



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CHUVA ÁCIDA NA  
CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM SOLOS PRÓXIMOS A  
UMA TERMOELÉTRICA A CARVÃO**

**PATRICIA HAMA**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:  
Dra. Marlene Sotto - Mayor Flues

**São Paulo  
2001**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada À Universidade De São Paulo**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CHUVA ÁCIDA NA  
CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM SOLOS PRÓXIMOS A UMA  
TERMOELÉTRICA A CARVÃO**

**PATRICIA HAMA**



**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientadora:  
Dra. Marlene Sotto - Mayor Flues**

**SÃO PAULO**

**2001**

***À Deus e aos meus pais que  
sempre me apoiaram durante  
a realização deste trabalho.***

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CHUVA ÁCIDA NA CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO EM SOLOS PRÓXIMOS A UMA TERMOELÉTRICA A CARVÃO

PATRICIA HAMA

### RESUMO

O estudo avaliou as amostras de água de chuva na maioria dos eventos de chuva de região rural ao redor de uma termoelétrica a carvão, no norte do estado do Paraná (Brasil). Amostras de deposição total e úmida foram analisadas por um período de um ano (Junho 1999 a Junho 2000). Um grande número de eventos de água de chuva (70%), apresentou valores de pH abaixo de 5,6 (a média ponderada pelo volume foi de  $4,9 \pm 0,7$ ), característica de uma chuva levemente ácida. Os resultados das concentrações de cátions e ânions na água de chuva amostrados apresentaram alta concentração de sulfato ( $69 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) seguido dos cátions sódio, cálcio e amônio ( $35$ ,  $32$  e  $30 \mu\text{eq L}^{-1}$ , respectivamente). A avaliação de diferentes dados da região mostrou, que uma provável fonte adicional de sódio, poderia estar associada ao sódio adsorvido a cinza volante, após o processo de combustão do carvão. Devido a grande contribuição desses cátions na ação neutralizadora do sulfato, a chuva da região possui somente característica levemente ácida, o que não causa um impacto significativo ao meio ambiente da região de Figueira. O estudo do solo da região mostrou que suas características são de um solo ácido e as concentrações biodisponíveis dos cátions básicos (cálcio, magnésio e potássio) e ácido (alumínio) apresentaram altas concentrações de cálcio [ $(1001 \pm 357) \text{ mg kg}^{-1}$ ], em relação aos demais cátions. A determinação da sensibilidade do solo à chuva ácida, foi calculada pela relação  $\text{BC}/\text{Al}^{3+}$  (BC é a somatória das concentrações dos cátions básicos) e apresentou um valor médio de  $(5,1 \pm 3,3)$ . A avaliação preliminar da susceptibilidade do solo da região de Figueira pela razão  $\text{BC}/\text{Al}^{3+}$ , mostrou que o solo e o tipo de vegetação (cerrado) local são sensíveis a deposição ácida. Uma ação prolongada dessa condição impactante (chuva ácida) pode ser prejudicial à qualidade do solo e a vegetação da região.

## STUDY OF THE ACID RAIN INFLUENCE ON THE ALUMINIUM SOIL CONCENTRATION NEAR A COAL FIRED POWER PLANT

PATRICIA HAMA

### ABSTRACT

Rainwater samples of a rural region around a coal plant in the northeast of Paraná State (Brazil) were evaluated. Samples of bulk and wet deposition were analyzed during a one-year period (June 1999 - June 2000). A great number of rain events (70%) presented pH values below 5.6 (volume weight mean – VWM was  $\text{pH} = 4.9 \pm 0.7$ ), indicating that the region rainwater was lightly acid. The anions and cations concentrations results in the sampled rainwater showed a high sulphate concentration ( $69 \mu\text{eq L}^{-1}$ ), followed by the cations concentration of sodium, calcium and ammonium ( $35$ ,  $32$  and  $30 \mu\text{eq L}^{-1}$ , respectively). The analysis of different data of the region showed that one probable source of the high sodium concentration could be from adsorbed sodium at the fly ash after the coal burning process. Due to the great contribution of these cations in the sulphate neutralization action, the rainwater of this region had only a lightly acid characteristic, which not caused a significant environmental impact. The study of the local soil showed that the soil characteristic was of an acid soil and bioavailable concentration of the alkaline (calcium, magnesium and potassium) and acid (aluminium) cations presented high calcium concentration  $[(1001 \pm 357) \text{ mg kg}^{-1}]$  compared with the other cations. The determination of the soil sensitivity to acid rain was calculated by the ratio  $\text{BC}/\text{Al}^{3+}$  (BC is the sum of the alkaline cations) and presented an average value of  $(5.1 \pm 3.3)$ . The preliminary evaluation of the soil susceptibility to acid rain by the ratio  $\text{BC}/\text{Al}^{3+}$ , showed that the local soil and type of vegetation (tropical savannah) were sensitive to acid deposition. A long term of this impacting condition (acid rain) could be harmful to the soil and vegetation quality.

## SUMÁRIO

|   |          |
|---|----------|
| RESUMO .....  | i        |
| ABSTRACT .....  | ii       |
| LISTA DE TABELAS .....                                    | vii      |
| LISTA DE FIGURAS .....                                    | viii     |
| <br>  |          |
| <b>1 INTRODUÇÃO e OBJETIVOS .....</b>                     | <b>1</b> |
| 1.1 Área de estudo .....                                  | 3        |
| <br>  |          |
| <b>2 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....</b>                       | <b>6</b> |
| 2.1 Aplicação do Carvão Mineral .....                     | 6        |
| 2.2 Chuva Ácida .....                                     | 7        |
| 2.2.1 Conseqüências da Chuva ácida no meio ambiente ..... | 9        |
| <br>  |          |
| 2.3 Solo .....  | 10       |
| 2.3.1 Perfil do Solo .....                                | 11       |
| 2.3.2 Importância dos minerais do solo .....              | 12       |
| 2.3.3 Acidez do Solo .....                                | 13       |
| 2.3.3.1 Solo Ácido .....                                  | 13       |
| 2.3.3.2 Acidificação do solo devido à chuva ácida .....   | 14       |
| 2.3.4 Lixiviação de alumínio devido a chuva ácida .....   | 14       |
| 2.3.5 Biodisponibilidade de metais em solos .....         | 16       |
| <br>  |          |
| 2.4 Fitotoxicidade do alumínio no solo .....              | 17       |
| <br>  |          |
| 2.5 Carga Crítica .....                                   | 20       |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b>   | <b>23</b> |
| <b>PARTE A: AVALIAÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA</b>  |           |
| 1 Amostragem da água de chuva .....   | 24        |
| 1.1 Descrição do amostrador .....   | 25        |
| 1.2 Metodologia .....   | 26        |
| <b>PARTE B: AVALIAÇÃO DO SOLO</b>   |           |
| <b>PARTE C: FITOTOXICIDADE DO ALUMÍNIO NO SOLO</b>  |           |
| <b>PARTE D: VULNERABILIDADE DO SOLO</b>   |           |
| 1 AMOSTRAGEM DO SOLO .....  | 33        |
| 1.1 Coleta das amostras de solo .....   | 34        |
| 1.1.2 Preparação das amostras .....   | 34        |
| 1.2 Quarteamento das amostras .....   | 34        |
| 1.3 Metodologia .....   | 35        |
| 1.3.1 Análise granulométrica .....  | 35        |
| 1.3.2 Determinação do pH do solo .....  | 38        |
| 1.3.3 Determinação da porcentagem de carbono e matéria orgânica .....   | 39        |
| 1.3.4 Determinação da capacidade de troca catiônica .....   | 40        |
| 2 Biodisponibilidade de alumínio e cátions básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^{+}$ )<br>em solos ..... | 42        |
| 2.1 Metodologia para a extração da fração biodisponível<br>de metais no solo .....  | 45        |
| <b>PARTE E: Técnicas Analíticas Aplicadas</b>   |           |
| 1 Cromatografia de Íons .....   | 49        |
| 2 Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio .....  | 50        |
| 2.1 Introdução da amostra líquida .....   | 52        |
| 2.2 Nebulizador tipo Meinhard .....   | 52        |
| 2.3 Excitação da amostra .....  | 53        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>   | <b>54</b> |
| <b>PARTE A: AVALIAÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA</b>   | <b>55</b> |
| 1 Controle de Qualidade  | 55        |
| 1.1 Balanço de carga na água de chuva  | 55        |
| 1.2 Correlação da condutividade teórica e medida   | 57        |
| 2 Estudo do perfil dos eventos de chuva  | 58        |
| 3 Avaliação da composição da água de chuva   | 63        |
| 4 Avaliação sazonal da água de chuva   | 66        |
| 5 Avaliação do pH da água de chuva   | 69        |
| 6 Avaliação dos cátions majoritários neutralizadores da água de chuva  | 71        |
| 7 Avaliação da correlação de Pearson   | 73        |
| 8 Conclusão  | 76        |
| <b>PARTE B: AVALIAÇÃO DO SOLO</b>  | <b>78</b> |
| 1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO   | 78        |
| 1.1 Classificação Textural do solo   | 80        |
| 1.2 Determinação do pH do solo   | 82        |
| 1.3 Determinação da porcentagem de matéria orgânica  | 83        |
| 1.4 Determinação da capacidade de troca catiônica do solo  | 84        |
| 1.5 Conclusão  | 85        |
| 2 Determinação da fração biodisponível de alumínio e cátions básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^{+}$ ) em solos | 86        |
| <b>PARTE C: FITOTOXICIDADE DO ALUMÍNIO</b>   | <b>91</b> |
| <b>PARTE D: AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DO SOLO A DEPOSIÇÃO ÁCIDA</b>   | <b>95</b> |

|   |     |
|---|-----|
| <b>5 CONCLUSÃO</b> .....                  | 99  |
| APÊNDICE .....                            | 101 |
| <b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> ..... | 110 |

## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 3.1 – Precisão e exatidão do método .....   | 32 |
| Tabela 3.2 – Ligação dos metais tóxicos a frações do solo com seus respectivos agentes extratores .....  | 43 |
| Tabela 3.3 – Coeficiente de correlação, limite de detecção, quantificação e equação da reta dos analitos em estudo .....   | 47 |
| Tabela 3.4 – Valores obtidos para material de referência certificado IAEA / soil-7 para validação de metodologia .....   | 48 |
|  |    |
| Tabela 4.1 – Composição química da água de chuva da região de Figueira (PR) .....  | 64 |
| Tabela 4.2 – Razão entre $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NO}_3^-$ em algumas cidades do Brasil .....   | 66 |
| Tabela 4.3 – Fator de neutralização (FN) dos íons majoritários na água de chuva .....  | 73 |
| Tabela 4.4 – Valores de coeficientes de correlação para cátions e ânions .....   | 74 |
| Tabela 4.5 – Caracterização física (análise granulométrica) e química (pH, porcentagem de carbono e matéria orgânica, capacidade de troca de cátions) nas amostras de solo do horizonte A (profundidade 0 – 25 cm) ..... | 79 |
| Tabela 4.6 – Grau de acidez do solo expresso em valores de pH .....  | 82 |
| Tabela 4.7 – Quantidade de matéria orgânica nos diferentes tipos de solos .....  | 84 |
| Tabela 4.8 – Classificação da capacidade de troca catiônica .....  | 85 |
| Tabela 4.9 – Valores referentes as concentrações biodisponíveis de $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{K}^+$ e $\text{Mg}^{2+}$ no solo .....   | 87 |
| Tabela 4.10 – Valores da razão $\text{BC}/\text{Al}^{3+}$ para diferentes tipos de vegetação sugerido pelo modelo (BMEE) .....   | 97 |

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1 – Localização de Figueira (PR) .....   | 4  |
| Figura 2.1 – Perfil do solo .....   | 12 |
| Figura 3.1 – Cromatograma das espécies aniônica .....   | 30 |
| Figura 3.2 – Cromatograma das espécies catiônicas .....   | 31 |
| Figura 3.3 – Diagrama esquemático de uma fonte<br>de plasma de argônio .....  | 51 |
| Figura 3.4 – Esquema do nebulizador Meinhard .....  | 52 |
| Figura 4.1 – Balanço de carga<br>(correlação da somatória entre cátions e ânions) .....   | 56 |
| Figura 4.2 – Correlação entre a condutividade teórica<br>e medida nas amostras de água de chuva .....   | 57 |
| Figura 4.3 – Concentração de cátions para os pontos de amostragem Usina e<br>Casa, amostradores I e II .....  | 60 |
| Figura 4.4 – Concentração de ânions para os pontos de amostragem Usina e<br>Casa, amostradores I e II .....   | 62 |
| Figura 4.5 – Variação sazonal da somatória de íons (cátions e ânions) para os<br>pontos de coleta Usina termoeleétrica (a), Casa (b) e índice pluviométrico (c) ..... | 68 |
| Figura 4.6 – Valores de pH da água de chuva<br>para os amostradores I+II, I e II .....  | 70 |
| Figura 4.7 – Diagramas triangulares das porcentagens relativas dos íons<br>majoritários nas amostras de água de chuva .....   | 72 |
| Figura 4.8 – Classificação textural do solo de acordo com a USDA (a) e do solo<br>de Figueira (b) .....   | 81 |
| Figura 4.9 – Concentrações de cátions biodisponíveis (a), caracterização do solo<br>(b) e (c) e CCP (carga crítica preliminar) (c) da seção transversal .....         | 89 |
| Figura 4.10 – Comparação da fitotoxicidade do alumínio no solo do Haváí (a, b)<br>com o solo do presente estudo (c, d, e) .....                                       | 94 |

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Com a necessidade de suprir a falta de energia no país, as termoelétricas a carvão tornaram-se uma opção interessante em vista das crescentes restrições ao consumo de derivados de petróleo. Como toda atividade industrial, esta também causa danos ambientais que são inevitáveis e gera poluição (térmica, química ou radiológica). Para que essa tecnologia possa ser posta em prática, as novas termelétricas somente serão implantadas se a avaliação custo-benefício, do ponto de vista econômico e ambiental, for cumprida e assim adequar-se ao modelo de desenvolvimento sustentável.

Dentro das novas tendências políticas, o Plano Nacional de Energia Elétrica estabeleceu uma nova visão, a longo prazo, da importância do carvão no balanço energético nacional; já que o carvão representa 66% dos recursos energéticos não renováveis existentes no Brasil e sendo suas reservas vinte vezes maiores que as de petróleo e 75% superiores ao gás natural (PNEE - 2015, 1993).

Os problemas ambientais derivados das atividades de extração e uso do carvão estão plenamente identificados. Na termoelétrica a base de carvão, afora os aspectos relacionados à mineração, transporte, estocagem e beneficiamento do carvão, o principal problema de impacto ambiental ainda é a emissão aérea resultante do processo de combustão, tanto pelo material particulado (cinzas volantes, que contém metais tóxicos e radionuclídeos) como pelos óxidos de enxofre e de nitrogênio liberados nos gases (SANCHEZ, 1987). A legislação existente é clara, pois estabelece definições, responsabilidades e diretrizes gerais para a implementação da termoelétrica pela Avaliação de Impacto Ambiental. As exigências de monitoramento ambiental também serão crescentes, no que diz respeito tanto as fontes emissoras como ao próprio ambiente circunvizinho às instalações. Os aspectos ambientais são cada vez mais decisivos na viabilidade dos projetos, sejam hidroelétricos, sejam termoelétricos.

Devido a problemática descrita acima o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) vem desenvolvendo um projeto de *“Avaliação da Contaminação Gerada por uma Termoelétrica a Carvão”*.

Dentro deste projeto maior, o objetivo principal deste trabalho é avaliar os principais contribuintes poluidores ( $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ) decorrentes da atividade de uma termoelétrica a carvão responsáveis pela acidificação da água de chuva na região de Figueira e como consequência a disponibilidade do alumínio no solo para o meio ambiente e estimar a vulnerabilidade do solo da região.

Este objetivo será atingido através da execução das seguintes etapas:

- √ determinação dos componentes majoritários da água de chuva;
- √ avaliação da biodisponibilidade do alumínio e cátions alcalinos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) no solo por técnicas de extração com EDTA- $\text{NH}_4$ ;
- √ determinação da carga crítica; que estabelece o grau de vulnerabilidade do solo da região a uma chuva ácida;
- √ fitotoxicidade do alumínio para as plantas.

## 1.1. ÁREA DE ESTUDO

Para o presente estudo foi escolhida a Usina Termoelétrica de Figueira, situada no Município de Sapopema, no Estado do Paraná.

Os aspectos levados em conta na escolha da área de estudo da termoelétrica a carvão de Figueira foram:

- a usina termoelétrica de Figueira (10 MW) é a única indústria de porte da região;
- a área adjacente à usina é pecuarista, com baixa densidade populacional;
- a usina termoelétrica de Figueira é operada pela Companhia Carbonífera do Cambuí, que também explora a mina de carvão nas adjacências;
- existência de dados meteorológicos e topográficos da região;
- a usina termoelétrica de Figueira encontra-se próxima a São Paulo (500 km) e possui fácil acesso.

A área em estudo está localizada a Nordeste do Estado de Paraná (latitude 23°52'00" Sul e longitude 50°24'00"W-GR ), a 315 km da capital Curitiba, onde está instalada a usina termoelétrica a carvão de Figueira (Figura 1.1).

O contexto climático da região é Cfb (subtropical úmido mesotérmico) que representa bem o clima de Figueira com médias máximas de 26,3°C e mínimas de 11,7°C. A umidade relativa do ar apresenta uma média de 67%. O índice pluviométrico anual médio dos últimos 10 anos foi de 1.397,8 mm.

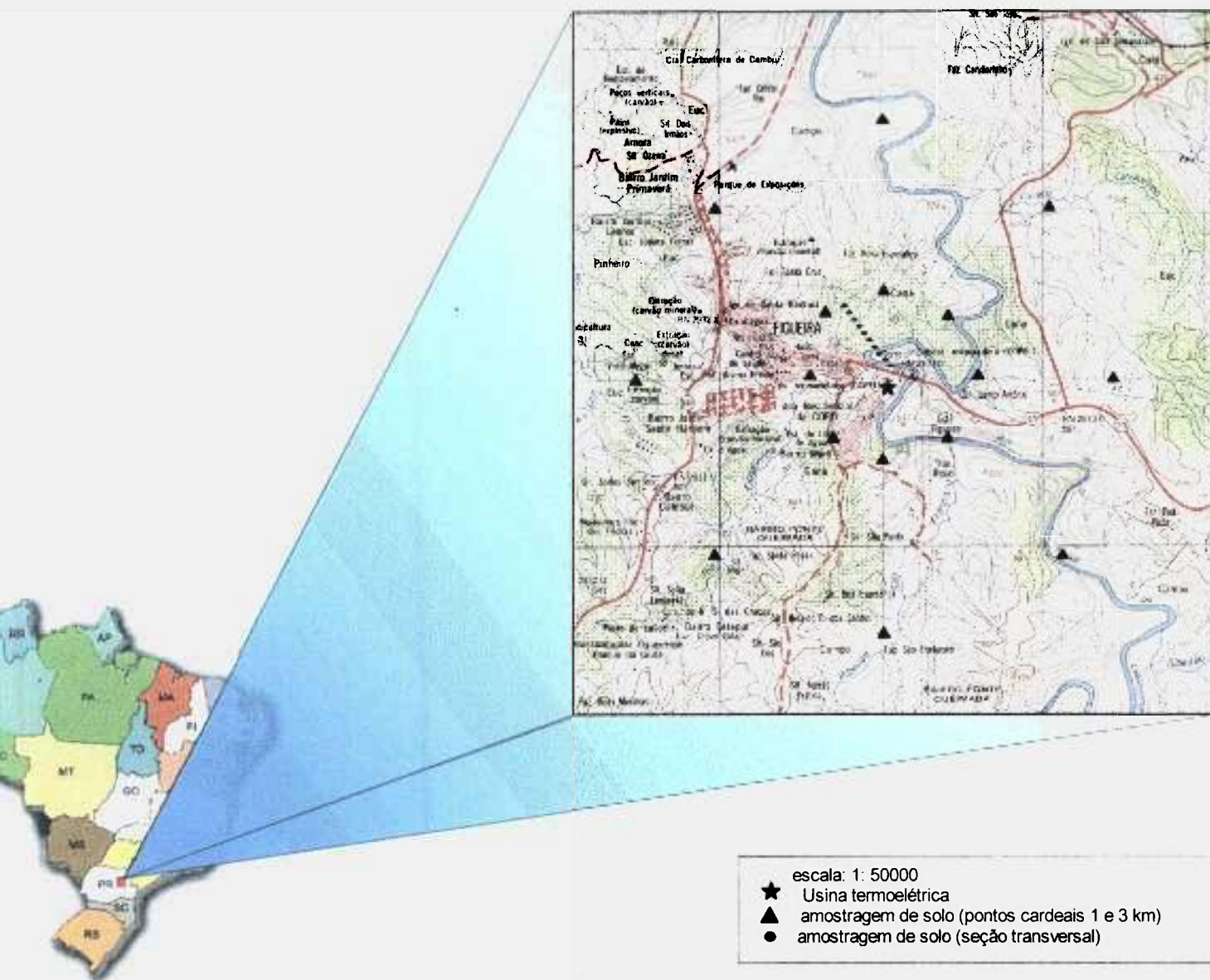


Figura 1.1 - Localização de Figueira (PR).

Na vegetação local predomina o cerrado com mata e culturas permanentes e temporárias, sobretudo de café. O relevo é suave e ondulado, constituído por morros de pequena expressão topográfica, sendo que a altitude média local é de 600 m. O solo é representado pela associação podzólico-vermelho-álico-abrupto PV.10 (solos rasos, vermelho amarelados, argilosos, imperfeitamente drenados, de permeabilidade rápida no horizonte A e lenta no B, sendo abrupta a transição entre os dois horizontes)(MORRONE et al.,1985).

Sua base econômica consiste no extrativismo mineral, especialmente do carvão, tendo sido em 1992, responsável por mais de 70 % da produção de combustíveis minerais comercializados no Estado (MORRONE et al., 1985).

A presença da agricultura é marcante, existem algumas áreas de reflorestamento e alguma expressividade na criação de bovinos e bicho da seda (AMUNORPI, 2000).

## **CAPÍTULO 2**

### **2. CONSIDERAÇÕES GERAIS**

#### **2.1. APLICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL**

O carvão brasileiro possui baixa qualidade, apresenta um alto teor de cinza (35%) e de pirita (7%). A sua aplicação em termoelétricas somente será viável em usinas construídas próximas a mina de carvão, o que reduz muito o custo de transporte. Por essa razão a região sul do Brasil onde se encontram as principais jazidas de carvão poderá ser privilegiada com esta opção de geração de energia (IAIC, 1994).

A combustão do carvão é operada em fornos a 1700°C para a produção de energia elétrica. No processo de combustão a maior parte do material mineral do carvão é fundida. A porção de cinza pesada, junto com o material orgânico não queimado, deposita-se no fundo do forno como cinza pesada. A cinza leve é carregada através do queimador junto com o fluxo de gases e os compostos minerais voláteis para a chaminé e dependendo do sistema de controle de emissão, a maior parte da cinza é coletada e o restante é liberado (cinza volante) para a atmosfera. A quantidade de cinza volante liberada para a atmosfera é variável, em usinas antigas gira em torno de 10% e no caso de usinas modernas, equipadas com sistemas sofisticados de retenção de particulados essa emissão é reduzida para 0,5% de cinza volante liberada (UNSCEAR, 1988).

Juntamente com as cinzas volantes também são liberadas grandes quantidades de gases considerados precursores ácidos ( $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$ ), que lançados na atmosfera contribuem para a precipitação ácida da região.

## 2.2. CHUVA ÁCIDA

A chuva é o mais efetivo fator de remoção de material particulado da atmosfera (MESZAROS, 1991 *apud* KULSHRESTHA, 1995). Os poluentes são removidos da atmosfera por dois mecanismos: deposição seca e úmida.

I – Deposição seca: corresponde à sedimentação gravitacional e a interceptação do material particulado ou absorção de gases por superfícies como solo, água, vegetação e etc;

II – Deposição úmida: corresponde à absorção de poluentes gasosos (como  $\text{SO}_2$  ou  $\text{NH}_3$ ) e partículas por gotas na nuvem (rainout) e remoção dos poluentes por arraste durante queda das gotas (washout) na forma de neblina, chuva ou neve (FORNARO, 1991).

A remoção de poluentes atmosféricos afeta diretamente a composição química e pH da água de chuva. O grau da acidez depende do potencial de neutralização dos componentes presentes na água de chuva tais como carbonatos / hidróxidos de cálcio e  $\text{NH}_3$ .

Os constituintes químicos presentes na atmosfera influenciam o ciclo de água atmosférico assim como o material depositado pela chuva, afetando o solo e a vegetação. A composição da água de chuva depende da emissão local (acumulação), do transporte de poluentes, do tipo da chuva (tamanho da gota) e da altitude em relação ao nível do mar (BARON et al.; 1993).

As diferentes condições meteorológicas (direção dos ventos, temperatura, umidade relativa, intensidade da chuva e etc) também influenciam a concentração das substâncias traços na chuva, pois alteram o transporte e a emissão local (Exemplo: chuva frontal apresenta concentrações maiores e precipitação convectiva menores) (LACAUX et al., 1992 *apud* VAUTZ, et al., 1995).

Sabe-se que uma alta concentração dos cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ ) conduz a uma chuva alcalina e de ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) dominantes, geralmente à chuva ácida. A deposição ácida vem se tornando um problema ambiental global que pode afetar áreas remotas com o transporte dos compostos acidificantes a

longas distâncias da fonte contaminadora. A deposição ácida caracteriza-se por apresentar valores de pH inferiores a 5,6 (FORNARO, 1991) e que representa o valor da acidez da água pura em equilíbrio com as concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> gerando H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, como mostram as reações 2.1 e 2.2.



Os principais contribuintes para a formação da chuva ácida são o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) que ao reagirem na atmosfera com água, O<sub>2</sub> e outros oxidantes originam vários compostos ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>).

Os efeitos atribuídos à chuva ácida são resultantes da combinação da deposição seca e úmida (FORNARO, 1991).

Algumas das principais fontes de poluentes atmosféricos são:

- Processos industriais (fundições, refinarias de petróleo, fábricas de ácido sulfúrico, fertilizantes, papel e etc.); combustão (carvão, gás natural, gasolina, álcool, óleos combustíveis, etc.);
- Processos naturais: queimadas de florestas ou plantações, sal marinho, erupção vulcânica, suspensão de material particulado do solo.

Alguns dos principais poluentes originados desses emissores são: material particulado, CO<sub>2</sub>, CO, hidrocarbonetos, aldeídos, óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub>) e de enxofre (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácidos orgânicos, traços de metais e outros.

A conversão de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> na atmosfera ocorre através de processos complexos que ocorrem nas fases líquida e gasosa.

As reações de SO<sub>2</sub> são mais eficientes em meio aquoso do que em meio gasoso. No meio aquoso, as reações de SO<sub>2</sub> são mais eficientes devido à solubilização e presença de agentes catalisadores (FORNARO, 1991).

Na fase aquosa o SO<sub>2</sub> origina três espécies de S(IV): (FORNARO, 1991)



Segundo SEINFELD (1986) a oxidação do S(IV) por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o principal caminho para a formação de sulfato em soluções com pH menor que 5.



A formação do HNO<sub>3</sub> ocorre em quase sua totalidade (95 %) em meio gasoso. As reações do radical HO<sup>•</sup> com NO<sub>2</sub>, é a maior fonte na produção de ácido nítrico em fase gasosa (FORNARO, 1991).



\*(+M): pode ser N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> ou outra molécula.

### 2.2.1. CONSEQÜÊNCIAS DA CHUVA ÁCIDA NO MEIO AMBIENTE

A deposição ácida tem contribuído para a degradação das florestas limitando o crescimento das árvores (pela acidificação do solo); das águas naturais superficiais (acidificação de rios e lagos); da saúde humana e bens materiais.

- Nas florestas observa-se o amarelamento e queda das folhas e brotos das árvores, com redução ou desaparecimento das copas, até que as árvores morram. As que aparentemente não sofrem danos diminuem seu crescimento e sua produtividade (HAAG, 1985).

- As culturas agrícolas também sofrem danos, tais como: aumento na lixiviação de elementos como K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> das folhas; erosão da cutícula

foliar; necrose das folhas; decréscimo da taxa respiratória e fotossintética; decréscimo na produção e etc (FORNARO, 1991).

- A acidificação dos solos irá acelerar a substituição e lixiviação de cátions fundamentais como cálcio, magnésio, sódio e potássio, com conseqüente aumento da solubilização do alumínio, manganês, ferro, zinco, cobre, silício, flúor e metais tóxicos (FORNARO, 1991) gerando deficiência de sais ou acréscimo de outros metais tóxicos na solução solo.

- As águas superficiais naturais em geral tem pH variando entre 6,0 e 8,0 e as chuvas ácidas causam o abaixamento do pH de rios e lagos para valores até menores que 4,0 levando à erradicação de várias espécies de peixes mais sensíveis como a truta e o salmão.

- Em relação à saúde humana os gases ( $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ ), interagem na atmosfera formando partículas “finas” de sulfato e nitrato que podem ser transportados a longas distâncias pelo vento e inaladas pelas pessoas aumentando os casos de asma e bronquite (EPA, 2000).

- Quanto aos bens materiais a chuva ácida acelera a corrosão da maior parte dos materiais empregados na construção de edifícios, pontes, redes de canalização de água, automóveis, cabos elétricos, monumentos históricos, etc. Entre os monumentos os mais atingidos são os de mármore e outras pedras calcáreas. A deposição ácida contribui para a dissolução dos carbonatos de cálcio e magnésio formando sulfato de cálcio e/ou magnésio (substâncias solúveis em água) o qual com a continuidade da chuva é lavada lentamente (GALVÃO, 1996).

### 2.3. SOLO

O solo é considerado um sistema heterogêneo, polifásico, particulado, disperso e poroso onde a área interfacial por unidade de volume pode ser muito grande. Esta interface apresenta uma intensa atividade química e física onde ocorrem os fenômenos de adsorção, troca iônica, adesão, expansão, contração, dispersão, floculação e capilaridade (ANDRADE, et al., 1997).

A fase inorgânica do solo pode ser dividida em frações de areia, silte e argila; a fase orgânica é subdividida nas frações de ácidos húmicos e não húmicos. O material húmico é classificado como ácido fúlvico, ácido húmico e humina.

As propriedades físicas e químicas dos solos são reguladas principalmente pela argila e humus (matéria orgânica) que agem como centros de atividade; onde ao seu redor (superfície), ocorrem reações químicas e troca de substâncias nutritivas. Devido à capacidade de atrair íons para a superfície a argila e o humus protegem temporariamente as substâncias nutritivas essenciais (elementos essenciais) contra lixiviação (BRADY, 1989).

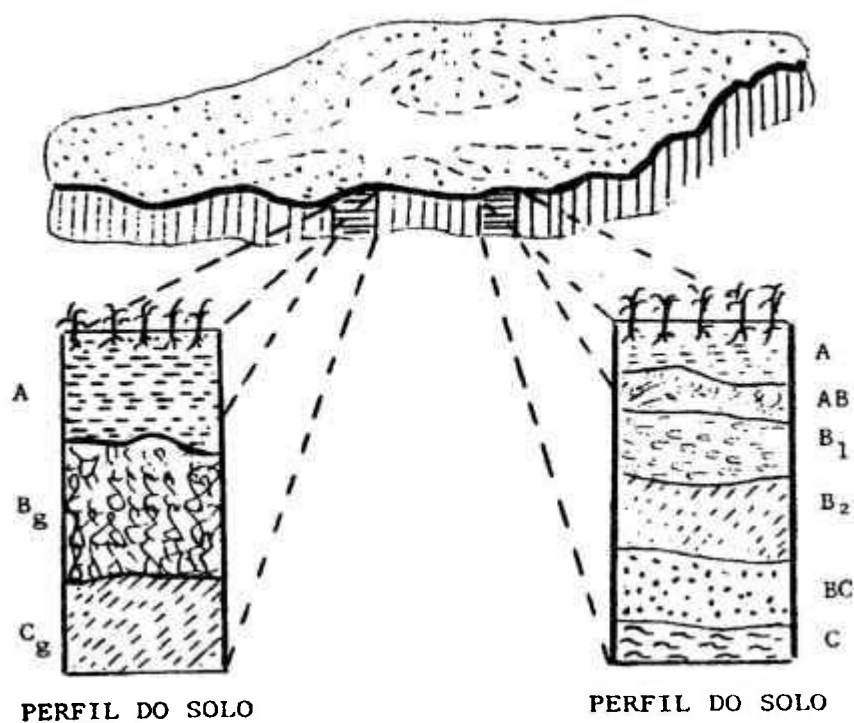
### 2.3.1. PERFIL DO SOLO

Ao examinar a seção vertical de um solo, ou seja, o seu perfil (Figura 2.1) observa-se que existem várias camadas horizontais distintas denominadas horizontes que são formados devido a fenômenos de adição, perda, transformação e translocação (BRADY, 1989; ANDRADE et al., 1997). Os horizontes são diferenciados por propriedades como cor, textura, estrutura, consistência, presença de formações especiais como carbonatos, adensamentos (ANDRADE et al., 1997). Os horizontes A e B são definidos como:

*Horizonte A:* Horizonte de superfície de solo mineral que possui acúmulo máximo de matéria orgânica e de atividade biológica e/ou eluviação de certos materiais como óxidos de ferro e alumínio e argilas silicatadas (BRADY, 1989).

*Horizonte B:* Horizonte de solo subjacente, em geral ao horizonte A, que possui acúmulo máximo de materiais como óxidos de ferro e alumínio e de argilas silicatadas (BRADY, 1989).

*Horizonte C:* Horizonte, em geral que apresenta aspectos mais próximos ao material de origem.



**Figura 2.1 - Perfil do solo.**

### **2.3.2. IMPORTÂNCIA DOS MINERAIS DO SOLO**

Os argilominerais e o humus apresentam-se normalmente como colóides e são os principais responsáveis pela atividade química do solo. Esta atividade se deve a uma propriedade fundamental dos sistemas coloidais, o desenvolvimento de cargas elétricas.

Com a existência de cargas elétricas na superfície dos colóides, a fase sólida é capaz de reter por adsorção, complexação ou precipitação, os cátions e ânions liberados para a solução solo pela ação do intemperismo dos minerais primários ou decomposição da matéria orgânica ou ainda adicionada na solução solo através da adubação. Uma vez retidos, ocorre a adsorção sendo os nutrientes prontamente liberados através da desorção para a solução solo, a medida que as raízes vão absorvendo os nutrientes (VALE et al., 1997).

### 2.3.3. ACIDEZ DO SOLO

A acidez é a maior limitação a produtividade de um solo. Embora a acidificação seja um processo natural em muitos solos, a prática da agricultura e a poluição devido a atividades industriais, mineração e outras atividades humanas, têm acelerado este processo (MC.BRIDE, 1994).

#### 2.3.3.1. SOLO ÁCIDO

O solo ácido pode ser definido como o solo onde a compensação de cargas negativas da matriz do solo por cátions básicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) é menor e onde o alumínio biodisponível tem um papel importante. A deficiência em cátions básicos no solo possibilita a sua substituição por íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^+$  acidificando o solo. Pode-se dizer que o solo será mais ácido quanto menos da sua capacidade de troca for ocupada por cátions básicos (GAROTTI, 1992).

Os solos ácidos correspondem a aproximadamente 28 % da superfície da crosta terrestre (GAROTTI 1992). No Brasil, cerca de 70 % dos solos cultivados apresentam acidez excessiva. (VALE et al., 1997a). O tratamento de um solo ácido consiste normalmente na calagem, que é a adição de calcário ao solo. Os solos podem ser naturalmente ácidos pela pobreza dos materiais de origem ou pelas condições de formação do solo que favoreçam a remoção de bases, mas também pode ter sua acidez aumentada por cultivos, adubação e chuva ácida. Por exemplo, se durante a percolação do solo com águas contendo  $\text{CO}_2$  ocorre a reação (2.9):



o  $\text{H}^+$  formado se transfere para a fase sólida do solo liberando quantidade equivalente de cátion trocável que pode ser retirado por lixiviação. Outro exemplo são os fertilizantes contendo sais de amônio que no processo de nitrificação se transforma conforme a reação (2.10):



acidificando o solo (GAROTTI, 1992).

### 2.3.3.2. ACIDIFICAÇÃO DO SOLO DEVIDO A CHUVA ÁCIDA

A deposição de compostos acidificantes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ) no solo resulta na alteração do equilíbrio de troca iônica conduzindo a lixiviação de cátions básicos na solução solo.

O mecanismo que representa a adsorção de sulfato pelos óxidos hidratados de ferro e alumínio em solos ácidos é representado pela reação (2.11):



Portanto a adsorção do sulfato está relacionada com a retenção de cátions básicos; já uma saturação de sulfato é associada a lixiviação de cátions básicos e redução do pH do solo.

Em solos que possuem boa capacidade de tamponação, o íon hidróxido liberado é imediatamente neutralizado por íons hidrogênio. Para manter a atividade dos íons hidrogênio, mais íons  $\text{H}^+$  dos pontos de troca catiônica são liberados para a solução solo e uma quantidade equivalente de cátions básicos são adsorvidos em seu lugar tornando a solução solo ácida (CRESSER et al., 1993).

### 2.3.4. LIXIVIAÇÃO DE ALUMÍNIO DEVIDO À CHUVA ÁCIDA

O alumínio vem sendo estudado nos últimos anos, principalmente devido à sua participação no processo de acidificação dos solos, além de seu efeito tóxico a um grande número de espécies vegetais.

Em solos tropicais bastante lixiviados, onde baixos valores de pH são muito freqüentes, o alumínio trocável (aquele apenas adsorvido nos minerais de argila, não integrado à estrutura cristalina do mineral) é a principal causa da acidez do solo.

Nos solos o alumínio ocorre sob a forma de alumínio hidrossolúvel; alumínio trocável; na forma  $\text{Al}(\text{OH})_x$  ( $x \geq 3$ ); óxidos polimerizados; amorfos;

cristalinos ou pseudocristalinos complexados com a matéria orgânica e na forma de silicatos.

Em solução se apresenta na forma hidratada  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ ; entre pH 4,7 – 7,5 o alumínio predomina na forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Devido ao efeito das cargas da argila e da matéria orgânica, o pH em que as espécies hidroxialumínio positivamente carregadas passam para a forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  é mais alto nos solos do que nas soluções de alumínio (GAROTTI, 1992).

A liberação de alumínio dos minerais começa depois que os cátions básicos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  são lixiviados e adsorvidos pelos pontos de troca do colóide do solo (GAROTTI, 1992).

Em pH menor ou igual a 4, os íons  $\text{Al}^{3+}$  são retirados do cristal do mineral, sendo substituídos por íons  $\text{H}^+$  que ficam dissipados pelo mineral em quantidades equivalentes as de  $\text{Al}^{3+}$  liberados.

Como o  $\text{H}^+$  é disperso no mineral, há um aumento do pH na solução formando hidroxialuminios, que podem polimerizar ou complexar com a matéria orgânica presente no solo.

Fluoreto, fosfato e sulfato são considerados importantes ânions inorgânicos que dependendo de suas concentrações e dos valores de pH, influenciam na solubilidade e deslocamento do  $\text{Al}^{3+}$ . Complexos com sulfato podem ser bastante importantes em soluções ácidas contendo alto teor de  $\text{SO}_4^{2-}$ . A solubilidade e o deslocamento de alumínio podem ser fortemente influenciados pela presença de complexantes orgânicos naturais do solo como ácido cítrico, ácido oxálico, ácidos húmicos e principalmente pelos ácidos fúlvicos, por apresentarem, em relação aos ácidos húmicos, maior quantidade de grupos funcionais e maiores valores de constante de estabilidade (MACHADO, 1997).

O alumínio trocável é um cátion importante nos solos ácidos e ocupa grande parte dos pontos da CTC (capacidade de troca de cátions) efetiva desses

solos. Junto com uma quantidade muito pequena de hidrogênio em solos minerais, ele contribui para a acidez potencial.

De um modo geral, pode-se afirmar que o alumínio passa a ser tóxico, a partir de  $4 \text{ mg L}^{-1}$  na solução solo (GAROTTI, 1992).

### **2.3.5. BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM SOLOS**

Para estimar um possível dano devido aos metais presentes no solo é importante conhecer não somente a concentração total desses metais como também sua especiação e disponibilidade para os processos ecológicos.

Durante a última década numerosas investigações com relação a metais traços e tóxicos no solo tem sido conduzidos para avaliar sua disponibilidade e indicar a contaminação do solo por metais tóxicos.

O sistema solo desenvolve-se e muda com o tempo, é um processo dinâmico que responde a condições ambientais ao qual é submetido, possibilitando o transporte de metais tóxicos para outros compartimentos do ecossistema.

Dependendo do tipo e da quantidade do metal tóxico acumulado, sempre uma parcela permanece na solução solo, que estará mais disponível para as raízes das plantas e para o transporte da água de infiltração, para águas subterrâneas, podendo contaminá-las (BRÜMMER, 1986).

Devido a fontes antrópicas (trânsito, indústria de metais e energia, agricultura) os solos podem ser contaminados por substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas, através da acidificação do solo; alterando assim suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

Os metais podem ser fixados no solo pelo mecanismo de adsorção, precipitação na forma de óxidos e óxidos hidratados, troca iônica, complexação com a matéria orgânica, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos.

A concentração total, as tendências de acumulação e a mobilidade permitem deduções de danos ecológicos muito restritas, segundo Allen H. (1993), o efeito biológico e destino dos metais são dependentes da forma física e química da espécie do metal, portanto a chave para compreensão dos efeitos na biota é mais fácil de obter pelo conhecimento da concentração biodisponível do metal do que pela concentração total do metal no solo.

Em geral a disponibilidade e assimilação de metais traços para as plantas está relacionada com a concentração de um íon metal livre no solo. A concentração do íon metal livre é determinada por um equilíbrio químico entre as três fases que contém o metal no solo:

- fase adsorvida lábil ou trocável,
- fase complexada solúvel,
- íon do metal livre dissolvido.

O mecanismo de ligação dos metais no solo é variável e depende da composição do solo, de suas reações (adsorção, complexação) e condições de óxido - redução. Assim um metal pode formar diferentes espécies conforme a sua ligação a vários compostos do solo, a superfície reativa ou pontos de ligação externos ou internos, com diferentes energias de ligação definindo assim a concentração biodisponível do metal na solução solo.

## **2.4. FITOTOXICIDADE DO ALUMÍNIO NO SOLO**

A toxidez do alumínio é considerada o fator limitante ao crescimento e desenvolvimento de plantas em solos com elevada acidez.

Um dos primeiros sintomas visíveis da fitotoxidez em plantas crescidas em substratos (solo e / ou solução nutritiva) contendo alumínio em excesso, consiste de graves anomalias nas raízes. Devido às interferências do alumínio no processo de divisão celular, as raízes paralisam o crescimento e sofrem alterações morfológicas profundas (FURLANI, 1989).

Em consequência das alterações no desenvolvimento das raízes, o sistema radicular como um todo, é pouco desenvolvido e em condições de campo, pode acarretar em reduções significativas na capacidade de exploração de água e nutrientes contidos nas camadas subsuperficiais do solo, induzindo maior susceptibilidade das plantas à deficiência hídrica e nutricional durante períodos curtos de estiagem, com reflexos negativos na produtividade (GAROTTI, 1992).

Além do alumínio interferir na divisão celular das raízes, ele aumenta a rigidez das paredes das células, reduzindo a duplicação do ácido desoxirribonucléico (ADN), fixa fósforo no solo e nas raízes das plantas nas formas menos disponíveis, diminui a respiração das raízes, interfere com as enzimas que governam a fosforilação do açúcar e a deposição de polissacarídeos e interfere no transporte e no uso de outros elementos químicos importantes (GAROTTI 1992).

O aparecimento de sintomas de fitotoxidez de alumínio nem sempre está correlacionado a uma concentração crítica de alumínio do meio de crescimento (solução nutritiva e / ou solo); outros fatores do meio como pH, formação de precipitados insolúveis, efeitos protetores de outros íons, força iônica da solução, presença de quelatos ligantes, genótipos da planta e espécie vegetal podem também atuar na modificação da resposta da planta ao alumínio.

Aparentemente, todos os produtos das reações de hidrólise, polimerização e precipitação do alumínio têm influência significativa na resposta da planta ao estresse de alumínio.

Embora o alumínio seja reconhecido como o maior fator limitante no crescimento das raízes, nem todas as suas formas são tóxicas.

A maneira mais fácil e economicamente viável de corrigir a acidez do solo na camada arável é através da prática da calagem. O calcáreo é relativamente barato, abundante e com jazidas bem distribuídas no Brasil; entretanto, a calagem pode se tornar uma prática de custo elevado pela exigência de maquinário e significância do custo de aplicação, incorporação e transporte (VALE et al., 1997).

GAROTTI (1992) afirma que a correção do solo por calagem não é economicamente viável em muitos casos e que a seleção ou modificação do genótipo das plantas pode levar a melhores resultados.

No Brasil tem sido usado anualmente cerca de doze milhões de toneladas de calcário, quantidade esta no mínimo cinco vezes menor que a necessária (VALE et al., 1997). Tal fato, sem dúvida representa um dos importantes fatores condicionantes da baixa produtividade vegetal em nosso país.

Os materiais corretivos comumente utilizados na calagem são óxidos, hidróxidos, carbonatos ou silicatos de cálcio e / ou magnésio.

A prática da calagem apresenta uma série de benefícios, inclusive a correção da acidez, aumentando a eficiência dos fertilizantes e o retorno econômico da adubação. Dentre os benefícios destacam-se: diminuição da toxidez de  $H^+$ ,  $Al^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , aumento da mineralização da matéria orgânica e conseqüente aumento da disponibilidade de nutrientes (N, S, P, B), aumento da disponibilidade de cálcio e magnésio por adição direta ao solo, aumento da disponibilidade de P e Mo presentes em formas fixadas e de menor disponibilidade no solo, aumento da fixação não simbiótica do  $N_2$ , aumento da atividade das bactérias nitrificadoras, aumento da capacidade de troca catiônica do solo, reduzindo problemas de salinidade e lixiviação de cátions e aumento da eficiência da adubação (VALE et al., 1997).

## 2.5. CARGA CRÍTICA

O critério de carga crítica é adotado para estabelecer uma relação entre a chuva ácida e a biodisponibilidade do alumínio. Este critério possibilita avaliar o grau de vulnerabilidade do solo de uma região à chuva ácida.

Os constituintes químicos presentes na atmosfera influenciam o ciclo de água atmosférico e o material depositado pela chuva (item 2.2), afetando o solo, água superficial e a vegetação causando a acidificação destes, levando a graves efeitos biológicos sobre os ecossistemas terrestre e aquático. Os efeitos da deposição ácida variam geograficamente, dependendo da sensibilidade do receptor (compartimento do ecossistema) em questão e da quantidade da deposição ácida. A sensibilidade à deposição ácida varia amplamente entre diferentes áreas e ecossistemas e é expressa pelo conceito de carga crítica.

O conceito de carga crítica é amplamente utilizado no desenvolvimento de ações políticas com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes. As cargas críticas têm sido determinada para muitos poluentes (N, S, acidez, O<sub>3</sub>) e para vários ecossistemas e tipos específicos de receptores (solos, vegetação de florestas e águas superficiais). Na Europa a Comissão Econômica das Nações Unidas para Europa (United Nations Economic Commission for Europe (UNECE)) utiliza o conceito de carga crítica (critical load) como base para decisões referentes ao desenvolvimento de legislações para o controle da poluição do ar (emissões de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e NH<sub>3</sub>) além das fronteiras.

Segundo NILSON (1988) *apud* SKEFFINGTON (1999) a carga crítica indica a sensibilidade de um determinado meio, definindo o nível de exposição à poluição que esse meio pode tolerar sem que se produzam danos de longa duração. Os dados utilizados refletem o conhecimento atual e contêm um certo nível de incerteza. A carga crítica assume importância em termos de desenvolvimento sustentável, uma vez que as deposições que excedem a carga crítica estabelecida são prejudiciais a longo prazo.

Especificamente a carga crítica para acidez de solos foi definida segundo NILSON E GRENNFELT (1988a) *apud* HODSON, (1999) como “a estimativa da maior deposição de compostos ácidos, que não cause mudança química no solo, e que poderiam, com o tempo, levar a um efeito prejudicial significativo da estrutura e função deste ecossistema”.

A carga crítica pode ser determinada diretamente da relação entre a deposição atmosférica e os efeitos sobre elementos específicos sensíveis em um ecossistema através de pesquisas experimentais, observações no campo ou indiretamente de valores críticos para concentrações de íons ou a proporção destes no ecossistema, baseados na relação dose - resposta entre estes critérios químicos e a condição do ecossistema (DE VRIES, 1993 *apud* DUAN et al., 2000). Os métodos indiretos podem ser divididos em três níveis de acordo com sua complexidade (SVERDRUP et al., 1990 *apud* DUAN et al., 2000):

- método semi-quantitativo utiliza dados para determinar a sensibilidade do ecossistema à deposição ácida;
- método do balanço de massa no estado estacionário (BMEE) utiliza o cálculo do balanço de massa ou a aplicação de modelos como o PROFILE (SVERDRUP E WARFVINGE, 1988 *apud* DUAN et al., 2000);
- método de modelagem dinâmico como o MAGIC (COSBY et al., 1985 *apud* DUAN et al., 2000) para a construção mapas de carga crítica (valores críticos) para uma determinada região podendo assim prever os efeitos prejudiciais ao ecossistema.

A dinâmica da acidificação do solo é muito específica e depende das características do solo (grau de intemperismo, capacidade de adsorção de sulfato e capacidade de troca catiônica). A acidificação dos solos conduz a um aumento da concentração de alumínio na solução solo e conseqüentemente aumenta o risco de dano à vegetação. A acidificação do solo e redução do pH também conduzem à mudanças na disponibilidade de nutrientes (magnésio, fosfato, nitrato, amônio). Estas mudanças afetam a fertilidade do solo que pode ser impactante sobre a estrutura e função da vegetação.

O valor da carga crítica absoluta para o solo de uma região em particular, depende de uma série de fatores e não somente do material de origem do solo. Dentre os fatores de influência estão incluídos a precipitação anual, tipo de vegetação ou tipos de árvores de floresta, textura do solo, drenagem, topografia (inclinação), profundidade do solo, capacidade de absorção de sulfato e deposição de cátions básicos da atmosfera (NILSSON e GRENNFELT, 1988 *apud* CRESSER et al., 2000), além de fatores meteorológicos e hidrológicos. Estes fatores podem apresentar influência igual, mais baixa ou muito pequena na ação de acidificar o solo.

## **CAPÍTULO 3**

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

O objetivo deste trabalho é avaliar os contribuintes poluidores decorrentes da atividade de uma termoelétrica a carvão responsáveis pela acidificação da água de chuva na região de Figueira e como consequência, a disponibilidade do alumínio no solo para o meio ambiente e estimar a vulnerabilidade do solo da região à deposição ácida.

Para atingir o objetivo e facilitar a compreensão dos resultados dividiu-se o trabalho experimental em cinco etapas:

√ **PARTE A: AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA**

√ **PARTE B: AVALIAÇÃO DO SOLO**

√ **PARTE C: FITOTOXICIDADE DO ALUMÍNIO NO SOLO**

√ **PARTE D: VULNERABILIDADE DO SOLO**

√ **PARTE E: TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS**

## **PARTE A: AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA**

Neste estudo foram avaliados os principais componentes na água de chuva no período de um ano (junho 1999 – junho 2000) sobre vários eventos de chuva da região de Figueira (PR).

Nas amostras coletadas foram determinados pH, condutividade, concentrações de sulfato, cloreto, nitrato, fluoreto, cálcio, sódio, potássio, magnésio e amônia pela técnica de Cromatografia de Íons (IC).

Com os resultados de um ano das amostras de água de chuva pôde-se traçar um perfil da variação da concentração desses cátions, ânions e pH na água de chuva, e avaliar se estas características conduziriam a uma chuva ácida.

### **1. AMOSTRAGEM DA ÁGUA DE CHUVA**

Para a avaliação da água de chuva foram definidos dois pontos de coleta:

- 1- termoelétrica (USI)
- 2- casa de hóspedes (CASA)\*

\*O ponto 2 (CASA) localiza-se a 6 km da usina na direção não predominante dos ventos.

Num evento de chuva podem ser determinadas duas frações:

- a-) deposição total: (fração seca + fração úmida)
- b-) deposição úmida: (fração úmida: chuva propriamente dita)

No presente trabalho, em cada ponto de coleta foram colocados dois amostradores:

- AMOSTRADOR I: coleta da fração seca + fração úmida (fração total)  
AMOSTRADOR II: coleta da fração úmida (fração úmida)

- 1-) Após cada evento (chuva) foi retirada uma alíquota (cerca de 150 mL) de cada amostrador. A seguir a alíquota foi filtrada em papel de filtro comum e armazenada em frascos devidamente etiquetados (ponto de coleta, número do evento, data, amostrador), numa tabela foram anotados (número do evento, data, volume do evento).
- 2-) Os frascos foram imediatamente estocados no congelador.
- 3-) O amostrador (II) foi colocado sobre um suporte somente no momento da chuva; os demais procedimentos são semelhantes ao do amostrador (I).

## OBSERVAÇÕES

- 1- Os amostradores (I) e (II) foram colocados sobre um suporte a mais ou menos 1m (um metro) do solo para não haver contaminação da água com respingos do solo.
- 2- Após cada coleta, os amostradores foram esvaziados e lavados com uma esponja limpa com água comum e em seguida lavados com água destilada ou deionizada.
- 3- As chuvas de fins de semana e madrugada foram desprezadas.
- 4- Todas as operações (manuseio dos amostradores, dos frascos de armazenamento, do material de filtração) foram realizadas com as mãos limpas para evitar contaminações.

### 1.1. DESCRIÇÃO DO AMOSTRADOR

As amostras foram coletadas em frascos de politereftalato de etileno (PET) de 4,5 L de capacidade com 17 cm de diâmetro e 20 cm de altura, sendo que o coletor de deposição total era composto de um funil do mesmo material (frasco de 5 L invertido). O funil era coberto com uma tela de malha fina para evitar a passagem de insetos e folhas. O conjunto era apoiado em um suporte de madeira a 1m do solo.

## 1.2. METODOLOGIA

As análises realizadas na água de chuva foram:

- 1-) Determinação de íons majoritários ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) na água de chuva pela técnica de Cromatografia de Íons (IC);
- 2-) Determinação do pH da água de chuva;
- 3-) Determinação da condutividade.

### 1.2.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

- Cromatógrafo de íons Dionex, DX 120, equipado com sistema supressor autoregenerante, detetor de condutividade e injetor com loop de 100  $\mu\text{L}$ ; sistema integrador Waters 100;
- Coluna separadora aniônica (250 mm x 4 de diâmetro interno) HPIC – AS14 Dionex e respectiva pré-coluna;
- Coluna separadora catiônica (250 mm x 4 de diâmetro interno) HPIC – CS14 Dionex e respectiva pré-coluna;
- pHmetro de Campo, Digimed – modelo 330; com eletrodo de vidro combinado;
- Condutivímetro de campo, Orion – modelo CD-20.

### 1.2.2 PADRÕES E ELUENTES

- Todos os reagentes utilizados são de grau analítico.

#### ✓ Solução estoque de ânions

Fluoreto:  $1\text{mg F}^- \text{mL}^{-1}$  – Dissolver 0,2210g de NaF, previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.

Cloreto:  $1\text{mg Cl}^- \text{mL}^{-1}$  – Dissolver 0,1648g de NaCl, previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

Nitrato:  $1\text{mg NO}_3^- \text{mL}^{-1}$  – Dissolver 0,1371g de  $\text{NaNO}_3$ , previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

Sulfato:  $1\text{mg SO}_4^{2-} \text{mL}^{-1}$  - Dissolver 0,1478g de  $\text{NaSO}_4$ , previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

Fosfato:  $1\text{mg PO}_4^{3-} \text{mL}^{-1}$  – Dissolver 0,3772g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

#### • Solução padrão de ânions

A partir das soluções estoque de ânions preparou-se um solução padrão com  $2\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{F}^-$ ;  $3\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ;  $10\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ ;  $5\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $5\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### ✓ Solução estoque de cátions

Sódio:  $1\text{mg Na}^+ \text{mL}^{-1}$  – Dissolver 0,1522g de NaCl, previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

Amônio:  $1\text{mg NH}_4^+ \text{mL}^{-1}$  – Dissolver 0,2965g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

Potássio:  $1\text{mg K}^+ \text{mL}^{-1}$  - Dissolver 0,1907g de KCl, previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

Cálcio:  $1\text{mg Ca}^{2+} \text{mL}^{-1}$  - Dissolver 0,2497g de  $\text{CaCO}_3$ , previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.

Magnésio:  $1\text{mg Mg}^{2+} \text{mL}^{-1}$  - Dissolver 0,3916g de  $\text{MgCl}_2$ , previamente seco a  $100^\circ\text{C}$ , em água ultra - pura, transferir para balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água

#### • Solução padrão de cátions

A partir das soluções estoque de cátions preparou-se uma solução padrão com  $5\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{Na}^+$ ;  $5\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{NH}_4^+$ ;  $10\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{K}^+$ ;  $5\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $2\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### √ Eluente aniônico

Dissolver 0,0840g de  $\text{NaHCO}_3$  e 0,3710g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em água destilada, previamente secos em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 2 horas. Em seguida, transferir esta solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água ultra – pura (Milli-Q).

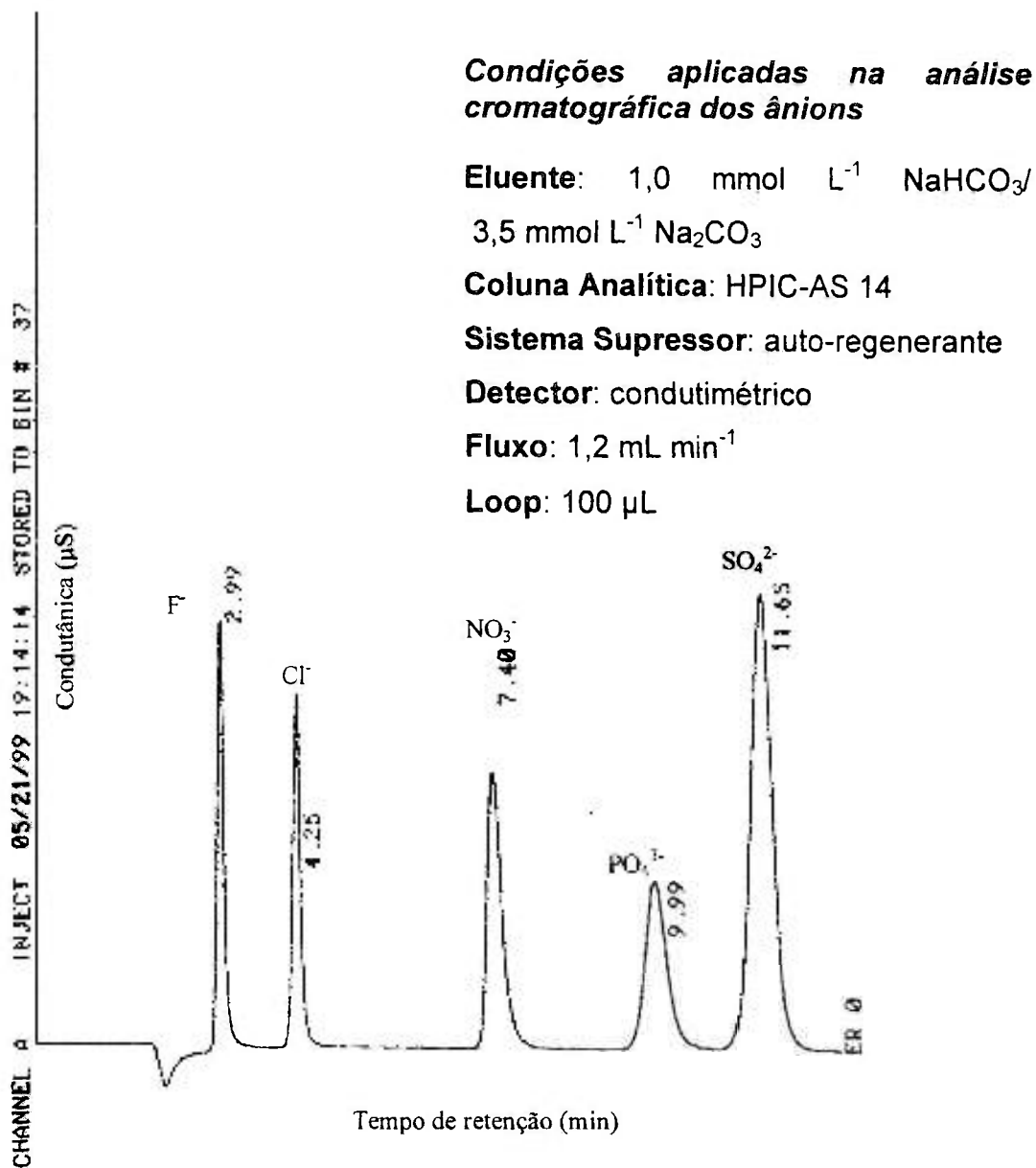
#### √ Eluente catiônico

Pipetar 0,65 mL de ácido meta-sulfônico concentrado P.A., adicionar para um balão volumétrico de 1000mL e completar o volume com água ultra-pura (Milli-Q).

### **1.2.3. DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES IÔNICAS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS - IC**

As condições experimentais utilizadas na determinação de íons nas amostras de água de chuva foram descritas nas Figuras 3.1 e 3.2 nas quais se apresentam os cromatogramas de identificação das espécies aniônicas e catiônicas estudadas.

O volume fixo de injeção (*loop*) de amostra foi de 100  $\mu\text{L}$ . A amostra foi introduzida no sistema de injeção, após filtração com filtros millipore < 0,45  $\mu\text{m}$ , com uma seringa hipodérmica descartável de 1 mL.



**Figura 3.1** – Cromatograma das espécies aniônicas.

Concentração: F<sup>-</sup> 1 µg mL<sup>-1</sup>; Cl<sup>-</sup> 3 µg mL<sup>-1</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2 µg mL<sup>-1</sup>; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 5 µg mL<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 5 µg mL<sup>-1</sup>

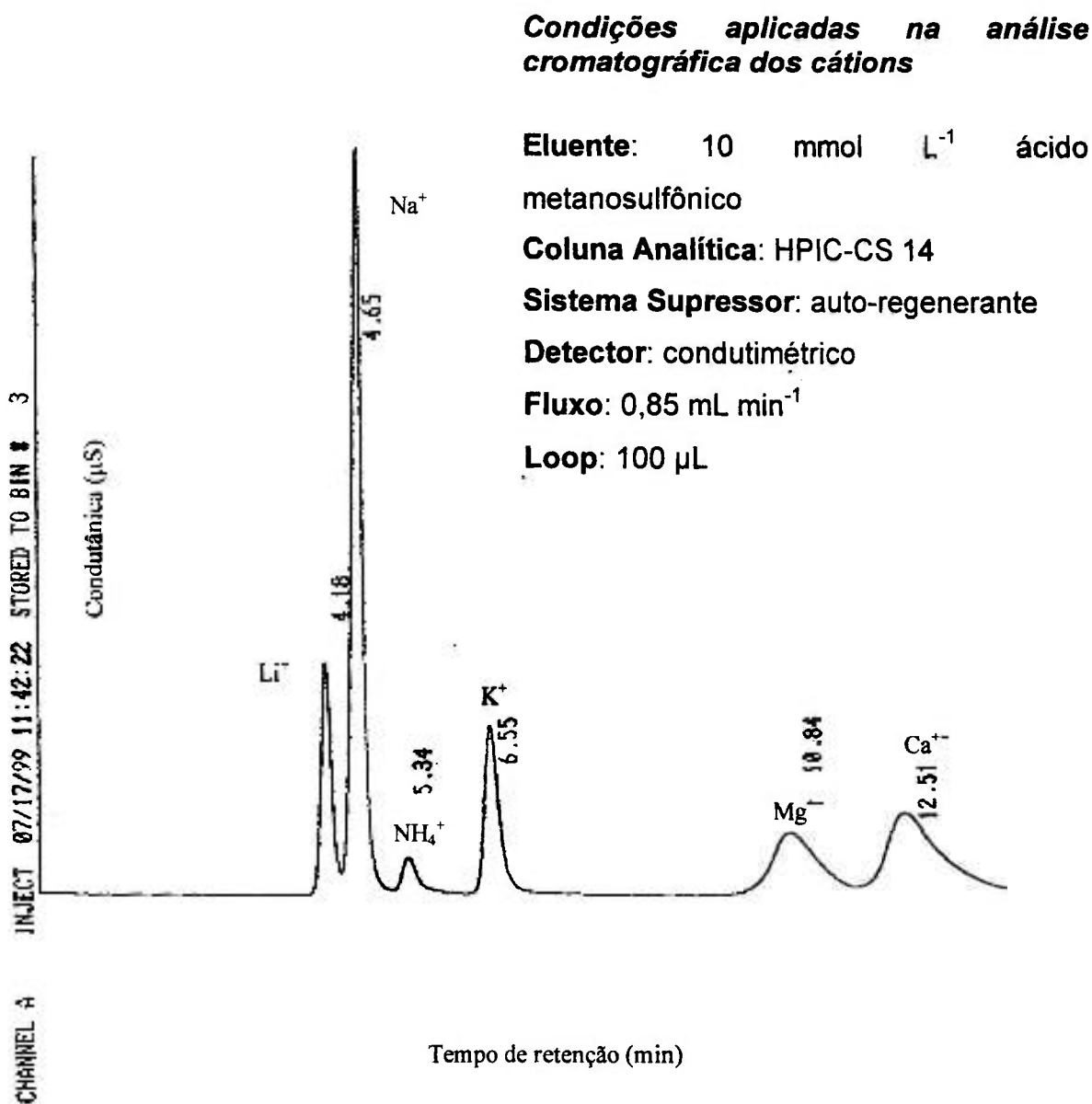


Figura 3.2 - Cromatograma das espécies catiônicas.

Concentração: Li<sup>+</sup> 1 µg mL<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup> 10 µg mL<sup>-1</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1 µg mL<sup>-1</sup>; K<sup>+</sup> 5 µg mL<sup>-1</sup>;  
Mg<sup>2+</sup> 2 µg mL<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup> 5 µg mL<sup>-1</sup>

Para a validação da metodologia, foram realizadas cinco medidas de soluções padrão sintéticas (Tabela 3.1) verificando as concentrações das espécies de interesse.

As espécies aniônicas e catiônicas determinadas no presente trabalho apresentaram uma faixa precisão de (0,1 – 3)% e exatidão de (0 – 2,6)%. A Tabela 3.1 apresenta a precisão e exatidão do método para os analitos de interesse.

**Tabela 3.1 - Precisão e exatidão do método.**

| Analito                       | Concentração                             |   | PRECISÃO (%) | EXATIDÃO (%) |
|-------------------------------|--|---|--------------|--------------|
|                               | Padrão adicionado (ng mL <sup>-1</sup> ) | Encontrado* Média ± DP (ng mL <sup>-1</sup> ) |              |              |
| F <sup>-</sup>                | 25                                       | 24,8 ± 0,1                                    | 0,4          | 0,8          |
| Cl <sup>-</sup>               | 25                                       | 24,7 ± 0,6                                    | 2,4          | 1,2          |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 50                                       | 49,3 ± 0,5                                    | 1            | 1,4          |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 25                                       | 25,4 ± 0,2                                    | 0,8          | 1,6          |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 200                                      | 205,1 ± 0,2                                   | 0,1          | 2,6          |
| K <sup>+</sup>                | 10                                       | 10,0 ± 0,3                                    | 3            | 0            |
| Na <sup>+</sup>               | 10                                       | 10,1 ± 0,2                                    | 2            | 1            |
| Mg <sup>2+</sup>              | 25                                       | 24,9 ± 0,1                                    | 0,4          | 0,4          |
| Ca <sup>2+</sup>              | 50                                       | 49,3 ± 0,8                                    | 1,7          | 1,4          |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 25                                       | 25,0 ± 0,5                                    | 2            | 0,1          |

• n = 05 – número de medidas.

## **PARTE B: AVALIAÇÃO DO SOLO**

Para avaliarmos a biodisponibilidade de metais em solos é muito importante conhecermos as características físicas (granulometria) e químicas (pH, porcentagem de carbono e matéria orgânica, capacidade de troca de cátions) deste solo. A alteração em qualquer uma das propriedades físico-químicas do solo pode afetar a biodisponibilidade dos metais. Os dados da caracterização são úteis na interpretação dos resultados da biodisponibilidade de metais nas amostras de solo.

Os resultados da PARTE B (Avaliação do Solo) são úteis na execução das etapas C (Fitotoxicidade do Alumínio no Solo) e D (Vulnerabilidade do Solo).

### **1. AMOSTRAGEM DO SOLO**

Foram realizados dois tipos de amostragem (Figura 1.1, p. 4); na primeira amostragem, feita por Moraes (1998), foram coletadas dezesseis amostras de solo ao redor da termoeletrica levando-se em conta os oito pontos cardeais, a uma distância de 1 km e 3 km da termoeletrica. Os resultados deste estudo confirmaram a predominância da direção dos ventos (noroeste) da região, também observada pela estação meteorológica de Telemaco Borba, a 70 km de Figueira.

A nova amostragem foi realizada nesta direção predominante dos ventos (noroeste), onde foram coletados solos em pontos de 100 em 100 m até 1,2 km. A partir deste ponto (1,2 km) foram coletadas amostras de solo nas distâncias 2,2 e 3,0 km da termoeletrica. Também foi coletada uma amostra de solo a 6 km da termoeletrica na direção E (leste), este ponto foi considerado como branco (BG) da região. A escolha deste ponto se deve a baixa predominância dos ventos nesta direção.

## **1.1. COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO**

Para todos os ensaios realizados nas amostras de solo foi utilizada a coleta de amostra deformada, isto é, amostra de solo com estrutura destruída.

### **1.1.1. COLETA DE AMOSTRA DEFORMADA**

As amostras de solo foram coletadas com um trado, em cada ponto de coleta foram amostrados aproximadamente 1 kg de solo do horizonte A (profundidade de 0 a 25 cm). As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno, fechadas e devidamente etiquetadas.

### **1.1.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

- a-) As amostras de solo foram secas em bandejas de polietileno à temperatura ambiente;
- b-) A seguir o solo foi peneirado em peneira de aço inoxidável de abertura 2 mm e cuidadosamente homogeneizado;
- c-) A amostra que não passou pela peneira de 2 mm foi triturada em almofariz com um pistilo de plástico para não alterar sua estrutura;
- d-) Finalmente toda a amostra passada pela peneira de abertura de 2 mm foi devidamente homogeneizada, guardada em sacos plásticos e identificada.

## **1.2. QUARTEAMENTO DAS AMOSTRAS**

Com a finalidade de se obter uma melhor representatividade da amostra antes de qualquer teste foi necessário quarterar as amostras, ou seja, dividir a amostra em quatro partes, sucessivas vezes, até que se obtenha a homogeneidade da amostra e a massa desejada para o ensaio.

### **1.2.1. MATERIAIS UTILIZADOS**

- almofariz;
- bandeja polietileno;
- peneira com abertura de 2 mm;
- sacos plásticos para acondicionamento das amostras.

### **1.3. METODOLOGIA**

A metodologia adotada referente à caracterização do solo está referenciada abaixo:

- 1-) Determinação da distribuição granulométrica das partículas em um determinado solo (textura do solo), análise granulométrica (KLUTE, 1986);
- 2-) Determinação do pH do solo (EMBRAPA, 1997);
- 3-) Determinação da porcentagem de carbono orgânico e matéria orgânica (EMBRAPA, 1997);
- 4-) Determinação da Capacidade de Troca de Catiônica (HESSE, 1971).

#### **1.3.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

##### **1.3.1.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS**

- Agitador "Shaker" Ética – modelo 430;
- Densímetro de Boyoucos Chase-USA – modelo CL 277 A
- Cronômetro;
- Termômetro;
- Êmbolo.

##### **1.3.1.2 REAGENTES E SOLUÇÕES**

- hidróxido de sódio (NaOH)
- hexametáfosfato de sódio (HMP)

*Preparação do dispersante* : pesar 4g de NaOH e 10g de hexametáfosfato de sódio; transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

### 1.3.1.3 PROCEDIMENTO

- 1) Calcular o fator "F"\* da amostra;
- 2) Pesar 50 g de amostra de solo quarteado e colocar em um erlenmeyer de 500 mL;
- 3) Adicionar 250 mL do dispersante químico;
- 4) Fixar o erlenmeyer, adaptado a um béquer de (500 mL) no agitador e deixar rotacionando por 17 horas, com rotação de 170 rpm no agitador "Shaker";
- 5) Preparar uma solução do branco: adicionar 250 mL do dispersante químico em uma proveta de 1000 mL e completar o volume com água destilada.  
Medir a temperatura e a densidade da solução em branco.
  - a calibração deste densímetro é feita com água destilada e o valor obtido foi  $2\text{g L}^{-1}$ .
- 6) Transferir a solução (solo + dispersante) para a proveta de 1000 mL e completar o volume com água destilada até 1000 mL;
- 7) Agitar a suspensão na proveta durante 1 minuto utilizando um êmbolo, através de movimentos verticais lentos, de forma que a solução se torne homogênea;
- 9) Após a agitação, colocar o densímetro na solução e iniciar a contagem do tempo com um cronômetro. Efetuar a leitura no densímetro quando o cronômetro estiver marcando 35s, sendo esta leitura feita entre 35 – 40s, anotar a 1ª leitura;

Obs.I: Após a agitação com o êmbolo pode ocorrer formação de espuma. A espuma pode ser eliminada esborrifando um pouco de álcool sobre ela, facilitando a leitura;

- 10) Após 2 horas contadas a partir da leitura feita na primeira amostra, colocar o densímetro novamente na solução na primeira amostra; anotar a 2ª leitura;

### CÁLCULO

As frações granulométricas das partículas sólidas do solo foram calculadas a partir das seguintes equações (3.1), (3.2) e (3.3):

$$\% \text{ argila} = \frac{(2^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})}{50 \times F^*} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ silte} = \frac{(1^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco}) - (2^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})}{50 \times F^*} \quad (3.2)$$

$$\% \text{ areia total} = \frac{50 \times F - (1^{\text{a}} \text{ leitura} - \text{leitura do branco})}{50 \times F^*} \quad (3.3)$$

### \*CÁLCULO DO FATOR "F"

O fator (F) corrige os resultados de granulometria devido à umidade presente na amostra de solo.

#### A-) PROCEDIMENTO

- 1) Pesar 20g de amostra de solo em cápsula de porcelana de peso conhecido;
- 2) Transferir a amostra para estufa a 105° C e deixar secar por 24 horas;
- 3) Colocar em dessecador, esfriar e pesar a cápsula com a amostra.

## CÁLCULO

O fator "F" é obtido pela expressão (3.4):

$$F = 1 - \frac{20g - \text{peso da amostra seca a } 105^{\circ} \text{ C}}{20g} \quad (3.4)$$

### 1.3.2. DETERMINAÇÃO DO pH DO SOLO

#### 1.3.2.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

- Agitador magnético;
- pHmetro Metrohm Herisau - modelo E-512;
- eletrodo de vidro combinado – modelo DME – CV 1 – Digimed.
- solução tampão pH 4,0 e 7,0 Digimed.

#### 1.3.2.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

- cloreto de potássio (KCl);
- *Solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup>*: dissolver 74,56g de KCl em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água.

#### 1.3.2.3 PROCEDIMENTO

- 1) Transferir 10g de solo quarteado para um béquer de 50 mL;
- 2) Adicionar 25mL de solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup>;
- 3) Agitar durante quinze minutos e deixar a suspensão em repouso trinta minutos para permitir a decantação do solo antes de proceder a leitura;
- 4) A leitura é efetuada com o eletrodo na solução sobrenadante. O pH deve ser lido sem agitação, depois de atingido o equilíbrio.

### 1.3.3. DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE CARBONO ORGÂNICO E MATÉRIA ORGÂNICA

#### 1.3.3.1 REAGENTES

- ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )
- sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Difenilamina

#### 1.3.3.2 SOLUÇÕES

- *Solução de dicromato de potássio  $0,167 \text{ mol L}^{-1}$* : dissolver 49,04 g do sal ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) seco a  $105^\circ \text{C}$  por 24 horas em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água;
- *Solução de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$* : dissolver 196,07 g do sal  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água destilada. Adicionar 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, transferir a solução para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Padronizar essa solução com dicromato de potássio (padrão primário) cada vez que for usa-lá;
- *Solução de difenilamina 1%*: dissolver 1 g do indicador em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.

#### 1.3.3.3 PROCEDIMENTO

- Transferir 1 g de solo quarteado TFSA (Terra Fina Seca ao Ar) para erlenmeyer de 500 mL;
- Adicionar com uma bureta 10 mL da solução de dicromato de potássio  $0,167 \text{ mol L}^{-1}$  e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado;
- Agitar por 1(um) minuto com uma leve rotação manual do frasco, procurando evitar que o solo adira às suas paredes;
- Deixar a suspensão em repouso por 30(trinta) minutos;
- Adicionar 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico concentrado e 8 gotas de difenilamina 1%;

- Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , até a viragem de azul para verde;
- Proceder da mesma maneira com 10 mL de solução de dicromato, para obter a concentração exata da solução de sulfato ferroso amoniacal. Desta maneira é determinada a nova concentração molar conforme a equação (3.5).

$$M_{\text{Fe}} = \frac{6(M_{\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7})}{V_{\text{Fe}}} \quad (3.5)$$

onde:

$M_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$  = conc. molar do dicromato,

$V_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$  = volume de dicromato,

$M_{\text{Fe}}$  = conc. molar de ferro,

$V_{\text{Fe}}$  = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação.

Cálculo:

$$\%C = \left[ \frac{6(M_{\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{Cr}_2\text{O}_7}) - 1(M_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}})}{p} \right] \cdot 0,004 \cdot 100 \quad (3.6)$$

onde:

$V_{\text{Fe}}$  = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra,

$p$  = peso da amostra,

$\% \text{ M.O.} = \% \text{ C} \cdot 1,725$ .

### 1.3.4. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DE CATIONICA

#### 1.3.4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

- agitador;
- centrífuga Fanem – modelo 204 NR.

#### 1.3.4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

- cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ );
  - sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ );
  - trietanolamina;
  - etileno diamino tetracético, sal dissódico (EDTA);
  - negro de eriocromo T.
- 
- *Solução de trietanolamina (TEA)  $0,338 \text{ mol L}^{-1}$* : diluir 22,5 mL de trietanolamina concentrada em 500 mL de água destilada e ajustar o pH em 8,1 com uma solução de HCl  $2 \text{ mol L}^{-1}$ ;
  - *Solução de  $\text{BaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$* : dissolver 122 g do sal em água destilada, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água;
  - *Solução tampão de  $\text{BaCl}_2$  e TEA*: misturar volumes iguais das soluções de trietanolamina e  $\text{BaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  ;
  - *Solução de  $\text{MgSO}_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$* : dissolver 3,1 g do sal em água destilada, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água;
  - *Solução de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$* : dissolver 3,72 g do sal em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água;
  - *Solução de negro de eriocromo T*: pesar 0,1g do indicador, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.

#### 1.3.4.3 PROCEDIMENTO

- Pesar 1g de solo quarteado e transferir para um tubo de centrifuga de 50 mL,
- Adicionar 40 mL da solução tampão de  $\text{BaCl}_2$  e deixar sob agitação por 16 horas a 10 rpm;
- Centrifugar por 15 min a uma rotação de 3000 rpm e descartar o líquido sobrenadante;

- Adicionar 40 mL de água deionizada e agitar durante 10 minutos para lavagem da amostra;
- Centrifugar e descartar a lavagem;
- Adicionar 20 mL da solução de  $\text{MgSO}_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  no tubo e agitar durante duas horas;
- Centrifugar e transferir o líquido sobrenadante para um frasco (solução final);
- Tomar 5 mL da solução final, adicionar 6 gotas de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  e 2 gotas do indicador negro de eriocromo T;
- Titular com a solução de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  até o ponto de viragem (cor violeta para azul).

Cálculo

$$\text{CTC}^* = [8 (M_{\text{EDTA}} \cdot V_b) - (M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{am}})] \cdot 100 \quad (3.7)$$

$\text{CTC}^*$  (  $\text{cmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$  )

onde;

$M_{\text{EDTA}}$  = conc. molar do EDTA;

$V_b$  = volume de EDTA gasto na titulação do branco;

$V_{\text{am}}$  = volume de EDTA gasto na titulação da amostra

O volume de EDTA gasto deve ser multiplicado por 8, pois foram tomados 5 ml da solução final para a titulação num total de 40 ml de solução tampão de ( $\text{BaCl}_2 + \text{TEA}$ ) colocados na amostra de solo para que ocorra a troca.

## **2. BIODISPONIBILIDADE DE ALUMÍNIO E CÁTIOS BÁSICOS ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ ) EM SOLOS**

Para o estudo da biodisponibilidade de alumínio em solos foi realizado um levantamento bibliográfico para avaliar as várias metodologias disponíveis.

Observou-se que na literatura existe uma infinidade de técnicas de extração única e seqüencial para determinar a biodisponibilidade de metais em solo (BRÜMMER, 1986; TESSIER, et al., 1979; HORNBERG, 1990; SALOMONS, 1993; FORSTNER; 1993).

Segundo HORNBERG, (1990) para a extração da fração dos metais tóxicos solúveis ou facilmente trocável e biodisponível do solo foram sugeridas várias soluções salinas que se diferenciam quanto ao pH, capacidade de tamponação e concentração de sais, como:

$\text{NH}_4(\text{H}_3\text{CCOO}^-)$  1 mol.L<sup>-1</sup> ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 mol.L<sup>-1</sup>;  $\text{NaNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,1mol.L<sup>-1</sup>;  $\text{MgCl}_2$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>;  $\text{CaCl}_2$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

O conteúdo disponível de metais tóxicos no solo também pode ser extraído por agentes complexantes orgânicos como EDTA (etilenodiaminotetracético) DTPA (dietilenotriamina penta acético). De acordo com os dados da literatura, os metais tóxicos podem estar ligados às seguintes frações do solo apresentadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 – Ligação dos metais tóxicos a frações do solo com seus respectivos agentes extratores.**

| Fração do solo                  | Solução extratora  |
|---------------------------------|--|
| solúvel                         | H <sub>2</sub> O   |
| solúvel + facilmente trocável   | CaCl <sub>2</sub> / sais NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>        |
| solúvel + regularmente trocável | DTPA   |
| solúvel + totalmente trocável   | EDTA   |
| total de metais tóxicos no solo | HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> ou HNO <sub>3</sub> /HCl |

De acordo com QUEVAUVILLER, et al., (1993 a-b) muitos métodos de extrações simples e seqüenciais foram desenvolvidos (TESSIER, et al., 1979; SALOMONS, 1993; QUEVAUVILLER, et al., 1993 a-b; Ure, et al., 1993; FÖRSTNER, 1993; QUEVAUVILLER, et al., 1994) na década de oitenta para avaliar a forma de ligação dos metais ao solo e sedimento, mas as diferenças de procedimentos não permitiram a comparação dos resultados ou a validação dos procedimentos, o que gerou comentários críticos de vários pesquisadores (QUEVAUVILLER, et al., 1993 a-b; URE, et al., 1993).

O Programa - BCR (Community Bureau of Reference) é um programa de pesquisa e desenvolvimento da Comissão da Comunidade Européia que objetiva a qualidade das medidas e conseqüentemente a harmonização dos resultados

das medidas obtidas dentro da comunidade europeia.

A necessidade do estabelecimento de um esquema comum para a extração simples e seqüencial foi discutida por QUEVAUVILLER, et al., (1996). Os detalhes sobre este estudo são descritos no trabalho de URE, et al., (1993) que concluiu existir uma concordância (qualitativa) razoável entre os diferentes processos, isto é, quanto à mobilidade dos metais no solo, mas a comparação (quantitativa) dos dados era difícil na maioria dos casos.

Uma discussão (1ª Workshop de extração simples e sequencial em solos e sedimentos QUEVAUVILLER, et al.,1993-b) entre pesquisadores europeus conduziu a uma linha de protocolo a ser usado na primeira intercomparação de solo (uso de extração simples com soluções extratoras de EDTA,  $(\text{H}_3\text{CCOOH})$   $\text{NH}_4(\text{H}_3\text{CCOO}^-)$  e de sedimentos (extração sequencial  $(\text{H}_3\text{CCOOH})$ ;  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ ;  $\text{NH}_4(\text{H}_3\text{CCOO}^-)$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Ure, et al., 1993). Em uma avaliação de especialistas europeus escolheu-se as seguintes metodologias a serem testadas:

- a)  $\text{NH}_4(\text{H}_3\text{CCOO}^-)$   $1\text{ mol L}^{-1}$  pH = 7
- b)  $\text{CaCl}_2$   $0,05\text{ mol L}^{-1}$
- c) EDTA  $0,05\text{ mol L}^{-1}$  ou DTPA  $0,005\text{ mol L}^{-1}$
- d)  $(\text{H}_3\text{CCOOH})$   $0,43\text{ mol L}^{-1}$

A justificativa para as diferentes extrações simples para análise de solo foi amplamente discutida no artigo de URE, et al., (1993), e deste artigo foi selecionada a metodologia da extração simples mais reprodutiva (EDTA ou  $(\text{H}_3\text{CCOOH})$ ).

Este estudo levou a adoção das seguintes extrações simples, consideradas mais reprodutíveis:

- 1-) 5g de solo + 50 mL EDTA- $\text{NH}_4^+$   $0,05\text{ mol L}^{-1}$ , agitação durante uma hora a temperatura ambiente (QUEVAUVILLER, et al., 1992; QUEVAUVILLER, 1995; QUEVAUVILLER, et al., 1996; URE, et al.,1993);

2-) 5g de solo + 200 mL 0,43 (H<sub>3</sub>CCOOH) mol L<sup>-1</sup>, agitação durante dezesseis horas a temperatura ambiente.

Através do levantamento bibliográfico discutido anteriormente foi definida a metodologia para a determinação da biodisponibilidade do alumínio e outros metais no solo. Para a avaliação da fração biodisponível de metais em solos será aplicado em nosso estudo a técnica de extração única do metal, utilizando-se como solução extratora EDTA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A escolha do agente extrator EDTA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se deve ao menor tempo de agitação em comparação com a extração com solução extratora de (H<sub>3</sub>CCOOH).

Para a avaliação da biodisponibilidade de alumínio e cátions básicos em solos, foi aplicada em nosso estudo a técnica de extração única do metal, utilizando-se como solução extratora de EDTA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, conforme o procedimento a ser descrito (item 2.1.3).

No presente estudo foram realizadas modificações na técnica de extração única do metal proposta por QUEVAUVILLER, et al., 1992; QUEVAUVILLER, 1995; QUEVAUVILLER, et al., 1996; URE, A. et al., 1993 (5g de solo + 50 mL EDTA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0,05 mol L<sup>-1</sup>, agitação durante uma hora a temperatura ambiente). Primeiramente foi proposta a utilização de 4g de amostra e 40 mL de agente extrator mantendo-se a proporção (1:10). Em seguida propôs-se a redução de amostra para 2g. Nesta análise preliminar foi verificado que não houve diferença nas concentrações dos metais, por isso ficou estabelecido a utilização de 2g de amostra e 40 mL de agente extrator.

## **2.1 METODOLOGIA PARA A EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO BIODISPONÍVEL DE METAIS NO SOLO**

### **2.1.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS**

- Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Plasma de Argônio, Espectro Flame M 120– Spectro;
- Agitador com rotação de 10 rpm;

- Sistema de filtração Millipore, filtro de membrana HA em éster de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  de poro, 47mm de diâmetro;
- Centrifuga Fanem – modelo - 204 NR ;
- Bomba de vácuo;

### 2.1.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

- ácido etilenodiaminotetracético (Titriplex II) Merck;
  - ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado Merck;
  - hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).
- *Preparação do  $\text{EDTA-NH}_4^+$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$* : pesar 14,6 g de  $\text{EDTA-H}^+$  (Titriplex II), adicionar 100 mL de água destilada em seguida adicionar 8 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado para solubilizar o  $\text{EDTA-H}^+$ , ajustar o pH até 9 para garantir a troca da extremidade do  $\text{EDTA-H}^+$  (Titriplex II) por  $\text{NH}_4^+$ ; Diluir a solução até 500 mL com água destilada e ajustar o pH com  $\text{HCl}$  concentrado até pH 7,0. Transferir a solução para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água.

### 2.1.3 PROCEDIMENTO

- Pesar 2g de solo quarteado e transferir para um tubo de centrifuga 50 mL.;
- Adicionar 40ml de  $\text{EDTA-NH}_4^+$  0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH = 7,0);
- Agitar mecanicamente por uma hora a temperatura ambiente; com rotação de 10 rpm;
- Centrifugar por 15 minutos com rotação de 3000 rpm;
- Filtração à vácuo em sistema Millipore, filtro de membrana HA em éster de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  de poro, 47mm de diâmetro;
- A amostra é acidificada com 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  Merck P.A;
- A determinação do alumínio e cátions básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) na solução extraída foi realizada através da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio ICP-OES.

### 2.1.4. Determinação de $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP – OES)

Inicialmente desenvolveu-se o método para a determinação da fração biodisponível de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  nas amostras de solo. O equipamento utilizado (Espectro Flame M 120 – Spectro) possui recursos em seu programa que permite uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para o elemento em estudo. Após a escolha das linhas espectrais adequadas, utilizou-se o método da curva analítica na determinação dos elementos através do uso de soluções padrão multielementares. Os coeficientes de correlação, limite de detecção, quantificação e equação da reta utilizada para a determinação destes elementos são apresentados na Tabela 3.3. De acordo com o fabricante (Spectro, 1999) o fator estipulado para o cálculo do limite de quantificação é 4,7.

**Tabela 3.3** - Coeficiente de correlação, limite de detecção, quantificação e equação da reta dos analitos em estudo.

| Analito | $\lambda$ (nm) | Faixa de Concentração ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) | Coefficiente de Correlação | Limite de Detecção ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) | Limite de Quantificação ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) | Equação da reta       |
|---------|----------------|---|----------------------------|--|---|-----------------------|
| Na      | 589,592        | 2,5 – 12000                                   | 0,99                       | 2,5  | 12  | $y = 8303x + 2171$    |
| Al      | 396,152        | 25 – 60000                                    | 1                          | 25   | 118   | $y = 270623x + 74737$ |
| Ca      | 373,690        | 30 – 120000                                   | 0,99                       | 30   | 141   | $y = 271688x + 62392$ |
| K       | 766,491        | 3,5 – 60000                                   | 0,99                       | 3,5  | 16  | $y = 22054x + 1678$   |
| Mg      | 279,079        | 11 – 12000                                    | 1                          | 11   | 52  | $y = 34263x + 29744$  |

#### Condições de operação do sistema

|                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| • gás refrigerante (Ar)  | 14 L $\text{min}^{-1}$  |
| • gás auxiliar (Ar)      | 0,5 L $\text{min}^{-1}$ |
| • pressão do nebulizador | 3,2 bar                 |
| • potência do plasma     | 1300 W                  |
| • fluxo de amostra       | 1 mL $\text{min}^{-1}$  |

A validação da metodologia foi efetuada com o material de referência IAEA/soil-7 com solução extratora HNO<sub>3</sub> concentrado (método EPA 3051). Os resultados apresentam – se na Tabela 3.4. Os resultados das concentrações dos elementos adsorvidos ao solo de forma trocável (Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Pb) mostraram que os valores obtidos encontram-se dentro do intervalo de confiança do valor certificado ( $p < 0,05$ ). Os elementos analisados neste trabalho (Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) não se encontram adsorvidos ao solo de forma trocável, portanto não podem ser comparados com os valores certificados.

Não foi possível validar a metodologia para a solução extratora EDTA – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> já que não existe material de referência certificado para concentração biodisponível.

**Tabela 3.4 – Valores obtidos para material de referência certificado IAEA / soil –7 para validação de metodologia.**

| Elementos<br>mg kg <sup>-1</sup> | Valor obtido<br>ICP – OES* | Valor certificado<br>IAEA soil-7 |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Cr                               | 72 ± 5                     | 49 - 74                          |
| Ni                               | 34 ± 5                     | 21 - 37                          |
| Cu                               | 12,8 ± 0,1                 | 9 - 13                           |
| Zn                               | 100 ± 2                    | 101 - 113                        |
| Se                               | 0,78 ± 0,04                | 0,2 - 0,8                        |
| Cd                               | 0,80 ± 0,02                | 1,1 - 2,7                        |
| Pb                               | 58 ± 1                     | 55 - 71                          |
| Al                               | 21.000 ± 1000              | 44.000 - 51.000                  |
| Ca                               | 108.000 ± 5000             | 157.000 - 174.000                |
| Mg                               | 6.700 ± 300                | 11.000 - 11.800                  |
| K                                | 1.300 ± 100                | 11.300 - 12.700                  |

\* extração método EPA 3051.

\*Todas as análises realizadas são uma média de três medidas.

## **PARTE E: TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS**

### **1. CROMATOGRAFIA DE ÍONS (IC)**

A cromatografia de íons é considerada uma técnica versátil, sensível e seletiva para separação e determinação de uma série de íons presentes em baixas concentrações, além de permitir a especiação de contaminantes ambientais. Por apresentar essas características, a cromatografia de íons vem sendo utilizada em várias áreas como: alimentícia, farmacêutica e ambiental (MARQUES, 1999).

A cromatografia de íons fundamenta-se no fenômeno de troca iônica associada a detecção condutométrica e supressão química. A amostra é bombeada através de uma coluna de troca iônica, passando por um sistema supressor autoregenerante até atingir o detector de condutividade. A coluna separadora tem a função de selecionar o analito de acordo com o tamanho do raio iônico, elementos que apresentam menor raio iônico, percolam a coluna com maior rapidez (possuem tempo de retenção menor) do que os que possuem maior raio iônico. A separação dos íons baseia-se na afinidade destes com os pontos de troca da resina e com o eluente. A função do sistema supressor é reduzir o sinal de fundo do eluente e converter os ânions (ou cátions) da amostra na forma de seus ácidos (ou hidróxidos) correspondentes, tornando as espécies mais condutivas, para posterior medida em uma célula de condutividade. Os íons são identificados por comparação dos seus tempos de retenção com os de padrões conhecidos. A quantificação é feita por medida da área do pico comparada com a área de um padrão de concentração conhecida (LEMES, 2001).

## 2. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA DE ARGÔNIO(ICP-OES)

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES) é amplamente utilizada para análises ambientais (YABE, 1995; CHARLES & FREDEEN, 1997, DANTAS, 1999; SANTOS, 1999) pelas seguintes características:

- É uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea de seus constituintes (concentrações maiores, menores e traço);

- Embora a técnica não apresente grande sensibilidade para muitos dos elementos comumente determinados (por exemplo, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn), não existe grande diferença quando comparada a técnica Espectrométrica de Absorção Atômica (AAS);

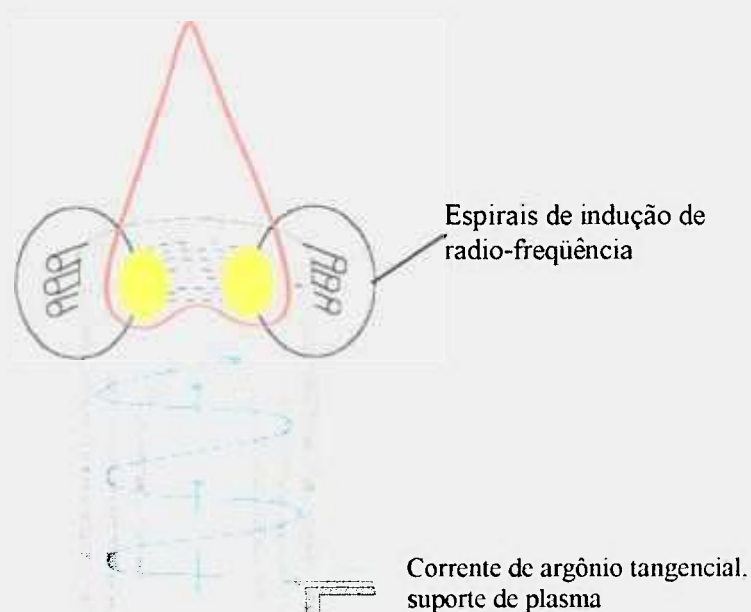
- Devido a baixa vulnerabilidade do ICP-OES aos interferentes interelementares, a calibração para uma variedade de materiais ambientais é muito mais fácil do que para a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

O plasma é um gás parcialmente ionizado (OLIVEIRA, 1998) que pode ser formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência acoplado ao gás argônio, é usado como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e mais recentemente, de amostras sólidas.

A Figura 3.3 apresenta o esquema da tocha de (quartzo), que é a configuração a qual sustenta o plasma, circundada por uma bobina de indução (resfriada a água ou ar) através da qual a energia até 3 KW é fornecida, sendo o gerador de frequência 27,12 ou 40,00 MHz.

A tocha consiste de três tubos concêntricos, o fluxo de argônio que flui tangencialmente entre o tubo exterior e intermediário ( $12-18 \text{ L min}^{-1}$ ) é chamado de gás refrigerante ou gás do plasma que atua para formar o plasma e refrigerar a tocha.

O tubo intermediário carrega o fluxo de gás argônio auxiliar a cerca de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ . O fluxo de argônio é ionizado por meio de uma bobina Tesla; trabalhando-se com o gás auxiliar a  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ . O tubo central é o que conduz a amostra em forma de aerossol para dentro do plasma ( $0,7 - 1,5 \text{ L min}^{-1}$ ) chamado gás de arraste.



**Figura 3.3** – Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio (CHARLES & FREDEEN, 1997).

O princípio físico da introdução de um campo magnético a partir de corrente elétrica que circula por um solenóide é o utilizado para a formação do plasma. A fonte de radiofrequência fornece corrente elétrica que circula pelas espirais da bobina, induzindo um campo magnético oscilante com linhas de forças orientadas axialmente dentro do tubo, formando elipses fechadas.

O campo magnético induzido acelera os elétrons, os quais fluem em trajetórias anulares dentro da tocha produzindo ionização por colisão, assim o fluxo de gás é ionizado por excitação ocasional. Após a ionização, um plasma em forma de chama forma-se perto do topo da tocha (OLIVEIRA, 1998).

## 2.1. INTRODUÇÃO DA AMOSTRA LÍQUIDA

A amostra é introduzida na forma de aerossol nos nebulizadores comuns ou por nebulizadores ultra-sônicos. Existem vários modelos de nebulizadores que são diferenciados pelas suas aplicações, por exemplo o nebulizador de Fluxo Cruzado tem uma boa resistência ao ácido fluorídrico (HF), não entope facilmente e suporta solução contendo 5% de sal. Para soluções com alta concentração de sal, o nebulizador tipo *spray* (Babington) é o mais adequado. O nebulizador tipo “Meinhard” apresenta uma boa sensibilidade para soluções com concentração salina abaixo de 1%, enquanto o nebulizador ultra-sônico requer uma concentração salina muito menor do que os nebulizadores pneumáticos (Fluxo Cruzado, Meinhard e Babington), resultando em um aumento de sensibilidade da ordem de 10 a 50 vezes (ALLOWAY & AYRES, 1997).

## 2.2. NEBULIZADOR TIPO MEINHARD

No nebulizador tipo Meinhard a solução é introduzida por um tubo capilar para uma região de baixa pressão criada pelo fluxo rápido do gás no fim do capilar. A baixa pressão e a alta velocidade do gás são adequadas para transformar a solução em aerossol (CHARLES & FREDEEN, 1997).



Figura 3.4 – Esquema do nebulizador Meinhard (CHARLES. & FREDEEN, 1997).

### **2.3. EXCITAÇÃO DA AMOSTRA**

Através da nebulização a amostra em solução transforma-se em aerossol, o qual após a dessolvatação passa a partícula seca que por volatilização – dissociação vai para a forma de vapores atômicos-vapores iônicos, os quais são excitados na forma de átomos – íons. O mecanismo de excitação é colisional. A tendência dos elétrons excitados é de voltarem ao estado fundamental e ao retornarem, devolvem a energia de emissão, onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento e a intensidade da linha de espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação (OLIVEIRA, 1998).

## **CAPÍTULO 4**

### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão referentes a avaliação da água de chuva da região de Figueira, avaliação do solo (determinação de algumas características físicas e químicas do solo), a biodisponibilidade do alumínio e cátions básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) e a estimativa da vulnerabilidade do solo da região à chuva ácida.

√ **PARTE A: AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA**

√ **PARTE B: AVALIAÇÃO DO SOLO**

√ **PARTE C: FITOTOXICIDADE DO ALUMÍNIO NO SOLO**

√ **PARTE D: VULNERABILIDADE DO SOLO**

## PARTE A: AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA

Dentro deste estudo realizou-se a avaliação da água de chuva por um período de um ano (junho 1999 – junho 2000) nos eventos de chuva da região de Figueira para avaliar a influência da termoelétrica sobre a deposição ácida e determinar os agentes precursores ( $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ) que estariam contribuindo para acidificar a chuva da região.

A Tabela A.1 (**Apêndice 1**) apresenta a composição da água de chuva dos vários eventos ocorridos no período em estudo com os respectivos dados das concentrações de ânions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ).

### 1. CONTROLE DE QUALIDADE

Com a finalidade de avaliar se cátions e ânions majoritários na água de chuva foram medidos, um controle de qualidade dos eventos de água de chuva foi realizado. O controle de qualidade foi efetuado comparando-se os valores da somatória entre cátions e ânions (balanço de carga) e da condutividade teórica e medida.

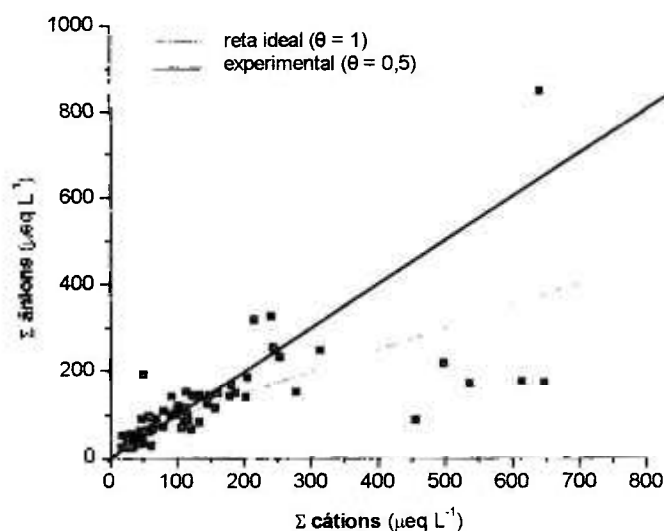
#### 1.1. BALANÇO DE CARGA NA ÁGUA DE CHUVA

O balanço de carga dos íons na água de chuva foi avaliado pela correlação da somatória entre cátions e ânions medidos por Cromatografia de Íons. Neste cálculo foram consideradas as 73 amostras de água de chuva. Para a somatória foram levados em conta os seguintes íons:

$$\Sigma \text{ cátions} = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] \quad (4.1)$$

$$\Sigma \text{ ânions} = [\text{F}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (4.2)$$

Com os dados obtidos da somatória entre cátions e ânions (Tabela A.2 (Apêndice 1)) traçou-se o gráfico  $\Sigma$  cátions x  $\Sigma$  ânions apresentado na Figura 6.1. A análise de regressão linear entre a somatória de cátions e ânions apresentou um coeficiente de correlação médio ( $r = 0,7$ ) e uma inclinação de reta de 0,5. A inclinação da reta mostrou uma possível falta de medida de alguns ânions, provavelmente  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e ácidos orgânicos (ácido fórmico e acético) que não foram determinados neste estudo.



**Figura 4.1-** Balanço de carga (correlação da somatória entre cátions e ânions) na água de chuva.

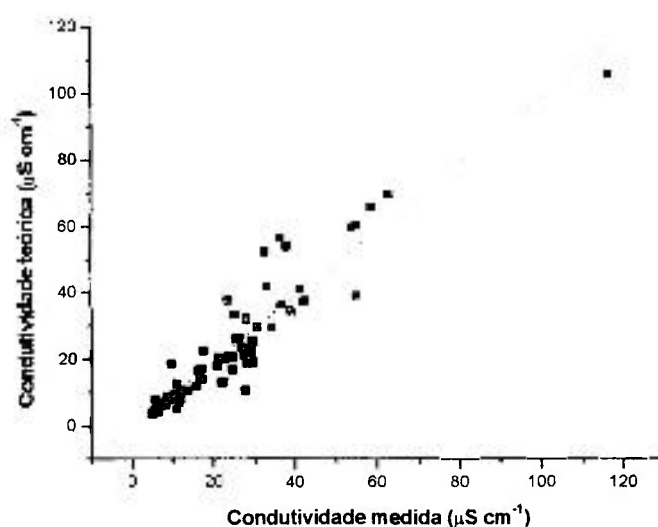
## 1.2. CORRELAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TEÓRICA E CONDUTIVIDADE MEDIDA

A correlação entre a condutividade teórica e medida foi avaliada.

Primeiramente foi calculada a condutividade teórica, obtida através da somatória da multiplicação da concentração de cada íon pela sua condutividade iônica molar à diluição infinita para cada íon a 25°C (Tabela A3 (**Apêndice 1**)), para as 73 amostras de água de chuva, usando a expressão abaixo (4.3):

$$\begin{aligned} \text{Condutividade Teórica} = \Sigma & \left[ [\text{H}^+] \cdot \Lambda_{\text{H}^+} + 2[\text{SO}_4^{2-}] \cdot \Lambda_{\text{SO}_4^{2-}} + [\text{NO}_3^-] \cdot \Lambda_{\text{NO}_3^-} + [\text{Cl}^-] \cdot \Lambda_{\text{Cl}^-} \right. \\ & + [\text{F}^-] \cdot \Lambda_{\text{F}^-} + [\text{Na}^+] \cdot \Lambda_{\text{Na}^+} + [\text{NH}_4^+] \cdot \Lambda_{\text{NH}_4^+} + [\text{K}^+] \cdot \Lambda_{\text{K}^+} + 2[\text{Mg}^{2+}] \cdot \Lambda_{\text{Mg}^{2+}} \\ & \left. + 2[\text{Ca}^{2+}] \cdot \Lambda_{\text{Ca}^{2+}} \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

Com os dados da condutividade teórica e medida (Tabela A.2 (**Apêndice 1**)), construiu-se o gráfico de correlação apresentado na Figura 4.2.



**Figura 4.2-** Correlação entre a condutividade teórica e medida nas amostras de água de chuva.

Na análise de regressão linear entre a condutividade teórica e medida (Figura 4.2) obteve-se um coeficiente de correlação alto ( $r = 0,9$ ) e uma inclinação da reta igual a 1. A inclinação da reta mostrou que cátions e ânions majoritários foram determinados.

Apesar do balanço de carga (item 1.1) não apresentar correlação alta e inclinação favorável, indicando que alguns ânions não foram medidos, a condutividade teórica e medida mostraram que a contribuição desses ânions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e ácidos orgânicos) foi pequena na avaliação global da composição da água de chuva confirmando assim que os íons majoritários foram medidos.

## 2. ESTUDO DO PERFIL DOS EVENTOS DE CHUVA

Com a finalidade de analisar a variabilidade da concentração de cátions e ânions durante o período de coleta, foram traçados perfis dos eventos de chuva para os pontos de coleta Usina e Casa levando-se em conta os amostradores I e II.

Com os valores da Tabela A.1 (**Apêndice 1**) (73 amostras de água de chuva coletadas por um período de um ano) construiu-se os perfis mensais dos eventos de chuva para cátions e ânions. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os perfis mensais dos eventos de chuva amostrados em função da média ponderada pelo volume (MPV). A média ponderada pelo volume (MPV) foi calculada conforme a expressão (4.4).

$$\text{MPV} = \frac{\sum \{[\text{ion}] \cdot V\}}{\sum V'} \quad [\mu\text{mol L}^{-1}] \quad (4.4)$$

$[\text{ion}]$  = concentração do íon medido no evento ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ );

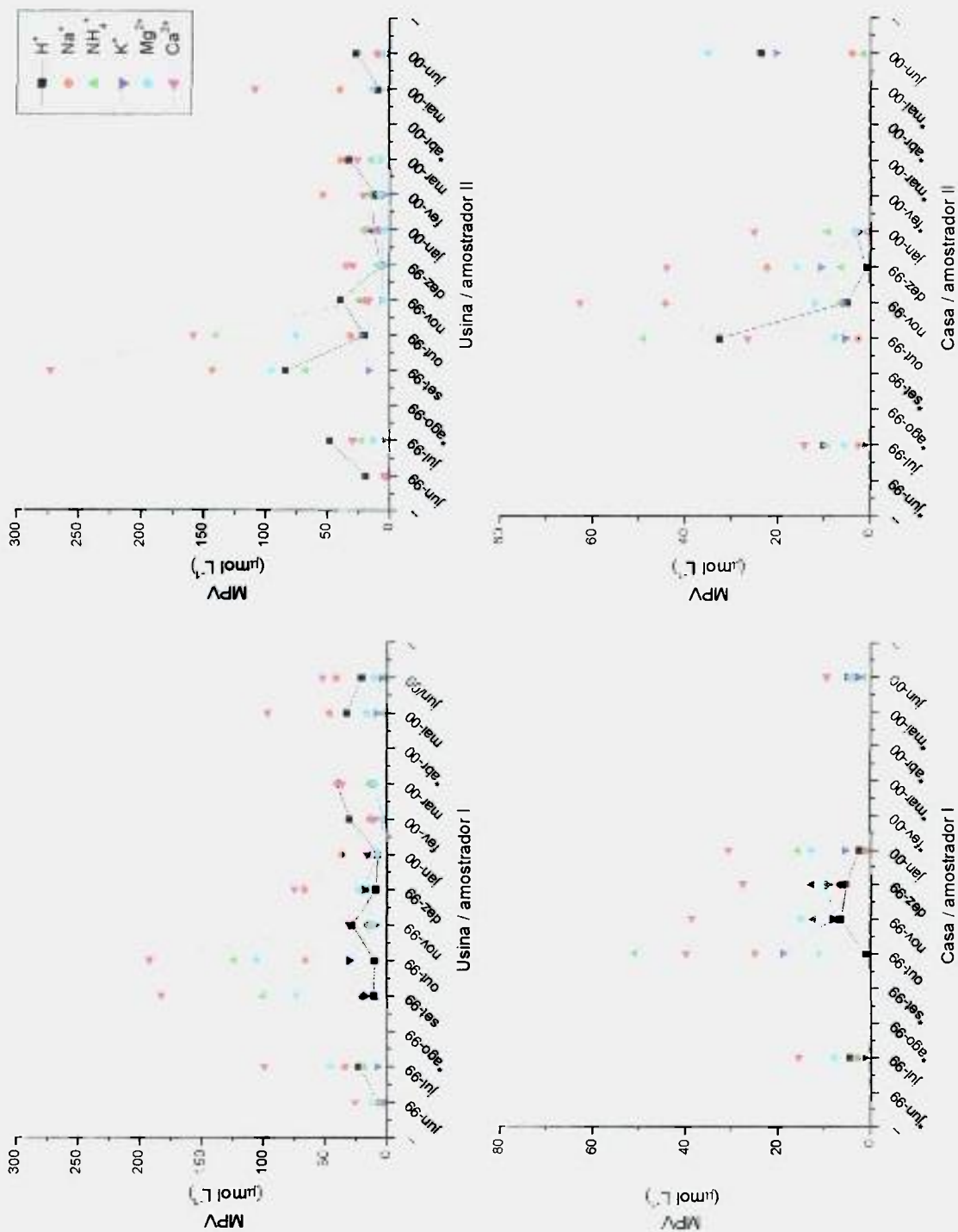
$V$  = volume do evento de chuva (L);

$V'$  = somatória dos volumes dos eventos coletados num determinado mês (L).

A Figura 4.3 apresenta o perfil mensal da concentração dos cátions expressa pela média ponderada pelo volume (MPV) dos eventos de chuva, para os amostradores I e II nos pontos de amostragem Usina e Casa. Uma análise dos perfis apresentados na Figura 4.3 mostrou que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  foram os cátions predominantes na água de chuva da região para a maioria dos eventos. Em alguns eventos observou-se também alta concentração de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

As altas concentrações de cálcio presentes na água de chuva da região podem ser provenientes da aplicação de fertilizantes, do processo de calagem (neutralização do solo ácido por adição de  $\text{CaCO}_3$ ), da própria composição do solo através da ressuspensão ou da emissão de cinzas volantes da chaminé da termoelétrica.

De acordo com BLUME H.P. (1992), altas concentrações de  $\text{NH}_4^+$  encontradas na água de chuva podem ser provenientes do gás amônia ( $\text{NH}_3$ ), introduzido na atmosfera devido a criação de animais (80%), do uso de fertilizantes (17%) e de processos industriais (1%). Na região em estudo a atividade agrícola e pecuarista podem estar associados a origem do  $\text{NH}_3$  na água de chuva.



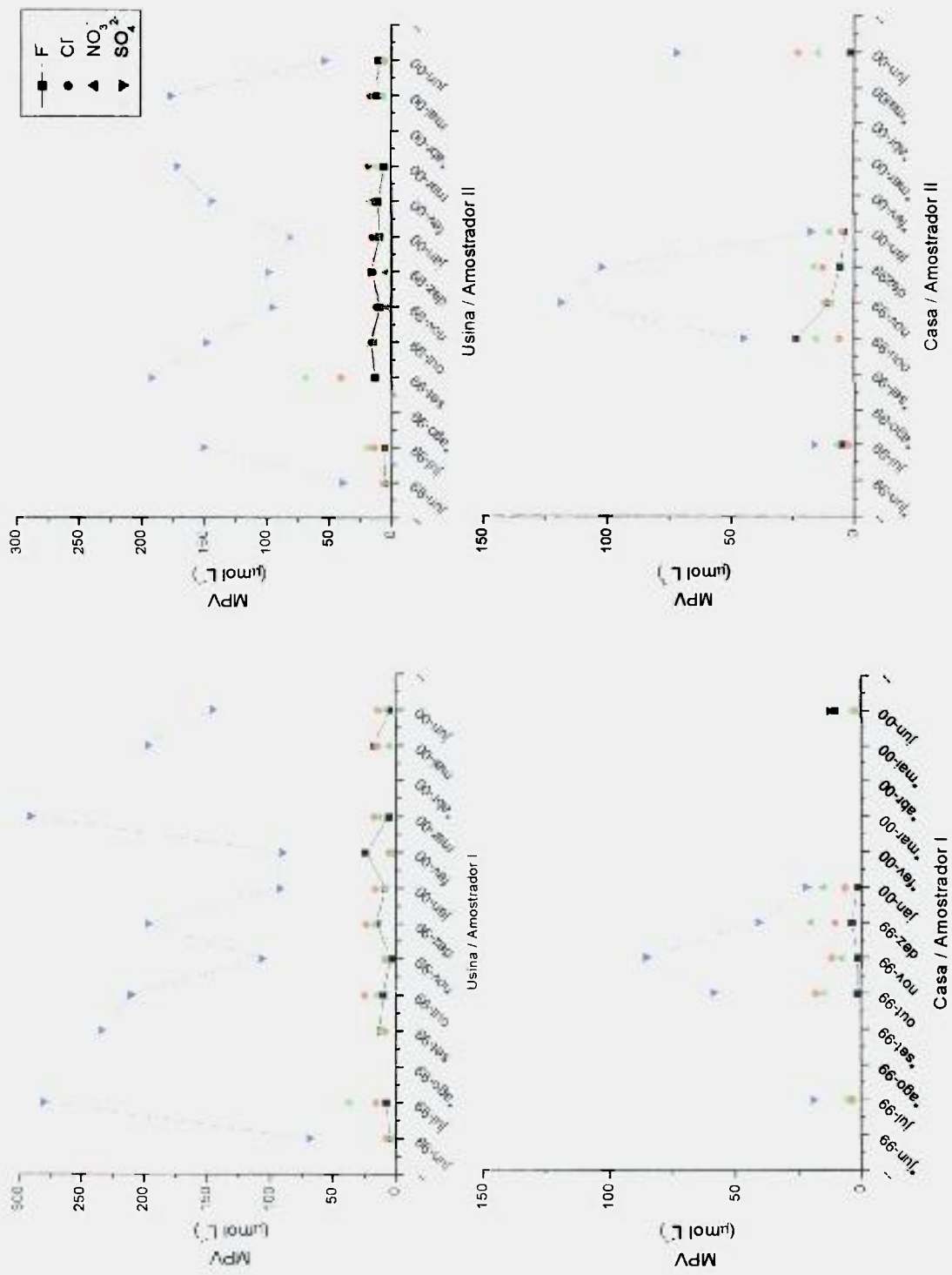
**Figura 4.3** – Concentração de cátions(média ponderada pelo volume) para os pontos de amostragem Usina e Casa, amostradores I e II.  
 \* Meses sem coleta de água de chuva.

A Figura 4.4 apresenta o perfil mensal da concentração dos ânions expressa pela média ponderada pelo volume (MPV) dos eventos de chuva, para ambos os amostradores e pontos de coleta. O perfil apresenta uma alta predominância do sulfato em todos os eventos. A atmosfera local é responsável pela presença de altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  na água de chuva, uma vez que o carvão da região contém alto teor de piritita (7%) que ao sofrer a queima, lança grande quantidade de  $\text{SO}_2$  na atmosfera (IAIC, 1994).

Na comparação dos pontos de coleta Usina e Casa observou-se uma diferença significativa nas concentrações de cátions e ânions, o ponto de coleta Casa apresentou valores de concentração menores. Esta diferença de concentração se deve ao fato do ponto de coleta Casa não estar localizado na direção predominante dos ventos (noroeste), onde a emissão de material particulado e gases pela termoelétrica exerce maior influência na atmosfera.

A concentração média de sulfato do ponto de coleta Casa ( $20 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) foi comparada com a concentração de sulfato de outras regiões industrializadas como São Paulo ( $46,3 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) (SZIKSZAY, 1993 *apud* GALVÃO, 1996), Porto Alegre ( $125 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) (LUCA et al., 1991) e Belo Horizonte ( $25,1 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) (FIGUEIREDO, 1999). Observou-se que apesar deste ponto (Casa) estar localizado na direção fora de influência da termoelétrica, a concentração de sulfato ainda se apresenta alta.

No ponto de coleta Usina, diferenças significativas nas concentrações de sulfato foram observadas para o amostrador I e II; a mesma observação não foi constatada no ponto de coleta Casa. A alta concentração de sulfato no amostrador I no ponto de coleta Usina deve estar associada a grande quantidade de particulado na atmosfera próxima a termoelétrica, que favorece a adsorção do sulfato ao particulado aumentando assim sua concentração neste amostrador (HOU BAU et al., 1999). Nas concentrações de cátions não foram observadas diferenças significativas entre os amostradores I e II.



**Figura 4.4** – Concentração de ânions (média ponderada pelo volume) para os pontos de amostragem Usina e Casa, amostradores I e II.  
 \* Meses sem coleta de água de chuva.

### 3. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA

Os resultados das concentrações de cátions e ânions, medidas de pH, e condutividade de todos os eventos de chuva (**Apêndice 1**) foram condensados na Tabela 4.1 com suas respectivas mediana, média, desvio padrão e média ponderada pelo volume (MPV) para facilitar a compreensão dos resultados da composição da água de chuva.

Os resultados das concentrações de cátions e ânions apresentaram um coeficiente de variação (76% - 191%), indicando uma grande variabilidade na concentração dos cátions e ânions entre os vários eventos de chuva. Altas concentrações para  $\text{SO}_4^{2+}$  seguido das concentrações dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$ , foram observadas.

Uma comparação entre os valores da Tabela 4.1 obtidos para as concentrações de cátions e ânions com uma avaliação similar realizada em uma termoelétrica na Espanha (ALASTUEY et al., 1999) mostrou que os valores obtidos no presente estudo foram da ordem de 2 a 3 vezes menores. As diferenças de tamanho entre a termoelétrica de Figueira (10 MW) e a termoelétrica da Espanha (1050 MW) explicam as baixas concentrações de cátions e ânions encontrados na água de chuva. Uma avaliação da concentração dos íons mostrou que cálcio foi o íon majoritário na água de chuva da termoelétrica da Espanha. A concentração de cálcio na termoelétrica da Espanha apresentou-se cerca de oito vezes maior que a do presente trabalho. No estudo de Figueira o íon de maior concentração foi o sulfato, o que explica a diferença entre os valores de pH em ambos os casos. Altas concentrações de sulfato conduzem a um valor de pH ácido na água de chuva.

**Tabela 4.1-** Composição química da água de chuva ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) da região de Figueira - (PR).

|                               | Nº de amostras | Mediana | Média | MPV | Desvio Padrão | Faixa de Concentração ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) | Faixa de Concentração ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) <sup>(1)*</sup> |
|-------------------------------|----------------|---------|-------|-----|---------------|---|---|
| pH                            | 73             | 5,0     | 4,7   | 4,9 | 0,7           | 4 - 6,6   | 5,4 - 7,8   |
| Cond. <sup>a</sup>            | 73             | 22,5    | 23,8  |     | 18            | 5 - 116   |   |
| H <sup>+</sup>                | 73             | 9       | 18    | 14  | 25            | 0,4 - 115                                       | 0,0 - 3,7   |
| Na <sup>+</sup>               | 73             | 20      | 37    | 35  | 42            | 0,4 - 192                                       | 5,1 - 4074  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 73             | 13      | 29    | 30  | 48            | 0,5 - 269                                       | 8,3 - 847   |
| K <sup>+</sup>                | 73             | 8       | 11    | 10  | 11            | 0,3 - 48  | 1,3 - 498   |
| Mg <sup>2+</sup>              | 73             | 5       | 12    | 12  | 23            | 0,3 - 117                                       | 1,0 - 390   |
| Ca <sup>2+</sup>              | 73             | 15      | 33    | 32  | 46            | 1,9 - 246                                       | 36,9 - 2011   |
| F <sup>-</sup>                | 73             | 9       | 9     | 9   | 8             | 0,1 - 42  | -   |
| Cl <sup>-</sup>               | 73             | 13      | 17    | 16  | 13            | 1,3 - 70  | 2,8 - 443   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 73             | 11      | 17    | 13  | 25            | 1,0 - 155                                       | 1,6 - 376   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 73             | 49      | 74    | 69  | 84            | 4,4 - 608                                       | 11,4 - 1287   |

(1) ALASTUEY A. et al., 1999.

(a)  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

Em um estudo realizado por PICCOLO et al., (1988) foi observado que o pH da água de chuva de uma região próxima ao estuário de Bahia Blanca (Argentina), adjacente a uma termoelétrica de 600 MW variou entre 6,5 – 7,2 no período de amostragem de um ano (1984 – 1985). A presença de uma termoelétrica de grande porte tende a conduzir os resultados da composição da água de chuva a uma condição ácida, no entanto os valores de pH mostraram estar mais relacionados com as condições climáticas. As massas de ar continentais são influenciadas pela composição do solo dos pampas (principais constituintes: areia, CaCO<sub>3</sub> e pouca matéria orgânica) que introduzem grandes quantidades de cátions alcalinos (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>) na atmosfera, favorecendo a elevação do pH da água de chuva.

No estuário de Bahia Blanca os valores médios observados para os cátions alcalinos na água de chuva foram de  $2,6 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Mg}^{2+}$  e  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{K}^+$ , que representam quase o dobro dos valores médios obtidos neste trabalho [ $(0,7 \pm 0,9) \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(0,2 \pm 0,3) \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Mg}^{2+}$  e  $(0,4 \pm 0,4) \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{K}^+$ ].

Outra importante comparação pode ser feita com dados de regiões industrializadas e de grande frota veicular no Brasil.

- a-) Porto Alegre: possui uma grande área metropolitana onde predominam refinarias de óleo, indústrias petroquímica, do aço, metalúrgica e termoelétricas.
- b-) Belo Horizonte: possui nas vizinhanças refinarias de óleo, indústrias do ferro e aço, indústria química e etc.
- c-) São Paulo: possui um grande pólo industrial e uma imensa frota veicular.

As medidas realizadas em Porto Alegre apresentaram valores de  $0,95 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $0,81 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Mg}^{2+}$  e  $0,66 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{K}^+$  (LUCA et al., 1991), valores estes semelhantes aos encontrados no presente estudo [ $(0,7 \pm 0,9) \text{ mg.L}^{-1}$  para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(0,2 \pm 0,3) \text{ mg.L}^{-1}$  para  $\text{Mg}^{2+}$  e  $(0,4 \pm 0,4) \text{ mg.L}^{-1}$  para  $\text{K}^+$ ]. Em região similar, no Brasil central (Belo Horizonte) foi observado como o íon dominante o cálcio ( $43,9 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) seguidos de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $25,1 \mu\text{eq L}^{-1}$ ) e  $\text{NH}_4^+$  ( $18,1 \mu\text{eq L}^{-1}$ ). As partículas de cálcio (carbonatos/hidróxidos) foram, portanto responsáveis pela neutralização da atmosfera da região apresentando um valor médio do pH da água de chuva de 5,15 (FIGUEIREDO, 1999).

A comparação dos resultados obtidos (Tabela 4.1) com a água de chuva de regiões industrializadas próximas a São Paulo, onde a concentração de sulfato apresentou valores de  $46,3 \mu\text{eq L}^{-1}$  e cálcio  $29,4 \mu\text{eq L}^{-1}$  (SZIKSZAY, 1993 *apud* GALVÃO, 1996), mostrou que a água de chuva da região estudada sofre uma grande influência da emissão de  $\text{SO}_2$  da termoelétrica.

Para comparar as concentrações dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  na água de chuva entre os vários estudos (LUCA et al., 1991; FIGUEIREDO, 1999; PAIVA et al., 1997) foi calculada a relação entre as concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  e os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Razão entre  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  em algumas cidades do Brasil.

| Cidades        | $\text{SO}_4^{2-}$<br>( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) | $\text{NO}_3^-$<br>( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) | Razão<br>$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ | Referência         |
|----------------|---|--|---|--------------------|
| Porto Alegre   | 125   | 7,3  | 17,2                                      | Luca et al. ,1991  |
| São Paulo      | 34,6  | 26,1   | 1,3                                       | Paiva et al. ,1997 |
| Belo Horizonte | 25,1  | 12,0   | 2,1                                       | Figueiredo, 1999   |
| Figueira       | 69  | 13,0   | 5,3                                       | Presente estudo    |

A análise da razão  $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$  mostrou valores bem menores para São Paulo onde a emissão de  $\text{SO}_2$  já é controlada desde os anos 80, mas por outro lado o crescimento da frota veicular nos últimos anos contribuiu para o aumento da concentração de  $\text{NO}_3^-$  na atmosfera da região de São Paulo.

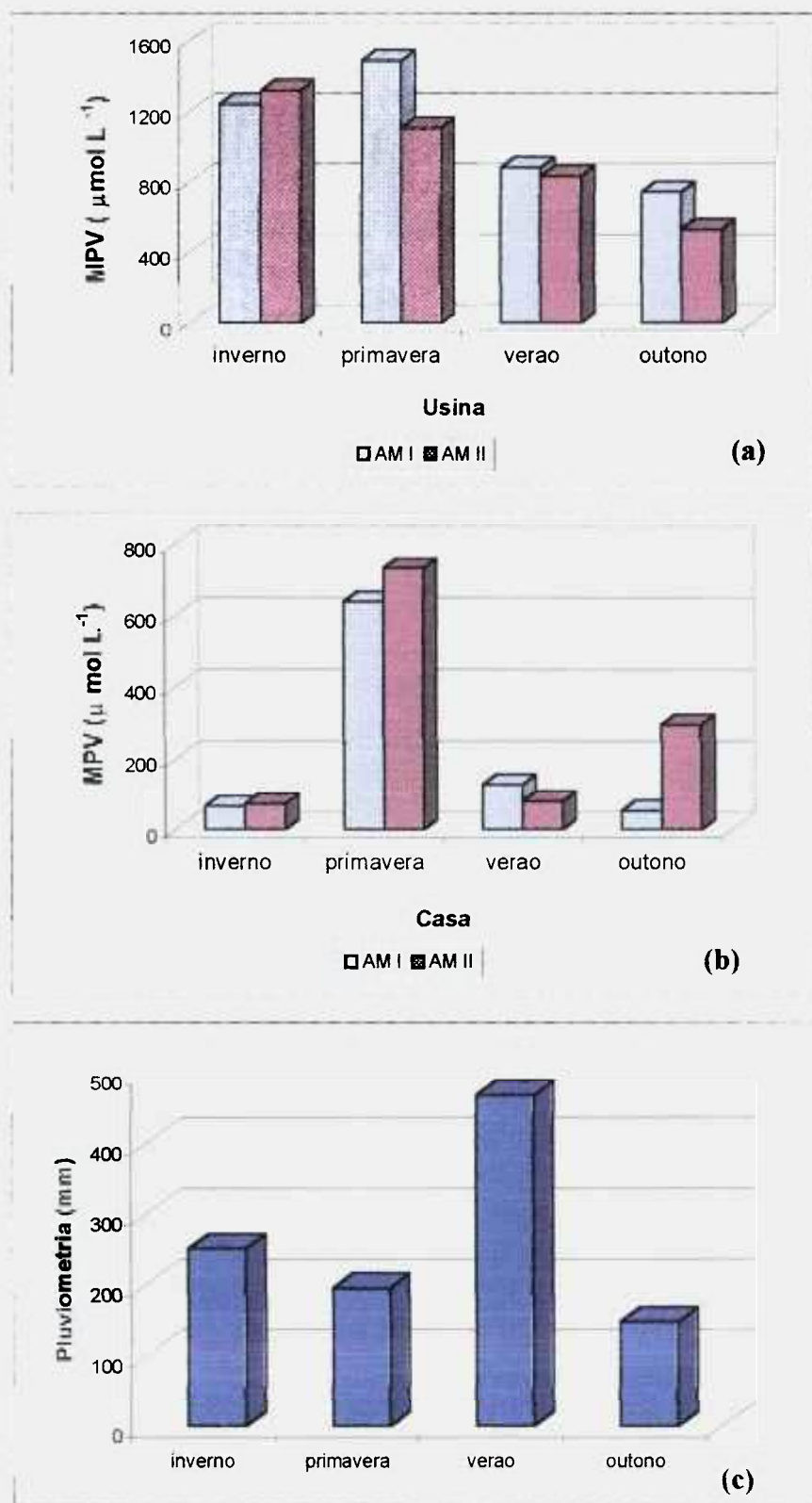
#### 4. AVALIAÇÃO SAZONAL DA ÁGUA DE CHUVA

A Figura 4.5 apresenta a avaliação sazonal da somatória das concentrações de cátions e ânions majoritários na água de chuva para os dois pontos de coleta, Usina (Fig. 4.5 a) e Casa (Fig. 4.5 b), com o índice pluviométrico (Fig. 4.5c) correspondente ao período de coleta (junho 99 a junho 00).

Comparando o índice pluviométrico com a somatória das concentrações de cátions e ânions sazonais, observou-se que em épocas de seca as concentrações dos íons são bem maiores do que em períodos de chuva (verão). A mesma observação não foi constatada para o ponto de coleta Casa em virtude do pequeno

número de coletas efetuadas em algumas estações do ano. Os resultados foram comparados com o índice pluviométrico do ano estudado, pois os dados médios dos últimos dez anos não se mostraram concordantes com as concentrações encontradas, já que o ano de 1999 apresentou um longo período de estiagem.

Analisando a somatória das concentrações de cátions e ânions majoritários na água de chuva (Fig. 4.5) não foram observadas diferenças significativas entre os amostradores I e II, apesar das concentrações no amostrador I apresentarem valores ligeiramente maiores em algumas estações do ano, indicando que a deposição seca contribui em pequena proporção para a concentração total dos íons avaliados.

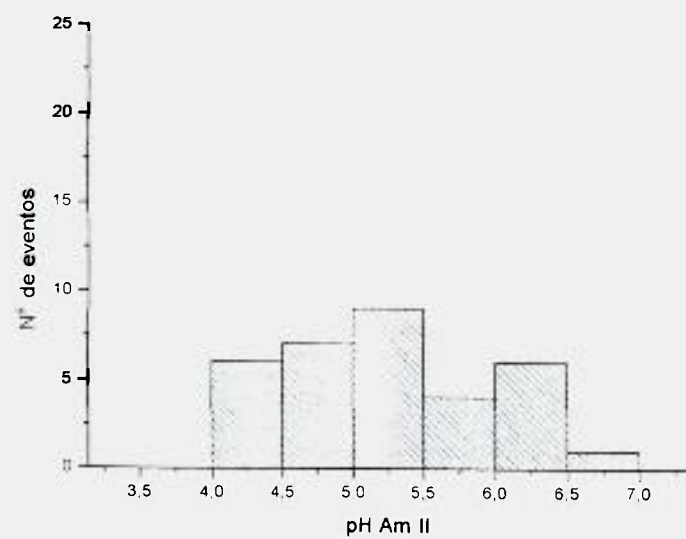
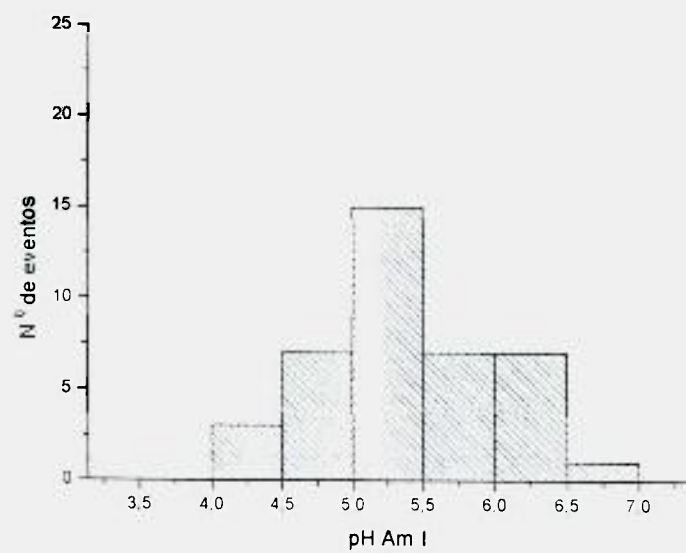
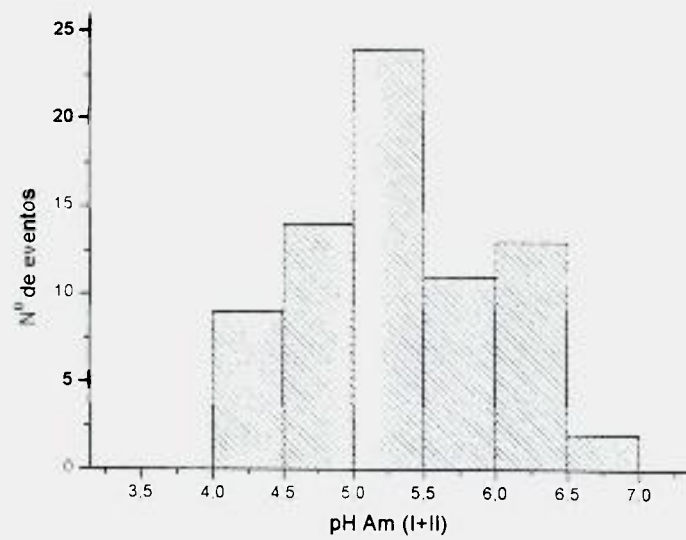


**Figura 4.5** – Variação sazonal da somatória de íons (cátions + ânions) para os dois pontos de coleta: Usina termoeletrica (a), Casa (b) e o índice pluviométrico (c). Amostrador I (I) (fração total) e Amostrador II (II) (fração úmida).

## 5. AVALIAÇÃO DO pH DA ÁGUA DE CHUVA

Na Figura 4.6 foram construídos os histogramas dos valores de pH em função da frequência de eventos de chuva levando-se em conta as 73 amostras coletadas apresentadas na Tabela A.2 (**Apêndice 1**) para os amostradores I, II e total (I+II). Verificou-se que o pH da água de chuva da região variou de 4,0 a 6,6 apresentando um valor médio de pH de  $4,7 \pm 0,7$ , com um coeficiente de variação de 15%. Um grande número de eventos de chuva (70%) apresentaram valores abaixo de pH = 5,6 (FORNARO, 1991) indicando assim que a chuva desta região pode ser considerada levemente ácida.

A presença de altas concentrações de sulfato na composição da água de chuva tende a gerar o pH ácido. Como pôde-se observar, os valores de pH encontrados nas amostras de água de chuva não foram tão baixos quanto o esperado, indicando que provavelmente espécies alcalinas ( $\text{NH}_3$  e carbonato ou hidróxido de cálcio) estariam neutralizando a ação ácida do sulfato. Segundo MUNGER e EISENREICH, (1983) *apud* ACKER et al. (1998) 13% - 35% da neutralização ácida ocorre por  $\text{NH}_4^+$  e de 35% - 79 % ocorre por cátions como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ . No item 6 a seguir, serão avaliados os cátions majoritários na água de chuva do presente estudo.



**Figura 4.6** - Valores de pH da água de chuva para amostradores I+II, I e II.

## 6. AVALIAÇÃO DOS CÁTIONS MAJORITÁRIOS NEUTRALIZADORES DA ÁGUA DE CHUVA

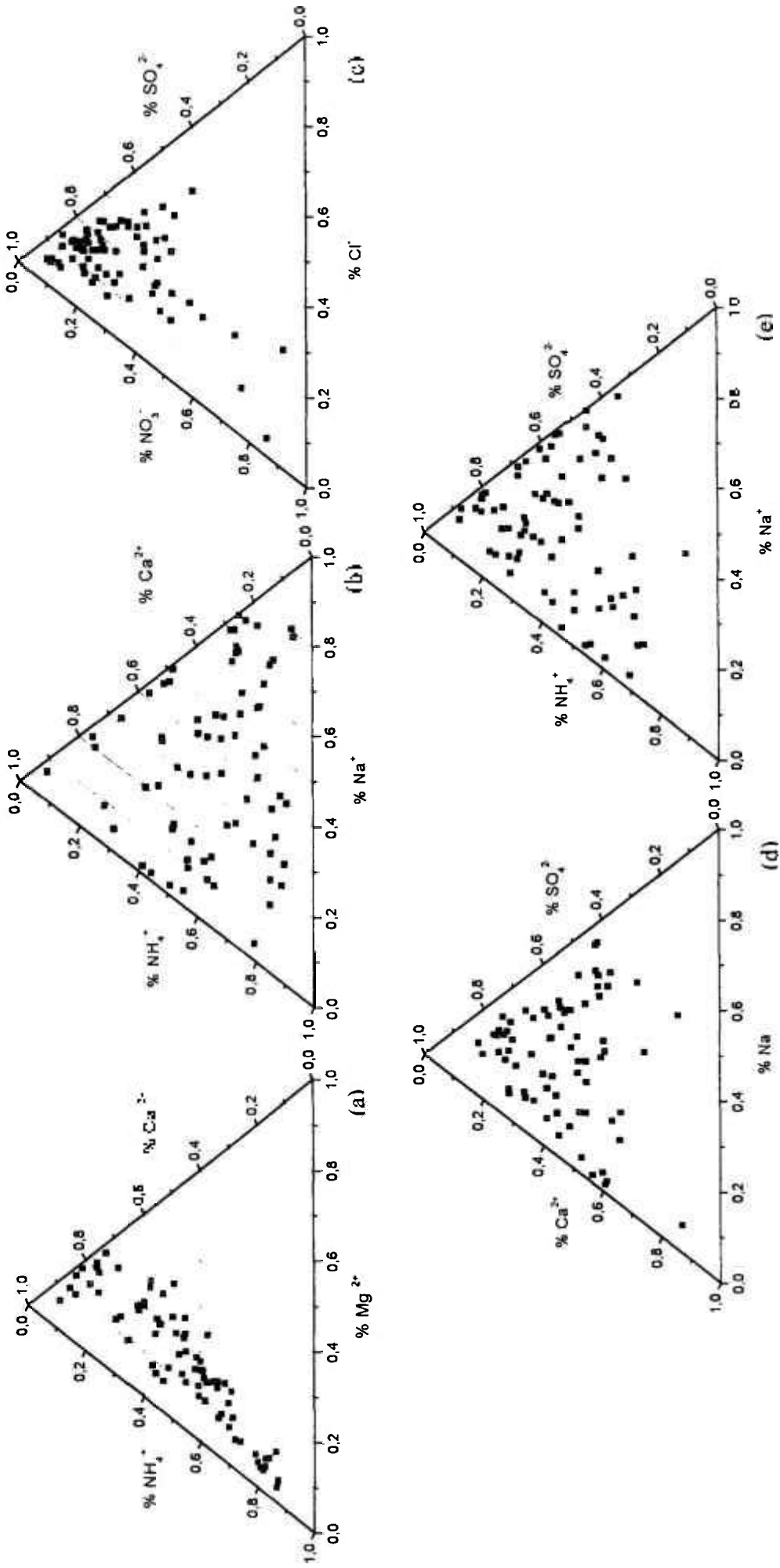
Com a finalidade de avaliar quais dos cátions alcalinos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{NH}_4^+$ ) e ânions ácidos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{Cl}^-$ ) majoritários predominam na água de chuva, foi construído o diagrama triangular apresentado na Figura 4.7 levando-se em conta as 73 amostras de água de chuva (Tabela A.1 (**Apêndice 1**)). O diagrama triangular apresenta as proporções relativas das concentrações de cátions e ânions de forma percentual (BEVERLAND et al., 1998).

Na análise do diagrama triangular para os cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Figura 4.7 a) observou-se que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  foram predominantes na água de chuva. Como também foram encontradas altas concentrações de  $\text{Na}^+$  na água de chuva, construiu-se o diagrama triangular para os cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ ) (Figura 4.7 b). Analisando este diagrama triangular pode-se observar uma dispersão total dos pontos, indicando que a neutralização da água chuva ocorreu de forma equivalente entre estes cátions.

No diagrama triangular construído para as concentrações dos ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ ) (Figura 4.7 c) ficou evidente a predominância do  $\text{SO}_4^{2-}$  como o principal contribuinte da deposição ácida.

O estudo do diagrama triangular mostrou que os cátions neutralizadores do  $\text{SO}_4^{2-}$  presente na água de chuva foram  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$ .

Com o objetivo de verificar quais dos cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{NH}_4^+$ ), predominantemente neutraliza o sulfato, KULSHRESTHA et al., (1995a) sugeriu o uso do fator de neutralização (FN), usando a razão entre a somatória de cátions e ânions [ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+$ ] / [ $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ]. Como a concentração de  $\text{NO}_3^-$  apresentou valores insignificantes no presente estudo, sugeriu-se o cálculo das razões desprezando a concentração de  $\text{NO}_3^-$ . Para o cálculo da razão foram consideradas todas as amostras de água de chuva apresentadas na Tabela A. 1 (**Apêndice 1**).



**Figura 4.7 - Diagramas Triangulares das porcentagens relativas dos íons majoritários nas amostras de água de chuva.**

A Tabela 6.3 apresenta os valores médios das razões  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$  calculadas na Tabela A. 4 (**Apêndice 1**). Analisando a Tabela 4.3, observou-se que a média das razões entre  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$  foram semelhantes, indicando que a contribuição dos três cátions para a neutralização do sulfato foi similar, fato este confirmado pelos diagramas triangulares nas Figuras 4.7d e 4.7e.

**Tabela 4.3** – Fator de neutralização (FN) dos íons majoritários na água de chuva.

|               | $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ |
|---------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Mín.          | 0,07                              | 0,01                             | 0,02                              | 0,04                           |
| Máx.          | 6,28                              | 4,4                              | 1,37                              | 3,63                           |
| Média         | <b>0,63</b>                       | <b>0,56</b>                      | 0,19                              | <b>0,53</b>                    |
| Desvio padrão | 0,90                              | 0,74                             | 0,24                              | 0,54                           |

## 7. AVALIAÇÃO DA CORRELAÇÃO DE PEARSON

Com o intuito de determinar a origem dos íons presentes na água de chuva foi construída uma matriz de correlação de Pearson com todos os dados das concentrações de cátions e ânions apresentadas na Tabela A.1 (**Apêndice 1**). De acordo com TUNCEL e UNGÖR (1996) uma correlação de  $r > 0,6$  pode ser considerada boa e intermediária se estiver entre  $0,4 < r < 0,6$ , para um nível de confiança de 95 %.

O coeficiente de correlação dos vários parâmetros são apresentados na Tabela 4.4. As mais altas correlações foram obtidas para  $\text{Mg}^{2+} \times \text{Ca}^{2+}$  (0,9);  $\text{K}^+ \times \text{Mg}^{2+}$  (0,8);  $\text{K}^+ \times \text{Ca}^{2+}$  (0,8);  $\text{NH}_4^+ \times \text{K}^+$  (0,8);  $\text{NH}_4^+ \times \text{Mg}^{2+}$  (0,8),  $\text{NH}_4^+ \times \text{Ca}^{2+}$  (0,7) indicando que a presença destes cátions se deve a mesma fonte, provavelmente a suspensão do material particulado do solo e a aplicação de fertilizantes. Para os parâmetros

$\text{Ca}^{2+} \times \text{SO}_4^{2-}$  (0,7);  $\text{SO}_4^{2-} \times \text{Cl}^-$  (0,7),  $\text{Na}^+ \times \text{Cl}^-$  (0,8) foram também encontradas boas correlações.

**Tabela 4.4-** Valores de coeficientes de correlação para cátions e ânions.

|                    | $\text{H}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NO}_3^-$ |
|--------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|--------------|---------------|-----------------|
| $\text{H}^+$       |              |               |                 |              |                  |                  |              |               |                 |
| $\text{Na}^+$      | 0,1          |               |                 |              |                  |                  |              |               |                 |
| $\text{NH}_4^+$    | 0,1          | 0,3           |                 |              |                  |                  |              |               |                 |
| $\text{K}^+$       | 0,1          | 0,5           | <b>0,8</b>      |              |                  |                  |              |               |                 |
| $\text{Mg}^{2+}$   | -0,1         | 0,5           | <b>0,8</b>      | <b>0,8</b>   |                  |                  |              |               |                 |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 0,1          | 0,5           | <b>0,7</b>      | <b>0,8</b>   | <b>0,9</b>       |                  |              |               |                 |
| $\text{F}^-$       | 0,1          | 0,3           | 0,1             | 0,2          | 0,3              | 0,4              |              |               |                 |
| $\text{Cl}^-$      | 0,2          | <b>0,8</b>    | 0,3             | 0,6          | 0,5              | 0,5              | 0,3          |               |                 |
| $\text{NO}_3^-$    | 0,1          | 0,3           | 0,1             | 0,3          | 0,4              | 0,5              | 0,1          | 0,4           |                 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0,2          | 0,6           | 0,3             | 0,5          | 0,6              | <b>0,7</b>       | 0,5          | <b>0,7</b>    | 0,5             |

Considerando os dados do fator de neutralização de  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  (0,63), o diagrama triangular (Figura 4.7 d) e a correlação entre  $\text{Ca}^{2+} \times \text{SO}_4^{2-}$  (0,7) é possível afirmar que os compostos de carbonato e / ou hidróxido de cálcio (provenientes do solo e da prática de calagem) são importantes agentes neutralizadores da chuva ácida da região de Figueira.

Altas concentrações de sódio (TANNER, 1999, KHEMANI et al., 1994, LILJESTRAND e MORGAN, 1980) são normalmente observadas na água de chuva de regiões costeiras, onde o sódio tem origem marinha e a razão  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  apresenta-se próxima a 0,86 (Alastuey, 1999). A alta correlação encontrada para  $\text{Na}^+ \times \text{Cl}^-$  (0,8) poderia indicar que a presença de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  fosse de origem marinha. Para verificar essa suposição, estabeleceu-se a relação  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ , o valor médio obtido para a relação  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  foi de 1,97. Como o valor da relação  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  foi superior ao estabelecido pela literatura (0,86), a origem marinha do  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na água de chuva do presente estudo não pode ser confirmada.

Segundo dados da literatura (SHA et al., 1996, ACKER et al., 1998) para a maioria das chuvas de várias localidades, os cátions majoritários responsáveis pela neutralização do sulfato são cálcio e amônio. No presente estudo, o íon sódio possui uma importante contribuição para a neutralização, embora sua origem não seja marinha como foi apresentado no parágrafo acima.

Uma análise de vários dados da região em estudo constatou que uma possível fonte adicional de sódio poderia ser do sódio adsorvido na cinza volante, durante o processo de combustão do carvão. Resultados do teste de lixiviação da cinza e da análise de Fluorescência de Raio-X da cinza, apresentaram um teor médio de 700 mg kg<sup>-1</sup> para Na, 0,76 % para Na<sub>2</sub>O (5638 mg kg<sup>-1</sup> de Na) e 107 mg kg<sup>-1</sup> para Cl<sup>-</sup>, confirmando a presença de altas concentrações de sódio e cloreto na cinza. As evidências mencionadas acima e a alta correlação entre Na<sup>+</sup> x Cl<sup>-</sup>, fortalecem a hipótese da origem do sódio presente na água de chuva da região de Figueira, ser proveniente da cinza volante.

## 8. CONCLUSÃO

A avaliação da composição da água de chuva durante o período de um ano mostrou a presença de altas concentrações de sulfato seguidos dos cátions amônio, cálcio e sódio. As altas concentrações de sulfato provêm da atmosfera local, uma vez que o carvão contém alto teor de pirita (7%) que ao sofrer a queima, lança grande quantidade de  $\text{SO}_2$  na atmosfera.

Devido a presença de altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  esperar-se-ia uma acidificação da água de chuva. No entanto os valores de pH obtidos na maioria das amostras de água de chuva, não apresentaram valores tão baixos quanto o esperado. O valor médio do pH obtido na água de chuva foi de  $4,7 \pm 0,7$ .

A análise das relações das concentrações de cátions e ânions pelo diagrama triangular e fator de neutralização (FN), demonstrou que a presença de cátions alcalinos como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$ , são os prováveis responsáveis pela neutralização da ação ácida do sulfato.

Mesmo o  $\text{SO}_4^{2-}$  sendo neutralizado pelos cátions alcalinos, um grande número de eventos de chuva (70%) apresentaram valores abaixo de  $\text{pH} = 5,6$  (FORNARO, 1991) indicando assim que a chuva desta região pode ser considerada levemente ácida.

O estudo também mostrou que ocorreram diferenças significativas nas concentrações de ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) entre os dois pontos de coleta (Usina e Casa), mas o mesmo não foi observado nas concentrações de cátions e ânions medidos nos amostradores I e II. A diferença na localização dos pontos de coleta Usina (termoelétrica) e Casa (fora da predominância dos ventos, sofre menor influência da emissão da chaminé da termoelétrica) justificam facilmente as variações de concentrações dos íons presentes na composição da água de chuva.

Apesar do ponto de coleta Casa estar localizado fora da área de influência crítica da termoeletrica as concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , ainda apresentaram valores altos comparado com outras regiões industrializadas.

Devido a grande contribuição dos cátions alcalinos na ação neutralizadora do sulfato presente na composição da água de chuva da região de Figueira, a chuva apresentou característica levemente ácida não causando um impacto significativo ao meio ambiente.

## **PARTE B: AVALIAÇÃO DO SOLO**

### **1. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO**

A contaminação do homem por metais tóxicos introduzidos no solo pode ocorrer de forma direta através da ingestão do solo ou de forma indireta, através das plantas e animais.

Os metais tóxicos introduzidos no solo são fixados pelo mecanismo de adsorção, precipitação na forma de óxidos hidratados e hidróxidos, troca iônica, complexação com a matéria orgânica, principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos. O conhecimento da composição do solo, principalmente os fatores pH, argila e matéria orgânica que exercem grande influência na retenção dos metais são de grande relevância no estudo do comportamento de metais no compartimento solo.

A determinação das propriedades físicas e químicas do solo são uma importante ferramenta para a compreensão dos resultados da biodisponibilidade de cátions ácidos e básicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) do solo da região de Figueira.

Os resultados obtidos da caracterização física e química do solo (pH, porcentagem de carbono orgânico, análise granulométrica, capacidade de troca catiônica) da seção transversal assim como os valores médios, os máximos e mínimos e o desvio padrão das amostras de solo são apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5 – Caracterização física (análise granulométrica) e química (pH, porcentagem de carbono e matéria orgânica, capacidade de troca de cátions) nas amostras de solo do horizonte A (profundidade 0 – 25 cm)**

| Solo*      | % Areia   | % Silte  | % Argila | pH          | % Carbono Orgânico | % Matéria Orgânica | Capacidade de Troca Catiônica <sup>(a)</sup> (CTC) cmol kg <sup>-1</sup> |
|------------|-----------|----------|----------|-------------|--------------------|--------------------|--|
| 200 A      | 57 ± 1    | 37 ± 1   | 6 ± 1    | 5,2 ± 0,1   | 4 ± 0,1            | 6 ± 0,2            | 26 ± 1   |
| 300 A      | 42 ± 1    | 38 ± 1   | 19 ± 1   | 4,7 ± 0,1   | 3 ± 0,1            | 5 ± 0,1            | 22 ± 2   |
| 400 A      | 50 ± 1    | 36 ± 1   | 14 ± 1   | 5,0 ± 0,1   | 2 ± 0,1            | 3 ± 0,1            | 16 ± 1   |
| 500 A      | 61 ± 1    | 29 ± 1   | 9 ± 1    | 4,6 ± 0,1   | 2 ± 0,1            | 3 ± 0,1            | 12 ± 1   |
| 600 A      | 41 ± 1    | 40 ± 1   | 18 ± 1   | 4,7 ± 0,1   | 3 ± 0,1            | 6 ± 0,1            | 18 ± 1   |
| 700 A      | 25 ± 1    | 40 ± 2   | 36 ± 1   | 4,2 ± 0,1   | 3 ± 0,1            | 5 ± 0,1            | 28 ± 1   |
| 800 A      | 34 ± 1    | 29 ± 1   | 37 ± 1   | 3,9 ± 0,1   | 2 ± 0,1            | 4 ± 0,2            | 25 ± 1   |
| 900 A      | 31 ± 1    | 28 ± 2   | 41 ± 1   | 3,7 ± 0,1   | 2 ± 0,1            | 3 ± 0,1            | 24 ± 1   |
| 1000 A     | 31 ± 1    | 36 ± 1   | 32 ± 1   | 4,3 ± 0,1   | 3 ± 0,1            | 5 ± 0,2            | 23 ± 1   |
| 1100 A     | 35 ± 1    | 42 ± 2   | 23 ± 1   | 4,4 ± 0,1   | 3 ± 0,1            | 5 ± 0,1            | 24 ± 1   |
| 1200 A     | 34 ± 1    | 40 ± 2   | 25 ± 1   | 4,2 ± 0,1   | 4 ± 0,1            | 6 ± 0,1            | 25 ± 1   |
| 2200 A     | 32 ± 1    | 42 ± 2   | 25 ± 1   | 4,4 ± 0,1   | 3 ± 0,1            | 5 ± 0,1            | 19 ± 1   |
| 3000 A     | 27 ± 1    | 44 ± 1   | 29 ± 1   | 4,2 ± 0,1   | 2 ± 0,1            | 3 ± 0,1            | 22 ± 1   |
| 6000 A     | 76 ± 2    | 15 ± 1   | 9 ± 1    | 4,7 ± 0,1   | 2 ± 0,1            | 3 ± 0,1            | 18 ± 1   |
| Faixa      | (25 – 76) | (15– 44) | (6 - 41) | (3,7 – 5,2) | (2 – 4)            | (3 – 6)            | (12 – 28)  |
| Média ± DP | 39 ± 11   | 37 ± 5   | 24 ± 11  | 4,4 ± 0,4   | 2,7 ± 0,7          | 4,6 ± 1,3          | 22 ± 4   |

\* as amostras de solo foram identificadas quanto a distância em metros da termoeletrônica e horizonte A.  
(a) cmol kg<sup>-1</sup> (SI) (1 meq 100g<sup>-1</sup> = 1 cmol kg<sup>-1</sup>).

## 1.1 CLASSIFICAÇÃO TEXTURAL DO SOLO

O solo pode ser definido como uma mistura de materiais inorgânicos e orgânicos, formados a partir de processos que ocorrem na superfície terrestre, causando a decomposição de rochas e minerais primários devido a ação de agentes atmosféricos, físicos, químicos e biológicos. Este conjunto de processos é denominado intemperismo. No solo são encontradas três fases fundamentais: a sólida (formada por minerais e matéria orgânica), a líquida (solução solo) e a gasosa (ar do solo). Os minerais da fase sólida são classificados de acordo com o diâmetro de suas partículas em areia, silte e argila (SODRÉ et al., 2001).

A classificação textural do solo indica as proporções relativas do tamanho das partículas num determinado solo. A Tabela 4.5 apresenta os valores para as porcentagens de areia, silte e argila, os valores médios obtidos foram  $(39 \pm 11) \%$ ;  $(37 \pm 5) \%$  e  $(24 \pm 11) \%$ , respectivamente. Com os dados da Tabela 4.5 construiu-se o triângulo de classificação textural (Figura 4.8a) adotado pela USDA (United State Department of Agriculture Soil Staff, 1975). Uma análise da Figura 4.8b classificou a textura do solo em questão entre franco\* e franco-argilosa.

A textura do solo é um importante parâmetro para a compreensão da disponibilidade de metais no solo. Num estudo de KARCZEWSKA (1994) *apud* WILSON; BELL (1996) foi comparado o comportamento da disponibilidade de cobre em solos contaminados de diferentes texturas (solos arenosos e siltosos), mas com valores de pH similares. Foi observado que em solos arenosos a concentração de cobre móvel e trocável foi alta, já em solos de textura siltosa a concentração de cobre foi menor, mostrando a influência da classe textural do solo na capacidade de retenção de metais.

Na análise da correlação de Pearson apresentado na Tabela B. 1 (**Apêndice 2**) foi observado que a fração granulométrica argila apresentou correlação positiva com capacidade de troca catiônica (CTC) (+0,6) e negativa com a fração

\*Classificação franco: definida como uma mistura de partículas de areia, silte e argila.

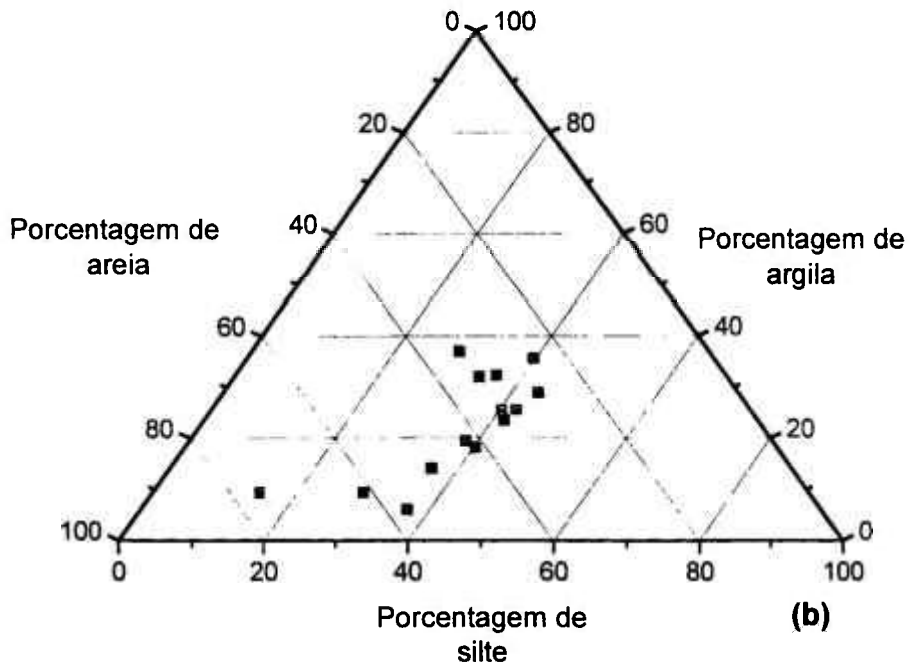
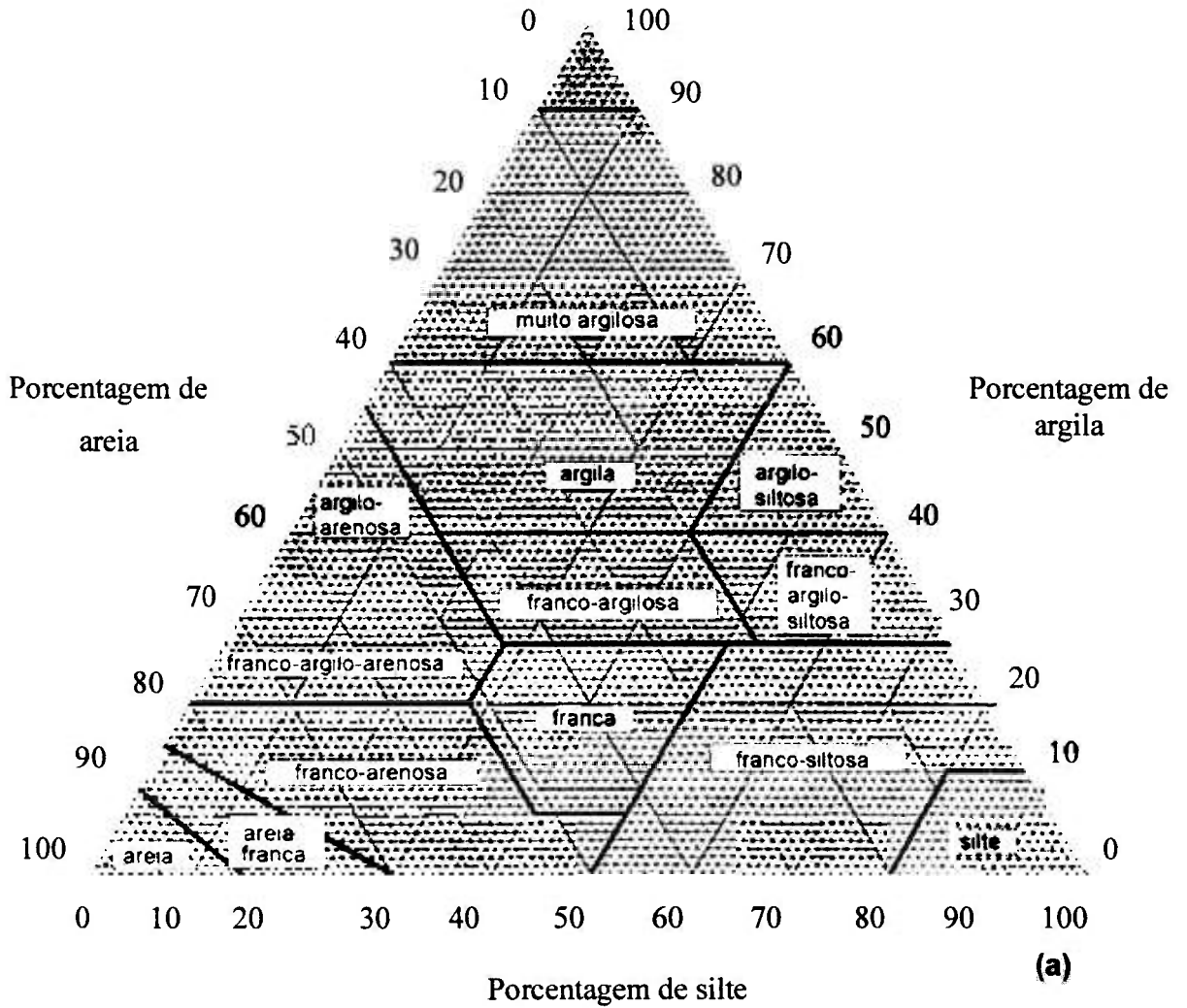


Figura 4.8 – Classificação textural do solo de acordo com a USDA (a) e do solo de Figueira (b).

granulométrica areia (-0,9) e com pH (-0,9). As correlações positivas mostram que a fração granulométrica argila contribui para a capacidade de troca catiônica (CTC) e retenção de metais enquanto a correlação negativa da fração granulométrica areia e pH contribuem inversamente, logo tende a liberar o metal do solo.

## 1.2. DETERMINAÇÃO DO pH

O pH do solo é o fator que controla as reações de troca iônica, precipitação, óxido-redução, adsorção e complexação (MC BRIDE, 1994).

De acordo com ALLEN (1993), a adsorção de metal pelo solo depende muito do pH do solo e do conteúdo de matéria orgânica, pois com valores extremos de pH a concentração relativa de íons hidrogênio ou hidroxila exercem grande influência sobre a disponibilidade de metais no solo; a matéria orgânica está estreitamente relacionada com a capacidade de assimilação de metais no solo, através da ação complexante dos ácidos húmicos e fúlvicos. Em solos ácidos, os metais tendem a se solubilizar favorecendo a liberação dos metais.

O valor médio de pH obtido para o solo em estudo foi de  $4,4 \pm 0,4$  com uma variação de 3,8 a 5,2. Segundo a classificação de BRADY, (1989) este solo caracteriza-se como um solo de acidez muito forte (Tabela 4.6), condição esta que favorece a desorção de metais.

**Tabela 4.6** - Grau de acidez do solo expresso em valores de pH

| SOLO               | pH         |
|--------------------|------------|
| Acidez extrema     | Abaixo 4,5 |
| Acidez muito forte | 4,5 – 5,0  |
| Acidez forte       | 5,1 – 5,5  |
| Acidez média       | 5,6 – 6,0  |
| Acidez fraca       | 6,1 – 6,5  |

Brady, N. (1989).

A análise da correlação de Pearson [Tabela B.1 (**Apêndice 2**)] o pH apresentou uma correlação positiva com a fração granulométrica areia (+ 0,6) e correlação negativa com a fração granulométrica argila (- 0,9) e capacidade de troca catiônica (- 0,5). Estas correlações confirmam que o pH ácido e a fração granulométrica areia favorecem a liberação de metais do solo, enquanto a fração argila e capacidade de troca catiônica (CTC), são fatores que favorecem a retenção de metais do solo.

### 1.3. DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica tem extrema importância na influência das propriedades físicas e químicas do solo. As principais funções da matéria orgânica são a manutenção da porosidade do solo melhorando a capacidade de retenção de água do solo; a retenção de nutrientes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) pela troca catiônica; a liberação de nitrogênio, fósforo, enxofre e elementos traços pela mineralização e adsorção de compostos orgânicos potencialmente tóxicos (pesticidas, indústrias) (MC BRIDE, 1994).

Na determinação da porcentagem de matéria orgânica do solo em estudo o valor médio encontrado foi de  $(4,6 \pm 1,3)$  % com uma variação de 2,7 % a 6,4 %. Comparando os valores encontrados da porcentagem de matéria orgânica com os valores da literatura (Tabela 4.7) observou-se que o solo de Figueira apresenta características de um solo mineral (1 – 10%). A quantidade de matéria orgânica depende das condições climáticas, tipo de vegetação, textura, drenagem e culturas (BRADY, 1989).

Na análise da correlação de Pearson apresentada na Tabela B.1 (**Apêndice 2**) observou-se que a matéria orgânica possui correlação positiva com a capacidade de troca catiônica (+ 0,6) e com a fração granulométrica silte (+ 0,5). A correlação positiva com a capacidade de troca catiônica, mostrou a importância significativa da matéria orgânica no processo de retenção de metais do solo.

**Tabela 4.7** - Quantidade de matéria orgânica nos diferentes tipos de solos

| Solo                          | Porcentagem de Matéria Orgânica |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Solos minerais                | 1% – 10%                        |
| Solos orgânicos               | > 20 %                          |
| Alagadiços, pântanos e brejos | 80% – 95%                       |

Brady, N. (1989).

#### 1.4. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DO SOLO

A capacidade de troca catiônica corresponde à quantidade máxima de cátions que um determinado solo é capaz de adsorver ou trocar de uma maneira reversível (ANDRADE et al., 1997), ou seja, é a capacidade que o solo possui em reter cátions essenciais ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) e disponibilizá-lo gradualmente para as plantas evitando que esses nutrientes sejam lixiviados para camadas mais profundas. A capacidade de troca de cátions é influenciada pela mineralogia do solo, textura, porcentagem de matéria orgânica e pH do solo. Em solos mais arenosos ou com predomínio de argilas de baixa atividade, o manejo da matéria orgânica e a prática da calagem, podem ser muito importantes para aumentar a capacidade dos solos de reter cátions (VALE et al., 1997), embora a influência seja mais significativa, em solos que possuem baixa capacidade de troca catiônica do que em solos com uma capacidade de troca catiônica relativamente alta.

O valor médio da capacidade de troca catiônica obtido para as amostras de solo foi de  $22 \pm 4$  cmol  $kg^{-1}$  com uma variação de 12 a 28 cmol  $kg^{-1}$ . Segundo a classificação da literatura eletrônica (<<http://www.agviselabs.com>>) o solo em questão apresentou uma capacidade de troca catiônica (CTC) média indicando que a quantidade de argila e matéria orgânica são fatores favoráveis a retenção de cátions no solo.

**Tabela 4.8** – Classificação da capacidade de troca catiônica (CTC).

| CTC (cmol kg <sup>-1</sup> ) |       |
|------------------------------|-------|
| > 25                         | Alta  |
| 5 - 25                       | Média |
| < 5                          | Baixa |

disponível <<http://www.agviselabs.com>>

Na análise da correlação de Pearson [Tabela B.1 (**Apêndice 2**)] a capacidade de troca catiônica (CTC) apresentou correlações positivas com a matéria orgânica (+ 0,6) e a fração granulométrica argila (+ 0,6) e negativas com a fração areia (-0,6) e pH (- 0,5).

A correlação positiva da capacidade de troca catiônica com a argila e matéria orgânica mostrou a influência desses parâmetros na retenção de metais deste solo.

## 1.5. CONCLUSÃO

De acordo com a caracterização de solos discutida anteriormente, o solo em estudo apresentou uma textura entre franco – franco argilosa, uma acidez muito forte, características de um solo mineral e uma capacidade de troca catiônica média.

## 2. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO BIODISPONÍVEL DE ALUMÍNIO E CÁTIONS BÁSICOS ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ )

A biodisponibilidade de metais no solo representa a concentração deste na solução solo. Em termos de toxicidade a fração biodisponível é considerada a fração potencialmente disponível a ser assimilada pelas plantas, microorganismos do solo ou ser lixiviado para a água subterrânea e, portanto, é a fração responsável por possíveis danos ecológicos.

Os resultados das concentrações biodisponíveis dos cátions ácidos ( $\text{Al}^{3+}$ ) e básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ ) são apresentados na Tabela 4.9. Uma avaliação da Tabela 4.9 mostrou a presença de altas concentrações de cálcio na fração biodisponível em relação aos demais cátions. Os valores médios obtidos para as concentrações biodisponíveis de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  são 272, 1001, 185, 148  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Alta concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  é esperada, já que este elemento é considerado macronutriente do solo e encontra-se na forma biodisponível na solução solo.

A Figura 4.9 apresenta o comportamento da biodisponibilidade dos cátions (Fig. 4.9 a) e as características físicas e químicas do solo (Fig. 4.9 b e c) nos diversos pontos da seção transversal. Uma análise da Figura 4.9a mostrou que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentaram concentrações biodisponíveis bem mais baixas que as de  $\text{Ca}^{2+}$  e seus comportamentos seguem uma mesma tendência com exceção dos pontos 800 A e 900 A. Os pontos 800 A e 900 A apresentaram concentrações de alumínio biodisponível superiores as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ . A relação  $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  apresentou uma tendência antagônica, ou seja, quando a concentração de alumínio aumentou drasticamente, a concentração de cálcio também diminuiu abruptamente. Este comportamento diferenciado é responsável pelo pH mais ácido obtido (Figura 4.9 c) em ambos os pontos.

**Tabela 4.9** -Valores referentes às concentrações biodisponíveis de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  no solo.

| <b>Amostra*</b> | <b><math>\text{Al}^{3+}</math> (mg kg<sup>-1</sup>).</b> | <b><math>\text{Ca}^{2+}</math> (mg kg<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>\text{K}^+</math> (mg kg<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>\text{Mg}^{2+}</math> (mg kg<sup>-1</sup>)</b> |
|-----------------|--|---|---|---|
| <b>200A</b>     | 366 ± 12   | 1450 ± 13   | 216 ± 7   | 165 ± 5   |
| <b>300A</b>     | 407 ± 2  | 622 ± 11  | 163 ± 9   | 73 ± 3  |
| <b>400A</b>     | 148 ± 1  | 1010 ± 9  | 131 ± 1   | 106 ± 1   |
| <b>500A</b>     | 137 ± 2  | 595 ± 14  | 122 ± 1   | 73 ± 1  |
| <b>600A</b>     | 118 ± 1  | 1363 ± 10   | 249 ± 4   | 209 ± 3   |
| <b>700A</b>     | 262 ± 7  | 1394 ± 13   | 341 ± 11  | 240 ± 1   |
| <b>800A</b>     | 529 ± 43   | 543 ± 16  | 212 ± 7   | 140 ± 4   |
| <b>900A</b>     | 679 ± 9  | 452 ± 4   | 169 ± 1   | 136 ± 5   |
| <b>1000A</b>    | 226 ± 4  | 1170 ± 31   | 183 ± 3   | 181 ± 3   |
| <b>1100A</b>    | 307 ± 9  | 1358 ± 12   | 228 ± 5   | 202 ± 3   |
| <b>1200A</b>    | 270 ± 10   | 973 ± 26  | 200 ± 3   | 192 ± 4   |
| <b>2200A</b>    | 164 ± 2  | 857 ± 8   | 148 ± 1   | 124 ± 1   |
| <b>3000A</b>    | 121 ± 3  | 1383 ± 30   | 82 ± 2  | 146 ± 6   |
| <b>6000A</b>    | 71 ± 1   | 846 ± 19  | 149 ± 2   | 83 ± 1  |
| Faixa           | 71 - 679   | 452-1450  | 82 - 341  | 73 - 240  |
| Média ± DP      | 272 ± 174  | 1001 ± 357  | 185 ± 64  | 148 ± 53  |

DP: Desvio Padrão.

\* as amostras de solo foram identificadas quanto a distância em metros da termoeletrica e horizonte A.

REUSS et al., (1986) mostrou através da equação 4.5 que a atividade do íon  $\text{Al}^{3+}$  é proporcional a 3/2 da atividade do íon  $\text{Ca}^{2+}$ . O balanço de carga entre alumínio e cálcio na solução solo é determinado pela fração de pontos trocáveis ocupados por  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e pelo coeficiente de seletividade ( $K_s$ ). A equação 4.5 mostra que a solução solo será dominada pelo íon cálcio se mais de 20 % dos pontos trocáveis forem ocupados por  $\text{Ca}^{2+}$ . Caso contrário, a redução na saturação de cálcio na solução solo resultaria num aumento acentuado dos íons alumínio na solução solo.

De acordo com a Figura 4.9 a foi observada a predominância do íon cálcio na solução solo na maioria dos pontos amostrados da seção transversal com exceção dos pontos 800 A e 900 A, que apresentaram concentrações de alumínio mais altas do que cálcio confirmando a relação antagônica que existe entre os íons cálcio a alumínio.

$$(Al^{3+}) = K_T (Ca)^{3/2} \quad (6.5)$$

$$K_T = \left[ \frac{EAl^2}{K_s ECa^3} \right]^{1/2}$$

onde:

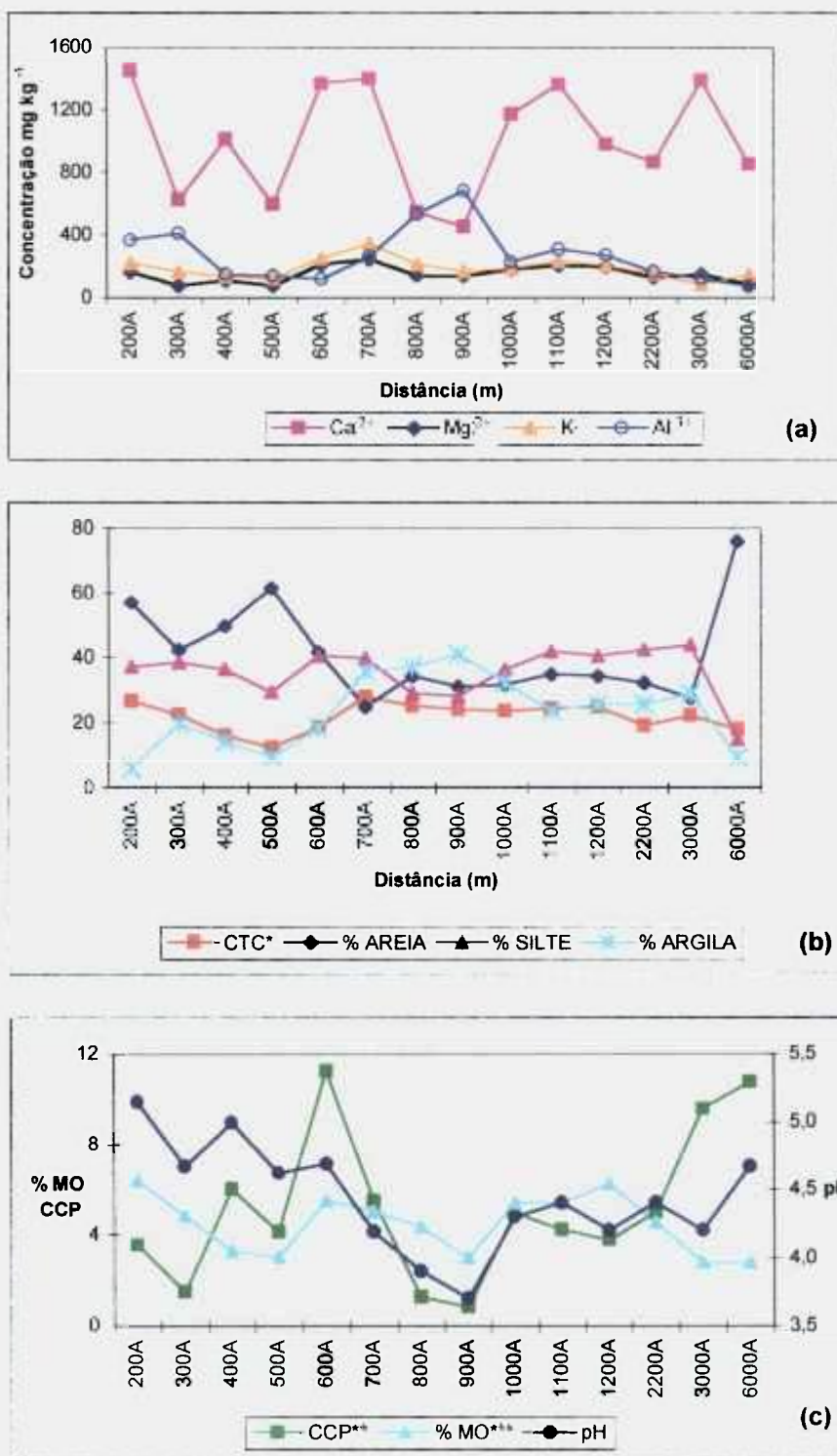
ECa = fração de cálcio;

$K_s$  = coeficiente de seletividade.

Na análise da correlação de Pearson apresentada na Tabela B.1 (**Apêndice 2**) observou-se altas correlações da capacidade de troca catiônica com  $K^+$  (0,6),  $Al^{3+}$  (0,6),  $Mg^{2+}$  (0,6) o mesmo não ocorrendo com o íon  $Ca^{2+}$ , onde a correlação obtida foi baixa (0,2) indicando que os cátions  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  tem o mesmo comportamento, isto é, são preferencialmente retidos no solo enquanto o íon  $Ca^{2+}$  apresenta-se em altas concentrações na solução solo, fato este confirmado pelas altas concentrações biodisponíveis de  $Ca^{2+}$  (Fig. 4.9 a).

No solo o íon mais disponibilizado para a solução solo é o  $Ca^{2+}$ , seguido de  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  e  $Na^+$  ( $Ca > Mg > K = Na$ ). Segundo TAN et al., (2000) a chuva ácida afeta a liberação de cátions no solo aumentando a lixiviação dos cátions alcalinos no solo e favorecendo o aumento da solubilização de  $Al^{3+}$  para a solução solo.

KELLEY W. (1948) mostrou a influência do pH na concentração de cátions no solo. Altas concentrações de sódio são encontradas em solos com pH fortemente alcalino ( $pH > 8,3$ ); solos de pH neutro ( $pH = 7,0$ ), apresentam altas concentrações de cálcio e magnésio; quando o pH do solo é reduzido de 7,0 para 5,0, observa-se um aumento da concentração de alumínio e uma diminuição das concentrações de cálcio e magnésio no solo.



**Figura 4.9** – Concentrações de cátions biodisponíveis (a), caracterização do solo (b e c) e CCP (carga crítica preliminar) (c) da seção transversal.  
 \* CTC (capacidade de troca catiônica) (cmol kg<sup>-1</sup>).  
 \*\* CCP = BC / Al<sup>3+</sup> (cmol kg<sup>-1</sup>), onde BC = (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup>).  
 \*\*\* %MO (porcentagem de matéria orgânica).

No presente estudo foram encontradas altas concentrações de cálcio biodisponível no solo, com exceção dos pontos 800 A e 900 A que apresentam valores de pH mais ácidos (pH = 3,9 e 3,7) indicando que o alumínio está biodisponível em concentrações superiores as de cálcio como foi observado na Figura 6.9a e confirmado pelos resultados das correlações obtidas da capacidade de troca catiônica com  $\text{Al}^{3+}$  (0,6) e  $\text{Ca}^{2+}$  (0,2).

Na análise da correlação de Pearson apresentada na Tabela B.1 (**Apêndice 2**) observou-se correlações positivas entre os cátions biodisponíveis  $\text{Ca}^{2+}$  x  $\text{Mg}^{2+}$  (+0,7),  $\text{Ca}^{2+}$  x  $\text{K}^+$  (+0,4) e  $\text{Mg}^{2+}$  x  $\text{K}^+$  (+0,8) e negativa para  $\text{Al}^{3+}$  x  $\text{Ca}^{2+}$  (-0,4). Os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  apresentaram comportamento semelhante, estão mais disponíveis na solução solo, isto é, estão ligados aos pontos trocáveis da estrutura do solo, enquanto o íon  $\text{Al}^{3+}$  encontra-se fortemente retido no solo. No entanto a disponibilidade de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  é menor do que  $\text{Ca}^{2+}$ .

## PARTE C: FITOTOXICIDADE DO ALUMÍNIO

A toxicidade de alumínio é um dos fatores mais importantes que pode limitar o crescimento e desenvolvimento de plantas em solo ácido.

A disponibilidade de alumínio no solo depende da suas espécies solúveis e tóxicas presente na solução solo. Segundo HAMELENK et al., (1994) as espécies que contribuem com a biodisponibilidade e efeitos tóxicos são  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  e  $\text{AlOH}_2^+$ .

Os efeitos mais dramáticos e típicos da fitotoxidez de alumínio ocorrem nas raízes, que são as partes mais afetadas pelo excesso do elemento no meio de crescimento.

De acordo com FURLANI, P. (1989) o crescimento das raízes é melhor correlacionado com a soma das espécies monoméricas de alumínio, seguido das atividades de  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Muitos autores assumem que somente a espécie  $\text{Al}^{3+}$  é considerada fitotóxica (DE GRAAF et. al., 1996; JONES et al., 1996), mas existem estudos que relatam que outras espécies tais como  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e / ou  $\text{Al}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  são também consideradas fitotóxicas.

Há uma certa dificuldade na definição da concentração crítica de alumínio no solo, pois os efeitos causados por uma concentração fixa de alumínio são dependentes do meio de crescimento das plantas, pH, concentração de sais e compostos orgânicos, temperatura e principalmente da espécie vegetal que pode atuar na modificação da resposta da planta ao alumínio (FURLANI, P. 1989).

A Figura 4.10 (a) e (b) apresenta um exemplo do comportamento da raiz de milho em um solo do Havaí, na presença de alumínio. Na Figura 4.10 (a) observa-se uma redução do desenvolvimento das raízes, devido a alta concentração de alumínio

trocável e baixa concentração de cálcio. Na Figura 4.10 (b) observa-se o crescimento normal da raiz de milho (quantidade de cálcio trocável maior que a quantidade de alumínio trocável). Estas condições propiciam um desenvolvimento normal das raízes, não alterando a morfologia e estrutura do vegetal.

Segundo KENNEDY (1986), as raízes das plantas sofrem alterações com valores de pH inferiores a 4,2 onde a taxa de crescimento do vegetal é reduzida significativamente. Muitos íons, principalmente o cálcio quando encontrado em altas concentrações podem diminuir a toxicidade do alumínio. Mas segundo BOHN (1979), mesmo que a concentração de cálcio na solução solo seja suficiente para a nutrição do vegetal, altas concentrações de  $Mg^{2+}$  ou  $Al^{3+}$  podem inibir a assimilação de cálcio pelas plantas. Um dos efeitos secundários da atividade tóxica do alumínio no solo é a fixação de formas inorgânicas do fosfato no solo, tornando-os indisponíveis para as plantas.

Com o objetivo de realizar uma avaliação preliminar da fitotoxicidade do alumínio na solução solo de Figueira foram escolhidos três solos dos pontos da amostragem da seção transversal (ponto 200, 900 e 2200 nos horizontes A e B) e os valores são apresentados na Tabela B.2 (**Apêndice 2**). Com os valores obtidos para cálcio e alumínio trocáveis destes pontos traçou-se as Figuras 4.10 (c), (d) e (e).

Na Figura 4.10 (c) (amostra de solo do ponto 200) e (e) (amostra de solo do ponto 2200), observou-se o comportamento semelhante da raiz apresentada no exemplo da Figura 4.10 (b) que possui um desenvolvimento normal, isto é, presença de alta quantidade de cálcio trocável e baixa quantidade de alumínio. Na amostra de solo do ponto 900 (Figura 4.10 (d)) foi observado uma maior quantidade de alumínio trocável, portanto há um indício de que a raiz pode vir a sofrer alterações em seu desenvolvimento. Mas é preciso considerar que este ponto possui um valor de pH mais baixo entre todas as amostras (3,7), de acordo com a caracterização do solo (Figura 4.9c). Para uma avaliação mais efetiva da fitotoxicidade do alumínio, é necessário que se conheça as formas tóxicas do alumínio na solução solo.

O estudo preliminar sobre a possível fitotoxicidade do alumínio no solo de Figueira mostrou que provavelmente em solos que possuem pH mais ácido (pH = 3,7 no ponto 900) a presença de alumínio biodisponível possa causar danos ao desenvolvimento das raízes das plantas.

No presente estudo não foram determinadas as possíveis formas fitotóxicas do alumínio no solo, devido a complexidade na obtenção deste dado e por não ser o objetivo do trabalho.

Como a avaliação da fitotoxicidade de alumínio é complexa e discutível em virtude da dificuldade da definição de um valor crítico para o alumínio para as diferentes sensibilidades das espécies vegetais ao alumínio. Um estudo mais detalhado dos sintomas da fitotoxicidade do alumínio em plantas é imprescindível para obter resultados mais conclusivos deste trabalho de pesquisa.

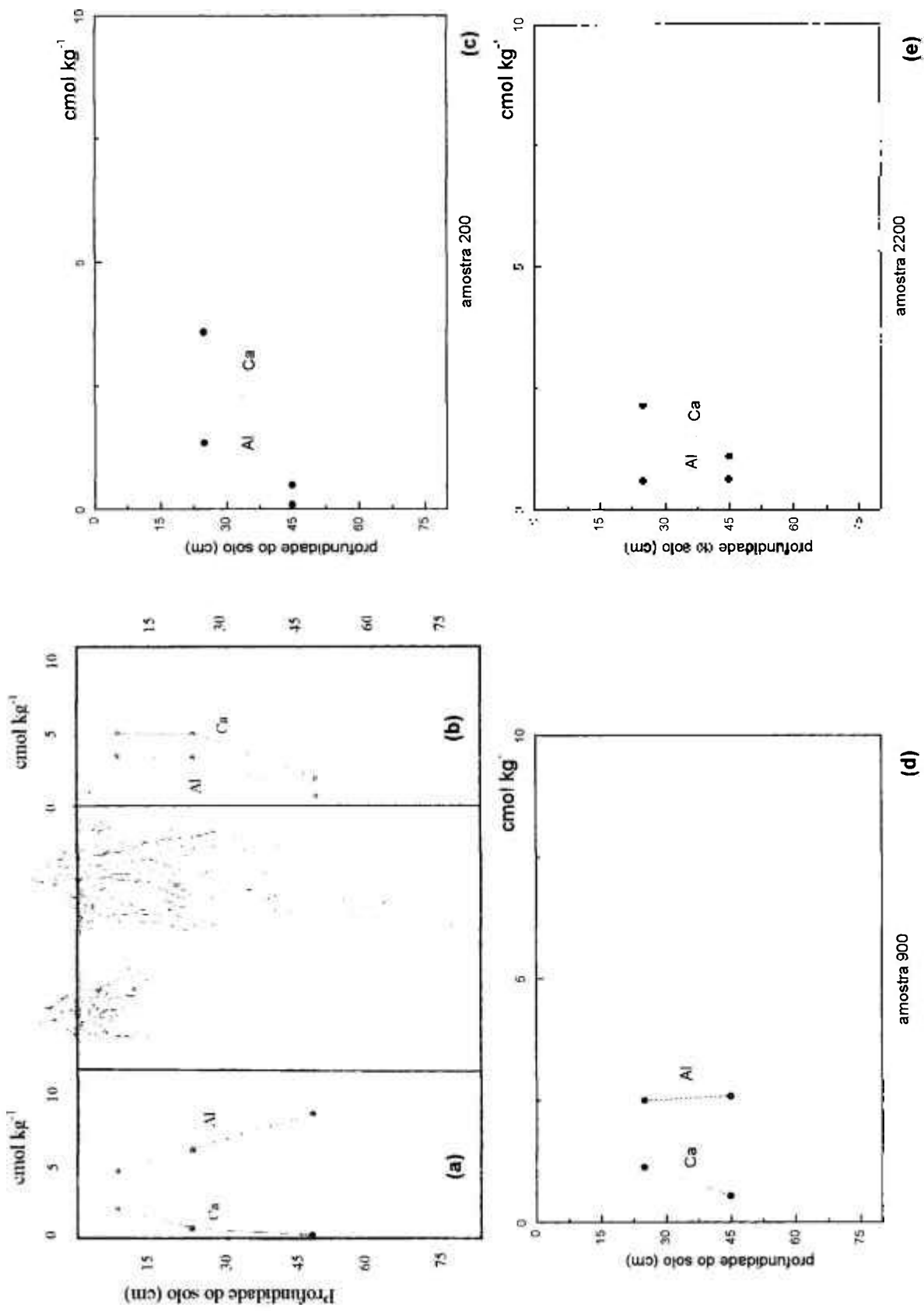


Figura 4.10 – Comparação da fitotoxicidade do alumínio no solo do Havai (a, b) com o solo do presente estudo (c, d, e).  
 \*Concentração (cmol kg<sup>-1</sup>)

## PARTE D: AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DO SOLO A DEPOSIÇÃO ÁCIDA

As preocupações com os problemas ambientais têm aumentado com o decorrer dos anos, principalmente em relação à deposição de compostos acidificantes. O questionamento cresceu em relação a chuva ácida, pois ela é a razão direta do declínio de florestas e o aumento da acidez do solo, que têm contribuído para o aumento da concentração de alumínio no solo a níveis tóxicos, causando danos irreversíveis a vegetação.

Para avaliar o nível de vulnerabilidade do solo da região à deposição ácida, estabeleceu-se uma relação entre a deposição ácida e a biodisponibilidade de cátions precursores ácidos e básicos do solo através do critério de carga crítica. De acordo com SVERDRUP e WARFVING (1995), o balanço de massa de acidez leva a seguinte expressão de “carga crítica” [CL(A)]:

$$CL(A) = W - ANC_L \quad (4.6)$$

Onde  $ANC_L$  é a capacidade de neutralização alcalina lixiviável do ecossistema (solo). A capacidade de neutralização alcalina ( $ANC_L = BC / Al^{3+}$ ) é a relação entre os cátions básicos trocáveis [ $BC = (Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+)$ ] e alumínio trocável, critério este adotado para o cálculo da “carga crítica” baseada na resposta da planta. O  $W$  é o fator de intemperismo do solo da região e depende de muitos fatores como constituição dos minerais (área específica, temperatura do solo, quantidade e qualidade da água de percolação, concentração de  $CO_2$  atmosférico no solo proveniente da biota e propriedades físicas do solo), o que torna sua avaliação um tanto complexa.

Segundo HETTELINGH, et al., (1995) e SVERDRUP; WARFVINGE (1993) *apud* WHITE et al., (1996) é possível obter uma avaliação preliminar da carga crítica para um ecossistema em particular, através da relação entre cátions precursores

básicos e concentração de alumínio no solo ( $BC/Al^{3+}$ ). A razão  $BC/Al^{3+}$ , um dos parâmetros utilizados no cálculo da carga crítica, mostra a distribuição da tolerância da planta pelo alumínio na solução solo. Através do cálculo desta razão é possível estimar a vulnerabilidade do solo da região a deposição ácida.

Para um estudo da carga crítica preliminar (CCP) será levado em conta o cálculo da razão  $BC/Al^{3+}$ . O cálculo do fator de intemperismo ( $W$ ), será desconsiderado neste trabalho devido a complexidade na obtenção deste dado. Portanto, para avaliar a vulnerabilidade do solo da região no presente estudo, foi calculada a razão  $BC/Al^{3+}$  para os solos amostrados na região próxima a termoelétrica em estudo, os valores são apresentados na Tabela B.3 (**Apêndice 2**) e Figura 4.9c.

De acordo com SVERDRUP e WARFVINGE (1993) *apud* HETTELINGH, et al., (1995) o valor limite da razão  $BC/Al^{3+}$  irá depender da espécie vegetal presente na região a ser avaliada. A literatura apresenta dados de pesquisas que investigaram a razão  $BC/Al^{3+}$  e sua influência no crescimento da planta (resposta da planta) adotaram valores limítrofes da razão  $BC/Al^{3+}$  entre 1 – 10, dependendo da sensibilidade do vegetal à deposição ácida. O objetivo desta revisão determinou um valor mínimo da razão  $BC/Al^{3+}$  para um maior número de espécies que são afetadas nesta situação, isto é, a ocorrência da diminuição do crescimento das raízes devido a presença de alumínio.

A razão  $BC/Al^{3+}$  tem sido determinada para muitas espécies vegetais, quando a razão  $BC/Al^{3+}$  resulta em um limite crítico alto (10), isto significa que a espécie vegetal é sensível a acidificação, ou seja, apresenta baixa tolerância a alumínio. A espécie vegetal sensível não consegue assimilar adequadamente os nutrientes ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) quando a concentração de alumínio aumenta (devido à acidificação), isto é, quando o nível da razão  $BC/Al^{3+}$  é menor que dez, o alumínio presente torna-se tóxico.

Quando a espécie vegetal possui alta tolerância ao alumínio, ela é pouco sensível a acidificação e os valores da relação  $BC/Al^{3+}$  podem atingir o valor de 1. Isto representa que para este tipo de vegetação o alumínio somente se torna fitotóxico quando a relação  $BC/Al^{3+}$  é menor que um. Logo a espécie vegetal é resistente a presença de alumínio, portanto não haverá alterações na capacidade de absorção dos elementos nutrientes pelas raízes. Na Europa, a relação  $BC/Al^{3+} = 1$  têm sido adotada como valor de carga crítica mínima para regiões com vegetações de coníferas (SVERDRUP et al., 1995). Este valor garante que as coníferas estão 95% protegidas, o que não ocorre com a vegetação rasteira que é mais sensível. A vegetação rasteira pode estar sendo submetida a um estresse químico significativo e, portanto, a composição das espécies da vegetação rasteira tende a se alterar ao longo do tempo.

A razão  $BC/Al^{3+}$  têm sido estabelecida para muitos tipos de vegetação. A Tabela 4.10 apresenta valores limítrofes da razão  $BC/Al^{3+}$  para as diferentes vegetações, proposto pelo modelo do balanço de massa no estado estacionário (BMEE):

**Tabela 4.10** – Valores da razão  $BC/Al^{3+}$  para diferentes tipos de vegetação sugerido pelo modelo (BMEE).

| Tipos de vegetação                        | limite $*BC/Al^{3+}$ |
|---|----------------------|
| Tundra                                    | 2                    |
| Floresta de coníferas                     | 1,5                  |
| Floresta subtropical seca                 | 2                    |
| <b>Cerrado (<i>Tropical Savannah</i>)</b> | <b>10</b>            |
| Terrenos alagadiços                       | 10                   |
| Floresta semi-árida                       | 10                   |

Hettelingh et al., (1996).

\*  $BC = (Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+)$  (cátions básicos na solução solo).

Os resultados do cálculo da razão  $BC/Al^{3+}$  para as amostras de solo (200 A a 6000 A km) estão apresentados na Tabela B.3 (**Apêndice 2**). Uma análise da Tabela B.3 (**Apêndice 2**) mostrou que a avaliação prévia da razão  $BC/Al^{3+}$  da região em estudo apresentou valores entre 1–11 e um valor médio da razão  $BC/Al^{3+}$  de 5,14.

Com os valores da carga crítica preliminar (CCP) calculados Tabela B.3 (**Apêndice 2**) traçou-se o gráfico da Figura 4.9 c. O gráfico mostrou que aproximadamente 60% dos valores de CCP determinados no solo em estudo apresentaram valores entre 4 – 6, 20% dos valores estavam próximos a 10 e 20% dos valores obtidos, apresentaram-se muito baixo, próximos a 1 (um).

Conforme os dados da região de Figueira o tipo de vegetação local é predominantemente cerrado, o valor limítrofe da razão  $BC/Al^{3+}$  sugerido pelo modelo (BMEE - Tabela 4.10) para esta vegetação é igual a 10. O valor limite 10 representa que o solo em questão é capaz de neutralizar (altas concentrações de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ) o efeito da deposição ácida e assim proteger o desenvolvimento da vegetação local (cerrado).

Comparando-se o valor limítrofe estabelecido pelo modelo (10) para o tipo de vegetação cerrado (Tropical Savannah) com o resultado da razão média  $BC/Al^{3+}$  (5,14) do presente trabalho observou-se que a vegetação da região, apresentou uma razão média  $BC/Al^{3+}$  menor do que o estabelecido pelo modelo.

Portanto, de acordo com esta avaliação preliminar da razão  $BC/Al^{3+}$ , o solo da região pode ser considerado susceptível a deposição ácida, podendo afetar a vegetação da região ao longo do tempo. Para uma avaliação mais concreta da susceptibilidade do solo e da vegetação, é imprescindível a aplicação de modelos matemáticos que exigem uma quantidade de informações mais complexas ainda não disponíveis na literatura.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÃO

A avaliação da água de chuva da região de Figueira apresentou altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  em todos os eventos de chuva amostrados, um importante precursor na formação da chuva ácida. No entanto o grau de acidez da água de chuva não se mostrou tão crítico quanto o esperado, devido a presença de cátions precursores alcalinos que possivelmente neutralizam a ação ácida do sulfato.

Mesmo assim, 70 % dos eventos apresentaram valores de pH inferiores a 5,6, e portanto possuem caráter ácido, indicando que a chuva da região pode ser considerada levemente ácida. Portanto, a atividade da termoeétrica mostrou influenciar a acidez da água de chuva da região.

A análise do solo da região mostrou que suas características são de um solo muito ácido, de textura franco – franco-argilosa, com baixo conteúdo de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica média.

A avaliação preliminar da susceptibilidade do solo de Figueira (CCP média = 5,14) mostrou que o solo e tipo de vegetação (cerrado) da região são sensíveis à deposição ácida. Uma ação prolongada dessas condições impactantes da chuva ácida da região, pode ser prejudicial para a fertilidade e qualidade do solo e ao desenvolvimento da vegetação local.

Finalizando, a atividade da termoeétrica a carvão de Figueira mostrou contribuir para a acidificação da água chuva da região e influenciar na qualidade do solo e desenvolvimento da vegetação.

Pesquisadores da área (REUSS, 1986; TAN, 2000) têm recomendado dois procedimentos básicos:

- a-) a redução da emissão industrial dos precursores ácidos na atmosfera;
- b-) a prática da calagem.

A sugestão (a) é a solução mais eficaz para reduzir o problema da formação da deposição ácida na região de Figueira. Existem no mercado tecnologias disponíveis para resolver o problema da emissão de  $\text{SO}_2$ , apesar do seu alto custo.

E a prática da calagem (b) reduz o efeito da deposição ácida sobre a qualidade do solo.

**Tabela A.1** – Concentrações de cátions e ânions na água de chuva de Figueira (PR) em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ .

| Amostra | Data     | H <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|----------|----------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| Usi I   | 29/06/99 | 6,9            | 4,5             | 9,6                          | 1,2            | 6,2              | 13,0             | 4,0            | 7,5             | 3,1                          | 34,3                          |
| Usi II  | 29/06/99 | 19,0           | 4,9             | 0,5                          | 0,3            | 0,3              | 1,9              | 4,5            | 6,7             | 1,6                          | 19,8                          |
| Usi I   | 24/07/99 | 8,9            | 161,3           | 67,8                         | 39,7           | 116,7            | 246,0            | 26,8           | 70,0            | 142,4                        | 608,3                         |
| Usi II  | 24/07/99 | 47,9           | 13,2            | 23,1                         | 4,8            | 6,8              | 15,4             | 5,3            | 13,7            | 19,4                         | 75,3                          |
| Usi I   | 06/07/99 | 25,0           | 11,0            | 9,8                          | 2,3            | 6,2              | 15,1             | 3,4            | 6,7             | 19,0                         | 57,5                          |
| Usi I   | 14/09/99 | 9,8            | 19,9            | 100,4                        | 17,7           | 36,8             | 91,4             | 12,1           | 8,7             | 11,9                         | 117,0                         |
| Usi II  | 14/09/99 | 83,2           | 143,1           | 68,1                         | 17,5           | 47,9             | 136,9            | 12,1           | 40,8            | 68,7                         | 96,1                          |
| Usi I   | 02/10/99 | 4,4            | 76,7            | 237,6                        | 46,3           | 77,8             | 170,0            | 10,8           | 17,0            | 20,0                         | 126,7                         |
| Usi II  | 02/10/99 | 5,8            | 50,9            | 269,2                        | 48,0           | 89,6             | 183,0            | 14,1           | 14,3            | 22,2                         | 121,9                         |
| Usi I   | 03/10/99 | 8,5            | 123,0           | 149,3                        | 46,9           | 46,4             | 80,2             | 1,3            | 39,1            | 12,2                         | 33,9                          |
| Usi II  | 03/10/99 | 34,0           | 18,5            | 43,6                         | 9,3            | 2,8              | 6,8              | 13,9           | 24,3            | 10,8                         | 29,9                          |
| Usi I   | 16/10/99 | 19,5           | 58,4            | 156,1                        | 41,2           | 104,4            | 155,3            | 10,1           | 22,4            | 14,2                         | 124,6                         |
| Usi I   | 17/10/99 | 7,2            | 6,1             | 27,8                         | 12,4           | 3,2              | 5,9              | 8,3            | 23,3            | 10,4                         | 48,5                          |
| Usi II  | 17/10/99 | 27,5           | 19,5            | 59,8                         | 7,1            | 4,8              | 13,6             | 16,9           | 11,2            | 7,9                          | 44,7                          |
| Usi I   | 25/10/99 | 3,0            | 101,4           | 56,6                         | 12,5           | 13,9             | 57,7             | 12,5           | 31,2            | 16,1                         | 186,8                         |
| Usi I   | 27/10/99 | 2,3            | 191,5           | 46,4                         | 14,0           | 16,9             | 40,7             | 8,8            | 45,9            | 21,9                         | 169,9                         |
| Usi II  | 27/10/99 | 47,8           | 51,9            | 38,6                         | 17,5           | 6,8              | 22,1             | 14,7           | 37,1            | 13,3                         | 82,7                          |
| Usi I   | 04/11/99 | 3,8            | 8,9             | 8,2                          | 8,8            | 3,8              | 9,8              | 1,3            | 6,7             | 5,4                          | 15,7                          |
| Usi II  | 04/11/99 | 4,4            | 9,7             | 12,8                         | 2,4            | 1,3              | 3,7              | 6,5            | 6,9             | 2,4                          | 9,3                           |
| Usi I   | 12/11/99 | 112,2          | 40,6            | 36,2                         | 13,4           | 13,0             | 35,3             | 11,3           | 15,1            | 15,7                         | 188,5                         |
| Usi II  | 12/11/99 | 115,0          | 20,7            | 44,9                         | 7,5            | 3,0              | 11,3             | 12,2           | 23,9            | 8,1                          | 140,2                         |
| Usi I   | 08/12/99 | 23,4           | 46,5            | 36,7                         | 41,0           | 20,8             | 72,0             | 18,4           | 45,4            | 33,9                         | 155,6                         |
| Usi II  | 08/12/99 | 5,0            | 3,0             | 6,7                          | 4,1            | 5,0              | 24,5             | 15,3           | 5,7             | 5,0                          | 33,3                          |
| Usi I   | 13/12/99 | 0,6            | 77,0            | 6,1                          | 5,9            | 6,7              | 19,0             | 12,6           | 12,0            | 7,1                          | 67,5                          |
| Usi II  | 13/12/99 | 6,9            | 53,0            | 12,2                         | 6,4            | 2,5              | 10,0             | 15,8           | 18,9            | 4,0                          | 58,1                          |
| Usi I   | 02/01/00 | 1,2            | 131,3           | 20,6                         | 9,5            | 5,0              | 11,0             | 14,2           | 36,0            | 12,3                         | 103,8                         |
| Usi II  | 02/01/00 | 25,1           | 12,2            | 37,8                         | 15,1           | 1,7              | 6,0              | 11,1           | 28,3            | 9,2                          | 48,8                          |
| Usi I   | 09/01/00 | 8,7            | 13,5            | 23,9                         | 4,1            | 2,5              | 5,5              | 8,9            | 12,6            | 11,8                         | 26,3                          |
| Usi II  | 09/01/00 | 2,5            | 30,4            | 12,8                         | 3,3            | 2,5              | 9,5              | 9,5            | 8,6             | 15,8                         | 28,3                          |
| Usi I   | 11/01/00 | 41,7           | 18,7            | 17,8                         | 10,5           | 3,3              | 8,5              | 9,5            | 14,6            | 9,5                          | 69,6                          |
| Usi II  | 11/01/00 | 36,3           | 33,5            | 38,3                         | 12,8           | 2,5              | 9,0              | 11,1           | 35,1            | 14,5                         | 81,3                          |
| Usi I   | 31/01/00 | 1,9            | 13,0            | 5,0                          | 10,5           | 4,2              | 9,0              | 4,7            | 10,6            | 3,7                          | 29,4                          |
| Usi II  | 31/01/00 | 11,8           | 11,3            | 13,9                         | 5,6            | 2,1              | 2,5              | 6,8            | 9,1             | 2,9                          | 37,9                          |
| Usi I   | 11/02/00 | 25,7           | 11,3            | 1,7                          | 2,3            | 1,7              | 5,0              | 30,0           | 3,4             | 2,4                          | 52,5                          |
| Usi II  | 11/02/00 | 14,5           | 33,0            | 13,9                         | 4,1            | 4,2              | 11,0             | 10,5           | 11,7            | 20,3                         | 64,4                          |
| Usi I   | 12/02/00 | 3,8            | 24,8            | 7,8                          | 3,6            | 2,5              | 6,5              | 0,1            | 10,0            | 4,7                          | 18,5                          |
| Usi II  | 12/02/00 | 0,5            | 132,2           | 24,4                         | 6,2            | 2,5              | 10,5             | 7,9            | 25,1            | 6,1                          | 100,8                         |
| Usi I   | 07/03/00 | 27,5           | 44,3            | 5,6                          | 13,6           | 5,0              | 17,0             | 5,3            | 24,0            | 16,0                         | 104,6                         |
| Usi II  | 07/03/00 | 38,9           | 27,0            | 18,3                         | 5,9            | 2,5              | 9,0              | 5,8            | 16,3            | 8,5                          | 86,9                          |
| Usi I   | 23/03/00 | 5,0            | 6,7             | 11,1                         | 2,8            | 1,7              | 6,5              | 1,3            | 6,0             | 3,5                          | 23,1                          |
| Usi II  | 23/03/00 | 1,7            | 100,9           | 0,6                          | 14,4           | 7,5              | 34,0             | 1,3            | 30,0            | 32,7                         | 82,7                          |
| Usi I   | 28/03/00 | 75,9           | 61,3            | 26,1                         | 12,6           | 7,5              | 29,0             | 7,9            | 17,7            | 17,7                         | 274,8                         |
| Usi I   | 02/05/00 | 1,2            | 57,4            | 5,6                          | 21,5           | 32,5             | 120,0            | 42,1           | 18,9            | 14,2                         | 250,4                         |

**Tabela A.1-** Concentrações de cátions e ânions na água de chuva de Figueira (PR) em  $\mu\text{eq L}^{-1}$  (Continuação)

| Amostra | Data     | H <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|----------|----------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| Usi I   | 05/05/00 | 34,7           | 48,3            | 1,5                          | 3,1            | 3,9              | 19,5             | 9,5            | 10,3            | 3,4                          | 57,3                          |
| Usi I   | 16/05/00 | 53,7           | 42,2            | 2,4                          | 7,4            | 3,6              | 46,5             | 15,8           | 13,4            | 1,6                          | 82,3                          |
| Usi I   | 26/05/00 | 4,7            | 40,4            | 2,2                          | 13,3           | 7,3              | 54,5             | 16,8           | 25,1            | 8,9                          | 89,0                          |
| Usi II  | 26/05/00 | 8,5            | 46,5            | 24,4                         | 18,5           | 6,1              | 40,0             | 11,1           | 17,1            | 6,8                          | 88,5                          |
| Usi I   | 04/06/00 | 2,0            | 7,8             | 2,0                          | 1,8            | 3,8              | 28,5             | 5,3            | 5,7             | 4,8                          | 45,2                          |
| Usi II  | 04/06/00 | 1,5            | 6,1             | 2,5                          | 2,8            | 2,1              | 3,8              | 14,7           | 9,7             | 3,1                          | 23,1                          |
| Usi I   | 18/06/00 | 67,6           | 49,1            | 3,3                          | 16,4           | 13,3             | 50,5             | 8,4            | 37,1            | 24,5                         | 67,7                          |
| Usi II  | 18/06/00 | 1,6            | 30,9            | 3,8                          | 5,1            | 3,8              | 12,5             | 20,0           | 11,1            | 15,0                         | 48,3                          |
| Usi I   | 20/06/00 | 16,6           | 57,4            | 2,2                          | 2,6            | 3,6              | 17,5             | 2,7            | 12,0            | 4,4                          | 90,2                          |
| Usi II  | 20/06/00 | 50,0           | 3,7             | 1,4                          | 0,9            | 2,1              | 3,4              | 4,2            | 1,3             | 1,0                          | 20,8                          |
| Casa I  | 03/07/99 | 4,2            | 2,7             | 3,0                          | 1,2            | 3,8              | 7,7              | 4,2            | 3,4             | 5,2                          | 9,6                           |
| Casa II | 03/07/99 | 10,0           | 2,6             | 9,3                          | 1,3            | 2,8              | 7,2              | 4,4            | 2,4             | 6,8                          | 8,2                           |
| Casa I  | 17/10/99 | 0,9            | 24,9            | 50,9                         | 18,9           | 5,5              | 19,9             | 1,3            | 18,1            | 15,1                         | 29,5                          |
| Casa II | 17/10/99 | 32,4           | 2,6             | 49,1                         | 5,4            | 3,8              | 13,3             | 23,1           | 6,1             | 15,7                         | 22,6                          |
| Casa I  | 04/11/99 | 3,0            | 7,0             | 7,4                          | 6,8            | 5,8              | 16,2             | 1,3            | 10,9            | 3,9                          | 29,0                          |
| Casa II | 04/11/99 | 1,1            | 34,5            | 0,7                          | 5,4            | 5,9              | 32,2             | 12,8           | 9,4             | 4,5                          | 43,0                          |
| Casa I  | 12/11/99 | 21,0           | 8,5             | 34,7                         | 14,3           | 14,8             | 33,0             | 1,3            | 14,1            | 23,7                         | 103,0                         |
| Casa II | 12/11/99 | 14,1           | 69,3            | 21,7                         | 6,4            | 6,3              | 29,1             | 1,3            | 17,9            | 21,2                         | 101,5                         |
| Casa I  | 13/12/99 | 5,2            | 3,0             | 17,2                         | 7,7            | 5,8              | 10,5             | 1,3            | 8,0             | 155,3                        | 26,0                          |
| Casa II | 13/12/99 | 0,9            | 68,7            | 2,8                          | 8,5            | 9,2              | 26,0             | 17,4           | 16,6            | 11,5                         | 36,9                          |
| Casa I  | 14/12/99 | 1,4            | 13,9            | 7,8                          | 11,8           | 3,3              | 10,0             | 1,3            | 10,0            | 5,6                          | 22,5                          |
| Casa II | 14/12/99 | 0,4            | 5,2             | 0,6                          | 3,1            | 5,0              | 17,5             | 1,3            | 8,3             | 5,5                          | 38,5                          |
| Casa I  | 27/12/99 | 11,0           | 2,2             | 10,6                         | 8,7            | 4,2              | 27,5             | 11,6           | 14,9            | 36,3                         | 4,4                           |
| Casa II | 27/12/99 | 0,6            | 8,3             | 19,4                         | 25,4           | 11,7             | 26,0             | 1,3            | 15,7            | 37,6                         | 85,2                          |
| Casa I  | 10/01/00 | 0,6            | 0,9             | 16,7                         | 4,1            | 7,5              | 17,0             | 1,3            | 5,4             | 32,9                         | 11,3                          |
| Casa II | 10/01/00 | 0,5            | 0,4             | 9,4                          | 2,6            | 1,7              | 12,5             | 1,3            | 4,6             | 10,2                         | 8,3                           |
| Casa I  | 15/01/00 | 6,3            | 0,9             | 12,8                         | 9,2            | 3,3              | 11,0             | 1,3            | 9,1             | 22,9                         | 10,6                          |
| Casa II | 15/01/00 | 9,8            | 0,4             | 8,3                          | 2,3            | 1,7              | 12,5             | 10,0           | 5,1             | 9,5                          | 10,0                          |
| Casa I  | 20/06/00 | 4,6            | 3,0             | 1,4                          | 2,6            | 2,1              | 4,7              | 10,0           | 2,4             | 3,5                          | 6,5                           |
| Casa II | 20/06/00 | 23,4           | 3,7             | 1,4                          | 20,3           | 17,5             | 50,0             | 1,3            | 22,6            | 14,7                         | 36,0                          |

**Tabela A.2** – Balanço de carga (somatória de cátions e ânions), Medidas de Condutividade e valores de pH nas 73 amostras de água de chuva.

| Amostra | Data     | $\Sigma$ cátions<br>( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) | $\Sigma$ ânions<br>( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) | Condutividade<br>medida<br>( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) | Condutividade<br>teórica<br>( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) | pH  |
|---------|----------|---|--|--|---|-----|
| Usi I   | 29/06/99 | 41,3  | 48,9   | 11,7   | 8,3   | 5,2 |
| Usi II  | 29/06/99 | 26,9  | 32,6   | 10,5   | 9,5   | 4,7 |
| Usi I   | 24/07/99 | 640,4   | 847,6  | 116,4  | 105,6   | 5,1 |
| Usi II  | 24/07/99 | 111,1   | 113,7  | 34,1   | 29,5  | 4,3 |
| Usi I   | 06/07/99 | 69,4  | 86,6   | 20,8   | 18,1  | 4,6 |
| Usi I   | 14/09/99 | 275,9   | 149,6  | 27,8   | 32,0  | 5,0 |
| Usi II  | 14/09/99 | 496,7   | 217,7  | 62,6   | 69,6  | 4,1 |
| Usi I   | 02/10/99 | 612,7   | 174,5  | 37,9   | 53,9  | 5,4 |
| Usi II  | 02/10/99 | 646,3   | 172,4  | 36,4   | 56,7  | 5,2 |
| Usi I   | 03/10/99 | 454,3   | 86,4   | 23,4   | 37,4  | 5,1 |
| Usi II  | 03/10/99 | 115,1   | 78,9   | 29,0   | 23,1  | 4,5 |
| Usi I   | 16/10/99 | 535,0   | 171,3  | 32,6   | 52,3  | 4,7 |
| Usi I   | 17/10/99 | 62,5  | 90,5   | 22,2   | 13,2  | 5,1 |
| Usi II  | 17/10/99 | 132,2   | 80,7   | 27,9   | 22,5  | 4,6 |
| Usi I   | 25/10/99 | 245,1   | 246,5  | 38,8   | 34,5  | 5,5 |
| Usi I   | 27/10/99 | 311,8   | 246,5  | 42,3   | 37,3  | 5,6 |
| Usi II  | 27/10/99 | 184,6   | 147,8  | 36,6   | 36,3  | 4,3 |
| Usi I   | 04/11/99 | 43,3  | 29,0   | 6,5  | 6,0   | 5,4 |
| Usi II  | 04/11/99 | 34,2  | 25,1   | 5,8  | 5,2   | 5,4 |
| Usi I   | 12/11/99 | 250,6   | 230,6  | 58,5   | 65,7  | 4,0 |
| Usi II  | 12/11/99 | 202,3   | 184,4  | 55,0   | 60,2  | 4,0 |
| Usi I   | 08/12/99 | 240,4   | 253,3  | 41,1   | 41,0  | 4,6 |
| Usi II  | 08/12/99 | 48,3  | 59,3   | 9,5  | 8,7   | 5,3 |
| Usi I   | 13/12/99 | 115,2   | 99,2   | 17,3   | 14,0  | 6,2 |
| Usi II  | 13/12/99 | 91,1  | 96,8   | 16,5   | 14,4  | 5,2 |
| Usi I   | 02/01/00 | 178,5   | 166,2  | 27,2   | 22,8  | 6,0 |
| Usi II  | 02/01/00 | 97,8  | 97,3   | 23,5   | 21,1  | 4,6 |
| Usi I   | 09/01/00 | 58,2  | 59,5   | 12,0   | 10,6  | 5,1 |
| Usi II  | 09/01/00 | 61,0  | 62,2   | 8,8  | 8,9   | 5,6 |
| Usi I   | 11/01/00 | 100,5   | 103,1  | 25,5   | 26,2  | 4,4 |
| Usi II  | 11/01/00 | 132,4   | 142,0  | 30,4   | 29,6  | 4,4 |
| Usi I   | 31/01/00 | 43,6  | 48,4   | 11,6   | 6,9   | 5,7 |
| Usi II  | 31/01/00 | 47,2  | 56,8   | 13,7   | 10,7  | 4,9 |
| Usi I   | 11/02/00 | 47,6  | 88,3   | 16,1   | 16,5  | 4,6 |
| Usi II  | 11/02/00 | 80,7  | 106,9  | 17,0   | 17,0  | 4,8 |
| Usi I   | 12/02/00 | 49,0  | 33,4   | 7,7  | 6,5   | 5,4 |
| Usi II  | 12/02/00 | 176,3   | 140,0  | 24,4   | 20,7  | 6,3 |
| Usi I   | 07/03/00 | 113,0   | 149,8  | 25,2   | 26,2  | 4,6 |
| Usi II  | 07/03/00 | 101,6   | 117,5  | 26,0   | 26,5  | 4,4 |
| Usi I   | 23/03/00 | 33,8  | 34,0   | 6,5  | 6,2   | 5,3 |

**Tabela A.2** – Balanço de carga (somatória de cátions e ânions), Medidas de Condutividade e valores de pH nas 73 amostras de água de chuva (Continuação)

| Amostra | Data     | $\Sigma$ cátions<br>( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) | $\Sigma$ ânions<br>( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) | Condutividade<br>medida<br>( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) | Condutividade<br>teórica<br>( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) | pH  |
|---------|----------|---|--|--|---|-----|
| Usi II  | 23/03/00 | 159,0   | 146,8  | 21,1   | 20,5  | 5,8 |
| Usi I   | 28/03/00 | 212,3   | 318,1  | 53,7   | 59,6  | 4,0 |
| Usi I   | 02/05/00 | 238,1   | 325,6  | 54,9   | 39,0  | 5,9 |
| Usi I   | 05/05/00 | 111,0   | 80,4   | 17,4   | 22,4  | 6,5 |
| Usi I   | 16/05/00 | 155,8   | 113,1  | 25,0   | 33,2  | 6,3 |
| Usi I   | 26/05/00 | 122,5   | 139,8  | 29,3   | 19,0  | 5,3 |
| Usi II  | 26/05/00 | 144,0   | 123,5  | 28,9   | 20,6  | 5,1 |
| Usi I   | 04/06/00 | 45,9  | 61,0   | 5,7  | 8,0   | 5,7 |
| Usi II  | 04/06/00 | 18,8  | 50,6   | 11,1   | 5,2   | 5,8 |
| Usi I   | 18/06/00 | 200,3   | 137,8  | 33,0   | 41,7  | 6,2 |
| Usi II  | 18/06/00 | 57,8  | 94,5   | 27,5   | 10,6  | 5,8 |
| Usi I   | 20/06/00 | 99,8  | 109,3  | 28,0   | 18,9  | 4,8 |
| Usi II  | 20/06/00 | 61,5  | 27,4   | 22,5   | 20,2  | 4,3 |
| Casal   | 03/07/99 | 22,6  | 22,4   | 6,8  | 4,2   | 5,4 |
| Casall  | 03/07/99 | 33,2  | 21,9   | 7,1  | 6,6   | 5,0 |
| Casa I  | 17/10/99 | 121,0   | 64,0   | 21,9   | 13,1  | 6,1 |
| Casa II | 17/10/99 | 106,6   | 67,4   | 27,3   | 21,1  | 4,5 |
| Casa I  | 04/11/99 | 46,2  | 45,2   | 8,5  | 7,2   | 5,5 |
| Casa II | 04/11/99 | 79,9  | 69,7   | 11,9   | 10,0  | 6,0 |
| Casa I  | 12/11/99 | 126,3   | 142,1  | 29,3   | 25,2  | 4,7 |
| Casa II | 12/11/99 | 146,8   | 141,9  | 26,8   | 23,6  | 5,0 |
| Casa I  | 13/12/99 | 49,5  | 190,7  | 9,6  | 18,6  | 5,3 |
| Casa II | 13/12/99 | 116,0   | 82,3   | 10,9   | 12,6  | 6,0 |
| Casa I  | 14/12/99 | 48,2  | 39,5   | 7,6  | 6,4   | 6,0 |
| Casa II | 14/12/99 | 31,8  | 53,6   | 8,5  | 6,2   | 6,4 |
| Casa I  | 27/12/99 | 64,1  | 67,1   | 15,7   | 11,9  | 5,0 |
| Casa II | 27/12/99 | 91,4  | 139,8  | 24,4   | 16,9  | 6,2 |
| Casa I  | 10/01/00 | 46,8  | 50,9   | 6,1  | 6,9   | 6,2 |
| Casa II | 10/01/00 | 27,1  | 24,4   | 5,1  | 3,7   | 6,3 |
| Casa I  | 15/01/00 | 43,5  | 44,0   | 9,3  | 8,0   | 5,2 |
| Casa II | 15/01/00 | 35,0  | 34,7   | 8,4  | 7,5   | 5,0 |
| Casa I  | 20/06/00 | 18,4  | 22,4   | 5,2  | 4,0   | 5,3 |
| Casa II | 20/06/00 | 116,3   | 74,6   | 29,0   | 19,6  | 6,6 |

**Tabela A .3 – Condutividades molares iônicas limites a 25 °C (S cm<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup>).**

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| H <sup>+</sup>                | 349,8 |
| Na <sup>+</sup>               | 50,10 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 73,5  |
| K <sup>+</sup>                | 73,5  |
| Mg <sup>2+</sup>              | 106,2 |
| Ca <sup>2+</sup>              | 119,0 |
| F <sup>-</sup>                | 55,4  |
| Cl <sup>-</sup>               | 76,3  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 71,5  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 160,0 |

Vogel, A. ,1992.

**Tabela A.4** – Fator de Neutralização (FN) dos íons majoritários nas amostras de água de chuva.

| Amostra | Data     | Ca <sup>2+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Mg <sup>2+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|----------|---|---|---|--|
| Usi I   | 29/06/99 | 0,38  | 0,28  | 0,18  | 0,13   |
| Usi II  | 29/06/99 | 0,10  | 0,03  | 0,02  | 0,25   |
| Usi I   | 24/07/99 | 0,40  | 0,11  | 0,19  | 0,27   |
| Usi II  | 24/07/99 | 0,20  | 0,31  | 0,09  | 0,18   |
| Usi I   | 06/07/99 | 0,26  | 0,17  | 0,11  | 0,19   |
| Usi I   | 14/09/99 | 0,78  | 0,86  | 0,31  | 0,17   |
| Usi II  | 14/09/99 | 1,42  | 0,71  | 0,50  | 1,49   |
| Usi I   | 02/10/99 | 1,34  | 1,88  | 0,61  | 0,61   |
| Usi II  | 02/10/99 | 1,50  | 2,21  | 0,73  | 0,42   |
| Usi I   | 03/10/99 | 2,37  | 4,41  | 1,37  | 3,63   |
| Usi II  | 03/10/99 | 0,23  | 1,46  | 0,09  | 0,62   |
| Usi I   | 16/10/99 | 4,00  | 1,25  | 0,84  | 0,47   |
| Usi I   | 17/10/99 | 0,12  | 0,57  | 0,07  | 0,13   |
| Usi II  | 17/10/99 | 0,30  | 1,34  | 0,11  | 0,44   |
| Usi I   | 25/10/99 | 0,31  | 0,30  | 0,07  | 0,54   |
| Usi I   | 27/10/99 | 0,24  | 0,27  | 0,10  | 1,13   |
| Usi II  | 27/10/99 | 0,27  | 0,47  | 0,08  | 0,63   |
| Usi I   | 04/11/99 | 0,63  | 0,52  | 0,24  | 0,57   |
| Usi II  | 04/11/99 | 0,40  | 1,38  | 0,13  | 1,04   |
| Usi I   | 12/11/99 | 0,19  | 0,19  | 0,07  | 0,22   |
| Usi II  | 12/11/99 | 0,08  | 0,32  | 0,02  | 0,15   |
| Usi I   | 08/12/99 | 0,46  | 0,24  | 0,13  | 0,30   |
| Usi II  | 08/12/99 | 0,74  | 0,20  | 0,15  | 0,09   |
| Usi I   | 13/12/99 | 0,28  | 0,09  | 0,10  | 1,14   |
| Usi II  | 13/12/99 | 0,17  | 0,21  | 0,04  | 0,91   |
| Usi I   | 02/01/00 | 0,11  | 0,20  | 0,05  | 1,27   |
| Usi II  | 02/01/00 | 0,12  | 0,77  | 0,03  | 0,25   |
| Usi I   | 09/01/00 | 0,21  | 0,91  | 0,10  | 0,51   |
| Usi II  | 09/01/00 | 0,34  | 0,45  | 0,09  | 1,07   |
| Usi I   | 11/01/00 | 0,12  | 0,26  | 0,05  | 0,27   |
| Usi II  | 11/01/00 | 0,11  | 0,47  | 0,03  | 0,41   |
| Usi I   | 31/01/00 | 0,31  | 0,17  | 0,14  | 0,44   |
| Usi II  | 31/01/00 | 0,07  | 0,37  | 0,05  | 0,30   |
| Usi I   | 11/02/00 | 0,10  | 0,03  | 0,03  | 0,22   |
| Usi II  | 11/02/00 | 0,17  | 0,22  | 0,06  | 0,51   |
| Usi I   | 12/02/00 | 0,35  | 0,42  | 0,13  | 1,34   |
| Usi II  | 12/02/00 | 0,10  | 0,24  | 0,02  | 1,31   |
| Usi I   | 07/03/00 | 0,16  | 0,05  | 0,05  | 0,42   |
| Usi II  | 07/03/00 | 0,10  | 0,21  | 0,03  | 0,31   |
| Usi I   | 23/03/00 | 0,28  | 0,48  | 0,07  | 0,29   |
| Usi II  | 23/03/00 | 0,41  | 0,01  | 0,09  | 1,22   |
| Usi I   | 28/03/00 | 0,11  | 0,10  | 0,03  | 0,22   |
| Usi I   | 02/05/00 | 0,48  | 0,02  | 0,13  | 0,23   |

**Tabela A.4** – Fator de Neutralização (FN) dos íons majoritários nas amostras de água de chuva. (Continuação).

| Amostra | Data     | Ca <sup>2+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Mg <sup>2+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|----------|---|---|---|--|
| Usi I   | 05/05/00 | 0,34  | 0,03  | 0,07  | 0,84   |
| Usi I   | 16/05/00 | 0,57  | 0,03  | 0,04  | 0,51   |
| Usi I   | 26/05/00 | 0,61  | 0,02  | 0,08  | 0,45   |
| Usi II  | 26/05/00 | 0,45  | 0,28  | 0,07  | 0,53   |
| Usi I   | 04/06/00 | 0,63  | 0,04  | 0,08  | 0,17   |
| Usi II  | 04/06/00 | 0,16  | 0,11  | 0,09  | 0,26   |
| Usi I   | 18/06/00 | 0,75  | 0,05  | 0,20  | 0,73   |
| Usi II  | 18/06/00 | 0,26  | 0,08  | 0,08  | 0,64   |
| Usi I   | 20/06/00 | 0,19  | 0,02  | 0,04  | 0,64   |
| Usi II  | 20/06/00 | 0,16  | 0,07  | 0,10  | 0,18   |
| Casal   | 03/07/99 | 0,80  | 0,31  | 0,40  | 0,28   |
| Casall  | 03/07/99 | 0,87  | 1,13  | 0,34  | 0,32   |
| Casa I  | 17/10/99 | 0,68  | 1,73  | 0,19  | 0,85   |
| Casa II | 17/10/99 | 0,59  | 2,17  | 0,17  | 0,12   |
| Casa I  | 04/11/99 | 0,56  | 0,26  | 0,20  | 0,24   |
| Casa II | 04/11/99 | 0,75  | 0,02  | 0,14  | 0,80   |
| Casa I  | 12/11/99 | 0,32  | 0,34  | 0,14  | 0,08   |
| Casa II | 12/11/99 | 0,29  | 0,21  | 0,06  | 0,68   |
| Casa I  | 13/12/99 | 0,40  | 0,66  | 0,22  | 0,12   |
| Casall  | 13/12/99 | 0,70  | 0,08  | 0,25  | 1,86   |
| Casa I  | 14/12/99 | 0,44  | 0,35  | 0,15  | 0,62   |
| Casa II | 14/12/99 | 0,45  | 0,01  | 0,13  | 0,14   |
| Casa I  | 27/12/99 | 6,28  | 2,41  | 0,95  | 0,50   |
| Casa II | 27/12/99 | 0,31  | 0,23  | 0,14  | 0,10   |
| Casa I  | 10/01/00 | 1,51  | 1,48  | 0,67  | 0,08   |
| Casa II | 10/01/00 | 1,50  | 1,13  | 0,20  | 0,05   |
| Casa I  | 15/01/00 | 1,03  | 1,20  | 0,31  | 0,08   |
| Casa II | 15/01/00 | 1,25  | 0,83  | 0,17  | 0,04   |
| Casa I  | 20/06/00 | 0,73  | 0,22  | 0,32  | 0,47   |
| Casa II | 20/06/00 | 1,39  | 0,04  | 0,49  | 0,10   |

**Tabela B.1** – Valores de coeficiente de correlação da caracterização do solo e cátions biodisponíveis no solo de Figueira (PR).

|                      | Al <sup>3+</sup> | %<br>Areia | %<br>Argila | Ca <sup>2+</sup> | CTC <sup>(1)</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | %<br>M.O. <sup>(2)</sup> | pH   |
|----------------------|------------------|------------|-------------|------------------|--------------------|----------------|------------------|--------------------------|------|
| Al <sup>3+</sup>     |                  |            |             |                  |                    |                |                  |                          |      |
| % Areia              | -0,3             |            |             |                  |                    |                |                  |                          |      |
| % Argila             | 0,4              | -0,9       |             |                  |                    |                |                  |                          |      |
| Ca <sup>2+</sup>     | -0,4             | -0,2       | -0,1        |                  |                    |                |                  |                          |      |
| CTC <sup>(1)</sup>   | 0,6              | -0,6       | 0,6         | 0,2              |                    |                |                  |                          |      |
| K <sup>+</sup>       | 0,2              | -0,3       | 0,3         | 0,4              | 0,6                |                |                  |                          |      |
| Mg <sup>2+</sup>     | 0,1              | -0,6       | 0,5         | 0,7              | 0,6                | 0,8            |                  |                          |      |
| %M.O. <sup>(2)</sup> | 0,4              | -0,3       | 0,2         | 0,3              | 0,6                | 0,6            | 0,7              |                          |      |
| pH                   | -0,4             | 0,6        | -0,9        | 0,3              | -0,5               | -0,1           | -0,3             | -0,1                     |      |
| % Silte              | 0,1              | -0,8       | 0,3         | 0,5              | 0,3                | 0,2            | 0,5              | 0,5                      | -0,1 |

(1) Capacidade de troca catiônica.

(2) Porcentagem de matéria orgânica.

**Tabela B.2** – Concentrações de cátions nos horizontes A e B.

| Amostra | $Al^{3+}$           | $Ca^{2+}$           |
|---------|---------------------|---------------------|
|         | ( $cmol\ kg^{-1}$ ) | ( $cmol\ kg^{-1}$ ) |
| 200 A   | 1,36                | 3,63                |
| 200 B   | 0,1                 | 0,5                 |
| 900 A   | 1,13                | 1,13                |
| 900 B   | 2,6                 | 0,55                |
| 2200 A  | 0,61                | 2,14                |
| 2200 B  | 0,64                | 1,1                 |

Horizonte A: profundidade de 0 – 25 cm do solo.

Horizonte B: profundidade de 25 - 50 cm do solo.

**Tabela B.3** – Concentrações de cátions biodisponíveis e cálculo da relação cátions básicos ( $Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+$ ) e  $Al^{3+}$  (CCP) nas amostras de solo da seção transversal.

|       | $Al^{3+}$           | $Ca^{2+}$           | $Mg^{2+}$           | K                   | CCP*                |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|       | ( $cmol\ kg^{-1}$ ) | ( $cmol\ kg^{-1}$ ) | ( $cmol\ kg^{-1}$ ) | ( $cmol\ kg^{-1}$ ) | ( $cmol\ kg^{-1}$ ) |
| 200A  | 1,36                | 3,63                | 0,69                | 0,55                | 3,59                |
| 300A  | 1,51                | 1,56                | 0,30                | 0,42                | 1,51                |
| 400A  | 0,55                | 2,53                | 0,44                | 0,34                | 6,03                |
| 500A  | 0,51                | 1,49                | 0,30                | 0,31                | 4,14                |
| 600A  | 0,44                | 3,41                | 0,87                | 0,64                | 11,25               |
| 700A  | 0,97                | 3,49                | 1,00                | 0,87                | 5,52                |
| 800A  | 1,96                | 1,36                | 0,59                | 0,54                | 1,27                |
| 900A  | 2,51                | 1,13                | 0,57                | 0,43                | 0,85                |
| 1000A | 0,84                | 2,93                | 0,75                | 0,47                | 4,95                |
| 1100A | 1,14                | 3,40                | 0,84                | 0,58                | 4,23                |
| 1200A | 1,00                | 2,43                | 0,80                | 0,51                | 3,75                |
| 2200A | 0,61                | 2,14                | 0,52                | 0,38                | 5,02                |
| 3000A | 0,45                | 3,46                | 0,61                | 0,21                | 9,57                |
| 6000A | 0,26                | 2,11                | 0,35                | 0,38                | 10,76               |

\*CCP Carga Crítica Preliminar

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKER, K. ; MOLLER, D.; MARQUARDT, W.; BRÜGGEMANN, E.; WIEPRECHT, W., AUDEL, R., KALASS, D. Atmospheric research program for studying changing emission patterns after German unification. *Atmospheric Environment* , v. 32 n. 20 , p. 3435 - 3443, 1998.

AGVISELABS Disponível em <http://www.agviselabs.com> Acesso em 15 ago. 2000.

ALASTUEY, A. ; Querol, X. ; Chaves, A.; Ruiz C. R.; Carratala, A. ; Lopez-soler, A. Bulk deposition in a rural area around a large coal-fired power station, northeast Spain. *Environmental Pollution* v.106:, p. 359 - 367, 1999.

ALLEN, H., The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *The Science of the Total Environment*, p. 23 - 45 , 1993.

ALLOWAY. B. J. & AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**, 2 ed., Ed. Chapman & Hall, New York.

ASSOCIAÇÃO DOS MUNICÍPIOS DO NORTE PIONEIRO – AMUNORPI Disponível em <http://www.paranacidade.org.br/base/município.asp> Acesso em 8 mar., 2000.

ANDRADE, H.; SOUZA, J. J. **Solos: Origem, Componentes e Organização**. Curso de Pós-Graduação "Lato Sensu" Especialização à distância, Univ. Federal de Lavras, 170 p., 1997.

BARON, J., DENNING, A. S., The influence of mountain meteorology on precipitation chemistry at low and high elevations of the Colorado Front Range, USA. ***Atmospheric Environment***, v. 27A, n. 15, p. 2337-2349, 1993.

BEVERLAND I. J.; CROWTER, J. M.; SRINIVAS, M. S. N.; HEAL, M. R. The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rainfall in south-east England. ***Atmospheric Environment***, v. 32, n. 6, p. 1039 - 1048, 1998.

BLUME, H. P., **Handbuch des Bodenschutzes**. Ecomed; München, p. 247 - 248, 1992.

BOHN, H.; MC NEAL, B.; O'CONNOR, G. **Soil Chemistry**, John Wiley Sons Inc., New York p. 279, 1979.

BRADY, NYLE C., BUCKMAN, HARRY O; **Natureza e Propriedades do Solo**. 7<sup>a</sup> ed., Livraria Freitas Bastos S.A., São Paulo, 898p. 1989.

BRÜMMER, G.W. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. In: **The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes**. Eds.M.Bernhard; F.E.Brinckman and P. J.Sadler, p.169 – 192, Dahlem Konferenzen, 1986.

CHARLES, B. & FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry** – Perkin Elmer Corporation, 1997.

COSBY, B. J.; WRIGHT, R. F.; HORNBENGER, G. M.; GALLOWAY, J. N. *Water Research*, v. 21, p.51, 1985 apud DUAN, L; SHAODONG, X.; ZHONGPING, Z.; HAO, J. Critical Loads of acid deposition on soil in China. ***Water Air and Soil Pollution***, v. 118, p. 35 – 51, 2000.

CRESSER, M.; KILLHAM, K.; EDWARDS T. **Soil Chemistry and its applications**. Cambridge University Press, New York, 1<sup>a</sup>ed., p. 157 – 158, 1993.

DANTAS, E. S. K. *Procedimentos Analíticos em Determinação Multi Elementares de particulados do Aerossol Atmosférico para Uso em Modelo Receptor*. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Univ. de São Paulo.

DE GRAAF, M.C.C.; BOBBINK, R.; VERBEEK P. J. M.; ROELOFS J.G.M. Aluminium Toxicity and Tolerance in Three Heathland Species. ***Water Air and Soil Pollution*** v. 98, p. 229-239, 1997.

DE VRIES, W. *Water air and soil pollution*, v. 68, p. 399, 1993 apud DUAN, L; SHAODONG, X.; ZHONGPING, Z.; HAO, J. Critical Loads of acid deposition on soil in China. ***Water Air and Soil Pollution***, v. 118, p. 35 – 51, 2000.

EMBRAPA **Manual de Métodos de Análise de Solo**, 2ª ed., 212 p., 1997.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA Clean Air Market Programs: Acid Rain Disponível em  
<<http://www.epa.gov/airmarkets/acidrain/effectts/health.html>> Acesso em 11 dez. 2000.

FIGUEIREDO, D.V. Influence of calcareous soil particulates on acidrain: Belo Horizonte Metropolitan Region, Brazil. ***Ambio*** v. 28, n. 6, p. 514 - 518, 1999.

FORNARO, A. **Chuva Ácida em São Paulo: Caracterização Química de Amostras Integradas e Sequenciais de Deposição Úmida**. São Paulo: 1991. Dissertação (Mestrado) – Univ. de São Paulo – Inst. de Química.

FÖRSTNER, U. Metal Speciation General Concepts and Applications. ***Inter. J. Environ. Anal. Chem.***, v. 51, p. 5-23, 1993.

FURLANI, P. R. **Efeitos Fisiológicos do Alumínio em Plantas**. In: Anais do II Simpósio Avançado de Solos e Nutrição de Plantas. Fundação Cargill, 1989.

GALVÃO, P. *Chuva Ácida Estudo de Caso no Campus USP – São Paulo*, 1996. Dissertação (Mestrado) – Univ. de São Paulo.

GAROTTI, F. V. *Determinação de alumínio em solos*, São Paulo:1992. Tese (Doutoramento) – Universidade de São Paulo - Instituto de Química .

HAAG, H. P. *Chuvas Ácidas*, Fund, Cargill, Campinas, 77 p.

HAMELENK, J. L.; LANDRUM, P. F.; BERGMAN, H.L.; BENSON W. H. **Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions**, Lewis Publishers, p. 49, 1994.

HESSE, P. R. **A Text Book of Soil Analysis**, p. 102 – 103, 1971.

HETTELINGH, J. P.; CHADWICK, M.; SVERDRUP, H.; ZHAO D. *Rains – Asia: An Assessment Model for Air pollution in Asia*, Chapter 6: Assessment of Environmental Effects of Acid Deposition, 1995.

HORNBURG, V. **Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden**. Doktorgrades Bonn - 1990.

HOUBAO, F.; WEI, H.; ZHUANG, M.; KASUKE, W. *Acidity and chemistry of bulk precipitation, throughfall and stemflow in a Chinese fir plantation in Fujian, China*. **Forest Ecology and Management**, v. 122, p. 243 - 248, 1999.

Informativo anual da Indústria Carbonífera - IAIC – Departamento Nacional da Produção Mineral – Brasília – Brasil, p.195 - 215, 1994.

JONES, D. L.; PRABOWO, A. M.; KOCHIAN, L. *Aluminium – organic Acid Interactions in Acid Soils*. **Plant Soil**, v. 182, p. 229 – 237, 1996.

KARZEWASKA, A. *Metal Species distribution in Top – and Subsoil in the Area Affected by Copper smelter* Ibid., p. 189 apud WILSON, M. J.; BELL, N. *Acid Deposition and Heavy Metal Mobilization*. **Applied Geochemistry**, v. 11, p. 133-137, 1996.

KELLEY, P. W. **Cation Exchange in Soils**. Reinhold Publishing Corp., New York p. 4, 1948.

KENNEDY, I. R. **Acid Soil and Acid Rain**. John Willey Sons Inc., England, p. 167, 1986.

KHEMANI, L.T.; MOMIN, G.A.; RAO, P.S.P.; PILLAI, A.G.; SAFAI, P.D.; MOHAN, K.; RAO, M.G.; Atmosphere pollutants and their influence on acidification of rain water an industrial - location on the west-coast India. **Atmospheric Environment**, v. 28; n. 19, p. 3145 - 3154, 1994.

KLUTE, A. Methods of Soil Analysis Part 1, Physical and Mineralogical Methods, Wisconsin In: Gee, G. G.; BAUDER J. W. Particle Size Analysis, p. 383 – 411, 1986

KULSHRESTHA, U. C.; Sarkar, A. K.; Srivastava, S. S.; Parashar, D. C.; Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (Índia). **Water Air and Soil Pollution**, v 85, p.2137 - 2142, 1995a.

LACAUX, J. P.; DELMAS, R.; KOUAIDO, G.; CROS, G.; ANDREAE, M. O. Precipitation Chemistry in the Mayombé Forest of Equatorial Africa. Journal of Geophysical Research, v. 97, p.6195 – 6206, 1992 apud VAUTZ, W.; SCHILLING, M. GONÇALVES, F.L.T.; SOLEI, M.C.; MASSAMBANI O.; KLOCKOW, D. Preliminary Analysis of Atmospheric Scavenging Process in Industrial Region of Cubatão, Southeastern Brazil. **Water Air and Soil Pollution**, v. 85, p. 1973 – 1978, 1995.

LEMES, M. J. L. *Avaliação de Metais e Elementos-Traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo*, São Paulo. São Paulo: 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

LILJESTRAND, H.M., MORGAN, J.J. Spatial variation of acid precipitation in southern California. **Environ. Sci. Technol.**, v. 15, p. 333 - 339, 1980.

LUCA, S.J.; CASTRO, C.B.; IDE, C.N. Contaminação da chuva e da drenagem pluvial. **Ambiente**, v. 4, n. 1, p. 49 - 53, 1991.

MACHADO, P. L.A. **Considerações Gerais sobre a Toxicidade de Alumínio nas Plantas**. EMBRAPA: Rio de Janeiro, 22 p., 1997.

MARQUES, M. N. *Cromatografia de Íons aplicada na Especificação de Crômio Hexavalente em Amostras de Interesse Ambiental*. São Paulo:1999. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

MC BRIDE; MURRAY B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York, Oxford University Press, 1994.

MESZAROS, E. Atmospheric Particles and Nuclei (eds G.Gatz, E.Meszaros and G.Vali) Akademi Kiado, Budapest 68-74, 1991 apud KULSHRESTHA, U. C.; Sarkar, A. K.; Srivastava, S. S.; Parashar, D. C.; A study of individual rain events at new Delhi Monsoon. **Water Air and Soil Pollution**, v. 85, p.2143 - 2148, 1995.

MORAES, V. Comunicação pessoal.

MORRONE, N.; DAEMON, R.F. Jazida de Urânio de Figueira. *In: Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), p. 133 - 142, 1985.

MUNGER; J. W.; EISENREICH, S. J. Continental – Scale variations in precipitation chemistry. *Env. Science and Technology*, v. 17, p. 32a – 42a,1983 apud ACKER, K. ; MOLLER, D.; MARQUARDT, W.; BRÜGGEMANN, E.; WIEPRECHT, W., AUDEL, R., KALASS, D. Atmospheric research program for studying changing emission patterns after German unification. **Atmospheric Environment** , v. 32 n. 20 , p. 3435 - 3443, 1998.

NILSSON J.; GRENNFELT, P. 1988. Critical Loads for sulphur and nitrogen: report, Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 15 apud SKEFFINGTON, P. A. The Use of Critical Loads in Environmental Policy Making: A Critical Appraisal. **Env. Policy Analysis**, v. 33, p. 245 – 252, 1999.

NILSSON J.; GRENNFELT, P. 1988. opus cit apud CRESSER, M. The Critical Loads: milestone or millstone for the new millenium? **The Science of the Total Env.**, v. 249, p. 51 – 62, 2000.

NILSON, J.; GRENNFELT, P. 1988a Workshop report In: NILSSON, J.; GRENNFELT, P. Critical loads for sulphur and nitrogen report from a Workshop held at Skokloster, Sweden, March 1988. Nordic Council of Ministers and the Unites Nations Economic Commission for Europe p. 7-32. Stockholm, Sweden apud HODSON, M. E.; LANGAN, S. J. Considerations of uncertainty in setting critical loads of acidity of soils: the role of weathering rate determination. **Env. Pollution**, v. 106, p. 73 – 81, 1999.

OLIVEIRA, E. **Apostila do Curso de Espectrometria de Emissão Atômica: ICP – AES**, Pós – Graduação: 1998, Instituto de Química – Univ. de São Paulo.

PAIVA, R. P.; PIRES, M. A..F.; MUNITA, C. S.; ANDRADE, M. F.; GONÇALVES, F. L.T.; MASSAMBANI, O. A preliminary study of the anthropogeic contribut to São Paulo rainfall. **Fresenius Env. Bulletin**, v.6,p. 508 – 513, 1997.

PICCOLO, M.C.; PERILLO, G.M.E.; VARELA ,P. Alkaline Precipitation in Bahia Blanca, Argentina. **Environmental Sci. Technol.**, v. 22, p. 216 - 219, 1988.

PLANO NACIONAL DE ENERGIA ELETRICA - PNEE 1993/2015 Plano 2015 Relatório Executivo- Ministério das Minas e Energia (MME), Centrais Elétricas Brasileiras S.A. – Eletrobrás- Rio de Janeiro, Dezembro, 1987.

QUEVAUVILLER, P.; DONARD, O. F. X.; MAIER, A. E.; GRIEPINK, , B. Improvement of Speciaton Analyses in Environmental Matrices. **Mikrochim. Acta** v. 109, p. 169 - 190, 1992.

QUEVAUVILLER, P. H. ; URE, A.M.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Improvement of Analytical Measurements within the Community Bureau of Reference (BCR) Programme: Single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. *Intern J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 129 - 134, 1993 - a.

QUEVAUVILLER, P.H.; RAURET, G.; GRIEPINK, B. Single and sequential extraction in sediments and soils. *Intern J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 231 - 235, 1993 - b.

QUEVAUVILLER, P.; RAURER, G.; MUNTAU, H.; URE, A. M.; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; FIEDLER, H.D.; GRIEPINK, B. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 349, p. 808-814, 1994.

QUEVAUVILLER, P.; RAURET, G.; MUNTAU, H.; URE, A. M.; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; FIEDLER, H.D. Preparation of Candidate Certified Reference Materials for the Quality Control of EDTA and Acetic Acid Extractable Trace Metal Determinations in Sewage Sludge-Amended Soil and Terra Rossa Soil. *Mikrochim Acta*, v. 120, p. 289 - 300, 1995.

QUEVAUVILLER, P.; LACHICA, M.; BARAHONA, E.; RAURET, G.; URE, A.; GOMEZ, A.; MUNTAU, H. Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. *The Science of the Total Env.*, v. 178, p. 127 - 132, 1996.

REUSS, J.O.; JOHNSON D.W. **Acid Deposition and Acidification of Soils and Water**. Springer – Verlag, New York Inc., p. 37, 1986.

SALOMONS, W. Adoption of Common Schemes for single and sequential extractions of trace metal in soils and sediments. *Intern J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, 1993.

SANCHEZ, J.C.D. ***Emissão de Elementos-Traços Provenientes da Combustão de Carvão em Caldeira de Grande Porte***. Porto Alegre: 1987. Dissertação (Mestrado) Univ. Federal do Rio Grande do Sul, 151p..

SANTOS, E. J. ***Determinação de Nutrientes e Contaminantes Inorgânicos em Café Solúvel por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP – AES)***. São Paulo: 1999 Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Univ. de São Paulo.

SHA, Y.; WANG, A.P.; YANG, S.L.; LIU, P.S. Correlation of acid rain with the distributions of acid and alkaline elements in aerosols. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B-beam Interactions with Materials and Atoms.*, v. 109, p. 551 - 554, 1996.

SEINFELD, J. H. ***Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution***, John Wiley, New York, 738p, 1986.

SPECTRO, User's Guide of Spectro ICP-OES, Manual do Usuário, 240p, 1999.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de Modelos Físicos – Químicos de Adsorção no Estudo do Comportamento do Cobre em Solos Argilosos. ***Quím. Nova***, v. 24 n. 3, p. 324 –330, 2001.

SVERDRUP, H.; WARFVINGE, P. G. Assessment of critical load of acid deposition on forest soil. In: Nilsson J., Grennfelt P. (eds), Critical load for sulphur and nitrogen, report from a Workshop held at Skokloster, Sweden March 1988, published by Nordic Council of Ministers, Copenhagen. 1988 apud DUAN, L; SHAODONG, X.; ZHONGPING, Z.; HAO, J. Critical Loads of acid deposition on soil in China. ***Water Air and Soil Pollution***, v. 118, p. 35 – 51, 2000.

SVERDRUP, H.; DE VRIES, W.; HENRIKSEN, A.; Mapping Critical loads: Guidance to the Criteria, Calculations data collection and mapping of critical loads, Nordic Council of Ministers report, 14, 1990 apud. DUAN, L.; SHAODONG, X.; ZHONGPING, Z.; HAO, J. Critical Loads of acid deposition on soil in China. ***Water Air and Soil Pollution***, v. 118, p. 35 – 51, 2000.

SVERDRUP, H.; WARFVINGE P. Soil acidification effects on growth of trees, grasses and herbs, expressed by the  $(Ca + Mg) / Al$  ratio. Reports in Environmental Engineering and Ecology, Institute of Technology, Lund University, Sweden, v.2, p.1 – 123. 1993 apud WHITE, C. C.; CRESSER M. S.; LANGAN, S. J. The importance of marine – derived base cations and sulphur in estimating critical loads in Scotland. ***The Science of Total Env.***, v. 177, p.225 – 236, 1996.

SVERDRUP, H.; WARFVINGE P. opus cit apud HETTELINGH, J. P.; CHADWICK, M.; SVERDRUP, H.; ZHAO D. Rains – Asia: An Assessment Model for Air pollution in Asia, Chapter 6: Assessment of Environmental Effects of Acid Deposition, 1995.

☛ SVERDRUP H.; WARFVINGE, P.; ROSEN K. Critical Loads of Acidity and Nitrogen, Based on Multiple Criteria for Different Swedish Ecosystems. ***Water Air Soil Pollution***. V. 85, p. 2375 – 2380, 1995.

SZIKZAY, M. Apostila do Curso de Geociências – Univ. de São Paulo – Inst. de Geociências apud GALVÃO, P. *Chuva Ácida Estudo de Caso no Campus USP – São Paulo*, 1996. Dissertação (Mestrado) – Univ. de São Paulo.

TAN, K. H.; ***Environmental Soil Science***, 2ª ed., Marcel Dekker Inc., New York, p. 75, 2000.

TANNER, P.A. Relationship between rainwater composition and synoptic weather systems deduced from measurement and analysis of Hong-kong daily rainwater data. ***J. of Atmospheric Chemistry***, v. 33, p. 219 - 240, 1999.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal.Chem.*, v. 51, n. 7, p. 844 - 851, 1979.

TUNCEL, S. G.; UNGÖR S. Rain water chemistry in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, v. 30, n. 15, p. 2721 – 2727, 1996.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION - UNSCEAR *Ionizing Radiations - Sources and Biological Effects*, United Nations, New York, p 81 – 86, 1988.

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the european communities. *Inter J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 135 - 151, 1993.

UNITED STATE DEPARTMENT OF AGRICULTURE SOIL STAFF – USDA **Soil Taxonomy: a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys**. Washington, 1975, 754p.

VALE, F. R.; GUILHERME, L. R. G.; GUEDES, G. A. A.; NETO, A. E.F. **Manejo da Fertilidade do Solo**. Curso de Pós-Graduação "Lato Sensu" Especialização à distância Univ. Federal de Lavras, 206 p., 1997a.

VALE, F. R.; GUILHERME, L. R. G.; GUEDES, G. A. A. **Fertilidade do Solo: Dinâmica e Disponibilidade de Nutrientes**. Curso de Pós-Graduação "Lato Sensu" Especialização à distância, Univ. Federal de Lavras, 171 p., 1997.

VOGEL, A.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed. RJ: Guanabara Koogan, p. 423, 1992.

YABE, M. J. S. Determinação de Metais Pesados em águas Superficiais por ICP – AES Objetivando Caracterização e Recuperação de Bacias Hidrográficas. São Paulo: 1995. Tese (Doutoramento) – Univ. de São Paulo.