8
17	26 - 27/02/2011	-6,9	-3,82	23,66	3
18	27 - 28/02/2011	3,9	-2,82	26,46	20,8
19	01 - 02/03/2011	-1,9	-2,68	19,54	4,6
20	03 - 04/03/2011	9,7	-1,78	23,94	30,5
21	06 - 07/03/2011	11,5	-0,81	17,98	8
22	07 - 08/03/2011	-3,3	-1,97	12,46	22,5
23	12 - 13/03/2011	6,1	-0,04	6,42	13,2
24	13 - 14/03/2011	9,2	0,94	1,68	6,1
25	20 - 21/03/2011	-14,5	-3,45	13,1	39,6
26	27 - 28/03/2011	-1,4	-1,08	7,24	13,4
27	03 - 04/04/2011	28,3	2,55	7,9	4,7
28	08 - 09/04/2011	-31,2	-4,21	2,48	16,3
29	23 - 24/04/2011	10,1	-0,02	10,26	11,5
30	02 - 03/05/2011	-45,4	-5,7	0,2	11,3
31	03 - 04/05/2011	-0,4	0	-0,4	11,9
32	04 - 05/05/2011	-58,5	-6,81	-4,02	1,8
33	17 - 18/05/2011	9,2	2,07	-7,36	3,6
34	31 - 01/08/2011	9,6	0,96	1,92	2,8
35	16 - 17/10/2011	8,8	1,63	-4,24	6,7
36	18 - 19/10/2011	-3,3	-0,5	0,7	8,4
37	20 - 21/10/2011	3,6	0,01	3,52	0,3
38	02 - 03/11/2011	8,1	2,25	-9,9	1,8
39	08 - 09/11/2011	-0,6	0,34	-3,32	8,9

Tabela 31. Precipitação diária e valores isotópicos – Morro do Chapéu (2010-2011)

Amostras	Data da Amostragem	δD (‰)	δO^{18} (‰)	d(‰)	Precipitação (mm)
1	06 - 07/12/2010	23,3	-2,04	39,62	14,8
2	12 - 13/12/2010	-38,9	-9,17	34,46	72,9
3	13 - 14/12/2010	-10,7	-5,75	35,3	3,1
4	14 - 15/12/2010	-48,6	-9,49	27,32	12,8
5	15 - 16/12/2010	22,7	-1,88	37,74	6,7
6	20 - 21/12/2010	18,8	-3,11	43,68	2,7
7	25 - 26/12/2010	10,7	-3,51	38,78	7,3
8	29 - 30/12/2010	-7,5	-1,33	3,14	1,0
9	30 - 31/12/2010	4,7	-3,05	29,1	33
10	07 - 08/01/2011	16,7	-1,96	32,38	2,5
11	10 - 11/01/2011	7,5	-3,43	34,94	2,2
12	13 - 14/01/2011	-10,7	-4,03	21,54	2,3
13	21 - 22/01/2011	0,8	-3,19	26,32	1,6
14	25 - 26/01/2011	12,3	-1,65	25,5	4,7
15	14 - 15/02/2011	12,7	-0,74	18,62	2,5
16	18 - 19/02/2011	6,6	-0,86	13,48	3,0
17	24 - 25/02/2011	5,9	-0,12	6,86	6,8
18	26 - 27/02/2011	-16,2	-3,41	11,08	38,6
19	27 - 28/02/2011	-15,9	-2,8	6,5	1,5
20	05 - 06/03/2011	10	-0,92	17,36	2,7
21	11 - 12/03/2011	-8,3	-2,69	13,22	60,6
22	12 - 13/03/2011	3,3	-1,74	17,22	5,1
23	15 - 16/03/2011	-34,9	-4,38	0,14	6,2
24	22 - 23/03/2011	-18,8	-4,1	14	0,8
25	23 - 24/03/2011	-3,8	-1,98	12,04	1,8
26	26 - 27/03/2011	-4,5	-1,62	8,46	4,0
27	27 - 28/03/2011	-1,6	-2,14	15,52	7,1
28	12 - 13/04/2011	1,1	-1,73	14,94	1,5
29	18 - 19/04/2011	6,4	-1,12	15,36	8,4
30	21 - 22/04/2011	5	-1,79	19,32	3,3
31	23 - 24/04/2011	1	-2,26	19,08	3,0
32	29 - 30/04/2011	-10,7	-1,56	1,78	1,7
33	03 - 04/05/2011	0,9	-1,66	14,18	1,6
34	05 - 06/05/2011	2,4	-1,33	13,04	1,1
35	07 - 08/05/2011	-1,7	-1,8	12,7	5,1
36	19 - 20/05/2011	0,8	-1,19	10,32	2,5
37	24 - 25/05/2011	3,9	-0,48	7,74	1,8
38	02 - 03/06/2011	7,7	-1,44	19,22	1,9
39	16 - 17/06/2011	11,5	-1,38	22,54	3,4
40	01 - 02/07/2011	6,8	-0,79	13,12	2,7
41	10 - 11/07/2011	8,8	-1,32	19,36	2,2
42	18 - 19/07/2011	6	-0,72	11,76	1,8

45	30 - 31/07/2011	7,1	-0,46	10,78	2,9
46	06 - 07/08/2011	3,2	-2,11	20,08	10
47	22 - 23/08/2011	10,4	-0,7	16	2,1
48	24 - 25/08/2011	10,6	-0,44	14,12	2,1
50	17 - 18/09/2011	10,4	-1,43	21,84	3,3
51	17 - 18/10/2011	-16,7	-3,29	9,62	7,4
52	20 - 21/10/2011	-0,6	-1,14	8,52	4,0
53	21 - 22/10/2011	8	-0,68	13,44	6,2
54	22 - 23/10/2011	-0,7	0,02	-0,86	19,9
55	09 - 10/11/2011	-9,8	-1,77	4,36	15,6
56	11 - 12/11/2011	-1,9	-0,1	-1,1	3,3

A avaliação dos mecanismos de formação de chuva na região foi realizada com base nos relatórios fornecidos por CPTEC (CPTEC-Proclima, 2010 e 2011) comparados aos dados isotópicos e aos valores diários de precipitação medidos nas estações meteorológicas (Morro do Chapéu: INMET; Juazeiro: Estação Meteorológica da UNIVASF).

O mecanismo de formação das chuvas foi baseado em modelos de Circulação Geral da Atmosfera (MCGA) e Circulação Geral Acoplado Oceano-Atmosfera (MCGC) do INPE/CPTEC, do ECMWF, Meteo-France, UK Met Office, e dos resultados dos MCGA disponibilizados pelo International Research Institute for Climate Prediction (IRI): National Centers for Environmental Predictions (NCEP), National Center for Atmospheric Research (NCAR), NASA's Seasonal Interannual Prediction Project (NSSIP), COLA e Max Plank Institute for Meteorology (MPI), além das análises das características climáticas globais observadas.

A atuação de sistemas típicos dos meses de verão na América do Sul se refletiu na ocorrência de chuvas acumuladas acima da média em parte das Regiões Nordeste e Sudeste do Brasil, com destaque para o estabelecimento da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), especialmente nos meses de dezembro de 2010 e janeiro de 2011, onde se iniciou a temporada de chuvas, a previsão indica comportamento típico de verão. Em dezembro, mês de maior intensidade no volume das chuvas, que foram encontrados valores isotópicos mais negativos (média de -18,4 e -2,83‰ para o δD e -1,84 e -4,37‰ para $\delta^{18}O$, em Juazeiro e Morro do Chapéu, respectivamente). Em janeiro, chuvas de baixa intensidade, levaram a valores

isotópicos maiores (média de +14,0 e +5,32 ‰ para o δD e -1,97 e -2,86‰ para $\delta^{18}O$, em Juazeiro e Morro do Chapéu, respectivamente), como pode se verificar nas tabelas 31 e 32.

No que se refere ao excesso de deutério (d), o qual fornece informações sobre a distância das fontes evaporativas que deram origem as chuvas (Craig, 1971). Assim sendo, em média os valores de Juazeiro e Morro do Chapéu são: 9,4 ($d_{max} = 41,5$ e $d_{min} = -20,7$) e 17,4 ($d_{max} = 43,7$ e $d_{min} = -1,1$) partes por mil, respectivamente. O que significa dizer que as chuvas em Morro do Chapéu são de fontes mais distantes, uma vez que as massas de ar sofrem vários episódios consecutivos de condensação e evaporação produzindo precipitações com valores elevados de excesso de deutério.

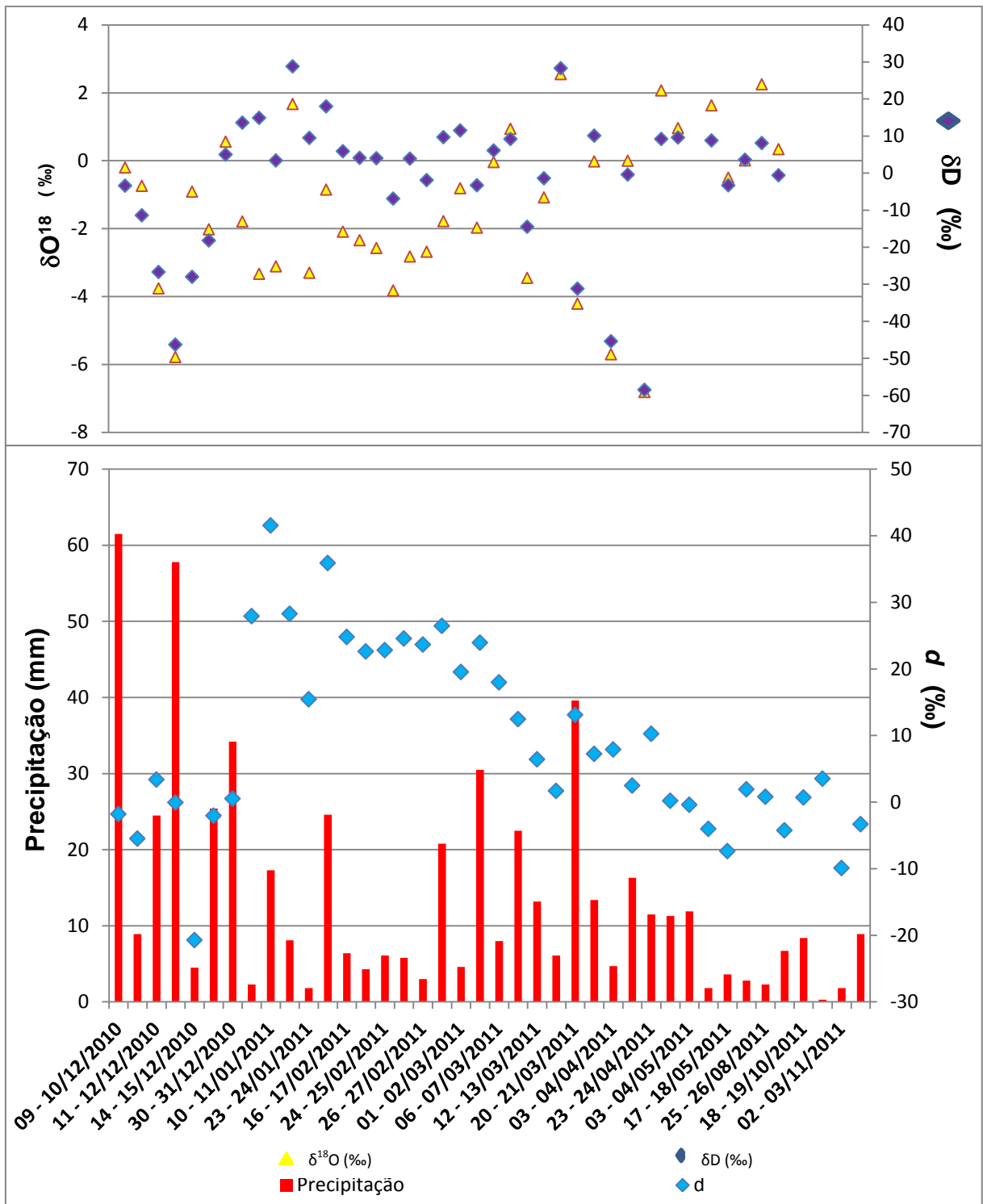


Figura 55. Variação da precipitação total diária e valores isotópicos - Juazeiro (2010-2011)

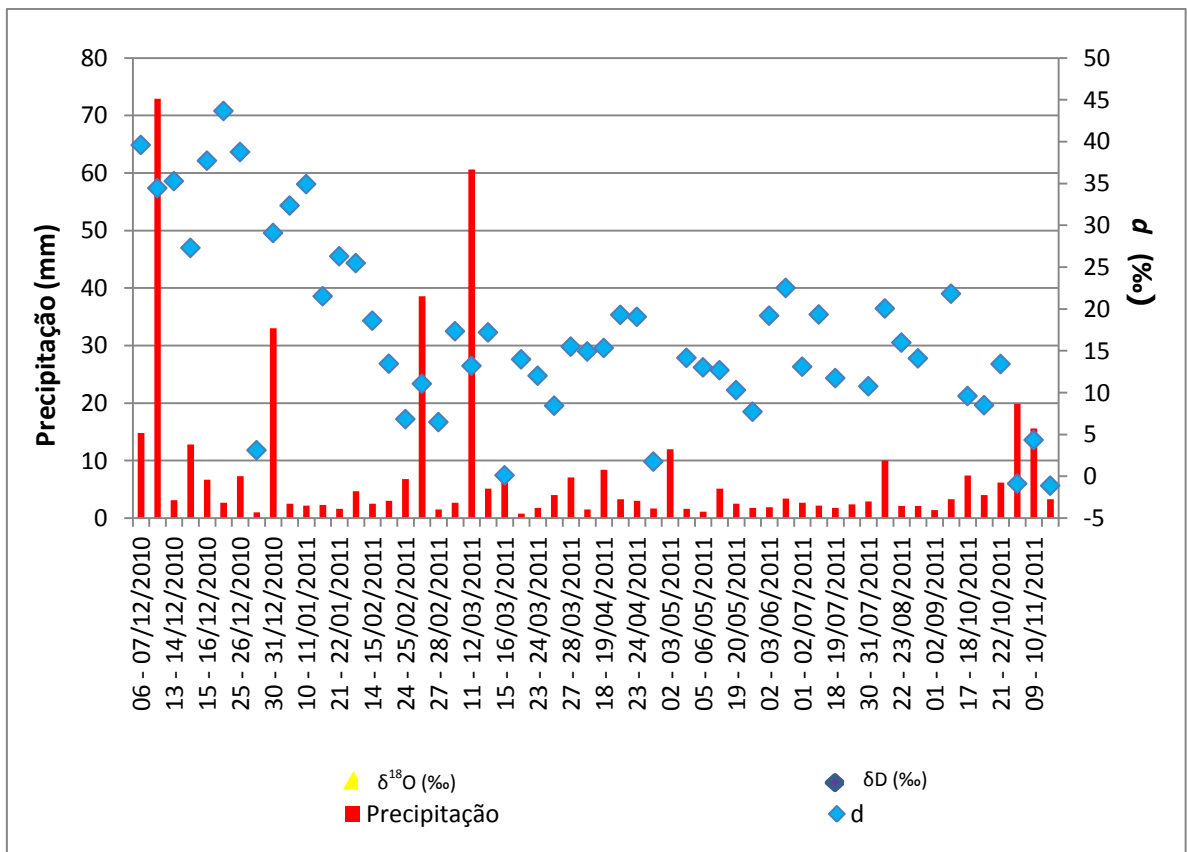
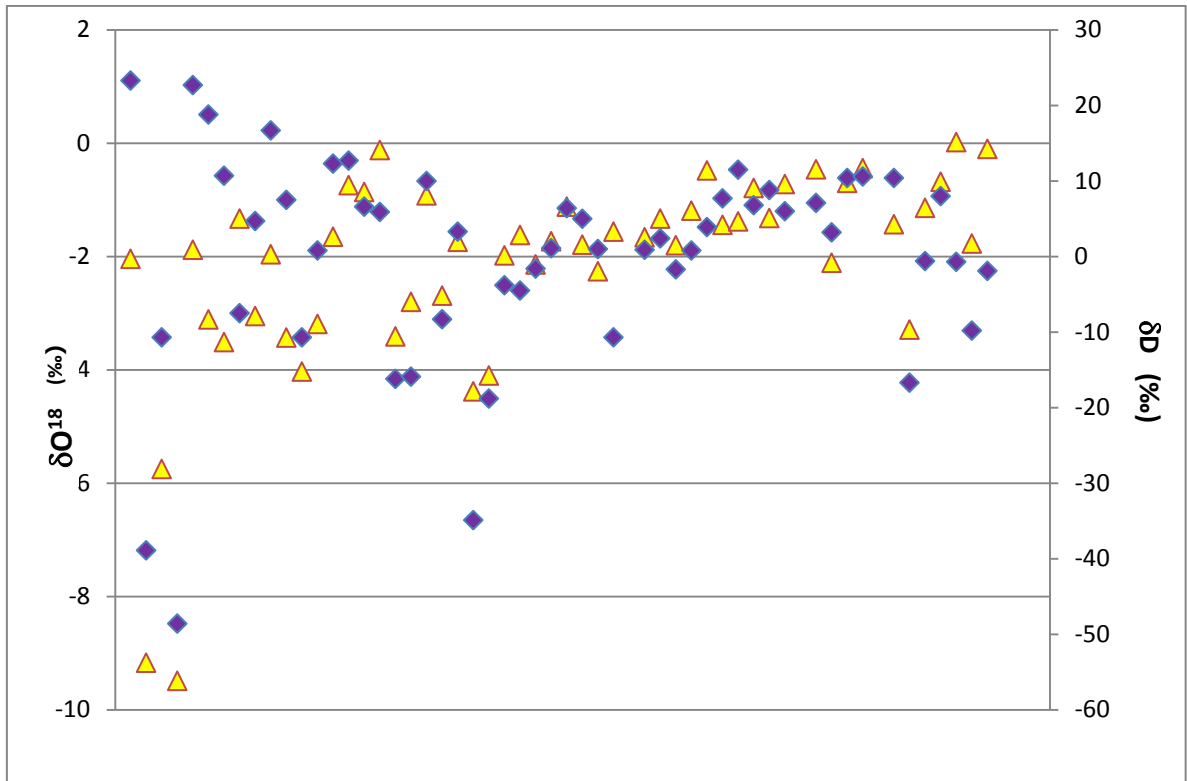


Figura 56. Variação da precipitação total diária e valores isotópicos – Morro do Chapéu (2010-2011)

Segundo o boletim de informações climáticas do CPTEC/INPE, se por um lado, a persistência do fenômeno La Niña durante os meses de fevereiro, março e abril de 2011, favorece a ocorrência de chuvas na categoria acima da normal, por outro, tem-se o aquecimento do Atlântico Norte, que, pode desfavorecer a ocorrência de chuvas, especialmente no setor norte, onde predomina a atuação da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) nesta época do ano. Essa diminuição na intensidade das chuvas, exceto em março, onde a ocorrência de dois episódios de ZCAS favoreceu o aumento das chuvas no setor central do Brasil, principalmente durante a primeira quinzena de março, observaram-se valores isotópicos mais positivos para δD na cidade de Juazeiro (média de +3,05‰ para o δD e -1,82‰ para $\delta^{18}O$) e em Morro do Chapéu, apesar da diminuição no regime de chuvas, alguns eventos de maior precipitação contribuíram para valores isotópicos negativos de δD e de $\delta^{18}O$ (média de -3,48‰ para o δD e -2,00‰ para $\delta^{18}O$).

A maior irregularidade na distribuição das anomalias de precipitação ocorreu durante parte dos meses de abril, maio e junho, quando se observou o deslocamento da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) ao norte de sua posição climatológica; a maior atuação dos Vórtices Ciclônicos em Altos Níveis (VCAN) sobre o Nordeste do Brasil. O aquecimento das águas superficiais na região do Atlântico Tropical Sul pode contribuir para a ocorrência de distúrbios ondulatórios de leste mais intensos adjacente à costa leste do Nordeste do Brasil. Estes sistemas se configuram nos meses de outono e inverno e estão associados ao escoamento de leste que costuma intensificar neste período do ano, favorecendo o aumento climatológico das chuvas neste setor do Nordeste. Porém este aumento no volume das chuvas só foi sentido em Juazeiro, no mês de maio, onde encontramos valores isotópicos negativos de δD e de $\delta^{18}O$ (média de -23,8‰ para o δD e -2,61‰ para $\delta^{18}O$). Isso seria esperado, uma vez que chuvas mais abundantes levam a valores negativos de δD e $\delta^{18}O$ que chuvas mais fracas.

Os modelos de previsão climática indicam uma situação de transição na região do Pacífico Equatorial, ou seja, neutralidade entre condições de La Niña e El Niño durante o trimestre JJA/2011 (junho, julho e agosto). Esta situação implica menor impacto do fenômeno El Niño-Oscilação Sul (ENOS) sobre o regime da precipitação

no Brasil. Devido a esse fenômeno houve escassez das chuvas em grande parte da Região Nordeste. Morro do Chapéu teve seus valores isotópicos avaliados com média de +8,26‰ para o δD e -1,10‰ para $\delta^{18}O$. Somente no mês de agosto, foi considerado um mês quente e com ocorrência de baixos valores de umidade relativa do ar na maior parte do Brasil, com ocorrência dos sistemas frontais, que transporta umidade da região tropical para latitudes mais altas, e também associado a perturbações na alta troposfera, podemos avaliar também a cidade de Juazeiro com valores isotópicos extremamente positivos, com média de +9,60‰ para o δD e +0,96‰ para $\delta^{18}O$.

O escoamento atmosférico no decorrer do mês de setembro contribuiu para a ocorrência de temperaturas máximas acima da média e de baixos valores de umidade relativa do ar na maior parte do Brasil. Os sistemas frontais atuaram sobre a costa leste do Brasil. Na Região Nordeste, as chuvas ocorreram predominantemente abaixo do esperado devido à atuação anômala do sistema de alta pressão do Atlântico Sul, cujo centro mais amplo posicionou-se muito próximo à costa leste do Brasil, inibindo a ocorrência de chuvas.

Os modelos de previsão climática indicam o possível retorno de condições de La Niña durante o trimestre outubro a dezembro de 2011. Essa tendência condicionou a previsão de consenso que indica maior probabilidade de chuvas na categoria acima da normal climatológica no extremo norte do Brasil. O período chuvoso teve início durante a segunda quinzena de outubro na maior parte do setor central do País, houve a formação do primeiro episódio de ZCAS com a configuração de regiões de convergência de umidade entre o sul da Região Norte e as áreas oceânicas adjacentes ao sudeste do Brasil. Os totais mensais de precipitação também excederam a climatologia em grande parte das Regiões Nordeste e Sul do Brasil.

Características típicas do fenômeno La Niña foram notadas nos campos oceânicos e atmosféricos no decorrer de novembro de 2011. A atuação de episódios de ZCAS e a formação de vórtices ciclônicos nos altos níveis da atmosfera contribuíram para um padrão de chuvas acima da normal climatológica na maior parte da Região Nordeste. Dessa forma foram encontrados valores isotópicos mais positivos em Juazeiro,

acompanhando o regime de chuvas menos intenso (média de +3,40‰ para o δD e +0,85‰ para $\delta^{18}O$). Em Morro do Chapéu, que obteve eventos considerados de chuvas, os valores isotópicos foram mais negativos, (média de -4,18‰ para o δD e -1,10‰ para $\delta^{18}O$).

A figura 57 representa os resultados das medidas de oxigênio-18 e deutério, mensais, obtidos a partir das amostras de água de chuva. Em ambos, para Juazeiro e Morro do Chapéu, os valores isotópicos foram significativamente menor que o da reta meteórica global (LMG), igual a 8 ($\delta D = 8\delta^{18}O + 10$) (CRAIG, 1961a), a qual possui inclinação 8, mas em clima seco a evaporação durante a queda das chuvas produz inclinação menor do que 8. Para as águas do nordeste brasileiro, a expressão encontrada por Salati et al. (1971) apresenta-se na forma de : $\delta D = 7,6\delta^{18}O + 9,7$. Observa-se que os valores isotópicos indicam que a evaporação sofrida pelas gotas de chuvas, durante sua queda, ocorreu em condições de não equilíbrio, ou seja, houve um fracionamento mais intenso dos isótopos de oxigênio do que dos de hidrogênio. Situação similar foi verificada para os valores isotópicos de amostras de chuvas coletadas diariamente das cidades de Juazeiro e Morro do Chapéu (figura 58), exibindo valores abaixo da LMG.

É importante ressaltar que a linha meteórica local é controlada por fatores climáticos, e o ano de 2011, foi marcado por escassez de chuvas em muitas localidades da região semi-árida, predominando desta forma o clima bastante seco na referida região, contribuindo para a inclinação menor da reta de correlação, pois estas águas devem sofrer uma evaporação mais acentuada. A quantidade total de precipitação no período estudado, 2010-2011, em Juazeiro foi de 547,2 mm e em Morro do Chapéu foi, extraordinariamente menor, 442,9 mm.

Em comparação com o estudo realizado por Fontes (2008), na localidade de Morro do Chapéu, a mesma obteve coeficiente angular de 8,6 ($\delta D = 8,6\delta^{18}O + 12,3$) e uma distribuição de dados mais próximos da LMG, porém a precipitação total no ano de 2006-2007 foi de 646,9 mm, somado a uma distribuição mais favorável das chuvas. Desta forma, pode-se concluir que o clima mais seco, realmente contribui para o enriquecimento dos valores isotópicos e, afastamento da inclinação da LMG.

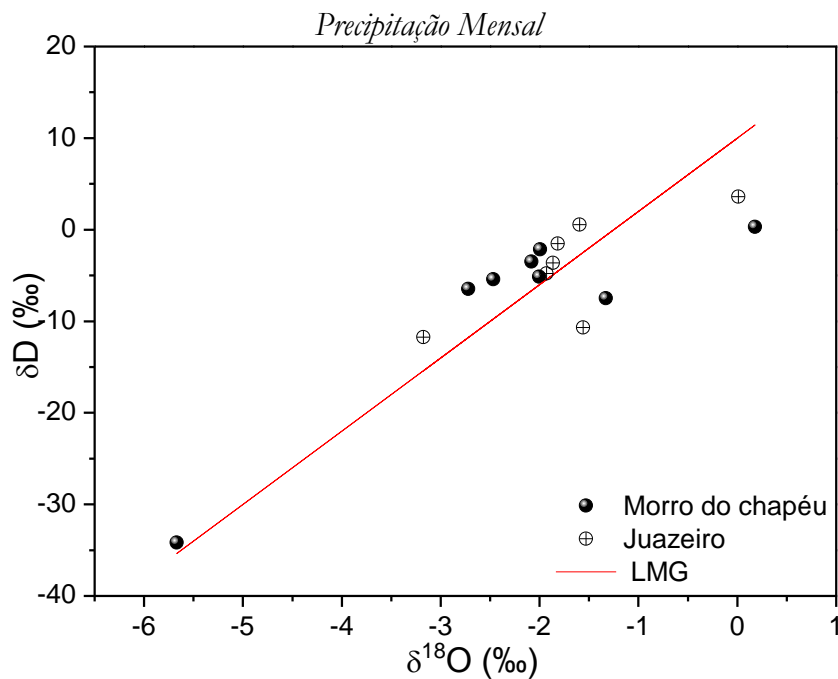


Figura 57. Diagrama $\delta\text{D} \times \delta^{18}\text{O}$ dos valores isotópicos das águas de precipitação mensal das estações de Juazeiro e Morro do Chapéu e linha meteórica global (LMG).

A figura 58, que apresenta os valores de δD versus $\delta^{18}\text{O}$ juntamente com a linha meteórica global ($\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$) e regional ($\delta\text{D} = 7,6\delta^{18}\text{O} + 9,7$), definidas respectivamente por Craig (1961a) e Salati (1971) para as amostras coletadas no período de dezembro de 2010 a novembro de 2011, também evidencia águas evaporadas.

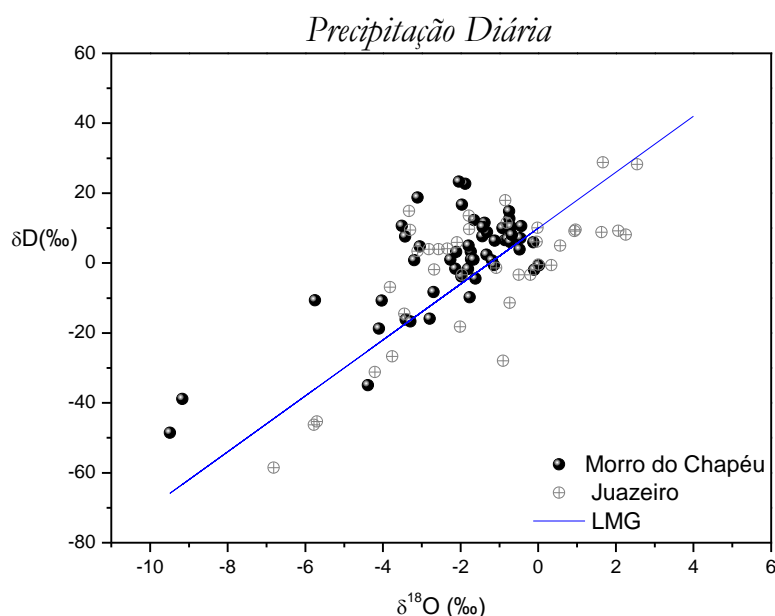


Figura 58. Diagrama $\delta D \times 8\delta^{18}O$ dos valores isotópicos das águas de precipitação diária das estações de Juazeiro e Morro do Chapéu e linha meteórica global (LMG).

Segundo Frischkorn & Santiago(2000), as chuvas atuais na região Nordeste exibem cerca de $\delta^{18}O \sim 3 \text{ ‰}$. No caso dos estudos discutidos aqui usamos o "Efeito de evaporação", o que provoca um aumento de $\delta^{18}O$ em corpos d'água com a progressiva evaporação da superfície livre, e o "efeito da temperatura", que descreve um aumento de $\delta^{18}O$ nas chuvas com o aumento da temperatura atmosférica.

É conhecido que os isotópos pesados do hidrogênio e o oxigênio na água da chuva diminuem com o aumento da altitude. Isto é atribuído à condensação progressiva do vapor atmosférico e da fase condensada da chuva, que ocorrem quando as massas de ar sobem ao longo das encostas de altas montanhas. À medida que as taxas de $^2H/^1H$ e $^{18}O/^16O$ são ligeiramente maiores na água líquida removida por precipitação do que no vapor residual, este último torna-se progressivamente empobrecido em isotópos pesados (GONFIANTINI et al., 2001). Por esta razão, os valores isotópicos de Morro do Chapéu, mostram que os dados isotópicos são substancialmente menores do que os dados de Juazeiro. Porém, em contraste os dados de Morro do Chapéu, não mostraram o efeito da temperatura ou da altitude, sugerindo que uma série de fatores combinados, principalmente, a quantidade de precipitação, influenciou nos valores isotópicos.

O padrão isotópico observado nas estações de amostragem deve estar associado com a origem e história das massas de ar que produziram essa precipitação. E, este fator é bastante pertinente para explicar a não concordância dos dados de Morro do Chapéu com a altitude. Sendo assim, os dados obtidos foram confrontados com as trajetórias das massas de ar (apêndice C), para cada dia de amostragem de água de chuva). Nos períodos de maior volume de precipitação, na cidade de Morro do Chapéu, predominou as massas de ar vindas da região norte-nordeste, ficando desta forma evidenciado que os valores isotópicos obtidos não são originados nas massas de ar vindas do Oceano Atlântico e, desta forma, a altitude não influencia nos resultados.

A figura 59 ilustra um dos exemplos das trajetórias das massas com origem continental de ar que chegam a cidade de Morro do Chapéu em dezembro de 2010, período este conhecido como início das chuvas na região.

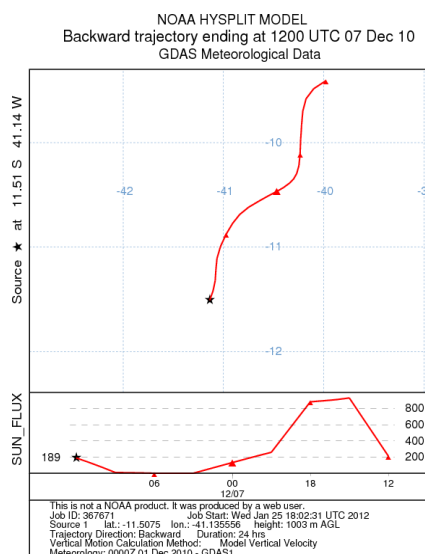


Figura 59. Trajetórias reversas das massas de ar em Morro do Chapéu (dezembro/2010).

7 CONCLUSÕES

- ✚ A composição da água da chuva foi estudada durante 1 ano, em duas estações de amostragem, Juazeiro e Morro do Chapéu, no Semi-Árido Baiano, com diferentes índices de precipitação, mostrando que a atmosfera de ambas as localidades sofre influência significativa marinha, assim como das partículas do solo resuspensas e de fontes antrópicas. Em Juazeiro os níveis de concentração da maioria dos íons na chuva e no MP atmosférico foram mais altos, principalmente nos períodos de maior estiagem.
- ✚ Tanto os estudos de correlações entre os íons na chuva, como a análise de componentes principais (ACP) mostraram além da origem marinha a existência de outras fontes, continentais naturais e/ou antrópicas que exercem o controle sobre a composição da atmosfera da região.

Em relação à PRECIPITAÇÃO:

JUAZEIRO:

- ✚ A **chuva** apresentou pH entre 5,98 e 7,33, com média ponderada por volume (MPV) 6,80, sugerindo neutralização da acidez da chuva pela amônia ou por partículas básicas do solo, ou ainda, pelo spray marinho, calculada em média como 26,3%.
- ✚ A condutividade variou de 5,21 a 70,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e as concentrações molares médias iônicas, decresceram na seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}^+$.
- ✚ A estimativa da influência do spray marinho na chuva mostrou a seguinte contribuição nos constituintes: Cl^- (56%), SO_4^{2-} (38%), Mg^{2+} (14%), Ca^{2+} (2,5%) e K^+ (2,2%).

- ✚ A distribuição temporal de SO_4^{2-} com níveis mais elevados na chuva entre os meses de maio a novembro mostra que a maior contribuição deste íon provém da oxidação de SO_2 lançado na atmosfera principalmente pela queima da biomassa de cana de açúcar, atividade intensa na região durante aquele período.
- ✚ Concentrações altas e atípicas de Ca^{2+} na chuva de Juazeiro evidencia a dissolução de CaCO_3 , proveniente das atividades de mineração de calcário na região. Apenas um pequeno percentual está associado ao spray marinho (2,5%).
- ✚ Existe uma correlação moderada de NO_3^- com o pH ($r = 0,43$) da chuva, podendo indicar que este íon participa da acidez da atmosfera local. Sua forte correlação com Ca^{2+} indica ressuspensão de poeira do solo.

MORRO DO CHAPÉU:

- ✚ O pH da chuva variou de 6,40 a 7,24, com MPV 6,75, sugerindo neutralização da acidez da chuva pela amônia ou por partículas básicas do solo, ou ainda, pelo spray marinho, calculada em média como 27,6%.
- ✚ A condutividade variou de 4,58 a 19,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e as concentrações molares médias iônicas, decresceram na seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$.
- ✚ A estimativa da influência do spray marinho na chuva apresentou a seguinte contribuição: Cl^- (92%), SO_4^{2-} (81%), Mg^{2+} (26%), Ca^{2+} (57%) e K^+ (0%), mostrando que nesta localidade praticamente só existe como fonte de Cl^- o aporte do aerossol marinho.
- ✚ Pela matriz de correlação de Pearson, observa-se que NO_3^- não correlaciona com o pH da chuva em Morro do Chapéu ($r = -0,33$), evidenciando outra origem predominante para este íon, além de transformações dos óxidos de

nitrogênio em ácido nítrico. Sua correlação com Ca^{2+} pode indicar origem comum em solos da região (ressuspensão).

Em relação ao MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO:

- ✚ O nível de concentração das principais espécies inorgânicas no material particulado atmosférico da região semi-árida baiana está na faixa de 13,6-26,9 nmol m^{-3} Cl^- ; 3,23-17,6 nmol m^{-3} NO_3^- ; 2,87-11,0 nmol m^{-3} SO_4^{2-} e 11,5-37,0 nmol m^{-3} Na^+ .
- ✚ A predominância de SO_4^{2-} e NO_3^- na moda fina das partículas atmosféricas ($\leq 1,7$) e o *déficit* de Cl^- calculado, evidenciam a ocorrência de transformações gás-partícula envolvendo o spray marinho e gerando aerossóis secundários, caracterizando o material particulado presente na atmosfera da região semi-árida, junto com Cl^- e Na^+ , que são os íons mais abundantes e se distribuem em partículas $\geq 1,7$.
- ✚ A contribuição de $\text{SO}_4^{2-}_{\text{nss}}$ no material particulado atmosférico foi de 8 e 2% em Juazeiro e de 7 e 22% em Morro do Chapéu, nas campanhas em novembro/2010 e abril/2011, respectivamente, com distribuição de tamanho predominando em 0,18 μm .

Em relação às MEDIDAS ISOTÓPICAS:

- ✚ Os dados dos isótopos ambientais oxigênio-18 e deutério caracterizaram a precipitação na área de estudo, apresentando valores máximos e mínimos de 28,8‰ e -58,5‰ para δD e -2,55‰ e 6,81‰ para o δO^{18} para Juazeiro e 23,3‰ e -48,6‰ para δD e -0,02‰ e 9,49‰ para o δO^{18} para Morro do Chapéu respectivamente.
- ✚ Os valores de excesso de deutério corroboram com o tipo de precipitação ou massa de ar que compõe a precipitação nas regiões de Morro do Chapéu e Juazeiro. Os valores máximos e mínimos de excesso de deutério foram:

41,5‰ e -20,7‰ para Juazeiro e 43,1‰ e -1,1‰ para Morro do Chapéu respectivamente. Os valores mais positivos de excesso de deutério encontrados para Morro do Chapéu caracterizam águas provenientes de locais mais distantes.

- ✚ O efeito da quantidade de chuva empobrecendo os valores isotópicos foi observado nas chuvas de Juazeiro e Morro do Chapéu, quando se observou os menores valores isotópicos. Esses valores foram correlacionados com chuvas provenientes do continente.
- ✚ Os resultados demonstram o potencial dos traçadores isotópicos determinados na chuva no entendimento do ciclo hidrológico na área de estudo: em Morro do Chapéu as águas de precipitação são na maior parte do tempo provenientes de locais mais distantes, enquanto que em Juazeiro, vem da própria região, embora frequentemente as massas de ar também cheguem aí vindas do litoral, mostradas pelas trajetórias reversas.

CONCLUSÃO GERAL:

- ✚ Apesar das estimativas constatadas da contribuição do spray marinho na chuva e no material particulado atmosférico da região, em termos quantitativos e considerando a salinidade típica das águas nas duas localidades do estudo, pode-se concluir que a quantidade de spray marinho que chega à região ($11,5\text{-}37,0 \text{ nmol m}^{-3} \text{ Na}^+$ ou $3,57 \text{ a } 111 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ na chuva de Morro do Chapéu e $0,47 \text{ a } 127 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ em Juazeiro) é insuficiente para salinizar suas águas. Desta forma, a causa da salinização das águas em Juazeiro, deve ser atribuída à geologia local e aos processos de evaporação e concentração de sais.

8 PERSPECTIVAS DE ESTUDOS FUTUROS

- Realizar estudos da influência da geoquímica local na salinização das águas da região semi-árida baiana e estudos de correlação dos dados com a composição química das águas superficiais e subterrâneas, nas estações de amostragem.
- Realizar o acompanhamento a longo prazo da composição química da água de chuva da Região Semi-Árida, incluindo elementos traço.
- Analisar a composição química do solo das estações de amostragem correlacionando sua composição com a da atmosfera, visando verificar a contribuição para a mesma, de partículas oriundas do solo.

REFERÊNCIAS

ALLEN, A.G.; CARDOSO, A.A.; ROCHA, G.O. da. **Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil.** Atmospheric Environment. Volume 38, Issue 30, September 2004, p. 5025–5038.

ALMEIDA, I. T. **A Poluição Atmosférica por Material Particulado na Mineração a céu aberto.** 1999. 194 f. Dissertação (Mestre em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 1999.

ANA. **Panorama Nacional dos Recursos Hídricos. Plano Nacional de Recursos Hídricos – Documento Base de Referência.** Disponível em: www.ana.gov.br. 2003

ANA. **ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.** Disponível em: <
http://www.ana.gov.br/gestaorechidricos/inf hidrologicas/projetos_aguassubterr2.asp
> Acesso em: 3 de dezembro de 2009.

ANA. **Avaliação dos Recursos Hídricos Subterrâneos e Proposição de Modelo de Gestão Compartilhada para os Aquíferos da Chapada do Apodi, entre os Estados do Rio Grande do Norte e Ceará.** Vol. IV – Hidrogeoquímica, Vulnerabilidade dos Aquíferos e Riscos de Contaminação. Brasília: ANA, SIP, 2010.

ANATOLAKI, Ch.; TSITOURIDOU, R. **Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece.** Atmospheric Research v.92, p.100–113, 2009.

ANDERSON, K.A.; DOWNING, J.A. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region. Water, Air, and Soil Pollution, v. 176, p. 351-374, (2006).

ANDRADE, M. F. **Poluição Atmosférica.** Disponível em: <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_poluicao_atmosferica.pdf
> Acesso em: 01 de março de 2012.

ANEJA, V.P.; ROELLE, P.A.; MURRAY, G.C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J.W.; FOWLER, D.; ASMAN, W.A.H.; PATNI, N. **Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment.** Atmospheric Environment, 35, p. 1903-1911, 2001.

ARMENGAUD, A.; KROSTER, R.; JOUZEL, J. e CIAIS, P. **Deuterium excess in Greenland snow: analysis with simple and complex models,** Geophysical Research, v.103, p. 8947-8953, 1998.

AVILA, S. G. **Determinação de íons solúveis em água no material particulado MP10 coletado na Cidade Universitária – São Paulo, 2003.** Dissertação. 100 p. (Mestrado em Química pela Universidade de São Paulo). 2010.

AVILA, A. & RODÀ, F. **Assessing decadal changes in rainwater alkalinity at a rural Mediterranean site in the Montseny Mountains (NE Spain).** Atmospheric Environment v.36 p. 2881–2890, 2002.

BAIRD, C. **Química Ambiental: A Química das Águas Naturais.** 2 ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.

BARROS, F.F. **Estudos da qualidade da água e balanço de sais nos reservatórios superficiais na bacia do rio Curu.** 128p. Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1994.

BAUMBACH, G. **Air Quality Control.** Berlin, Springer-Verlag, 1996.

BELTRAN, J. M. Irrigation with saline water: benefits and environmental impact. **Agricultural Water Management.** v. 40, p. 183 – 194, 1999.

BERNER, A. LURZER, C. H.; POHL, F. & PREINING, O.. The size distribution of the urban aerosol in Vienna, **The Science of the Total Environment**, v. 13, p. 245-26, 1979.

BERNER, A., LÜRZER, C. Mass size distributions of traffic aerosols at Viena, **Journal of Physical Chemistry**, 84, p. 2079-2083, 1980.

BERNER, E. K. e BERNER, R. A.; **The global water cycle, Geochemistry and environment**, New Jersey, Prentice-Hall, Inc. 385, Cap – Rainwater and atmospheric chemistry, p. 47-131, 1987.

BOUCHAOU, L., MICHELOT, J. L.; VENGOSH, A. & HSISSOU, Y.. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss–Massa aquifer, southwest of Morocco. **Journal of Hydrology.** v. 365, p. 267–287, 2008.

BOUROTTE C, CURI-AMARANTE AP, FORTI MC, PEREIRA LAA, BRAGA AL, LOTUFO PA. Association between ionic composition of fine and coarse aerosol soluble fraction and peak expiratory flow of asthmatic patients in São Paulo city (Brazil). **Atmos Environ** 2007; 41:2036-48.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N. & EIGER, S.. **Introdução à Engenharia Ambiental: O Meio Aquático.** São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2004, p. 72-122.

BRAND, W. A.; AVAK, H.; SEEDORF, R.; HOFFMAN, D. & CONRADI, TH.. New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level. **Geoph. Prosp.**, v. 28, p. 967-976, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde – MS. **Programa Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental relacionada à Qualidade do Ar – VIGIAR.** Secretaria de Vigilância em Saúde, Brasília, 2006.

BRASIL. Ministério do Interior - MI. Portaria MINTER nº 231, de 27 de abril de 1976. **Dispõe sobre o estabelecimento de padrões nacionais de qualidade do ar determinando as concentrações de poluentes atmosféricos.** Disponível em: www.ipef.br/legislacao/bdlegislacao/arquivos/5114.rtf. Acesso em: 21 out. 2010

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>.

BRINK, C. FRAPPORTI, G.; GRIFFIOEN, J; ZAADNOORDIJK, W. J.. Statistical analysis of anthropogenic versus geochemical-controlled differences in groundwater composition in The Netherlands. **Journal of Hydrology**. v. 336, p. 470–480, 2007.

BRITO, L. T. L. SILVA, A. S.; SRINIVASAN, V.S.; GALVÃO, C. O. & GHEYI, H. R.. **Uso de Análise Multivariada na Classificação das Fontes Hídricas Subterrâneas da Bacia Hidrográfica do Salitre.** Engenharia Agrícola, Jaboticabal, SP, v.26 (1), p.36-44, 2006.

BRITO, L.T. de L. **Avaliação de impactos das atividades antrópicas sobre os recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Salitre, BA, e classificação das fontes hídricas.** 184p. Tese (Doutorado em Recursos Naturais). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2003.

CALVERT, J.G. **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact in Global Change.** London: Blackwell Scientific Publications. 1994, p. 297-361.

CAMPOS, V. P. CRUZ, L. P. S.; ALVES, E. M.; SANTOS, T. S.; SILVA, A. D.; SANTOS, A. C. C; LIMA, A. M. V; PAIXÃO, C. S.; SANTOS, D. C. M. B.; BRANDÃO, D. S.; ANDRADE, E. J. S.; MOREIRA JR, J. I.; CONCEIÇÃO, K. C. S.; RAMOS, M. S.; PONTES, M. C. J.; AMARAL, M. F. & MATTOS, R. R.. **Monitoramento atmosférico passivo de SO₂, NO₂ e O₃ em áreas urbanas e de influência industrial como prática de química ambiental para alunos de graduação.** *Quím. Nova*. vol.29, n.4 p. 872-875, 2006.

CAMPOS, V.P. **Especiação Inorgânica de Enxofre, Nitrogênio e Cloro na Precipitação Seca e Úmida no Recôncavo Baiano.** 1995. 405 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

CAMPOS, V.P.; COSTA, A.C.A; TAVARES, T.M. **Partial neutralization of rain by sea spray: The case of Recôncavo, Bahia-Brazil.** *Journal of Environmental Management*, v.84, 2007, p. 204-212.

CAMPOS, V.P; COSTA, A.C.A; TAVARES, T.M. **Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: Deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical.** *Química Nova*, V.21, No.4, 1998, p. 418-423.

CANÇADO, J. E. D. SALDIVA, PH; PEREIRA, LA, LARA, LB; ARTAXO, P; MARTINELLI, LA; ARBEX, MA; ZANOBETTI, A & BRAGA, AL.. **The Impact of**

Sugar Cane–Burning Emissions on the Respiratory System of Children and the Elderly. *Environmental Health Perspectives*. v.114, n 5, 2006.

CAROL, E.; KRUSE, E. & MAS-PLA, J.. **Hydrochemical and isotopical evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina.** *Journal of Hydrology*. v. 365, p. 335–345, 2009.

CASTANHO, A.D.A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmos. Environ.*, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo.** 1999. Tese (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo.

CASTRO L. M. 1997. **Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira.** Tese de doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, 393 pp. 1997.

CHANG, S. & ALLEN, D. **Chlorine chemistry in urban atmospheres: Aerosol formation associated with anthropogenic chlorine emissions in southeast Texas.** *Atmospheric Environment* 40 (2006) S512–S523.

CHARLSON, R. J. LOVELOCK, J. E. & ANDREAE, M. O.. **Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate.** *Nature* 326, 655 – 661. (1987).

CLARK, I. & FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology.** Lewis Publishers, New York, EUA, v. II, 1997.

CLOUTIER, V. LEFEBVRE, R & THERRIEN, R.. **Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system.** *Journal of Hydrology*. v. 353, p. 294–313, 2006.

Comissão Europeia do Meio Ambiente - ECE. **Comparison of EU and US approaches towards control of Particulate Matter: case study 4.** Milieu Ltd, Danish National Environmental Research Institute and Center for Clean Air Policy, Copenhagen, 2004. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/activities/pdf/case_study4.pdf. Acesso em: 10/10/2011.

COLBECK, I; FARMAN, J. C. **Chemistry and Pollution of the Stratosphere.** In HARRISON, R.M. *Pollution – causes, effects and control.* Cambridge. Royal Society of Chemistry. 181 – 198, 1990.

CONCEIÇÃO, F.T.; SARDINHA, D.S. & NAVARRO, G.R.B.. **Composição Química das Águas Pluviais e Deposição Atmosférica Anual na Bacia do Alto Sorocaba (SP).** *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 4, 610-616, 2011.

COSTA, A. B. **Caracterização Molecular e Isotópica de Material Orgânico em Sedimentos da Baía de Todos os Santos-BA**. 109 p. Tese (Doutorado em Ciências em Geofísica). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

COSTA, A. M. **Ácidos Fortes, Amônia e seus Sais na Atmosfera da Amazônia**, 2002. 143 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia. 2002.

COUTO, E. R. **Transformações de SO₂ e NO₂ na atmosfera da área de influência do Pólo Industrial de Camaçari**. 2011. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Projeto Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea. Estado – Bahia. Diagnóstico do Município de Morro do Chapéu**. Ângelo Trevia Vieira; Felicíssimo Melo; Hermínio Brasil Vilaverde Lopes; José Cláudio Viégas Campos; Luiz Fernando Costa Bomfim; Pedro Antonio de Almeida Couto; Sara Maria Pinotti Bevenuti. Salvador:CPRM/PRODEEM, 2005.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Projeto Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea. Estado – Bahia. Diagnóstico do Município de Juazeiro**. Ângelo Trevia Vieira; Felicíssimo Melo; Hermínio Brasil Vilaverde Lopes; José Cláudio Viégas Campos; Luiz Fernando Costa Bomfim; Pedro Antonio de Almeida Couto; Sara Maria Pinotti Bevenuti. Salvador:CPRM/PRODEEM, 2005.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM/Serviço Geológico do Brasil. **Itajubá- SF.23-Y-B-III, escala 1:100.000: nota explicativa integrada com a Folha Varginha**./Rudolph Allard Johannes Trow, Rodrigo Peternel Machado Nunes, Eduardo Mendes Oliveira Castro, Camilo Correia Trow, Gabriel Corrêa de Matos. - Minas Gerais:CPRM, 2007.

CRAIG H. 1961. **Isotopic variations in meteoric waters**. *Science* 133: 1702-1703.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. **Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico**. Quím. Nova vol.31 no.5 São Paulo 2008.

DANSGAARD, W. **Stable isotopic in Precipitation**, *Tellus*, 16: 1964. p. 436-468.

DANELON, O. M. e MOREIRA-NORDEMANN, L. M. **Ocorrência Natural e Antropogênica de Cl⁻, Na⁺, NO₃⁻, NH₄⁺ e SO₄²⁻ na Bacia do Rio Quilombo – (Cubatão – SP)**. *Revista Brasileira de Geociências*, 21(1):96-101, 1991.

DARWISH, T. ATALLAH, T; MOUJABBERM EL.. **Salinity evolution and crop response to secondary soil salinity in two agro-climatic zones in Lebanon**. *Agricultural Water Management*. v.78, p. 152–164, 2005.

DENNIS, R. (Ed.). **Handbook on Aerosols**. Technical Information Center - Energy Research and Development Administration.1976.

DOMINE, F. ; SPARAPANI, R. IANNIELLO, A.; BEINE,H. J.. **The origin of sea salt in snow on Arctic sea ice and in coastal regions.** Atmospheric Chemistry and Physics. v. 4, p. 2259–2271, 2004.

DRAXLER, R.R. and ROLPH, G.D., 2012. **HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)** Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

EL YAOUTI, F. EL MANDOUR, A.; KHATTACHA D.;BENAVENTE, J.;KAUFMANN, O.. Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): A geostatistical, geochemical, and tomographic study. **Applied Geochemistry**.v. 24, p. 16–31, 2009.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Florestas. **Zoneamento ecológico para plantios florestais no Estado do Paraná.** Brasília: EMBRAPA-DDT, 1986. 89 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Florestas. **Zoneamento ecológico para plantios florestais no Estado de Santa Catarina.** Curitiba: EMBRAPA-CNPF, 1988. 113 p.

EMBRAPA. 1999c. Inventário de Emissões de Gases de Efeito Estufa provenientes de atividades agrícolas no Brasil: emissões de óxido nitroso provenientes de solos agrícolas. Relatório técnico apresentado ao Ministério da Ciência e Tecnologia. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente.

EMBRAPA - CNPS. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Brasília: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos, 2006. 306 p.

ENGELMANN, R. J., 1968. “**The calculation of precipitation scavenging.**” In Meteorology and Atomic Energy, págs.: 208-218.

ENGVALL, A. C.; KREJCI,R. ;STRÖM, J.; TREFFEISEN, R.; SCHEELE, R.; HERMANSEN,O.&PAATERO,J.. Changes in aerosol properties during spring-summer period in the Arctic troposphere. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v. 8, p. 445–462, 2008.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Selection, Preparation and Extraction of Filter Material**, 1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Integrated Sampling of Suspended Particulate Matter in Ambient Air, Overview**,1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air:**

Continuous Measurement of PM₁₀ Suspended Particulate Matter in Ambient Air, Overview, 1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. ***Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere***, 1988.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Revisions to Ambient Air Monitoring Regulations**. 40 CFR Parts 53 and 58 [EPA-HQ-OAR-2004-0018; FRL-] RIN 2060-AJ25. 522 p. 2004.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency . Air pollution standards. 2010. Disponível em : www.epa.gov. Acesso em: 01/09/2011.

EPSTEIN, S. & MAYEDA, T. **Variation of O¹⁸ content of water from natural sources**. *Geochem and Cosmochem. Acta* v.4, p. 213, 1953.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Interciência Rio de Janeiro. 1998. 602 p.

EUROPEAN COMMISSION. **Climate change and agriculture in Europe - assessment of impacts and adaptations: Summary report**. Luxembourg, 1997. 37p. (EUR 17470 EN).

FAHEY, K. M. & PANDIS, S. N. **Optimizing model performance: variable size resolution in cloud chemistry modeling**. *Atmospheric Environment* 35 (2001) p. 4471–4478.

FAO. **Land and water development: science and technology for sustainable development**, part 2. Roma: 1996.

FAYE, S.; MALOSZEWSKI, P.; STICHLER, W.; TRIMBORN, P.; FAYE, S. C. & GAYE, C. B.. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators. **Science of the Total Environment**. v. 343, p. 243–259, 2005.

FELIX, E. P. & CARDOSO, A. A. **Amônia (NH₃) Atmosférica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise**. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 1, 123-130, 2004.

FERREIRA, T. M.; FORTI, M. C. & ALVALÁ, P. C. **Caracterização Morfológica e Química do Particulado Atmosférico em uma Região Urbana: São José dos Campos**. Disponível em: <<http://mtc-m19.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2011/05.26.18.34/doc/publicacao.pdf>> Acesso em: 01 de março de 2012.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N. **Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications)**. John Wiley & Sons; 1 edition, 1098 p. 1986.

FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, J.N. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, **Science**, v. 276, p. 1045, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. San Diego, USA: Academic Press, p. 1-348.2000.

FINLAYSON-PITTS, B.J. The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr. **Chemical Reviews**. v. 103, n. 12, p. 4801 – 4822, 2003.

FISCHER, G.; TUBIELLO, F. N.; VELTHUIZEN, H. V. & WIBERG, D. A.. Climate change impacts on irrigation water requirements: Effects of mitigation, 1990–2080. **Technological Forecasting & Social Change**. v. 74, p. 1083–1107, 2007.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J. and FORNARO, A. **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, 2009.

FONTES, A. S. **Vulnerabilidade à Salinização das Águas Superficiais da Bacia do Rio Jacuípe por meio de Traçadores Ambientais**. 177 p. Tese (Doutorado em Ciências em Geofísica). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

FONTES, A. S. ; COSTA, A. B. ; SANTOS, C. P. L. ; AZEVEDO, A. E. G.; ZUCCHI, M. R. . **Avaliação do padrão da composição isotópica de águas meteóricas no Estado da Bahia utilizando os isótopos ambientais**. In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife. XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008.

FONTES, A. S. ; ZUCCHI, M. R. ; AZEVEDO, A. E. G.; MEDEIROS, Y. D. P. . **Estudo da dinâmica do fluxo de água na bacia do rio Jacuípe por meio de traçadores ambientais**. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 16, p. 27-37, 2011.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. “Wet Deposition and Related Atmospheric Chemistry in the São Paulo Metropolis, Brazil: Part 2, Contribution of Formic and Acetic Acids”, in **Atmospheric Environment** 37, 2003, pp. 117- 28.

FORNARO, A. **“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, 1991.

FREEDMAN, B. Sulfur Cycle - Chemical forms and transformations of sulfur, Humans and the sulfur cycle. Disponível em <Sulfur Cycle - Chemical forms and transformations of sulfur, Humans and the sulfur cycle - Sulfate, So2, Atmosphere, and Metal - JRank Articles<http://science.jrank.org/pages/6600/Sulfur-Cycle.html#ixzz1pmaERIXX>> Acesso em 22 de março de 2012.

FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. F.. **Mechanisms of Salinization in the North of Brazil**. German-Brazilian Workshop on Neotropical Ecosystems – Achievements and Prospects of Cooperative Research Hamburg, Session 3: Water Quality, Water Dynamics, Water Management. September 3-8, 2000.

FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. F.. **Paleoáguas em Bacias Sedimentares do Nordeste**. In: 1ST JOINT WORLD CONGRESS ON GROUNDWATER, 2000, Fortaleza. Anais do 1st Joint World Congress on Groundwater. 2000. v.1. p.1-16.

GALLOWAY, J.N., LIKENS, G.E., KEENE, W.C. & MILLER, J.M. – “**The Composition of Precipitation in Remote Areas of the World**” – Journal of Geophysical Research, 87 (11), pp. 8771-8786 – 1982.

GALLOWAY, J. N. (1998). The global nitrogen cycle: changes and consequences. **Environ. Pollit.** 102(S1), 15–24.

GALLOWAY, J. N.; DENTENER, F. J.; CAPONE, D. G.; BOYER, E. W.; HOWARTH, R. W.; SEITZINGER, S. P.; ASNER, G. P.; CLEVELAND, C. C.; GREEN, P. A. AND HOLLAND, E. A.. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, V 70, p 153–226, 2004.

GALLOWAY, J. N.; ABER, J. D.; ERISMAN, J. W.; SEITZINGER, S. P.; HOWARTH, R., W; COWLING, E. B. and COSBY, B. J.. The Nitrogen Cascade. **BioScience**, V 53, n 4, p 341, 2003.

GAO, Y.; NELSON, ED; FIELD, M. P.; DING, Q.; LI, H.; SHERRELL, R. M.; GIGLIOTTI, C. L.; VAN RY, D. A.; GLENN, T.R. & EISENREICH, S. J., Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2,5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary, **Atmospheric Environment**, 36: 1077-1086, 2002.

GARCIA, J. C. C. & SPERLING, E. **Emissão de gases de efeito estufa no ciclo de vida do etanol: estimativa nas fases de agricultura e industrialização em Minas Gerais**. Eng Sanit Ambient. v.15 n.3. 2010. p.217-222.

GHABAYEN, S. M. S.; MCKEE, M.; KEMBLOWSKI, M.. **Ionic and isotopic ratios for identification of salinity sources and missing data in the Gaza aquifer**. Journal of Hydrology. v. 318, p. 360–373, 2006.

GIMÉNEZ, E.; MORELL, I. **Hydrogeochemical analysis of salinization processes in the coastal aquifer of Oropesa (Castellón, Spain)**. Environmental Geology. v. 29 (1), p. 118-131 1997.

GIULIETTI, A. M.; HARLEY, R. M.; QUEIROZ, L. P; RAPINI, A. **Rumo ao amplo conhecimento da Biodiversidade do Semi-Árido Brasileiro: Apresentando o cenário**. Disponível em: <<http://www.uefs.br/ppbio/cd/portugues/introducao.htm>> Acesso em: 3 de dezembro de 2009.

GODISH, T. **Air Quality**. 2 ed. Chelsea, Lewis, 1991.

GOMES, S. S. *et al.*. **Avaliação da possível influência Antrópica na Composição Química da Água da Chuva do Estado de Sergipe**. 32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Centro de Convenções do Ceará. Fortaleza - CE. 30/05 a 02/06/2009.

GOWING, J. W.; ROSE, D. A.; GHAMARNIA, H. **The effect of salinity on water productivity of wheat under deficit irrigation above shallow groundwater**. *Agricultural Water Management*. v. 96, p. 517 – 524, 2009.

GRANTZ, D. A.; GARNER, J. H. B. e JOHNSON, D. W.; **Ecological effects of particulate matter**, *Environment International* 29: 213-239, 2003.

GRUBER, N. **The marine nitrogen cycle: Overview and challenges**. Editor Capone, *Nitrogen in a Marine Environment*. In press. 2008. p.1-50.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. **Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão**. *Rev. Virtual Quim.*, 3 (5), 434-445, 2011.

GUERRA, F. P.; MIRANDA, R. M. **Influência da Meteorologia na Concentração do Poluente Atmosférico PM_{2,5} na RMRJ e na RMSP**. II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais 1. Período: 05 a 09 de novembro de 2011. Londrina – PR, 2011.

HAN, D. *et al.* **Hydrogeochemical Indicators of Groundwater Flow Systems in the Yangwu River Alluvial Fan, Xinzhou Basin, Shanxi, China**. *Environmental Management*. v. 44, p.243–255, 2009.

HARRISON , R.M., YIN, J. **Particulate Matter in the atmosphere : wich particle properties are important for its effects on health?. *The Science of Total Environment*, 249, p. 85 – 101, 2000.**

HARRISON, R. M., PIO, C. A. **Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, *Atmospheric Environment*, v. 17, n. 9, p. 1733-1738, 1983.**

HARRISON, R.M.; ALLEN, A.G. **Measurements of Atmospheric HNO₃, HCl and Associated Species on a Small Network in Eastern England. *Atmospheric Environment*, v. 24A, n. 02, p.369-376, 1990.**

HARRISON, R.M., PIO, C.A. **Major ion composition and chemical associations of inorganic atmospheric aerosols, *Environmental Science and Technology*, 17, p. 169-174, 1983.**

HARRISON, R.M. **Pollution – causes, effects and control**. Cambridge. Royal Society of Chemistry. 393 p.1991.

HARRISON, R.M., SMITH, D. J. T., **The chemical composition of atmospheric aerosols: What can it tell us, *Journal of Aerosol Science*, v. 23, suppl. 1, p. 5853-5856, 1992.**

HARRISON, R.M.; STEDMAN, J.; DERWENT, D.; New Directions: Why are PM10 concentrations in Europe not falling. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 8, p. 603-606, 2008.

HAUKE-AERAS. Aerosol Messgeraete, Manual, Austria, 1984.

HINDS, W. C. **Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles**. J. Wiley. New York. 424 f. 1982.

HOFFMAN, G. J.; SHANNON, M. C.. Microirrigation for Crop Production. In: LAMM, F. R.; AYARS, J. E. & NAKAYAMA, F. S **SALINITY**. Elsevier B.V. p. 131-160, 2007.

HORNE, R. A., **The air-sea interface, In Marine chemistry**, The structure of water and the chemistry of the hydrosphere, New York, 535p, 1969.

HU, M., ZHANG, J., WU, Z.J., Chemical compositions of precipitation and scavenging of particles in Beijing. Sci. China, Ser., B 48, 265–272. 2005.

HUANG, X. F.; LIA, X.; HEA, L. Y; FENGA, N.; HU, M.; NIUA, Y.W; ZENG, L.W.. 5-Year study of rainwater chemistry in a coastal mega-city in South China. **Atmospheric Research** (97) p. 185–193. 2010.

HUEGLIN, C.; GEHRIG, R.; BALTENSBERGER, U.; GYSEL, M.; MONN, C.; VONMONT, H.. Chemical characterization of PM 2.5, PM 10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, **Atmospheric Environment**, 39: 637-65, 2005.

HUSSAIN, G.; AL-SAATI, A. Wastewater quality and its reuse in agriculture in Saudi Arabia. **Desalination**, v. 123, p. 241-251, 1999.

HUSSAIN, M.; AHMED, S. M.; ABDERRAHMAN, W. **Cluster analysis and quality assessment of logged water at an irrigation project, eastern Saudi Arabia**. Journal of Environmental Management. v. 86, p. 297–307, 2008.

IAEA / UNESCO. Series on Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications, Edited by W. G. Mook, Vol. III Surface Waters, 2002. Disponível em: <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources3_publication_en.html> Acesso em: 14 de dezembro de 2009.

IBGE (10 out. 2002). **Área territorial oficial**. Resolução da Presidência do IBGE de nº 5 (R.PR-5/02). Página visitada em 12 fev. 2012.

IBGE. **Divisão Territorial do Brasil e Limites Territoriais**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (1 de julho de 2008). Página visitada em 12 de fevereiro de 2012.

IMADA, S.; YAMANAKA, N.; TAMAI, S. Effects of salinity on the growth, Na partitioning, and Na dynamics of a salt-tolerant tree, *Populus alba* L. **Journal of Arid Environments** v. 73, p. 245–251, 2009.

International Panel on Climate Change (IPCC). 2007b. Climate change 2007: impacts, adaptation and vulnerability. In M. L. Parry, O. F. Canziani, J. P. Palutikof, P. J. van der Linden, and C. E. J. Hanson, editors. *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel of Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007. Fourth Assessment Report (AR4). Technical Summary of the working group I report. 2007. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/>.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007. Fourth Assessment Report (AR4). Technical Summary of the working group I report. 2007. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/>.

IZBICKI, J. A.; CHRISTENSEN, A. H.; NEWHOUSE, M. W. & AIKEN, G. R.. Inorganic, isotopic, and organic composition of high-chloride water from wells in a coastal southern California aquifer. **Applied Geochemistry**. v. 20, p. 1496–1517, 2005.

JAFFE, D. A. **The nitrogen cycle**. International Geophysics, Volume 72, 2000, p. 322-342.

JALALI, M. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran. **Geoderma**. v. 145, p. 207–215, 2008. John Wiley and Sons, 738p, 1986.

JR. LODGE, J. P.; WAGGONER, A P; KLODT, D T & CRAIN, C N.. Non health effects of airborne particulate matter, **Atmospheric Environment**, v. 15, p. 431-482, 1981

JUNIOR, V. N. C.. **Deposição Atmosférica e Composição Química da Água de Chuva**. Artigo Científico 2004.

KAI, Z.; YUESI, W.; TIANXUE, W.; YOUSELF, M.; FRANK, M. Properties of nitrate, sulfate, nitrate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosol (PM10) in Beijamin. **Atmospheric Research**. v. 84, p. 67 – 77, 2007.

KASS, A.; GAVRIELIA, I.; YECHIELIA, Y.; VENGOSH, A.; STARINSKY, A.. The impact of freshwater and wastewater irrigation on the chemistry of shallow groundwater: a case study from the Israeli Coastal Aquifer. **Journal of Hydrology**. v. 300, p. 314–331, 2005.

KAUFMAN, Y. J.; TANRÉ, D.; BOUCHER, O. **A satellite view of aerosols in the climate system**. *Nature*, London, v. 419, n.6903, p. 215-223, 2002.

KIMBALL, J. W. (2006). *Kimball's Biology Pages, The Nitrogen Cycle*. Disponível em: (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/N/NitrogenCycle.html>).

Acesso em 16 de março de 2012.

KLOCKOW, D., DENZINGER, H.; RÖNICKE, G. **Zum Zusammenhang zwischen pH-Wert und Elektrolytzusammensetzung von Niederschlägen**. VDI-Berichte, Nr. 314 (Sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen), VDI-Verlag, Düsseldorf, p.21-26, 1978.

KOTZER, E. Artificial kidneys for the soil — solving the problem of salinization of the soil and underground water. **Desalination**, v. 185, p. 71-77, 2005.

KOUYOUMDJIAN, H & SALIBA, N. A. **Mass concentration and ion composition of coarse and fine particles in an urban area in Beirut: effect of calcium carbonate on the absorption of nitric and sulfuric acids and the depletion of chloride**. Atmospheric Chemistry and Physics. v. 6, p. 1865–1877, 2006.

KULSHRESTHA, U.C.; KULSHRESTHA, M.J.; SEKAR, R.; SASTRY, G.S.R.; VAIRAMANI, M. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India. **Atmospheric Environment**, V.37, 2003, p.3019-3026.

LARA, B.L.S.L. **Caracterização Química da Precipitação na Bacia do Rio Piracicaba: Variabilidade Espacial e Temporal**. Piracicaba, 2000. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agronomia (CENA), Universidade de São Paulo.

LARA, L. B. L. S.; ATAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. **“Chemical Composition of Rainwater and Anthropogenic Influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil”**, in Atmospheric Environment 35, 2001, pp. 4937-4945.

LAVELLE, P.; BARROS, E. BLANCHART, E. BROWN, G; DESJARDINS, T.; MARIANI, L. AND ROSSI, J-P. Nutrient Cycling. **Millenium Ecosystem Assessment** (2005), p. 331-353.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. **“Composição Iônica Majoritária de Águas de Chuva na Região Central de São Paulo”**, in Química Nova 27(6), 2004, pp. 855-61.

LEE, B.K., HONG, S.H., LEE, D.S., 2000. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. **Atmos. Environ.** 34, 563–575.

LIMA, D. C. **Aplicação de técnicas de análise multivariada na caracterização de parâmetros avaliados durante o desenvolvimento de material de referência – certificação de amostra de farinha de trigo**. 2009. Tese (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

LIUBIMTSEVA, E. & HENEERY, G. M. Climate and environmental change in arid Central Asia: Impacts, vulnerability, and adaptations. **Journal of Arid Environments** v. 73, p. 963–977, 2009.

LISBOA, H. M. **Controle da Poluição Atmosférica** – ENS/UFSC, 2007.

LISBOA, H. M. & KAWANO, M.. **Controle da Poluição Atmosférica** – ENS/UFSC, 2010.

LODGE, J. P. Determinação da Amônia na Atmosfera (Método do Indofenol). **Métodos de Amostragem do Ar e Análise**. Rio de Janeiro: Lewis Publishers, Inc., 3ª ed., 1989, p. 1.

LOPES, R. P. M. **Instituições e Desenvolvimento no Semi-Árido Baiano**. Disponível em: <<http://semiaridobahia.wordpress.com/>> Acesso em: 6 de dezembro de 2009.

LYRA, D. G. P. **Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador**. 234p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo, 2008.

MAGALHÃES, L. C. **Estudo do Material Particulado Atmosférico e Metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto – MG**. 2005. 81 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental). Programa em Pós-Graduação da Universidade Federal de Ouro Preto – MG. 2005.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry: Photochemical smog**; Boca Raton: CRC Press LLC. 2000.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry**; Boca Raton: CRC Press LLC. 2001a.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry: Organic Air Pollutants and Photochemical Smog**. Boca Raton: CRC Press LLC. 2001b.

MANDEVILLE, C. W. **Sulfur: A Ubiquitous and Useful Tracer in Earth and Planetary Sciences**. Elements, vol. 6, p. 75–80. 2010

MARQUES, R. **A Poluição Atmosférica em Cuiabá-MT: A Água de Chuva, Deposição Seca e Material Particulado Inalável**. 2006. Dissertação. p. 113 (Mestre em Geografia) Programa de Pós Graduação em Geografia, Instituto de Ciências Humanas e Sociais, Universidade Federal de Mato Grosso, 2006

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. **Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões, Reações em fase aquosa e Impacto Ambiental**. Quim. Nova, Vol. 25, No. 2, 259-272, 2002.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. **Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a Importância na Química da Atmosfera**. Química Nova na Escola, v. 5, p. 28-41, 2003.

MARTINS, L. D.; SILVA JÚNIOR, C. R.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. F. N.; SOUSA, E. T

AND ANDRADE, J. B.. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environ. Monit. Assess.** DOI:10.1007/s10661-011-2142-3, 2011, *no prelo*.

MASON, B.H. **Princípios de Geoquímico**, São Paulo, Polígono/USP. 403 p. 1971.

MAZOR, E. **Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology**, vol. II, McGraw- Hill, New York. 1991.

MELO FILHO, J. F.; SOUZA, A. L. V. O manejo e a conservação do solo no Semi-árido baiano: desafios para a sustentabilidade. **Bahia Agríc.**, v.7 (3), p. 50-60, 2006.

MERLIVAT, L. e JOUZEL, J. **Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation**, Geophysical Research, 84: 1979. p.5029-5033.

MIGLIAVACCA, D. M. **Estudo dos processos de remoção de poluentes atmosféricos e utilização de bioindicadores na Região Metropolitana de Porto Alegre, RS.** 2009.182 p. Tese (Doutorado em Ecologia). Instituto de Biociências. Programa de Pós-Graduação em Ecologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

MILLERO, F. J. The Physical Chemistry of Seawater **Journal: Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, Vol. 2, p.106, 1974. Disponível em: <http://articles.adsabs.harvard.edu/full/1974AREPS...2..101M/0000106.000.html>
Acesso em: 29 de março de 2012.

MINARDI P .S. P. E BOMTEMPO, V .L., 2000, **Traçadores e técnicas isotópicas em hidrologia Subterrânea: a experiência da CDTN/CNEN, Brasil.** In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA, 11, 2000, Fortaleza-Ce. Anais. Fortaleza: ABAS.

MIRANDA, J. P. **Material Particulado Inorgânico Atmosférico Total e Fracionado por tamanho em Áreas de Influência Industrial no Recôncavo Baiano.** Bahia, 2011. 143 p. Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia. 2011.

MIYAMOTO, S.; CHACON, A. Soil salinity of urban turf areas irrigated with saline water. II. Soil factors. **Landscape and Urban Planning.** v. 77, p. 28–38, 2006.

MOOK, W. G. e VRIES, J. J. (2001) **Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications**, vol. 1, International Agency of Atomic Energy.

MOURA, D. C. G.; TEIXEIRA, S. M. L.; VALLE, C. M.. **Caracterização da Composição Química de Águas de Chuva na Área Urbana de Manaus/Am.** IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Belém - PA – 2009.

MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; GIRARD, P.; POPPI, N. R.; *Rev. Bras. Geof.* **1997**, 15, 35.

NEVES, A. F. **Vanádio no Material Particulado Atmosférico na Região de Ressurgência de Cabo Frio – RJ**. 2005. 95 p. Dissertação (Mestre em Química). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense. 2005.

NOGUEIRA, E. M. **Estudo e caracterização de espécies químicas na atmosfera da cidade de Feira de Santana, Bahia**. 2005. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

NORRIS, S. J.; BROOKS, I. M.; DE LEEUW, G.; SMITH, M. H.; MOERMAN, M. J.; LINGARD, J. N.. Eddy covariance measurements of sea spray particles over the Atlantic Ocean. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v. 8, p. 555–563, 2008

OBA, G.; WELADJI, R.B.; MSANGAMENO, D.J.; KAITIRA, L.M.; STAVE, J.. Scaling effects of proximate desertification drivers on soil nutrients in northeastern Tanzania. **Journal of Arid Environments** v. 72, p. 1820–1829, 2008.

OLIVEIRA, C.N.; CAMPOS, V.P.; MEDEIROS, Y.D.P. **Avaliação e identificação de Parâmetros Importantes para a Qualidade de Corpos D'água no Semiárido Baiano. Estudo de Caso: Bacia Hidrográfica do Rio Salitre**. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 5, 1059-1066, 2010.

OREN, O.; YECHIELI, Y.; BÖHLKE, J. K.; DODY, A. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. **Journal of Hydrology**. v. 290, p. 312–328, 2004.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP). São Paulo : CETESB, 2005. 76 p.

PAKKANEN, T. A.; HILLAMO, R. E.; KERONEN, P.; MAENHAUT, W.; DUCASTEL, G.; PACYNA, J. M. Sources and physico-chemical characteristics of the atmospheric aerosol in southern Norway, **Atmospheric Environment**, 30(9):1391- 1405, 1995.

PAPAYANNIS, A.; BALIS, D.; AMIRIDIS, V.; CHOURDAKIS, G.; TSAKNAKIS, G.; ZEREFOS, C.; CASTANHO, A. D. A.; NICKOVIC, S.; KAZADZIS, S.; GRABOWSKI, J. Measurements of Saharan dust aerosols over the Eastern Mediterranean using elastic backscatter-Raman lidar, spectrophotometric and satellite observations in the frame of the EARLINET project. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v. 5, p. 2065–2079, 2005.

PARK, S.; YUN, S.-T.; CHAE, G.-T.; YOO, I.-S.; SHIN, K.-S.; HEO, C.-H. & LEE, S.-K. Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. **Journal of Hydrology**. v. 313, p. 182–194, 2005.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A.. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology and Earth System Sciences**, 11, 1633–1644, 2007.

PELTIER, R. E.; SULLIVAN, A. P.; WEBER, R. J.; BROCK, C. A.; WOLLNY, A. G.; HOLLOWAY, J. S.; DE GOUW, J. A.; WARNEKE, C.. Fine aerosol bulk composition measured on WP-3D research aircraft in vicinity of the Northeastern United States – results from NEAQS. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v. 7, p. 3231–3247, 2007.

PEREIRA, R. S. **Identificação e Caracterização das fontes de Poluição em Sistemas Hídricos**. Revista Eletrônica de Recursos Hídricos IPH-UFRGS. V. 1, n. 1. P. 20-36. 2004.

PIDWIRNY, M. (2006). "The Nitrogen Cycle". *Fundamentals of Physical Geography, 2nd Edition*. Disponível em: <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9s.html>. Acesso em 16 de março de 2012.

PORTAL SÃO FRANCISCO. **Características da Região Semi-árida**. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-desertificacao-no-brasil/caracteristicas-da-regiao-semiarida.php> Acesso em: 3 de dezembro de 2009.

PRATTE-SANTOS, R. *et al.* **Perspectivas da avaliação da qualidade da água em rios por intermédio de parâmetros físicos, químicos e biológicos**. Natureza on line, v. 6 (2), p. 63-65, 2008.

PROENÇA, C. N. O. **Definição de Parâmetros Significativos para Avaliação da Qualidade dos Corpos D'águas em Região Semi-Árida visando o seu enquadramento**. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal da Bahia, Salvador-Bahia, 2004.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C.. **Composição Elementar do Material Particulado presente no Aerossol Atmosférico do Município de Sete Lagoas, Minas Gerais**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, 1233-1239, 2007.

RAMOS, T. B. GONÇALVES, M. C.; CASTANHEIRA, N. L.; MARTINS, J. C.; SANTOS, F. L.; PRAZERES, A.; FERNANDES, M. L. Effect of sodium and nitrogen on yield function of irrigated maize in southern Portugal. **Agricultural Water Management**. v.96, p. 585–594, 2009.

REBHUN, M. Desalination of reclaimed wastewater to prevent salinization of soils and groundwater. **Desalination**, v. 160, p. 143-149, 2004.

RICHARDSON, K.; STEFFEN, W.; SCHELLNHUBER, H.J; ALCAMO, J.; BARKER, T.; KAMMEN, D. M.; LEEMANS, R.; LIVERMAN, D.; MUNASINGHE, M.; OSMAN-ELASHA, B.; STERN, N.; WÆVER, O.. **Synthesis report. Climate change: global risks, challenges & decisions**. Summary of the Copenhagen climate change congress, 10–12 March 2009. University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark. 2009.

ROCHA, F. R.; DA SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R.. "Wet Deposition and Related Atmospheric Chemistry in the São Paulo Metropolis, Brazil: Part I. Major Inorganic Ions in Rainwater as Evaluated by Capillary Electrophoresis

with Contactless Conductivity Detection”, in **Atmospheric Environment** 37, 2003, pp. 105-15.

ROCKSTRÖM, J.; STEFFEN, W.; NOONE, K.; PERSSON, A.; CHAPIN, F. S.; LAMBIN, E.; LENTON, T.M.; SCHEFFER, M.; FOLKE, C.; SCHELLNHUBER, R. J.; NYKVIST, B.; DE WIT, C. A.; HUGHES, T.; VAN DER LEEUW, S.; RODHE, H.; SÖRLIN, S.; SNYDER, P. K.; COSTANZA, R.; SVEDIN, U.; FALKENMARK, M.; KARLBERG, L.; CORELL, R. M.; FABRY, V. J.; HANSEN, J.; WALKER, B.; LIVERMAN, D.; RICHARDSON, K.; CRUTZEN, P. AND FOLEY, J.. Planetary Boundaries: Exploring the safe operating space for humanity. **Ecology and Society**, V 14, n 2, 2009.

ROLPH, G.D., 2012. **Real-time Environmental Applications and Display system (READY)** Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

ROZANSKI, K. e ARAGUÁS-ARAGUÁS, L. (1993) **Isotopic patterns in modern global precipitation: Continental International Indicators of Climate, Monograph**, American Geophysical Union, Salvador.

SANTIAGO, M. M. F. **Mecanismo de salinização em regiões semi-áridas; estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré no Ceará**. 176p. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

SANTOS, C. P. L. S. **Análise dos Processos de Salinização das Águas Subterrâneas da Bacia do Rio Salitre por meio de Traçadores Ambientais**. 125 p. Tese (Doutorado em Ciências em Geofísica). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

SANTOS, L. L.; CABRAL, J. J. S. P.; PAIVA, A. L. R.; ZUCCHI, M.R. **Utilização de Isótopos Estáveis para Análise da Interação da Água Superficial e Água Subterrânea num Estudo de Filtração em Margens**. In: XVI Congresso Brasileiro de águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010, São Luís. XVI Congresso Brasileiro de águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010.

SCHRODER, L. J.; WILLOUGHBY, T. C.; SEE, R. B.; MALO, B. A., 1989. **“The chemical composition of precipitation, dew and frost, and fog in Denver, Colorado.”** In: Atmospheric Deposition – 1989. IAHS Publication, N°. 179, págs.: 83-90.

SEINFELD J. H. 1986 **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. *John Wiley & Sons: New York*.

SEINFELD, J. H.; **Contaminacion Atmosférica: Fundamentos Físicos e Químicos**, Instituto de estudios de administracion local: Madri, 1978.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change**. New York: John Wiley& Sons, 1998. 49-162.

SHAPIRO, J.B.; SIMPSON, H. J.; GRIFFIN, K. L. & SCHUSTER, W.S.F.. Precipitation chloride at West Point, NY: Seasonal patterns and possible contributions from non-seawater sources. **Atmospheric Environment**. v. 41, p. 2240–2254, 2007.

SIVAKUMAR, M. V. K. Interactions between climate and desertification. **Agricultural and Forest Meteorology**. v.142, p. 143–155, 2007.

SOMAY, M. A.; GEMICI, U. Assessment of the Salinization Process at the Coastal Area with Hydrogeochemical Tools and Geographical Information Systems (GIS): Selçuk Plain, Izmir, Turkey. **Water Air Soil Pollut.** v. 201, p. 55–74, 2009.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. **Composição Química da Chuva e aporte Atmosférico na Ilha Grande, RJ**. Quim. Nova, Vol. 29, No. 3, 471-476, 2006.

SOUZA, P.A.; MELLO, W.Z.; MARIANI, R.L.; SELLA, S.M. Caracterização do material particulado fino e grosso e a composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). **Química Nova**. v. 33, n. 6, p. 1247-1253, 2010.

SPRACKLEN, D. V.; PRINGLE, K. J.; CARSLAW, K. S.; MANN, G. W.; MANKTELOW, P.; HEINTZENBERG, J.. Evaluation of a global aerosol microphysics model against size-resolved particle statistics in the marine atmosphere. **Atmospheric Chemistry and Physics**. v. 7, p. 2073–2090, 2007.

STATISTICA, **Statistica for windows**, StatSoft inc. Release 5.1 B, 1994-1996, Tulsa-USA.

STEFFEN, W., A. SANDERSON, J. JÄGER, P. D. TYSON, B. MOORE, III, P. A. MATSON, K. RICHARDSON, F. OLDFIELD, H.-J. SCHELLNHUBER, B. L. TURNER, II, AND R. J. WASSN. 2004. **Global change and the Earth system: a planet under pressure**. Springer Verlag, Heidelberg, Germany.

TAVARES, T. M.; ROCHA, V. C.; NOGUEIRA, E. M.; VAN GRIEKEN, R.; KLOCKOW, D.. The influence of seaspray on the atmospheric chemistry of the Reconcavo of Bahia, Brazil, **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, v.9, suplemento 2, p. 50-66, 1993.

TAVARES, T.M.; ROCHA, V.C. **Poluição Atmosférica na Baía de Todos os Santos: Estudos de Caso**. Análise e Dados, Salvador, v. 1, n. 2, p. 51-57, set. 1991.

TEDESCHI, A.; DELL'AQUILA, R.. Effects of irrigation with saline waters, at different concentrations, on soil physical and chemical characteristics. **Agricultural Water Management**. v.77, p. 308–322, 2005.

TER MAAT, H. W.; HUTJES, R. W. A.; OHBA, R. UEDA, H.; BISSELINK, B.; BAUER, T.. Meteorological impact assessment of possible large scale irrigation in Southwest Saudi Arabia. **Global and Planetary Change**. v. 54, p. 183–201, 2006.

TIWARI, S. RANADE, A.; SINGH, D.. Study of chemical species in rainwater at Ballia, a rural environment in eastern Uttar Pradesh, India. **Indian J Radio & Space Phys.** v. 35, p.35-41, 2006.

TSIGARIDIS, K., M. KROL, F. J. DENTENER, Y. BALKANSKI, J. LATHIÈRE, S. METZGER, D. A. HAUGLUSTAINE, AND M. KANAKIDOU. 2006. Change in global aerosol composition since preindustrial times. **Atmospheric Chemistry and Physics**6:5143–5162.

UGUCIONE, C.; FELIX, E. P.; ROCHA, G. O. & CARDOSO, A. A.. Processos diurnos e noturnos de remoção de NO₂ e NH₃ atmosféricos na região de Araraquara-SP. **Eclét. Quím.** vol.27 no.special São Paulo 2002

UHEREK, E. **A alta atmosfera: A Química do Cloro.** Disponível em: http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2__O_ozono/_Qu_mica_do_cloro_2zb.html. Acesso em 16 de março de 2012.

UNECE – United Nations Economic Commission for Europe, **Manual - Methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests, Part VI: Measurement of Deposition and Air Pollution**, 1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Selection, Preparation and Extraction of Filter Material**, 1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Integrated Sampling of Suspended Particulate Matter in Ambient Air, Overview**, 1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Continuous Measurement of PM₁₀ Suspended Particulate Matter in Ambient Air, Overview**, 1999.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere**, 1988.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Revisions to Ambient Air Monitoring Regulations.** 40 CFR Parts 53 and 58 [EPA-HQ-OAR-2004-0018; FRL-] RIN 2060-AJ25. 522 p. 2004.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency . Air pollution standards. 2010. Disponível em : www.epa.gov. Acesso em: 01/09/2011.

USGS. **The Water Cycle.** Disponível:<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycle.html>. Acesso em 16 de março de 2012.

VASCONCELLOS, P. C. **Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbano e florestais.** São Paulo, 1996. 103p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

VENGOSH, A.; HENING, S.; GANOR, J.; MAYER, B.; WEYHENMEYER, C.; BULLEN, T. D.; PAYTAN, A.. New isotopic evidence for the origin of groundwater from the Nubian Sandstone Aquifer in the Negev, Israel. **Applied Geochemistry**. v. 22, p. 1052–1073, 2007.

VERMA, S.K., DEB, M.K., SUZUKI, Y., TSAI, Y.I. Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in a urban area of eastern central India. **Atmospheric Research**. v. 95, p. 65 – 73, 2010.

VERON, S.R.; PARUELO, J.M. & OESTERHELD, M. Assessing desertification. **Journal of Arid Environments** v. 66, p. 751–763, 2006.

VICTOR, R. & AL-FARSI, A. I. A.. Water quality and invertebrate fauna of farm wells in an area affected by salinization in Oman. **Journal of Arid Environments** v. 48, p. 419–428, 2001.

WAI, K.M., LIN, N.H., WANG, S.H., DOKIYA, Y.. Rainwater chemistry at a highaltitude station, Mt. Lulin, Taiwan: comparison with a background station, Mt. Fuji. **J. Geophys. Res.** 113, D06305. doi:10.1029/2006JD008248. 2008.

WANG, X.; BI, X.; SHENG, G. AND FU, J... Chemical Composition and Sources of PM10 and PM2.5 Aerosols in Guangzhou, China. **Environmental Monitoring and Assessment** Volume 119, Numbers 1-3, 2006, p. 425-439.

WANG, X.; CHEN, F.; HASI, E.; LI, J.. Desertification in China: An assessment. **Earth-Science Reviews**. v. 88, p. 188–206, 2008.

WANG, H.; JOHN, W. Characteristics of the Berner impactor for sampling inorganic ions. **Aerosol Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 157-172, 1988.

WARNECK, P.; **Chemistry of the Natural Atmosphere**; Academic Press, Inc. N.Y. 1988.

WARNECKE, G. **Meteorologie und Umwelt**. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K. 354 p. 1991.

WEISBROD, N.; DRAGILA, M. I.. Potential impact of convective fracture venting on salt-crust buildup and ground-water salinization in arid environments. **Journal of Arid Environments** v. 65, p. 386–399, 2006.

WILSON, T.R.S. **Salinity and the major elements of sea water**. 2 ed. In: RIELY, J.R. & SKIRROW, G.S. eds. *Chemical Oceanography*. Orlando, Acad. Press, 1975 p. 365-413.

WINGE, M.; CRÓSTA, A. P.; NEVES, B. B. B.; ALVARENGA, C. J. S.; SCHOBENHAUS, C.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO, D. D.; DANNI, J. C. M.; SILVA, J. G. R.; FILHO, J. O. A.; BLUM, M. L. B.; SANTOS, M. D.; PIMENTEL, M. M.; BOTELHO, N. F.; BOGGIANI, P. C.; D'AVILA, R. S. F. 2001. Glossário Geológico Ilustrado. Publicado na Internet em <http://www.unb.br/ig/glossario/> e disponível em **17 de agosto de 2012**.

WHO. Environmental Health Criteria 8. Sulfur Oxides and Suspended Particulate Matter. WHO, Geneva, 1979.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide**. 2003. 98 p.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme**. No.160, WMO TD No.1251, 2004.

ZHANG, M.Y., WANG, S.J., WU, F.C., YUAN, X.H., ZHANG, Y.. Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China. **Atmos. Res.** 84, 311–322. 2007.

ZHENG, Z.; ZHANG, F.; MA, F.; CHAIA, X.; ZHUA, Z.; SHI, J.; ZHANG, S.. Spatiotemporal changes in soil salinity in a drip-irrigated field. **Geoderma**. v. 149, p. 243–248, 2009.

ZHU, G. F.; LI, Z. Z.; SU, Y. H.; MA, J. Z.; ZHANG, Y. Y.. Hydrogeochemical and isotope evidence of groundwater evolution and recharge in Minqin Basin, Northwest China. **Journal of Hydrology**. v. 333, p. 239–251, 2007.

APÊNDICES

A –Metodologia Analítica

- A.1** Curva analítica típica para cloretos, nitratos e sulfatos nas amostras de chuva;
- A.2** Reagentes e Vidraria para Análise de NH_4^+ por Espectrofotometria Molecular;
- A.3** Curva Analítica de Calibração e Preparação das Amostras para Análise de NH_4^+ .
- A.4** Cálculos da Concentração de NH_4^+ ;
- A.5** Curvas analíticas típicas para Na^+ e K^+ utilizada para as amostras de chuva.
- A.6** Curvas analíticas típicas para Ca^{2+} e Mg^{2+} utilizada para as amostras de chuva.

B –Dados Meteorológicos(médias e/ou faixas) de cada período de 24 horas, para ambas as estações de amostragem quando se coletou as amostras de chuva.

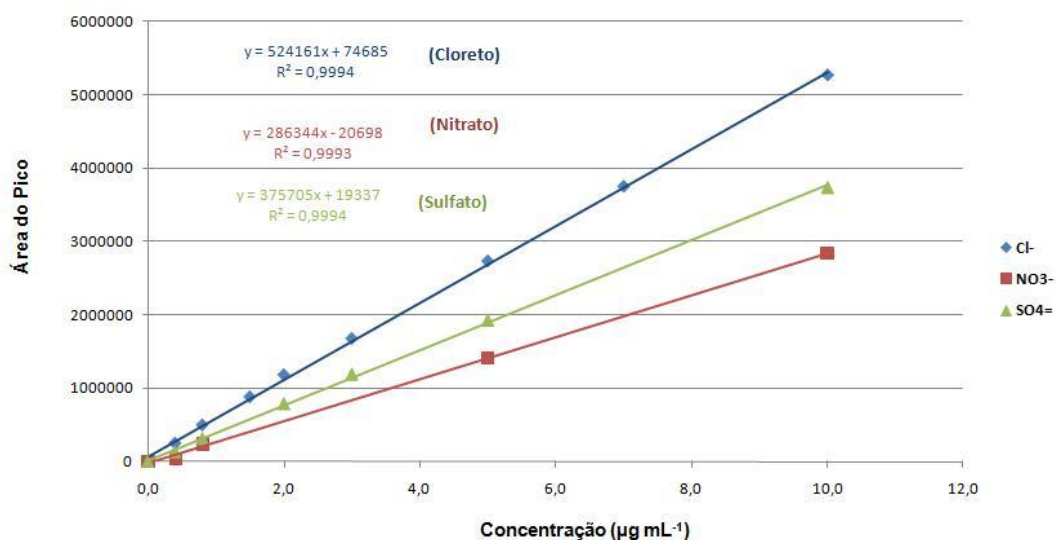
C -Percentual de Neutralização da Chuva pelo Spray Marinho

D –Trajetórias Reversas (Chuva)

E-Trajetoórias Reversas (MP)

A-METODOLOGIA ANALÍTICA

A.1 Curva analítica típica para cloretos, nitratos e sulfatos nas amostras de chuva:



Curvas analíticas típicas para determinação de Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ por cromatografia iônica.

A.2 Reagentes e Vidraria para Análise de NH₄⁺ por Espectrofotometria Molecular:

A vidraria usada nesta análise foi descontaminada com HCl 10 % e lavada várias vezes com água recém deionizada. Todo cuidado deve ser tomado com o ambiente do laboratório onde está sendo feita a análise, para evitar problemas de contaminação das amostras e brancos, durante adição dos reagentes.

☞ Reagente Fenol $\cong 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Dissolve-se separadamente 27,6 g de fenol p.a. e 100 mg de nitroprussiato p.a. em água recentemente deionizada. Transfere-se ambos para o balão volumétrico de 500 mL, completa-se o volume com água deionizada e homogeneiza-se por inversão, no mínimo de 12 vezes. Estoca-se em frasco escuro, na geladeira, onde a solução permanece estável por um mês.

☞ **Solução Alcalina $\cong 1,6 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{NaO}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$)**

Dissolve-se 120 g de citrato trissódico p.a. e 5 g de hidróxido de sódio p.a. em cerca de 200 mL de água recentemente deionizada, aquece-se até a ebulição para dissolver o citrato e eliminar a amônia. Resfria-se e transfere-se para balão volumétrico de 250 mL. A solução incolor é estocada em frasco escuro e é estável á temperatura ambiente.

☞ **Solução Padrão Estoque ($\text{NH}_4\text{Cl} \cong 2 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$)**

Seca-se o cloreto de amônia a 100°C por 2h. Dissolve-se 0,214 g em água deionizada, adiciona-se 1 gota de clorofórmio, para preservá-la, e transfere-se para balão volumétrico de 200 mL. A solução deve ser guardada em geladeira, permanecendo assim estável por 1 mês.

☞ **Solução Padrão Diluída ($\text{NH}_4\text{Cl} 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 0,1 \mu\text{g at N/L} = 0,36 \mu\text{g NH}_4^+/\text{L}$)**

Dilui-se 1 mL da solução padrão estoque em balão volumétrico de 200 mL com água deionizada. Agita-se a solução por inversão. Esta solução deve ser preparada na hora de usar e não deve ser reaproveitada.

☞ **Solução Oxidante: Hipoclorito de Sódio + Solução Alcalina**

Toma-se o volume adequado da solução de hipoclorito de sódio (determinado por titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e dilui-se com solução alcalina, de modo a conter 150 mg de cloro ativo em 100 mL da solução. Prepara-se na hora de usar, em proveta de 50 mL e não se reaproveita a solução. Um volume de 20 - 30 mL dessa solução são suficientes para preparo da curva de calibração (em duplicata) e análise de aproximadamente 100 amostras.

☞ **Dosagem de Cloro Ativo no Hipoclorito de Sódio**

Dissolve-se aproximadamente 0,5 g de KI p.a. em 50 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4 2 \text{ mol L}^{-1}$. Adiciona-se 1mL da solução de hipoclorito de sódio (pode ser água sanitária) e titula-se o iodo liberado com solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de tiosulfato de sódio, adicionando-se 0,5 mL de amido saturado, até a solução azul que está sendo titulada se tornar amarelo pálido. Essa dosagem deve ser feita mensalmente.

$$1,00 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 0,1 \text{ mol L}^{-1} = 3,54 \text{ mg Cl ativo}$$

☞ **Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1\text{mol L}^{-1}$**

Dissolve-se 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água deionizada, adiciona-se 0,1 g de Na_2CO_3 e completa-se o volume em balão volumétrico de 1 L. Deixa-se em repouso por um dia, em recipiente escuro. Padroniza-se somente no dia seguinte.

☞ **Padronização da Solução de Tiosulfato**

Pesa-se com exatidão 1,7835 g de KIO_3 p.a., previamente seco a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, dissolve-se em água deionizada e transfere-se para balão volumétrico de 500 mL. A 25 mL dessa solução, adiciona-se aproximadamente 1 g de KI p.a. e 3 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} (54 - 56 mL/L H_2SO_4 conc. 95 - 98 %). Titula-se com a solução de tiosulfato, sendo a viragem semelhante àquela da dosagem de cloro ativo na solução de hipoclorito.

A ordem dos reagentes adicionados é muito importante nesse método, garantindo maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas:

1º) Reagente Fenol → 60 μL

2º) H_2O deionizada (para os pontos da curva) ou amostra → 630 μL

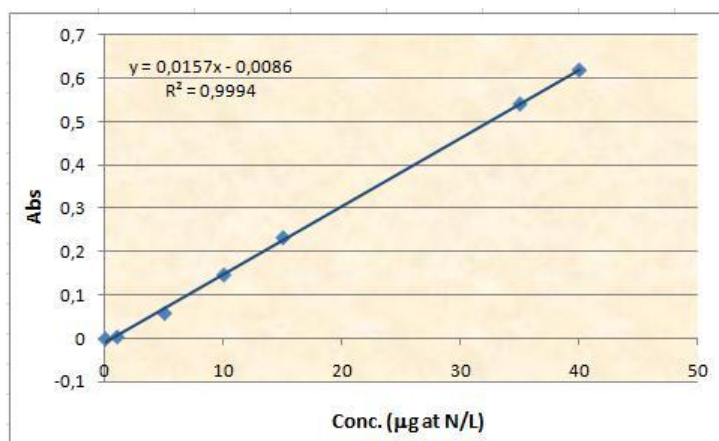
3º) Solução Padrão NH_4Cl $2 \times 10^{-4}\text{mol L}^{-1}$, no caso da preparação da curva de calibração → volume variável.

4º) Reagente Oxidante → 180 μL

5º) H_2O deionizada (para completar 1500 μL)

Volume Total → 1500 μL (adaptado para frasquinho Eppendorf)

A.3 Curva Analítica de Calibração e Preparação das Amostras para Análise de NH_4^+ .



Curva analítica típica para determinação de amônio por espectrofotometria molecular.

A.4 Cálculos da Concentração de NH_4^+ .

Os cálculos eram feitos através da regressão linear da curva analítica, como descrito abaixo:

$$y = ax + b$$

↓ ↓

A C

$C = (A - b) / a$, onde:

C = Concentração em $\mu\text{g at N / L}$

A = Absorvância lida

b = Coeficiente linear da reta

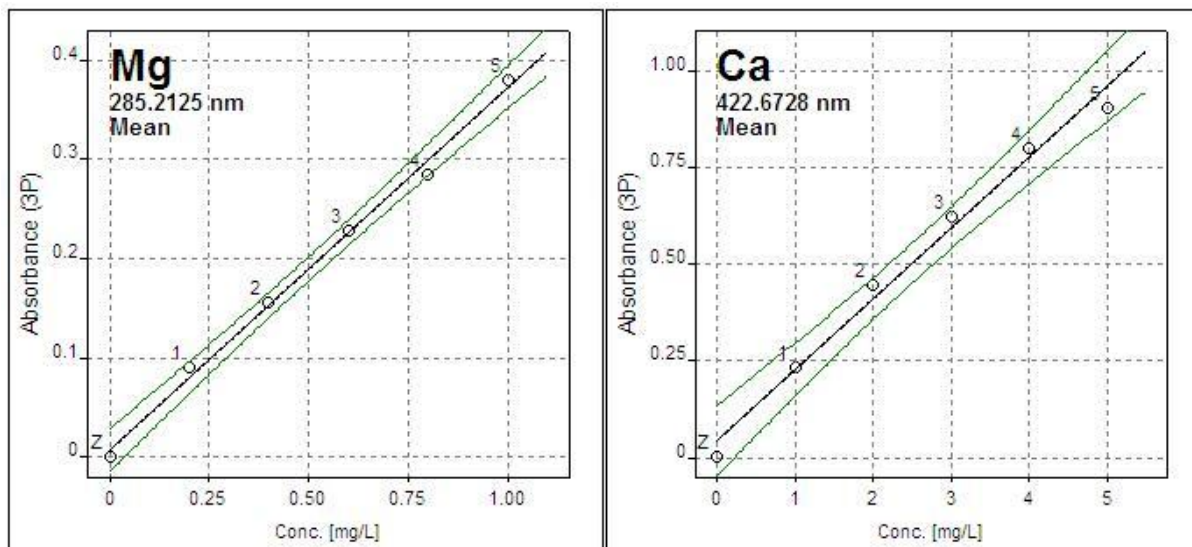
a = Coeficiente angular da reta

Para amostras de água de chuva, temos:

$\mu\text{g at N}$ _____ 1000 mL

x _____ 1,5 mL (volume total de solução no frasquinho Eppendorf)

A.6 Curvas analíticas típicas para Ca^{2+} e Mg^{2+} utilizada para as amostras de chuva.



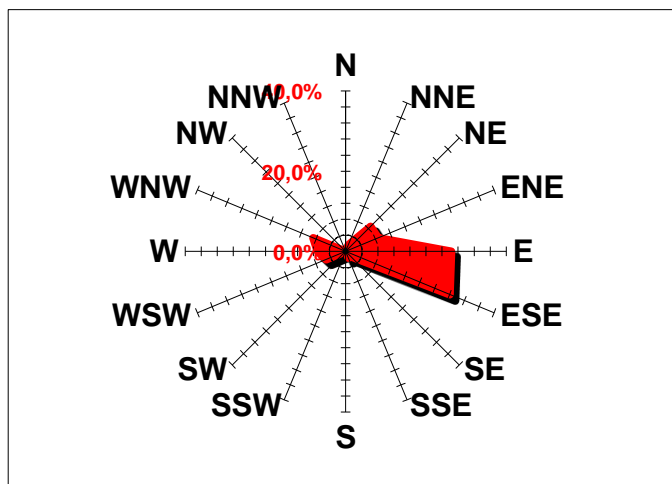
Curvas analíticas típicas para determinação Ca^{2+} e Mg^{2+} em Amostras de Chuva por Absorção Atômica com chama

B. Dados Meteorológicos(médias e/ou faixas) de cada período de 24 horas, para ambas as estações de amostragem quando se coletou as amostras de chuva.

Dados Meteorológicos (Médias e/ou faixas) de cada período de 24 horas das coletas de “Deposição Apenas Umida” na Estação de Juazeiro (2010 – 2011).

Amostras	Período 2010 - 2011	Direção do Vento	Velocidade [m/s]	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão (hPa)	Precipitação (mm)
1	09- 10/12/10	293,2	1,8	80,9	29,0 (26,8 – 32,1)	965,6	61,5
2	10- 11/12/10	270,9	1,9	80,6	28,4 (26,7 – 31,6)	967,0	8,9
3	11- 12/12/10	41,6 -104,6	1,4	75,9	29,4 (26,8 – 34,0)	965,9	24,5
4	12- 13/12/10	104,6 – 350	1,2	86,9	29,5 (26,3 – 32,0)	965,1	57,8
5	14- 15/12/10	290,5 – 79,8	1,5	78,9	29,1 (26,1 – 32,7)	967,1	4,5
6	28 -29/12/10	35,6 – 98,8	1,4	82,5	31,7 (28,3 – 36,3)	965,5	25,4
7	30 -31/12/10	83,8 -77,4	1,3	54,9	28,4 (26,2 – 31,0)	966,1	34,2
8	04 -05/01/11	84,8	1,8	64,4	29,3 (26,1 – 34,1)	967,6	2,3
9	13 -14/01/11	88,8	1,9	67,0	29,0 (26,0 – 33,7)	968,5	8,1
10	23 -24/01/11	103,5 – 81,9	2,9	64,3	28,9 (25,5 – 34,0)	968,4	1,8
11	25 -26/01/11	81,9 – 48,8	2,1	56,2	29,0 (25,3 – 34,0)	968,4	24,6
12	16 -17/02/11	82,3 – 95,6	2,3	58,6	32,7 (28,8 – 37,8)	969,2	6,4
13	24 -25/02/11	21,3 – 274,5	1,7	66,5	33,0 (28,2 – 41,3)	966,8	6,1
14	25 -26/02/11	274,5	1,1	82,9	28,9 (26,6 – 35,0)	968,7	5,8
15	26 -27/02/11	280,6	1,3	71,8	29,9 (25,6 – 36,5)	968,0	3,0
16	27 -28/02/11	280,6 -160,6	1,5	74,5	29,6 (26,6 – 34,7)	967,7	20,8
17	01 -02/03/11	272,6 – 55,3	1,0	71,7	28,8 (25,3 – 33,4)	970,0	4,6
18	03 -04/03/11	82	1,8	69,6	30,1 (27,0 – 34,2)	970,6	30,5
19	06 -07/03/11	92,5 – 71,7	1,8	71,6	29,6 (26,4 -34,6)	970,2	8,0
20	07 -08/03/11	71,7	1,4	74,1	29,2 (26,7 – 32,8)	970,6	22,5
21	12 -13/03/11	134,4-256,2	1,2	70,3	29,4 (27,5 – 33,2)	970,9	13,2
22	13 -14/03/11	256,2	1,6	79,7	28,9 (27,3-31,8)	970,7	6,1
23	20 -21/03/11	75,5 – 107,3	2,0	64,1	30,4 (27,3 – 34,9)	970,8	39,6
24	27 -28/03/11	77 – 91	1,8	67,0	29,5 (27,4 – 33,2)	971,3	13,4
25	03 -04/04/11	80,4 – 113,7	1,0	64,7	31,0 (27,8 – 36,2)	968,1	4,7
26	23 -24/04/11	91,8 – 111,5	2,3	72,2	30,9 (27,2 – 38,9)	969,8	11,5
27	02 -03/05/11	96,7	1,9	66,9	31,0 (27,2 – 35,9)	969,5	11,3
28	04 -05/05/11	101,2	2,4	71,9	27,9 (25,2 – 32,4)	970,2	1,8
29	17 -18/05/11	52,7	1,6	62,2	31,6 (27,7 – 38,4)	968,5	3,6
30	31 -01/08/11	93,7	2,0	56,3	27,4 (23,2 – 33,8)	971,0	2,8
31	25 -26/08/11	94,1	3,1	49,5	28,8 (24,2 – 35,3)	974,9	2,3

32	16 -17/10/11	77,9 – 341,7	1,3	53,6	32,2 (27,9 – 39,1)	966,4	6,7
33	18 -19/10/11	248,7–108,5	1,6	70,0	28,4 (26,3 – 32,1)	966,2	8,4
34	02 -03/11/11	96,5	3,7	55,1	28,8 (26,1 – 32,5)	970,5	1,8
35	08 -09/11/11	96,6	2,9	57,2	29,7 (27,0 – 33,9)	967,7	8,9



Rosa dos ventos para Juazeiro no período de 2010 – 2011.

Dados Meteorológicos (Médias e/ou faixas) de cada período de 24 horas das coletas de “Deposição Apenas Umida” na Estação de Morro do Chapéu (2010 – 2011).

Amostras	Período 2010 - 2011	Direção do Vento	Velocidade [m/s]	Umidade Relativa (%)	Temperatura (°C)	Pressão (hPa)	Precipitação (mm)
1	06 - 07/12/10	23	3,1	82	24,6 (19,5 – 29,9)	899,8	14,8
2	12 - 13/12/10	36	3,1	79	22,8 (24,9 – 19,5)	897,0	72,9
3	13 - 14/12/10	9 – 36	4,1	73	25,2 (26,4 – 19,6)	895,1	3,1
4	14 - 15/12/10	27	3,1	87	21,2 (18,1 – 25,4)	879,5	12,8
5	15 - 16/12/10	14	4,1	73	23,6 (17,2 – 25,8)	899,7	6,7
6	20 - 21/12/10	9	3,1	50	24,4 (17,9 – 27,1)	902,6	2,7
7	25 - 26/12/10	14	3,1	54	25,2 (19,7 – 30,3)	899,3	7,3
8	29 - 30/12/10	14	4,1	60	26,7 (19,8 – 28,5)	896,7	1,0
9	30 - 31/12/10	9	3,1	63	25,6 (17,9 – 31,8)	896,9	33,0
10	07 - 08/01/11	9	4,1	50	25,7 (17,4 – 30,9)	900,5	2,5
11	10 - 11/01/11	14	4,1	53	23,5 (18,9 - 26,8)	898,8	2,2
12	13 - 14/01/11	14	3,1	63	23,4 (18,8 – 26,5)	900,6	2,3
13	21 - 22/01/11	14	3,1	75	21,3 (18,0 – 22,5)	899,0	1,6
14	25 - 26/01/11	14	4,1	45	23,8 (16,7 – 28,8)	900,4	4,7
15	14 - 15/02/11	14	3,1	50	23,7 (19,3 – 28,3)	902,4	2,5
16	18 - 19/02/11	14	3,1	59	25,2 (18,3 – 32,3)	902,0	3,0
17	24 - 25/02/11	27	3,1	86	23,9 (19,9 – 28,5)	901,2	6,8
18	26 - 27/02/11	27	3,1	54	27,0 (18,1 – 32,9)	900,8	38,6
19	05 - 06/03/11	14	3,1	88	23,8 (17,9 – 28,7)	902,6	2,7
20	11 - 12/03/11	23	5,1	49	25,2 (18,9 – 29,7)	898,8	60,6
21	12 - 13/03/11	32	3,1	66	26,0 (18,9 – 29,1)	899,0	5,1
22	15 - 16/03/11	32	4,1	48	26,2 (18,4 – 28,7)	900,4	6,2
23	22 - 23/03/11	14	5,1	60	26,0 (19,1 – 28,9)	899,4	0,8
24	23 - 24/03/11	14	4,1	67	23,7 (18,8 – 28,4)	901,0	1,8
25	26 - 27/03/11	14	3,1	92	21,4 (26,5 – 19,7)	902,9	4,0
26	27 - 28/03/11	14	3,1	64	21,0 (18,7 – 25,5)	900,5	7,1
27	12 - 13/04/11	14	4,1	85	19,6 (16,6 – 25,8)	900,9	1,5
28	18 - 19/04/11	14	3,1	93	19,8 (18,3 – 24,8)	902,9	8,4
29	21 - 22/04/11	14	4,1	85	18,6 (17,9 – 24,9)	901,5	3,3
30	23 - 24/04/11	14	3,1	96	19,2 (16,1 – 25,7)	903,6	3,0
31	29 - 30/04/11	14	5,1	74	23,0 (17,9 – 25,5)	902,1	1,7
32	02 - 03/05/11	9	4,1	73	21,4 (18,2 – 24,2)	901,9	12,0
33	03 - 04/05/11	9	3,1	87	23,0 (17,7 – 25,8)	902,0	1,6
34	05 - 06/05/11	14	4,1	77	23,6 (18,3 – 25,7)	901,8	1,1
35	07 - 08/05/11	14	3,1	94	21,2 (16,7 – 24,5)	903,4	5,1
36	19 - 20/05/11	14	4,1	94	19,4 (16,5 – 20,5)	903,6	2,5

37	24 - 25/05/11	9	4,1	84	19,8 (16,2 – 22,9)	904,3	1,8
38	02 - 03/06/11	14	5,1	78	21,4 (16,6 – 21,9)	903,1	1,9
39	16 - 17/06/11	14	5,1	64	17,4 (12,9 – 22,3)	904,9	3,4
40	01 - 02/07/11	14	5,1	82	18,4 (15,9 – 22,9)	903,8	2,7
41	10 - 11/07/11	14	4,1	86	18,6 (14,0 – 21,6)	906,8	2,2
42	18 - 19/07/11	14	3,1	78	17,2 (13,6 – 22,3)	904,3	1,8
43	26 - 27/07/11	14	7,2	72	18,4 (14,2 – 22,4)	904,8	2,4
44	30 - 31/07/11	9	3,1	86	18,8 (14,2 – 23,6)	902,5	2,9
45	06 - 07/08/11	14	3,1	84	18,6 (14,5 – 23,3)	909,4	10
46	22 - 23/08/11	14	4,1	79	17,7 (14,5 – 22,3)	904,5	2,1
47	24 - 25/08/11	14	5,1	83	17,9 (14,9 – 25,3)	905,8	2,1
48	01 - 02/09/11	14	4,1	59	19,4 (14,7 – 25,7)	905,1	1,4
49	17 - 18/09/11	14	5,1	84	17,2 (13,7 – 22,5)	906,1	3,3
50	17 - 18/10/11	32	3,1	78	23,3 (20,2 – 27,8)	896,8	7,4
51	20 - 21/10/11	14	4,1	78	19,8 (15,1 - 21,8)	901,6	4,0
52	21 - 22/10/11	14	3,1	84	18,6 (15,1- 20,5)	902,8	6,2
53	22 - 23/10/11	14	3,1	80	21,2 (16,5 – 23,2)	904,1	19,9
54	09 - 10/11/11	14	3,1	96	18,4 (16,0 – 20,2)	904,4	15,6
55	11 - 12/11/11	14	3,1	91	19,0 (15,9 – 24,5)	903,7	3,3

* Não apresentamos a rosa dos ventos para Morro do Chapéu em função dos resultados (vide tabela) parecerem indicar problemas com o sensor correspondente a este parâmetro nesta estação.

C –Percentual de Neutralização da Chuva pelo Spray Marinho

Tabela com dados de alcalinidade do spray marinho e percentual de neutralização da chuva de Juazeiro no período de 2010 – 2011

Data da coleta	pH	H ⁺ (μmol L ⁻¹)	Na ⁺ (μmol L ⁻¹)	% Neutralização	Na ⁺ /H ⁺ _{med.}
09 - 10/12/2010	6,97	0,107	4,66	3,4	5,9
10 - 11/12/2010	6,88	0,132	5,73	2,8	4,8
11 - 12/12/2010	6,70	0,200	8,68	0,5	0,8
12 - 13/12/2010	6,74	0,182	7,92	0,5	0,9
14 - 15/12/2010	6,92	0,120	5,23	21,0	44,2
28 - 29/12/2010	6,48	0,331	14,4	1,1	1,9
30 - 31/12/2010	6,85	0,141	6,14	16,7	33,2
04 - 05/01/2011	6,89	0,129	5,60	43,3	127,0
13 - 14/01/2011	6,75	0,178	7,74	6,5	11,4
23 - 24/01/2011	6,94	0,115	4,99	32,5	80,0
25 - 26/01/2011	5,98	1,047	45,5	1,7	2,8
16 - 17/02/2011	6,86	0,138	6,00	46,0	142,0
24 - 25/02/2011	6,95	0,112	4,88	19,0	39,0
25 - 26/02/2011	6,96	0,110	4,77	14,0	27,1
26 - 27/02/2011	6,97	0,107	4,66	23,0	49,6
27 - 28/02/2011	6,98	0,105	4,55	23,2	50,3
01 - 02/03/2011	6,76	0,174	7,56	15,5	30,6
03 - 04/03/2011	6,59	0,257	11,2	3,6	6,1
06 - 07/03/2011	6,85	0,141	6,14	4,1	7,1
07 - 08/03/2011	6,90	0,126	5,48	2,9	5,0
12 - 13/03/2011	6,91	0,123	5,35	14,4	28,0
13 - 14/03/2011	6,90	0,126	5,48	12,4	23,6
20 - 21/03/2011	6,81	0,155	6,74	4,1	7,1
27 - 28/03/2011	6,92	0,120	5,23	9,3	16,9
03 - 04/04/2011	6,80	0,158	6,89	33,3	83,1
23 - 24/04/2011	6,67	0,214	9,30	8,8	16,1
02 - 03/05/2011	7,01	0,098	4,25	21,2	44,8
04 - 05/05/2011	6,93	0,117	5,11	0,8	1,4
17 - 18/05/2011	7,00	0,100	4,35	48,4	156
31 - 01/08/2011	6,83	0,148	6,43	83,1	817
25 - 26/08/2011	7,04	0,091	3,97	89,2	1377
16 - 17/10/2011	7,28	0,052	2,28	91,8	1849
18 - 19/10/2011	7,18	0,066	2,87	65,8	320
02 - 03/11/2011	7,33	0,047	2,03	92,9	2176
08 - 09/11/2011	7,19	0,065	2,81	76,7	548

Tabela com dados de alcalinidade do spray marinho e percentual de neutralização da chuva de Morro do Chapéu no período de 2010 – 2011

Data da coleta	pH	H ⁺ (μmol L ⁻¹)	Na ⁺ (μmol L ⁻¹)	% Neutralização	Na ⁺ /H ⁺ _{med.}
06 - 07/12/2010	6,61	0,2455	10,6773	0,403	0,673
12 - 13/12/2010	6,6	0,2512	10,9260	27,2	62
13 - 14/12/2010	6,69	0,2042	8,8810	1,82	3,09
14 - 15/12/2010	6,75	0,1778	7,7350	11,7	22
15 - 16/12/2010	6,41	0,3890	16,9224	0,255	0,425
20 - 21/12/2010	6,52	0,3020	13,1359	32	78
25 - 26/12/2010	6,45	0,3548	15,4334	2,59	4,42
29 - 30/12/2010	6,29	0,5129	22,3080	18,7	38,1
30 - 31/12/2010	6,42	0,3802	16,5372	2,43	4,13
07 - 08/01/2011	6,81	0,1549	6,7369	33,9	85
10 - 11/01/2011	6,55	0,2818	12,2592	1,33	2,24
13 - 14/01/2011	6,54	0,2884	12,5447	4,97	8,68
21 - 22/01/2011	6,62	0,2399	10,4342	8,93	16,3
25 - 26/01/2011	6,84	0,1445	6,2873	15,4	30,3
14 - 15/02/2011	6,56	0,2754	11,9801	25,4	56,5
18 - 19/02/2011	6,65	0,2239	9,7378	12,5	23,7
24 - 25/02/2011	6,54	0,2884	12,5447	19,5	40,1
26 - 27/02/2011	6,56	0,2754	11,9801	3,32	5,7
05 - 06/03/2011	6,77	0,1698	7,3869	26,1	58,8
11 - 12/03/2011	6,62	0,2399	10,4342	2,69	4,59
12 - 13/03/2011	6,85	0,1413	6,1441	4,48	7,78
15 - 16/03/2011	6,69	0,2042	8,8810	12,5	23,7
22 - 23/03/2011	6,84	0,1445	6,2873	31	74,6
23 - 24/03/2011	6,88	0,1318	5,7340	29,5	69,7
26 - 27/03/2011	6,97	0,1072	4,6608	10,3	19
27 - 28/03/2011	7,00	0,1000	4,3497	8,63	15,7
12 - 13/04/2011	6,87	0,1349	5,8676	35,6	91,8
18 - 19/04/2011	6,82	0,1514	6,5836	34,4	87
21 - 22/04/2011	6,96	0,1096	4,7694	47,3	149
23 - 24/04/2011	6,97	0,1072	4,6608	19,7	40,8
29 - 30/04/2011	7,00	0,1000	4,3497	44,2	132
02 - 03/05/2011	7,05	0,0891	3,8767	6,92	12,3
03 - 04/05/2011	6,99	0,1023	4,4510	47,8	152
05 - 06/05/2011	6,83	0,1479	6,4337	10,8	20,1
07 - 08/05/2011	6,74	0,1820	7,9152	7,65	13,8
19 - 20/05/2011	6,91	0,1230	5,3513	19,2	39,4
24 - 25/05/2011	6,40	0,3981	17,3165	26,3	59,2
02 - 03/06/2011	7,24	0,0575	2,5030	71,1	409
16 - 17/06/2011	6,96	0,1096	4,7694	33,8	84,7
01 - 02/07/2011	7,06	0,0871	3,7884	49,2	161
10 - 11/07/2011	7	0,1000	4,3497	58,6	235
18 - 19/07/2011	6,89	0,1288	5,6035	73,4	459
26 - 27/07/2011	6,91	0,1230	5,3513	53,5	191
30 - 31/07/2011	6,91	0,1230	5,3513	50,9	172
06 - 07/08/2011	6,9	0,1259	5,4760	9,36	17,2
22 - 23/08/2011	6,85	0,1413	6,1441	64,4	301
24 - 25/08/2011	6,75	0,1778	7,7350	38,9	106
01 - 02/09/2011	7,04	0,0912	3,9670	88	1221

17 - 18/09/2011	6,69	0,2042	8,8810	55,6	208
17 - 18/10/2011	6,8	0,1585	6,8938	68,3	358
20 - 21/10/2011	6,82	0,1514	6,5836	35,8	92,6
21 - 22/10/2011	6,85	0,1413	6,1441	28,3	65,7
22 - 23/10/2011	7,03	0,0933	4,0594	37,4	99,4
09 - 10/11/2011	6,45	0,3548	15,4334	16,5	32,8
11 - 12/11/2011	6,54	0,2884	12,5447	35,1	89,8

Memória de Cálculo:

Foi utilizada a expressão proposta por Galloway et al. (1983) e adaptada para a região do Recôncavo como descrito em Campos *et al* (2007). A acidez total da precipitação é definida como a soma da concentração de H⁺ medido na chuva (H⁺ med.) e a sua fração de alcalinidade oriunda do spray marinho (Alk_{ss}), sendo expressa pela expressão (I) descrita a seguir:

$$H^+_T = H^+_{med.} + Alk_{ss} \quad (I)$$

A alcalinidade do spray marinho é calculada considerando a alcalinidade da água do mar (Alk_{sw}) e o sódio como traçador marinho:

$$Alk_{ss} = [Na^+]_{ppt} \times [Alk]_{sw} / [Na^+]_{sw} \quad (II)$$

Segundo Galloway *et al.* (1983), a expressão (III) pode ser utilizada para calcular a alcalinidade do spray marinho (Alk_{ss}):

$$[Alk]_{ss} = 0,0048 [Na^+]_{ppt} \quad (III)$$

Considerando: $[Alk]_{sw} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[Na^+]_{sw} = 4,68 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Estudos realizados por Campos (1995) e reportados em Campos et al. (2007) apresentam a expressão proposta por Galloway com adaptações para condições ambientais mais próximas daquelas do Recôncavo Baiano (para T= 25°C e salinidade de 34 ‰):

Para : $[Alk]_{sw} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[Na^+]_{sw} = 4,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

$$[Alk]_{ss} = 0,00602 [Na^+]_{ppt} \quad (IV)$$

Assim, a acidez total foi calculada através da expressão (V) descrita a seguir:

$$H^+_T = H^+_{med.} + 0,00602 [Na^+]_{ppt} \quad (V)$$

E o percentual de neutralização foi calculado através da expressão (VI) descrita a seguir:

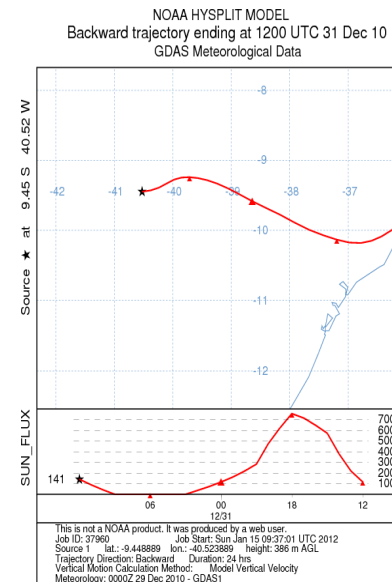
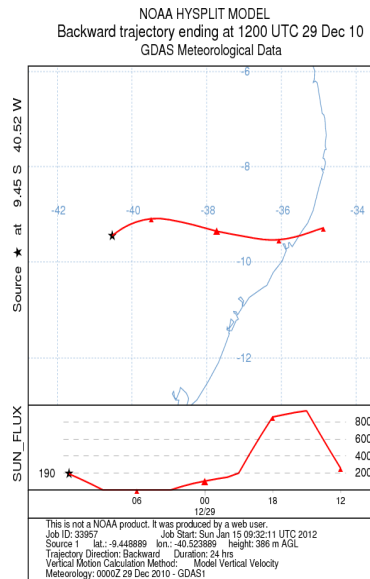
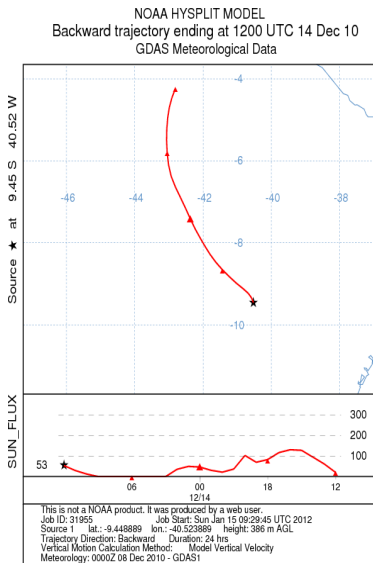
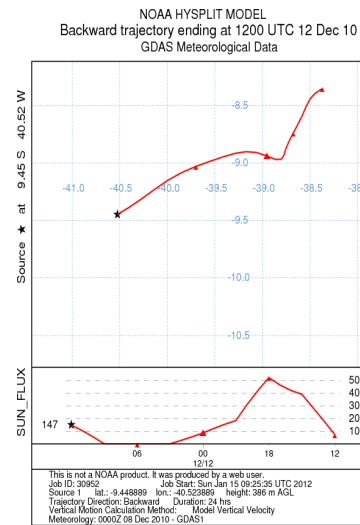
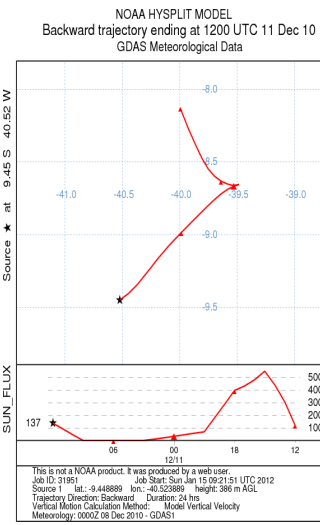
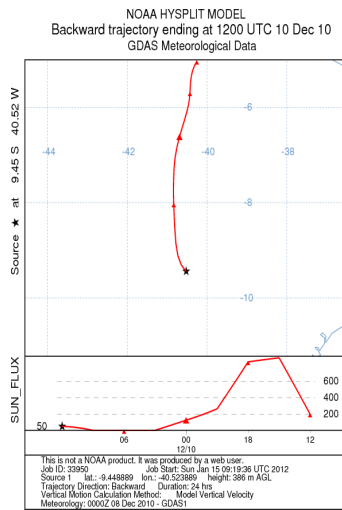
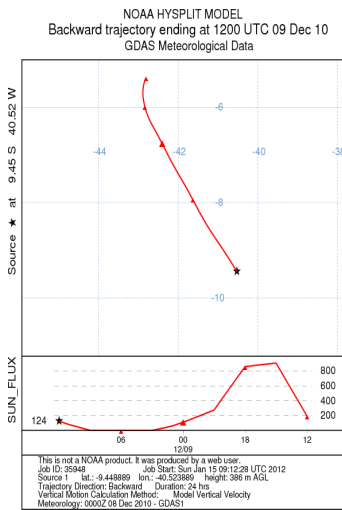
$$\%Neutralização = ([AlK]_{SS} / H^+_T) \times 100 \quad (VI)$$

D –Trajetórias Reversas (Chuva)

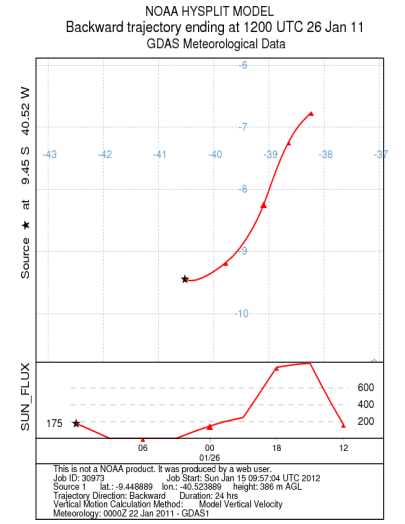
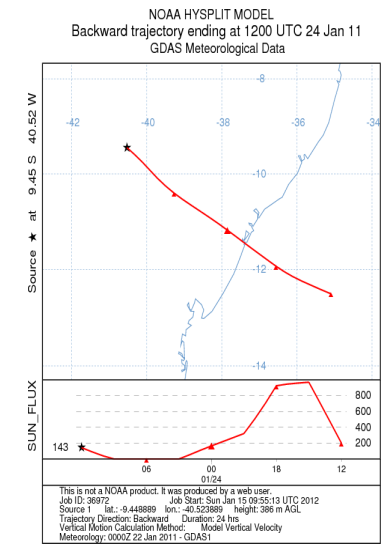
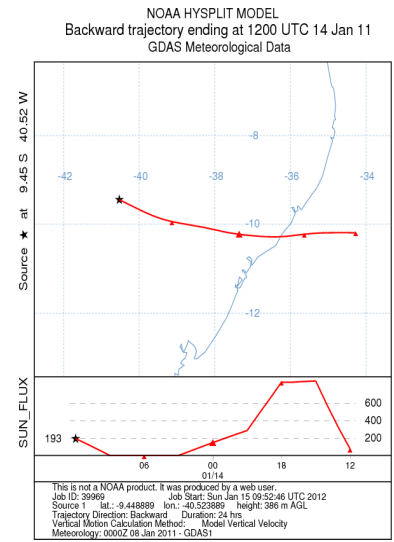
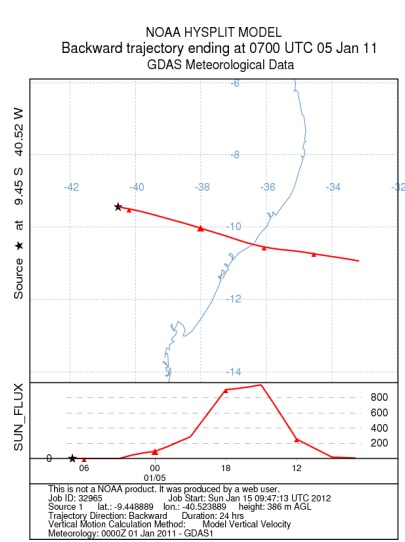
CHUVA

(Trajetórias Reversas)

Juazeiro – Dezembro de 2010

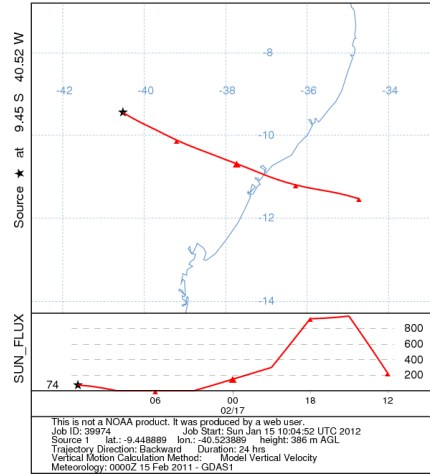


Juazeiro – Janeiro de 2011

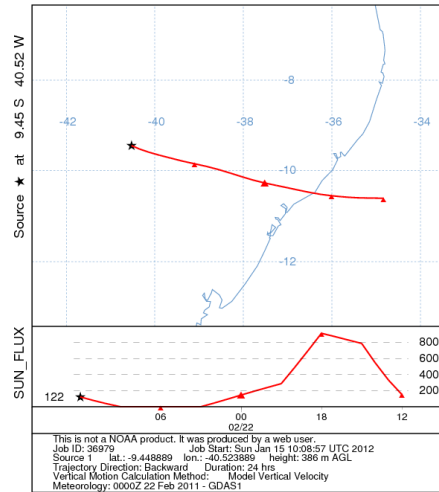


Juazeiro – Fevereiro de 2011

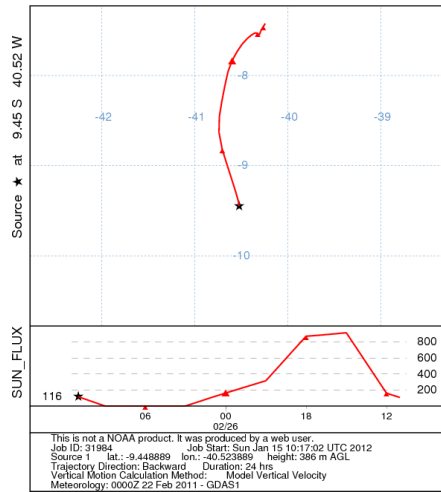
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 17 Feb 11
GDAS Meteorological Data



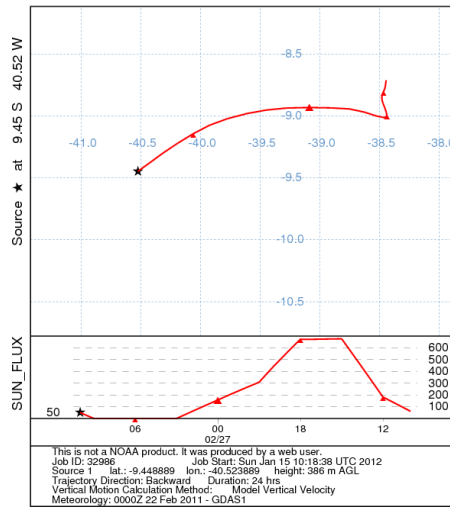
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 22 Feb 11
GDAS Meteorological Data



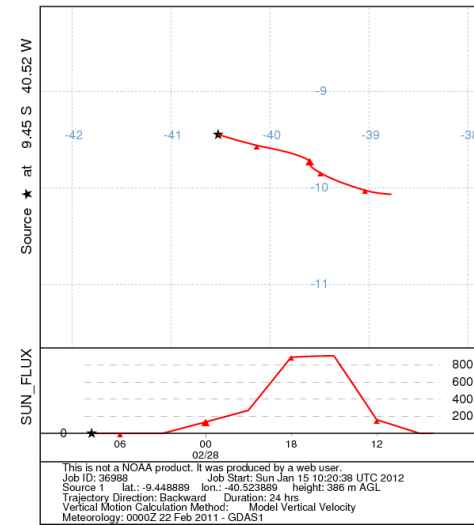
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1100 UTC 26 Feb 11
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 27 Feb 11
GDAS Meteorological Data

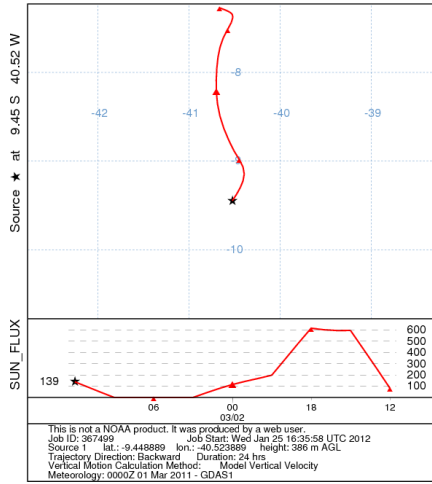


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 0800 UTC 28 Feb 11
GDAS Meteorological Data

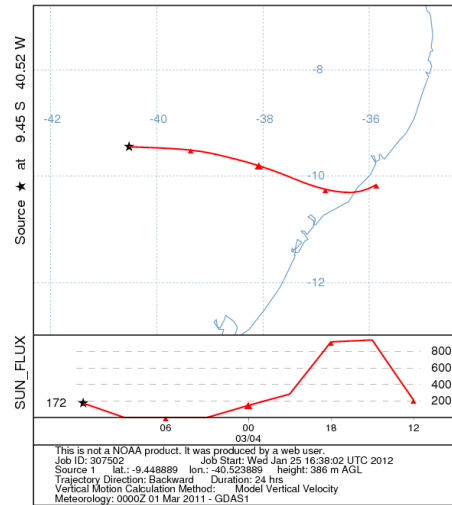


Juazeiro – Março de 2011

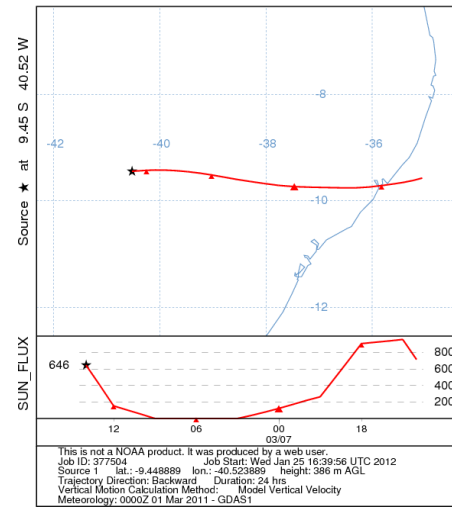
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 02 Mar 11
GDAS Meteorological Data



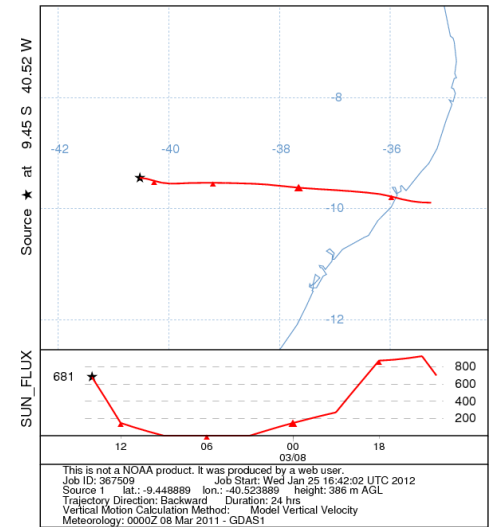
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 04 Mar 11
GDAS Meteorological Data



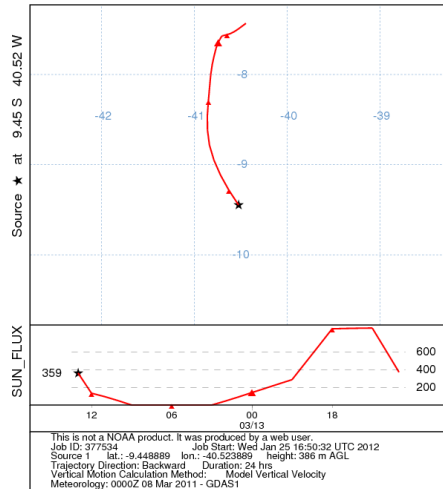
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1400 UTC 07 Mar 11
GDAS Meteorological Data



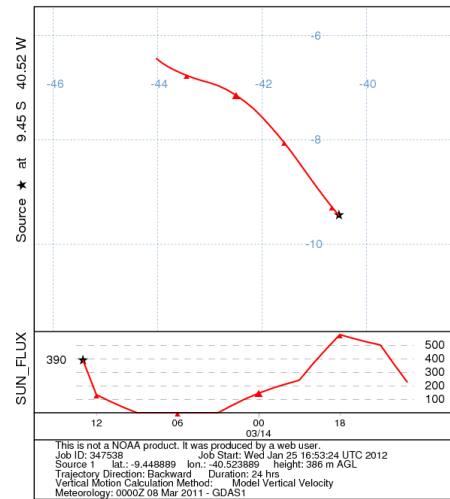
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1400 UTC 08 Mar 11
GDAS Meteorological Data



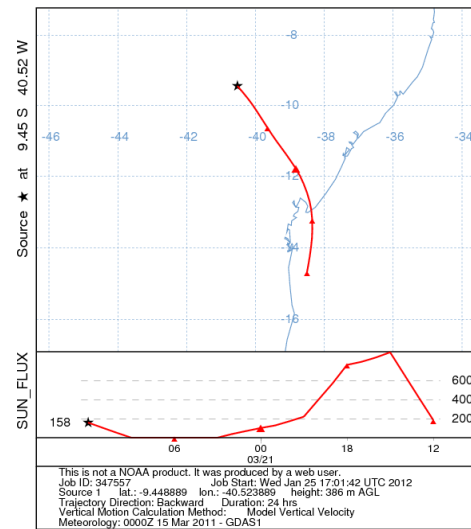
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1300 UTC 13 Mar 11
GDAS Meteorological Data



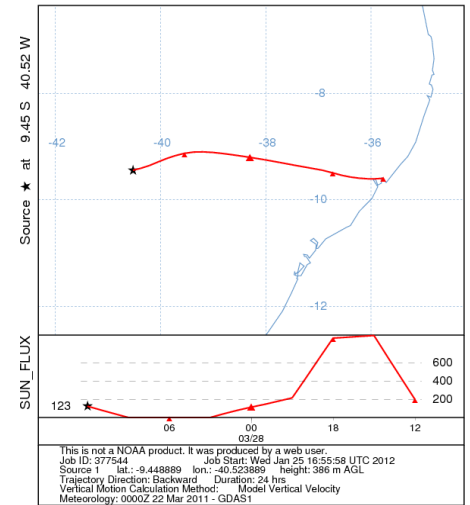
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1300 UTC 14 Mar 11
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 21 Mar 11
GDAS Meteorological Data

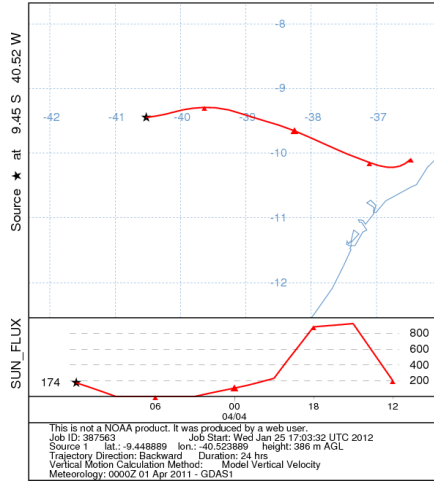


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 28 Mar 11
GDAS Meteorological Data

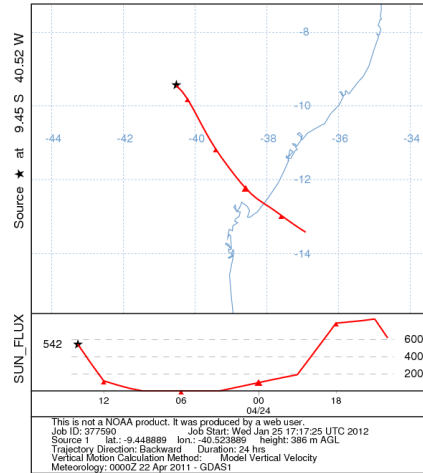


Juazeiro – Abril de 2011

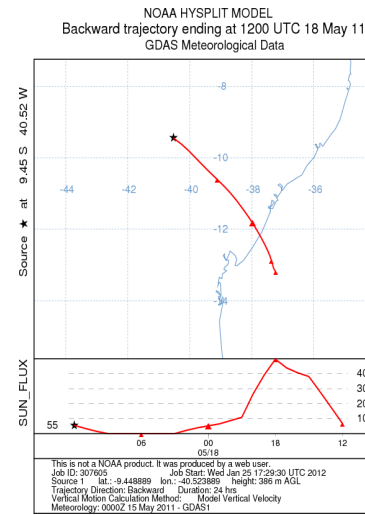
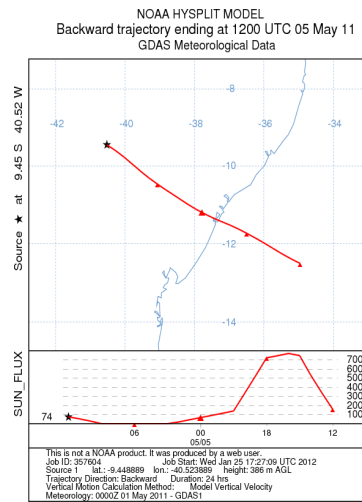
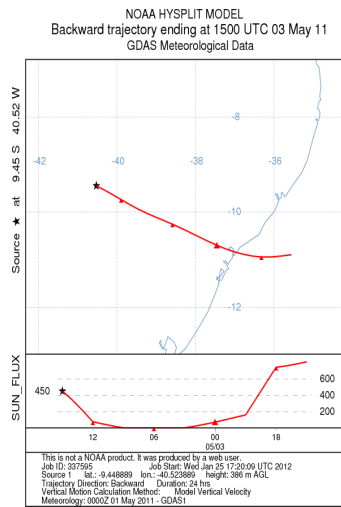
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 04 Apr 11
GDAS Meteorological Data



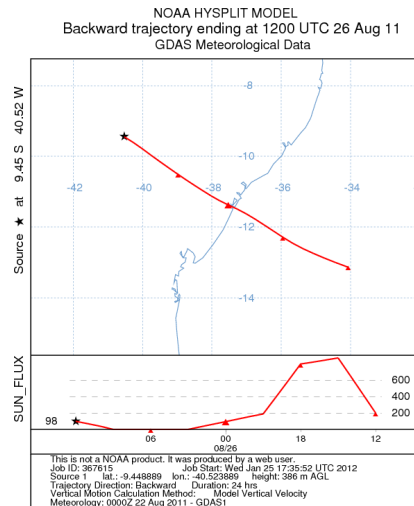
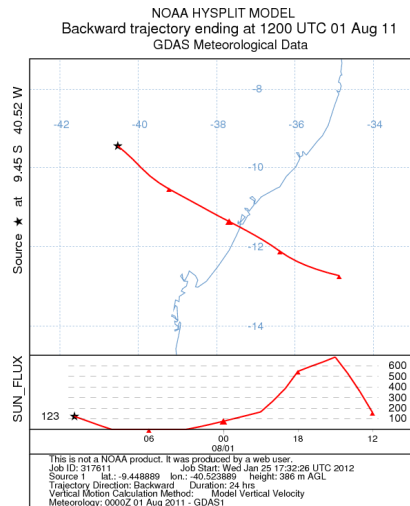
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1400 UTC 24 Apr 11
GDAS Meteorological Data



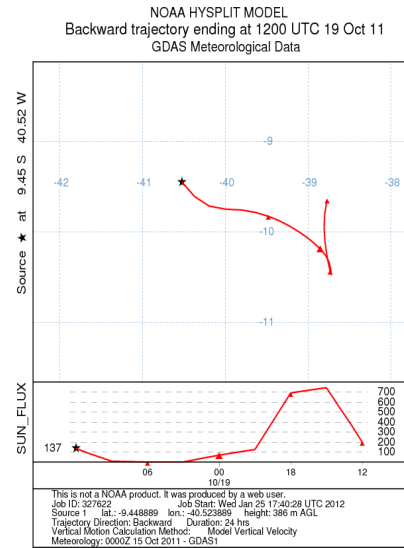
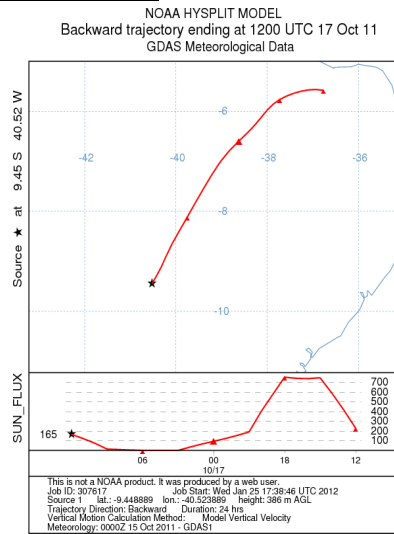
Juazeiro – Maio de 2011



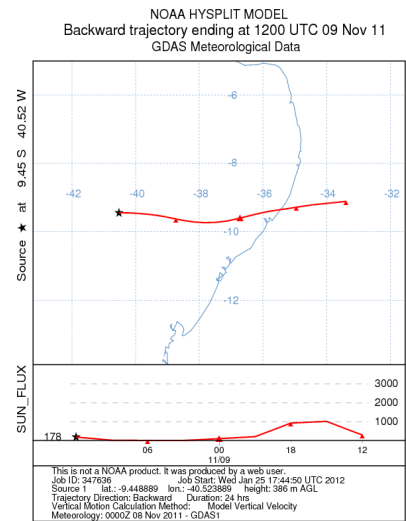
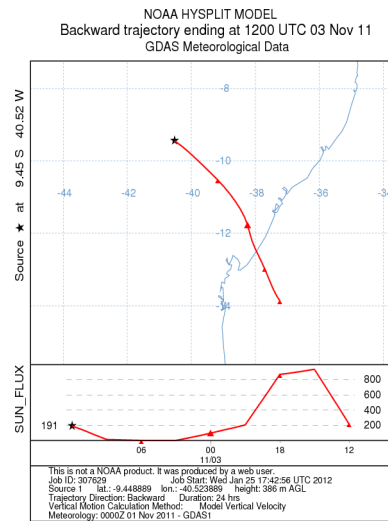
Juazeiro – Agosto de 2011



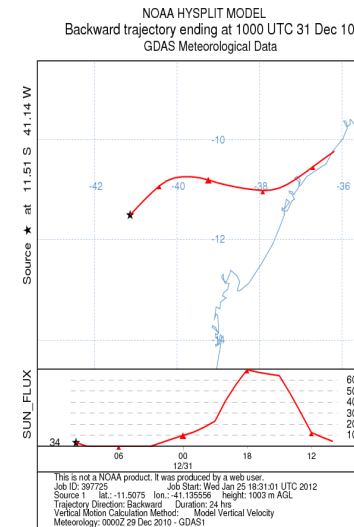
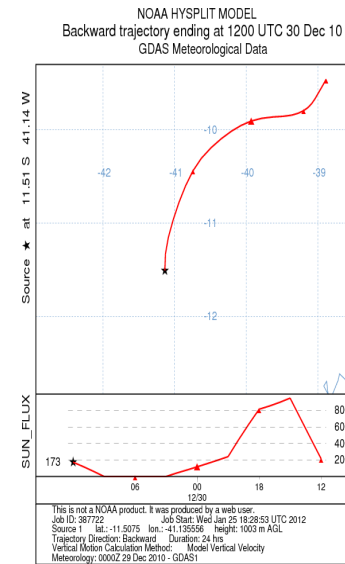
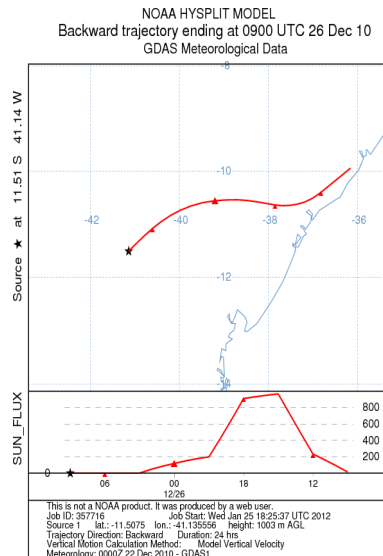
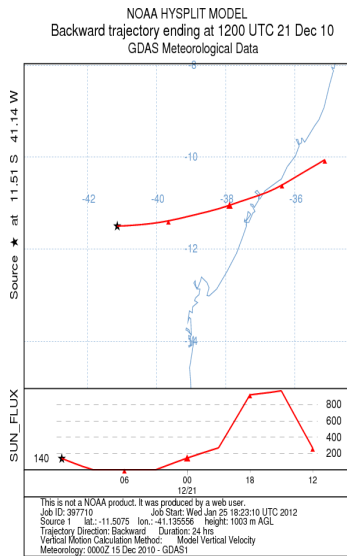
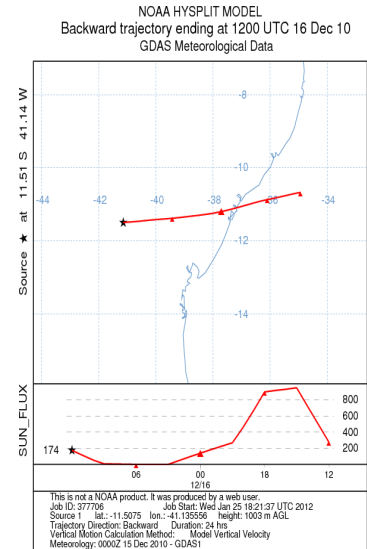
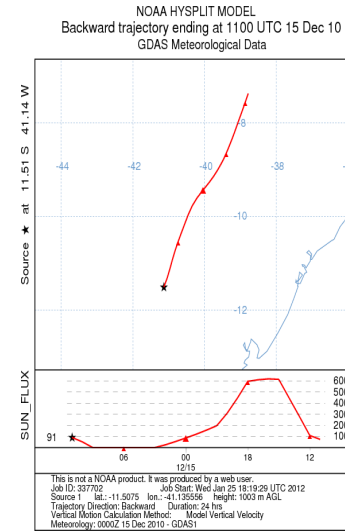
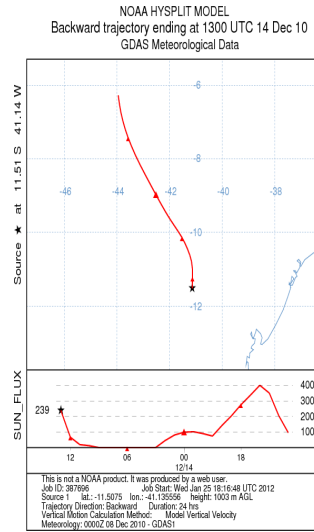
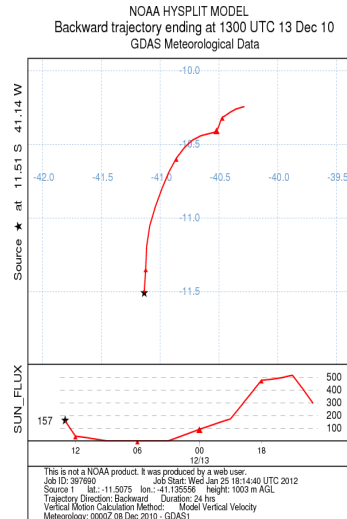
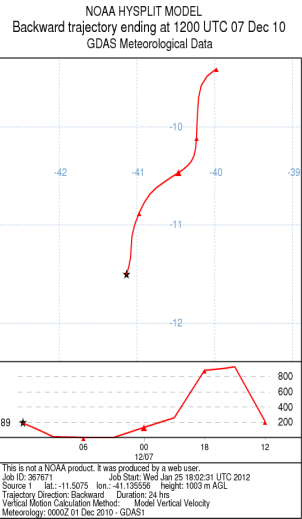
Juazeiro – Outubro de 2011



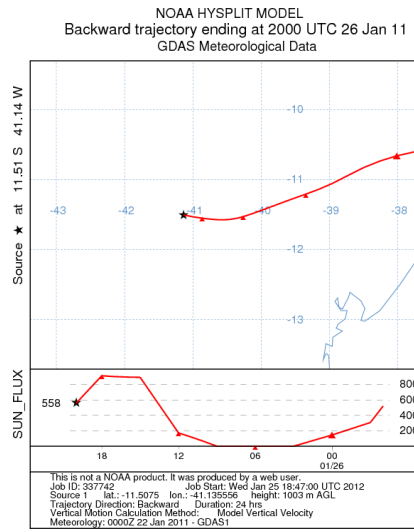
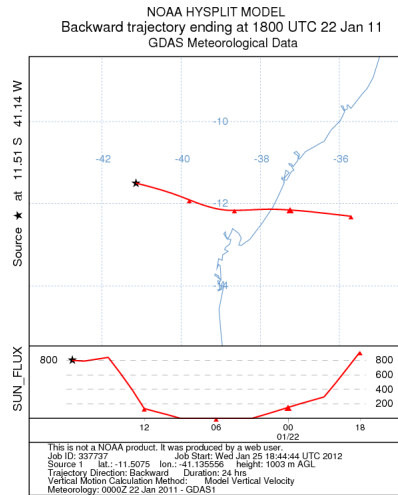
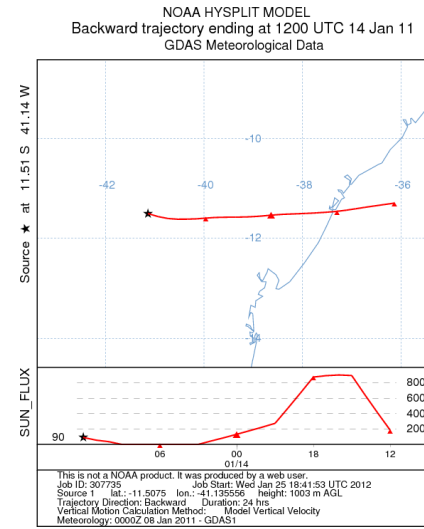
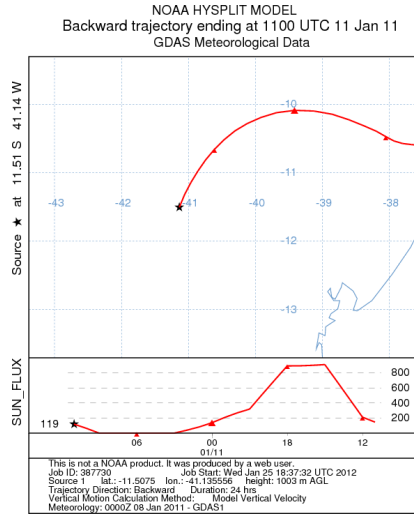
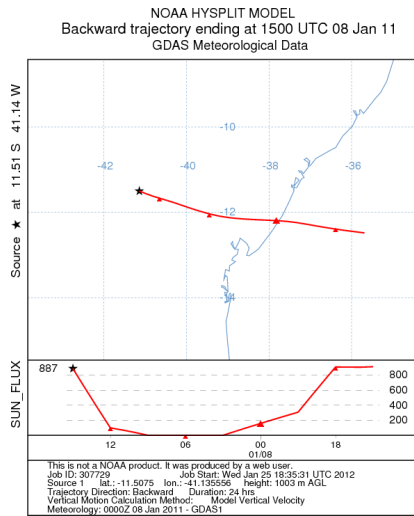
Juazeiro – Novembro de 2011



Morro do Chapéu – Dezembro de 2010

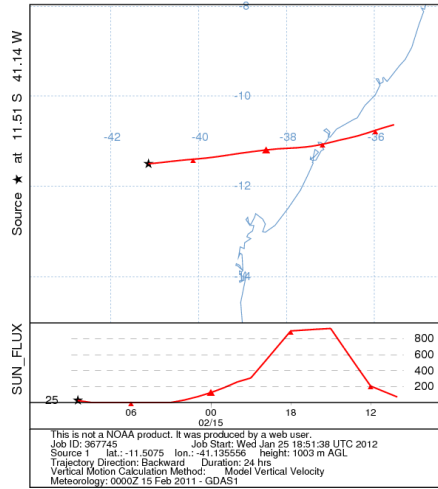


Morro do Chapéu – Janeiro de 2011

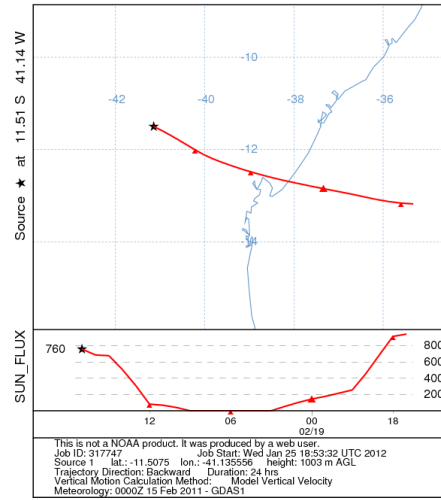


Morro do Chapéu – Fevereiro de 2011

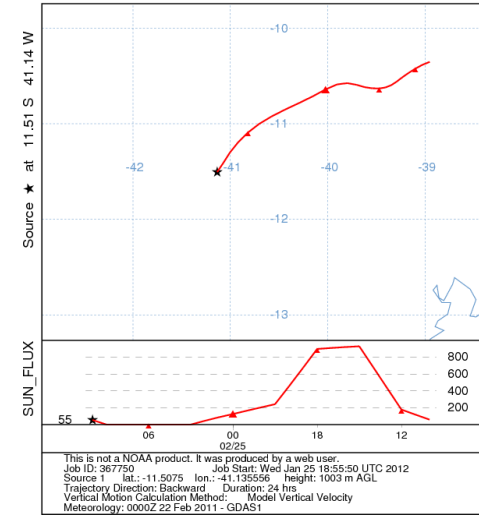
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 15 Feb 11
GDAS Meteorological Data



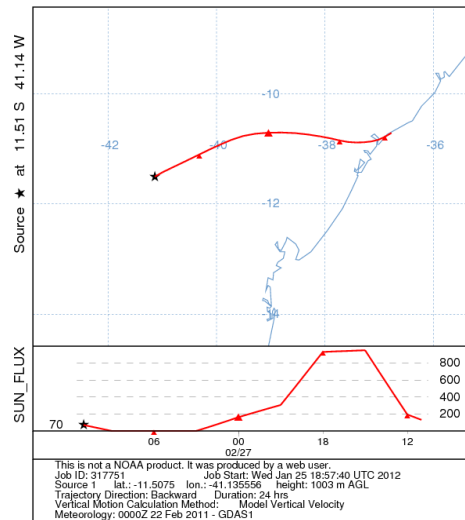
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1700 UTC 19 Feb 11
GDAS Meteorological Data



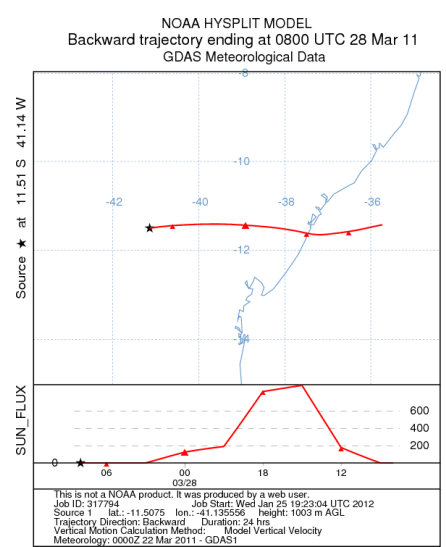
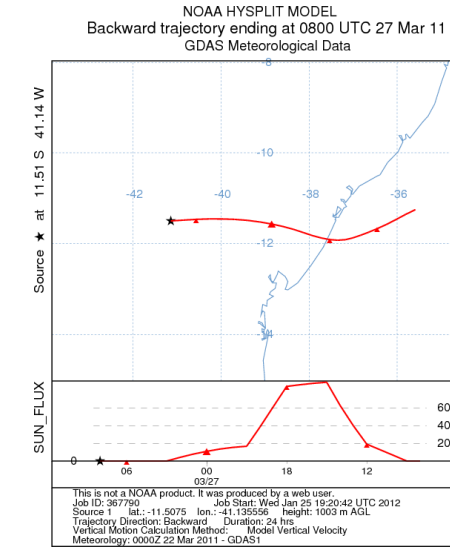
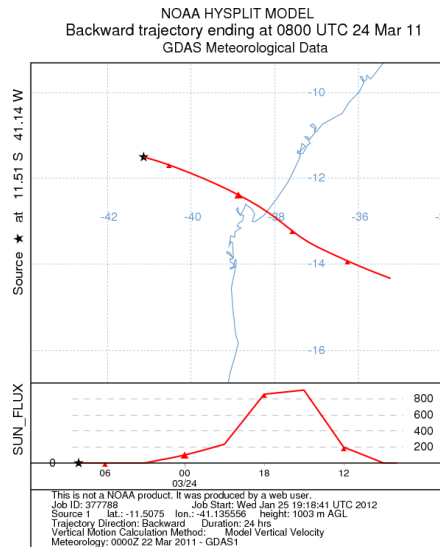
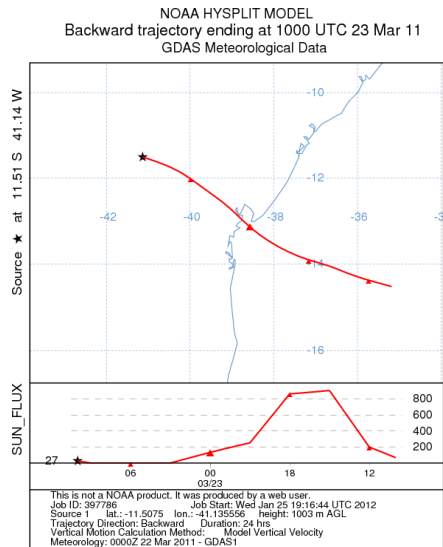
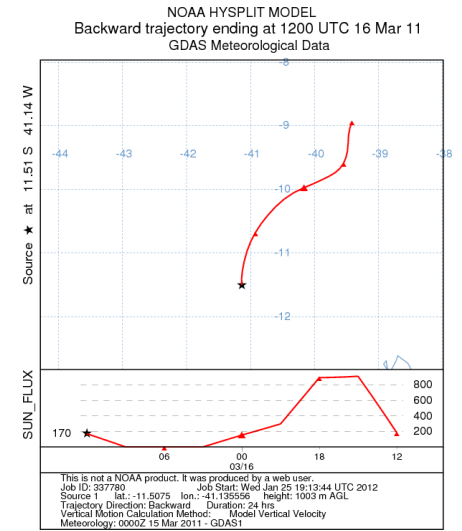
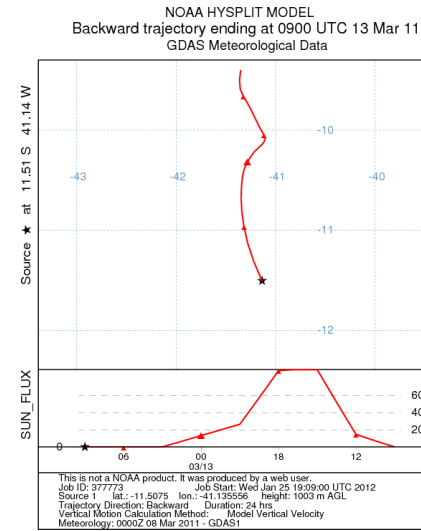
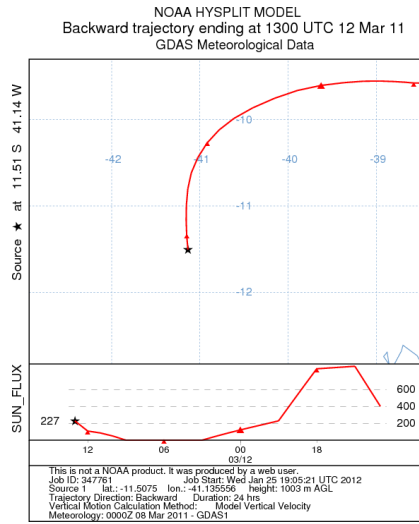
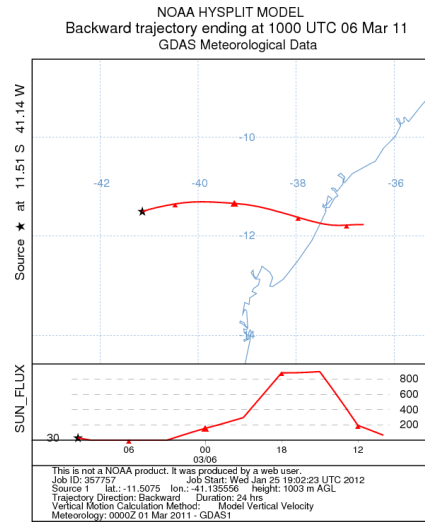
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 25 Feb 11
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1100 UTC 27 Feb 11
GDAS Meteorological Data

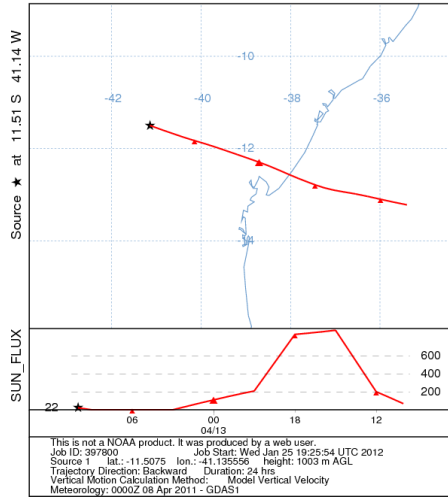


Morro do Chapéu – Março de 2011

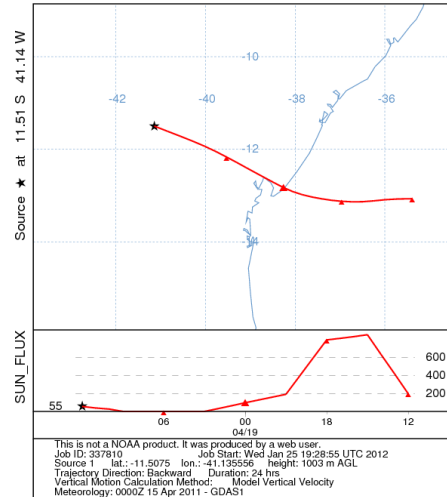


Morro do Chapéu – Abril de 2011

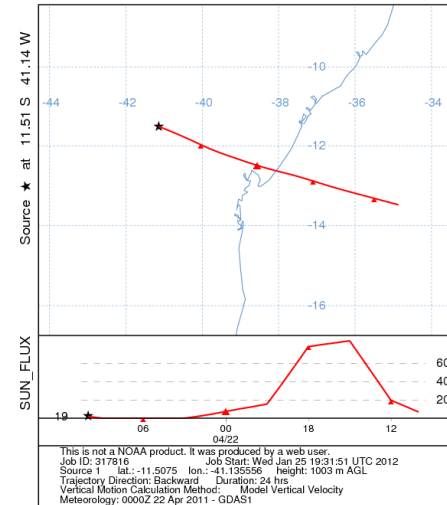
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 13 Apr 11
GDAS Meteorological Data



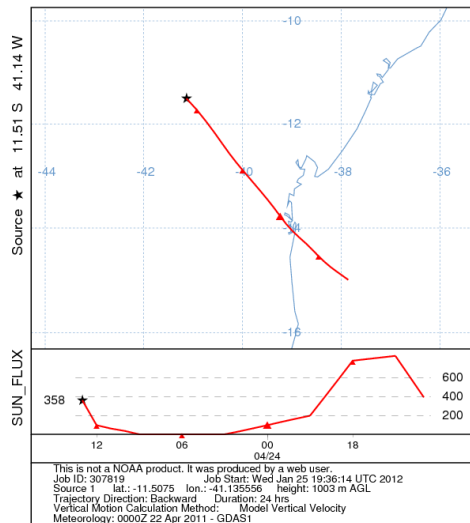
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 19 Apr 11
GDAS Meteorological Data



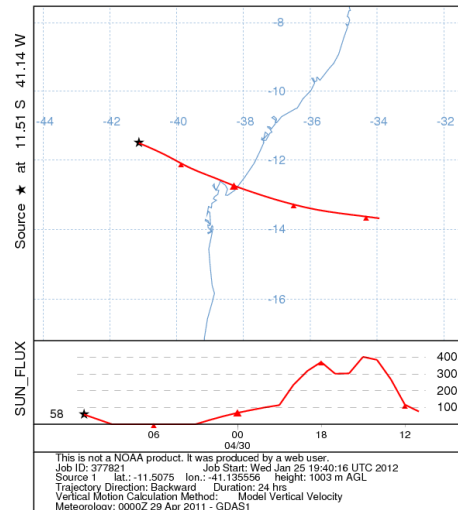
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 22 Apr 11
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1300 UTC 24 Apr 11
GDAS Meteorological Data

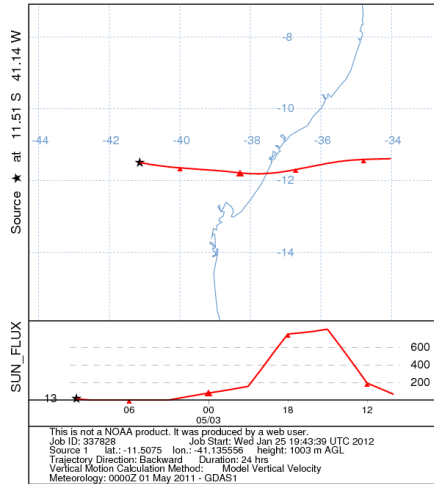


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1100 UTC 30 Apr 11
GDAS Meteorological Data

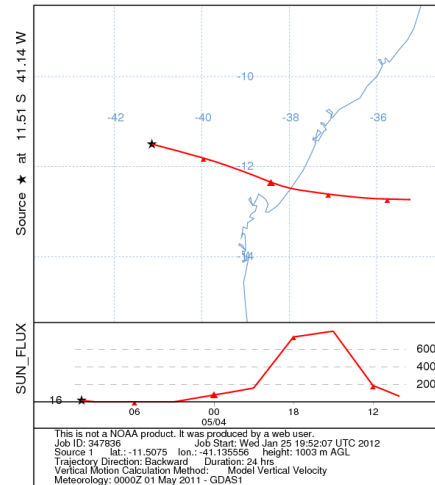


Morro do Chapéu – Maio de 2011

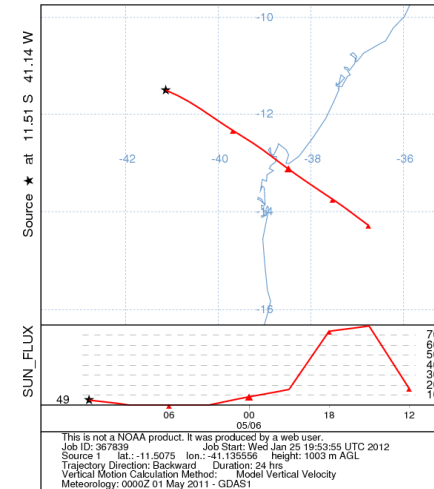
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 03 May 11
GDAS Meteorological Data



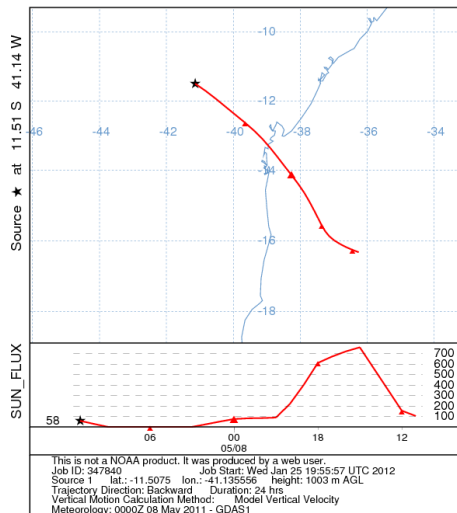
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 04 May 11
GDAS Meteorological Data



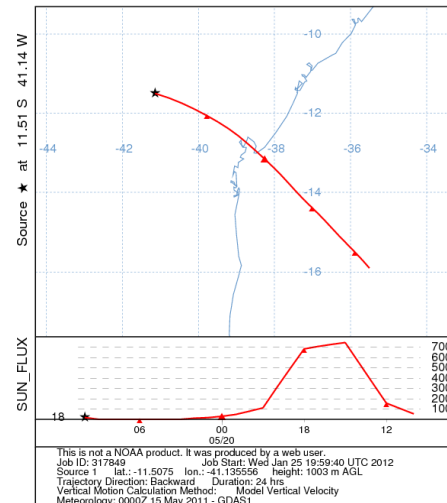
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1200 UTC 06 May 11
GDAS Meteorological Data



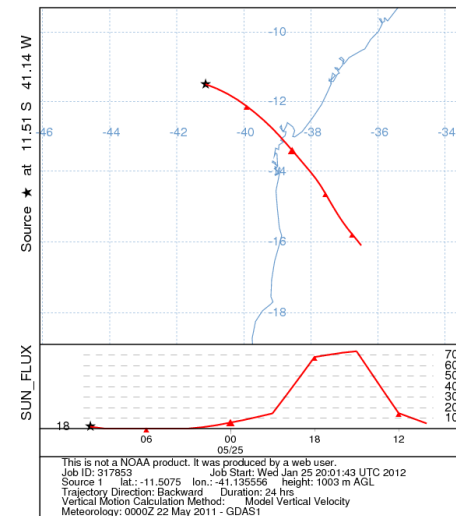
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1100 UTC 08 May 11
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 20 May 11
GDAS Meteorological Data

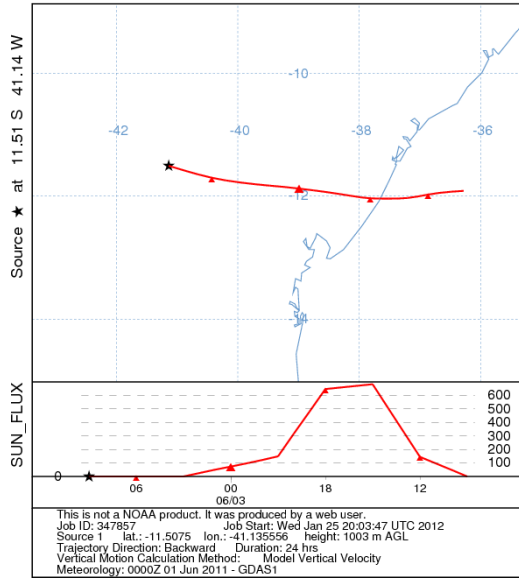


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 25 May 11
GDAS Meteorological Data

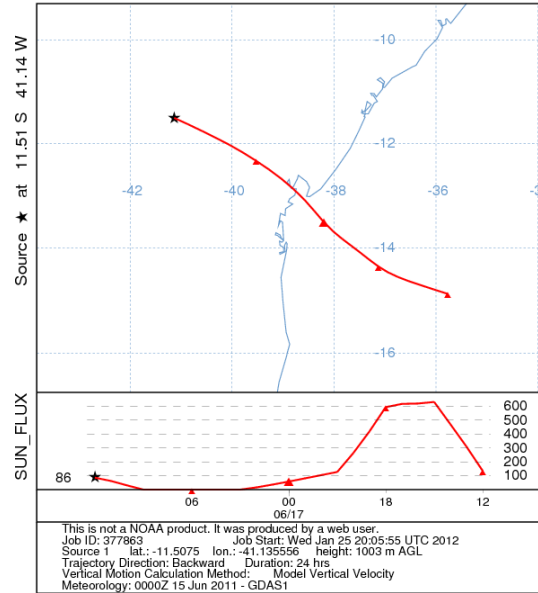


Morro do Chapéu – Junho de 2011

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 0900 UTC 03 Jun 11
 GDAS Meteorological Data

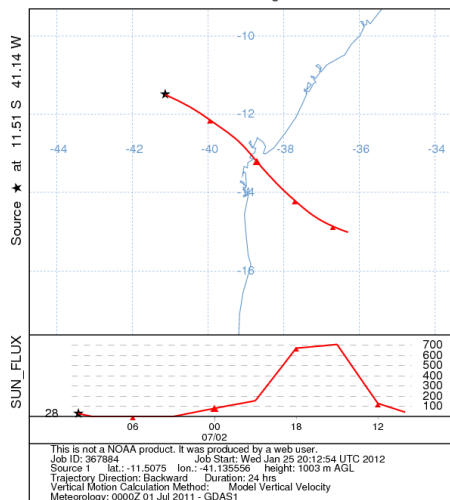


NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectory ending at 1200 UTC 17 Jun 11
 GDAS Meteorological Data

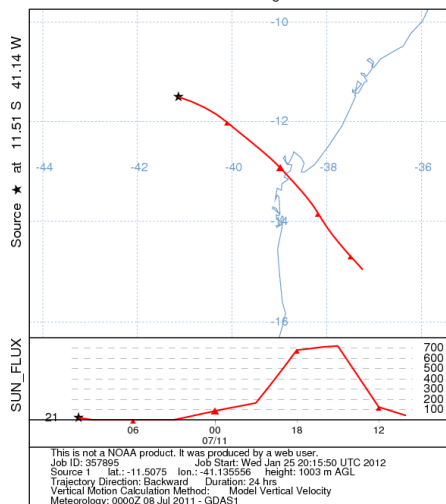


Morro do Chapéu – Julho de 2011

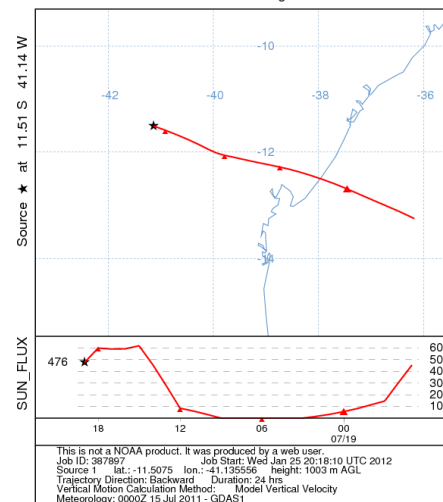
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 02 Jul 11
GDAS Meteorological Data



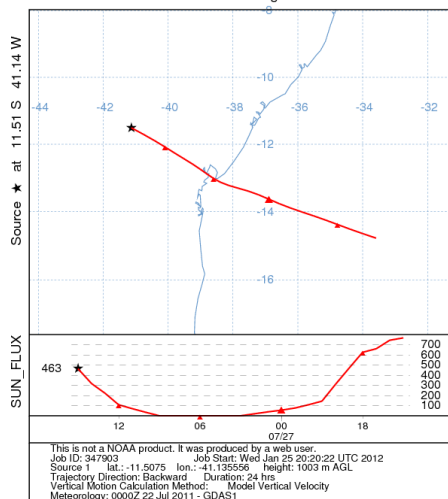
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 11 Jul 11
GDAS Meteorological Data



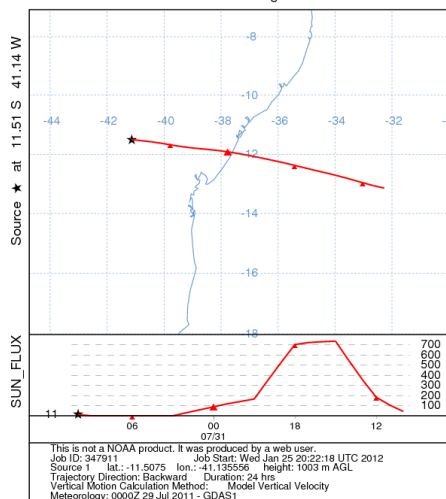
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1900 UTC 19 Jul 11
GDAS Meteorological Data



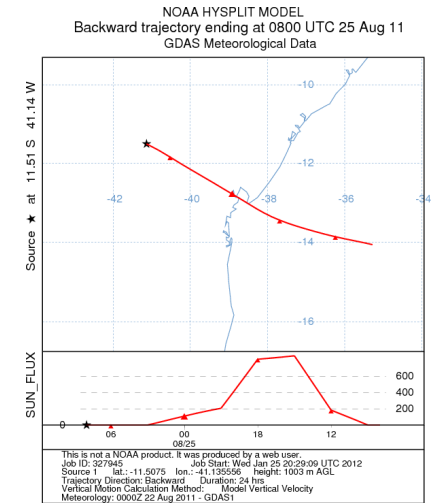
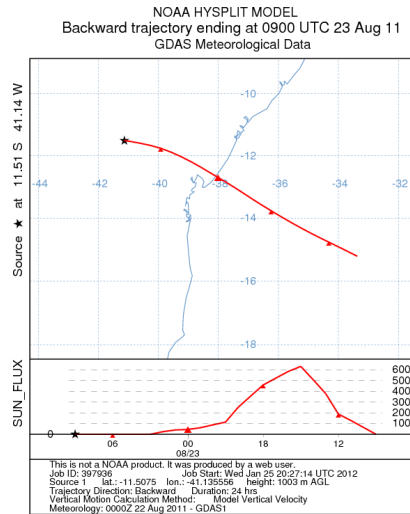
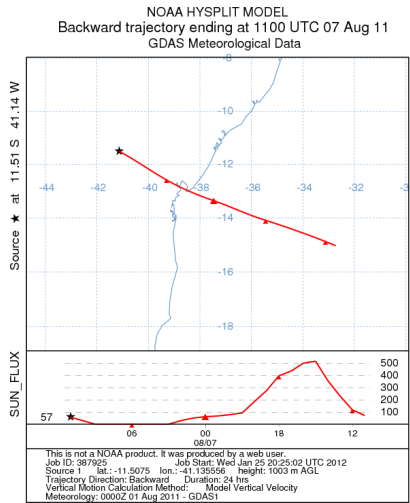
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1500 UTC 27 Jul 11
GDAS Meteorological Data



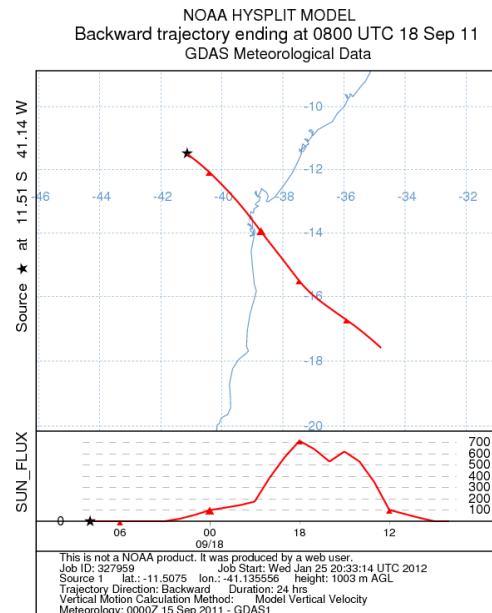
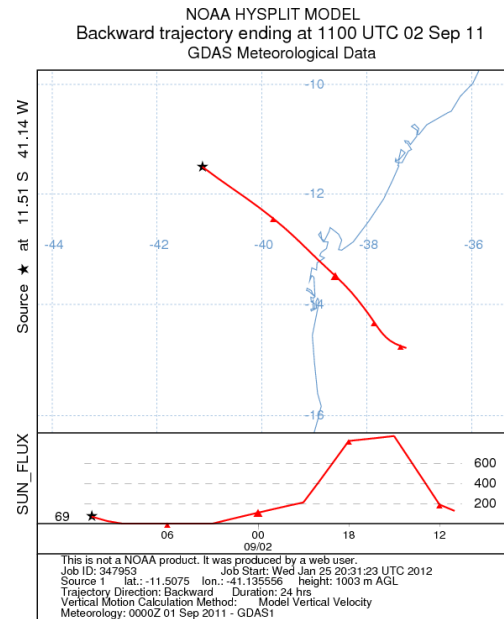
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 1000 UTC 31 Jul 11
GDAS Meteorological Data



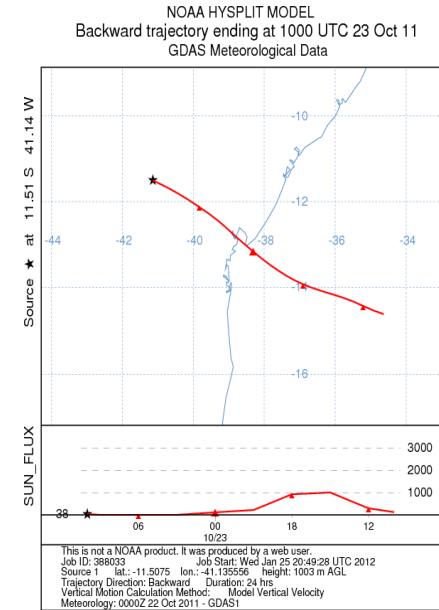
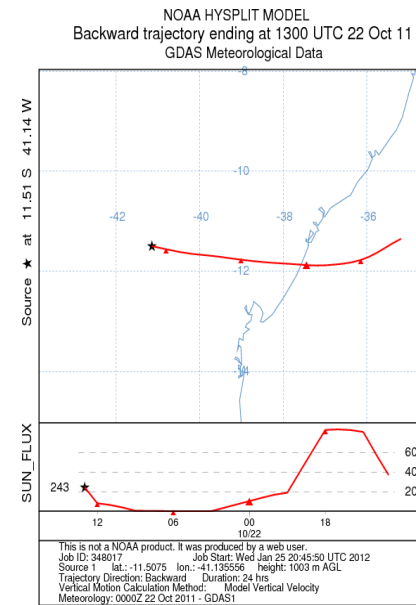
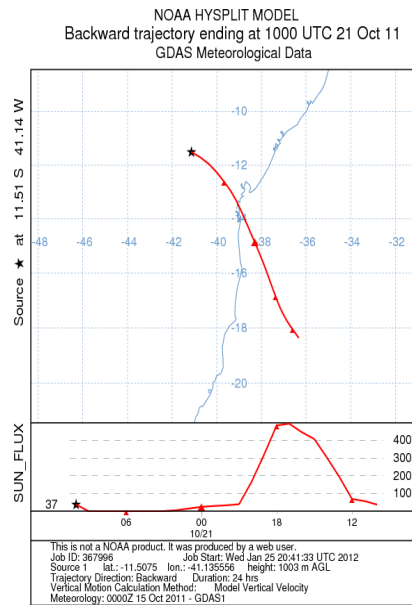
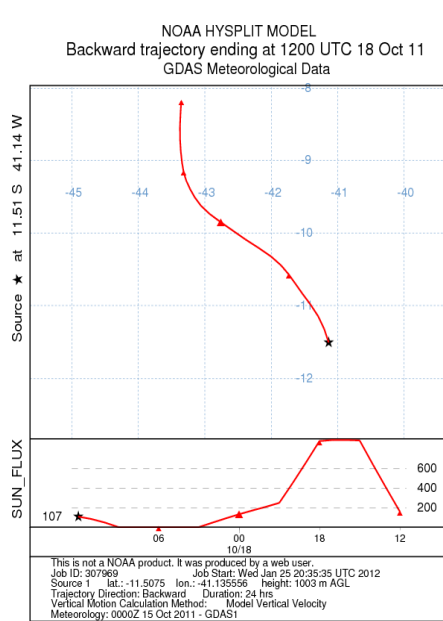
Morro do Chapéu – Agosto de 2011



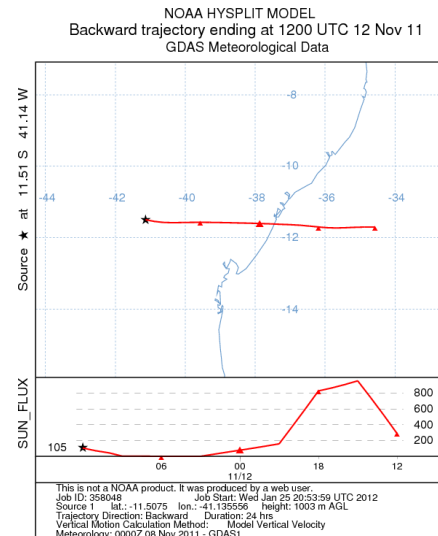
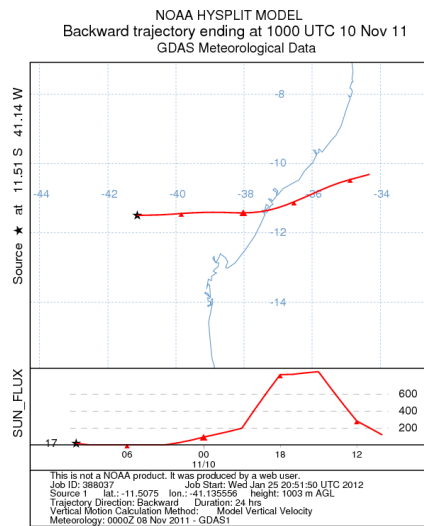
Morro do Chapéu – Setembro de 2011



Morro do Chapéu – Outubro de 2011



Morro do Chapéu – Novembro de 2011

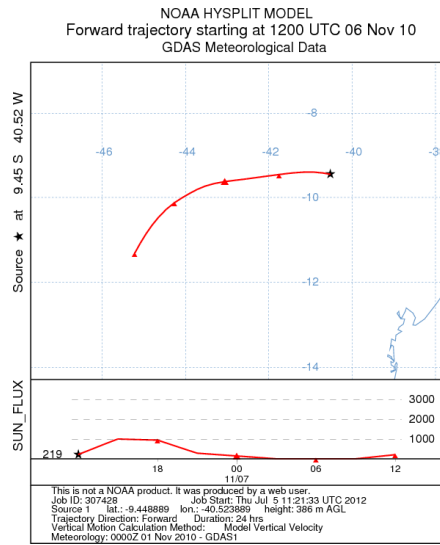
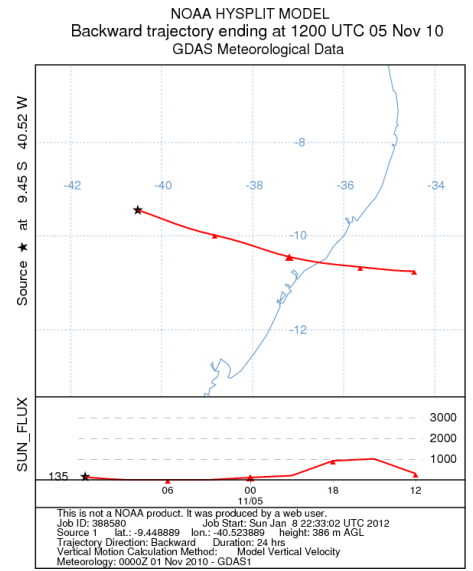
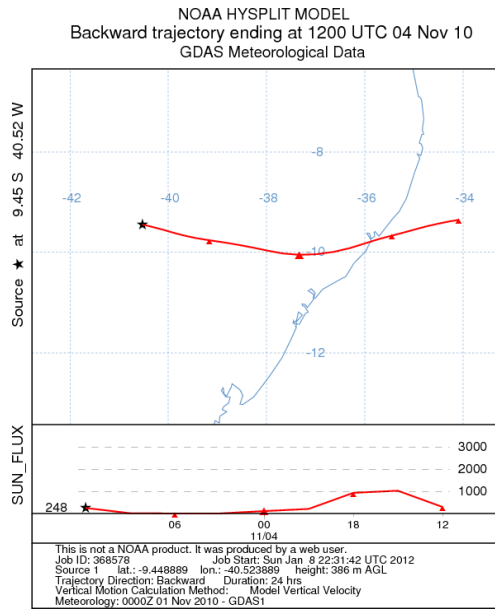
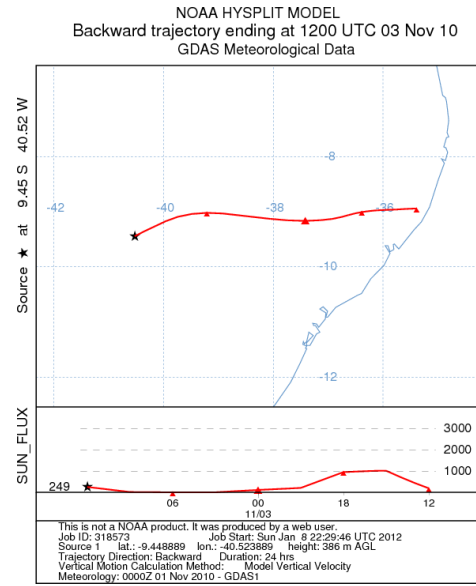
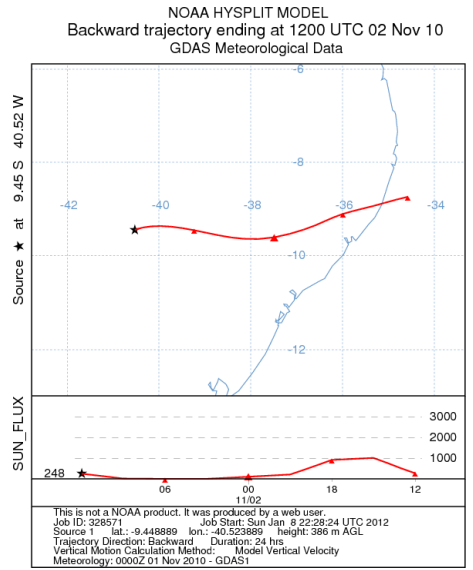
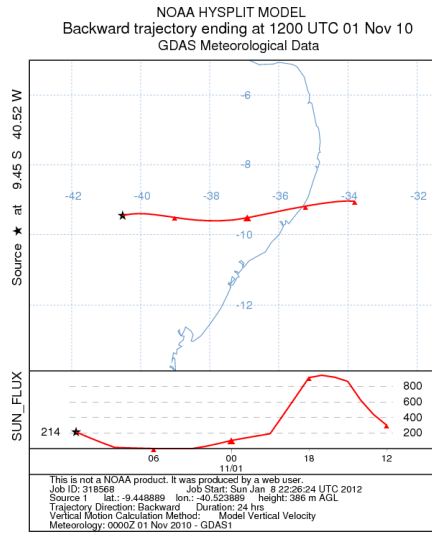


E –Trajetórias Reversas (MP)

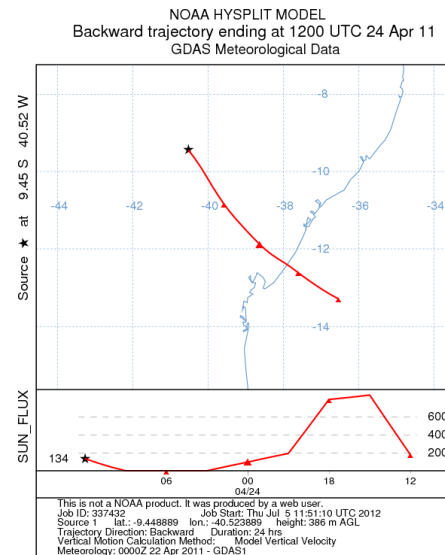
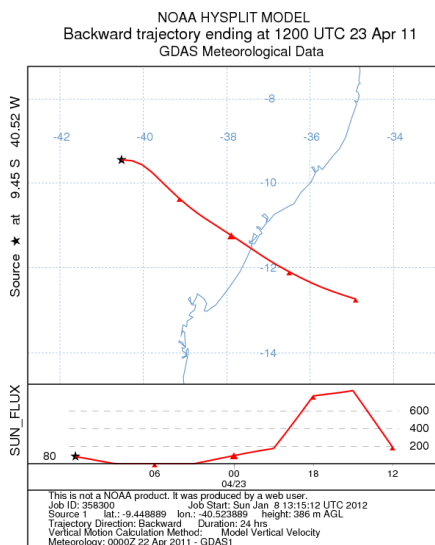
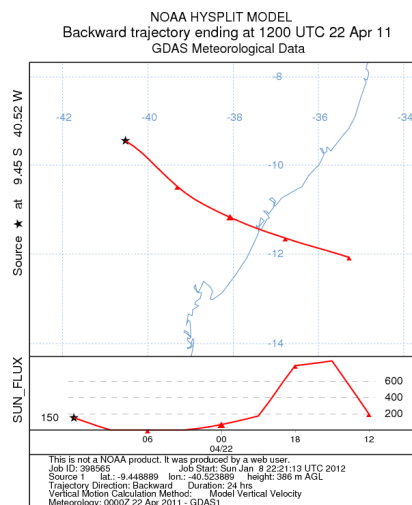
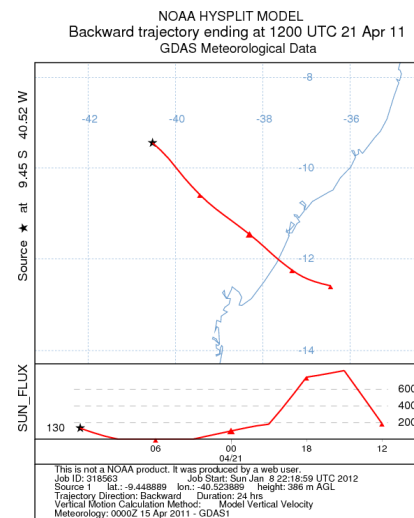
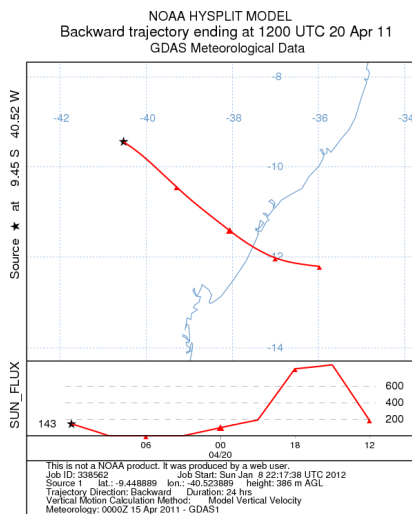
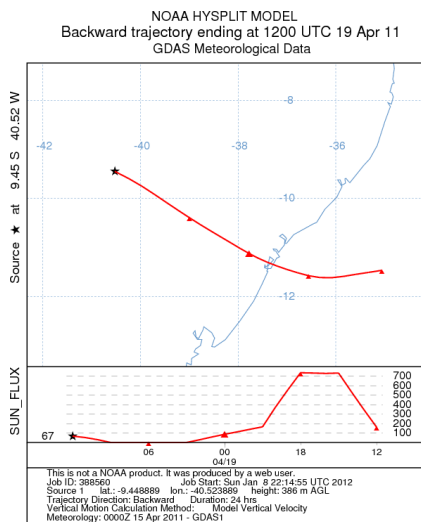
MATERIAL PARTICULADO

(Trajetórias Reversas)

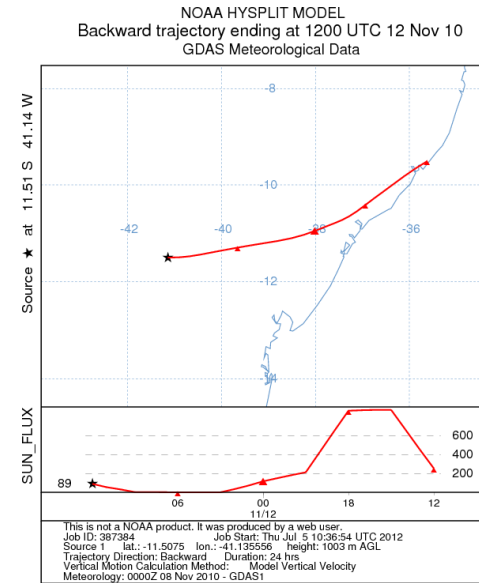
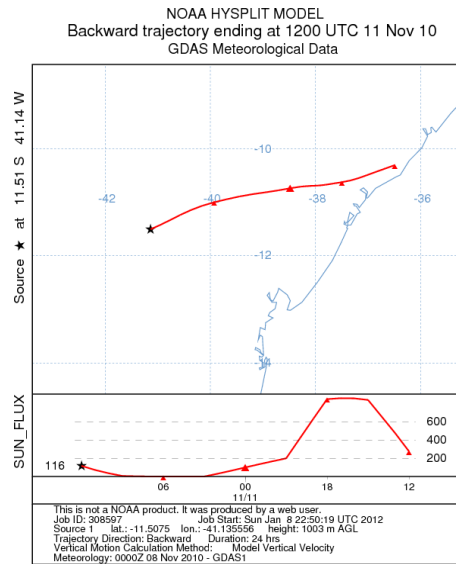
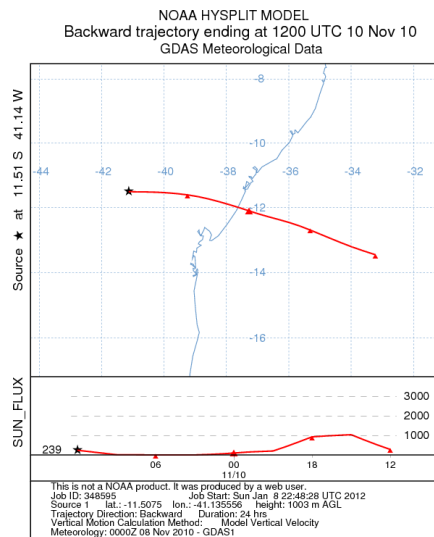
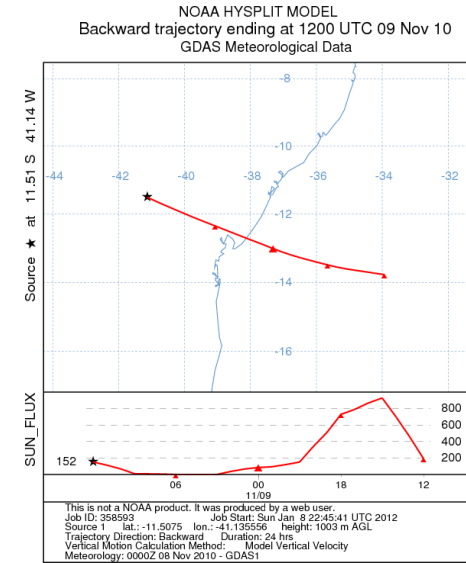
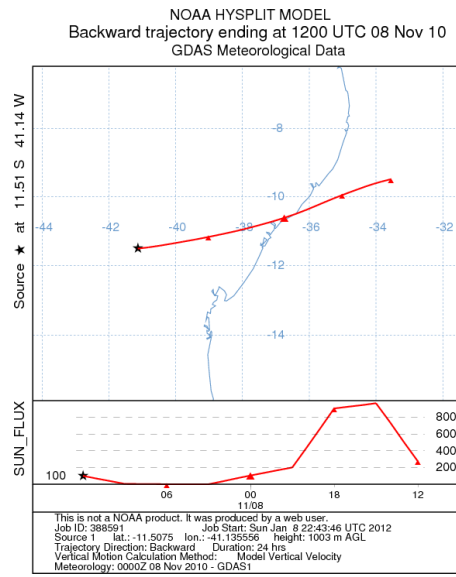
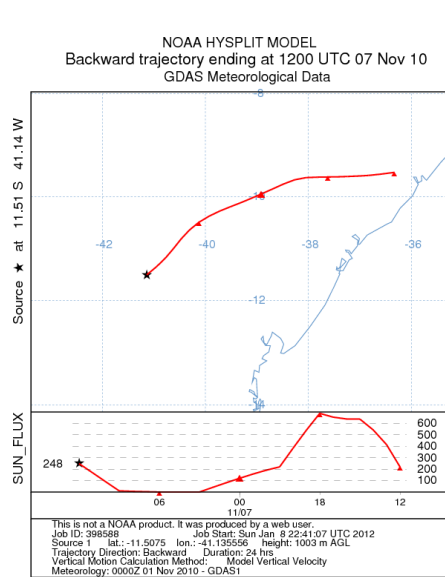
Juazeiro –Novembro de 2010 (1ª campanha de Material Particulado Atmosférico)



Juazeiro –Abril de 2011 (2ª campanha de Material Particulado Atmosférico)



Morro do Chapéu – Novembro de 2010 (1ª campanha de Material Particulado Atmosférico)



Morro do Chapéu –Abril de 2011 (2ª campanha de Material Particulado Atmosférico)

