

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

Vanessa Prezotto Silveira Almeida

**Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques
Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo)**

Piracicaba
2006

VANESSA PREZOTTO SILVEIRA ALMEIDA

**Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques
Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo)**

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Plínio Barbosa de Camargo

**Piracicaba
2006**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Almeida, Vanessa Prezotto Silveira

Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo) / Vanessa Prezotto Silveira Almeida; orientador Plínio Barbosa de Camargo. - - Piracicaba, 2006.

97 f. : fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Ácidos carboxílicos 2. Aerossol 3. Chuva ácida 4. Emissão biogênica
5. Mata Atlântica 6. Queimada I. Título

CDU 504.3(815)

DEDICO

Aos meus pais Valdir e Sueli, por todo o amor, sempre

*Aos meus irmãos Cristiane, Alexandre e Marcelo,
por todo carinho, por toda alegria*

OFEREÇO

Ao meu querido Fernando, meu amor, meu amigo

Ao meu amado Daniel, minha vida

“Pois na vida, todo fim é um começo...”

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Plínio Barbosa de Camargo, meu orientador e a Professora Luciene Lara, pela compreensão e confiança no meu trabalho durante todos esses anos de amizade.

Ao Professor Luiz Antonio Martinelli por toda atenção, sugestões e incentivo no decorrer e principalmente na finalização deste trabalho.

Aos Professores Epaminondas Ferraz, Jean Ometto, Jorge Moraes, Alex Kruche, Victória Ballester e Marcelo Moreira, pelas idéias compartilhadas.

Às amigas do Laboratório de Ecologia Isotópica (CENA/USP) Neusa Augusti, Fabiana Fracassi, Alexandra Montebello e Camila Oliveira pelo carinho e auxílio.

À amiga Yoko por toda colaboração e carinho e aos amigos Daniela, Gabriela, Salomão, Adriane, Simone, Ivan, Janaína, Fátima, Vânia, Sandra, Alaílson, Juliano, Michela, José Mauro, Gustavo e Rodrigo pela convivência e companheirismo; e aos amigos “não-acadêmicos” que compreenderam minha ausência e incentivaram a realização deste trabalho.

À todos do Laboratório de Ecologia Isotópica (CENA/USP) que compartilharam comigo todo o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

À Neuda, Cláudia, Regina e Alzira, que sempre estiveram dispostas no auxílio da realização do curso de Mestrado e Doutorado no CENA/USP.

Aos Senhores José e Eliseu, pessoas sem as quais as coletas das amostras deste trabalho seriam mais difíceis.

Aos meus sogros Joaquim Fernando e Neide pelo auxílio incondicional e por todo apoio no decorrer destes anos.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP pela minha graduação em Engenharia Agrônoma e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura pelo Programa de Mestrado e Doutorado em Ciências e por toda a estrutura para a realização dos cursos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo – FAPESP pela bolsa de estudo concedida e pelo suporte financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

ALMEIDA, V. P. S. **Acidez orgânica da precipitação e uso do solo nas regiões dos Parques Estaduais de Intervales e Morro do Diabo (Estado de São Paulo)**. 2006. 97 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

Com o objetivo de estabelecer as possíveis correlações entre os ácidos orgânicos na precipitação e as alterações no uso do solo, amostras de água da chuva e aerossol foram coletados nos Parques Estaduais de Intervales (PEI) e Morro do Diabo (PEMD), no Estado de São Paulo, cuja vegetação é formada por florestas pertencentes ao domínio Mata Atlântica. Entre julho de 2002 a julho de 2004 foram coletadas 232 amostras de água de chuva em PEI e 96 amostras em PEMD, determinando-se os teores de formato, acetato, metanosulfonato, piruvato, oxalato maleato, valerato, citrato, butirato, tartarato, cloreto, nitrato, sulfato, sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio por cromatografia iônica (CI). Também foram determinadas as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e o pH das amostras. Entre julho de 2002 a maio de 2003, amostras de aerossol inalável (PM₁₀), subdividido nas frações fina (dp <2,5 µm) e grossa (2,5 <dp <10µm), foram coletadas separadamente, totalizando 60 amostras para cada fração no PEMD e 90 amostras para cada fração no PEI, determinando-se as concentrações em massa por gravimetria e a composição química do material solúvel em água por CI. Eventos de chuva ácida ocorreram nos dois locais ao longo do período de amostragem. Os ácidos orgânicos contribuíram com até 16% da somatória iônica (µeq.L⁻¹) no PEI e até 12% no PEMD, com predominância do ácido acético no PEI e com predominância de ácido fórmico no PEMD. A emissão direta da vegetação foi a principal fonte de ácidos orgânicos no PEI, uma vez que a razão entre o ácido fórmico e ácido acético <1,0. No PEMD, a razão entre ácido fórmico e acético >1,0 indicou como as principais fontes as reações secundárias de oxidação fotoquímicas no local e a emissão direta biogênica da vegetação. A contribuição dos ácidos orgânicos para a acidez da água da chuva foi de até 40% no PEI e até de 30% no PEMD. Adicionalmente, as correlações significantes entre H⁺ e COD (*p*<0,05) sugerem contribuições de compostos orgânicos para a acidez da água da chuva. A influência de fontes regionais de queima de biomassa e das condições meteorológicas na composição química da atmosfera no PEMD é evidenciada pela concentração média de PM₁₀ (22 µg.m⁻³); pela concentração de “black carbon” (40 ηg.m⁻³), superiores às verificadas no PEI, e pela maior contribuição da fração fina do aerossol para a concentração de COD da fração solúvel em água. Por outro lado, no PEI, a fração grossa relacionada à compostos biogênicos, aerossol marinho e partículas de solo foi a maior contribuinte para o COD. Dos ácidos orgânicos detectados no aerossol solúvel em água, o ácido oxálico foi o mais abundante.

Palavras-chave: ácidos orgânicos, água da chuva, aerossol, emissão biogênica, queima de biomassa

ABSTRACT

ALMEIDA, V. P. S. **Organic acidity of precipitation and land use in the regions of State Parks Intervales and Morro do Diabo (State of São Paulo)**. 2006. 97 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

In order to establish the possible correlations among organic acids in the precipitation and land use changes, rain water and aerosol samples were collected in the State Parks of *Intervales* (PEI) and *Morro do Diabo* (PEMD), in the State of São Paulo. The vegetation there is formed by *Mata Atlântica* forests (Atlantic forest). Between July, 2002 and July, 2004, 232 samples of rainwater were collected in PEI and 96 samples in PEMD, for the analysis of formate, acetate, methanesulfonate, pyruvate, oxalate, malate, valerate, citrate, butyrate, tartarate, chloride, nitrate, sulfate, sodium, ammonium, potassium, calcium, magnesium for ionic chromatography (CI). The concentrations of dissolved organic carbon (COD), dissolved inorganic carbon (CID) and pH of the samples were also determined. Between July, 2002 and May, 2003, samples of inhalable aerosol (PM₁₀), subdivided in fine fraction (dp <2.5 µm) and coarse fraction (2.5 <dp <10 µm), were collected separately, in a total of 60 samples for each fraction in PEMD and 90 samples for each fraction in PEI, submitted to the analyses of concentration in mass through gravimeter and the chemical composition of the water soluble aerosol for CI. Events of acid rain were verified along the sampling period in both places and the organic acids contributed up to 16% of the ionic sum (µeq.L⁻¹) in PEI and up to 12% in PEMD, with predominance of acetic acid in PEI and with predominance of formic acid in PEMD. The direct emission from vegetation was the main source of organic acids in PEI, once the ratio between the formic acid and acetic acid was <1.0 and that the effects of biomass burns are not verified. In PEMD, the ratio among formic and acetic acid >1.0 indicated the secondary reactions of photo-chemical oxidation “in situ” and biogenic direct emission from the vegetation as the main source. The contribution of the organic acids for the acidity of the rainwater was up to 40% in PEI and up to 30% in PEMD. In addition to the strong correlations between H⁺ and COD ($p < 0.05$) they suggest contributions of organic compositions for the acidity of the rainwater. The influence of regional sources of biomass burning and of the meteorological conditions in the chemical composition of the atmosphere in PEMD is also observed by the medium concentration of PM₁₀ (22 µg.m⁻³) and concentration of "black carbon" (40 ηg.m⁻³), both higher than the ones observed in PEI, and for the highest contribution of fine fraction of aerosol for the concentration of COD analyzed from the water soluble fraction. In PEI, the coarse fraction related to biogenic compounds, marine aerosol and soil particles were the greatest responsible agents for COD. Oxalic acid was the most abundant organic acid detected.

Key-words: organic acids, rainwater, aerosol, biogenic emission, biomass burn.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Proposta de fontes para diferentes classes de ácidos orgânicos encontrados na atmosfera. Fonte: Souza; Carvalho (2001)	19
Figura 2	Mapa do Estado de São Paulo, as áreas verdes são compostas de florestas, com os destaques indicando os locais de coleta das amostras de água de chuva e aerossol. Fonte: Biota/FAPESP	23
Figura 3	Mapa da Bacia do Paranapanema, com indicação de PEMD (22°31' S e 52°10' W). Fonte: São Paulo (2005)	25
Figura 4	Mapas da Bacia de Ribeira do Iguape, com indicação de PEI (24°16' S e 48°25' W). Fonte: São Paulo (2005)	27
Figura 5	Distribuição da precipitação de água de chuva (mm) em PEI e PEMD – (A). Precipitação média histórica (mm) em PEI e PEMD – (B). Amostragem entre julho de 2002 e julho de 2004. Fonte: DAEE (2005)	29
Figura 6	Cromatogramas de ânions (A) e cátions (B) obtidos por cromatografia iônica para amostras de água de chuva (padrão 1,0 ppm)	32
Figura 7	Relação de ânions x cátions ($\mu\text{eq.L}^{-1}$) para amostras de água de chuva coletadas nas duas campanhas em PEI (A) e PEMD (B)	39
Figura 8	Contribuição de FM e TE (%) para a concentração de Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , e SO_4^{2-} na água da chuva em PEI. Campanha 2002-2003	40
Figura 9	Distribuição dos eventos observados em relação ao pH para (A) PEMD e (B) PEI. Campanha 2002-2003	41
Figura 10	Concentrações dos ácidos orgânicos tartárico, maleico, valérico, cítrico, pirúvico, butírico e MAS, medidos neste trabalho, inferiores a $1\mu\text{eq.L}^{-1}$. Campanha 2002-2003	44
Figura 11	Distribuição dos eventos observados em relação ao valor do pH para (A) PEMD e (B) PEI. Campanha 2003-2004	46
Figura 12	Contribuição de FM e TE (%) para a concentração de Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , e SO_4^{2-} na água da chuva em PEI. Campanha 2003-2004	47
Figura 13	Concentração dos ácidos orgânicos tartárico, maleico, valérico, cítrico, pirúvico, butírico e MAS, medidos neste trabalho, inferiores a $1\mu\text{eq.L}^{-1}$. Campanha 2003-2004	48
Figura 14	Série temporal da concentração PM_{10} ($\mu\text{g.m}^{-3}$), dado pela somatória do material particulado fino e grosso. (A) PEI e (B) PEMD	52

Figura 15	Distribuição sazonal da concentração de “black carbon” – BC ($\eta\text{g.m}^{-3}$) em (A) PEI e (B) PEMD	54
Figura 16	Concentração média (M_a) em $\mu\text{g.m}^{-3}$ para PEI, com variação sazonal para FG (A) e FF (B)	57
Figura 17	Concentração média (M_a) em $\mu\text{g.m}^{-3}$ para PEMD, com variação sazonal para FG (A) e FF (B)	58
Figura 18	Série temporal da fração de COD ($\mu\text{g.m}^{-3}$) solúvel em água do material particulado inalável (PM_{10}), subdividido nas frações fina e grossa. (A) PEI e (B) PEMD	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Caracterização geral das áreas de estudo PEI e PEMD	24
Tabela 2	Critério para re-análise das amostras de água de chuva, baseado em BI	33
Tabela 3	Média ponderada em volume (MPV) da concentração iônica em amostras de água da chuva em PEMD e PEI. Os valores estão expressos em $\mu\text{eq.L}^{-1}$, com exceção de COD, CID, expressos em $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Entre parênteses valores da concentração de FM. Campanha de 2002-2003	42
Tabela 4	Média ponderada em volume (MPV) da concentração iônica na água da chuva para PEMD e PEI. Os valores estão expressos em $\mu\text{eq.L}^{-1}$, com exceção de COD, CID, expressos em $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Valores entre parênteses referem-se a FM. Campanha 2003-2004	49
Tabela 5	Concentração média (M_a) da composição química para as frações fina e grossa do aerossol ($\mu\text{g.m}^{-3}$) solúveis em água, para PEI e PEMD. Período entre julho de 2002 a maio de 2003	55
Tabela 6	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEI. Os valores apresentados em negrito são significativos ($p < 0,05$). Campanha de 2002-2003	62
Tabela 7	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEMD. Os valores apresentados em negrito são significativos ($p < 0,05$). Campanha de 2002-2003	64
Tabela 8	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEI. Os valores apresentados em negrito são significativos ($p < 0,05$). Campanha 2003-2004	65
Tabela 9	Matriz de coeficientes de correlação Spearman (ρ) entre componentes químicos da água da chuva em PEMD. Os valores apresentados em negrito são significativos ($p < 0,05$). Campanha 2003-2004	67
Tabela 10	Concentrações de CH_3COOH (ácido acético) a HCOOH (ácido fórmico) na água da chuva em diferentes regiões (μmol^{-1} - MPV)	69
Tabela 11	Razão da concentração F/A (ácido fórmico/ácido acético) da água da chuva em PEI e PEMD. Campanhas de 2002-2003 e 2003-2004	71
Tabela 12	Deposição via água da chuva e contribuição de ácidos orgânicos para o COD na água da chuva para PEI e PEMD. Campanhas de 2002-2003 e 2003-2004	74
Tabela 13	Contribuição (%) de espécie inorgânicas e orgânicas para a livre-acidez da água da chuva em PEI e PEMD. Campanhas 2002-2003 e 2003-2004	76

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

