

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E LIMNOLOGIA
PROGRAMA PÓS-GRADUAÇÃO
SUSTENTABILIDADE DE ECOSISTEMAS

SUSCEPTIBILIDADE DOS ECOSISTEMAS CONTINENTAIS DA
BAIXADA MARANHENSE ÀS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS
LIBERADAS POR SÃO LUÍS – MA: estudos de caso de Pinheiro e Viana

Richardson Gomes Lima da Silva

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

São Luís – MA

2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E LIMNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
SUSTENTABILIDADE DE ECOSISTEMAS

SUSCEPTIBILIDADE DOS ECOSISTEMAS CONTINENTAIS
DA BAIXADA MARANHENSE ÀS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS
LIBERADAS POR SÃO LUÍS – MA: estudos de caso de Pinheiro e
Viana

Richardson Gomes Lima da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de
Pesquisa e Pós-Graduação em
Sustentabilidade de Ecossistemas da
Universidade Federal do Maranhão como
requisito para obtenção do grau do
Mestre em Sustentabilidade de
Ecossistemas

Orientador: Dr. Paulo Roberto S. Cavalcante

Co-orientador: Dr. Odilon Teixeira de Melo

Agência financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -
CAPES

São Luís – MA

2006

Silva, Richardson Gomes Lima da

Susceptibilidade dos ecossistemas continentais da Baixada Maranhense às missões atmosféricas liberadas por São Luís – MA: estudos de caso de Pinheiro e Viana. / Richardson Gomes Lima da Silva - São Luís, 2006.

55 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Sustentabilidade de Ecossistemas) – Universidade Federal do Maranhão, 2006.

1. Química atmosférica–Baixada Maranhense. 2. Susceptibilidade do solo. I. Título.

CDU 551.510.41 (812.1)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E LIMNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
SUSTENTABILIDADE DE ECOSSISTEMAS
MESTRADO**

**SUSCEPTIBILIDADE DOS ECOSSISTEMAS CONTINENTAIS DA BAIXADA
MARANHENSE AOS EFLUENTES ATMOSFÉRICOS LIBERADOS POR SÃO LUÍS
– MA: ESTUDOS DE CASO DE PINHEIRO E VIANA”**

RICHARDSON GOMES LIMA DA SILVA

Aprovada em 13 DE NOVEMBRO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA

PROF. DR. PAULO ROBERTO SARAIVA CAVALCANTE

PROF. DR. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO

PROF. DR. MARIANO OSCAR IBAÑEZ ROJAS

A Deus, por toda sabedoria dada ao homem;

Aos meus amigos, por mostrarem-me essa sabedoria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento desta pesquisa, em especial:

- a Deus, Fonte de toda sabedoria e Luz de todo caminho;
- à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado;
- ao nosso coordenador Dr. Cláudio Urbano, por seu exemplo, empenho e dedicação na função de coordenador do curso e motivador pessoal;
- aos Drs. Paulo Cavalcante e Odilon Melo, pela paciência e orientação no decorrer deste trabalho;
- ao Dr. Willian Zamboni de Mello, por sua orientação e incalculável ajuda no entendimento da química atmosférica;
- a todos os professores do programa, por fazerem o melhor de si na transmissão dos conhecimentos necessários à verdadeira sustentabilidade;
- a Henrique e Rivelino, verdadeiros “anjos da guarda” nos laboratórios;
- a Patrícia Alexandre de Souza, pela ajuda na determinação da concentração dos ânions;
- ao laboratório de solos da Universidade Estadual do Maranhão, nas pessoas de Emanuel de Moura e João Reis, pelo apoio nas análises realizadas;
- aos colegas de turma, por serem as pessoas mais especiais que já conheci; em especial a Clarissa e Jane, por sua ajuda em campo e diversas horas de riso e apoio mútuo;
- a todos os meus amigos, por seus diversos ensinamentos;
- em especial a Fernanda Mendes, por seu apoio e carinho em todos os momentos, sobretudo naqueles em que a carga se mostrou pesada demais para eu carregar sozinho.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

*Por que caminho se espalha o nevoeiro,
e o vento do oriente se expande pela
terra? Quem abre um canal para os
aguaceiros, e uma rota para o
relâmpago, para fazer chover sobre
uma terra desabitada, sobre um deserto
sem seres humanos, para regar regiões
vastas e desoladas, para nelas fazer
germinar a erva verdejante?*

Jó 38, 24-27

RESUMO

No Maranhão, estudos sobre a química atmosférica ainda são escassos, com apenas um registro para a região da Lagoa do Caçó, em Primeira Cruz. Apesar de ainda ser uma cidade em desenvolvimento, com moderado crescimento urbano e insipiente taxa de industrialização, a implantação de complexos siderúrgicos em São Luís - como o da Indústria de Alumínio do Maranhão (ALUMAR) e da usina de pelotização e produção de placas de aço (em fase de instalação) da Companhia Vale do Rio Doce - aumenta na região o potencial de emissão de partículas e gases para a atmosfera, que podem contribuir para a alteração das características da chuva e o equilíbrio ecológico de áreas sensíveis como a Baixada Maranhense, devido à localização geográfica desta e às condições meteorológicas do Estado. Estas circunstâncias ressaltam a necessidade de se verificar o potencial que as emissões liberadas pela atividade urbano-industrial da ilha exercem sobre os ecossistemas da Baixada. A maioria das regiões estudadas neste trabalho (Panaquatira, Cajueiro e Pinheiro) teve como influência principal na água da chuva os íons de origem marinha, situação já esperada devido à localização próxima ao litoral. Os pontos de amostragem situados em São Luís (Panaquatira, Cajueiro e Coqueiro) apresentaram eventos de deposição ácida em 46,57% das amostras. Entretanto, ao se considerar o valor 5,0 como limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por processos naturais, apenas 16,44% das amostras apresentaram elevada acidez, em Cajueiro e Coqueiro, indicando que os processos urbano-industriais de São Luís estariam afetando negativamente o pH das chuvas dessas regiões. Dentre os íons, fluoreto teve suas maiores concentrações em Cajueiro e Coqueiro, possivelmente devido às suas localizações próximas da Companhia Vale do Rio Doce e da ALUMAR, respectivamente, indústrias por natureza potenciais emissoras deste elemento para a atmosfera. Embora tenham apresentado eventos isolados de deposição ácida, Pinheiro e Viana receberam, predominantemente, eventos de deposição com pH acima do esperado (5,6) para ambientes naturais. Tal fato pode ter sua origem nos altos teores de amônio encontrados nas amostras de chuva dessas regiões, provavelmente em decorrência da criação extensiva de animais, que liberam grandes quantidades desse composto para a atmosfera através dos seus dejetos. Os solos estudados na Baixada Maranhense mostraram uma grande suscetibilidade à acidez a partir do cálculo da carga crítica parcial (CCP). Ainda que não estejam ocorrendo fenômenos de deposição ácida nesses locais, os altos teores de amônio podem ser prejudiciais ao solo, uma vez que sais de amônio, formados a partir da reação de NH_4^+ com compostos ácidos na atmosfera, podem liberar mais H^+ do que a deposição ácida propriamente dita.

PALAVRAS-CHAVE: Química atmosférica; Baixada Maranhense; Solos; CCP.

ABSTRACT

In Maranhão, studies about atmospheric chemistry are still scarce, with just one registration for the area of the Lagoa do Caçó, in Primeira Cruz. In spite of still to be a city in development, with moderate urban growth and incipient industrialization rate, the implantation of metallurgical complex in São Luís - as Industry of Aluminum of Maranhão (ALUMAR) and the pelotization plant and production of steel plates (in installation phase) of the Companhia Vale do Rio Doce - it increases in the area the potential of emission of particles and gases for the atmosphere, that it can contribute to the alteration of the characteristics of the rain and the ecological balance of sensitive areas as the Baixada Maranhense, due to the geographical location of this and to the meteorological conditions of the State. These circumstances point out the need to verify the potential that the emissions liberated by the urban-industrial activity of the island exercise on the ecosystems of the Baixada. Most of the areas studied in this work (Panaquatira, Cajueiro and Pinheiro) had as main influence in the water of the rain the ions of sea origin, situation already expected due to the close location to the coast. The located sampling points in São Luís (Panaquatira, Cajueiro and Coqueiro) presented events of acid deposition in 46,57% of the samples. However, when considered the value 5,0 as inferior limit of pH for rain waters acidified by natural processes, only 16,44% of the samples presented high acidity, in Cajueiro and Coqueiro, indicating that the urban-industrial processes of São Luís would be affecting the pH of the rains of those areas negatively. Among the ions, fluoride had your largest concentrations in Cajueiro and Coqueiro, possibly due to your close locations of the Companhia Vale do Rio Doce and of ALUMAR, respectively, industries by nature potentials broadcasting stations of this element for the atmosphere. Although it haves showed isolated events of acid deposition, Pinheiro and Viana received, predominantly, deposition events with pH above the expected (5,6) for natural atmospheres. This fact can have origin in the high tenors of ammonium found in the rain samples of those areas, probably due to the extensive creation of animals, that liberate great amounts of that composition for the atmosphere through its dejections. The soils studied in the Baixada Maranhense showed a great susceptibility to the acidity starting from the calculation of the partial critical load (PCL). Although it are not happening phenomena of acid deposition in those places, the high tenors of ammonium can be harmful to the soil, once salts of ammonium, formed starting from the reaction of NH_4^+ with acid compositions in the atmosphere can liberate more H^+ than the acid deposition.

KEYWORDS: Atmospheric chemistry; Baixada Maranhense; Soils; PCL.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	12
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 Áreas de Estudo.....	20
a) São Luís.....	20
b) Panaquatira.....	22
c) Baixada Maranhense.....	23
c.1) Pinheiro.....	24
c.2) Viana.....	25
3.2 Informações meteorológicas.....	26
3.3 Coleta de dados.....	27
a) Coleta de chuva.....	27
b) Coleta de solo.....	28
3.4 Cálculo da Carga Crítica Parcial (CCP).....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Características físico-químicas da chuva.....	30
4.2 Características físico-químicas do solo.....	43
5 CONCLUSÕES.....	48
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: Valores das correlações obtidas através de análise multivariada entre o pH e as concentrações dos cátions na atmosfera.	31
TABELA 4.2: Estimativa de fontes e depósitos globais de amônia atmosférica ($1Tg = 10^{12}g$).	32
TABELA 4.3: Valores médios de pH e concentrações de amônia ($\mu eq L^{-1}$) em várias regiões do Brasil .	33
TABELA 4.4: Taxas de emissão de NH_3 oriunda de rebanhos dos municípios de Pinheiro e Viana.	34
TABELA 4.5: Área utilizada (hectares) para as atividades agropecuárias em 1996.	35
TABELA 4.6: Concentrações médias ($\mu eq L^{-1}$) dos demais cátions em águas de chuva de diversas regiões do país.	37
TABELA 4.7: Análise de Componentes Principais (PCA) para o pH, a condutividade e os as concentrações ($\mu eq L^{-1}$) dos íons nas localidades estudadas.	39
TABELA 4.8 Concentrações médias ($\mu eq L^{-1}$) dos ânions em amostras de chuva em diversas regiões do país.	40
TABELA 4.9: Valores das correlações obtidas através de análise de Spearman entre o pH e as concentrações dos ânions em águas de chuva.	41
TABELA 4.10: Valores do pH e das concentrações de alguns íons ($mmol/dm^3$) em amostras de solo de Pinheiro e Viana segundo a época do ano.	43

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: Aumento da taxa de emissão de CO ₂ e NH _x na atmosfera no decorrer do tempo.	14
FIGURA 2.2: Baixada Maranhense e algumas das atividades desenvolvidas na sua área.	19
FIGURA 3.1: Localização das áreas de coleta.	21
FIGURA 3.2: Série histórica das chuvas em São Luís-MA, de 1961 a 1990.	22
FIGURA 3.3: Modelo do coletor artesanal de chuva.	28
FIGURA 4.1: Variação do pH durante os seis meses de coleta nas áreas de estudo.	30
FIGURA 4.2: Variação temporal nas concentrações dos íons nos solos de Pinheiro.	44
FIGURA 4.3: Variação temporal nas concentrações dos íons nos solos de Viana.	45

LISTA DE SIGLAS

ALUMAR.....	Consórcio de Alumínio do Maranhão
CVRD.....	Companhia Vale do Rio Doce
DENATRAN.....	Departamento Nacional de Trânsito
EMBRAPA.....	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IBGE.....	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LABMET.....	Laboratório de Meteorologia
UEMA.....	Universidade Estadual do Maranhão
ZCIT.....	Zona de Convergência Intertropical

1 INTRODUÇÃO

A humanidade tem presenciado, neste início de século, vários acontecimentos danosos ao meio ambiente causados pelo homem (MANSUR, 2000a; MANSUR, 2000b; BARBOSA, 2001; COUTINHO, 2001; JARA, 2001; COUTINHO, 2004; FELÍCIO, 2004), muitos deles relacionados à água e ao ar, elementos cruciais à vida na Terra.

Estudos sobre a água ocupam grande parte da literatura científica atualmente. No entanto, poucos são os trabalhos relacionados à poluição atmosférica no Brasil, ao se considerar a necessidade de estudos dessa natureza. No Maranhão, estudos sobre a química atmosférica ainda são escassos, com apenas um registro para a região da Lagoa do Caçó, em Primeira Cruz (PEREZ *et al.*, 2003).

Nas palavras de Wallace (1978), “os poluentes – visíveis ou invisíveis – que são descarregados no ar por uma sociedade industrializada são abundantes demais para serem dissipados pelas correntes de ar”. Isto ocorre principalmente em áreas urbanas industrializadas, onde a meteorologia e a topografia da área são fatores que influenciam significativamente no transporte e dispersão dos poluentes atmosféricos (SEWELL, 1978; LOMBARDO, 1985; JESUS, 1996; CARVALHO *et al.*, 2000).

Estes fatores trazem, com a constante evolução tecnológica e o crescimento urbano e industrial acelerados, diversos problemas ambientais relacionados à saúde humana¹ (LOMBARDO, 1985; JESUS, 1996; CARVALHO *et al.*, 2000) e à fragilidade dos ecossistemas², sendo a acidificação das chuvas um dos problemas mais preocupantes em várias partes do mundo, principalmente nas regiões de maior concentração industrial (MIRLEAN *et al.*, 2000).

Apesar de ainda ser uma cidade em desenvolvimento, com moderado crescimento urbano e insipiente taxa de industrialização, a implantação de complexos siderúrgicos em São Luís, tais como a Indústria de Alumínio do Consórcio ALUMAR, a

¹ Sabemos que os maiores problemas de saúde causados pela poluição do ar não se acham associados com episódios identificáveis, mas com a erosão gradativa da saúde, por exposições frequentes e de longo prazo (SEWELL, 1978).

² No que diz respeito às deposições atmosféricas, a preocupação global está voltada principalmente para o amônio e o nitrato, que podem contribuir para a acidificação dos solos, eutrofização dos ecossistemas, aumento na produção e emissão de NO e N₂O), além do aumento dos níveis de NO₂⁻ e NO₃⁻ nas águas subterrâneas.

Usina de Pelotização da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e a Siderúrgica para produção de placas de aço (em fase de instalação), também da CVRD, aumenta na área sob influência desses empreendimentos o potencial de emissão de partículas e gases para a atmosfera que podem contribuir para a alteração das características físico-químicas da chuva e o equilíbrio ecológico de áreas sensíveis como a Baixada Maranhense, devido à localização geográfica desta e às condições meteorológicas do Estado.

Estas circunstâncias ressaltam a necessidade de se verificar o potencial que as emissões liberadas pela atividade urbano-industrial da ilha exercem sobre os ecossistemas da Baixada, em especial nas regiões de Pinheiro e Viana, principais receptoras das deposições seca e úmida da ilha.

Assim, este trabalho tem por objetivo geral avaliar a vulnerabilidade de dois ecossistemas terrestres (campos inundáveis e matas secundárias) nos municípios de Pinheiro e Viana frente às características físico-químicas das precipitações locais. Os objetivos específicos são 1) caracterizar os eventos de chuva (deposição total) quanto a concentrações de íons (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}), condutividade e pH dos municípios de Pinheiro, Viana, São Luís (Coqueiro e Cajueiro) e São José de Ribamar (Panaquatira); 2) determinar a granulometria, o pH, a concentração biodisponível dos cátions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} e a capacidade de troca catiônica (CTC) do solo em 2 fisionomias (campos inundáveis e matas secundárias) dos municípios de Pinheiro e Viana; 3) avaliar, a partir dos dados levantados e aplicação do modelo de carga crítica parcial (CCP), a vulnerabilidade do solo e dos tipos predominantes de vegetação dessas regiões; e 4) iniciar o primeiro banco de dados sobre as características físicas e químicas das deposições seca e úmida deste setor da Baixada Maranhense.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A chuva é o mais efetivo fator para remoção de partículas e gases poluentes da atmosfera (SEWELL, 1978; FLUES *et al.*, 2002; FLUES *et al.*, 2003). A composição da água da chuva depende da distância e intensidade das fontes emissoras, da distância do mar, do tamanho das gotas e do transporte de poluentes (FLUES *et al.*,

2002), bem como das condições climáticas e meteorológicas, as quais podem influenciar na concentração de substâncias-traço presentes na chuva (BARON & DENNING, 1993 *apud* FLUES *et al.*, 2002).

De modo geral, os principais íons encontrados na água da chuva são sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}), normalmente encontrados na água do mar, além de amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), formiato (HCOO^-) e acetato (CH_3COO^-) oriundos de outras fontes (DE MELLO & MOTTA, 1987). Todavia, o processo de remoção supracitado altera a composição química e o pH da água da chuva (FLUES *et al.*, 2002; FLUES *et al.*, 2003).

Num aglomerado urbano, a poluição do ar discutida em documentos oficiais geralmente se refere a cinco grupos de materiais mais seus produtos secundários (SEWELL, 1978; AYOADE, 1998):

a) Monóxido de carbono (CO): resultado da queima incompleta dos combustíveis fósseis nos motores dos automóveis (principal fonte de CO), é um gás incolor, inodoro, tóxico e ligeiramente mais leve que o ar;

b) Dióxido de enxofre (SO_2): emitido pela queima do carvão e do óleo, é um gás acre, corrosivo e tóxico. Combinado com vapor d'água pode formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) e outros compostos prejudiciais à saúde;

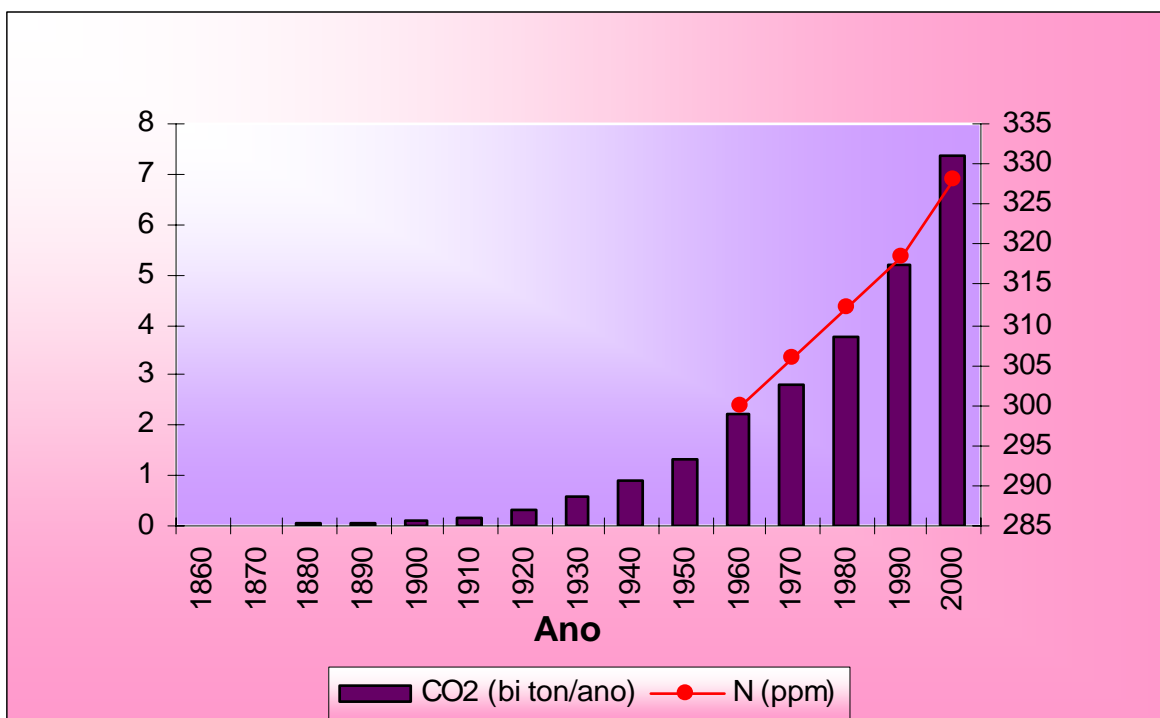
c) Óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$): produzidos (predominantemente NO) a partir da oxidação do N_2 atmosférico durante a combustão. Quanto maior é a temperatura de combustão, maior é a produção de NO_x . Ocorre em cilindros de automóveis ou em fornalhas de termelétricas. Na forma de NO_2 , tem cor pardo-amarelada, sendo capaz de irritar os pulmões em baixas concentrações. Na atmosfera o NO_2 é oxidado a ácido nítrico (HNO_3);

d) Partículas: cinzas e fuligem da combustão de carvão, óleo ou madeira, bem como incineração de resíduos. Podem ser sólidas ou líquidas e as menores são transportadas por vários quilômetros pelas correntes de ar;

e) Hidrocarbonetos: resultam da volatilização dos derivados do petróleo, das emissões gasosas da vegetação em decomposição, da queima incompleta de combustíveis fósseis e biomassa e de reações fotoquímicas na atmosfera. Apesar de não serem tóxicos em baixas concentrações, são considerados agentes causadores ou contribuintes de certos tipos de câncer.

O principal poluente carregado pela chuva é o gás carbônico (CO_2). O monóxido de carbono (CO) é bastante prejudicial ao transporte de oxigênio pelo sangue, uma vez que sua afinidade com as moléculas de hemoglobina é trezentas vezes maior que a do oxigênio (SEWELL, 1978; WALLACE, 1978). O CO é motivo de preocupação nos ambientes urbanos confinados, como túneis ou avenidas entre prédios mal ventiladas (DE MELLO, com. pessoal).

Convencionou-se chamar ácida a chuva que apresenta valores de pH inferiores a 5,6, valor que expressa o equilíbrio químico estabelecido entre o CO_2 atmosférico e sua forma ácida solúvel (o H_2CO_3) em água pura (DE MELLO & MOTTA, 1987; HUMERES, 1990; JESUS, 1996; FLUES *et al.*, 2002). Apesar de pequena frente à quantidade total em circulação, a concentração de CO_2 na atmosfera aumentou muito desde o ano de 1900 (Figura 2.1), devido, principalmente, ao uso dos combustíveis fósseis nas atividades agro-industriais³ (ODUM, 1988; LARA *et al.*, 2001).



FONTE: Adaptado de Ayoade (1998) e Lomborg (2002)

FIGURA 2.1: Aumento da taxa de emissão de CO_2 e NH_x na atmosfera no decorrer do tempo.

³ Segundo avaliação do Instituto Worldwatch, em um único dia a humanidade e suas máquinas jogam na atmosfera mais gás carbônico que todos os seus antepassados antes da Revolução Industrial (BARBOSA, 2001).

Chuvas ácidas também resultam da presença dos ácidos nítrico e sulfúrico na atmosfera, originários das reações entre os óxidos de nitrogênio e o dióxido de enxofre com outras substâncias químicas presentes na atmosfera (DE MELLO & MOTTA, 1987; HUMERES, 1990; LARA *et al.*, 2001).

O ácido nítrico, produzido pelas reações do NO₂ com radicais OH da atmosfera, é naturalmente encontrado na água da chuva ácida em ambientes não-poluídos e acompanhada de relâmpagos (DE MELLO & MOTTA, 1987; CONSUL *et al.*, 2004). As principais fontes naturais de NO são os raios e os solos (principalmente tropicais), onde o NO é produzido pelo processo de nitrificação microbológica. Entretanto, estima-se que atualmente 65% destes (Figura 2.1) sejam provenientes da queima de combustíveis fósseis (DE MELLO & MOTTA, 1987; MIRLEAN *et al.*, 2000), como a que ocorre diariamente nos motores a combustão⁴ (HUMERES, 1990).

No Brasil, o uso de combustíveis fósseis em usinas termoelétricas e siderúrgicas resulta em emissão de partículas enriquecidas em espécies químicas altamente tóxicas (CARVALHO *et al.*, 2000) e acarreta em alterações na qualidade do ar em algumas cidades do Rio Grande do Sul (CARVALHO *et al.*, 2000; MIRLEAN *et al.*, 2000), Santa Catarina (HUMERES, 1990), Rio de Janeiro (MIRLEAN *et al.*, 2000; DE MELLO & ALMEIDA, 2004) e São Paulo (HUMERES, 1990; LARA *et al.*, 2001).

O carvão brasileiro apresenta alto teor de cinzas e cerca de 7% de pirita (FLUES *et al.*, 2003), que são parcialmente liberados na atmosfera com grandes parcelas de gases SO₂ e NO_x quando ocorre a queima de carvão em fornos industriais e termoelétricas, contribuindo para a acidificação da chuva em regiões próximas (FLUES *et al.*, 2002; FLUES *et al.*, 2003).

Uma vez emitido, o SO₂ pode reagir com vários oxidantes presentes na atmosfera e formar sulfato particulado, na forma de gotas de H₂SO₄ ou na forma de partículas neutralizadas tais como sulfato de amônio. Tal processo, além de resultar na formação de sulfato particulado, contribui significativamente para a produção de acidez, comprometendo sobremaneira a qualidade das condições ambientais (MARTINS & ANDRADE, 2002).

⁴ Estimativas recentes mostram que, em um futuro próximo, mais da metade da deposição de nitrogênio relacionado ao consumo de energia na Terra ocorrerá nas regiões tropicais e subtropicais (GALLOWAY *et al.*, 1994 *apud* LARA *et al.*, 2001).

O SO₂, por se oxidar mais rapidamente na vegetação que na atmosfera, tem se mostrado extremamente fitotóxico, causando redução na área foliar (BARRASS, 1977). Além disso, é uma das principais causas de deterioração de coberturas de cobre, revestimentos de zinco, placas de aço e contatos nos equipamentos elétricos, principalmente em áreas com umidade relativa do ar acima de 80%, onde a velocidade de corrosão é consideravelmente acentuada (SEWELL, 1978). Também pode aumentar a velocidade de deterioração de tecidos e livros, especialmente suscetíveis à ação do SO₂ (SEWELL, 1978).

O SO₂ atmosférico pode ser proveniente de fontes naturais, como erupções vulcânicas e processos biológicos⁵ (SCHINDLER, 1988; DE MELLO & MOTTA, 1987; HUMERES, 1990), ou de ambientes poluídos (DE MELLO & MOTTA, 1987), como resultado da queima de biomassa e de combustíveis fósseis (DE MELLO & MOTTA, 1987; HUMERES, 1990; MIRLEAN *et al.*, 2000), bem como subproduto de indústrias metalúrgicas (DE MELLO & MOTTA, 1987) e usinas termoelétricas⁶ (HUMERES, 1990).

De acordo com De Mello e Motta (1987), os litorais formados de pântanos salgados e manguezais são também fontes naturais de gases de enxofre, especialmente sulfeto de hidrogênio (H₂S). Outras fontes naturais são as áreas alagadas (JESUS, 1996). Estudos na floresta amazônica, por exemplo, têm registrado elevados índices de acidez da chuva, o que pode ser explicado pela formação de ácidos orgânicos (ácidos fórmico e acético) residuais da queima de biomassa da floresta ou decorrentes da mobilização direta da vegetação, decomposição de matéria orgânica no solo da floresta e da foto-oxidação do isopreno (WILLIAMS *et al.*, 1997).

A poluição do ar causada por várias indústrias inclui a emissão de fluoretos em quantidades tóxicas às plantas e aos animais. Os efeitos do fluoreto são mais sensíveis dentro de um raio estimado de 3 km da fonte de poluição (fumaça de indústria cerâmica, fábricas de alumínio, siderúrgicas, usinas termoelétricas), podendo, porém, fazer-se sentir em um raio estimado de 13 km. Entre os efeitos adversos do

⁵ Na verdade, os processos biológicos produzem sulfeto de hidrogênio (H₂S) e sulfeto de dimetila (CH₃SCH₃), que, ao reagirem com o radical hidroxila (OH) presente na atmosfera, resultam em SO₂ e outros compostos (DE MELLO & MOTTA, 1987).

⁶ Em escala global, estima-se que 50% do SO₂ atmosférico tenha origem em processos não-naturais (DE MELLO & MOTTA, 1987), chegando a 90% nas regiões norte da Europa e leste da América do Norte (SCHINDLER, 1988).

fluoreto podem ser citadas a redução da produção leiteira pelo gado e a danificação de parte das folhas das plantas (BARRASS, 1977; SEWELL, 1978).

O fenômeno da chuva ácida tem um efeito letal sobre os ecossistemas naturais, sejam eles aquáticos ou terrestres (SCHINDLER, 1987; MIRLEAN *et al.*, 2000; LARA *et al.*, 2001; DE MELLO, 2001). Em um estudo de oito anos, Schindler *et al.* (1985) descobriram que espécies-chave na cadeia alimentar de um lago acidificado foram severamente afetadas em pH de 5,9. Peixes também são muito sensíveis à mudanças no nível de pH e normalmente não resistem a níveis inferiores a 4,5 (HUMERES, 1990). Além disso, em ambientes terrestres, a cera protetora das folhas é destruída, nutrientes são carregados do solo, bactérias fixadoras de nitrogênio são eliminadas e a formação do húmus é alterada, diminuindo lentamente a fertilidade do solo (HUMERES, 1990; BARRASS, 1977).

A deposição ácida também pode causar a acidificação dos solos, das águas superficiais e da vegetação, dependendo da sensibilidade do ecossistema receptor (FLUES *et al.*, 2003). Em alguns casos, interações sinérgicas parecem surgir bastante cedo no processo de acidificação, o que sugere que os danos ao ecossistema em questão são mais extensos do que se acredita (SEWELL, 1978; SCHINDLER *et al.*, 1985).

No tocante à vulnerabilidade de um ecossistema, esta pode ser expressa pelo conceito de carga crítica, que define o nível de exposição à poluição que determinado meio pode tolerar sem danos de longa duração (FLUES *et al.*, 2003). Segundo Nilsson e Grennfelt (1988 *apud* FLUES *et al.*, 2003), a carga crítica para acidez de solos é definida como “*a estimativa da maior deposição de compostos ácidos, os quais não causem mudanças químicas no solo, e que poderiam, com o tempo, levar a efeito prejudicial significativo da estrutura e função do ecossistema*”.

O intemperismo, a capacidade de adsorção do sulfato e a capacidade de troca catiônica do solo são fatores que afetam a dinâmica de acidificação do ambiente (FLUES *et al.*, 2003). Esta, por sua vez, aumenta a concentração de alumínio no meio, podendo causar impactos sobre a estrutura e a função da vegetação (NILSSON & GRENNFELT *apud* FLUES *et al.*, 2003). Assim, o valor da carga crítica absoluta para o solo depende de fatores como o tipo de vegetação, textura, topografia e profundidade do solo, da capacidade de adsorção do sulfato e a deposição de cátions básicos da atmosfera, além de fatores meteorológicos e hidrológicos (FLUES *et al.*, 2003) e da

interação com a fauna e a flora durante o período em que ele se formou (BARRASS, 1977).

Segundo Flues et al. (2003), no balanço de massa simples a carga crítica de poluentes para sistemas terrestres correlaciona as características químicas do solo com a resposta das plantas pela razão entre cátions básicos e o alumínio, razão esta que representa a capacidade de neutralização alcalina lixiviável do solo. Estudos para determinação da sensibilidade de diversas espécies vegetais à acidificação indicam um alto limite crítico da razão entre os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ e o Al^{3+} (FLUES *et al.*, 2003) para os terrenos alagadiços e a vegetação de cerrado, fitofisionomias bastantes comuns na região da Baixada Maranhense (Figura 2.2). Além disso, esta área mostra-se como um ecossistema bastante complexo, o que a torna especialmente susceptível aos efeitos da acidificação⁷.

Junk (1980 *apud* COSTA-NETO *et al.*, 2001) afirma que “as áreas alagáveis que margeiam grandes rios formam um dos ecossistemas naturais mais procurados para a ocupação humana face à sua fertilidade”. Geralmente, as comunidades humanas desenvolvem, às margens dos rios, atividades visando à alimentação e à renda (COSTA-NETO *et al.*, 2001), as quais acabam influenciando o ambiente natural (MARANHÃO, 2002).

Os campos naturais da Baixada Maranhense servem como áreas de pastoreio para o gado bovino e bubalino durante os meses de julho a dezembro, período em que não há ocorrência de chuvas no estado (COSTA-NETO *et al.*, 2001). Porém, de janeiro a junho, os campos tornam-se totalmente inundados (Figura 2.2), favorecendo uma elevada produtividade e biodiversidade (IBAÑEZ *et al.*, 2000), sobretudo de peixes, principal base alimentar e econômica da região (COSTA-NETO, 1996 *apud* COSTA-NETO *et al.*, 2001).

Segundo Costa-Neto et al. (2001), os ecossistemas aquáticos da Baixada Maranhense, por serem inundáveis, apresentam extrema complexidade na estrutura e no funcionamento, o que acarreta em uma grande vulnerabilidade desses ecossistemas a ações antrópicas (COSTA-NETO *et al.*, 2001), além de desempenharem importante papel na ciclagem de nutrientes, especialmente o carbono (ESTEVEZ, 1998).

⁷ Algumas doenças nas plantas podem resultar da ausência ou escassez de um elemento mineral essencial ao crescimento sadio das mesmas (BARRASS, 1977).



FIGURA 2.2: Baixada Maranhense e algumas das atividades desenvolvidas na sua área.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Áreas de Estudo

As áreas de estudo foram escolhidas tendo como base a cidade de São Luís, considerada como a fonte principal de emissão de poluentes atmosféricos oriundos de indústrias, zonas portuárias, veículos automotivos etc., e as possíveis fontes receptoras de poluentes (Pinheiro, Viana, Cajueiro e Coqueiro), devido às características meteorológicas da região (ver tópico 3.2). Também foi selecionada uma área livre da influência atmosférica de São Luís na maior parte do ano, considerada como área controle (Panaquatira).

a) São Luís

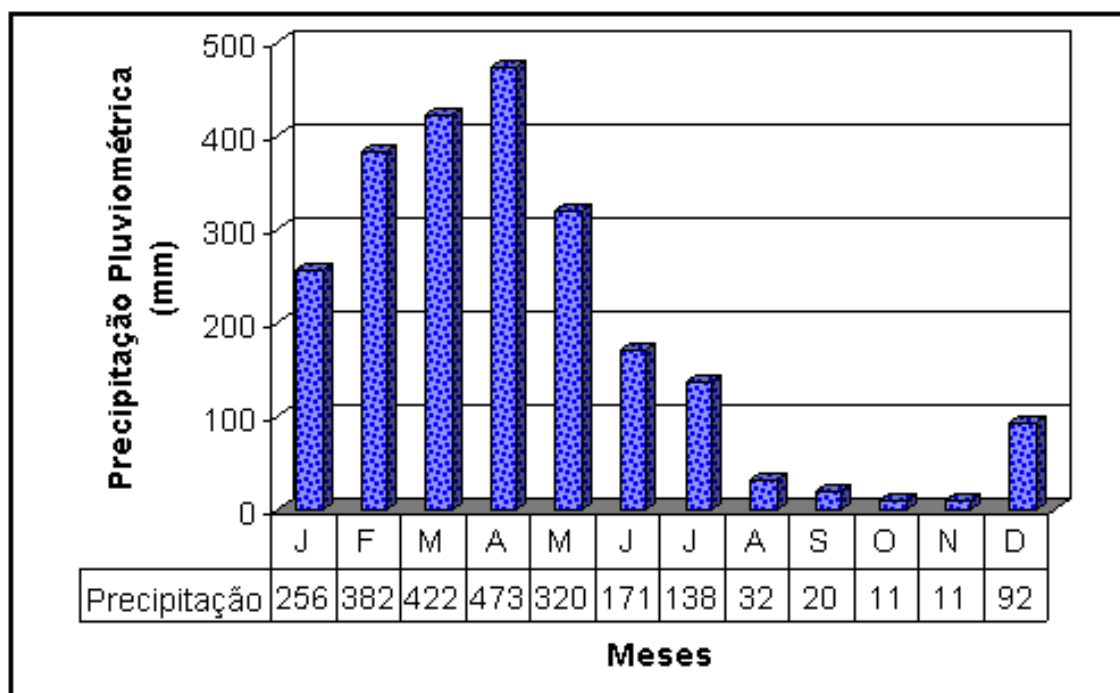
A Ilha do Maranhão encontra-se localizada no litoral norte do Estado do Maranhão (Figura 3.1), na região do Golfão Maranhense (MENDES *et al.*, 2002). Contém quatro municípios (São Luís, São José de Ribamar, Paço do Lumiar e Raposa), sendo São Luís o maior deles e a capital do Estado, com uma extensão territorial de 827 km² e população estimada em quase 980.000 pessoas (IBGE, 2006). O clima é tropical úmido e a temperatura média anual é de 27°C. A precipitação pluviométrica gira em torno de 2000 mm anuais (LABMET, 2004) e ocorre durante todo o ano (MENDES *et al.*, 2002), com 87% desta concentrada entre os meses de janeiro e junho (Figura 3.2).

Nas últimas três décadas, São Luís vem passando por um intenso processo de urbanização e industrialização, decorrente da implantação do Programa Grande Carajás na Amazônia Oriental, com sérias repercussões ambientais não somente na área do projeto, mas também nos estados escolhidos para receber a infra-estrutura para dar suporte à exportação do minério de ferro.



FONTE: Google Earth. Data de captura: 30/10/06

FIGURA 3.1: Localização das áreas de coleta.



FONTE: Laboratório de Meteorologia (LABMET / UEMA).

FIGURA 3.2: Série histórica das chuvas em São Luís-MA, de 1961 a 1990.

Entre 1980 e 1985, como consequência da adoção de uma política de incentivos fiscais por parte do Governo do Estado do Maranhão, foi implantado no distrito industrial, situado a sul do município de São Luís e ocupando 21,1% do território deste, o Consórcio Alumínio do Maranhão (ALUMAR) e o Programa Grande Carajás, controlado pela Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) (MENDES *et al.*, 2002). Além disso, São Luís contava com uma frota estimada de 113.000 veículos automotivos em 2004 (DENATRAN, 2004 *apud* IBGE, 2006), o que significa um veículo para cada 8 habitantes do município.

b) Panaquatira

A área controle, situada em Panaquatira, município de São José de Ribamar ($2^{\circ}26'56''$ - $2^{\circ}27'56''$ S e $44^{\circ}09'11''$ - $44^{\circ}10'55''$ W), leste de São Luís, foi escolhida como tal uma vez que “sofre influência dos ventos Alísios de Nordeste, oriundos das altas regiões tropicais, que percorrem baixas camadas da atmosfera,

atravessando o Atlântico carregado de umidade, ocasionando elevados índices pluviométricos; e dos Alísios Sul, oriundos do Sudeste, causadores de uma reduzida precipitação, produzindo o período de estiagem” (NINA, 2000 *apud* PONTES, 2000). Dessa forma, pelo menos durante a maior parte do ano, a região encontra-se livre da influência das emissões urbanas e industriais de São Luís (TARIFA, 1980).

Esta área apresenta morfologia característica da zona costeira do Estado do Maranhão, com dunas e manguezais entrecortados por canais de maré (CORDEIRO, 1997 *apud* PONTES, 2000). O clima é do tipo quente e úmido, com chuvas de verão e ocasionais chuvas de outono (PONTES, 2000). A precipitação pluviométrica local gira em torno de 51mm mensais de chuva no período de estiagem (julho a dezembro) e 337mm mensais no período chuvoso (janeiro a junho), com médias anuais acima de 2000mm de chuva (LABMET, 2006). A umidade do ar varia entre 40% e 97% (CUTRIM, 1987) e as temperaturas mensais permanecem entre 25 e 30°C, com média anual de 26,1°C (LABMET, 2006).

c) Baixada Maranhense

Localizada a Oeste do Estado do Maranhão, a Baixada Maranhense (1°59'- 4°00'S e 44°21'- 45°33'W) possui o maior conjunto de bacias lacustres do nordeste, com predominância de terras planas, baixas e inundáveis (Figura 2.2), e vegetação de manguezais, campos aluviais e flúvio-marinhos (COSTA-NETO *et al.*, 2001; GASPAR *et al.*, 2005). Possui uma área de 17.750 x 10⁶ km² e duas estações bem definidas: seca e chuvosa, com intervalos aproximados de seis meses para cada uma (IBAÑEZ *et al.*, 2000).

Devido à reconhecida importância desses ecossistemas, o Governo do Estado do Maranhão estabeleceu a Área de Proteção Ambiental (APA) da Baixada Maranhense (IBAÑEZ *et al.*, 2000; COSTA-NETO *et al.*, 2001) como forma de evitar problemas como desmatamento, uso dos campos inundáveis para agricultura, erosão do solo, caça, pesca predatória e invasão por espécies exóticas⁸ (IBAÑEZ *et al.*, 2000).

⁸ Os ecólogos acreditam que modificações – naturais ou artificiais – em um ecossistema causam transformações que não podem ser deduzidas de uma única espécie ou população (SCHINDLER *et al.*, 1985; SCHINDLER, 1987).

A APA da Baixada Maranhense foi Criada pelo Decreto Estadual nº 11.900 de 11 de Junho de 1991, reeditado em 05 de Outubro de 1991. Localiza-se na região continental, de Oeste a Sudeste da Baía de São Marcos, abrangendo os municípios de Anajatuba, Arari, Bequimão, Cajapió, Lago Verde, Matinha, Mirinzal, Monção, Olho D'Água das Cunhãs, Palmeirândia, Penalva, Peri-Mirim, Pinheiro, Pindaré-Mirim, Pio XII, Santa Helena, São Bento, São João Batista, São Mateus, São Vicente de Ferrer, Viana, Vitória do Mearim, além da Ilha dos Caranguejos.

Esta área possui características fisiográficas marcantes, como terras baixas, planas e inundáveis, caracterizadas por campos, matas de galeria, manguezais e bacias lacustres. Seu solo é argiloso, pouco consolidado e apresenta grande retenção de água. Há predominância dos plintossolos, que são solos contendo argila e ricos em ferro e alumínio (RANGEL, 2003). Destaca-se na vegetação a castanheira, a gameleira, a imbaúba, o cedro e o babaçu. Nas ilhas flutuantes encontra-se buritis, aningas, imbaúbas, etc. As aves são abundantes, como a garça branca, a garça azul, jaçanãs, e outras. Os mamíferos comuns são: raposa, guariba, macaco-prego, caititu, veado, guaxinim, pacas e tamanduás.

Como resultado da implantação da APA da Baixada Maranhense pretendia-se amenizar os diversos problemas sócio-ambientais da região decorrentes do modelo de desenvolvimento adotado historicamente (criação de gado bovino e bubalino, caça e pesca indiscriminadas, etc.), de modo a melhorar a qualidade de vida da população (SANTOS, 2004).

Dentre os municípios da Baixada, Pinheiro e Viana, por suas condições geográficas, são particularmente suscetíveis às emissões atmosféricas liberadas pela cidade de São Luís.

c.1) Pinheiro

O município de Pinheiro ($2^{\circ}30' - 2^{\circ}45'S$; $45^{\circ}00' - 45^{\circ}15'W$; Figura 3.1) situa-se na bacia hidrográfica do rio Pericumã, a qual se encontra no centro oeste da Baixada Maranhense, cobrindo uma área total de 10.800km^2 (MARANHÃO, 2002; PINHEIRO, 2000). O rio Pericumã tem 126km de extensão (MARANHÃO, 2002) e

deságua na Baía do Cumã (PINHEIRO, 2000), não tendo ainda uma nascente bem definida (COSTA-NETO, com. pessoal). Dentre os rios da região, o rio Pericumã destaca-se por sua elevada acidez no início das chuvas, chegando a atingir valores de pH em torno de 3,5 (COSTA-NETO, com. pessoal). Ainda se desconhece os processos biogeoquímicos causadores dessa elevada acidez, porém uma hipótese possível seria o carreamento de ácidos húmicos para o leito do rio no início das chuvas (COSTA-NETO, com. pessoal).

A região apresenta um grande mosaico de vegetação, o qual se alterna entre o cerrado aberto nas chapadas e os campos inundáveis nas planícies (PINHEIRO, 2000). Também estão presentes as matas de igapó nas margens de rios e lagos, bem como capoeiras e babaçuais nas áreas de terra firme (OLIVEIRA-PEREIRA & REBÊLO, 2000; PINHEIRO, 2003).

Segundo Pinheiro (2000), uma barragem foi construída pelo DNOS no médio curso do rio (próximo à cidade de Pinheiro), com o objetivo de facilitar a navegação e diminuir a penetração da cunha salina, melhorando a qualidade da água para os projetos de irrigação e piscicultura implantados nas margens do rio.

A precipitação total da região situa-se acima de 2000 mm anuais (IBAÑEZ *et al.*, 2000; LABMET, 2004), com temperaturas variando entre 25 e 30°C (LABMET, 2004).

c.2) Viana

De acordo com o senso do IBGE (2000 *apud* COSTA *et al.*, 2005), o município de Viana (3°-3°15'S; 45°-45°15'W; Figura 3.1) possui uma área de aproximadamente 1.693 km² e população de 44.190 habitantes, sendo banhado por trechos dos rios Mearim, Pindaré e Maracu, este último genuinamente municipal. Existem também vários lagos, destacando-se o lago de Viana, localizado ao sul do município e em pleno perímetro urbano (COSTA *et al.*, 2005).

Como grande parte dos municípios maranhenses situados na Baixada, Viana apresenta um comportamento hidrológico característico, com um período de cheia de, aproximadamente, seis meses (com pico nos meses de abril a maio, quando os

rios e lagos que cortam a região praticamente se confundem), seguido de um período de estiagem nos meses seguintes (COSTA *et al.*, 2005; ARAUJO, 2000).

O clima da região parece oscilar entre o Equatorial e o Subtropical, com temperaturas médias anuais em torno de 27°C e índices pluviométricos acima de 2000mm (LABMET, 2006).

4.2 Informações meteorológicas

Para o objetivo mais amplo do presente trabalho, que é verificar as características das chuvas e sua influência nos ecossistemas terrestres da APA da Baixada Maranhense, decorrentes da emissão de efluentes urbano-industriais da Ilha do Maranhão, torna-se necessário o conhecimento das condições meteorológicas locais, sobretudo da direção e intensidade dos ventos que incidem na Ilha, de modo a determinar a direção preferencial dos ventos e a área de influência dos eventos pluviométricos suscetíveis à atividade urbana e industrial de São Luís. Neste sentido, foram consultados especialistas do Laboratório de Meteorologia da Universidade Estadual do Maranhão (Gunter de Azevedo Reschke) e do Departamento de Construção Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (Sérgio Barreto), além de trabalhos contendo informações meteorológicas da área (TARIFA, 1980).

Com base nas informações climáticas levantadas, a direção predominante dos ventos na ilha é NE (43%), com velocidade média anual de 3,1 m s⁻¹; seguida da direção E (14%), com velocidade média anual de 3,0 m s⁻¹, decorrentes da ação dos anticiclones do Atlântico Sul e do Atlântico Norte (NIMER, 1972 *apud* PEREZ *et al.*, 2003), indicando a escolha adequada das áreas de estudo. Deve-se, todavia, ressaltar que durante a época das chuvas e nos períodos noturnos aumenta o predomínio das calmarias (ventos com menos de 1 m s⁻¹).

Segundo Sewell (1978), poeira e produtos químicos gerados em grandes centros urbanos podem fornecer núcleos para a condensação e congelamento do vapor d'água, induzindo uma maior incidência de chuvas nestas áreas.

4.3 Coleta de dados

a) Coleta de chuva

A metodologia de coleta para o presente trabalho é adaptada dos trabalhos de Lara *et al.* (2001), Flues *et al.* (2002), de Mello e Almeida (2004) e Perez *et al.* (2003).

Amostras de chuva (deposição total) foram coletadas em 2 pontos da Baixada Maranhense (cidades de Pinheiro e Viana) e em 3 pontos da Ilha do Maranhão (Panaquatira, Cajueiro e Coqueiro), entre 1º de janeiro e 30 de junho de 2006, por meio de funis de polipropileno com 24 cm de diâmetro, instalados a 2 m de altura do solo e conectados a garrações de 20 L por intermédio de mangueiras (Figura 3.3). Antes do uso, os coletores foram limpos com sabão EXTRAN neutro e lavados pelo menos sete vezes com água destilada, procedimento este repetido antes de sua reutilização.

Após exposição por uma semana, alíquotas de água (pelo menos 350 mL) foram retiradas de cada coletor, armazenadas e congeladas para posterior análise dos principais íons em laboratório. Ainda em campo foram determinados pH e condutividade em alíquotas não filtradas de cada amostra de precipitação.

De cada amostra foram reservados 150 mL para análises de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- no laboratório na Universidade Federal Fluminense e o restante foi utilizado para análises dos demais íons (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_4^+) no Laboratório de Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão.

Em laboratório, as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 micrômetros de diâmetro e os íons analisados conforme a seguir: Na^+ e K^+ foram determinados por emissão de chama; o Mg^{2+} e o Ca^{2+} por titulometria; NH_4^+ pelo método espectrofotométrico do azul de indofenol; NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- (filtradas em membranas de acetato de celulose com poros de 0,22 micrômetros de diâmetro) foram analisados por cromatografia líquida e o fluoreto por eletrodo específico para fluoreto. Os procedimentos adotados para determinações de NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- foram os mesmo descritos por Souza et al (2006).



FIGURA 3.3: Modelo do coletor artesanal de chuva.

b) Coleta de solo

O Maranhão apresenta pequena variedade de solos, com predominância dos Plintossolos nos campos inundáveis do Golfão Maranhense (RANGEL, 2003).

Foram coletadas 3 amostras do horizonte do solo (0 a 25cm de profundidade), no início do período chuvoso (jan-fev), para cada uma das duas fitofisionomias mais representativas (campos inundáveis e matas secundárias - SANTOS, 2004) de Pinheiro e Viana. O mesmo procedimento foi realizado 4 meses depois (mai-jun), totalizando 12 amostras para cada município (6 para os campos inundáveis e 6 para as matas secundárias; 3 no início das chuvas e 3 no pico da cheia). As amostras foram homogeneizadas em campo e, em laboratório, secas à temperatura ambiente, para posterior peneiramento (2x2 mm) e análises físico-químicas.

A caracterização do solo consistiu na determinação da granulometria (através da técnica de peneiramento convencional e pipetagem para o estabelecimento da porcentagem de argila, silte e areia), do pH⁹ e da capacidade de troca catiônica.

A concentração biodisponível dos cátions Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, e Al³⁺ no solo foi obtida por extração com KCl 1N (Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺) e HCl 0,05N (Na⁺ e K⁺). As metodologias de amostragem e de análises físico-químicas seguem o padrão estabelecido pela EMBRAPA (EMBRAPA, 1979).

A partir das concentrações obtidas, foi calculada a capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva dos solos estudados. A CTC efetiva é a capacidade de troca de cátions ou a capacidade de um sedimento em reter cátions, em um valor de pH próximo ao seu valor natural (COTTA *et al.*, 2006,) e é obtida pela soma dos cátions metálicos totais trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, H⁺, Al³⁺). Valores de CTC maiores que 50 mmol kg⁻¹ evidenciam uma alta capacidade de troca catiônica (COTTA *et al.*, 2006).

4.4 Cálculo da Carga Crítica Parcial (CCP)

Em ecossistemas terrestres, as espécies-chave da cadeia alimentar (produtoras) podem ser afetadas diretamente por contaminantes de vários tipos (SCHINDLER, 1987), entre eles o alumínio (SCHINDLER, 1988; FLUES *et al.*, 2003).

Segundo Flues *et al.* (2003), no balanço de massa simples a carga crítica de poluentes para sistemas terrestres correlaciona as características químicas do solo com a resposta das plantas através da razão entre cátions básicos e o alumínio, razão esta que representa a capacidade de neutralização alcalina lixiviável do solo e é expressa pela fórmula:

$$CCP = (Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+) / Al^{3+}$$

Onde CCP expressa a carga crítica parcial para ecossistemas terrestres através da tolerância da vegetação ao alumínio, já que os três cátions citados são os que melhor oferecem proteção às plantas aos efeitos tóxicos do alumínio (REYNOLDS, 2000 *apud* FLUES *et al.*, 2003). Portanto, através do cálculo da CCP, é possível estimar a vulnerabilidade do solo e da vegetação frente às deposições ácidas locais.

⁹ Além da acidez ativa (pH), foi medida a acidez potencial, ou acidez trocável, através da determinação dos teores de H + Al, pois o Al trocável do solo em solução hidrolisa e gera íons H⁺. (SOARES, 2003)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físico-químicas da chuva

Foram coletadas 72 amostras de chuva (precipitação total) com volume superior a 150 mL nas seguintes localidades: Panaquatira (n = 17), Cajueiro (n = 13), Coqueiro (n = 12), Pinheiro (n = 12) e Viana (n = 18).

Do total de amostras, 47 % apresentaram pH inferior a 5,6, principalmente nos meses de abril e maio e nas localidades de Panaquatira, Cajueiro e Coqueiro, situadas na Ilha do Maranhão (Figura 4.1). Entretanto, ao se considerar o valor 5,0 como o limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por processos naturais (GALLOWAY *et al.*, 1982 *apud* DE SOUZA *et al.*, 2006), apenas 16% das amostras apresentou valores considerados ácidos, em Cajueiro e Coqueiro.

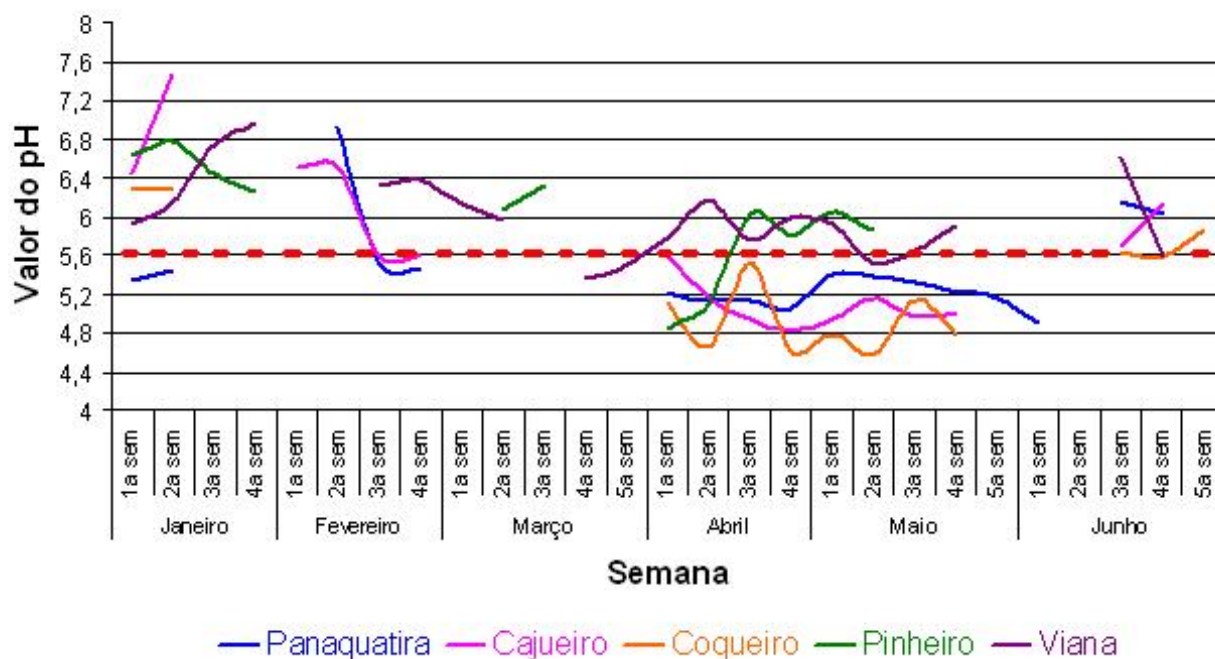


FIGURA 4.1: Variação do pH durante os seis meses de coleta nas áreas de estudo.

Panaquatira (área controle) apresentou eventos de deposição abaixo de 5,6 em 82,3% das amostras, porém apenas uma destas apresentou valores abaixo de 5,0, fato que pode sugerir que a acidez local possa estar sendo causada por processos naturais, haja visto a posição geográfica da cidade.

Embora Pinheiro e Viana tenham apresentado eventos isolados de precipitação ácida, na maior parte do período de estudo estes locais apresentaram precipitação com pH superior ao comumente esperado em ambientes naturais (5,6), principalmente nos meses de janeiro e fevereiro, que marcam o início das chuvas no Estado. Tal fato pode ter explicação nas altas concentrações de amônia encontradas nas amostras de chuva nesse período, além da presença da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que diminui a velocidade do vento na região entre janeiro e abril (SILVA-DIAS *et al.*, 2005) e favorece a deposição local desse composto.

Análises multivariadas mostraram uma alta correlação positiva entre pH e as concentrações de amônio e outros cátions na atmosfera. Os resultados significativos ($p < 0,05$) estão destacados (em vermelho) na tabela 4.1.

TABELA 4.1: Valores das correlações obtidas através de análise multivariada entre o pH e as concentrações dos cátions na atmosfera.

Correlação com o pH	Condutividade	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Panaquatira	-0,966 p=0,000	0,838 p=0,000	0,716 p=0,001	-0,205 p=0,431	-0,066 p=0,801	0,577 p=0,015
Cajueiro	-0,8521 p=0,000	0,6227 p=0,023	0,4652 p=0,109	0,4656 p=0,109	0,7243 p=0,005	0,7406 p=0,004
Coqueiro	-0,9162 p=0,000	0,5973 p=0,040	0,5498 p=0,064	0,2621 p=0,411	0,5089 p=0,091	-0,0169 p=0,958
Pinheiro	-0,892 p=0,000	0,655 p=0,021	0,685 p=0,014	0,486 p=0,110	0,090 p=0,781	0,190 p=0,554
Viana	-0,5763 p=0,012	0,4896 p=0,039	0,6902 p=0,002	0,3197 p=0,196	0,5497 p=0,018	0,6413 p=0,004

Ainda que tenham sido detectadas correlações significativas entre o pH e as concentrações de Na⁺ e Mg²⁺ em algumas localidades, apenas os íons NH₄⁺ e Ca²⁺ são capazes de neutralizar a acidez atmosférica.

A amônia é um gás bastante solúvel em água. Entre os seus vários usos, se destaca como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, como agente neutralizador na indústria de petróleo e como gás de refrigeração em sistemas industriais (FELIX & CARDOSO, 2004).

Na atmosfera, a amônia possui um tempo de residência que varia de uma a duas semanas, podendo ser retirada desta por processos físicos de deposições seca e úmida (maior parte) ou ainda por processos químicos (UGUCIONE *et al.*, 2002; FELIX & CARDOSO, 2004; GUIMARÃES & DE MELLO, 2006).

Algumas fontes naturais de amônia incluem a superfície marinha e as emissões do solo, mas as atividades antropogênicas (como queima de combustíveis fósseis, uso de fertilizantes nitrogenados e atividades pecuárias) têm causado desequilíbrios nos ciclos naturais (SMITH & SMITH, 2001; TRIVELIN *et al.*, 2002; UGUCIONE *et al.*, 2002; FELIX & CARDOSO, 2004; GUIMARÃES & DE MELLO, 2006). Estimativas das fontes de emissão e sorvedouros estão ilustradas na tabela 4.2.

TABELA 4.2: Estimativa de fontes e depósitos globais de amônia atmosférica (1Tg = 10^{12} g).

<i>Fontes</i>	<i>Quantidade de amônia (Tg N ano⁻¹)</i>
Queima de combustíveis fósseis	2
Queima de biomassa	5
Superfície marinha	13
Resíduo de animal doméstico	32
Excremento humano	4
Emissões do solo	19
<i>Sorvedouros</i>	<i>Quantidade de amônia (Tg N ano⁻¹)</i>
Deposição úmida	46
Deposição seca	10
Oxidação pelo radical OH	1

Fonte: FELIX & CARDOSO (2004)

A amônia presente na atmosfera é capaz de tamponar, em certo grau, a acidez provocada por gases e partículas. Uma parte substancial dos ácidos gerados pela oxidação do SO₂ e do NO_x é neutralizada pela amônia, gerando sais de amônio na forma particulada (FELIX & CARDOSO, 2004; DE SOUZA *et al.*, 2006).¹⁰

As regiões de Pinheiro e Viana apresentaram, na média, valores de pH e concentrações de amônia maiores do que os valores considerados naturais (Tabela 4.3), provavelmente em decorrência do grande número de animais de grande porte (gado bovino e bubalino) criados na região. Como as fezes e a urina dos animais são fontes de amônia, a criação extensiva pode resultar em concentrações elevadas do composto no meio (FELIX & CARDOSO, 2004).

TABELA 4.3: Valores médios de pH e concentrações de amônia ($\mu\text{eq L}^{-1}$) em várias regiões do Brasil .

Localidade	pH	NH ₄ ⁺
Panaquatira – MA	5,45	8,60
Cajueiro – MA	5,60	21,89
Coqueiro – MA	5,21	7,51
Pinheiro – MA	6,01	29,98
Viana – MA	5,95	22,27
Primeira Cruz - MA (PEREZ <i>et al.</i> , 2002)	5,12	1,10
Maçõ do Itatiaia – RJ (COSTA & DE MELLO, 1997)	5,10	3,50
Maçõ do Itatiaia - RJ (DE MELLO & ALMEIDA, 2004)	5,34	9,20
Região rural - PR (FLUES <i>et al.</i> , 2003)	4,90	30,0
Bragança – SP (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,40	17,2
Piracicaba – SP (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,50	11,6
Santa Maria – SP (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,30	12,7

¹⁰ Algumas estimativas apontam que a amônia emitida anualmente para a atmosfera pode neutralizar até 32% da produção anual de H⁺ proveniente de fontes naturais e antropogênicas (FELIX & CARDOSO, 2004). O material particulado formado pela neutralização da amônia apresenta maior tempo de residência na atmosfera, quando comparado à espécie gasosa (FELIX & CARDOSO, 2004).

Estimativas realizadas pelo IBGE (2006) em 1996 mostram um grande contingente animal de médio e grande porte nos municípios de Pinheiro e Viana, sendo as aves, os bovinos, os suínos e bubalinos, os grupos mais representativos, nessa ordem (Tabela 4.4). Considerando-se a média de dejetos de cada grupo animal (YAMAJI *et al.*, 2004), tem-se uma emissão desse composto estimada em um pouco mais de 5 milhões de quilos de N-NH₃ por ano em Pinheiro e de quase 7,5 milhões de quilos de N-NH₃ por ano em Viana.

TABELA 4.4: Taxas de emissão de NH₃ oriundas de rebanhos dos municípios de Pinheiro e Viana

Tipo rebanho	Efetivo do rebanho		Fatores de emissão	Total (kg NH ₃ ano ⁻¹)	
	Pinheiro	Viana		Pinheiro	Viana
Asinino	420	937	7,0	2.940	6.559
Aves	89.412	124.916	0,12	10.729	14.990
Bovino	21.838	16.900	5,6	122.293	94.640
Bubalino	3.196	7.217	3,4	10.866	24.538
Caprino	3.683	2.326	1,1	4.051	2.558
Eqüino	2.279	2.429	7,0	15.953	17.003
Muar	838	1.663	7,0	5.866	11.641
Ovino	725	453	1,4	1.015	634,2
Suíno	24.715	60.436	1,5	37.073	90.654
TOTAL	147.106	217.277	-	5.019.257	7.413.491

FONTE: IBGE (2006) e YAMAJI *et al.* (2004).

É importante frisar que, embora possua um maior efetivo total do rebanho, Viana apresentou um menor valor médio para as concentrações de amônio na água da chuva do que Pinheiro, o que pode sugerir que Pinheiro apresenta outras fontes, além do rebanho, capazes de emitir este gás para a atmosfera.

Uma hipótese possível seria a maior atividade agrícola em Pinheiro (Tabela 4.5), já que, no período de um ano, as culturas agrícolas são responsáveis por cerca de 6,7% da emissão de amônia para a atmosfera, devido, entre outras coisas, à

queima de biomassa e à decomposição de resíduos das culturas (BOUWMAN *et al.*, 1997 *apud* TRIVELIN *et al.*, 2002), eventos comuns na Baixada Maranhense.

Plantas também podem perder amônia para a atmosfera por volatilização, principalmente sob efeito de doenças ou déficit hídrico (TRIVELIN *et al.*, 2002). Plantas em condições de deficiência hídrica aceleram a degradação de proteínas e têm diminuídas as atividades das enzimas glutamina sintetase e glutamato-sintase, principais responsáveis pela assimilação da amônia no metabolismo das plantas superiores, o que pode levar à perdas de NH₃ pela parte aérea destas (TRIVELIN *et al.*, 2002).

TABELA 4.5: Área utilizada (hectares) para as atividades agropecuárias em 1996.

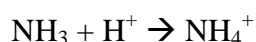
Atividades agropecuárias desenvolvidas	Pinheiro	Viana
Lavoura temporária	6.432,21	4.061,38
Horticultura e produtos de viveiro	4,078	9,887
Lavoura permanente	262,947	59,114
Pecuária	431,04	511,175
Produção mista (lavoura e pecuária)	2.116,33	2.604,49
Silvicultura e exploração florestal	247,211	578,633
Pesca e aquicultura	24,883	64,299
Produção de carvão vegetal	47,665	36,314
TOTAL	9.566,36	7.925,30

FONTE: IBGE (2006)

Partindo-se do pressuposto que os meses anteriores ao período de coleta foram mais secos (de acordo com o padrão para São Luís nos últimos 30 anos - Figura 3.2), pode-se inferir uma perda excessiva de amônia pelas plantas no período de estiagem, devido a pouca água necessária ao metabolismo ideal das diversas espécies vegetais da Baixada.

Características do solo e condições climáticas também são responsáveis pela dinâmica do nitrogênio. Em condições normais, através da hidrólise da uréia no solo, ocorre a formação do íon amônio (NH₄⁺), que é transformado em NO₃⁻ pela

atividade biológica no processo de nitrificação, ou em amônia sob condições de elevado pH (condição de Pinheiro – ver tópico 4.2: Análise do solo), sendo esta perdida para a atmosfera (COSTA *et al.*, 2004), pois o aumento da acidez (mais H⁺) conduz à maior estabilidade da forma iônica, enquanto que o inverso favorece a formação de NH₃, que é volátil:



Além do pH, o poder tampão do solo, a textura, a mineralogia da fração argila, a umidade, a capacidade de troca catiônica, a temperatura, o teor de matéria orgânica, a presença de óxidos de ferro e o potencial redox são fatores que podem influenciar nas perdas gasosas de NH₃ do solo (COSTA *et al.*, 2004). Solos saturados por água também contribuem para o acréscimo na concentração de amônia na atmosfera (COSTA *et al.*, 2004).

Segundo Silva e Sengik (1994 *apud* Costa *et al.*, 2004), atmosferas saturadas por água (como as da Baixada Maranhense) também contribuem para as perdas de amônia, mesmo em solos com baixo conteúdo de água, por favorecer a contínua hidrólise da uréia.

Considerando-se a influência antrópica, sistemas de esgotamento sanitário, corpos d'água receptores de esgoto não tratado, depósitos de lixo, veículos e queima de biomassa são potenciais fontes emissoras de amônia (DE SOUZA *et al.*, 2006) e podem ser observados em Pinheiro e Viana. Desta forma, o conjunto de fatores acima citados, atuando simultaneamente, pode justificar os elevados índices deste gás encontrados nessas cidades.

A concentração dos demais cátions foi variável para cada área de estudo. Embora estejam acima dos valores máximos esperados para a água da chuva (THURMAN & BURTON, 2001), as concentrações médias obtidas em cada local de estudo, quando comparados a algumas médias de regiões brasileiras, não diferem significativamente destas (Tabela 4.6).

Uma exceção é a alta concentração média do íon Na⁺ em Viana. Uma das fontes naturais de Na⁺ é a emissão marinha (COSTA & DE MELLO, 1997; PEREZ *et al.*, 2003; DE MELLO *et al.*, 2004; DE SOUZA *et al.*, 2006), mas como a concentração deste íon se mostrou maior em Viana do que em Panaquatira (região costeira), pode-se

supor que outros fatores estejam contribuindo para a emissão de Na^+ para a atmosfera de Viana. Uma alternativa possível seria a adsorção de Na^+ , na forma de Na_2O , na cinza resultante da queima de carvão vegetal local (FLUES *et al.*, 2002; FLUES *et al.*, 2003).

Análises do Na^+ no solo de Viana mostraram uma elevada concentração deste elemento também nos campos inundáveis no início do ano, provavelmente em decorrência do solo tipo Plintossolo na região (RANGEL, 2003). A elevada evaporação promoveria a formação de sais sobre a superfície do solo e estes seriam transferidos para a atmosfera pela ação dos ventos, incorporando-se à chuva.

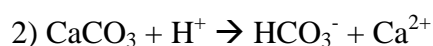
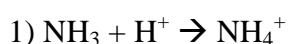
TABELA 4.6: Concentrações médias ($\mu\text{eq L}^{-1}$) dos demais cátions em águas de chuva de diversas regiões do país.

Localidade	pH	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}
Panaquatira – MA (presente estudo)	5,45	33,26	14,59	14,59	0,11
Cajueiro – MA (presente estudo)	5,60	37,48	25,58	21,54	1,05
Coqueiro – MA (presente estudo)	5,21	11,96	11,51	16,83	0,24
Pinheiro – MA (presente estudo)	6,01	30,38	6,80	15,33	0,81
Viana – MA (presente estudo)	5,95	103,67	17,88	13,78	0,41
Primeira Cruz-MA (PEREZ <i>et al.</i> , 2002)	5,12	26,90	3,30	5,00	39,5
Serra de Itatiaia (MELLO & ALMEIDA, 2004)	5,34	1,10	0,80	2,40	0,70
Região rural (FLUES <i>et al.</i> , 2002)	4,90	35,0	10,0	64,0	24,0
Bragança (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,40	2,30	2,50	3,40	1,20
Campinas (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,50	2,70	1,60	3,60	1,20
Piracicaba (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,50	2,10	2,10	4,30	1,90
Santa Maria (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,30	4,20	2,50	7,00	2,30

Os valores de Ca^{2+} se mostraram maiores que de outras regiões do Brasil, (exceto para a região rural de Figueira – PR: FLUES *et al.*, 2002), enquanto os de Mg^{2+} se mostraram menores (exceto para a região da Serra de Itatiaia - RJ: MELLO & ALMEIDA, 2004). Concentrações de Ca^{2+} maiores que as de Mg^{2+} em áreas continentais indicam que esses elementos podem estar sendo emitidos para a atmosfera

através do solo (COSTA & DE MELLO, 1997; LARA *et al.*, 2001). Fontes antrópicas de Ca^{+2} incluem o uso de CaCO_3 para calagem do solo (FLUES *et al.*, 2003).

Ante o exposto, pode-se deduzir que as altas concentrações de Ca^{2+} (na forma de CaCO_3) e NH_3 estariam ajudando a neutralizar parte da potencial acidez atmosférica em Pinheiro e Viana (FLUES *et al.*, 2002; FLUES *et al.*, 2003):



Com relação às concentrações de K^+ , estas se mostraram bastante elevadas em Cajueiro e Viana, quando comparado a outras regiões do Brasil. Fontes naturais deste íon incluem a superfície marinha (COSTA & DE MELLO, 1997; PEREZ *et al.*, 2002) e a contribuição vegetal, através da copa das árvores, para a atmosfera (PEREZ *et al.*, 2002). Estes fatores estariam favorecendo as altas concentrações encontradas em Cajueiro¹¹, uma vez que esta região possui uma grande área de manguezais no seu entorno. Já em Viana possivelmente seriam fontes antrópicas que estariam atuando, como o uso de fertilizantes e/ou a ressuspensão do solo de áreas agrícolas (FLUES *et al.*, 2003), bem como a queima de biomassa (queimadas) na região (LARA *et al.*, 2001).

Além disso, análises de componentes principais realizadas para o pH, a condutividade e as concentrações dos diversos íons na atmosfera mostraram padrões significativos para diversos fatores (Tabela 4.7), que sugerem as seguintes hipóteses:

a) Panaquatira estaria sofrendo influência predominantemente marinha na composição química da precipitação, uma vez que o aumento de pH é acompanhado pela elevação nas concentrações dos íons NH_4^+ , Cl^- e SO_4^{2-} . Esta hipótese pode ser confirmada pela localização geográfica do local (zona costeira);

b) Cajueiro também apresentaria influência predominantemente marinha, devido à presença dos íons Cl^- e SO_4^{2-} na primeira componente principal. Na segunda componente, K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , e Na^+ e NH_4^+ , na terceira, indicam também forte influência marinha na composição atmosférica de Cajueiro.

¹¹ A mesma explicação serve para as altas concentrações de Ca^+ e Mg^+ encontradas em Cajueiro, bem maiores que as encontradas em outros locais.

TABELA 4.7: Análise de Componentes Principais (PCA) para o pH, a condutividade e concentrações ($\mu\text{eq L}^{-1}$) dos íons nas localidades estudadas.

Parâmetro	Panaquatira (n=17)			Cajueiro (n=13)			Coqueiro (n=12)			Pinheiro (n=12)				Viana (n=18)		
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 1	Fator 2	Fator 3
pH	0,953	0,119	-0,007	0,727	0,576	0,278	0,896	-0,247	0,274	0,108	0,873	0,425	-0,106	0,690	0,444	0,439
Cond	-0,960	0,034	0,001	-0,836	-0,138	-0,380	-0,965	-0,073	-0,196	0,097	-0,983	-0,076	0,097	-0,284	-0,763	-0,041
Na	0,673	0,539	-0,279	0,063	0,468	0,726	0,424	0,250	0,786	0,369	0,336	0,825	0,161	0,857	-0,071	0,438
K	-0,065	-0,563	-0,536	-0,046	0,869	0,245	-0,010	-0,066	0,945	0,165	0,157	0,917	0,063	0,614	0,289	-0,545
Ca	-0,100	0,288	0,634	0,275	0,895	0,061	0,428	-0,428	0,217	0,946	-0,136	0,186	-0,135	0,908	0,036	-0,036
Mg	0,558	0,640	-0,245	0,365	0,866	-0,054	0,206	0,903	0,069	0,980	0,017	0,168	0,075	0,956	-0,126	0,085
NH ₄	0,948	0,020	0,019	0,242	0,179	0,783	0,428	0,097	0,856	0,711	0,508	0,108	0,175	0,342	-0,753	0,073
F	0,031	0,124	-0,878	-0,807	0,537	0,028	-0,281	0,698	0,046	-0,024	0,193	-0,169	-0,929	0,005	0,640	0,067
NO ₃	0,486	0,611	-0,183	0,200	-0,323	0,680	ND	ND	ND	0,551	0,283	-0,264	0,460	0,848	0,138	0,228
Cl	0,354	0,768	0,277	0,891	-0,033	0,177	0,700	0,559	0,119	0,975	0,074	0,168	0,099	0,295	-0,061	0,816
SO ₄	-0,286	0,884	0,000	0,894	0,168	-0,065	-0,116	0,874	0,072	0,986	0,031	0,115	0,076	0,212	0,204	0,744
Expl.Var	3,951	2,876	1,708	3,785	3,330	1,926	2,906	2,706	2,429	4,772	2,266	1,922	1,195	4,375	1,926	1,974
Prp.Totl	0,359	0,261	0,155	0,344	0,303	0,175	0,291	0,271	0,243	0,434	0,206	0,175	0,109	0,398	0,175	0,179

ND = não detectado, por não haver variação nas concentrações de NO₃ em Coqueiro (valores abaixo do limite de detecção do método).

Já a presença de F^- na primeira componente principal sugere uma possível influência da indústria de pelletização da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), uma vez que siderúrgicas encontram-se entre as potenciais fontes de emissão de fluoreto para a atmosfera (BARRASS, 1977; SEWELL, 1978). Também foram observadas altas concentrações de fluoreto na atmosfera no povoado de Coqueiro (Tabela 4.8), localidade situada próxima à indústria de alumínio do Consórcio Alumar.

TABELA 4.8 Concentrações médias ($\mu\text{eq L}^{-1}$) dos ânions em amostras de chuva em diversas regiões do país.

Localidade	pH	F^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
Panaquatira – MA (presente estudo)	5,45	0,0048	1,34	141,51	4,76
Cajueiro – MA (presente estudo)	5,60	0,0057	0,70	117,12	6,61
Coqueiro – MA (presente estudo)	5,21	0,0096	0,00	58,68	16,38
Pinheiro – MA (presente estudo)	6,01	0,0048	1,86	253,15	60,30
Viana – MA (presente estudo)	5,95	0,0047	5,03	185,51	19,80
Primeira Cruz-MA (PEREZ et al, 2002)	5,12	-	1,80	96,00	23,00
Serra (MELLO & ALMEIDA, 2004)	5,34	-	6,00	3,30	5,40
Região rural (FLUES <i>et al.</i> , 2002)	4,90	-	13,00	16,00	138,00
Bragança (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,40	-	14,50	5,20	17,30
Campinas (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,50	-	17,90	6,30	19,90
Piracicaba (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,50	-	13,80	6,00	14,80
Santa Maria (LARA <i>et al.</i> , 2001)	4,30	-	12,30	8,00	11,50

c) Coqueiro estaria sofrendo fraca influência marinha (Mg^{2+} e SO_4^{2-} na segunda componente), uma vez que este povoado encontra-se situado mais no interior da Ilha. Na^+ , K^+ e NH_4^+ na terceira componente indicariam queima de biomassa na região, provavelmente decorrente da localização do ponto de coleta, próximo a uma indústria cerâmica, a qual seria também responsável pelas altas concentrações de fluoreto detectadas em Coqueiro.

Embora não tenha apresentado resultado significativo para fluoreto, notar que o valor da canônica na segunda componente principal (0,698) encontra-se próximo do limite de representatividade do teste (0,70), o que sugere que a concentração de fluoreto poderia ser significativa com um número maior de amostras;

d) Pinheiro estaria sofrendo forte influência marinha na composição química da precipitação, devido à alta correlação entre os íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} e Cl^- na primeira componente. A presença de Na^+ e K^+ na terceira componente pode refletir fontes antrópicas.

Pinheiro estaria igualmente sofrendo influência do F^- (quarta componente). Uma explicação possível seria a existência de fábricas processadoras de fertilizantes na região, potenciais fontes de emissão de fluoretos para a atmosfera; uma outra hipótese, menos provável, seria Pinheiro estar recebendo influência do fluoreto emitido para a atmosfera pela indústria de pelletização da CVRD através dos ventos leste que incidem sobre a Ilha do Maranhão;

e) Viana estaria sofrendo influência do solo e de origem antrópica (atividades agropecuárias), devido à correlação entre os cátions Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{2+} e NO_3^- , na primeira componente. A presença de NH_4^+ na segunda componente pode indicar elevada queima de biomassa na região.

Dados da correlação de Spearman, realizadas entre o pH e as concentrações dos ânions, mostraram correlações significativas entre cloreto e sulfato com o pH da água da chuva de Pinheiro, bem como correlação entre fluoreto e pH da água da chuva em Cajueiro (Tabela 4.9). Como já mencionado, a alta concentração do fluoreto em Cajueiro pode ser explicada pela presença da indústria de pelletização da Companhia Vale do Rio Doce.

Já as correlações obtidas entre o pH e os íons cloreto e sulfato em Pinheiro parecem indicar uma significativa contribuição marinha para esses íons.

As altas concentrações de SO_4^{2-} encontradas em Coqueiro, Pinheiro e Viana parecem estar relacionadas à queima de carvão, uma vez que no povoado de Coqueiro existe uma indústria cerâmica próxima ao ponto de coleta, enquanto que os dois outros municípios citados são regiões rurais.

TABELA 4.9: Valores das correlações obtidas através de análise de Spearman entre o pH e as concentrações dos ânions em águas de chuva.

Correlação com o pH	F ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
Panaquatira	0,131 p=0,615	0,284 p=0,284	0,100 p=0,701	0,048 p=0,855
Cajueiro	0,733 p=0,004	0,227 p=0,456	0,545 p=0,054	0,521 p=0,068
Coqueiro	-0,440 p=0,152	ND	0,231 p=0,470	-0,503 p=0,095
Pinheiro	0,038 p=0,905	0,124 p=0,702	0,832 p=0,000	0,741 p=0,005
Viana	0,320 p=0,195	0,414 p=0,087	0,333 p=0,176	0,353 p=0,151

ND = Não detectado.

A queima de carvão também estaria liberando Na⁺ e Cl⁻ para a atmosfera, que, somados aos íons provenientes do borrfifo marinho, seriam responsáveis pelas maiores concentrações destes íons em Pinheiro. Coqueiro e Viana sofreriam apenas influência parcial do borrfifo marinho, pois apresentam menores concentrações de sulfato, cloreto e sódio que Pinheiro (exceto Viana, que apresenta valores de sódio maiores, por motivos já expostos).

Em Coqueiro não foram detectadas concentrações elevadas de NO₃⁻ (limite de detecção do método: 1,00 µeq L⁻¹). Uma hipótese possível seria a reação dos íons NH₄⁺ com os íons NO₃⁻ e Cl⁻ da região, resultando na formação de partículas e sais dissolvidos em soluções concentradas. Para que isto possa ocorrer, são necessárias atmosferas com umidade relativa acima de 62% a 25°C (FELIX & CARDOSO, 2004). O material particulado formado pela neutralização da amônia permaneceria mais tempo na atmosfera e seria transportado a longas distâncias, uma vez que os aerossóis contendo amônio formam a fração de menor tamanho do material particulado atmosférico (FELIX & CARDOSO, 2004).

Embora não tenham sido realizadas medições de temperatura e umidade relativa nas áreas, estas hipóteses são reforçadas pelas baixas concentrações de Cl⁻ e NH₄⁺ em Coqueiro.

4.2 Características físico-químicas do solo

Dados das análises dos solos mostraram pH variando de 4,3 (campos inundáveis) a 4,7 (mata secundária) em Pinheiro e de 4,3 (campos inundáveis) a 6,2 (mata secundária) em Viana (Tabela 4.10).

A caracterização física do solo em Pinheiro evidenciou substratos predominantemente arenosos (franco argilosos arenosos) nas matas secundárias (com $25,0 \pm 17,2\%$ de areia, $20,5 \pm 22,8\%$ de silte e $29,5 \pm 10,6\%$ de argila) e predominantemente argilosos nos campos inundáveis (com $5,8 \pm 5,8\%$ de areia, $38,5 \pm 6,4\%$ de silte e $50,0 \pm 2,8\%$ de argila).

TABELA 4.10: Valores do pH e das concentrações de alguns íons (mmol/dm³) em amostras de solo de Pinheiro e Viana segundo a época do ano.

Parâmetro	Pinheiro				Viana			
	Mata secundária		Campo inundável		Mata secundária		Campo inundável	
	jan/06	mai/06	jan/06	mai/06	fev/06	jun/06	fev/06	jun/06
pH H ₂ O	4,4	4,7	4,3	4,3	6,2	6,1	4,3	3,7
pH CaCl ₂	3,8	4,1	3,7	3,7	5,6	5,5	4,5	3,9
Ca ²⁺	4	15	23	21	37	31	25	14
Mg ²⁺	11	19	65	58	13	8	22	14
K ⁺	3,1	4,4	4,4	5,3	3,6	2,6	11,6	2,5
Al ³⁺	15	10	33	31	23	23	74	ND*
CCP	1,21	3,84	2,80	2,72	2,33	1,81	0,79	30,50
Na ⁺	4,3	5,5	7	8,6	4,2	3,1	14,6	3
H ⁺	83	83	183	154	96	60	256	112
H ⁺ + Al ³⁺	98	93	216	185	119	83	330	113
CTC	120,4	136,9	315,4	277,9	176,8	127,7	403,2	146,5

ND* = Não detectado. Considerado igual a 1,0 para efeitos de cálculo da CCP.

A acidez foi considerada alta para os dois ecossistemas estudados em Pinheiro (Mata secundária: $4,6 \pm 0,2$; Campos inundáveis: $4,3 \pm 0,0$). Estes resultados

estão de acordo com a situação de elevada acidez do Rio Pericumã, cujo pH atinge valores mínimos de 3,5 no início das chuvas (COSTA-NETO, com. pessoal). Os solos da região apresentaram uma CTC efetiva média de $128,7 \pm 11,7$ mmol/dm³ na mata secundária e de $296,7 \pm 26,5$ mmol/dm³ nos campos inundáveis.

Em trabalho com diferentes tipos de solos, Sambati et al. (2003) observaram correlações positivas significativas entre a CTC e os teores de carbono orgânico, o que sugere que a maior CTC efetiva nos campos inundáveis deve-se à maior quantidade de matéria orgânica encontrada nesses ecossistemas.

As concentrações dos íons variaram pouco nos campos inundáveis de Pinheiro, tendo aumentado entre os dois períodos de coleta na mata secundária (Figura 4.3). Uma exceção foi o alumínio, que teve sua concentração menor após as chuvas. Normalmente Ca^{2+} e Al^{3+} possuem tendências antagônicas, capazes de explicar a variação do pH devido à diminuição dos teores de Al^{3+} .

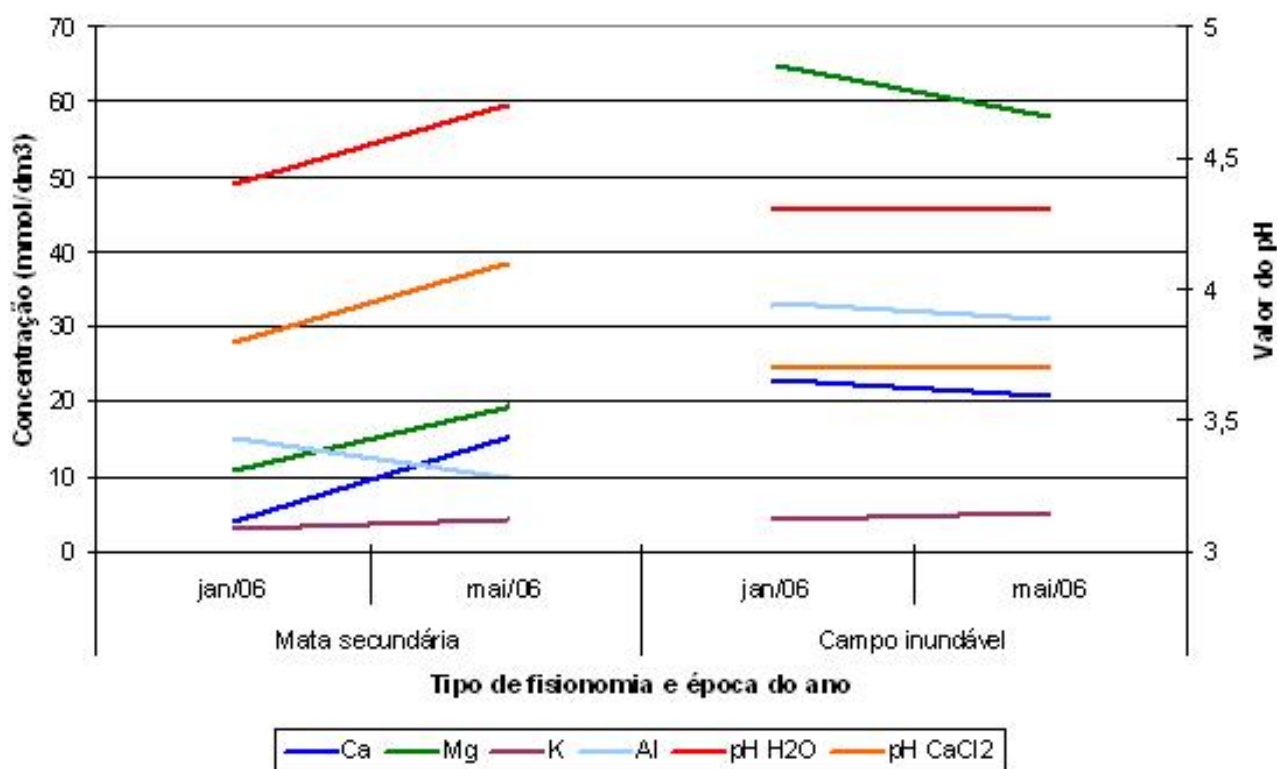


FIGURA 4.3: Variação temporal nas concentrações dos íons nos solos de Pinheiro.

O aumento da concentração dos íons no solo (exceto Al^{3+}) das matas secundárias parece estar relacionado à cota dos pontos de amostragem. Em estudo sobre química do solo em diferentes fisionomias, Moreno e Schiavini (2001) encontraram maiores concentrações de cálcio, magnésio, fósforo e potássio e menores concentrações de alumínio nos pontos mais baixos dentro das fisionomias estudadas, situação semelhante à dos pontos de amostragem da mata secundária deste estudo. Segundo Johnston (1992 *apud* MORENO & SCHIAVINI, 2001), cátions aumentam sua concentração no solo nos pontos mais baixos do relevo, tendência que não ocorre com o alumínio.

Já o leve decréscimo na concentração de alguns íons nos campos inundáveis pode ter ocorrido em consequência da elevação dos níveis de água do Rio Pericumã e solubilização desses elementos no pico da cheia. Essa solubilização pode resultar na remobilização para outra parte da bacia, contribuindo na dinâmica da formação de alguns solos e na alteração da absorção de elementos pelas plantas adaptadas aos ambientes de inundação (LIMA *et al.*, 2005).

A caracterização física dos solos em Viana mostrou substratos predominantemente arenosos (franco arenosos) nas matas secundárias (com $74 \pm 5,66\%$ de areia, $13,0 \pm 1,41\%$ de silte e $13,0 \pm 7,07\%$ de argila) e solos predominantemente argilosos (muito argilosos a franco argilosos arenosos) nos campos inundáveis (com $31,50 \pm 34,65\%$ de areia, $25,0 \pm 9,90\%$ de silte e $43,50 \pm 24,75\%$ de argila).

Também em Viana a acidez foi considerada alta para os campos inundáveis ($4,00 \pm 0,42$). Já na mata secundária os solos não se mostraram tão ácidos ($6,15 \pm 0,07$). Os solos da região originaram uma CTC efetiva média de $274,85 \pm 181,51 \text{ mmol/dm}^3$ nos campos inundáveis e de $152,25 \pm 34,72 \text{ mmol/dm}^3$ na mata secundária, seguindo o mesmo padrão de Pinheiro (maior CTC nos solos mais argilosos e com maiores teores de matéria orgânica). Ao contrário de Pinheiro, as concentrações dos íons variaram significativamente nos campos inundáveis de Viana, tendo as concentrações de Al^{3+} chegado próximo a zero nesta fisionomia. Uma leve diminuição nas concentrações dos íons também foi observada na mata secundária (Figura 4.4).

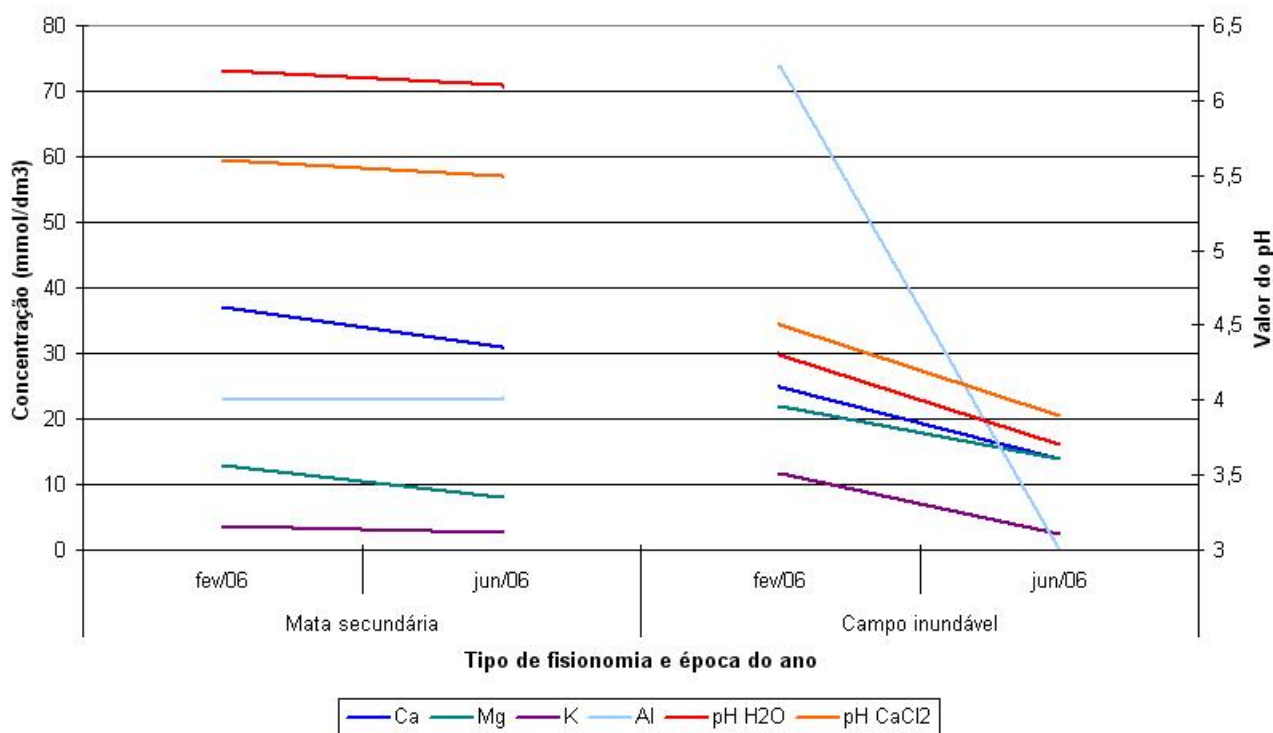


FIGURA 4.4: Variação temporal nas concentrações dos íons nos solos de Viana.

A inundação altera o equilíbrio dos elementos do solo, resultando em importantes mudanças físicas, químicas e biológicas, das quais a mais significativa é o decréscimo do potencial redox, que representa uma medida quantitativa da tendência de um dado sistema oxidar ou reduzir substâncias ou elementos suscetíveis a esse fen meno (LIMA *et al.*, 2005).

Embora os c t es trocáveis não sejam diretamente influenciados pela oxirredu o em ambientes sujeitos   inunda o, grandes quantidades de NH_4^+ , Fe^{2+} e Mn^{2+} podem deslocar quantidades consideráveis de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ dos sítios de troca, aumentando seus teores em soluço (SANCHEZ, 1981 *apud* LIMA *et al.*, 2005).

Em solos fortemente reduzidos, como os campos inundáveis da Baixada Maranhense, o teor de ferro em soluço pode vir a ser muito elevado, principalmente em solos com altas concentra es de óxidos de ferro e de matéria org nica¹² (LIMA *et al.*, 2005). No geral, o maior conteúdo de matéria orgânica nos horizontes superficiais do solo também   responsável por elevados teores de Mn. Solos de várzea e Alissolos

¹² A matéria orgânica influencia a dinâmica do ferro através de efeitos inibidores do processo de cristaliza o dos óxidos de ferro e como fonte de energia para os microorganismos responsáveis pela redu o dos compostos oxidados (LIMA *et al.*, 2005)

apresentam aumentos significativos nos teores de manganês em suspensão após a inundação, à semelhança do que ocorre com o ferro (LIMA *et al.*, 2005).

Dessa forma, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ podem ter sido deslocados do sedimento na presença de grandes concentrações de Fe e Mn em solução. Os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ normalmente são mais elevados nos horizontes superficiais, principalmente em solos de várzea, e estão diretamente relacionados a seus teores trocáveis. K^+ e Na^+ têm seus teores em solução também diretamente correlacionados com o ferro em solução (LIMA *et al.*, 2005).

Na avaliação da Carga Crítica Parcial (CCP), os valores variaram de 1,21 a 3,84 em Pinheiro e de 0,79 a 30,50 em Viana. Considerando-se o valor limítrofe dos modelos estabelecidos para terrenos alagadiços como 10 (FLUES *et al.*, 2003), deduz-se que o solo das regiões estudadas são extremamente susceptíveis às deposições ácidas, pois valores abaixo de 10 para esses tipos de ecossistemas indicam que o alumínio presente torna-se tóxico às espécies vegetais, diminuindo o crescimento das raízes destas (FLUES *et al.*, 2003).

O alto valor para CCP dos campos inundáveis de Viana (30,5) no mês de junho (pico da cheia) se deve às baixas concentrações de alumínio nos solos dos campos inundáveis neste período. Este elemento pode ter sido solubilizado do solo sob ação da dinâmica de inundação do sistema lacustre de Viana¹³. De acordo com Olivie-Lauquet *et al.* (2001 *apud* LIMA *et al.*, 2005), o aumento do alumínio em solução nas massas de água sobre campos inundáveis estaria associado ao aumento da solubilização de Fe e Mn em solução. Assim, o aumento da massa de água do lago sobre os solos inundáveis estaria atuando como proteção (física e química) a deposições ácidas no período da cheia.

Embora tenham apresentado eventos de precipitação ácida, Pinheiro e Viana registraram chuva com pH acima de 5,6 em 83,3% e 80,0%, respectivamente, dos eventos de precipitação total analisados durante o período de estudo, em decorrência dos altos teores de NH_4^+ encontrados nas amostras de chuva desses locais. Conseqüentemente, os eventos de precipitação que ocorrem nessas áreas não são

¹³ Este processo não foi verificado em Pinheiro porque os pontos de amostragem não estavam mais inundados no mês de maio, haja vista a pouca quantidade de chuva neste município neste ano. Embora tenha também chovido pouco em Viana, a área de amostragem ainda estava inundada durante a segunda coleta (junho).

prejudiciais à fertilidade do solo e subsequente desenvolvimento da vegetação local. Todavia, sais de amônio podem se tornar prejudiciais ao solo, pois neste compartimento podem reagir formando compostos ácidos através de processos de nitrificação e liberar mais H^+ do que a deposição ácida propriamente dita (FLUES *et al.*, 2003).

Já os eventos de precipitação ácida que ocorrem na Ilha do Maranhão podem estar sendo nocivos à qualidade do solo das regiões afetadas por este tipo de precipitação, portanto o conhecimento quantitativo e qualitativo das deposições atmosféricas torna-se de fundamental importância para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos e da influência das atividades antrópicas nesses processos (DE SOUZA *et al.*, 2006). Assim, estudos mais completos da dinâmica dos elementos na atmosfera e suas interações com diversos compartimentos terrestres (solos, plantas, corpos hídricos, etc.), através da aplicação de modelos matemáticos com um maior número de informações, tornam-se necessários ao desenvolvimento de políticas de gestão voltadas ao controle da emissão desses elementos.

5 CONCLUSÕES

A maioria das regiões estudadas neste trabalho (Panaquatira, Cajueiro e Pinheiro) apresentou marcante influência marinha na composição química da precipitação, situação já esperada devido a sua localização costeira.

Os pontos de amostragem situados em São Luís (Panaquatira, Cajueiro e Coqueiro) apresentaram eventos de deposição ácida em 47% das amostras. Entretanto, ao se considerar o valor 5,0 como limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por processos naturais, apenas 16% das amostras, situadas em Cajueiro e Coqueiro, se enquadram na classificação de elevada acidez, indicando que os processos urbano-industriais de São Luís poderiam estar influenciando no pH das chuvas nessas regiões.

Dentre os íons, fluoreto teve suas maiores concentrações em Cajueiro e Coqueiro, possivelmente devido à proximidade dessas localidades com a Companhia Vale do Rio Doce e ALUMAR, respectivamente, indústrias por natureza potenciais emissoras deste elemento para a atmosfera.

Embora tenham apresentado eventos isolados de deposição ácida, Pinheiro e Viana receberam, predominantemente, eventos de deposição com pH acima do esperado (5,6) para ambientes naturais. Tal fato pode ter sua origem nos altos teores de amônio encontrados nas amostras de chuva dessas regiões, provavelmente em decorrência da criação extensiva de animais, os quais liberam grandes quantidades de uréia em seus dejetos que, ao sofrer hidrólise no solo, volatiliza amônia e gás carbônico para a atmosfera.

Atividades agrícolas ou a queima de carvão também estariam influenciando na composição química das águas de chuva coletadas nas regiões de Pinheiro, Viana e Coqueiro.

Os solos estudados na Baixada Maranhense mostraram uma grande suscetibilidade à acidez a partir do cálculo da carga crítica parcial (CCP). Ainda que não estejam ocorrendo fenômenos de deposição ácida nesses locais, os altos teores de amônio podem ser prejudiciais ao solo, uma vez que o amônio, pode levar à formação de íons H^+ pelo processo de nitrificação.

O cálculo para o lago de Viana no pico da chuva mostrou um alto valor (30,5) para a CCP neste período, indicando que a solubilização do alumínio sob ação do volume da massa de água parece constituir um mecanismo eficaz na redução deste elemento no solo e, conseqüentemente, dos efeitos tóxicos para as plantas. Este aumento de alumínio em solução estaria associado aos teores de ferro e manganês em solução, elementos comuns nos solos da Baixada Maranhense.

Estudos mais completos da dinâmica dos elementos na atmosfera e suas interações com diversos compartimentos do planeta (solos, plantas, corpos hídricos, etc.), através da aplicação de modelos matemáticos com um maior número de informações, tornam-se necessários ao desenvolvimento de políticas de gestão voltadas ao controle da emissão desses elementos, notadamente em áreas de elevada vulnerabilidade como as Unidades de Conservação.

A atmosfera tem acumulado diversas substâncias nocivas à vida, fazendo nascer a necessidade de reflexões e ações de prevenção capazes de manter a qualidade do ar. Conseqüentemente, além do esforço de primar pelo equilíbrio estabelecido naturalmente, deve-se reduzir a poluição de todas as formas possíveis, de forma a reduzir os impactos da atividade humana sobre o meio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYOADE, J.O. **Introdução à climatologia para os trópicos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 332p.

BARBOSA, B. A natureza contra-ataca. **Veja (15)**, ed.1696, 2001. p. 92-95.

BARRASS, R. **Biologia: alimento e povo**. São Paulo: Melhoramentos, 1977. 242p.

CARVALHO, F. G.; JABLONSKI, A.; TEIXEIRA, E. C. Estudo das partículas totais em suspensão e metais associados em áreas urbanas. **Química Nova 23 (5)**, 2000. p. 614-617.

CONSUL, J.M.D.; THIELE, D.; VESES, R.C.; BAIBICH, I.M. Decomposição catalítica dos óxidos de nitrogênio. **Quím. Nova (27)**, nº 3, 2004. p. 432-440.

COSTA, A.C.S.; FERREIRA, J.C.; SEIDEL, E.P.; TORMENA, C.A.; PINTRO, J.C. Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia em três solos argilosos tratados com uréia. **Acta Scientiarum: Agronomy (26)**, nº 4, 2004. p. 467-473.

COSTA, C.L.; LIMA, R.G.; RODRIGUES, E.I.; LOPES, I.A.; SANTOS, M.C.F. Estudos preliminares do balanço hídrico de Viana (MA) e suas implicações para o abastecimento de água da cidade de Viana. XI Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada. (**Anais...**). São Paulo: XI SBGFA, 2005. p. 4464-4469.

COSTA, C.M.P.; DE MELLO, W.Z. Deposições atmosféricas e intercâmbio com a copa da floresta no Maciço do Itatiaia, RJ, na estação das chuvas. **Geochimica brasiliensis 11 (3)**, 1997. p.341-354.

COSTA-NETO, J. P.; BARBIERI, R. IBÁÑEZ, M. S. R.; CAVALCANTE, P. R. S.; PIORSKI, N. M. Limnologia de três ecossistemas aquáticos característicos da Baixada Maranhense. **Bol. Lab. Hidrobiol.**, 14/15. 2001/2002. p. 19-38.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. **Quím. Nova (29)**, nº 1, 2006. p. 40-45.

COUTINHO, L. Cada vez mais quente. **Veja (03)**, ed. 1837, 2004. p. 94-99.

COUTINHO, L. Duas secas em uma. **Veja (22)**, ed. 1703, 2001. p. 133-134.

CUTRIM, M. V. J. **Algas marinhas bentônicas e aspectos ambientais – Praia do Araçagi, município de Paço do Lumiar**. São Luís, 1987. 39p. Monografia – Universidade Federal do Maranhão.

DE MELLO, W.Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental pollution (114)**, 2001. p. 235-242.

DE MELLO, W. Z. & MOTTA, J. S. T. Chove chuva... ácida. **Ciência hoje** (6), nº 34, 1987. p. 41-43.

DE MELLO, W. Z. & ALMEIDA, M. D. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. **Environmental Pollution** 129. 2004. p. 63-68.

DE SOUZA, P.A.; DE MELLO, W.Z.; MALDONADO, J.; EVANGELISTA, H. Composição química e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Quím. Nova** (29), nº 3, 2006. p. 471-476.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos e análises de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1979.

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

FELÍCIO, R. Ciclones na Antártida. *In: Scientific American Brasil* (25), 2004. p. 34-39.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Quím. Nova** (27), nº 1, 2004. p.123-130.

FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. J. L.; DANTAS, E. S. K.; FORNARO, A. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmospheric Environment** 36. 2002. p. 2397-2404.

FLUES, M.; HAMA, P.; FORNARO, A. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença da termelétrica a carvão (Figueira, PR – Brasil). **Química Nova**, 26 (4). 2003. p. 479-483.

GASPAR, S.M.F.S.; NUNES, G.S.; PINHEIRO, C.U.B.; AMARANTE-JR, O.P.A. Avaliação de riscos de pesticidas aplicados no município de Arari, Maranhão, Brasil: base para programa de controle ambiental do rio Mearim. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente** (15). 2005. p. 43-54.

GUIMARÃES, G.P.; DE MELLO, W.Z. Estimativas do fluxo de amônia na interface ar-mar na Baía de Guanabara – estudo preliminar. **Quím. Nova** (29), nº 1, 2006. p. 54-60.

HUMERES, E. A chuva que não queremos. **Ciência hoje** (11), nº 62, 1990. p. 63-65.

IBAÑEZ, M. S. R.; CAVALCANTE, P. R. S.; COSTA-NETO, J. P.; BARBIERI, R.; PONTES, J. P.; SANTANA, S. C. C.; SERRA, C. L. M.; NAKAMOTO, N.; MITAMURA, O. Limnological characteristics of three aquatic systems of the pré-amazonian floodplain, Baixada Maranhense (Maranhão, Brasil). **Aquatic ecosystem health and management** (3). 2000. p. 521-531.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em 17 out. 2006.

JARA, C. J. **As dimensões intangíveis do desenvolvimento sustentável**. Brasília: IICA, 2001. 352p.

JESUS, E.F.R. A importância do estudo das chuvas ácidas no contexto da abordagem climatológica. **Sitientibus**. Nº 14, 1996. p. 143-153.

LABMET. **Laboratório de meteorologia da Universidade Estadual do Maranhão**. Disponível em: <http://www.nemrh.uema.br/meteoro/meteoro.htm>. Acesso em 17 out. 2006.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment** **35**. 2001. p. 4937-4945.

LIMA, H.D.; MELLO, J.W.V.; SCHAFER, C.E.G.R.; KER, J.C. Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos à inundação. **Acta Amazônica** **35 (3)**, 2005. p.317-330.

LOMBARDO, M. A. **Ilha de calor nas metrópoles: o exemplo de São Paulo**. São Paulo: Hucitec, 1985. 244 p.

LOMBORG, B. **O ambientalista cético**. Rio de Janeiro: Campus Editora, 2002.

MANSUR, A. O crime continua. **Veja** **(16)**, ed.1645, 2000. p. 68-69.

MANSUR, A. Cores ameaçadas. **Veja** **(19)**, ed.1648, 2000. p. 106-107.

MARANHÃO, Governo do Estado do. **Atlas do Maranhão**. São Luís: GEPLAN, 2002. 44p.

MARTINS, C.R.; ANDRADE, J.B. Química atmosférica do enxofre (IV). **Química Nova**, **25 (2)**, 2002. p. 259-272.

MENDES, W.S.; SILVA, A.A.M.; TROVÃO, J.R.; SILVA, A.R. COSTA, J.M.L. Expansão espacial da leishmaniose visceral americana em São Luís, Maranhão, Brasil. **Revista da sociedade Brasileira de Medicina Tropical** **35 (3)**, 2002. p. 227-231.

MIRLEAN, N.; VANZ, A.; BAISCH, P. Níveis e origens da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. **Química Nova**, **23 (5)**. 2000. p. 590-593.

MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M.R.; GARCIA, M.R.D. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). **Quím. Nova** **(25)**, nº 2, 2002.

MORENO, M.I.C.; SCHIAVINI, I. Relação entre vegetação e solo em um gradiente florestal na Estação Ecológica do Panga, Uberlândia (MG). **Revta. Brasil. Bot.** (24), nº 4, 2001. p. 537-544.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.

OLIVEIRA-PEREIRA, Y.N.; RÊBELO, J.M.M. Espécies de *Anopheles* no município de Pinheiro (Maranhão), área endêmica de malária. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical** 33(5), 2000. p. 443-450.

PEREZ, M. A. P.; DE MELLO, W. Z.; SIFEDDINE, A.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Fontes de contribuição para a composição química da chuva na Lagoa do Caçó – Norte do Maranhão. *In*: IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. (Anais...). Belém: IX CBG, 2003. p. 346-348.

PINHEIRO, C. U. B. **Estudos etnobiológicos**: Baixada Marenhense. São Luís, 2000 - 2003. Relatório final – Universidade Federal do Maranhão / DEOLI

PONTES, A. V. Q. **Análise de herbivoria em folhas de manguezais impactados, na Praia do Araçagi, Paço do Lumiar, MA**. São Luís, 2000. 22p. Monografia – Universidade Federal do Maranhão.

RANGEL, M.E.S. **Contribuição dos dados integrados dos sistemas sensores TM/LANDSAT-5 e ERS-1/SAR para o estudo de uso e cobertura da terra no nordeste da Ilha do Maranhão**. São José dos Campos, 2003. 114p. Dissertação de Mestrado – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

SAMBATI, J.A.; SOUZA-JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S.; TORMENA, C.A. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos da formação Caiuá – Noroeste do estado do Paraná. **R. Brás. Ci. Solo** (27), 2003. p. 257-264.

SANTOS, O.M. **Avaliação dos usos e ocupação das terras da bacia hidrográfica do rio Pericumã – MA, utilizando como parâmetro os padrões recomendáveis para uma área de proteção ambiental**. São Luís, 2004. 153p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Maranhão.

SCHINDLER, D. W. Detecting ecosystem responses to anthropogenic stress. **Can. J. Fish. Aquat. Sci.** (44). 1987. p. 06-25.

SCHINDLER, D. W. Effects of acid rain on freshwater ecosystems. **Science** (239). 1988. p. 149-157.

SCHINDLER, D. W.; MILLS, K. H.; MALLEY, D. F.; FINDLAY, D. L.; SHEARER, J. A.; DAVIES, I. J.; TURNER, M. A.; LINSEY, G. A.; CRUIKSHANK, D. R. Long-term ecosystem stress: the effects of years of experimental acidification on a small lake. **Science** (228). 1985. p. 1395-1401.

SEWELL, G. H. **Administração e controle da qualidade ambiental**. São Paulo: EDUSP, 1978. 301p.

SILVA-DIAS, M.A.F.; COHEN, J.C.P.; GANDU, A.W. Interações entre nuvens, chuvas e a biosfera na Amazônia. **Acta amazônica** **35** (2), 2005. p.215-222.

SMITH, R.L.; SMITH, T.M. **Ecología**. 4ed. Madrid: Pearson Educación, 2001. 664p.

SOARES, A.H.V. **Seres_{Sefs}: Sistema especialista para cálculos de calagem**. Lavras, 2003. 77p. Monografia – Universidade Federal de Lavras.

TARIFA, J. R. **Clima**: relatório 1 para o estudo “Efeitos da implantação de fábricas da ALCOA em São Luís”. São Paulo, 1980. 77p. Relatório Final - Jorge Wilhelm Consultores Associados

TRIVELIN, P.C.O.; OLIVEIRA, M.W.; VITTI, A.C.; GAVA, G.J.C.; BENDASSOLI, J.A. Perdas de nitrogênio da uréia no sistema solo-planta em dois ciclos de cana-de-açúcar. **Pesq. agropec. bras.** (37), nº 2, 2002. p. 193-201.

UGUCIONE, C.; FELIX, E. P.; ROCHA, G. O.; CARDOSO, A. A. Processos diurnos e noturnos de remoção de NO₂ e NH₃ atmosféricos na região de Araraquara-SP. **Eclet. Quím.** (27), 2002. p. 1-8.

WALLACE, B. **Biologia social**: a humanidade, suas necessidades, ambiente, ecologia. São Paulo; EDUSP, 1978. 275p.

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

YAMAJI, K.; OHARA, T.; AKIMOTO, H. Regional specific emission inventory for NH₃, N₂O, and CH₄ via animal farming in South, Southeast, and East Asia. **Atmospheric Environment** **38**, 2004. p. 7111-7121.