

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**VARIABILIDADE ESPAÇO-TEMPORAL DA  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO EM  
CUIABÁ-MT**

**VANESSA RAKEL DE MORAES DIAS**

**ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. LUCIANA SANCHES**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO DE CARVALHO  
ALVES**

Cuiabá-MT, Fevereiro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**VARIABILIDADE ESPAÇO-TEMPORAL DA  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO EM  
CUIABÁ-MT**

**VANESSA RAKEL DE MORAES DIAS**

*Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Física  
Ambiental da Universidade Federal de  
Mato Grosso, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Física Ambiental.*

**ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. LUCIANA SANCHES**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO DE CARVALHO ALVES**

Cuiabá-MT, Fevereiro de 2011.

### FICHA CATALOGRÁFICA

D541v Dias, Vanessa Rakel de Moraes  
Variabilidade espaço-temporal da composição química da precipitação em Cuiabá-MT / Vanessa Rakel de Moraes. – 2011.

xv, 81 f. : il. ; color. ; 30 cm.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luciana Sanches.

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo de Carvalho Alves.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Pós-graduação em Física Ambiental, 2011.

Bibliografia: f. 70-81.

1. Precipitação (Meteorologia). 2. Água de chuva. 3. Precipitação – Distribuição espacial – Cuiabá (MT). 4. Precipitação – Composição iônica. I. Título.

CDU – 551.577(817.2)

Ficha elaborada por: Rosângela Aparecida Vicente Söhn – CRB-1/931

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO: VARIABILIDADE ESPAÇO-TEMPORAL DA  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO EM  
CUIABÁ - MT**

**AUTORA: VANESSA RAKEL DE MORAES DIAS**

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 28 de fevereiro de 2011, pela comissão julgadora:

*Luciana Sanches*

**Profa. Dra. Luciana Sanches - Orientadora**  
Faculdade de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia- UFMT

*Marcelo de Carvalho Alves*

**Prof. Dr. Marcelo de Carvalho Alves – Co-orientador**  
Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária - UFMT

*Carla Maria Abido Valentini*

**Profa. Dra. Carla Maria Abido Valentini - Examinadora Externa**  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso – IFMT

*Gersina Nobre da Rocha Carmo Junior*

**Profa. Dra. Gersina Nobre da Rocha Carmo Junior - Examinadora Interna**  
Faculdade de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia- UFMT

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, pela minha existência,

Ao Luciano, companheiro e grande amor,

Aos meus pais, Valdir e Lurdes, pelo amor e incentivo,

Aos meus irmãos, Bruna e Thiago, pelo carinho de sempre.

## **AGRADECIMENTOS**

A prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luciana Sanches, pela orientação, apoio, incentivo, paciência, dedicação, ensinamentos e amizade.

Ao prof. Dr. Marcelo Carvalho Alves, pela co-orientação e conhecimentos compartilhados sobre geoestatística.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, em especial ao prof. Dr. José de Souza Nogueira pelo apoio e incentivo durante o mestrado.

Aos membros da banca examinadora, pelas importantes contribuições para esta dissertação.

A Universidade do Estado de Mato Grosso – UNEMAT pela oportunidade de qualificação profissional.

Aos professores Dr. Edinaldo de Castro e Silva e Dr. Ricardo Dalla Villa por disponibilizarem o Laboratório de Análises de Águas da UFMT.

Aos alunos de Iniciação Científica, Márcia, Adriana, Susy e Rafael, pela ajuda nas análises químicas e físico-químicas.

Aos amigos do mestrado e doutorado, que estiveram sempre ao meu lado incentivando e auxiliando no projeto de pesquisa.

A todos os amigos voluntários que auxiliaram nas coletas de amostras de precipitação.

Ao Cnpq pela bolsa de mestrado.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ix</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 PROBLEMÁTICA.....	1
1.2 JUSTIFICATIVA.....	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO .....	4
2.2 MONITORAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO ....	7
2.3 VARIABILIDADE ESPACIAL DA PRECIPITAÇÃO .....	9
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>11</b>
3.1 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	11
3.2 REGISTROS DE PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA .....	12
3.3 AMOSTRAGEM DA PRECIPITAÇÃO .....	12
3.3.1 Localização e Descrição dos Locais de Amostragem.....	12
3.3.2 Procedimentos de Amostragem .....	16
3.4 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO .....	18
3.4.1 Medidas de pH e Condutividade Elétrica .....	18
3.4.2 Análises Cromatográficas .....	19
3.4.2.1 <i>Limites de Detecção e Quantificação do Equipamento</i> .....	19
3.4.3 Soluções e Reagentes.....	20
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	20

3.5.1 Estatística Descritiva.....	20
3.5.2 Geoestatística .....	21
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>26</b>
4.1 SAZONALIDADE E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO .....	26
4.1.1 Precipitação Pluviométrica .....	26
4.1.2 Variação do pH e da Condutividade Elétrica.....	27
4.1.3 Composição Química Iônica da Precipitação .....	32
4.1.3.1 <i>Comparação da Composição Química da Precipitação de Diferentes Locais</i> .....	41
4.1.4 Análises de Correlação .....	43
4.1.5 Taxa $SO_4^{2-}/NO_3^-$ .....	45
4.2 VARIABILIDADE ESPACIAL DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO .....	47
4.2.1 Análise da Distribuição dos Dados .....	47
4.2.2 Dependência Espacial .....	49
4.2.2.1 <i>Seleção do Método de Ajuste dos Semivariogramas</i> .....	58
4.2.3 Distribuição Espacial da Composição Química da Precipitação .....	60
4.2.3.1 <i>Contribuições de Emissões Locais Urbanas</i> .....	66
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>68</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>70</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Compostos químicos atmosféricos e os processos envolvidos na formação da deposição atmosférica. ....	5
Figura 2 - Mapa da localização da área urbana de Cuiabá e locais de amostragem de precipitação pluviométrica. ....	14
Figura 3 - Suporte coletor de amostras de precipitação pluviométrica. ....	17
Figura 4 - Representação gráfica de um semivariograma. ....	22
Figura 5 - Precipitação acumulada mensal de janeiro de 2009 a abril de 2010 (barra cinza) e média das normais climatológicas (1996-2010) (linha sólida) em Cuiabá-MT. ....	26
Figura 6 - Histogramas dos valores de pH da precipitação das amostragens de (a) outubro, (b) dezembro e (c) fevereiro. ....	29
Figura 7 - Distribuição espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b), e dos ânions $\text{Cl}^-$ (c), $\text{NO}_3^-$ (d) e $\text{SO}_4^{2-}$ (e) da precipitação em Cuiabá, em outubro. ....	34
Figura 8 - Distribuição espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b), e dos ânions $\text{Cl}^-$ (c), $\text{NO}_3^-$ (d) e $\text{SO}_4^{2-}$ (e) da precipitação em Cuiabá, em dezembro. ....	35
Figura 9 - Distribuição espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b), e dos ânions $\text{Cl}^-$ (c), $\text{NO}_3^-$ (d) e $\text{SO}_4^{2-}$ (e) da precipitação em Cuiabá, em fevereiro. ....	36
Figura 10 - Contribuição percentual média dos íons individuais (nitrato, sulfato, cloreto, fluoreto e fosfato) da composição química da precipitação, em (a) outubro, (b) dezembro e (c) fevereiro. ....	38
Figura 11 - Imagem da cidade de Cuiabá no final do período seco (setembro de 2010) (a) e durante o período chuvoso (dezembro de 2010) (b). ....	51
Figura 12 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável pH. ....	53
Figura 13 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável condutividade elétrica. ....	54

Figura 14 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável cloreto. ....	55
Figura 15 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável nitrato. ....	56
Figura 16 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável sulfato.....	57
Figura 17 - Variabilidade espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b) e dos ânions $\text{Cl}^-$ (c), $\text{NO}_3^-$ (d) e $\text{SO}_4^{2-}$ (e) da precipitação em Cuiabá, em outubro. ..	63
Figura 18 - Variabilidade espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b) e dos ânions $\text{Cl}^-$ (c), $\text{NO}_3^-$ (d) e $\text{SO}_4^{2-}$ (e) da precipitação em Cuiabá, em dezembro.64	
Figura 19 - Variabilidade espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b) e dos ânions $\text{Cl}^-$ (c), $\text{NO}_3^-$ (d) e $\text{SO}_4^{2-}$ (e) da precipitação em Cuiabá, em fevereiro. 65	
Figura 20 - Número de veículos por hora (16:00-17:00 horas) em cinco locais selecionados, próximos a amostragem de precipitação. ....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coordenada geográfica, altitude e descrição dos locais de amostragem de precipitação.....	15
Tabela 2 - Coeficientes de determinação ( $r^2$ ) das curvas de calibração do cromatógrafo iônico.....	19
Tabela 3 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do equipamento, expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	20
Tabela 4 - Valores médios ( $\pm$ desvio-padrão), valores mínimos e máximos do pH e da condutividade elétrica (EC), em $\mu\text{Scm}^{-1}$ , em outubro, dezembro e fevereiro, e período chuvoso.....	27
Tabela 5 - Valores de pH médio da precipitação de locais distintos no Brasil.....	30
Tabela 6 - Concentrações médias aritméticas ( $\pm$ desvio padrão), mínimos e máximos dos íons da precipitação de amostragens de outubro, dezembro e fevereiro, e período chuvoso, em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	32
Tabela 7 - Comparação das concentrações médias de íons ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) da precipitação de diferentes localidades do Brasil. ....	41
Tabela 8 - Comparação das concentrações médias de íons ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) da precipitação de diferentes localidades do mundo.....	42
Tabela 9 - Matriz de Correlação de Pearson entre a condutividade elétrica (EC), os íons e a altitude, em outubro.....	43
Tabela 10 - Matriz de Correlação de Pearson entre a condutividade elétrica (EC), os íons e a altitude, em dezembro.....	44
Tabela 11 - Matriz de Correlação de Pearson entre a condutividade elétrica (EC), os íons e a altitude, em fevereiro.....	44
Tabela 12 - Taxa $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ da precipitação de vários locais.....	45
Tabela 13 - Curtose, assimetria e coeficiente de variação das variáveis químicas da precipitação em outubro, dezembro e fevereiro.....	47
Tabela 14 - Efeito pepita ( $C_o$ ), patamar ( $C_o+C$ ) e alcance ( $a$ ) estimados para o modelo esférico segundo os métodos dos mínimos quadrados ordinários (OLS) e máxima verossimilhança restrita (REML), em outubro, dezembro e fevereiro.	49

Tabela 15 - Critério de Informação de Akaike ( $AIC$ ), erro médio reduzido ( $ER$ ) e desvio padrão do erro reduzido ( $S_{ER}$ ) para o modelo esférico para os métodos dos mínimos quadrados ordinário ( $OLS$ ) e máxima verossimilhança restrita ( $REML$ ), para amostragens de outubro, dezembro e fevereiro.....	59
--	----

## LISTA DE ABREVIACÕES

$AIC$	critério de informação de Akaike
BC	aerossol black carbon
$Ca^{2+}$	íon cálcio
$CH_4$	metano
$Cl^-$	íon cloreto
$CaF_2$	fluorita (fluoreto de cálcio)
$CH_3COO^-$	íon acetato
CO	monóxido de carbono
$CO_2$	dióxido de carbono
Dp	desvio padrão
$\overline{ER}$	erro médio reduzido
$F^-$	íon fluoreto
$HNO_3$	ácido nítrico
$H_2O_2$	peróxido de hidrogênio
$K^+$	íon potássio
$KH_2PO_4$	dihidrogenofosfato de potássio
$Na^+$	íon sódio
NaCl	cloreto de sódio
NaF	fluoreto de sódio
$NaNO_3$	nitrato de sódio
$Na_2SO_4$	sulfato de sódio
$NH_3$	amônia
$NH_4^+$	íon amônio
$NH_4NO_3$	nitrato de amônio
$(NH_4)_2SO_4$	sulfato de amônio
NO	monóxido de nitrogênio
$NO_2$	dióxido de nitrogênio
$NO_x$	óxidos de nitrogênio
$NO_y$	compostos de nitrogênio

$\text{NO}_3^-$	íon nitrato
$\text{N}_2\text{O}_5$	pentóxido de nitrogênio
$\text{Mg}^{2+}$	íon magnésio
$\text{O}_3$	ozônio
OLS	método dos mínimos quadrados ordinários
PA	para análise
$\text{PO}_4^{3-}$	íon fosfato
$\text{P}_2\text{O}_5$	pentóxido de fósforo
REML	método da máxima verossimilhança restrita
$S_{ER}$	desvio padrão dos erros reduzidos
$\text{SO}_2$	dióxido de enxofre
$\text{SO}_4^{2-}$	íon sulfato
VOCs	compostos orgânicos voláteis

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Alcance
$C$	contribuição
$C_o$	efeito pepita
$C_o+C$	patamar
$F$	matriz com os valores das covariâncias
$h$	distância
$k$	número de “lags” do semivariograma experimental
$L$	verossimilhança maximizada
$m$	metro
$n$	tamanho da amostra
$N(h)$	número de pares de valores medidos
$p$	número de parâmetros do modelo
$r$	coeficiente de correlação de Pearson
$x_i$	coordenada geográfica em duas dimensões
$Z(x_i)$	valor observado da variável aleatória
$z(x_{i0})$	valor observado da variável aleatória no ponto $i0$
$\hat{z}(x_{i0})$	valor estimado da variável aleatória no ponto $i0$
$\beta$	vetor de parâmetros do modelo linear
$\hat{\gamma}(h)$	semivariância estimada entre pares de pontos
$\theta$	vetor de parâmetros estimados
$\sigma(x_{i0})$	desvio padrão da krigagem no ponto $i0$
$\Sigma$	matriz de covariâncias

## RESUMO

DIAS, V. R. M. *Variabilidade espaço-temporal da composição química da precipitação em Cuiabá-MT*. Cuiabá, 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso.

O presente estudo investigou a variabilidade espaço-temporal da composição química iônica de amostras de precipitações atmosféricas em Cuiabá, Brasil. As amostras foram coletadas durante três eventos de precipitação entre outubro de 2009 a fevereiro de 2010. De um total de 26 locais na área urbana e entorno da cidade foram coletadas e realizadas as análises das amostras de precipitação para pH, condutividade elétrica (EC), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). A variabilidade espacial da composição iônica da precipitação foi avaliada por meio de análise geoestatística. A dependência espacial dos dados foi observada por meio de semivariogramas. A chuva ácida foi caracterizada em 80,77% (outubro), 80,77% (dezembro) e 65,38% (fevereiro) das amostras. As concentrações médias dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  foram, respectivamente, 157,08, 5,44, 234,26, 192,83 e 4,89  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A correlação ( $>0,64$ ) entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  indica origem antropogênica comum de ambos os ânions. A variabilidade espacial dos íons durante o estudo indica a prevalência das emissões antropogênicas locais e explica as altas correlações entre os íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Palavras-Chave:** Água de chuva; íons; geoestatística; distribuição espacial.



## ABSTRACT

DIAS, V. R. M. *Spatio-temporal variability of the chemical composition of precipitation in Cuiabá, Mato Grosso State*. Cuiabá, 2011. 97 f. Dissertation (Master in Environmental Physics) – Institute of Physics, Federal University of Mato Grosso.

The present study investigated the spatio-temporal variability of ionic chemical composition of wet atmospheric precipitations samples in Cuiabá City, Brazil. The samples were collected during three rainfall events between October 2009 and February 2010. Of a total of 26 sites in urban area and around the city were collected and analyzed the precipitation samples for pH, electrical conductivity (EC), chloride ( $\text{Cl}^-$ ), fluoride ( $\text{F}^-$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). The spatial variability of the ionic composition of precipitation was evaluated through geostatistical analysis. The spatial dependence of data was observed through semivariograms. Acid rain was characterized in 80.77% (October), 80.77% (December) and 65.38% (February) of the samples. The average concentrations of anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  were, respectively, 157.08, 5.44, 234.26, 192.83 and  $4.89 \mu\text{g L}^{-1}$ . The correlation ( $>0.64$ ) between  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  indicates a common anthropogenic origin of these anions. The spatial variability of ions during the studied indicates the prevalence of the local anthropogenic emissions and explains the high correlation between the ions  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Keywords:** Rainwater; ions; geostatistics; spatial distribution.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 PROBLEMÁTICA

A comunidade científica tem discutido questões ambientais buscando respostas às alterações ocorridas no planeta Terra nas últimas décadas. Entre essas alterações é preocupante o aumento indiscriminado das emissões de gases e partículas poluentes para a atmosfera desde a Revolução Industrial, no final do século XIX, principalmente pelas atividades antropogênicas.

Os gases e partículas atmosféricas, considerados poluentes, podem ser de origem natural e/ou antropogênica. Entre os de origem natural estão aqueles que provêm de atividades vulcânicas, ventos do deserto, spray marinho, substâncias emitidas por plantas, etc. E entre os de origem antropogênica estão aqueles originados de combustíveis fósseis para a produção de energia, atividades industriais, veículos movidos por combustíveis fósseis, queimadas urbanas e rurais, queima de resíduos sólidos e pneus, etc.

As queimadas são as principais fontes antropogênicas de emissão de gases e partículas atmosféricas durante o período seco, principalmente nas regiões Centro-Oeste e Norte do Brasil. Sendo o estado de Mato Grosso afetado por estas atividades antropogênicas, onde ocorrem desflorestamentos seguidos de queimadas, para posterior substituição por pastagens ou plantações de culturas.

Além do estudo de partículas totais e inaláveis, fumaça, gases como dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), monóxido de carbono (CO) e ozônio ( $\text{O}_3$ ), o conhecimento da composição química da precipitação pluviométrica, que é uma forma de remoção úmida de muitos poluentes suspensos no ar, tem fornecido informações relevantes para o controle da poluição, já que muitas vezes resultam em impacto negativo nos ecossistemas expostos a essa deposição.

Entre os impactos negativos estão a alteração da ciclagem de nutrientes que pode ocorrer com a mudança da concentração química atmosférica, prejuízos econômicos na agricultura, em edificações e monumentos históricos, por exemplo.

Alguns países da Europa, Ásia e América do Norte estão monitorando suas emissões, sendo que os Estados Unidos das Américas possuem uma das maiores redes de monitoramento de precipitação pluviométrica desde 1985.

No Brasil, as pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de analisar partículas poluentes, suspensas no ar, removidas em forma de deposição seca ou úmida, principalmente em regiões industrializadas. Em regiões não industrializadas, como áreas de Floresta Amazônica e Mata Atlântica, foram verificadas altas concentrações de determinadas substâncias químicas, indicando a influência do vento como agente transportador de poluentes ou a emissão por fontes biogênicas.

Redes de monitoramento de poluentes atmosféricos no Brasil são de suma importância, já que as pesquisas desenvolvidas até o momento foram principalmente nas áreas metropolitanas da região Sudeste e, geralmente, com um ano de duração, não havendo um monitoramento contínuo.

Em Cuiabá, Estado de Mato Grosso, são poucos os registros de amostragens de precipitação pluviométrica para análise química, e pela literatura houve apenas a determinação da composição química iônica de precipitação em um local da cidade nos anos de 2004 e 2006.

## **1.2 JUSTIFICATIVA**

Este trabalho justifica-se pela importância dos estudos de variação temporal e espacial da composição química da precipitação, a exemplo do que ocorre nos Estados Unidos, considerando-se que os estudos realizados no Brasil até o momento analisaram apenas a variação temporal da composição química da precipitação. Ademais, contribuirá em particular com o município de Cuiabá, que apresentava até o momento apenas dados de pesquisas sobre a composição iônica da precipitação amostradas em um local na área urbana, avaliando-se a variação temporal dos íons.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo geral analisar a variabilidade espaço-temporal da composição química da precipitação pluviométrica na área urbana de Cuiabá-MT, durante o período chuvoso de 2009. Assim, os objetivos específicos foram: (a) avaliar a variação do pH e condutividade elétrica da precipitação pluviométrica; (b) avaliar as concentrações dos ânions cloreto, fluoreto,

nitrito, sulfato e fosfato da precipitação; (c) avaliar dois métodos de ajuste de semivariogramas para estimativa das variáveis pH, condutividade elétrica e concentração dos ânions da precipitação em locais não amostrados; e (d) analisar a variabilidade espacial das variáveis pH e condutividade elétrica, assim como das concentrações dos ânions da precipitação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO

O aumento das emissões de poluentes atmosféricos, principalmente dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), compostos orgânicos voláteis (VOCs) e aerossóis, está relacionado ao crescimento da população urbana que demanda maior produção de energia por meio da queima de combustíveis fósseis sendo uma das principais fontes de emissão desses poluentes atmosféricos (MIGLIAVACCA et al., 2005a). O crescimento da população e o consumo de energia aumentaram durante as últimas décadas e resultaram em carga de poluentes atmosféricos em algumas regiões do mundo.

Em aglomerados urbanos, as fontes de contaminação do ar atmosférico estão relacionadas a processos industriais e à intensa frota de veículos leves e pesados, sendo que nos últimos anos está sendo considerada como principal fonte de poluentes atmosféricos a queima de combustíveis pela frota veicular (FONTENELE et al., 2009). Os veículos consomem principalmente gasolina (contendo 75-78% de gasolina e 22-25% de etanol anidro), etanol hidratado e diesel. Os veículos leves consomem gasolina ou etanol, enquanto os veículos pesados (caminhões, ônibus,...) e caminhonetes consomem diesel (contendo 0,16% de enxofre) (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2009).

Além da queima de combustíveis (gás natural, carvão, gasolina, álcool, diesel, etc.) e processos industriais (fundições, refinarias, fabricação de fertilizantes, papel, etc.) destacam-se as queimadas (em florestas, plantações) e a suspensão de material particulado do solo (FORNARO, 2006). As queimadas são as principais fontes antropogênicas de emissão de gases e partículas de aerossóis durante o período seco nas regiões Centro-Oeste e Norte do Brasil, alterando a química da atmosfera (ANDREAE et al., 1994; ANDREAE et al., 2001; LIOUSSE et al., 2004;). Estas causam danos aos ecossistemas e alteram a qualidade do ar e, conseqüentemente, a qualidade de vida da população.

Na atmosfera podem estar presentes uma variedade de compostos químicos, que podem ser classificados como: (a) primários – que são emitidos diretamente

pelas fontes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ , hidrocarbonetos, material particulado, etc.); (b) secundários – que são formados na atmosfera por reações químicas entre os compostos primários e os constituintes naturais da atmosfera ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , etc.) (FORNARO, 2006).

Poluentes como óxidos de enxofre e nitrogênio, sais, metais e orgânicos, etc., emitidos para a atmosfera a partir de fontes naturais e antropogênicas, quando não sofrem deposição seca, são adsorvidos pelas partículas em suspensão ou em suas formas de vapor, e são carregados por precipitação quando entram em contato com gotas de chuva (Figura 1).

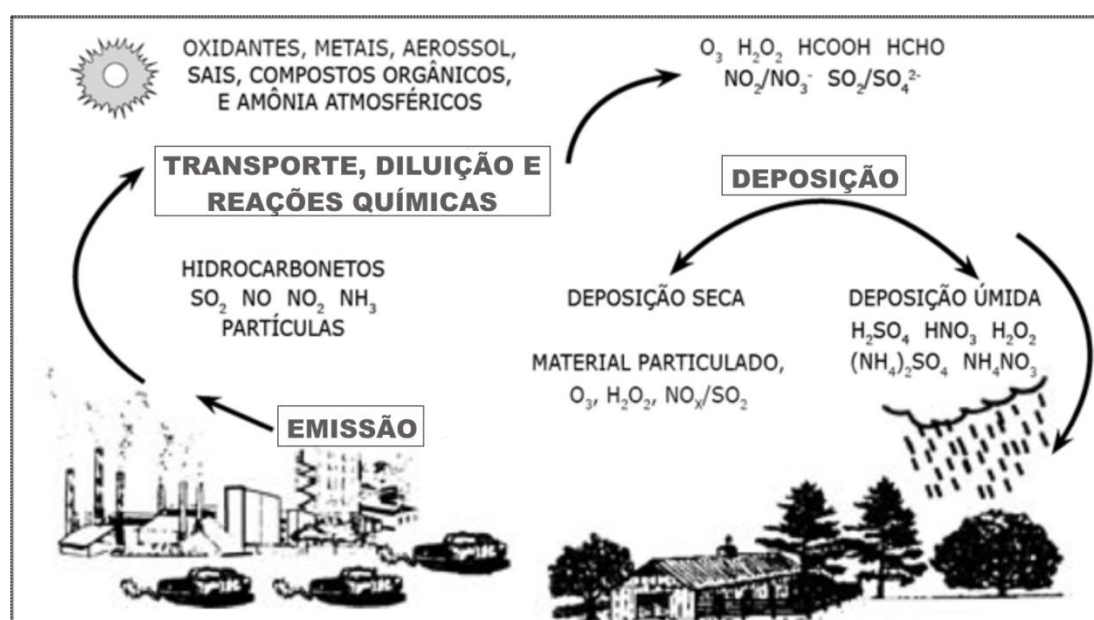


Figura 1 - Compostos químicos atmosféricos e os processos envolvidos na formação da deposição atmosférica.

Fonte: FORNARO (2006) (modificado).

Os mecanismos de remoção de compostos da atmosfera são: (a) deposição seca – que corresponde à sedimentação gravitacional de material particulado e gases adsorvidos por superfícies como solo, vegetação e edificações; (b) deposição úmida – que corresponde à precipitação de gotas de água que incorporaram partículas e gases como  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  (SINGH et al., 2007).

Essas partículas têm tempo de residência na atmosfera da ordem de alguns dias e, em alguns casos, de horas (SEINFELD e PANDIS, 1998; PAULIQUEVIS et

al., 2007). As partículas maiores sofrem deposição gravitacional, assim como são transportadas para a superfície por processos turbulentos (WESELY e HICKS, 2000).

Partículas sólidas conhecidas como partículas de Aitken servem como núcleo de condensação de nuvens, este processo no interior da nuvem é denominado “in-cloud”. A remoção dos gases e partículas por adsorção abaixo da nuvem (incorporação de partículas de aerossol por gotas de nuvem e de nevoeiro) corresponde ao processo de remoção de partículas e gases da atmosfera denominado por “below-cloud” (ANDRÉ et al., 2007; SINGH et al., 2007).

Precipitação atmosférica úmida é o conjunto de águas originárias do vapor de água atmosférico que cai em estado líquido ou sólido, sobre a superfície, e é um dos mecanismos mais eficientes para a remoção de partículas e gases da atmosfera. A precipitação pode ocorrer sob a forma de chuvisco (precipitação de água líquida em que o diâmetro da gota é inferior a 0,5 mm), chuva (precipitação de água líquida em que o diâmetro da gota é superior a 0,5 mm), granizo (pequenos pedaços de gelo, com um diâmetro inferior a 5 mm, que se formam a grandes altitudes e atingem a superfície), neve (precipitação de cristais de gelo provenientes da sublimação do vapor de água ou do congelamento lento das gotículas de água nas altas camadas da troposfera e que, em certas condições, podem aglomerar-se produzindo flocos) (GARCEZ e ALVAREZ, 1988). A precipitação pluviométrica está entre os processos de deposição úmida, sendo comumente conhecida como chuva (SEINFELD e PANDIS, 1998).

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície terrestre, exercendo, portanto, um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. A hidroquímica da precipitação, apesar de se originar de uma série de reações químicas complexas na nuvem e abaixo dela, é largamente influenciada por emissões atmosféricas e tem relação direta com as atividades naturais e antropogênicas da região (SINGH et al., 2007). Portanto, é relevante o conhecimento quantitativo e qualitativo dessas deposições para o entendimento da influência das atividades antropogênicas nestes processos, uma vez que pode resultar

em impacto negativo nos mananciais, na biota e sobre os materiais expostos a essa deposição (LEAL et al., 2004; SOUZA et al., 2006).

Somado a esses impactos negativos estão os problemas relacionados aos efeitos adversos à saúde humana que pode estar exposta de maneira direta, por inalação de material particulado suspenso no ar, ou indireta, por ingestão de água ou alimentos contaminados, ou mesmo pela adsorção pela pele (CARMO et al., 2010).

No Estado de Mato Grosso a exposição por inalação de material particulado ocorre, geralmente, no período seco (principalmente nos meses de agosto e setembro, final do período seco), quando as queimadas são mais frequentes, após desflorestamento, para substituição por pastagens ou plantações de cultura. A área urbana de Cuiabá, por estar numa topografia horizontalizada cercada de extensos chapadões, concentra grandes quantidades de material particulado no ar, emitidos pelas queimadas e incêndios florestais (MAITELLI, 1994).

A caracterização da composição química da precipitação pluviométrica permite diagnosticar a composição da atmosfera em um local, pois a chuva precipita o material sólido, líquido e gasoso presente na atmosfera, resultantes de várias reações químicas complexas que ocorrem dentro da nuvem e abaixo dela.

Para a caracterização química da deposição úmida atmosférica, em geral, são priorizadas as medidas de pH, condutividade elétrica e concentrações dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) são analisados em pesquisas mais detalhadas e, eventualmente, são investigados metais pesados e íons orgânicos (LEAL et al., 2004).

## **2.2 MONITORAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO**

Redes de monitoramento são essenciais para o acompanhamento das tendências (aumento ou diminuição) dos constituintes químicos suspensos no ar removidos pela precipitação. Porém, é necessário o conhecimento prévio das regiões mais influenciadas por emissões de poluentes atmosféricos para o planejamento e instalação de estações de monitoramento.



O primeiro monitoramento sistemático de deposição atmosférica foi a partir de 1852, pelo químico britânico Robert Angus Smith, que constatou que a precipitação era influenciada pela combustão do carvão, decomposição da matéria orgânica, direção dos ventos, proximidade do mar, quantidade e frequência de chuva. O autor associou a presença de ácido sulfúrico às chuvas ácidas e constatou que a acidez da chuva causava danos às plantas e materiais. Apenas em 1948, na Suécia, foi criada a primeira rede de monitoramento de precipitação úmida na Europa (FORNARO, 2006).

Nas últimas décadas, foram criadas na Europa, América do Norte e parte da Ásia estações de monitoramento de deposição atmosférica com o objetivo de avaliar tanto temporal quanto espacialmente a deposição atmosférica, em resposta a uma preocupação com os efeitos sobre os ambientes aquáticos e terrestres, assim como a saúde humana. Em muitas outras partes do mundo tais medições não são permanentes (KULSHRESTHA et al., 2005).

Na Ásia, a rede de estações monitora as emissões de gases e aerossóis, tais como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , metano ( $\text{CH}_4$ ), compostos orgânicos voláteis não-metano, aerossol “Black carbon” (BC) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) (STREETS et al., 2003). Nos Estados Unidos, está em funcionamento há cerca de três décadas o “National Atmospheric Deposition Program” - NADP com uma rede de monitoramento abrangendo todo o país (NADP, 2009).

No Brasil, o monitoramento da composição da precipitação atmosférica é menos comum, com poucos órgãos governamentais monitorando as emissões em seus Estados e alguns estudos de iniciativa de grupos de pesquisadores, limitados a regiões específicas e por períodos geralmente de um ano.

São monitorados em grandes centros urbanos como na região metropolitana de São Paulo, assim como no interior do estado, pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, partículas totais em suspensão e inaláveis, fumaça, dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ), e ozônio ( $\text{O}_3$ ), entre outros poluentes. Nas décadas de 70 e 80 foram concentrados esforços no controle de fontes industriais, porém, a partir das informações do inventário de emissões atmosféricas, verificou-se que as fontes

móveis (veículos) eram responsáveis pela maior parcela das emissões de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2009).

No estado de Mato Grosso, foram desenvolvidas pesquisas para avaliação de aerossóis em Cuiabá (ALMEIDA FILHO, 2006) e Alta Floresta (CARMO et al., 2010) em períodos distintos. Foram detectadas concentrações elevadas, principalmente no período seco e foram associadas às doenças pulmonares da população (CARMO et al., 2010).

Dois estudos foram desenvolvidos em Cuiabá pela Universidade Federal de Mato Grosso para avaliação da composição química da precipitação pluviométrica, porém no primeiro, em 2004, foram analisados apenas pH, condutividade elétrica e concentrações de nitrato (MARQUES et al., 2006), e no segundo, em 2006, foram analisados pH, condutividade elétrica, os ânions cloreto (Cl<sup>-</sup>), fluoreto (F<sup>-</sup>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (MARQUES, 2006).

### **2.3 VARIABILIDADE ESPACIAL DA PRECIPITAÇÃO**

É de grande interesse conhecer a magnitude de variáveis ambientais, inclusive da precipitação e sua composição química, em qualquer local no espaço, o que é normalmente impossível, tanto financeira quanto operacionalmente, tornando-se importante o uso de modelos geoestatísticos que estimem valores em locais não amostrados, a partir de dados vizinhos coletados (LOPHAVEN et al., 2004).

Elementos atmosféricos têm variações temporais e espaciais, porém os dois conceitos são geralmente estudados separadamente (AL-KHASHMAN e TARAWNEH, 2007). Análises temporais da composição química da precipitação têm sido amplamente estudadas (FLUES et al., 2002; ROCHA et al., 2003; ANDRÉ et al., 2007; PAULIQUEVIS et al., 2007; RODRIGUES et al., 2007; TEIXEIRA et al., 2008; FONTENELE et al., 2009; HAN et al., 2010), sendo que sua variabilidade espacial precisa ser mais explorada.

Padrões espaciais podem ser analisados tanto em ambientes terrestres quanto aquáticos ou atmosféricos, fornecendo informações sobre os processos dos ecossistemas e as relações espaciais que ocorrem em diversas escalas (LOPHAVEN et al., 2004).

A geoestatística envolve análises e predições de fenômenos regionalizados (CRESSIE, 1993), tais como: nutrientes do solo, precipitação pluviométrica, concentração de poluentes em ambientes aquáticos, entre outros.

Os primeiros estudos de variabilidade espacial da composição química da precipitação foram desenvolvidos por CRESSIE (1993) nos Estados Unidos, com dados de 19 estações da UAPSP (Utility Acid Precipitation Study Program) coletados entre 1982 e 1983, para avaliar a distribuição da acidez da precipitação ao longo do espaço

Como a precipitação é considerada uma variável regionalizada (AL-KHASHMAN e TARAWNEH, 2007) devido a composição iônica que varia no espaço por causa das diferenças das fontes locais, sua variabilidade espacial pode ser analisada por técnicas geoestatísticas (CAO et al., 2009).

## **3 MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO**

O estudo foi desenvolvido em Cuiabá, capital do Estado de Mato Grosso, que possui uma área de 3.538,167 Km<sup>2</sup>, localizada na região Centro-Oeste do Brasil. A cidade situa-se no centro geodésico da América do Sul, nas coordenadas 15°35'56'' latitude Sul e 56°06'01'' longitude Oeste.

Devido à expansão urbana, ocorreu a conurbação entre a cidade de Cuiabá e Várzea Grande, formando o Aglomerado Urbano Cuiabá-Várzea Grande, com população estimada em torno de 790 mil habitantes, sendo 550 mil de Cuiabá (BRASIL, 2009a), correspondendo ao grande centro comercial e de serviços do Estado.

Quanto ao setor primário, há uma forte predominância da pecuária, sendo pouco significativa a atividade agrícola dentro do contexto estadual. Cuiabá sedia uma porção significativa da estrutura industrial, destacando-se, no entanto, por sua estrutura agroindustrial, concentrando um grande número das principais unidades processadoras de grãos (MATO GROSSO, 2008).

Cuiabá possui indústrias de extração de minerais metálicos e não-metálicos, fabricação de produtos alimentícios, bebidas, produtos têxteis, produtos de madeira, celulose e papel, preparação de couros, fabricação de produtos derivados de biocombustíveis, além de confecções em geral (MATO GROSSO, 2008). A cidade possui um Distrito Industrial atualmente com 183 indústrias: artefatos de borracha, produtos alimentícios/produtos animais, beneficiamento de madeira, artefatos de concreto e produtos cerâmicos, indústria química e gases, produtos metalúrgicos e indústria de fertilizantes (MATO GROSSO, 2010). Porém, são na maioria de pequeno ou médio porte.

Cuiabá possui aproximadamente 225 mil veículos automotores estimados em 2009. Do total de veículos circulando, 84% são veículos leves (automóveis e motocicletas, movidos a gasolina e/ou etanol) e 16% são veículos pesados (caminhões, ônibus e caminhonetes, geralmente movidos a óleo diesel) (BRASIL, 2009a).

O clima da região é considerado tropical semi-úmido, tipo Aw segundo a classificação de Köppen. Cuiabá possui duas estações bem distintas, com um período chuvoso entre os meses de outubro a abril e seco de maio a setembro, com índice médio de precipitação anual de 1.500 mm e a temperatura média mensal varia entre 21,9°C e 31,3°C (MAITELLI, 1994; MAITELLI e VILANOVA, 2009). Há uma irregularidade na direção do vento mais intenso mensal, predominando no período seco a direção próxima de 180°, que provêm da chegada de frentes frias, e no período chuvoso predomina a direção próxima aos 360°, devido ao fenômeno da zona de convergência do atlântico sul, assim como outras direções quaisquer (VIDAL, 2009).

### **3.2 REGISTROS DE PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA**

Os registros meteorológicos horários de precipitação medidos por equipamentos automáticos de superfície foram fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia – INMET (BRASIL, 2010a). A série histórica de dados de precipitação corresponde de janeiro de 1996 a dezembro de 2010. Não houve medição entre junho e dezembro de 2006 e entre abril e junho de 2008.

### **3.3 AMOSTRAGEM DA PRECIPITAÇÃO**

#### **3.3.1 Localização e Descrição dos Locais de Amostragem**

Alguns critérios foram seguidos para a escolha da localização dos coletores de precipitação pluviométrica, dentre os quais citam-se: abrangência de áreas que representassem as densamente povoadas, as periferias da cidade, áreas verdes, zonas industriais, áreas perto de rodovias e avenidas com intenso tráfego de veículos; condições logísticas (segurança e acesso); direção predominante do vento; e distância de obstáculos que poderiam interferir na amostragem (MIGLIAVACCA et al., 2005a; SINGH et al., 2007).

Foram selecionados 26 locais para amostragem abrangendo a área urbana de Cuiabá com alguns pontos de coleta no seu entorno, inclusive nas cidades de Várzea

Grande e Santo Antônio do Leverger e no Distrito de Nossa Senhora da Guia, compreendendo uma área do estudo de aproximadamente 730.000 m<sup>2</sup> (Figura 2).

Os locais selecionados para a contagem de veículos foram: Distrito Industrial (1), três avenidas no entorno do centro da cidade (2, 3 e 4) e um bairro residencial (5) (Figura 2). Todos os locais ficavam próximos a pontos de amostragem de precipitação. A contagem ocorreu entre 16:00 e 17:00 horas.

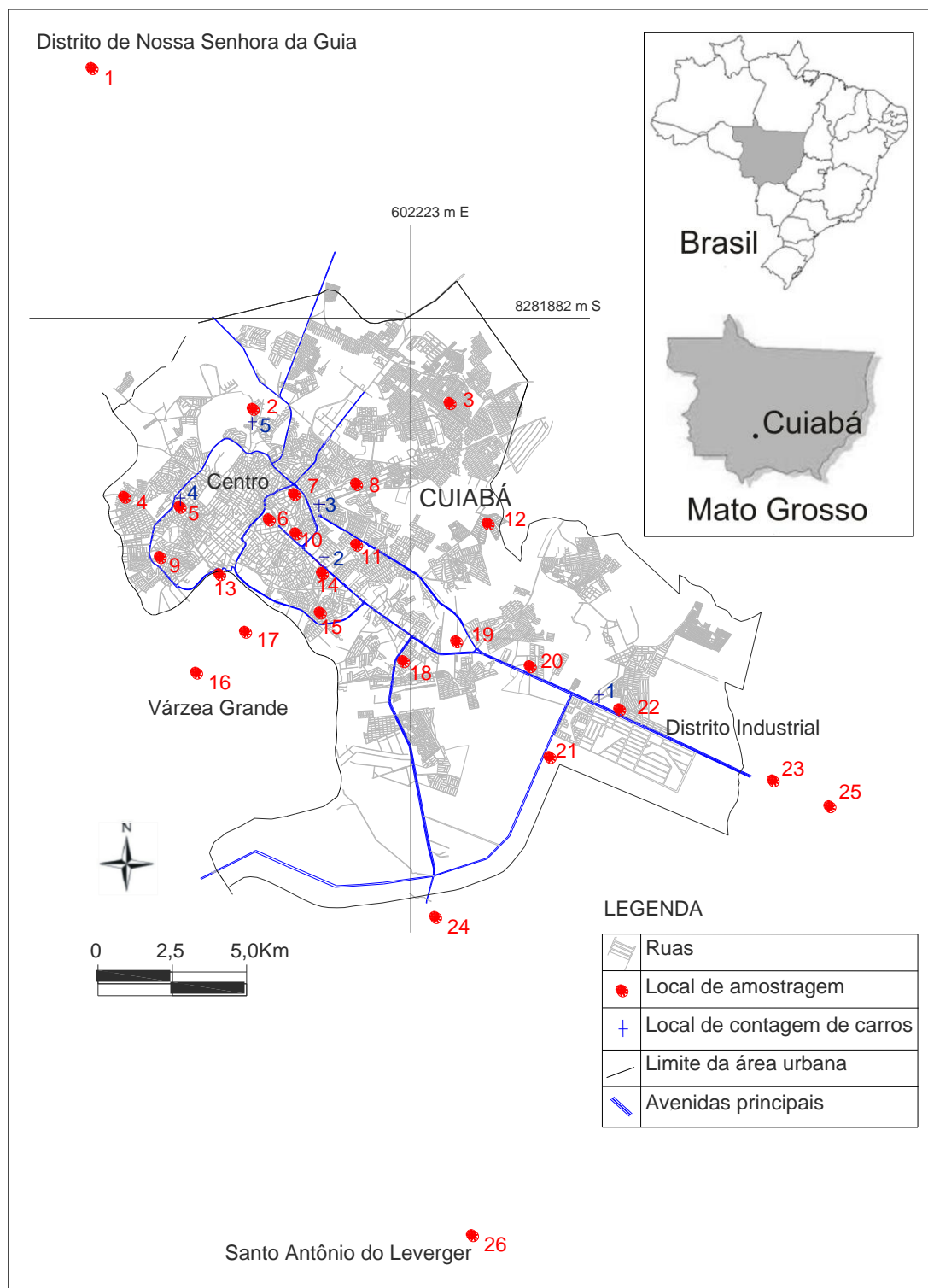


Figura 2 - Mapa da localização da área urbana de Cuiabá e locais de amostragem de precipitação pluviométrica.

As coordenadas geográficas dos locais selecionados (Tabela 1) foram obtidas por um GPS (Garmin, modelo 76 CSX, USA). Os locais mais próximos entre si ficavam a uma distância de 956 m e os mais distantes a 58.612 m.

Tabela 1 - Coordenada geográfica, altitude e descrição dos locais de amostragem de precipitação.

Local	Coordenadas (UTM) (Fuso SD 21)		Altitude (m)	Descrição do Local
	E	S		
1	582617,34	8303022,35	186	Distrito de Nossa Senhora da Guia, noroeste da cidade de Cuiabá
2	596981,86	8279045,58	178	Área residencial, próxima a área verde
3	603777,61	8279450,30	201	Área residencial
4	592570,13	8276033,09	169	Área residencial, próxima a área verde
5	594561,13	8275387,31	178	Área residencial
6	597393,43	8275177,83	195	Centro da cidade
7	598278,62	8276024,61	217	Próximo à avenida com fluxo de veículos
8	600474,38	8276392,73	213	Próximo à rua com fluxo de veículos
9	594003,41	8273965,95	180	Área residencial
10	598259,01	8274580,43	178	Próximo à avenida com fluxo de veículos
11	600689,48	8274309,57	182	Próximo à avenida com fluxo de veículos
12	604423,51	8274057,40	171	Área residencial, próxima a área verde
13	595523,90	8272945,89	159	Próximo à avenida com fluxo de veículos (Várzea Grande)
14	599133,22	8273101,04	161	Próximo à avenida com fluxo de veículos
15	599208,29	8272148,11	167	Área residencial
16	593567,05	8268293,17	190	Área residencial (Várzea Grande)
17	596107,52	8270463,92	186	Próximo a indústria de alimentos (Várzea Grande)
18	601884,66	8269858,64	159	Área residencial
19	604085,06	8270830,19	180	Próximo a avenida com fluxo de veículos
20	606102,90	8270093,51	204	Área industrial, fluxo de veículos pesados
21	606258,89	8267536,36	203	Área industrial, fluxo de veículos pesados
22	609372,01	8268225,62	198	Área industrial, fluxo de veículos pesados
23	615227,21	8266242,24	188	Área industrial, fluxo de veículos pesados
24	619943,10	8263867,50	167	Área rural
25	601198,36	8261314,89	198	Rodovia, fluxo de veículos pesados
26	599502,15	8246895,43	149	Santo Antônio do Leverger, sul da cidade de Cuiabá



Foram selecionados os meses de outubro, dezembro, fevereiro e abril para os quatro períodos de amostragem, referente ao período chuvoso característico da região (MAITELLI, 1994). Por meio dos mapas de previsão do tempo fornecidos pela Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica (BRASIL, 2009b), foi selecionado o dia de coleta de cada mês. O seguinte critério foi adotado para esta seleção: deveria haver precipitação com abrangência em toda a área de amostragem. Assim, houve coleta nos seguintes dias: 20/10/2009, 07/12/2009 e 10/02/2010, por simplificação, os períodos de amostragem foram representados por: “Outubro”, “Dezembro” e “Fevereiro”. No mês de abril não houve coleta porque os eventos de precipitação ocorridos foram localizados, não abrangendo toda a área de estudo.

### **3.3.2 Procedimentos de Amostragem**

Coletores manuais de polietileno encaixados em um suporte de metal a 2 metros de altura do solo (Figura 3) foram instalados nos locais no dia anterior à ocorrência de precipitação e retirados um dia após o mesmo. Os recipientes utilizados para a coleta das amostras foram previamente lavados com água deionizada ultra-pura (sistema Milli-Q - Millipore) cinco vezes ou mais até que a leitura da condutividade elétrica ficasse abaixo ou igual a  $2 \mu\text{Scm}^{-1}$ . (ASTM, 2008).



Figura 3 - Suporte coletor de amostras de precipitação pluviométrica.

Após o término da precipitação foram coletadas duas alíquotas de água de cada local para as diferentes determinações químicas e físico-químicas e levadas a laboratórios da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT). As frações destinadas às medidas de pH e condutividade elétrica foram mantidas sob refrigeração (4 °C). As frações destinadas às análises de ânions foram filtradas em membrana de acetato de celulose com 0,22 µm de poro (Sartorius, Alemanha) e congeladas (-15 °C) para posterior análise cromatográfica. A filtração foi um importante método de preservação, objetivando a remoção do material particulado em suspensão, diminuindo a mudança nas concentrações das substâncias por adsorção (SILVA, 2005). Outro fator adotado para a conservação das amostras foi o descongelamento em água fria ao invés de água quente ou morna que podem favorecer a hidrólise de alguns compostos lábeis como os fosfatos. As amostras foram descongeladas totalmente homogeneizando-as já que os compostos dissolvidos podem ficar fracionados entre a fase líquida e sólida durante o descongelamento (SILVA, 2005).

### 3.4 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO

#### 3.4.1 Medidas de pH e Condutividade Elétrica

As amostras de água da precipitação destinadas às medidas de pH e condutividade elétrica (electrical conductivity - EC) foram levadas ao Laboratório de Físico-Química do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMT, onde foram medidas no máximo 24 horas após a amostragem. Estas medidas não foram feitas no local de coleta pela impossibilidade de percorrer a área total de amostragem num mesmo horário. Entretanto, medidas de pH e condutividade de água de chuva feitas em laboratório por MIGLIAVACCA et al. (2005a) apresentaram boa correlação com aquelas realizadas *in situ*, não apresentando diferenças significativas no conjunto dos dados.

As medidas de pH foram feitas com pHmetro (marca Tecnoyon, modelo mPA-210, Brasil), calibrado com soluções tampão pH 4,00 ( $\pm 0,02$ ) e 7,00 ( $\pm 0,02$ ) (marca Tecnoyon). Antes de iniciar a leitura de pH das amostras, fez-se a leitura de uma solução de ácido clorídrico (HCl) a uma concentração de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , o que resulta numa melhor resposta do equipamento nas leituras de amostras com baixa força iônica como a água da precipitação pluviométrica (HARRIS, 2001). A condutividade elétrica foi medida em condutivímetro (marca Tecnoyon, modelo mCA-150, Brasil) calibrado com solução padrão  $146,9 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$  ( $\pm 0,5\%$ ) (marca Tecnoyon).

Os cálculos envolvendo valores de pH foram primeiramente convertidos para concentração de íons hidrônio  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  usando a definição de pH da solução, ou seja, o logaritmo negativo (na base 10) da atividade do íon hidrônio ( $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ), em que, para soluções diluídas tratadas como ideais, utiliza-se a seguinte simplificação:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , e novamente foram convertidos para valores de pH após os cálculos estatísticos (ATKINS e JONES, 2006). Por simplificação, no texto foi usado  $[\text{H}^+]$  para representar o íon hidrônio.

### 3.4.2 Análises Cromatográficas

A análise de ânions foi feita no Laboratório de Análises de Águas do Departamento de Química da UFMT. Os ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), e fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) foram analisados utilizando-se um cromatógrafo iônico (Dionex, modelo ICS 90, USA). As condições analíticas foram: coluna aniônica IonPac AS14A, vazão de  $1\text{ mL min}^{-1}$ , eluente de  $\text{NaHCO}_3$   $0,8\text{ mmol L}^{-1}$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $6,4\text{ mmol L}^{-1}$  e solução regenerante de ácido sulfúrico  $25\text{ mN}$ . O equipamento foi previamente calibrado com soluções padrão de ânions 50, 100, 200, 500 e  $1000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ , objetivando-se sua confiabilidade na análise de água a baixas concentrações de ânions, o que ocorre com água de precipitação pluviométrica. Os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) das curvas de calibração foram satisfatórios para proceder a análise química (Tabela 2).

Tabela 2 - Coeficientes de determinação ( $r^2$ ) das curvas de calibração do cromatógrafo iônico.

	Coeficientes de Determinação ( $r^2$ )		
	Outubro	Dezembro	Fevereiro
Cloreto	0,9860	0,9993	0,9981
Fluoreto	0,9990	0,9962	0,9970
Nitrato	0,9982	0,9982	0,9993
Sulfato	0,9994	0,9991	0,9993
Fosfato	0,9990	0,9994	0,9988

#### 3.4.2.1 Limites de Detecção e Quantificação do Equipamento

Um sinal ou ruído é produzido por um instrumento analítico quando um branco está sendo analisado. O limite de detecção pode ser descrito como a concentração do analito que exprime um sinal igual ao sinal do branco (SILVA, 2005). O limite de detecção foi calculado utilizando-se o coeficiente linear da curva de calibração ( $y = a + bx$ ), que corresponde ao sinal do branco, mais 3 vezes o desvio padrão do branco, ou seja,  $LD = a + 3s$  (LEAL et al., 2004). E o limite de quantificação foi calculado da mesma forma, porém o desvio padrão foi multiplicado por 10 (Tabela 3).

Tabela 3 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do equipamento, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

	LD	LQ
Cloreto	1,74	5,79
Fluoreto	1,63	5,43
Nitrato	7,38	24,59
Sulfato	6,78	22,61
Fosfato	16,07	53,57

Para as amostras de precipitação que não tiveram os íons quantificados, foram analisados os cromatogramas, sendo que não foram encontrados picos na região característica dos respectivos íons, indicando a não existência destes em alguns locais de estudo ou concentrações abaixo do limite de detecção, considerando-se concentração zero para estes locais.

### 3.4.3 Soluções e Reagentes

As soluções utilizadas para análises foram preparadas com água deionizada ultra-pura (sistema Milli-Q - Millipore). Foram utilizados reagentes de grau analítico (PA) da marca Merck. As soluções padrões foram preparadas instantes antes do uso com os seguintes reagentes: NaCl (cloreto de sódio),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio),  $\text{NaNO}_3$  (nitrato de sódio), NaF (fluoreto de sódio) e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (dihidrogenofosfato de potássio). A vidraria e os recipientes para a armazenagem de soluções foram lavados com detergente enzimático, água destilada e enxágue com água deionizada ultra-pura (sistema Milli-Q - Millipore).

## 3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

### 3.5.1 Estatística Descritiva

A variação química (iônica) e físico-química (pH e condutividade elétrica) da precipitação foi avaliada pela análise exploratória dos dados, calculando-se média, desvio-padrão, valores máximos e mínimos, coeficiente de variação, assimetria e curtose.

Investigou-se a melhor transformação dos dados para aproximar a uma distribuição normal utilizando-se a simulação de dados com os comandos `rboxcox` e `dbboxcox` fornecidos pelo pacote de análise geoestatística `geo-R`, do programa R (RIBEIRO JR. e DIGGLE, 2001).

Como uma forma de análise exploratória espacial, mapas foram construídos dividindo-se os dados em quartis, sendo que cada local foi representado por um ponto no mapa, utilizando-se o pacote `geo-R` (RIBEIRO JR. e DIGGLE, 2001).

Foram feitas análises de correlação entre os íons  $H^+$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , a condutividade elétrica e a altitude.

Para testar se o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) foi significativamente diferente de zero, ao nível de significância de 5%, testou-se a hipótese nula  $r = 0$ , utilizando-se a equação (1):

$$t = r[(n - 2)/(1 - r^2)]^{1/2} \quad (1)$$

que possui distribuição  $t$  com  $n-2$  graus de liberdade. Sendo  $r$  o valor do coeficiente de correlação e  $n$  o tamanho da amostra (BRAULE, 2001).

### 3.5.2 Geoestatística

A Teoria das Variáveis Regionalizadas foi desenvolvida por Matheron, baseado nas observações de Krige, que em sua homenagem chamou o seu método de “krigagem” (interpolador geoestatístico). Uma variável regionalizada é uma função numérica com distribuição espacial, com variação de um local a outro com continuidade aparente, porém essas variações não podem ser representadas por uma função matemática simples (BURROUGH e McDONNELL, 1998).

Uma variável atmosférica, como a composição química da precipitação, em função das coordenadas geográficas é considerada uma variável regionalizada que pode variar continuamente no espaço geográfico. Cada valor observado  $Z(x_i)$  nos locais  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , em que  $x_i$  denota a coordenada geográfica em duas dimensões, é considerada uma realização das variáveis aleatórias  $Z(x)$ . O conjunto de variáveis aleatórias constitui uma função aleatória ou processo estocástico

(McBRATNEY e WEBSTER, 1986). A metade da esperança da variância entre pares de pontos separados por uma distância ‘ $h$ ’ é definida como semivariância e representada pelo modelo clássico, segundo a equação (2):

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad (2)$$

em que  $\hat{\gamma}(h)$  é a semivariância estimada para cada distância (lag) entre pares de pontos,  $N(h)$  é o número de pares de valores medidos  $z(x_i)$ ,  $z(x_i + h)$ , separados pela distância  $h$  (BURROUGH e McDONNELL, 1998). O semivariograma é representado pelo gráfico  $\hat{\gamma}(h)$  versus  $h$ . Ao semivariograma experimental gerado por essa função deve-se ajustar um modelo teórico que forneça os parâmetros ‘ $C_o$ ’ (efeito pepita), ‘ $C_o+C$ ’ (patamar) e ‘ $a$ ’ (alcance), conforme Figura 4.

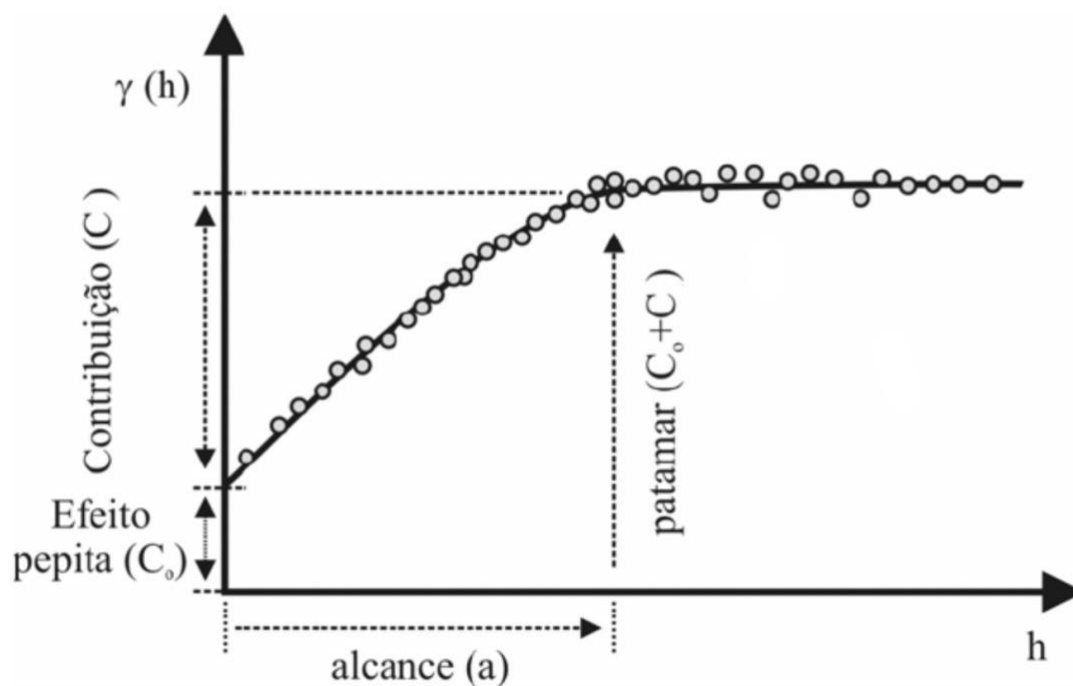


Figura 4 - Representação gráfica de um semivariograma.

Fonte: MOTA (2008).

Pelo modelo variográfico ajustado pode-se descrever padrões espaciais e prever valores em locais não amostrados por meio de krigagem.

O modelo esférico foi ajustado tanto pelo método dos mínimos quadrados ordinários quanto pelo método de máxima verossimilhança restrita, segundo a equação (3):

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_o + C \left( \frac{3h}{2a} - \frac{1}{2} \left( \frac{h}{a} \right)^3 \right), & 0 \leq h < a \\ C_o + C & , h \geq a \end{cases} \quad (3)$$

em que ‘ $C_o$ ’ é o efeito pepita, ‘ $C_o+C$ ’ o patamar, ‘ $a$ ’ o alcance e ‘ $h$ ’ a distância.

O método dos mínimos quadrados ordinários (Ordinary Least Squares - OLS) consiste em obter valores dos parâmetros de um modelo que minimiza a soma do quadrado da diferença entre os valores observados e os estimados. O modelo teórico, por esse método, é ajustado a partir dos pontos do semivariograma experimental. Os parâmetros do semivariograma foram estimados pela minimização da equação (4):

$$Q(\theta) = \sum_{i=1}^k [g(h_i) - \gamma(h_i; \theta)]^2 \quad (4)$$

em que  $\theta$  é o vetor de parâmetros estimados que definem o semivariograma, sendo cada estimativa denotada por  $g(h_i)$ ,  $k$  é o número de lags do semivariograma experimental e  $\gamma(h_i; \theta)$  é a semivariância calculada pelo modelo e depende dos parâmetros estimados  $\theta$  e, após minimização, a função  $g(h_i)$  se torna a estimativa  $\hat{\gamma}(h_i)$  de quadrados mínimos (MELLO et al., 2005).

O método da máxima verossimilhança restrita (Restricted Maximum Likelihood - REML) consiste em maximizar a função de densidade de probabilidades em relação aos efeitos fixos e aos componentes de variâncias dos efeitos aleatórios do modelo. Nesse método, o modelo teórico não é ajustado ao semivariograma experimental, e sim a partir da amostra de dados em que é obtido o estimador “mais verossímil”. A função de verossimilhança restrita representada pela equação (5) foi maximizada:



$$L(\theta) = -\frac{n-p}{2}\log(2\pi) + \frac{1}{2}\log|F'F| - \frac{1}{2}\log|\Sigma| - \frac{1}{2}\log|F'\Sigma F| - \frac{1}{2}(y - F\beta)'\Sigma^{-1}(y - F\beta) \quad (5)$$

em que  $n$  é o tamanho do vetor de dados  $y$ ,  $\beta$  é o vetor de parâmetros do modelo linear,  $\Sigma$  é a matriz de covariâncias e  $F$  é a matriz com os valores das covariâncias (RIBEIRO JR. e DIGGLE, 2001). Obtém-se a maximização da equação (5) por procedimentos numéricos iterativos, em que a matriz de covariância é atualizada e invertida a cada iteração (RIBEIRO JR., 1995).

Uma estimativa por krigagem é uma média simples ponderada dos dados,  $z(x_1), z(x_2), \dots, z(x_i)$  dentro da vizinhança, sendo que na krigagem ordinária,  $\hat{Z}(x_0)$  pode ser estimado em um ponto ou mais (BURROUGH e McDONELL, 1998), segundo a equação (6):

$$\hat{Z}(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i z(x_i), \quad (6)$$

onde  $\lambda_i$  são os pesos da krigagem. A soma dos pesos que minimizam a estimativa da variância deve ser 1 e o erro esperado deve ser  $E[Zx_0 - Z^*x_0] = 0$ . E a estimativa da variância é dada pela equação (7):

$$var[\hat{Z}(x_0)] = E \left[ \{\hat{Z}(x_0) - z(x_0)\}^2 \right] = 2 \sum_{i=1}^N \lambda_i \gamma(x_i, x_0) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_i \lambda_j \gamma(x_i, x_j) \quad (7)$$

em que  $\gamma(x_i, x_j)$  é a semivariância de  $Z$  entre os pontos  $x_i$  e  $x_j$  e  $\gamma(x_i, x_0)$  é a semivariância entre o iéssimo ponto e o ponto de destino  $x_0$ . A krigagem foi realizada utilizando a vizinhança global.

Em Geoestatística, é importante a análise do melhor modelo e método de ajuste, uma vez que aquele selecionado auxilia na interpretação da estrutura de correlação espacial a ser utilizada nos procedimentos inferenciais de krigagem (ALVES et al., 2008). Para avaliar o desempenho dos dois métodos (OLS e REML) foi utilizado o critério de informação de Akaike (*AIC*), segundo a equação (8):

$$AIC = -2 \ln(L) + 2p \quad (8)$$

em que  $L$  é a verossimilhança maximizada do método candidato e  $p$  o número de parâmetros desse método (RIBEIRO JR. e DIGGLE, 2001). Menores valores de  $AIC$  indicam o melhor método.

A técnica de validação cruzada foi utilizada como critério de comparação, que consiste em retirar temporariamente do conjunto de dados um valor observado e estimá-lo a partir dos outros, esse processo é feito para todos os valores observados. Posteriormente, foram calculados o erro médio reduzido ( $\overline{ER}$ ) e o desvio padrão dos erros reduzidos ( $S_{ER}$ ) (CRESSIE, 1993), segundo as equações (9) e (10):

$$\overline{ER} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{z(x_{i0}) - \hat{z}(x_{i0})}{\sigma_{i0}} \quad (9)$$

$$S_{ER} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{z(x_{i0}) - \hat{z}(x_{i0})}{\sigma_{i0}} \right)^2} \quad (10)$$

em que  $z(x_{i0})$  é o valor observado no ponto  $i0$ ,  $\hat{z}(x_{i0})$  é o valor estimado para o ponto  $i0$  e  $\sigma(x_{i0})$  é o desvio padrão da krigagem no ponto  $i0$ . O erro médio reduzido deve ser próximo de zero e o desvio padrão dos erros reduzidos próximo de um.

Selecionado o melhor método de estimação para verificar a dependência espacial, procedeu-se a construção de mapas utilizando-se a krigagem ordinária como interpolador, possibilitando a visualização da variabilidade espacial das variáveis químicas e físico-químicas da precipitação.

Foi utilizado o programa R que, dentre outros pacotes de análises estatísticas, possui um pacote de análise geoestatística conhecido como geo-R (RIBEIRO JR. e DIGGLE, 2001). O R está disponível como programa livre (<http://www.r-project.org/>). Similar à linguagem e ambiente S, o R foi desenvolvido por John Chambers e colaboradores, fornecendo uma ampla variedade de estatísticas (modelagem linear e não linear, testes estatísticos clássicos, análise de séries temporais, classificação, agrupamento e técnicas gráficas).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SAZONALIDADE E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO

#### 4.1.1 Precipitação Pluviométrica

No período seco, de maio a setembro de 2009, houve 253 mm de precipitação acumulada (Figura 5). Esses meses são os de menor pluviometria anual, porém importantes para o acúmulo das partículas na atmosfera antes do período chuvoso, quando ocorre a remoção das mesmas. De outubro de 2009 a abril de 2010, que compreendeu o período chuvoso, ocorreram 1609,6 mm de precipitação acumulada, sendo que no período amostrado, de outubro de 2009 a fevereiro de 2010, houve um total de 1229,6 mm de precipitação.

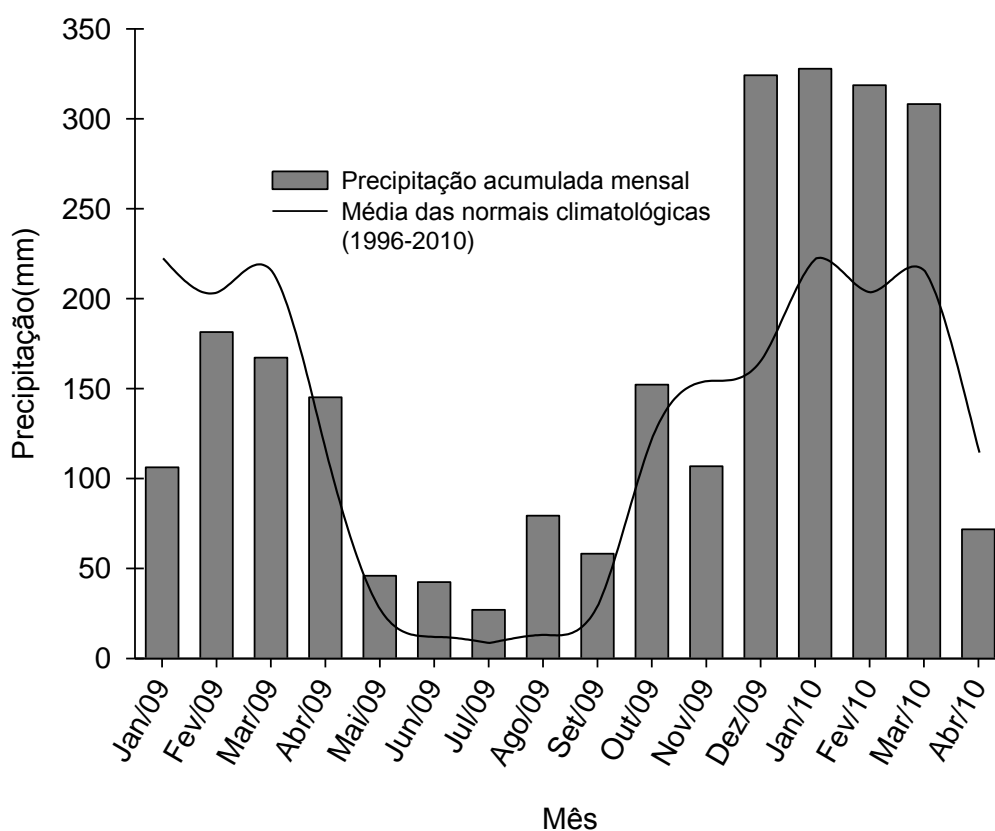


Figura 5 - Precipitação acumulada mensal de janeiro de 2009 a abril de 2010 (barra cinza) e média das normais climatológicas (1996-2010) (linha sólida) em Cuiabá-MT.

A precipitação mensal no decorrer dos meses de outubro de 2009 a fevereiro de 2010 aumentou progressivamente e, a partir de dezembro, a precipitação mensal ficou acima de 300 mm. Em 2009, 82,4% da precipitação acumulada ocorreu no período chuvoso, sendo 48% maior que a média das normais climatológicas de Cuiabá (representada pela linha contínua no gráfico), provavelmente devido ao fenômeno do El Niño que ocorreu neste ano (MELO e NOBRE, 2009).

Geralmente, em Cuiabá ocorre mais de 70% do total de precipitação acumulada durante o ano entre novembro e março (DINIZ et al., 2008).

#### 4.1.2 Variação do pH e da Condutividade Elétrica

Os valores médios ( $\pm$ desvio-padrão), mínimos e máximos do pH e da condutividade elétrica foram calculados para os três períodos de amostragem: outubro, dezembro e fevereiro, assim como para o período chuvoso (que neste trabalho compreendeu a amostragem dos três meses, totalizando-se 78 amostras) (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores médios ( $\pm$ desvio-padrão), valores mínimos e máximos do pH e da condutividade elétrica (EC), em  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , em outubro, dezembro e fevereiro, e período chuvoso.

Mês		pH	EC
Outubro	Média	5,26	6,41
	$\pm$ dp	-	4,77
	Mínimo	4,85	3,05
	Máximo	6,39	28,87
Dezembro	Média	5,20	7,22
	$\pm$ dp	-	2,69
	Mínimo	4,88	3,85
	Máximo	5,90	16,40
Fevereiro	Média	5,50	5,81
	$\pm$ dp	-	2,88
	Mínimo	4,95	2,80
	Máximo	5,92	15,26
Período chuvoso	Média	5,30	6,48
	$\pm$ dp	-	3,57

dp – desvio padrão.

O pH das amostras da precipitação em Cuiabá variou entre 4,85 e 6,39 em outubro, 4,88 e 5,90 em dezembro e 4,95 e 5,92 em fevereiro. Em outubro, os valores máximos de pH podem estar relacionados às queimadas que ocorrem principalmente no final do período seco (agosto e setembro) e eventualmente no início do período chuvoso, tanto na área rural como urbana. Esse fato justifica-se porque os valores máximos de pH e condutividade elétrica foram maiores que os de dezembro e fevereiro, indicando que os sais dissolvidos na água da chuva tinham características básicas. As queimadas provocam aumento nas concentrações de Ca e de Mg, estando vinculados a liberação de óxidos nas cinzas, aumentando os valores de pH (KAUFFMAN et al., 1994).

Os valores de pH abaixo de 5,00 das 26 amostras de precipitação de cada amostragem corresponderam a 19,23%, 11,54% e 3,85%, em outubro, dezembro e fevereiro, respectivamente. Em outubro, 80,77% do total das 26 amostras tiveram pH abaixo de 5,6; em dezembro, 80,77%; e fevereiro 65,38% (Figura 6).

A média aritmética do pH do período chuvoso foi 5,30. Este valor diferiu de MARQUES (2006) ( $\text{pH}_{\text{médio}}=5,63$ ) provavelmente porque foram estudos em períodos diferentes, porém é um valor próximo ao valor médio do primeiro estudo deste autor ( $\text{pH}_{\text{médio}}=5,19$ ) que ocorreu em período chuvoso (MARQUES et al., 2006).

Houve diminuição do número de amostras com valores de pH abaixo de 5,00, de outubro até fevereiro (Figura 6), correspondendo provavelmente à diminuição dos constituintes químicos atmosféricos que alteram o pH das chuvas, pelo processo conhecido como remoção “below-cloud” (ANDRÉ et al., 2007; SINGH et al., 2007).

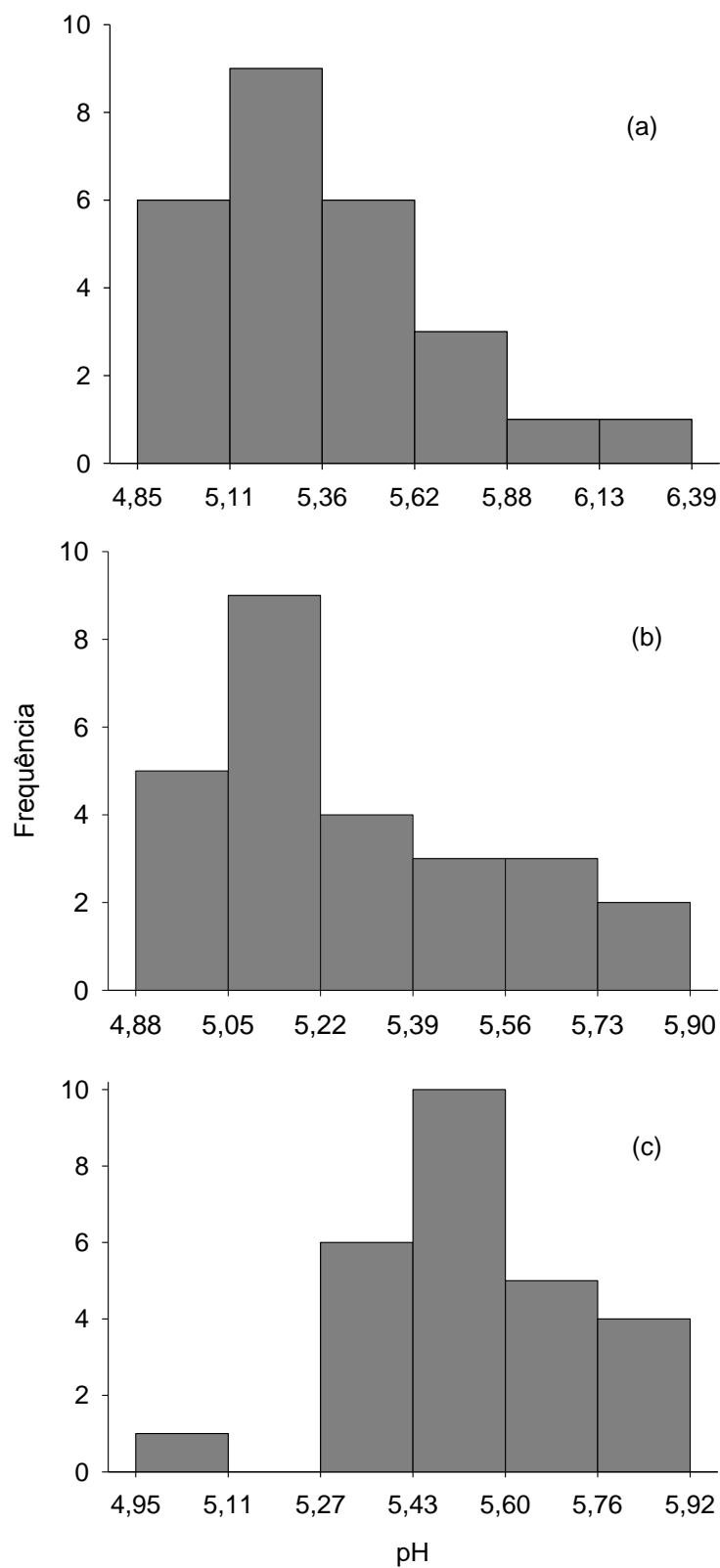


Figura 6 - Histogramas dos valores de pH da precipitação das amostragens de (a) outubro, (b) dezembro e (c) fevereiro.

Nos estudos anteriores sobre a acidez das chuvas em Cuiabá entre 21/09/2004 a 20/01/2005, analisaram-se 43 amostras de um local de coleta (que coincide com um dos pontos de coleta do presente estudo) em que houve variação de pH no intervalo de 4,25-4,90 para 29% das amostras de precipitação e 5,00-5,60 para 37,5%, com média volumétrica de 5,19 (MARQUES et al., 2006).

Em período distinto, entre 21/02/2006 a 02/07/2006, no mesmo local de amostragem, os valores de pH variaram de 4,50 e 6,79, sendo que 36,80% foram menores que 5,6, havendo um aumento dos valores médios de pH no decorrer do período de amostragem, provavelmente devido às queimadas, sendo que a média aritmética foi 5,63 (MARQUES, 2006), valor considerado normal para a precipitação.

Valores de pH abaixo de 5,6 são considerados ácidos, sendo que este valor corresponde ao equilíbrio da água pura e do CO<sub>2</sub> atmosférico (MIRLEAN et al., 2000; MELLO, 2001; MIGLIAVACCA et al., 2005b).

O pH médio da precipitação obtido neste estudo foi comparado com outros locais no Brasil (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores de pH médio da precipitação de locais distintos no Brasil.

<b>Local</b>	<b>Características</b>	<b>pH</b>	<b>Referência</b>
Cuiabá-MT	área urbana	5,30	Este estudo
Viçosa-MG	área de floresta	6,55	SOUZA et al. (2007)
Cuiabá-MT	área urbana	5,63	MARQUES (2006)
Cuiabá-MT	área urbana	5,19	MARQUES et al. (2006)
Londrina-PR	área urbana	5,83	PELICO et al. (2006)
São Paulo-SP	área metropolitana	4,80	FORNARO e GUTZ (2003)
Rio de Janeiro-RJ	área metropolitana	4,77	MELLO (2001)

O valor médio do pH indicou a predominância de precipitação levemente ácida em Cuiabá, abaixo de 5,6, porém diferiu de regiões metropolitanas que apresentaram valores de pH abaixo de 5,0 (MELLO, 2001; FORNARO e GUTZ, 2003), porque essas regiões concentram um número maior de pessoas e, conseqüentemente, o fluxo de veículos é maior, assim como há mais indústrias.

Valores superiores de pH foram obtidos em amostras de precipitação em Londrina, com média de 5,83 (PELICO et al., 2006). Valores ainda maiores de pH, com média de 6,55, foram medidos em área com formação florestal de Mata

Atlântica no município de Viçosa, indicando que não houve influência de compostos ácidos ou esses foram neutralizados por espécies básicas (SOUZA et al., 2007).

A cidade de Cuiabá, no período seco, fica provavelmente sob influência de poluentes regionais que provém de queimadas que ocorrem com frequência no Estado, principalmente para a substituição da vegetação nativa por pastagens e plantações de culturas. E no período chuvoso, em consequência da alta pluviometria, esses constituintes químicos são removidos da atmosfera, ficando a cidade apenas sob influência de fontes de emissão local.

Este fato justifica-se quando se compara as análises de aerossóis em Cuiabá entre 1992 e 1995, sendo que as maiores concentrações de constituintes químicos suspensos no ar ocorreram nos meses de setembro e outubro, final do período seco e início do chuvoso, principalmente em consequência à queima de biomassa, emissões biogênicas e ressuspensão de solo, assim como fontes locais urbanas (ALMEIDA FILHO, 2006).

Alterações no pH refletem mudanças na composição química da precipitação, sendo que baixos valores de pH podem resultar tanto de emissões de fontes naturais, como de ácidos orgânicos, ou da ação antropogênica, basicamente por nitrato e sulfato de emissões veiculares e industriais.

A condutividade elétrica (em  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) das amostras de precipitação apresentou média de 6,41 em outubro, 7,22 em dezembro, 5,81 em fevereiro. A média do período chuvoso foi 6,48, variando de 2,80 a 28,87  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

Valores superiores a média deste estudo foram observados em área rural de Figueira-PR, próximo a uma termoelétrica a carvão, em que a condutividade elétrica média em água de precipitação foi 22,5  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (FLUES et al., 2002).

Apesar de Cuiabá possuir uma usina termoelétrica a gás natural, esta não está em funcionamento desde agosto de 2007, justificando-se assim os valores baixos de condutividade elétrica comparados aos da precipitação da cidade de Figueira-PR. A usina de Cuiabá entra em operação apenas quando a necessidade de energia elétrica não pode ser suprida pela rede de abastecimento de usinas hidrelétricas.

As usinas termoelétricas emitem, em geral,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) e material particulado, sendo que os seus produtos secundários, que se formam a partir de reações fotoquímicas entre as espécies químicas primárias na atmosfera, são os



responsáveis por valores de condutividade mais elevados (LORA, 2002). Segundo estimativas, termoelétricas de ciclo combinado a gás natural emitem cerca de 0,68 g/kWh de  $\text{NO}_x$  (SCHAEFFER e SZKLO, 2001). Considerando-se a capacidade de 480MW da usina termoelétrica de Cuiabá, estima-se emissão cerca de 326,4 kg/h de  $\text{NO}_x$  quando operando em sua capacidade máxima (MARQUES, 2006).

#### 4.1.3 Composição Química Iônica da Precipitação

As concentrações médias aritméticas dos íons da precipitação foram calculadas separadamente para cada período de amostragem: outubro, dezembro e fevereiro, e para o período chuvoso (Tabela 6), com 26 amostras para cada período de amostragem e 78 amostras para o período chuvoso (que compreendeu a amostragem dos três meses, totalizando-se 78 amostras).

Tabela 6 - Concentrações médias aritméticas ( $\pm$ desvio padrão), mínimos e máximos dos íons da precipitação de amostragens de outubro, dezembro e fevereiro, e período chuvoso, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Mês		$\text{H}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
Outubro	Média	5,48	151,50	2,06	322,30	210,30	10,80
	$\pm$ dp	3,26	82,78	4,86	270,87	85,79	55,09
	Mínimo	0,41	50,61	0	117,32	129,92	0
	Máximo	14,13	468,19	19,56	1479,12	532,89	280,90
Dezembro	Média	6,29	167,18	11,38	202,70	198,30	3,87
	$\pm$ dp	3,27	111,71	27,68	78,87	169,45	9,82
	Mínimo	1,26	15,13	0	94,18	89,99	0
	Máximo	13,18	462,49	92,48	372,52	947,31	38,31
Fevereiro	Média	3,16	152,54	2,89	177,80	169,90	0
	$\pm$ dp	1,84	93,89	5,07	103,53	80,24	0
	Mínimo	1,20	37,91	0	91,19	87,93	0
	Máximo	11,22	393,24	17,71	539,28	444,01	0
Período chuvoso	Média	4,98	157,08	5,44	234,26	192,83	4,89
	$\pm$ dp	3,14	95,87	16,81	182,62	118,72	32,20

dp – desvio padrão.

A abundância relativa média das espécies iônicas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na precipitação apresentou-se na seguinte ordem decrescente:  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-}$ .

O íon  $\text{NO}_3^-$  foi o mais abundante com concentração média no período chuvoso de  $234,26 \mu\text{g L}^{-1}$ , diminuindo sua concentração 37% de outubro a dezembro

e 12% de dezembro a fevereiro. O íon  $\text{SO}_4^{2-}$  foi o segundo mais abundante com concentração média de  $192,83 \mu\text{g L}^{-1}$ , diminuindo 6% de outubro a dezembro e 15% de dezembro a fevereiro. E o terceiro íon com maior concentração foi  $\text{Cl}^-$  com média de  $157,08 \mu\text{g L}^{-1}$ , tendo um aumento de 10% de outubro a dezembro e novamente reduzindo 9% de dezembro a fevereiro.

Os íons  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  não foram detectados em todas as amostras de precipitação, sendo que em outubro foram quantificados íons  $\text{F}^-$  em 19% das amostras e  $\text{PO}_4^{3-}$  em 4%; em dezembro 15% de amostras continham estes íons, porém amostras de locais diferentes; e em fevereiro 31% das amostras continham  $\text{F}^-$ , não sendo detectado em nenhuma amostra íons  $\text{PO}_4^{3-}$ .

A distribuição espacial das variáveis físico-químicas e químicas da precipitação (pH, condutividade elétrica,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) está representada em forma de mapas, para cada período de amostragem: outubro, dezembro e fevereiro (Figuras 7, 8 e 9, respectivamente), sendo que cada ponto representa um local de amostragem. Os dados de cada variável foram divididos em quartis para melhor visualização. Os íons  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  foram detectados em, no máximo, oito locais diferentes, não sendo analisados espacialmente.

Os pontos 1 e 26, localizados no distrito de Nossa Senhora da Guia e no município de Santo Antônio do Leverger, respectivamente, não estão representados nos mapas devido a escala gráfica. No ponto 1, os valores de pH, condutividade elétrica,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram, respectivamente: 5,43; 6,44; 179,17; 479,26; 238,15 (em outubro); 5,9; 5,71; 106,59; 114,88; 108,88 (em dezembro); 5,73; 5,23; 393,24; 180,07; 176,33 (em fevereiro). No ponto 26, os valores de pH, condutividade elétrica,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram, respectivamente: 5,04; 5,19; 90,71; 187,35; 158,77 (em outubro); 5,2; 6,75; 376,33; 211,57; 184,11 (em dezembro); 5,47; 10,06; 317,18; 92,63; 87,93 (em fevereiro).

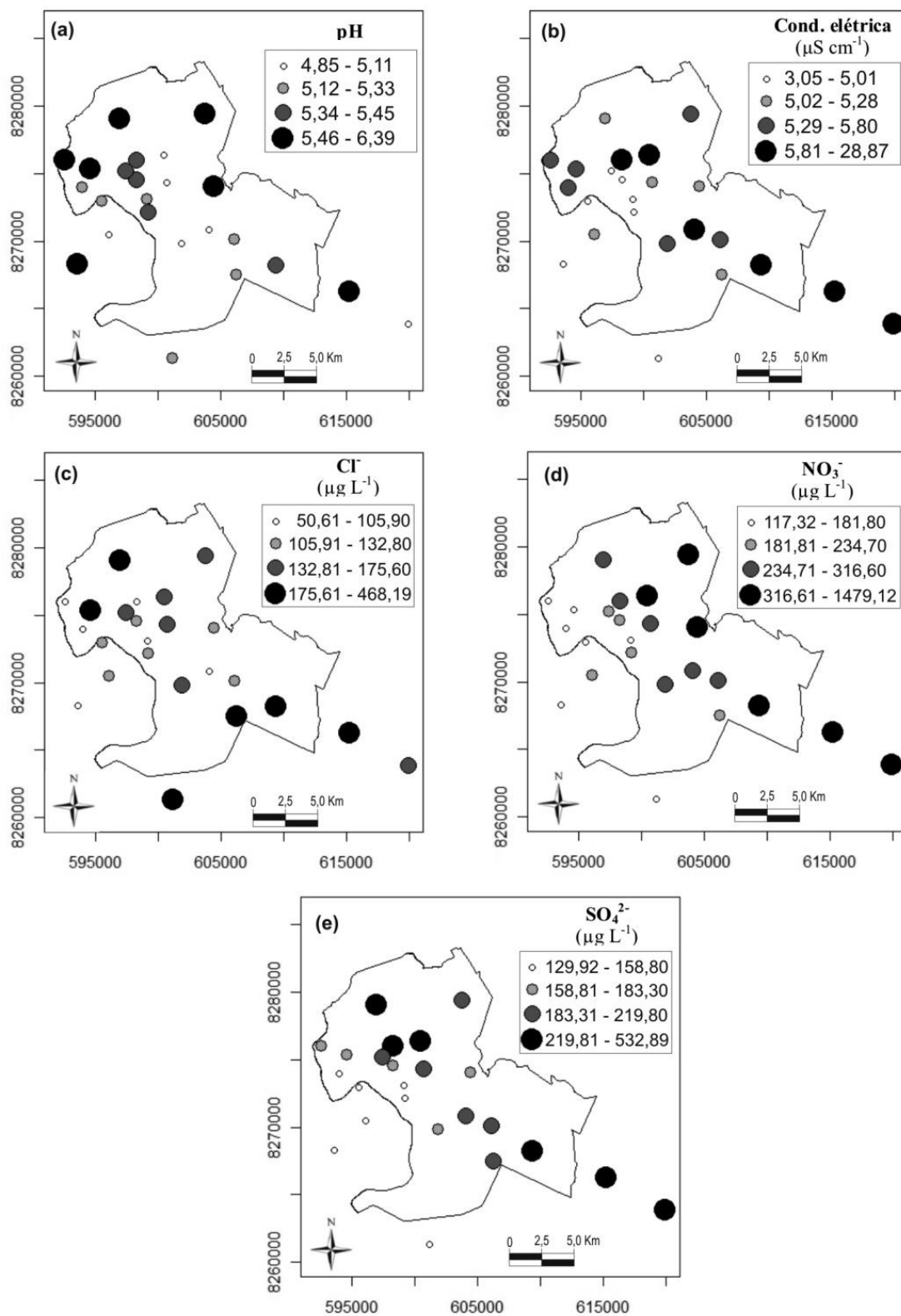


Figura 7 - Distribuição espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b), e dos ânions Cl<sup>-</sup> (c), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (d) e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (e) da precipitação em Cuiabá, em outubro.

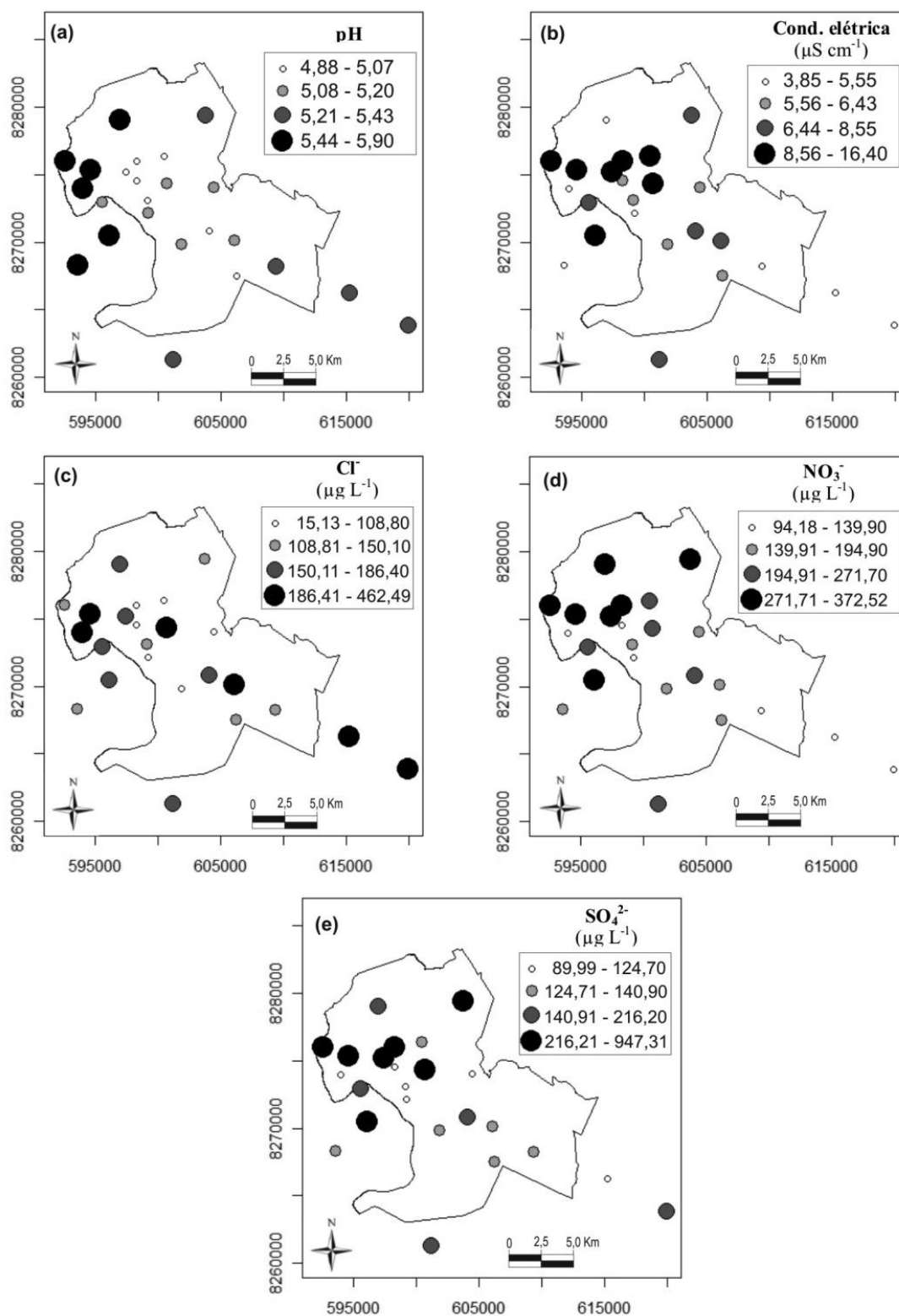


Figura 8 - Distribuição espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b), e dos ânions Cl<sup>-</sup> (c), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (d) e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (e) da precipitação em Cuiabá, em dezembro.

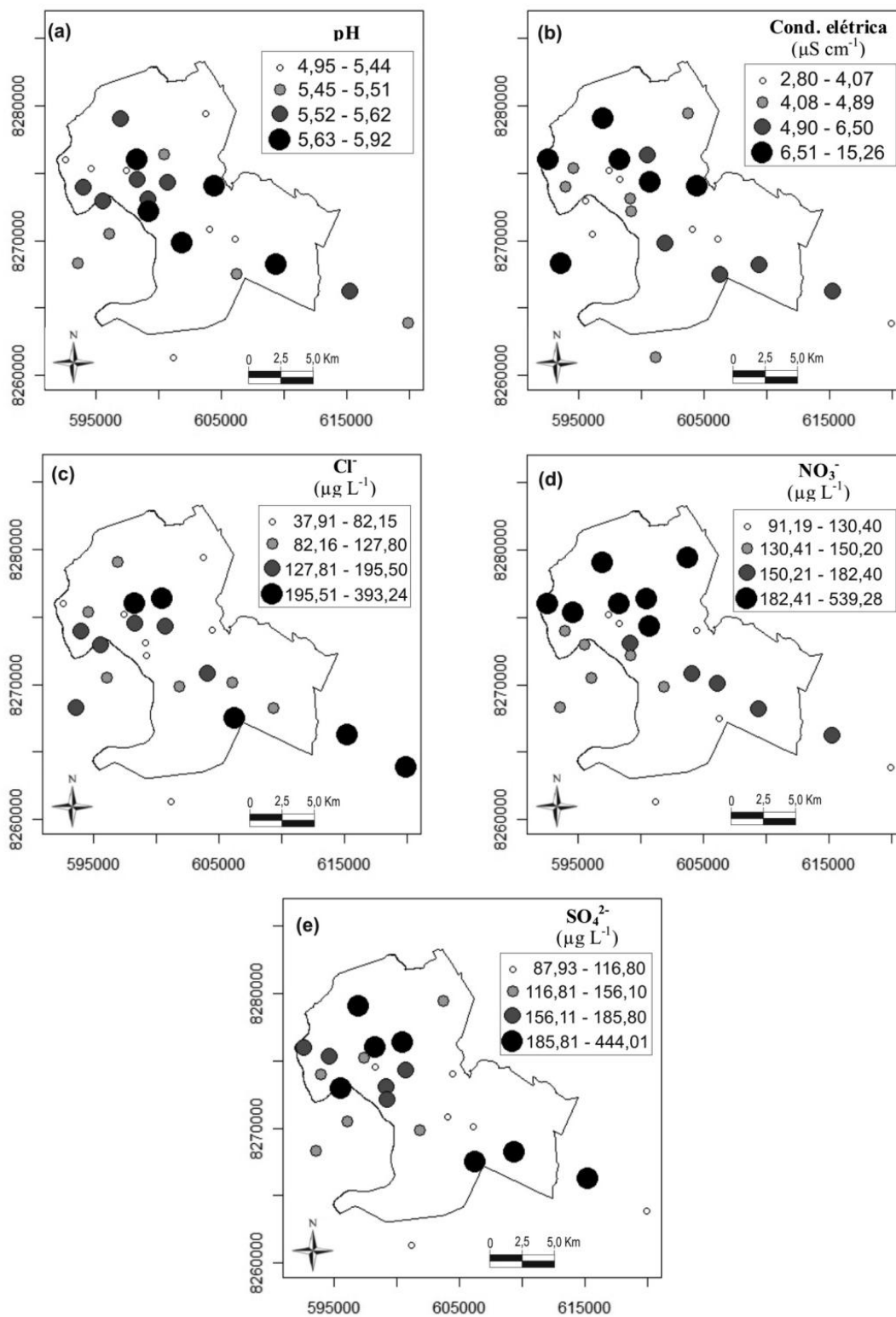


Figura 9 - Distribuição espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b), e dos ânions  $\text{Cl}^-$  (c),  $\text{NO}_3^-$  (d) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (e) da precipitação em Cuiabá, em fevereiro.

A abundância dos ânions sulfato e cloreto, assim como neste estudo foi observada em precipitação na região de Candiota, estado do Rio Grande do Sul, em que as amostras foram coletadas em três locais diferentes (TEIXEIRA et al., 2008).

Resultado semelhante foi encontrado na Bacia do Rio Piracicaba, estado de São Paulo, com maior abundância em ordem decrescente dos íons amônio, sulfato, nitrato e cloreto e, posteriormente, os outros cátions analisados, em que os amostradores de precipitação foram instalados em quatro cidades (Bragança, Campinas, Piracicaba e Santa Maria). Com exceção de Bragança, predominou a plantação de cana-de-açúcar como uso do solo e, conseqüentemente, a queima de biomassa (LARA et al., 2001).

A contribuição percentual média dos íons individuais (nitrato, sulfato, cloreto, fluoreto e fosfato) da composição química da precipitação foi separada por período de amostragem (outubro, dezembro e fevereiro) para melhor visualização (Figura 10).

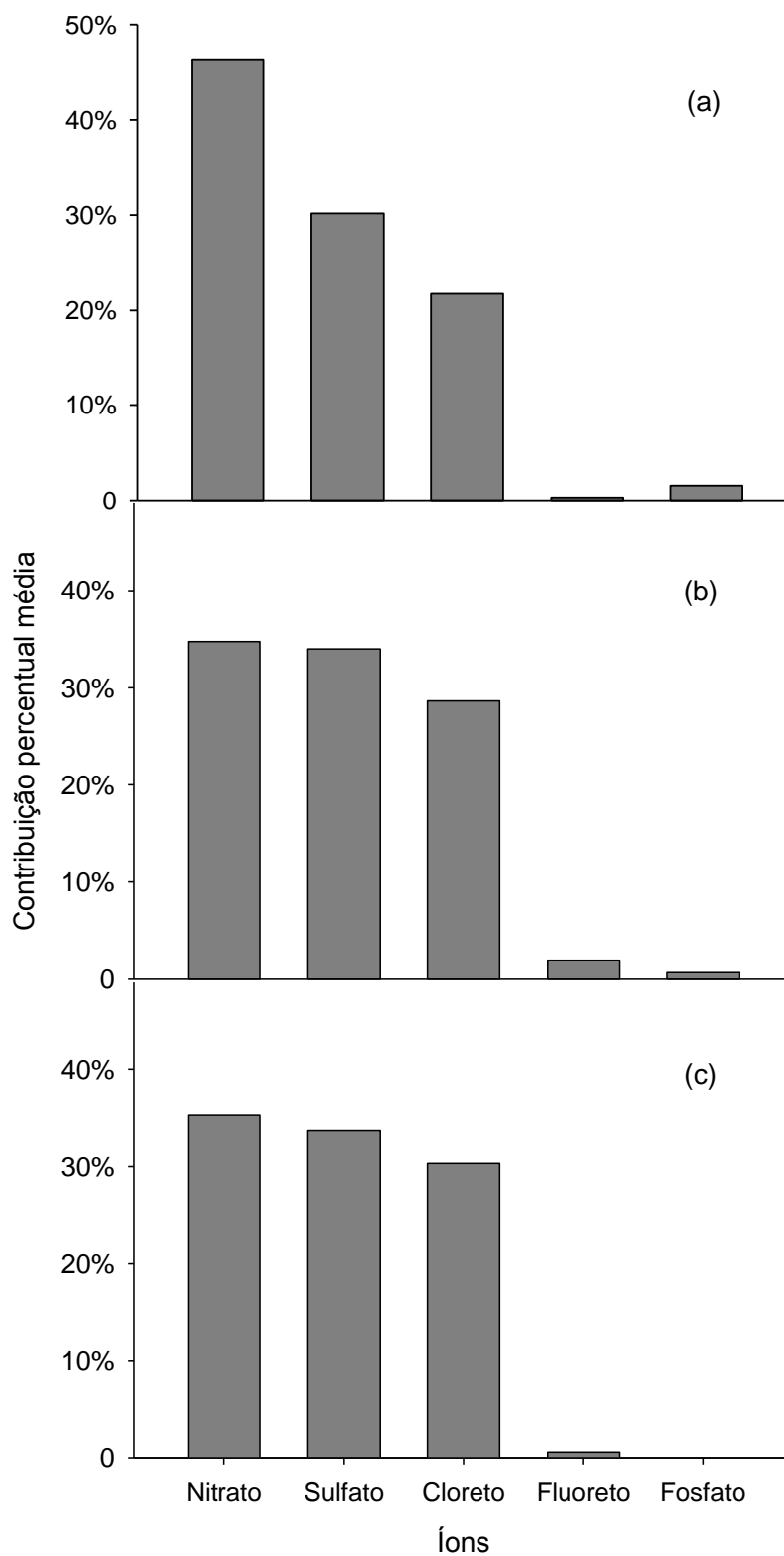


Figura 10 - Contribuição percentual média dos íons individuais (nitrato, sulfato, cloreto, fluoreto e fosfato) da composição química da precipitação, em (a) outubro, (b) dezembro e (c) fevereiro.

A contribuição de  $\text{NO}_3^-$  em relação aos outros íons foi consideravelmente maior em outubro (46,24%) do que dezembro e fevereiro (34,74% e 35,34%, respectivamente). O íon  $\text{SO}_4^{2-}$  foi o segundo principal entre os ânions. Sua contribuição percentual média em relação aos outros íons foi menor (30,17%) que  $\text{NO}_3^-$  (46,24%) em outubro. Porém, nos outros dois períodos de amostragem,  $\text{SO}_4^{2-}$  (33,99%) e  $\text{NO}_3^-$  (34,74%) em dezembro e  $\text{SO}_4^{2-}$  (33,77%) e  $\text{NO}_3^-$  (35,34%) em fevereiro, tiveram percentual médio semelhante. A contribuição de íons  $\text{Cl}^-$  em relação aos demais ânions foi menor (21,74%, 28,65% e 30,32%, em outubro, dezembro e fevereiro, respectivamente). Íons  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  apresentaram as menores contribuições percentuais médias: 0,29% e 1,55%, em outubro, 1,95% e 0,66%, em dezembro e 0,57% e 0% em fevereiro, respectivamente.

Íons  $\text{NO}_3^-$  formam ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), que pode ter sido responsável pela maior acidez em outubro. O excesso deste íon em relação aos demais pode ser proveniente da oxidação de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) emitidos pela queima de combustíveis fósseis usados na frota de veículos, que ficaram mais tempo suspensos na atmosfera devido ao período seco, indicando a importância dos processos de remoção úmida.

Íons  $\text{NO}_3^-$  também podem ser provenientes da ressuspensão de solo, uma vez que outubro é o início do período chuvoso e durante o período seco é provável que houve mais partículas do solo suspensas no ar ainda não removidas pelo processo de precipitação, como ocorreu na região de Guaíba onde 87,6% dos íons  $\text{NO}_3^-$  e 38% de  $\text{SO}_4^{2-}$  foram explicados pela relação com  $\text{NH}_4^+$  (provenientes de fertilizantes contendo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), respectivamente) (MIGLIAVACCA et al., 2005b).

Em São Paulo-SP, região metropolitana, íons  $\text{NO}_3^-$  também foram os mais abundantes entre os ânions, provindos da oxidação de  $\text{NO}_x$ , sendo que 96% de  $\text{NO}_x$  são emitidos pela frota de veículos composta por 6 milhões de unidades, em que 81% possuem motores a diesel (LEAL et al., 2004).

Ao contrário deste estudo, as concentrações de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  foram mais significativas que  $\text{NO}_3^-$  em amostras de precipitação na região de Candiota, Rio Grande do Sul, em área urbana, indicando que o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) foi o principal composto responsável pela acidez da precipitação (TEIXEIRA et al., 2008). Os sulfatos são resultantes da combustão de combustíveis fósseis e biomassas. O



controle de sulfatos é necessário porque estes contribuem para a formação de material particulado, causam acidez da precipitação, assim como altas concentrações deste poluente, mesmo que a curtas exposições, causam danos à vegetação (CETESB, 2009).

A contribuição de íons  $\text{Cl}^-$  em relação aos demais ânions foi menor provavelmente porque Cuiabá está localizada em uma região continental. Em áreas litorâneas, ao contrário, a concentração de  $\text{Cl}^-$  é elevada e tem influência marinha de sais de cloreto de Sódio (TEIXEIRA et al., 2008).

Concentrações elevadas ocorreram em Niterói-RJ, onde aerossóis de sais marinhos são as fontes dominantes de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ , sendo que íons  $\text{Cl}^-$  foram os mais abundantes, superando  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , e o déficit médio de  $\text{Cl}^-$  foi aproximadamente 9% com relação a taxa de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  em sal marinho; esse déficit é usualmente atribuído à volatilização de gases inorgânicos contendo átomos de cloro, tais como ácido clorídrico (HCl), cloro ( $\text{Cl}_2$ ), cloreto de nitrosil (NOCl) e cloreto de nitrilo ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ), que podem ser gerados a partir de reações entre NaCl e  $\text{NO}_y$  ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (MELLO, 2001).

Uma hipótese para a ocorrência dos íons  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  em amostras de precipitação é que a poeira ressuspensa do solo contendo fertilizantes de áreas com plantações ou emissões de indústrias podem ser as fontes destes íons.

Porém, Cuiabá possui poucas atividades agrícolas, resumindo-se principalmente na hortifruticultura, com pequenas áreas plantadas (aproximadamente 840 hectares), que não utilizam fertilizantes (MATO GROSSO, 2008).

Outra possível fonte de íons  $\text{F}^-$  pode ser a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) que é a principal fonte comercial de flúor que, quando pura, contém 48,8% de flúor. Quando comercializada em Grau Metalúrgico possui teor de 80% a 85% de  $\text{CaF}_2$ . É utilizada principalmente na siderurgia/metalurgia (fabricação de aço, fundição de ligas especiais e na fundição de zinco, magnésio e outros metais, também na fabricação de alumínio) e na indústria química. Outros usos de fluorita são nas indústrias cerâmicas (vidros e esmaltes) e as fábricas de cimento (BRASIL, 2010b). Apesar de Cuiabá possuir um Distrito Industrial com apenas 183 indústrias, algumas estão ligadas ao setor de metalurgia, cerâmicas e indústria química.

#### 4.1.3.1 Comparação da Composição Química da Precipitação de Diferentes Locais

As concentrações médias dos íons da precipitação amostrada em Cuiabá, durante o período chuvoso, foram comparadas com outras reportadas em diferentes áreas no Brasil (Tabela 7).

Tabela 7 - Comparação das concentrações médias de íons ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) da precipitação de diferentes localidades do Brasil.

Local	Características	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Referência
Cuiabá (MT)	Tráfego de veículos; indústrias	4,9	4,4	3,8	2,0	Este estudo
Cuiabá (MT)	Tráfego de veículos; indústrias	6,6	1,4	3,9	1,3	MARQUES (2006)
Londrina (PR)	Tráfego de veículos; indústrias; agricultura	3,1	9,0	10,6	1,9	PELICHIO et al. (2006)
Candiota (RS)	Usina Termoeletrica; indústrias	6,1	11,8	5,2	10,6	MIGLIAVACCA et al. (2005a)
São Paulo (SP)	Tráfego de veículos; indústrias	16,9	4,9	15,6	15,6	FORNARO e GUTZ (2003)
Santa Maria (SP)	indústrias; queima de biomassa (cana-de-açúcar)	39,7	8,8	13,5	6,15	LARA et al. (2001)

A precipitação em Cuiabá apresentou concentrações de íons Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> relativamente baixas comparando-se com outras localidades no Brasil. Os valores foram próximos aos reportados em estudo realizado em Londrina, em 2001 (PELICHIO et al., 2006), provavelmente porque as características de Cuiabá, influenciada por emissões de fontes móveis (veículos) e indústrias, são semelhantes às daquela cidade.

Entretanto, em Santa Maria, as concentrações médias de íons foram mais elevadas porque, apesar da cidade possuir apenas 79 indústrias, é influenciada pela queima de biomassa (cana-de-açúcar) o que provavelmente elevou a concentração de H<sup>+</sup>, que representa a acidez livre da precipitação e, conseqüentemente, apresentou menores valores de pH (LARA et al., 2001).

Concentrações ainda mais elevadas de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , contrastando com Cuiabá, foram encontradas na precipitação na região de Candiota, Rio Grande do Sul, influenciada por uma Usina Termoeletrica (MIGLIAVACCA et al., 2005a). O mesmo ocorreu em São Paulo, região metropolitana, com altas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  que, provavelmente, provém das fontes móveis e indústrias que existem em grande número (FORNARO e GUTZ, 2003).

Há um contraste ainda maior quando comparadas as concentrações médias de íons analisadas na precipitação de Cuiabá com outras localidades do mundo (Tabela 8), principalmente por serem áreas de alta densidade demográfica, possuem muitas indústrias, assim como utilizarem carvão mineral para aquecimento doméstico, por exemplo.

Tabela 8 - Comparação das concentrações médias de íons ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) da precipitação de diferentes localidades do mundo.

Local	Características	H+	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Referência
Cuiabá, Brasil	Tráfego de veículos; indústrias	4,9	4,4	3,8	2,0	Este estudo
Lucknow, Índia	Indústrias; agricultura	-	129,47	58,51	52,09	SINGH et al. (2007)
Cidade do México, México	Tráfego de veículos; depósitos de calcário; planalto vulcânico	8,34	9,56	42,62	30,97	BÁEZ et al. (2007)
Tirupati, Índia	Tráfego de veículos; indústrias; agricultura	0,34	33,91	40,84	63,98	MOULI et al. (2005)
Istanbul, Turquia	Indústrias; aquecimento doméstico a carvão e óleo combustível	7,9	113,5	40,3	97,8	BASAK e ALAGHA (2004)

Os valores de concentração média dos íons da precipitação em Cuiabá foram inferiores aos da precipitação em Lucknow e Tirupati, apesar dessas localidades terem características semelhantes como tráfego de veículos, indústrias e agricultura (MOULI et al., 2005; SINGH et al., 2007). Já a Cidade do México apresentou concentrações médias menores que essas duas cidades, porém expressivas por estar localizada num planalto vulcânico (BÁEZ et al., 2007).

As maiores concentrações, principalmente de  $\text{SO}_4^{2-}$ , foram encontradas em amostras de precipitação em Istanbul, que poderia ser explicado pelo grande número de indústrias, carvão e óleo combustível que também são utilizados tanto no aquecimento doméstico quanto na geração de energia de indústrias, o que pode ter contribuído para concentrações elevadas (BASAK e ALAGHA, 2004).

#### 4.1.4 Análises de Correlação

A análise de correlação foi realizada para determinar a associação entre os constituintes iônicos da precipitação e distinguir as possíveis fontes comuns desses constituintes químicos. A análise de correlação foi feita separadamente para os três períodos de amostragem: outubro, dezembro e fevereiro. Verificou-se que os coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) foram significativamente diferentes de zero pelo teste-t (BRAULE, 2001).

Em outubro a condutividade elétrica apresentou correlação significativa, em ordem decrescente, com os íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ . Estes íons também apresentaram correlação entre si:  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (Tabela 9).

Tabela 9 - Matriz de Correlação de Pearson entre a condutividade elétrica (EC), os íons e a altitude, em outubro.

	$\text{H}^+$	EC	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	Altitude
$\text{H}^+$	1,00							
EC	-0,19	1,00						
$\text{Cl}^-$	-0,10	0,79*	1,00					
$\text{F}^-$	0,09	0,08	-0,16	1,00				
$\text{NO}_3^-$	-0,14	0,96*	0,75*	0,19	1,00			
$\text{SO}_4^{2-}$	-0,12	0,88*	0,73*	0,21	0,94*	1,00		
$\text{PO}_4^{3-}$	-0,06	-0,05	0,003	-0,09	-0,02	0,01	1,00	
Altitude	0,08	-0,09	-0,01	0,06	-0,07	0,01	-0,01	1,00

\* Significativo para  $p < 0,05$ .

Também houve correlação significativa entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r = 0,86$ ) de amostras de precipitação da região de Petra, Jordânia, que foi atribuída, segundo o autor, ao acúmulo destes íons na atmosfera sendo arrastados pelas precipitações durante o período chuvoso, assim como devido às fontes antropogênicas e as atividades agrícolas próximas a área de estudo (AL-KHASHMAN, 2005b).

A correlação significativa entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  neste estudo pode ser atribuída à semelhança de propriedades químicas na precipitação e à co-emissão de seus precursores  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  (CAO et al., 2009).

Em dezembro houve correlação significativa entre a condutividade elétrica e os íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , assim como entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , porém com o valor do coeficiente de correlação ( $r$ ) menor que na amostragem de outubro (Tabela 10).

Tabela 10 - Matriz de Correlação de Pearson entre a condutividade elétrica (EC), os íons e a altitude, em dezembro.

	$\text{H}^+$	EC	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	Altitude
$\text{H}^+$	1,00							
EC	0,29	1,00						
$\text{Cl}^-$	-0,27	0,15	1,00					
$\text{F}^-$	-0,12	0,02	-0,11	1,00				
$\text{NO}_3^-$	0,30	0,70*	0,14	0,04	1,00			
$\text{SO}_4^{2-}$	0,26	0,55*	0,16	0,32	0,64*	1,00		
$\text{PO}_4^{3-}$	-0,12	0,22	0,38	-0,17	0,31	0,14	1,00	
Altitude	-0,19	0,31	-0,01	0,06	0,41	0,16	-0,22	1,00

\* Significativo para  $p < 0,05$ .

Em fevereiro houve correlação significativa entre a condutividade elétrica e  $\text{NO}_3^-$  e entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (Tabela 11).

Tabela 11 - Matriz de Correlação de Pearson entre a condutividade elétrica (EC), os íons e a altitude, em fevereiro.

	$\text{H}^+$	EC	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	Altitude
$\text{H}^+$	1,00							
EC	-0,42	1,00						
$\text{Cl}^-$	-0,11	0,25	1,00					
$\text{F}^-$	-0,20	0,19	0,01	1,00				
$\text{NO}_3^-$	-0,22	0,58*	0,20	0,51	1,00			
$\text{SO}_4^{2-}$	-0,38	0,50	0,37	0,45	0,87*	1,00		
$\text{PO}_4^{3-}$	-	-	-	-	-	-	-	
Altitude	-0,32	0,05	0,05	0,46	0,35	0,43	-	1,00

\* Significativo para  $p < 0,05$ ; O íon  $\text{PO}_4^{3-}$  não foi detectado em fevereiro.

Nos três períodos de amostragem (outubro, dezembro e fevereiro) não houve correlação significativa entre  $\text{H}^+$  e a condutividade elétrica,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Outros trabalhos também não encontraram correlação entre  $\text{H}^+$  e os íons investigados (BASAK e ALAGHA, 2004; CAO et al., 2009), provavelmente porque

quantidades significativas de íons  $H^+$  são neutralizados por espécies naturalmente encontradas na precipitação da região.

O mesmo ocorreu com a altitude, que não apresentou correlação com os íons e a condutividade elétrica.

#### 4.1.5 Taxa $SO_4^{2-}/NO_3^-$

Os íons sulfato e nitrato, comumente presentes na precipitação contribuem para a sua acidificação. A taxa  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  pode indicar as possíveis fontes antropogênicas que alteram a precipitação atmosférica (AL-KHASHMAN, 2005a; MIGLIAVACCA et al., 2005b). A taxa  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  da precipitação em Cuiabá e outros locais estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Taxa  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  da precipitação de vários locais.

Local	$SO_4^{2-}/NO_3^-$	Referência
Cuiabá, Brasil	0,91	Este estudo
San Jose, Costa Rica	18,6	HERRERA et al. (2009)
Lucknow, Índia	3,56	SINGH et al. (2007)
Eshidiya, Jordânia	1,91	AL-KHASHMAN (2005a)
Guaíba, Brasil	8,70	MIGLIAVACCA et al. (2005b)
Candiota, Brasil	1,63	MIGLIAVACCA et al. (2004)
Ankara, Turquia	1,60	TOPÇU et al. (2002)

As taxas  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  da precipitação nos três períodos de amostragem (outubro, dezembro e fevereiro) foram 0,76, 0,94 e 1,01, com valor médio de 0,91, sendo a menor taxa em outubro e a maior em fevereiro, isso devido a maior concentração de  $NO_3^-$  no início do período chuvoso, diminuindo no decorrer das amostragens e praticamente igualando-se aos íons  $SO_4^{2-}$  em fevereiro, fazendo com que a taxa fosse 1,01 em fevereiro.

Valores próximos, porém superiores a este estudo foram calculados para a precipitação de Eshidiya (1,91), Candiota (1,63) e Ankara (1,60). Eshidiya é o local de uma mina de fosfato na Jordânia, com clima de deserto e precipitação aproximadamente 50 mm por ano (AL-KHASHMAN, 2005a). Já a região de Candiota, a 420 km de Porto Alegre (que compreende quatro locais de amostragem entre 20 e 60 km das possíveis fontes de emissão) é representada principalmente pela

mineração de carvão, de calcário, duas indústrias de cimento e uma usina a carvão (MIGLIAVACCA et al., 2004). Porém, na área rural de Ankara, estação de Cubuk a cerca de 50 km da cidade, não há casas nem atividades industriais (TOPÇU et al., 2002).

Taxas  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  elevadas foram observadas em San Jose (18,6), Guaíba (8,70) e Lucknow (3,56). San Jose juntamente com Heredia e Belen formam uma região metropolitana, onde a causa principal que faz a taxa  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ser tão elevada é a emissão de dióxido de enxofre de um vulcão próximo, seguido pelo alto teor de enxofre do diesel utilizado na Costa Rica (HERRERA et al., 2009). Já a região de Guaíba (que compreende os municípios de Porto Alegre e Charqueadas, distantes entre si 60 km) é caracterizada principalmente pela presença de fontes de emissão fixas e móveis, entre as quais veículos (diesel e gasolina), uma refinaria de petróleo, um complexo industrial petroquímico, siderurgia, curtumes e duas termelétricas (MIGLIAVACCA et al., 2005b). Também Lucknow tem características de cidade industriária, com diferentes unidades industriais e aproximadamente 750 mil veículos leves e pesados, movidos a gasolina e diesel, além de ser cercada por terras agricultáveis (SINGH et al., 2007).

O excesso de íons  $\text{NO}_3^-$  em Cuiabá no início do período chuvoso (outubro) provavelmente foi devido a ressuspensão do solo no período seco (MIGLIAVACCA et al., 2005b) e, à medida que aumentou a pluviometria, íons  $\text{NO}_3^-$  praticamente se igualaram aos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  em quantidade, indicando a co-emissão destes íons em dezembro e fevereiro.

## 4.2 VARIABILIDADE ESPACIAL DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO

### 4.2.1 Análise da Distribuição dos Dados

Procedeu-se a transformação dos dados utilizando-se logaritmo natural (RIBEIRO JR. e DIGGLE, 2001) para aproximar a distribuição dos dados a uma distribuição normal. Após o ajuste dos semivariogramas, os dados foram transformados automaticamente na escala original para a construção dos mapas utilizando-se krigagem.

Os dados de pH não foram transformados porque a função pH é definida como o logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica  $[H^+]$ .

Curtose, assimetria e coeficiente de variação das variáveis químicas da precipitação antes e depois da log-transformação estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Curtose, assimetria e coeficiente de variação das variáveis químicas da precipitação em outubro, dezembro e fevereiro.

Mês	Variável	Curtose		Assimetria		CV	
Out	pH	2,29*	-	1,24*	-	6,27*	-
	EC	21,71*	11,46**	4,51*	2,89**	74,36*	22,62**
	Cl <sup>-</sup>	8,00*	1,37**	2,38*	0,28**	54,63*	9,49**
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13,76*	2,72**	3,42*	1,44**	84,04*	9,68**
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,51*	2,56**	2,51*	1,50**	40,79*	6,02**
Dez	pH	-0,19*	-	0,75*	-	5,22*	-
	EC	4,38*	0,72**	1,78*	0,71**	37,21*	16,96**
	Cl <sup>-</sup>	2,09*	2,43**	1,41*	-1,24**	66,81*	16,62**
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,72*	-1,09**	0,46*	-0,08**	38,90*	7,63**
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,19*	3,87**	3,76*	1,67**	85,45*	10,14**
Fev	pH	2,96*	-	-0,60*	-	3,46*	-
	EC	3,79*	0,47**	1,86*	0,86**	49,58*	24,81**
	Cl <sup>-</sup>	0,44*	-0,69**	0,98*	-0,17**	61,55*	13,27**
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,18*	1,55**	2,39*	1,14**	58,23*	8,77**
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,83*	0,78**	1,99*	0,74**	47,23*	7,88**

\* Dados originais; \*\* dados log-transformados; CV – coeficiente de variação (%).



Uma curva com distribuição normal deve ter assimetria igual a zero e curtose igual a três (ANDRIOTTI, 2009). Porém, deve-se ressaltar que a geoestatística não exige normalidade dos dados para ser aplicada (VIEIRA et al., 1983).

Os coeficientes de curtose e assimetria para todas as variáveis diminuíram após a transformação logarítmica, assim como o coeficiente de variação. Todas as variáveis apresentaram coeficiente de variação menor que 40%, indicando homogeneidade do conjunto amostral. Valores elevados de coeficiente de variação indicam amostras com grande heterogeneidade nos dados e valores abaixo de 40% refletem homogeneidade da amostra (ANDRIOTTI, 2009).

Valores semelhantes de coeficientes de assimetria (2,86) e curtose (12,52) foram obtidos em ajustes de semivariogramas pelo método de estimação dos mínimos quadrados ponderados para a precipitação pluviométrica média anual de 379 pontos pluviométricos no Estado de São Paulo, referente ao período de 1957 a 1997, em que os dados originais não foram transformados (CARVALHO et al., 2009).

Entretanto, em outro estudo no estado de São Paulo, com registros de 1027 postos pluviométricos para análise espacial por meio de krigagem ordinária, foram obtidos coeficientes de assimetria igual a 3,61 e curtose 18,61, com coeficiente de variação de 20,46%, sendo que foi utilizada uma transformação logarítmica natural para tornar os dados mais homogêneos (CARVALHO e ASSAD, 2005).

O mesmo ocorreu com dados de precipitação pluvial da Suíça que não apresentaram distribuição normal, então foram log-transformados para posteriormente serem ajustados os semivariogramas e interpolados por krigagem ordinária (ATKINSON e LLOYD, 1998).

Sem a transformação dos dados originais, o ajuste do modelo teórico ao semivariograma experimental pelo método dos mínimos quadrados ordinários ficava comprometido porque alguns conjuntos de dados apresentavam coeficientes de curtose e assimetria elevados.

Após a transformação logarítmica, os conjuntos de dados apresentaram distribuição normal e distribuição próxima da normal.

#### 4.2.2 Dependência Espacial

A dependência espacial das variáveis físico-químicas (pH e condutividade elétrica) e químicas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) foi constatada por meio dos modelos variográficos. Para os íons  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  não foi possível ajustar semivariogramas porque estes foram detectados, no máximo, em oito locais diferentes.

O modelo de semivariograma isotrópico esférico foi ajustado pelo método dos mínimos quadrados ordinários (OLS) e da máxima verossimilhança restrita (REML) para os três períodos de amostragem: outubro, dezembro e fevereiro (Figuras 12 a 16). Pelo ajuste dos semivariogramas foram obtidos os parâmetros: efeito pepita ( $C_o$ ), patamar ( $C_o+C$ ) e alcance ( $a$ ) (Tabela 14).

Tabela 14 - Efeito pepita ( $C_o$ ), patamar ( $C_o+C$ ) e alcance ( $a$ ) estimados para o modelo esférico segundo os métodos dos mínimos quadrados ordinários (OLS) e máxima verossimilhança restrita (REML), em outubro, dezembro e fevereiro.

Variável	Mês	OLS			REML		
		$C_o$	$C_o+C$	$a$	$C_o$	$C_o+C$	$a$
pH	out	0,008	0,11	13862	0,000	0,19	11049
	dez	0,000	0,08	9194	0,000	0,08	9668
	fev	0,000	0,04	5785	0,017	0,02	3866
EC	out	0,000	0,09	13050	0,000	0,12	11695
	dez	0,000	0,13	9278	0,031	0,08	2868
	fev	0,000	0,20	2360	0,000	0,17	1306
$\text{Cl}^-$	out	0,042	0,22	13560	0,147	0,09	11590
	dez	0,000	0,81	3259	0,161	0,70	1389
	fev	0,147	0,31	2435	0,000	0,41	1381
$\text{NO}_3^-$	out	0,000	0,23	13500	0,000	0,25	12318
	dez	0,000	0,16	2975	0,000	0,16	1578
	fev	0,008	0,18	2749	0,000	0,19	1362
$\text{SO}_4^{2-}$	out	0,000	0,11	12587	0,000	0,09	12544
	dez	0,000	0,29	1534	0,000	0,27	1536
	fev	0,000	0,13	2783	0,000	0,16	1317

EC– condutividade elétrica.

Dos semivariogramas ajustados pelo método REML 80% apresentaram efeito pepita zero e pelo método OLS 73,3%. Os patamares para a variável pH foram decrescentes e para as outras variáveis não seguiram um padrão definido.

Os semivariogramas apresentaram valores de alcance que diminuíram no decorrer do período chuvoso, assim como as concentrações dos ânions decresceram durante os três meses de amostragem. Os alcances para o método REML reduziram

para 10-11%, com exceção da variável pH que diminuiu para 35% em fevereiro em relação a outubro. Já pelo método OLS, as variáveis apresentaram alcance entre 18-22% em fevereiro em relação a outubro, exceto pH que reduziu para 42%.

Ao contrário deste estudo, observou-se efeito pepita puro para alguns meses de precipitação na mesorregião oeste do Estado do Paraná (utilizando-se dados de 90 estações meteorológicas) pelo fato das estações meteorológicas estarem espaçadas entre si a distâncias que não foi possível detectar a variabilidade espacial da variável (BAÚ et al., 2006).

O efeito pepita revela a descontinuidade do semivariograma em distâncias menores que as amostradas (VIEIRA, 2000), ou seja, está relacionado ao fato de que os dados não foram coletados a intervalos suficientemente pequenos para demonstrar o comportamento espacial da variável. Quando a distância não é suficiente para detectar o comportamento espacial ocorre o efeito pepita puro (BAÚ et al., 2006). O efeito pepita também pode estar relacionado a erros de medida ou pequenas variações não detectadas.

Já neste estudo, os locais de amostragem foram suficientemente próximos para detectar a variabilidade espacial das variáveis químicas e físico-químicas da precipitação.

O parâmetro alcance foi maior em outubro do que dezembro e fevereiro, correspondendo a aproximadamente o raio da área urbana de Cuiabá em que abrangeu este estudo (com diâmetro maior de aproximadamente 26000 m), indicando a influência de partículas e gases suspensos no ar antes do processo de remoção dos mesmos pela precipitação, sugerindo que foram emitidos tanto de fontes locais como regionais, como a queima de biomassa (queimadas) que ocorrem principalmente nos meses de agosto e setembro (PAULIQUEVIS et al., 2007).

Nos meses de agosto e setembro, durante o período de 1992 a 1995, foram observadas altas concentrações de material particulado inalável em Cuiabá, com valores acima de  $130 \mu\text{g m}^{-3}$  (ALMEIDA FILHO, 2006) o que reforça a influência de emissões regionais, como a queima de biomassa.

Além da queima de biomassa ser um sério problema nesta região no período seco, outro fator que contribui para o acúmulo de partículas no ar é a localização da área urbana de Cuiabá, que está numa topografia horizontalizada cercada de extensos

chapadões, com uma fraca ventilação (inferior a 2 m/s), o que dificulta a dispersão das partículas no ar pelo vento, aumentando a concentração das mesmas sobre a cidade (MAITELLI, 1994) principalmente no período seco e início do período chuvoso.

Na Figura 11(a) fica evidente o acúmulo de partículas no ar na cidade de Cuiabá no final do período seco (setembro) em contraste com a Figura 11(b) durante o período chuvoso (dezembro) após a remoção inicial de partículas e gases pela precipitação.

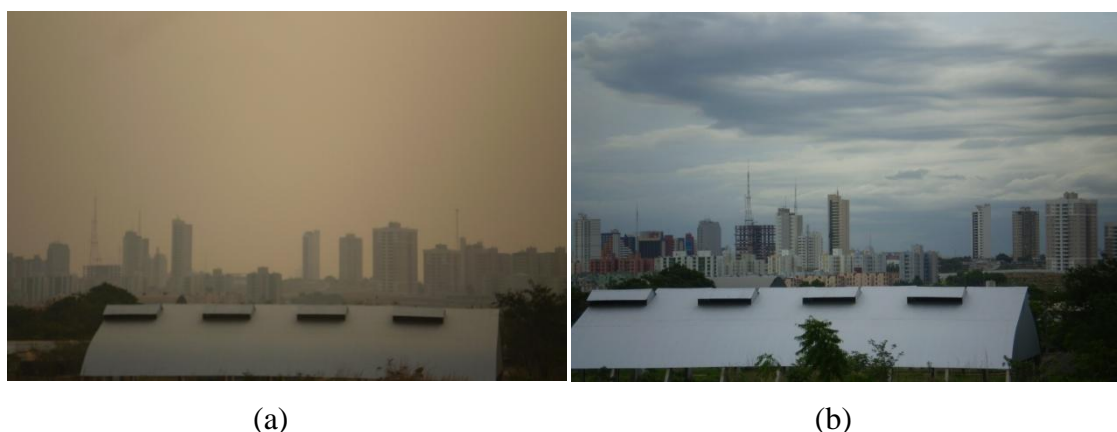


Figura 11 - Imagem da cidade de Cuiabá no final do período seco (setembro de 2010) (a) e durante o período chuvoso (dezembro de 2010) (b).

Já nos meses de dezembro e fevereiro os alcances diminuíram indicando a remoção dos compostos químicos atmosféricos pela precipitação, sugerindo que nestes meses as partículas e gases emitidos provieram de fontes locais urbanas, pois os alcances diminuíram para aproximadamente 1300 m pelo método REML.

Estes alcances reduzidos podem ser justificados por emissões locais urbanas, que foram identificadas no estudo de material particulado fino em Cuiabá: contribuições de poluição urbana, as quais atingiram cerca de 13% da massa do aerossol no período chuvoso; entre outras como: 58% de emissões biogênicas, 28% de ressuspensão do solo e 1% de queima de biomassa (ALMEIDA FILHO, 2006).

A variável pH apresentou maior alcance que as demais variáveis, o que pode indicar a influência de outros compostos químicos alterando a acidez da precipitação, além dos íons inorgânicos analisados, como por exemplo íons orgânicos que não

foram investigados neste trabalho. A acidez livre não explicada é normalmente atribuída aos ácidos orgânicos (LARA et al., 2001).

Esse fato ocorreu na região metropolitana de São Paulo, onde 44% de participação de compostos orgânicos contribuíram para a acidez da precipitação (em particular o ácido acético e o acetaldeído) principalmente pelo amplo uso de etanol e gasolina (que contém 20% de etanol) dos 5,5 milhões de carros; somado a esse fato, as condições atmosféricas favoreceram a formação fotoquímica de ácidos, uma vez que concentrações de ozônio e aldeídos foram altas e a radiação solar foi intensa naquela região (FORNARO e GUTZ, 2003).

Também em regiões remotas, como a Floresta Amazônica, os ácidos orgânicos que provém de emissões biogênicas controlaram a acidez da precipitação, predominando os ácidos acético e fórmico, que são frequentemente observados em áreas tropicais intocadas (PAULIQUEVIS et al., 2007).

Neste trabalho, o que reforça a hipótese da influência de compostos orgânicos na alteração do pH da precipitação foram as análises de material particulado fino realizadas em Cuiabá que identificaram predominantemente aerossóis de origem biogênica (58%) durante o período chuvoso (ALMEIDA FILHO, 2006).

Os íons que apresentaram maior semelhança em relação ao parâmetro alcance dos semivariogramas foram  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em todas as avaliações, o que pode ser atribuída à co-emissão de seus precursores  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , assim como a semelhança de seus comportamentos químicos na precipitação (CAO et al., 2009).

O alcance de dependência espacial é um parâmetro importante ao analisar os semivariogramas, ou seja, é a distância na qual as amostras estão correlacionadas espacialmente. Essa distância indica que vizinhos dentro da área com esse raio podem ser usados na estimativa de valores em espaçamento mais próximos (REICHERT et al., 2008).

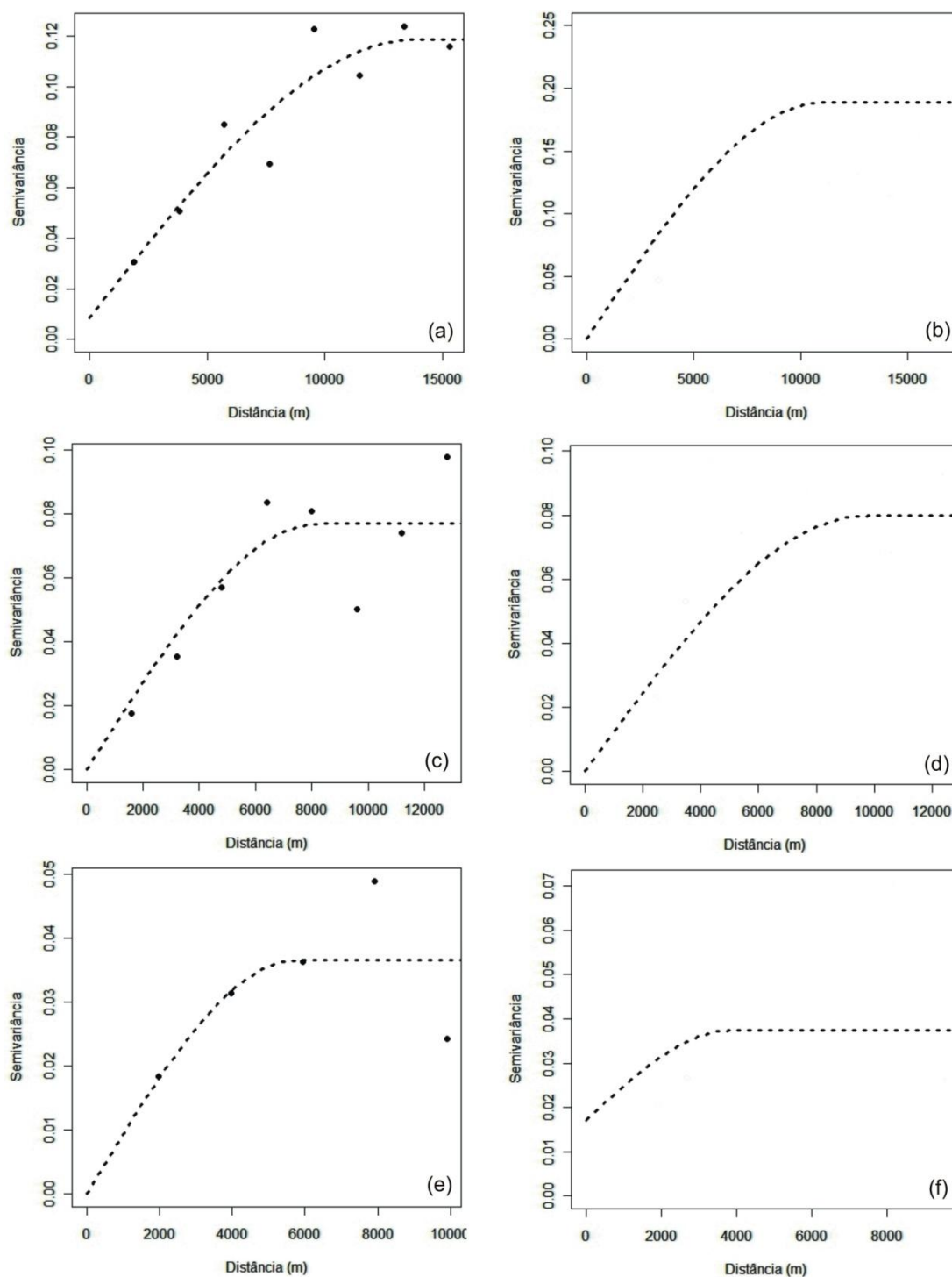


Figura 12 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável pH.

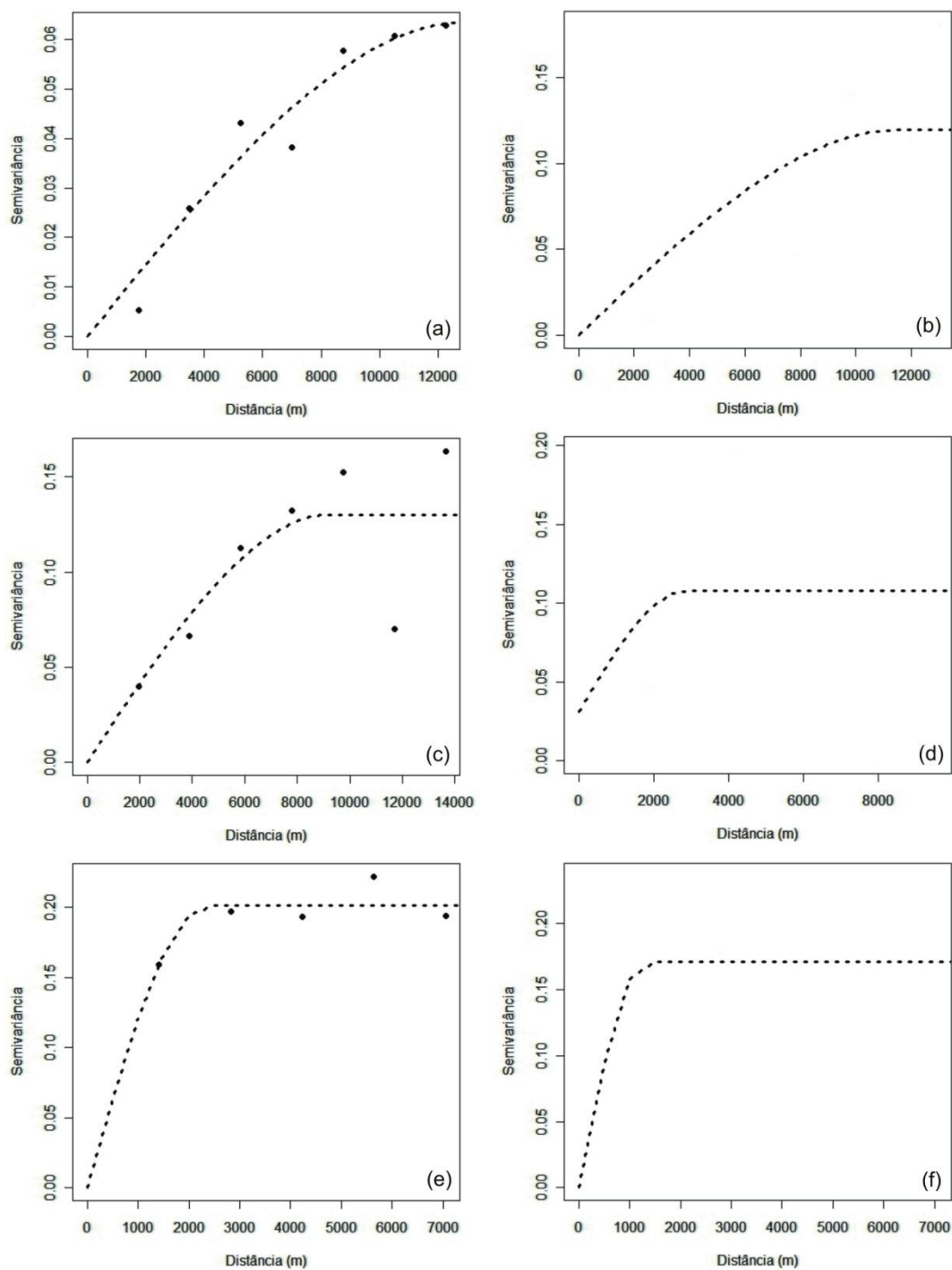


Figura 13 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável condutividade elétrica.

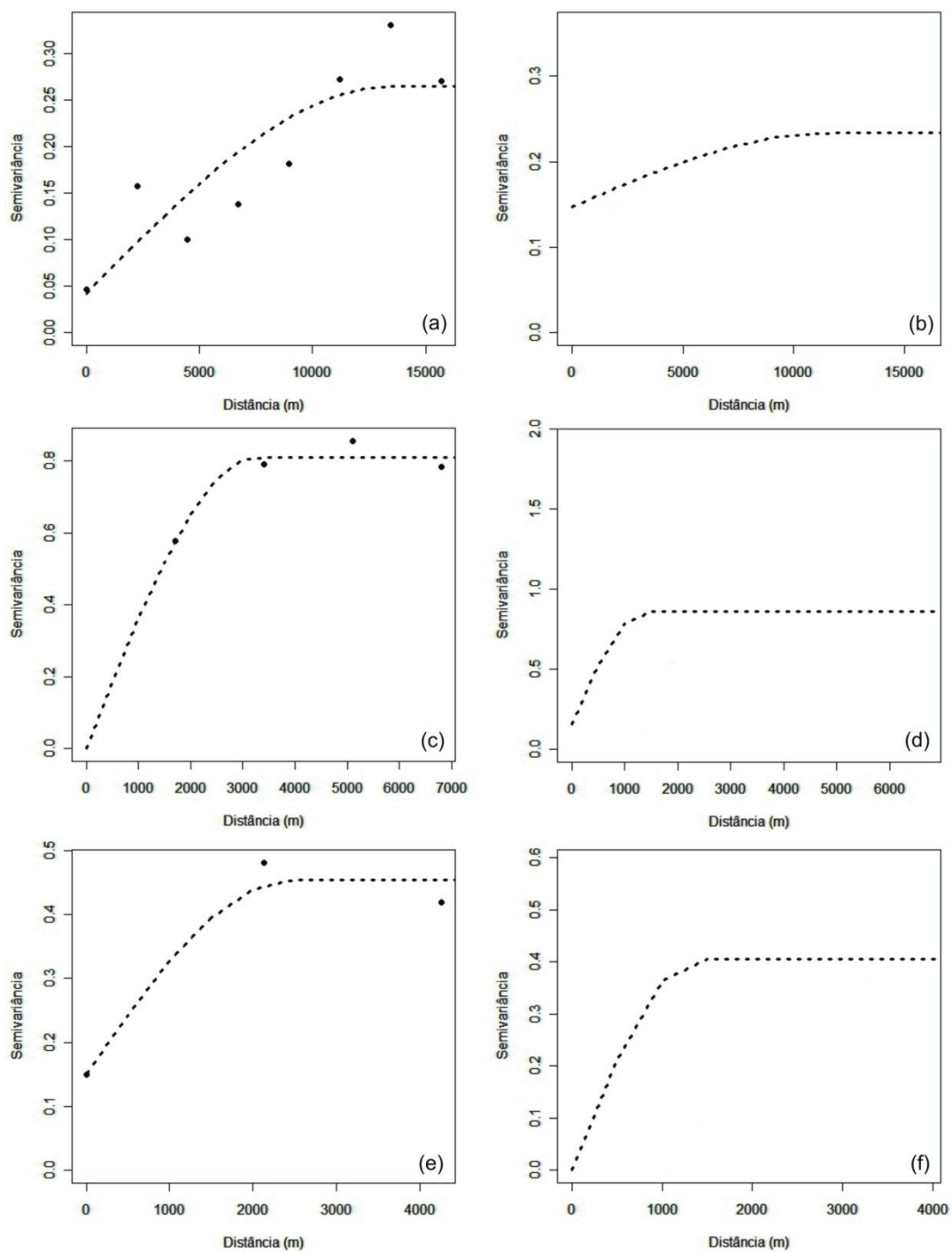


Figura 14 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável cloreto.



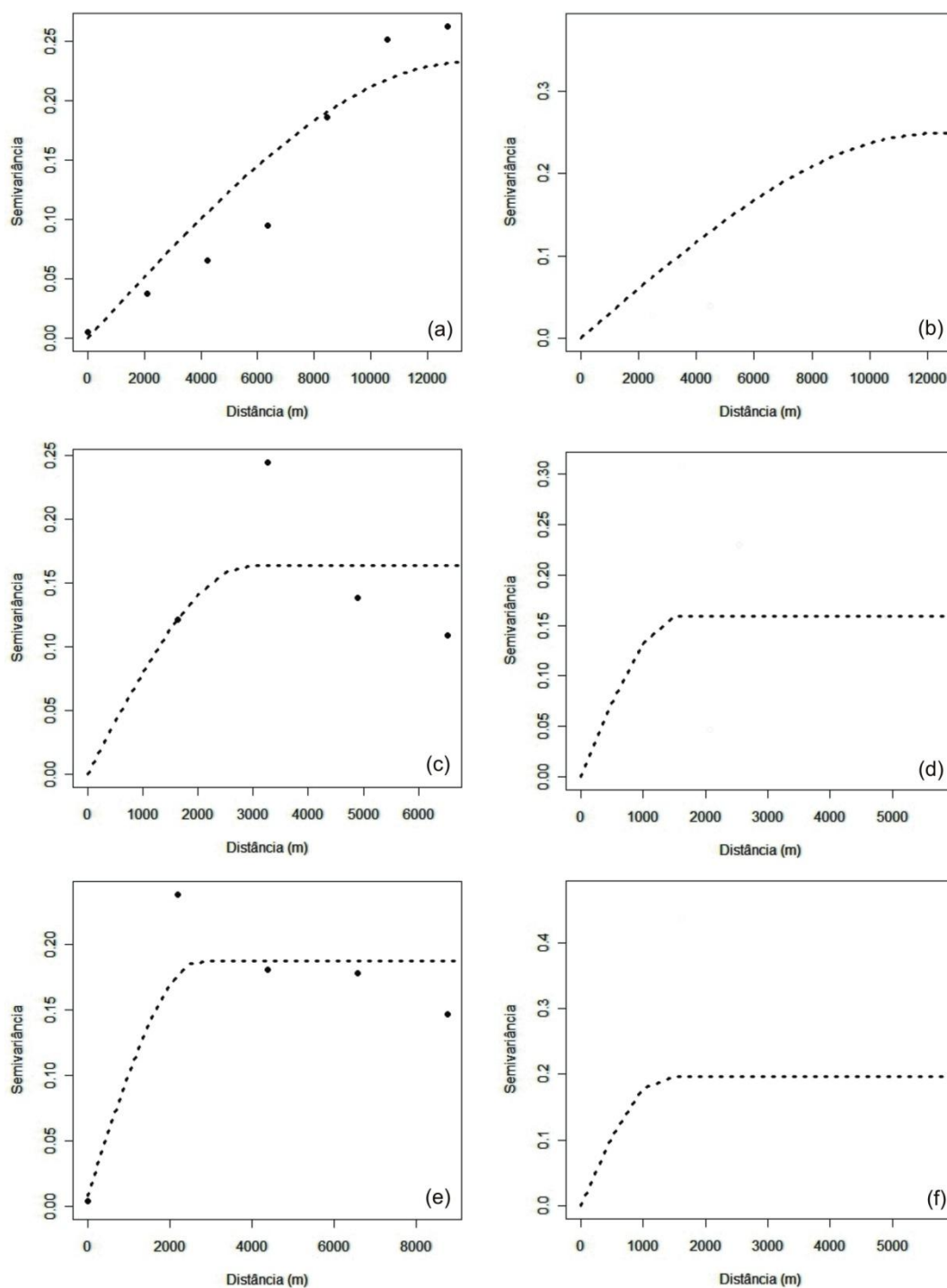


Figura 15 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável nitrato.

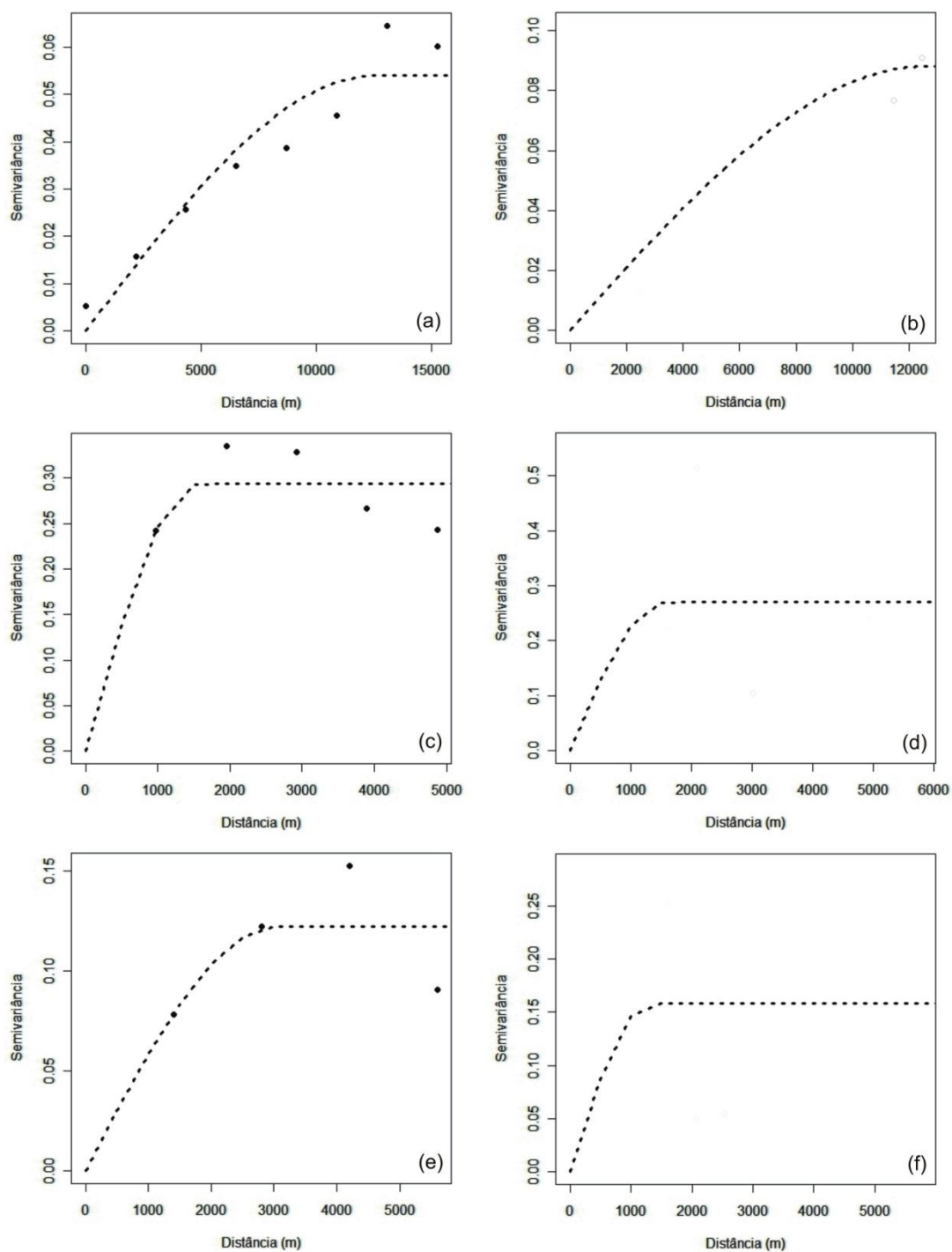


Figura 16 - Modelo esférico ajustado aos semivariogramas pelos Métodos (a) OLS e (b) REML em outubro, (c) OLS e (d) REML em dezembro, (e) OLS e (f) REML em fevereiro, para a variável sulfato.

Apenas observando-se os gráficos (Figuras 12 a 16) em que os semivariogramas foram ajustados com o modelo esférico pelos métodos dos mínimos quadrados ordinários (OLS) e máxima verossimilhança restrita (REML) não é possível definir qual o melhor método, porém analisando-se os valores de  $AIC$ ,  $\overline{ER}$  e  $S_{ER}$  foi possível uma avaliação mais objetiva.

#### ***4.2.2.1 Seleção do Método de Ajuste dos Semivariogramas***

O melhor ajuste do semivariograma serve de base para proceder a krigagem, obtendo-se estimativas mais confiáveis e, portanto, mapas mais fiéis. Assim, é fundamental a seleção do melhor modelo e método de estimação.

Para selecionar um modelo semivariográfico teórico e um método de estimação não é suficiente apenas a análise do comportamento dos gráficos, pois essa é uma avaliação subjetiva. Assim, a utilização do Critério de Informação de Akaike ( $AIC$ ) e técnicas de validação cruzada (erro médio reduzido ( $\overline{ER}$ ) e desvio padrão do erro reduzido ( $S_{ER}$ ) são avaliações mais objetivas.

Os valores de  $AIC$ , assim com  $\overline{ER}$  e  $S_{ER}$  para o modelo esférico ajustado tanto pelo método dos mínimos quadrados ordinários (OLS) quanto máxima verossimilhança restrita (REML) para as variáveis físico-químicas e químicas da precipitação estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Critério de Informação de Akaike ( $AIC$ ), erro médio reduzido ( $\overline{ER}$ ) e desvio padrão do erro reduzido ( $S_{ER}$ ) para o modelo esférico para os métodos dos mínimos quadrados ordinário (OLS) e máxima verossimilhança restrita (REML), para amostragens de outubro, dezembro e fevereiro.

Variável	Mês	OLS			REML		
		$AIC$	$\overline{ER}$	$S_{ER}$	$AIC$	$\overline{ER}$	$S_{ER}$
pH	out	27,03	<b>0,0079</b>	1,4967	<b>19,97</b>	0,0094	<b>1,1188</b>
	dez	1,24	<b>0,0471</b>	0,9581	<b>0,91</b>	0,0502	<b>0,9990</b>
	fev	-0,90	0,0022	1,3120	<b>-3,98</b>	<b>-0,0006</b>	<b>1,0073</b>
EC	out	108,80	0,1338	1,9112	<b>100,40</b>	<b>0,0416</b>	<b>1,4244</b>
	dez	152,89	0,2773	2,3398	<b>122,60</b>	<b>0,0144</b>	<b>1,1081</b>
	fev	122,38	0,0300	1,2117	<b>119,60</b>	<b>0,0227</b>	<b>1,1633</b>
Cl <sup>-</sup>	out	300,46	0,1002	1,2549	<b>294,90</b>	<b>0,0107</b>	<b>1,0295</b>
	dez	331,91	<b>0,0047</b>	<b>0,7896</b>	<b>324,70</b>	-0,1130	0,5069
	fev	309,06	-0,0462	0,7788	<b>308,00</b>	<b>-0,0191</b>	<b>0,8479</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	out	316,51	0,0185	<b>0,9737</b>	<b>315,80</b>	<b>0,0049</b>	0,9157
	dez	305,17	<b>0,0047</b>	0,7896	<b>303,20</b>	-0,0058	<b>0,9279</b>
	fev	304,98	0,1199	1,3426	<b>301,90</b>	<b>0,0382</b>	<b>1,2830</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	out	274,90	-0,0191	0,7860	<b>273,60</b>	<b>0,0013</b>	<b>0,8850</b>
	dez	312,98	<b>-0,0191</b>	<b>0,7860</b>	<b>310,20</b>	0,0875	1,6427
	fev	298,17	0,0953	1,4954	<b>295,60</b>	<b>0,0193</b>	<b>1,1564</b>

EC – condutividade elétrica.

Valores de  $AIC$  menores indicam o melhor método a ser selecionado, assim como  $\overline{ER}$  próximo de zero e  $S_{ER}$  próximo de um.

Comparando-se os valores de Critério de Informação de Akaike ( $AIC$ ), erro médio reduzido ( $\overline{ER}$ ) e desvio padrão do erro reduzido ( $S_{ER}$ ) entre os dois métodos, o método de máxima verossimilhança restrita apresentou superioridade em relação ao outro método.

KERRY e OLIVER (2007) observaram superioridade do método de máxima verossimilhança em relação aos mínimos quadrados, quando compararam semivariogramas de propriedades do solo, e observaram que as previsões com base no primeiro método eram mais precisas do que os semivariogramas estimados pelo método dos mínimos quadrados para menos de 100 locais de amostragem.

Resultados semelhantes foram encontrados no ajuste de semivariogramas para estudar a variação espacial de pragas do café em 67 pontos de avaliação, em que o método de máxima verossimilhança restrita foi melhor do que os mínimos quadrados ponderados por causa do tamanho dos conjuntos de dados (ALVES et al., 2011). De acordo com WEBSTER e OLIVER (2007), um semivariograma estimado

pelo método de máxima verossimilhança restrita é valioso quando há menos de 100 dados.

A superioridade do método da máxima verossimilhança restrita em relação ao método dos mínimos quadrados ordinários ocorre devido à fonte de subjetividade no processo de ajuste que envolve o segundo, ou seja, o número de classes de distâncias para o semivariograma experimental, que ao ser alterado, tem-se um novo conjunto de parâmetros (MELLO et al., 2005).

O método da máxima verossimilhança consiste em maximizar a função de densidade de probabilidades, em relação aos efeitos fixos e aos componentes de variâncias dos efeitos aleatórios do modelo. Verossimilhança significa semelhante à verdade, assim máxima verossimilhança remete a máxima probabilidade de algo ser verdadeiro. Esse método é uma técnica de estimação usada com frequência porque possui propriedades assintóticas interessantes: eficiência e consistência (MELLO et al., 2005).

Assim, o método selecionado para a construção dos mapas utilizando-se krigagem foi o método de máxima verossimilhança restrita.

#### **4.2.3 Distribuição Espacial da Composição Química da Precipitação**

Para a variável pH, condutividade elétrica e os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) o método de interpolação dos dados, após o ajuste de semivariogramas, foi krigagem ordinária. Os mapas estão apresentados nas Figuras 17 a 19.

Em outubro, os mapas dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , assim como da condutividade elétrica da precipitação, apresentam padrão espacial semelhante, com aumento de concentração na área do Distrito Industrial, ao sudeste dos mapas. A concentração máxima de  $\text{Cl}^-$  ( $468,19 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $1479,12 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $532,89 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e condutividade elétrica ( $28,87 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), assim como maior valor de pH (6,39) foram no ponto 23, e menor valor de pH (4,85) no ponto 19, ambos localizados no Distrito Industrial.

Em dezembro, ao contrário do mês anterior, os mapas dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e da condutividade elétrica não apresentaram semelhança, sendo que a maior

concentração do íon  $\text{Cl}^-$  ( $462,49 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi no ponto 20 no Distrito Industrial,  $\text{NO}_3^-$  ( $372,52 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no ponto 6 no centro de Cuiabá,  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $947,31 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no ponto 4 a noroeste da cidade, condutividade elétrica ( $16,40 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) no ponto 17 a oeste, e menor pH (4,88) no ponto 8 próximo a região central da cidade.

Em fevereiro, semelhante ao mês de dezembro, as concentrações máximas não foram detectadas em apenas um local, com  $\text{Cl}^-$  ( $393,24 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no ponto 1 no Distrito de Nossa Senhora da Guia,  $\text{NO}_3^-$  ( $539,28 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $444,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e condutividade elétrica ( $15,26 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) no ponto 7 no centro de Cuiabá, e o menor valor de pH (4,95) no ponto 4 a noroeste da cidade.

Assim como neste trabalho, mapas de deposição de nitrato, sulfato e acidez da região montanhosa a oeste dos Estados Unidos foram construídos utilizando-se krigagem ordinária como método de interpolação, após ajuste de semivariogramas, por ser um preditor mais preciso que estima dados em um local a partir da vizinhança, para determinar padrões espaciais (NANUS et al., 2003).

Também na Jordânia, a dependência espacial da composição química da precipitação (pH, condutividade elétrica,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$ ) foi verificada por meio da técnica de semivariograma, porém não foram construídos mapas porque haviam apenas sete locais de amostragem em linha reta ao longo do país (AL-KHASHMAN e TARAWNEH, 2007).

Neste trabalho, foram verificados padrões espaciais em outubro, com mapas de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , pH e condutividade elétrica apresentando padrões espaciais semelhantes, com valores máximos na área do Distrito Industrial. Porém, esperava-se que as concentrações elevadas dos íons diminuíssem o pH, ou seja, aumentassem a acidez da precipitação, porque os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  formam os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, respectivamente. Ao contrário, no ponto onde foram detectadas as concentrações máximas dos íons e do valor da condutividade elétrica, o valor de pH foi máximo. O que indica que aquela área estava provavelmente sobre influência de queima de biomassa (queimadas). Isso ocorre quando o valor da condutividade elétrica e do pH aumentam juntos, devido ao aumento de cátions vinculados a liberação de óxidos nas cinzas (KAUFFMAN et al., 1994).

Os íons que apresentaram padrões mais semelhantes, em outubro, foram  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , apresentando alta correspondência visual, sendo confirmada a forte correlação entre os ânions pelo coeficiente de correlação de Pearson ( $r = 0,94$ ,  $p < 0,05$ ).

Apenas a variável pH apresentou o mesmo padrão espacial em dezembro em relação a outubro, com valores menores na região central do mapa e maiores a noroeste. O que pode indicar a influência da direção do vento que predomina na direção norte-noroeste e norte-nordeste durante o período chuvoso (SANTANA et al., 2008) que compreendeu o período de amostragem de precipitação pluviométrica deste estudo.

Os outros mapas das concentrações dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e da condutividade elétrica, em dezembro e fevereiro, assim como do pH em fevereiro, não apresentaram o mesmo padrão espacial, o que levou à hipótese de que poderia haver correlação entre a altitude de cada local de amostragem e as variáveis químicas e físico-químicas. Porém, não houve correlação significativa, sendo que os coeficientes de correlação de Pearson foram inferiores a 0,46 ( $p < 0,05$ ).

Assim, levantou-se a hipótese de que fontes locais urbanas, como por exemplo, as emissões veiculares, seriam as responsáveis pelas diferenças visuais encontradas entre os mapas, justificando-se os valores de alcance dos semivariogramas em torno de 1300 m no mês de dezembro e fevereiro.

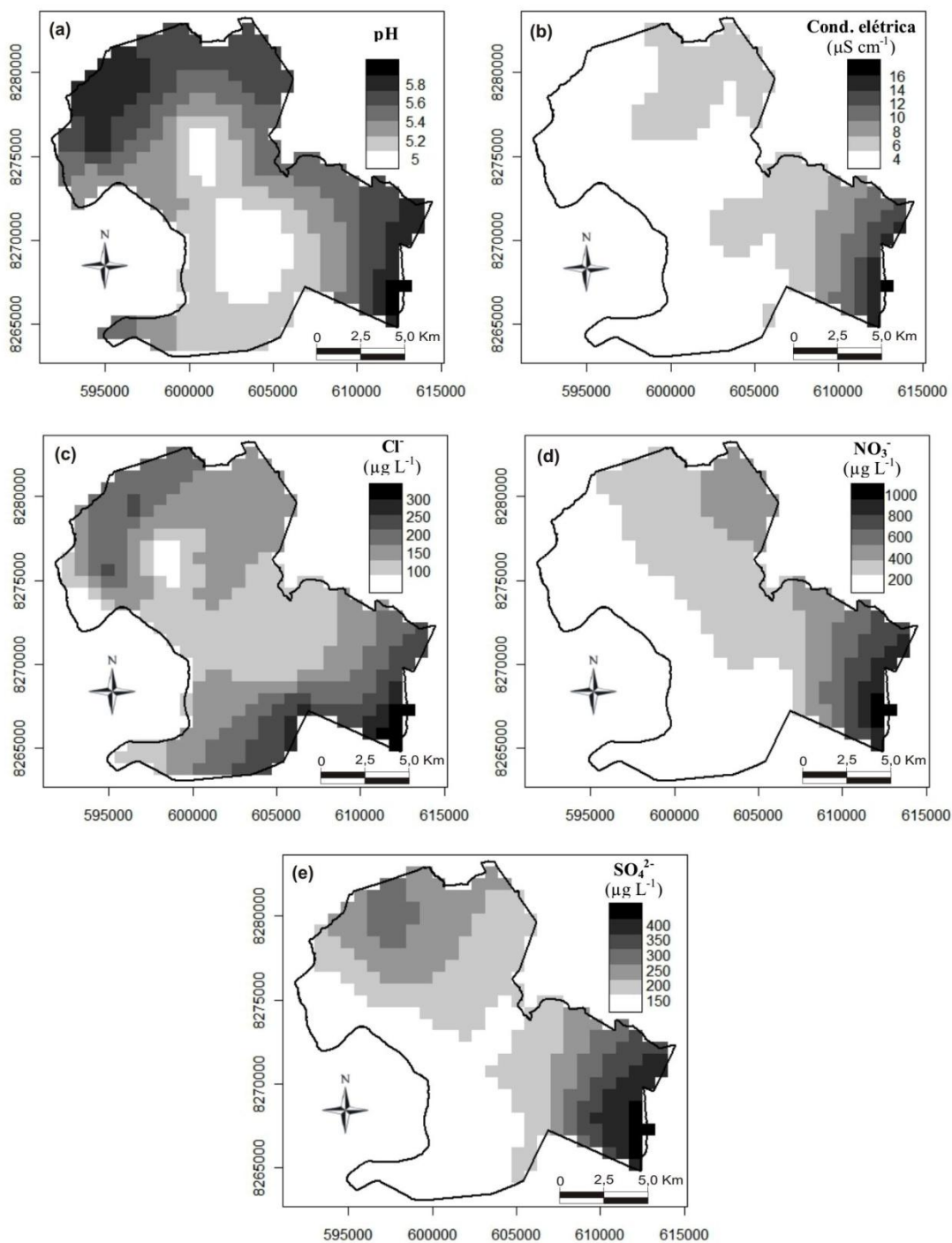


Figura 17 - Variabilidade espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b) e dos ânions  $\text{Cl}^-$  (c),  $\text{NO}_3^-$  (d) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (e) da precipitação em Cuiabá, em outubro.



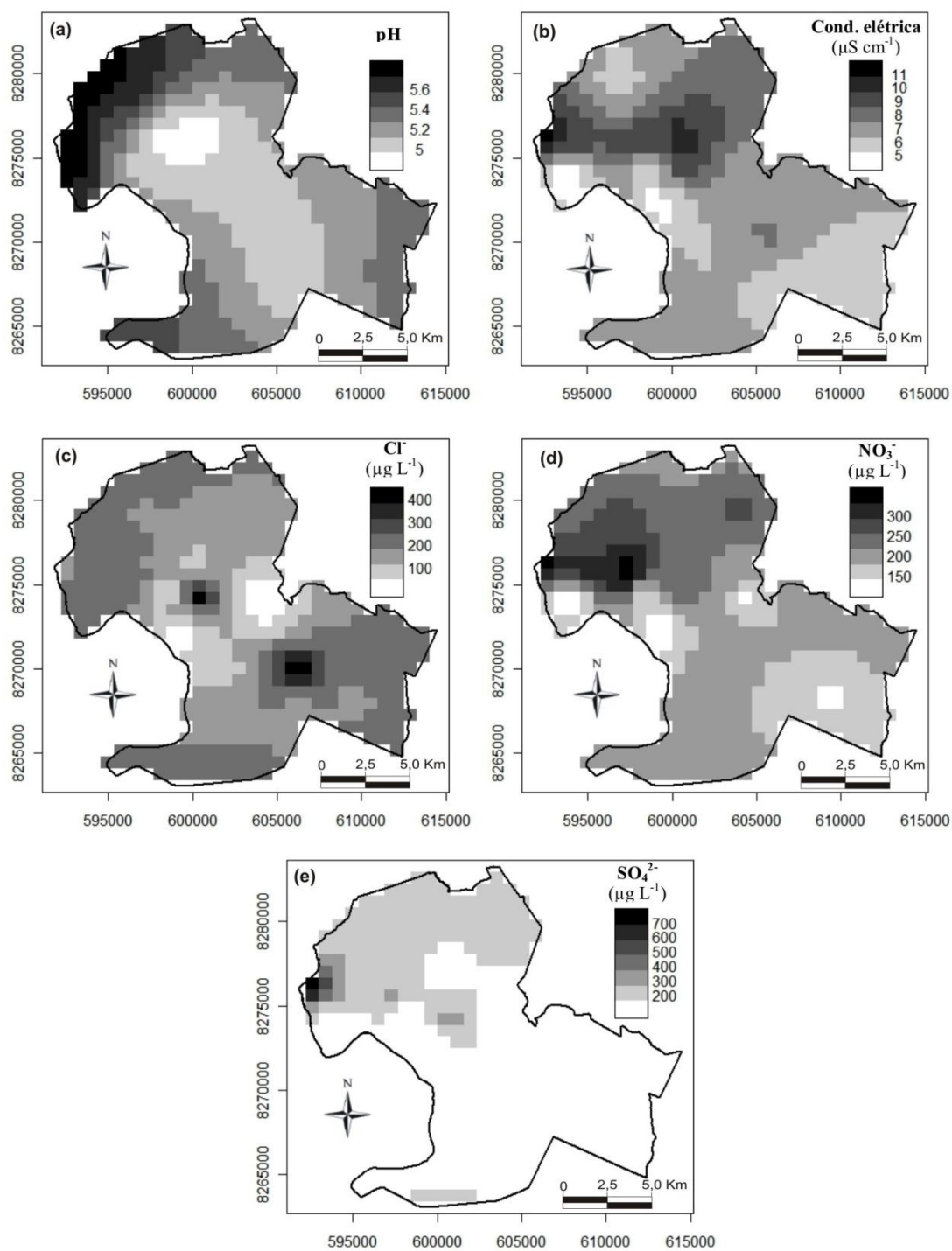


Figura 18 - Variabilidade espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b) e dos ânions  $\text{Cl}^-$  (c),  $\text{NO}_3^-$  (d) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (e) da precipitação em Cuiabá, em dezembro.

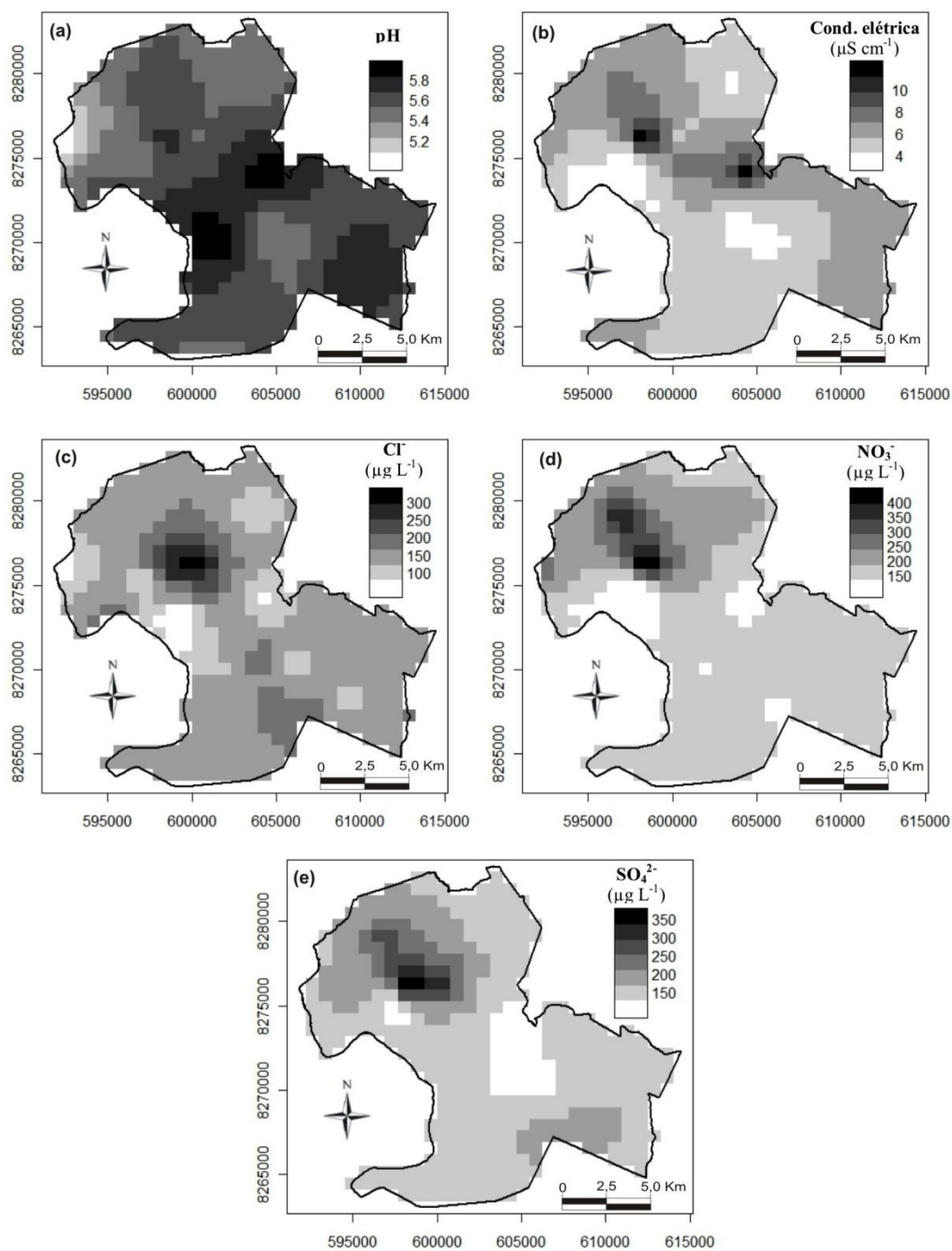


Figura 19 - Variabilidade espacial do pH (a), da condutividade elétrica (b) e dos ânions  $\text{Cl}^-$  (c),  $\text{NO}_3^-$  (d) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (e) da precipitação em Cuiabá, em fevereiro.

#### 4.2.3.1 Contribuições de Emissões Locais Urbanas

Entre as fontes de emissão urbana estão as emissões veiculares que são importantes fontes de partículas e gases para a atmosfera, principalmente partículas finas, que estão relacionadas aos danos à saúde humana e aos processos radiativos atmosféricos (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2009).

Os veículos registrados em Cuiabá totalizaram cerca de 225 mil em 2009, sendo que 84% foram veículos leves e motocicletas e 16% veículos pesados e caminhonetes (BRASIL, 2009a). Na Figura 20 são apresentados os números e tipos de veículos amostrados nos locais selecionados neste estudo, próximos a cinco locais de amostragem de precipitação.

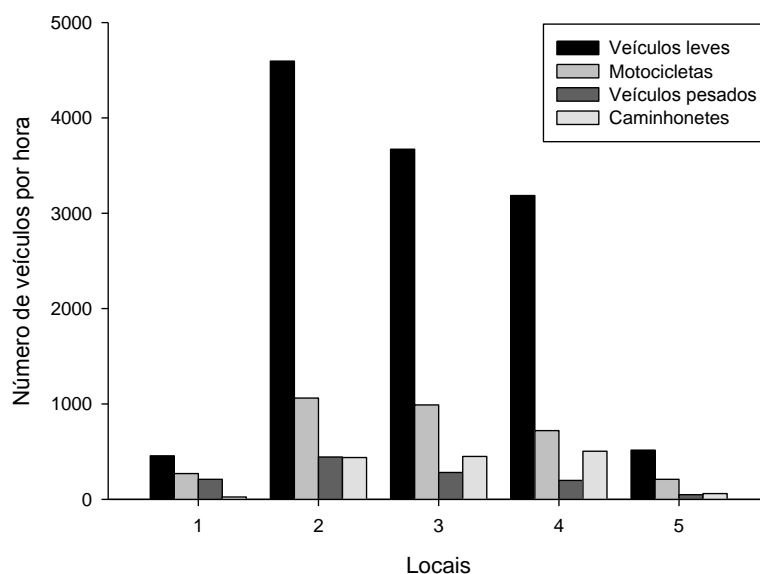


Figura 20 - Número de veículos por hora (16:00-17:00 horas) em cinco locais selecionados, próximos a amostragem de precipitação.

Tanto no Distrito Industrial (1) quanto nas avenidas com maior fluxo de veículos (2, 3 e 4) e no bairro residencial (5) predominam os veículos leves seguidos pelas motocicletas, porém, os veículos pesados e caminhonetes, apesar de serem em menor número, representaram 24%, 13%, 14%, 15% e 13% nos locais 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Estes veículos foram mais expressivos (em percentual) no Distrito Industrial (1) e foram representados principalmente por caminhões, enquanto nos outros locais

predominaram os ônibus. Apesar de circularem menos veículos no Distrito Industrial, somam-se a estas fontes de emissão as indústrias instaladas naquele local.

Semelhante a Cuiabá, o município de Sorocaba possui uma frota de 294 mil veículos, sendo que, das emissões veiculares, 83,6% de  $\text{NO}_x$  e 81,1% de  $\text{SO}_x$  provém de veículos movidos a diesel. Também na Região Metropolitana de São Paulo as principais fontes de emissão de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  são os veículos (96% e 32%, respectivamente) e as indústrias (4% e 68%, respectivamente) (CETESB, 2009).

Esta hipótese que os veículos são as principais fontes de emissão durante o período chuvoso é suportada pelo trabalho de MARQUES (2006) que constatou que as menores médias de material particulado em Cuiabá foram obtidas nas amostras coletadas no domingo, quando o fluxo de veículos é menor.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A abundância relativa média das espécies aniônicas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na precipitação apresentou-se na seguinte ordem decrescente:  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-}$ , sendo que no decorrer do período chuvoso (de outubro a fevereiro) houve diminuição das concentrações dos ânions, assim como o aumento do pH da precipitação, indicando a remoção de partículas e gases da atmosfera. O pH, apesar de ácido, não pode ser explicado apenas pelas concentrações dos ânions analisados, possivelmente pela influência de compostos orgânicos de emissões biogênicas.

A utilização de técnicas geoestatísticas foi importante para a visualização de padrões espaciais, sendo que o melhor método de estimação de dados foi o de máxima verossimilhança restrita, avaliado pelo Critério de Informação de Akaike (AIC), erro médio reduzido ( $\overline{\text{ER}}$ ) e desvio padrão do erro reduzido ( $S_{\text{ER}}$ ), sendo este o método selecionado para a construção dos mapas por meio de krigagem.

Os padrões espaciais semelhantes foram verificados em outubro para o pH, a condutividade elétrica e os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  da precipitação, com maiores concentrações no Distrito Industrial. Porém, em dezembro e fevereiro a condutividade elétrica e os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  não apresentaram o mesmo padrão espacial, apesar das maiores concentrações serem obtidas no centro da cidade. Indicando que partículas e gases suspensos no ar foram removidos pela precipitação no início do período chuvoso (outubro). Já o pH da precipitação, em dezembro, apresentou padrão espacial semelhante a outubro.

Portanto, à medida que ocorreram os eventos chuvosos, houve a remoção das partículas, gases e íons da atmosfera, o que pôde ser verificado no decorrer das amostragens. Assim, foi eficiente a remoção dos constituintes químicos suspensos no ar pela precipitação, emitidos principalmente durante o período seco, uma vez que as concentrações dos íons analisados neste trabalho foram relativamente baixas, provavelmente, pelo alto volume pluviométrico e a frequência das precipitações em Cuiabá-MT.

## 6 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se que sejam realizadas as análises químicas de cátions, principalmente amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), pois podem ter relações com os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ , tornando-se possível a identificação de outras fontes de emissão de partículas e gases. Recomenda-se também as análises químicas de íons orgânicos, principalmente o íon acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

Com relação às análises geoestatísticas, é importante avaliar outros modelos e métodos de ajuste, como krigagem indicatriz e os modelos geoestatísticos Bayesianos.

Sugere-se também que este trabalho seja estendido para outras regiões do estado de Mato Grosso, que fazem parte da região chamada “arco do desmatamento” com fontes de emissão diversas, principalmente, a queima de biomassa (queimadas). Assim como a análise de imagens de satélite do período seco e chuvoso.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-KHASHMAN, O. A. Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya área, Jordan. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6175-6183, 2005a.

AL-KHASHMAN, O. A. Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan. **Atmospheric Research**, v. 78, p. 1-12, 2005b.

AL-KHASHMAN, O. A.; TARAWNEH, Q. Y. Spatial prediction model and its application to chemistry of atmospheric precipitation in Jordan. **Atmospheric Research**, v. 84, p. 399-409, 2007.

ALMEIDA FILHO, E. O. **Avaliação das fontes de emissão de material particulado na atmosfera da cidade de Cuiabá**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal do Mato Grosso, 2006.

ALVES, M. C.; BOTELHO, S. A.; PINTO, L. V. A.; POZZA, E. A.; OLIVEIRA, M. S.; FERREIRA, E.; ANDRADE, H. Variabilidade espacial de variáveis geobiofísicas nas nascentes da bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Cruz. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 5, p. 527-535, 2008.

ALVES, M. C.; SILVA, F. M.; MORAES, J. C.; POZZA, E. A.; OLIVEIRA, M. S.; SOUZA, J. C. S.; ALVES, L. S. Geostatistical analysis of the spatial variation of the Berry borer and leaf miner in a coffee agroecosystem, **Precision Agriculture**, 2011.

ANDRÉ, F.; JONARD, M.; PONETTE, Q. Influence of meteorological factors and polluting environment on rain chemistry and wet deposition in a rural área near Chimay, Belgium. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 1426-1439, 2007.

ANDREAE, M. O.; ANDERSON, B. E.; BLAKE, D. R.; BRADSHAW, J. D.; COLLINS, J. E.; GREGORY, G. L.; SACHSE, G. W.; SHIPHAM, M. C. Influence

of plumes from biomass on atmospheric chemistry over the equatorial and tropical South Atlantic during CITE 3. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, n. D6, p. 12793-12808, 1994.

ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; FISCHER, H.; FREITAS, S. R.; GRÉGOIRE, J. M.; HANSEL, A.; HOOR, P.; KORMANN, R.; KREJCI, R.; LANGE, L.; LELIEVELD, J.; LINDINGER, W.; LONGO, K.; PETERS, W.; REUS, M.; SCHEEREN, B.; SILVA DIAS, M. A. F.; STROM, J.; VAN VELTHOVEN, P. F. J.; WILLIAMS, J. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 6, p. 951-954, 2001.

ANDRIOTTI, J. L. S. **Fundamentos de Estatística e Geoestatística**. 2ª reimpressão. São Leopoldo: EDITORA UNISINOS, 2009.

ASTM. Standard guide for preparation of materials used for the collection and preservation of atmospheric wet deposition: D 5012-01, West Conshohocken, Pennsylvania, v. 11.07, 2008.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

ATKINSON, P. M.; LLOYD, C. D. Mapping precipitation in Switzerland with ordinary and indicator kriging. **Journal of Geographic Information and Decision Analysis**, Southampton, v. 2, n. 2, p. 72-86, 1998.

BÁEZ, A.; BELMONT, R.; GARCÍA, R.; PADILLA, H.; TORRES, M. C. Chemical composition of Rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. **Atmospheric Research**, 86, p. 61-75, 2007.



BASAK, B.; ALAGHA, O. The chemical composition of Rainwater over Buyukçekmece Lake, Istanbul. **Atmospheric Research**, v. 71, p. 275-288, 2004.

BAÚ, A. L.; GOMES, B. M.; QUEIROZ, M. M. F.; OPAZO, M. A. U.; SAMPAIO, S. C. Comportamento espacial da precipitação pluvial mensal provável da mesoregião oeste do Estado do Paraná. **Irrigação**, Botucatu, v. 11, n. 2, p. 150-168, 2006.

BRASIL. **Instituto Nacional de Meteorologia – INMET**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2010a. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/>>. Acesso em: 05 mar. 2010.

BRASIL. **Sumário Mineral**. Departamento Nacional de Produção Mineral. v. 29, jun. 2010b. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 01 out. 2010.

BRASIL. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE**. 2009a. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 08 set. 2010.

BRASIL. **Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica – REDEMET**. 2009b. Disponível em: <<http://www.redemet.aer.mil.br>>. Acesso em: 28 set. 2009.

BRAULE, R. **Estatística aplicada com Excel: para cursos de administração e economia**. Rio de Janeiro: Elsevier, 250 p., 2001.

BURROUGH, P. A.; McDONNELL, R. A. **Principles of geographival information systems**. Oxford: Oxford University Press, 333p., 1998.

CAO, Y. Z.; WANG, S.; ZHANG, G.; LUO, J.; LU, S. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China. **Atmospheric Research**, v. 94, p. 462-469, 2009.

CARMO, C. N.; HACON, S.; LONGO, K. M.; FREITAS, S.; IGNOTTI, E., PONCE DE LEON, A.; ARTAXO, P. Associação entre material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira. **Revista Panam Salud Publica**, v. 27, n. 1, p. 10-16, 2010.

CARVALHO, J. R. P.; ASSAD, E. Análise espacial da precipitação pluviométrica no estado de São Paulo: comparação de métodos de interpolação. **Revista de Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 25, n. 2, p. 377-384, 2005.

CARVALHO, J. R. P.; VIEIRA, S. R.; GREGO, C. R. Comparação de métodos para ajuste de modelos de semivariograma da precipitação pluvial anual. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 4, p. 443-448, 2009.

CETESB – **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2009**. São Paulo: CETESB, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>>. Acesso em 18 de agosto de 2010.

CRESSIE, N. **Statistics for spatial data**. New York: Wiley. 1993.

DINIZ, G. L.; FONSECA, M.; CAMPELO JR., J. H. Análise harmônica do regime de precipitação em duas localidades da baixada cuiabana. **Revista Biomatemática**, v. 18, p. 37-48, 2008.

FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. J. L.; DANTAS, E. S. K.; FORNARO, A. Evaluation of rainwater acidity of the rural region due to a coal-fired Power plant in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 14, p. 2397-2404, 2002.

FONTENELE, A. P. G.; FEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839-844, 2009.

FORNARO, A; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 – contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 117-128, 2003.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **Revista USP**, São Paulo, n. 70, p. 78-87, 2006.

GARCEZ, L. N.; ALVAREZ, G. A. **Hidrologia**, 2. ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 291 p., 1988.

HAN, G.; TANG, Y.; WU, Q.; TAN, Q. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China. **Atmospheric Environment**, 44, 174-181, 2010.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução: Carlos Alberto da Silva Riehl e Alcides Wagner Serpa Guarino. 5ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 862 p., 2001.

HERRERA, J.; RODRÍGUEZ, S.; BAÉZ, A. P.; Chemical composition of bulk precipitation in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. **Atmospheric Research**, v. 94, p. 151-160, 2009.

KAUFFMAN, D.; CUMMINGS, D.; WARD, D. Relationships of fire, biomass and nutrient dynamics along vegetation gradient in the Brazilian Cerrado. **Journal of Ecology**. Oxford, v. 82, n. 3, p. 519-531, 1994.

KERRY, R.; OLIVER, M. A. Comparing sampling needs for variograms of soil properties computed by the method of moments and residual maximum likelihood, **Geoderma**, v. 140, p. 383-396, 2007.

KULSHRESTHA, U. C.; GRANAT, L.; ENGARDT, M.; RODHE, H. Review of precipitation monitoring studies in India – a search for regional patterns. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 7403-7419, 2005.

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**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Composição Iônica Majoritária de Águas de Chuva no Centro da Cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004.

LIOUSSE, C.; CACHIER, H.; GRÉGOIRE, J. M.; PENNER, J.; LAVOUÉ, D.; HOBBS, P.; SCHOLE, M.; BARBOSA, P. ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P. Deriving global quantitative estimates for spatial and temporal distributions of biomass burning emissions. In: GRANIER, C.; ARTAXO, P.; REEVES, C. (eds). **Emissions of trace gases and aerosols into the atmosphere**. London: Kluwer Academic Publishers, 2004.

LOPHAVEN, S.; CARSTENSEN, J.; ROOTZÉN, H. **Methods for estimating the semivariogram**. In: LOPHAVEN, S. Design and analysis of environmental monitoring programs. Denmark: Kongens Lyngby, 2004.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 481p., 2002.

MAITELLI, G. T. **Uma abordagem tridimensional de clima urbano em área tropical continental: o exemplo de Cuiabá-MT**. Tese (Doutorado) Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1994.

MAITELLI, G. T.; VILANOVA, S. R. F. A importância da conservação de áreas verdes remanescentes no centro político administrativo de Cuiabá-MT. **UNICIÊNCIAS**, v.13, 2009.

MARQUES, R. **A poluição atmosférica em Cuiabá-MT: A água de chuva, deposição seca e material particulado inalável**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Humanas e Sociais, Universidade Federal de Mato Grosso, 2006.

MARQUES, R.; ZAMPARONI, C. A. G. P.; SILVA, E. C.; BARBOSA, A. M.; ARRUDA, D.; EVANGELISTA, S.; MAGALHÃES, A. Ensaio preliminares para o monitoramento da acidez da chuva em Cuiabá-MT. **Caminhos de Geografia**, v. 21, n. 17, p. 225-236, 2006.

MATO GROSSO. **Anuário Estatístico 2008**. Secretaria de Estado de Planejamento e Coordenação Geral – Superintendência de Estudos e Informações. 2008. Disponível em: <<http://www.anuario.seplan.mt.gov.br/2008/>>. Acesso em: 09 set. 2010.

MATO GROSSO. **Distrito Industrial**. Secretaria de Indústria, Comércio, Minas e Energia. 2010. Disponível em: <<http://www.sicme.mt.gov.br>>. Acesso em: 10 set. 2010.

McBRATNEY, A. G.; WEBSTER, A. G. Choosing functions for semi-variograms and fitting them to sampling estimates. **Journal of Soil Science**, v. 37, p. 617-639, 1986.

MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 2, p. 235-242, 2001.

MELLO, J. M.; BATISTA, J. L. F.; RIBEIRO JR., P. J.; OLIVEIRA, M. S. Ajuste e seleção de modelos espaciais de semivariograma visando à estimativa volumétrica de *Euvalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, n. 69, p. 25-37, 2005.

MELO, A. B. C.; NOBRE, P. **Boletim de informações climáticas do CPTEC/INPE**, ano 16, n. 08, 2009.

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M.; FACHEL, J. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 11, p. 1641-1656, 2004.

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; MACHADO, A. C. M.; PIRES, M. R. Composição Química da Precipitação Atmosférica no sul do Brasil – Estudo preliminar. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 371-379, 2005a.

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; WIEGAND, F.; MACHADO, A. C. M.; SANCHEZ, J. Atmospheric precipitation and chemical composition of na urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 1829-1844, 2005b.

MIRLEAN, N.; VANZ, A.; BAISCH, P. Níveis e origem da acidificação das chuvas na Região de Rio Grande-RS. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 590-593, 2000.

MOULI, P. C.; MOHAN, S. V.; REDDY, S. J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. **Atmospheric Environment**, 39, p. 999-1008, 2005.

MOTA, V. C. **Metodologia geoestatística para caracterizar a variabilidade temporal de elementos climáticos de Juiz de Fora-MG**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Lavras, 2008.

NADP. **National Atmospheric Deposition Program 2008 Annual Summary**. NADP Data Report 2009. Illinois State Water Survey, University of Illinois at Urbana-Champaign. Champaign. IL. Disponível em: <<http://nadp.isws.illinois.edu/lib/data/2008as.pdf>>. Acesso em: 29 set. 2010.

NANUS, L.; CAMPBELL, D. H.; INGERSOLL, G. P.; CLOW, D. W.; MAST, M. A. Atmospheric deposition maps for the Rocky Mountains. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4881-4892, 2003.

PAULIQUEVIS, T.; LARA, L. L.; ANTUNES, M. L. ARTAXO, P. Aerosol and precipitation chemistry in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 7, p. 11465-11509, 2007.

PELICO, A. F.; MARTINS, L. D.; NOMI, S. N.; SOLCI, M. C. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998-2002). **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6827-6835, 2006.

REICHERT, J. M.; DARIVA, T. A.; REINERT, D. J.; SILVA, V. R. Variabilidade espacial de Planossolo e produtividade de soja em várzea sistematizada: análise geoestatística e análise de regressão. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 981-988, 2008.

RIBEIRO JR., P. J. **Métodos geoestatísticos no estudo da variabilidade espacial de parâmetros do solo**. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

RIBEIRO JR., P. J.; DIGGLE, P. J. **GeoR: A package for geostatistical analysis**. R-NEWS, v. 1, n. 2, 2001.

ROCHA, F. R.; SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 105-115, 2003.

RODRIGUES, R. A. R.; MELLO, W. Z.; SOUZA, P. A. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa Montana na Serra dos Órgãos, RJ. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1842-1848, 2007.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, L. D.; ASTOLFO, R.; MIRANDA, R. M.; FREITAS, E. D.; BORGES, A. S.; FORNARO, A.; FREITAS, H.; MOREIRA, A.; ANDRADE, M. F. Vehicular particulate matter emissions in Road tunnels in São Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 149, p. 241-249, 2009.

SANTANA, F. B.; ARRUDA, P. H. Z.; FARIA, J. L. B.; NOGUEIRA, J. S. Estudo preliminar da velocidade e direção dos ventos, em Cuiabá, MT, Brasil. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, v. 16, n. 2, p. 175-180, 2008.

SCHAEFFER, R.; SZKLO, A. S. Future electric power technology choices of Brazil: a possible conflict between local pollution and global climate change. **Energy Policy**, v. 29, n. 5, p.335-369, 2001.

SINGH, K. P.; SINGH, V. K.; MALIK, A.; SHARMA, N. MURTHY, R. C.; KUMAR, R. Hydrochemistry of wet Atmospheric precipitation over an urban area in Northern Indo-Gangetic Plains. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 131, p. 237-254, 2007.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics, from Air Pollution to Climate Change**. Willey Interscience, 1326 p., 1998.

SILVA, A. R. **Fluxos de N e P orgânicos e inorgânicos e íons majoritários no baixo curso do Rio Campo Belo, Itatiaia, RJ**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 2005.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.



SOUZA, V. V.; DIAS, H. C. T.; COSTA, A. A.; OLIVEIRA JÚNIOR, J. C. Análise da qualidade das águas das precipitações em aberto e efetiva em um fragmento secundário da Mata Atlântica, no município de Viçosa, MG. **Revista Árvore**, v. 31, n. 4, p. 737-743, 2007.

STREETS, D.G.; BOND, T.C.; CARMICHAEL, G.R.; FERNANDES, S.D.; FU, Q.; HE, D.; KLIMONT, Z.; NELSON, S.M.; TSAI, N.Y.; WANG, M.Q.; WOO, J.-H.; YARBER, K.F. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. **Journal of Geophysical Research**, 108 (D21), 8809, 2003.

TEIXEIRA, E. C.; MIGLIAVACCA, D.; PEREIRA FILHO, S.; MACHADO, A. C. M.; DALLAROSA, J. B. Study of wet precipitation and its chemical composition in South of Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 2, p. 381-395, 2008.

TOPÇU, S.; INCECIK, S.; ATIMTAY, A. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey. **Atmospheric Research**, v. 65, p. 77-92, 2002.

VIDAL, L. A. **Estudo da dinâmica de variáveis microclimatológicas da Estação Meteorológica de Superfície do Destacamento de Controle do Espaço Aéreo de Cuiabá**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, 2009.

VIEIRA, S. R.; HATFIELD, J. L.; NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. **Hilgardia**, Berkeley, v. 51, n. 3, p. 1-75, 1983.

VIEIRA, S. R. **Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo**. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds). Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, p. 1-54, 2000.

WEBSTER, R.; OLIVER, M. A. Sample adequately to estimate variograms of soil properties. **Journal of Soil Science**, v. 43, p. 177-192, 2007.

WESELY, M. L.; HICKS, B. B. A review of the current status of knowledge on dry deposition. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2261-2282, 2000.