

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA EM RIO CLARO (SP)

Vinicius dos SANTOS

Didier GASTMANS

## RESUMO

O presente trabalho avaliou a composição química da água de chuva na cidade de Rio Claro (SP), a partir de amostras compostas semanais. A coleta dessas amostras foi realizada entre os meses de fevereiro de 2013 a fevereiro de 2014 nas dependências do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP/Rio Claro. A avaliação dos dados incluiu a análise estatística das concentrações dos cátions e ânions, por meio da elaboração da matriz de correlação de Pearson, análise de componentes principais e da média ponderada pelo volume da precipitação. O modelo de transporte de partículas na atmosfera HYSPLIT foi aplicado com o objetivo de identificar as principais trajetórias de massas de ar para as chuvas que atingiram a região de Rio Claro no período e a possível interação da superfície dessa área com a atmosfera. Os resultados indicam que a água de chuva pode ser classificada como levemente ácida (pH entre 4,75 e 6,81) e com baixa condutividade elétrica, dentro dos valores esperados para águas de chuvas (entre 4,12 e 29,30  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). A sua composição química deve-se à incorporação de elementos provenientes de duas fontes: natural e antropogênica. O  $\text{HCO}_3^-$  presente na água de chuva tem origem no  $\text{CO}_2$  atmosférico, associado à respiração vegetal e às emissões industriais e veiculares. Os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  tem sua origem diretamente relacionada às rochas e solos da região, emitidos principalmente devido às atividades do polo cerâmico existente no entorno da cidade de Rio Claro, enquanto os compostos  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Pb}^{2+}$  podem ser associados a emissões industriais e veiculares. Apesar da origem múltipla dos elementos presentes na água da chuva, compostos associados a fontes naturais representam cerca de 40% de sua composição.

*Palavras-chave:* Composição química da chuva; Poluição atmosférica; Rio Claro; Polo cerâmico.

## ABSTRACT

CHEMICAL COMPOSITION OF RAINWATER IN RIO CLARO, SP. The rainwater chemistry in Rio Claro (SP) was evaluated based on composite weekly samples collected at the Centro de Estudos Ambientais (CEA), UNESP Rio Claro. Data set evaluation includes statistical analysis of cation and anion concentrations, carried out via a Pearson correlation matrix, principal component analysis (PCA), and estimation of the weighted mean of the volume of precipitation. The HYSPLIT model of tracking atmospheric particles was used to identify the main trajectories of air masses for the rain that fell in the Rio Claro area and the possible interaction of the surface area with the atmosphere. The rain is characteristically slightly acid (pH 4.75 to 6.81) with low electrical conductivity (from 4.12 to 29.3  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). Rainwater incorporates elements and compounds from two main sources.  $\text{HCO}_3^-$  originates from atmospheric  $\text{CO}_2$  produced by plant respiration and present in industrial and vehicle emissions.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  are directly related to the geology of the region, and specifically to emissions due to mining activities for the ceramic industry around Rio Claro, while  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Pb}^{2+}$  can be associated with industrial and vehicle emissions. Despite the multiple origins for the elements within the rainwater, natural sources account for about 40% of the compounds.

*Keywords:* Rainwater composition; Atmospheric pollution; Rio Claro; Ceramic industries.

## 1 INTRODUÇÃO

Diante do debate sobre as mudanças climáticas, uma série de estudos tem interpretado as ações antrópicas e sua interferência na dinâmica do clima por meio da análise das variações de temperatura, precipitação e demais informações meteorológicas, bem como do balanço de radiação da Terra, composição química da atmosfera e composição isotópica da precipitação (DANSGAARD 1964, CLARK & FRITZ 1997, VUILLE & WERNER 2005, MUNKSGAARD *et al.* 2012, entre outros). Nesse sentido, uma das maneiras de se estudar o impacto provocado pelas atividades antrópicas no sistema superfície-atmosfera consiste no monitoramento contínuo das variações na composição química da precipitação.

Geralmente a água de chuva é muito diluída quando comparada às águas superficiais e subterrâneas, mesmo quando a poluição atmosférica atinge níveis elevados. Seu baixo conteúdo em sais dissolvidos está diretamente relacionado aos processos de formação da chuva. Durante os processos de evaporação, formação de nuvens e condensação do vapor d'água, até a precipitação da água para a superfície, ocorrem reações químicas entre a água e os materiais presentes na atmosfera, resultando numa composição química característica, com um pH entre 4-6 (BERNER & BERNER 2012). Entre o processo de evaporação e condensação do vapor d'água, há intensa separação de moléculas, que contribui para o vapor de água incorporar e dissolver gases e aerossóis, mantendo concentrações dissolvidas até o limite do processo de condensação, ou seja, antes de ocorrer a precipitação. Esta primeira etapa é denominada de *rainout*, onde são incorporados partículas e solutos na água (BERNER & BERNER 2012). A segunda etapa é denominada de *washout*, caracterizada como um processo de “lavagem” da atmosfera; conforme as gotas de água de chuva precipitam, as partículas ainda presentes na atmosfera vão sendo incorporadas pela água. Deste modo, a atmosfera passa por um processo de purificação natural, promovido pelos processos de agregação, transporte e reposição de partículas pela água (BERNER & BERNER 2012).

Vários estudos avaliaram a composição química da água de chuva em diversas partes do mundo, associando sua composição química à origem dos compostos presentes e diferenciando fontes naturais e antrópicas. Em Saint George (Ilhas Bermudas), a composição química da precipitação foi controlada principalmente por processos antro-

pogênicos, enquanto em San Carlos (Venezuela), Katherine (Austrália), Poker Flat (Alaska) e Ilha de Amsterdam (Oceano Índico), a composição e acidez da chuva foram controladas por uma associação de processos naturais e antrópicos (GALLOWAY *et al.* 1982). VISSER (1961), em seu estudo em Kampala, Uganda, revela que as concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  medidas na água de chuva eram derivadas, principalmente, de uma fonte natural, o Lago Victoria.

Geralmente, as pesquisas relacionadas à geoquímica da água de chuva têm documentando que as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  estão associadas a fontes naturais provenientes da ressuspensão de poeiras do solo, como observaram MOULI *et al.* (2005) na região de Tirupati (Índia), CONCEIÇÃO *et al.* (2011) na bacia do Alto Sorocaba (estado de São Paulo - Brasil) e JINZHU *et al.* (2012) na bacia do Rio Shiyang (noroeste da China). Por sua vez, os compostos  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NH}_4^+$  normalmente estão relacionados às emissões industriais e veiculares, como observado por FORNARO (2006) e LEAL *et al.* (2004) na cidade de São Paulo e por MIGLIAVACCA *et al.* (2005) e MIGLIAVACCA *et al.* (2012) nas cidades de Candiota e Porto Alegre (RS). A origem de  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  também pode estar associada a fertilizantes utilizados na agricultura, como demonstrou CONCEIÇÃO *et al.* (2011) para a bacia do Alto Sorocaba (SP). Altas concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  são observadas normalmente em áreas costeiras, devido à proximidade do mar, origem da chuva nessas regiões, como observaram HERRERA *et al.* (2009) na porção central da Costa Rica, DAS *et al.* (2010) na costa leste da Índia, JINZHU *et al.* (2012) e TEIXEIRA *et al.* (2007) na região sul do Brasil.

Deste modo, o objetivo do presente estudo foi determinar a composição química da água de chuva na cidade de Rio Claro e suas variações temporais, por meio da coleta contínua de amostras semanais da precipitação entre os meses de fevereiro de 2013 e fevereiro de 2014, bem como realizar a avaliação da origem dos principais elementos e compostos analisados.

## 2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O município de Rio Claro situa-se na porção central do estado de São Paulo nas coordenadas 22°25'S e 47°34'W. Inserido no contexto geomorfológico da Depressão Periférica, seu relevo é composto por colinas tabuliformes, vertentes com perfis retilíneos a convexos e baixa densidade de

drenagem (PENTEADO-ORELLANA 1981); a altitude média é de 600 m. O arcabouço geológico é representado pelas rochas sedimentares das formações Itararé, Tatuí, Corumbataí e Rio Claro e vulcânicas da Formação Serra Geral, no âmbito da Bacia Sedimentar do Paraná (Figura 1-A). O clima é classificado como tropical típico, com duas estações bem definidas: uma seca com temperaturas relativamente mais baixas entre abril e setembro e a outra chuvosa com temperaturas mais elevadas entre outubro e março. Na classificação climática de Köppen o clima da área de estudo é descrito como *Cwa*. A precipitação média anual é de 1.464 mm e a temperatura média é de 22 °C (TAVARES & SILVA 2008).

A cidade de Rio Claro faz parte da mesorregião de Piracicaba, caracterizada pela intensa atividade agroindustrial, principalmente produção de cana-de-açúcar, como mostra a figura 1-B, representada pela cobertura herbácea arbustiva, havendo também cultivo de laranja, pecuária de pequeno porte e agricultura familiar. Em Rio Claro também há atividade industrial, destacando-se a produção de eletrodomésticos, material de construção (principalmente tubos e conexões) e empresas do ramo alimentícios, além da grande frota, com mais de 140.000 veículos (IBGE 2013). A região é servida pelas principais rodovias do estado de São Paulo, como a SP-310, Rodovia Washington Luís, que faz ligação ao sistema Anhanguera e Bandeirantes, ligando a capital ao interior paulista (Figura 1-C).

A indústria cerâmica representa uma das principais atividades econômicas da cidade, concentrando-se em um polo cerâmico que se estende para os municípios de Santa Gertrudes, Araras, Cordeirópolis, Ipeúna, Limeira, Piracicaba e Rio Claro (Figura 1-D), totalizando 34 indústrias cerâmicas, a maioria instalada em Santa Gertrudes. Apesar da produção de cerâmica vermelha (telhas, tijolos, etc.), grande parte da produção é de cerâmica branca, que responde a 56% da produção brasileira de pisos e revestimentos cerâmicos. Esta atividade lança grandes quantidades de material particulado na atmosfera, decorrente das atividades de extração, transporte e preparação da argila para produção dos pisos, bem como da intensiva utilização de compostos químicos, solventes e metais durante o processo de produção (TAVARES *et al.* 2013).

A avaliação da qualidade do ar nas cidades de Santa Gertrudes e Rio Claro indicou que os

limites diários aceitáveis ( $120 \mu\text{g m}^{-3}$ ) para as partículas inaláveis  $\text{MP}_{10}$  (entre  $10 \mu\text{m}$  e  $2,5 \mu\text{m}$ ) e  $\text{MP}_{2,5}$  ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) foram ultrapassados seguidamente, bem como o padrão de longo prazo ( $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ), representado pelas médias anuais das médias diárias. Esse monitoramento indicou que a concentração média anual registrada em Santa Gertrudes foi bem maior do que a observada nos demais locais medidos no estado de São Paulo. Estes resultados foram atribuídos à presença do polo cerâmico, considerado a fonte de emissão do material particulado da região (CETESB 2014, 2015, 2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A coleta da água de chuva foi realizada durante o período de fevereiro de 2013 a fevereiro de 2014, por meio de um pluviômetro do tipo *Ville de Paris*, acoplado a um galão de 5 L, onde foi armazenada a precipitação semanal.

Após a coleta, as amostras foram encaminhadas ao laboratório do Centro de Estudos Ambientais – CEA/UNESP, onde foram determinados o pH (pHmetro Digimed, modelo DM-2P) e a condutividade elétrica (CE) (condutivímetro Digimed, modelo DM-3P), ambos os equipamentos calibrados antes da realização das medidas com soluções apropriadas.

A seguir, as amostras foram filtradas em filtro de acetato de celulose com  $0,45 \mu\text{m}$  de diâmetro de poros, e separadas em duas alíquotas, uma para a determinação de cátions, a qual foi adicionado ácido nítrico (solução 2N) até pH inferior a 2 para preservação, e a outra para a determinação de ânions, sem a adição de preservantes, apenas mantida sob refrigeração.

No laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Geologia Aplicada do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro, os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e os ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  foram determinados por cromatografia iônica em cromatógrafo (marca Metron, modelo 761 Compact IC), enquanto as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram determinadas por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (marca Thermo, modelo iCAP 7000 ICP-OES). Os elementos químicos Si e Fe também foram determinados, entretanto, os resultados obtidos estavam abaixo do limite de quantificação e não puderam ser utilizados neste trabalho.

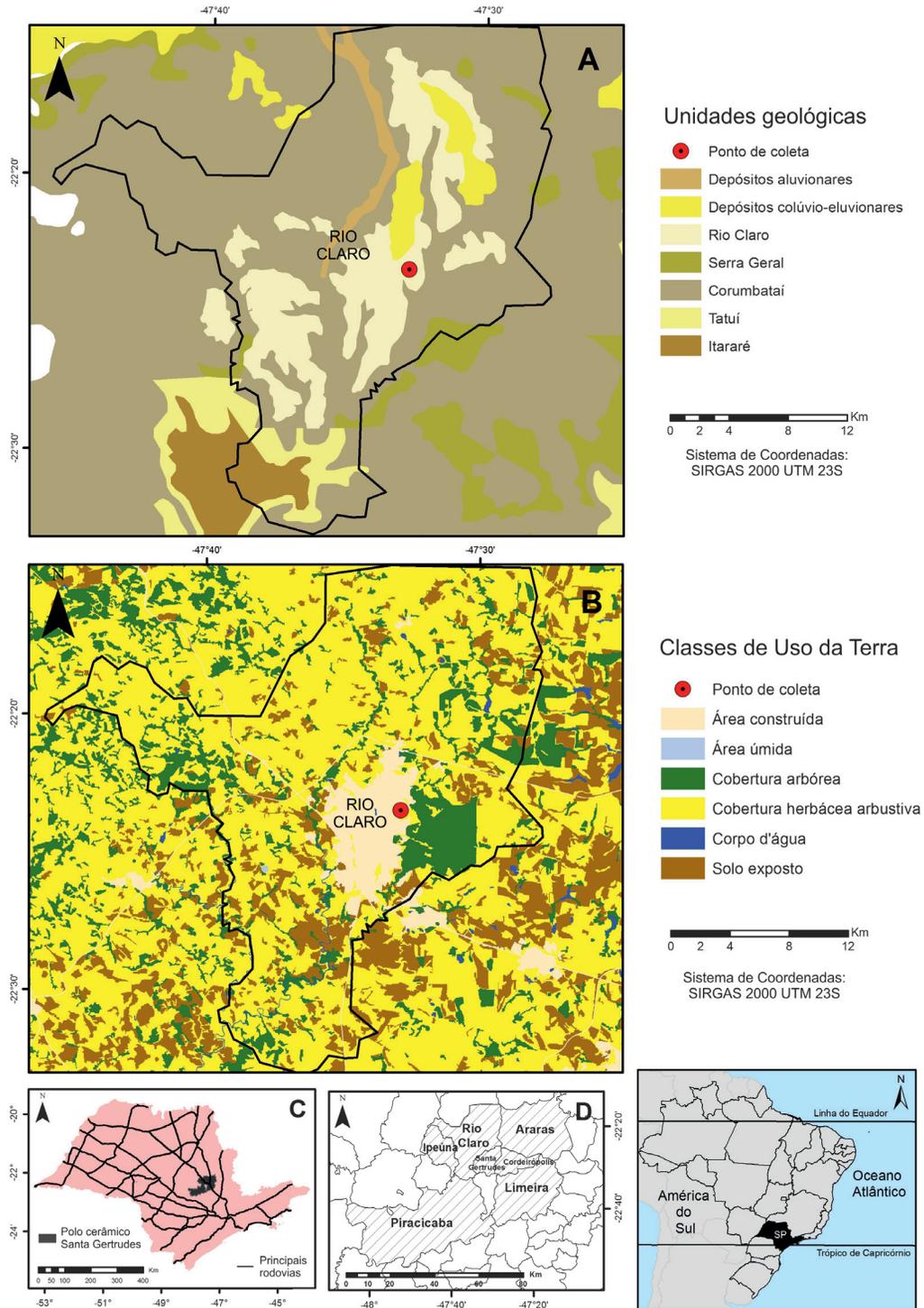


FIGURA 1 – Mapa de caracterização da área de estudo: (A) Unidades geológicas de Rio Claro. Fonte dos dados: Unidades litológicas – Geologia e Recursos Minerais do Estado de São Paulo/Programa Geologia do Brasil – CPRM (2006). (B) Uso e ocupação do solo. Fonte dos dados: Mapa de cobertura da terra do Estado de São Paulo, escala 1:100.000 - Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo – Coordenadoria de Planejamento Ambiental (2013). Observação: Cobertura arbórea arbustiva corresponde a áreas de agricultura, predominantemente cana-de-açúcar. (C) Localização do polo cerâmico de Santa Gertrudes e principais rodovias do estado de São Paulo. (D) Municípios que compõem o polo ceramista de Santa Gertrudes.

Com o objetivo de se garantir a qualidade dos dados obtidos, foi realizado o cálculo do balanço iônico (Equação 1). Nesse cálculo espera-se que a concentração total de cátions ( $\sum_{\text{cátions}}$ ) em meq L<sup>-1</sup> seja aproximadamente igual a concentração total dos ânions ( $\sum_{\text{ânions}}$ ), também expressa em meq L<sup>-1</sup>. Em função da baixa CE da água de chuva, diferenças de até 30% foram aceitas (LEAL *et al.* 2004).

$$BI = 100 * \frac{(\sum_{\text{cátions}} - \sum_{\text{ânions}})}{(\sum_{\text{cátions}} + \sum_{\text{ânions}})}$$

Dados de precipitação diária foram obtidos junto à estação meteorológica do Centro de Análise e Planejamento Ambiental (CEAPLA) do campus da UNESP Rio Claro.

Para avaliar as trajetórias das massas de ar na atmosfera e, conseqüentemente, o transporte de partículas que atingem a região de Rio Claro e contribuem para a incorporação de compostos na composição química da água de chuva, foi utilizado o modelo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (DRAXLER & ROLPH 2013). Trata-se de um modelo numérico que calcula trajetórias e faz simulações de dispersão e deposição de partículas na atmosfera. Os dados podem ser obtidos *online*, a partir do site da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA): [http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php), ou por meio do *download* do programa. O modelo fornece dados meteorológicos e do deslocamento espacial de massas de ar, calculados a partir de um modelo numérico. O HYSPLIT oferece também duas possibilidades de cálculos de direção das trajetórias a partir de uma base temporal. A trajetória *Forward* é calculada em relação ao tempo presente e atual, estimando o descolamento futuro da partícula, e a trajetória *Backward* calcula trajetórias de tempo passado. No presente trabalho, as trajetórias foram calculadas a partir das coordenadas (22°39' S e 47°54' W) e da altitude (670 m) do ponto de amostragem no modo *Backward*, 48 h anteriores ao evento de chuva.

A análise estatística foi realizada com o *software* BioEstat 5.0 (AYRES *et al.* 2007) e consistiu na análise da matriz de correlação de Pearson, com o objetivo de identificar quais espécies químicas estão correlacionadas, possibilitando uma primeira aproximação com possíveis fontes fornecedoras de elementos que constituem a composição química da chuva, e a análise de componentes principais, com o intuito de indicar a significância

de variáveis, classificando as que possuem maiores índices de importância em relação ao conjunto de dados.

Também foi calculada a concentração média ponderada pelo volume (MPV), uma importante ferramenta para a análise das variações na composição química da precipitação, pois permite relacionar as concentrações dos compostos químicos com a quantidade de precipitação, indicando, por exemplo, quando há diluição e/ou grandes concentrações químicas em quantidades pequenas de chuva. O cálculo é feito a partir da concentração dos constituintes, do volume de chuva de cada evento coletado na amostra e do volume total de chuva no local, de acordo com a equação 2:

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

onde MPV é a concentração média ponderada pelo volume,  $C_i$  a concentração do constituinte medida no evento  $i$  e  $V_i$ , o volume da precipitação medido no evento  $i$  (SARDINHA *et al.* 2013).

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das 25 amostras de precipitação semanal ao longo do período de amostragem (fevereiro de 2013 a fevereiro de 2014) são apresentados na tabela 1.

A precipitação total no período de monitoramento foi 1.452,6 mm, semelhante à média anual histórica (1.464 mm), com os meses mais chuvosos de verão (fevereiro/2013, março/2013 e novembro/2013 a fevereiro/2014) concentrando cerca de 68% de toda a precipitação do período, enquanto os meses secos de inverno (entre abril/2013 e setembro/2013), apenas 32% da precipitação (Figura 2).

Como esperado, a precipitação apresentou valores medidos de CE muito baixos, ressaltando sua característica de água muito diluída. Os valores medidos variaram de 4,12 a 29,30  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (média de  $10,13 \pm 6,03 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). As maiores condutividades ( $> 20 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) foram observadas nos meses secos, devido à menor quantidade de água de chuva, resultando em maiores concentrações de material particulado na atmosfera. Os meses chuvosos são caracterizados por condutividades entre 11 e 16  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , enquanto as condutividades  $< 10 \mu\text{S cm}^{-1}$  estão associadas a períodos prolongados de precipitação em ambas as estações.

TABELA 1 – Parâmetros físico-químicos e concentrações das espécies químicas das amostras coletadas.

Amostra	Volume precipitado semanal	Cond.	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
																					mm
Identificação	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”	“-”
AVC – 220313	35,60	4,550	5,310	0,870	0,110	0,066	0,083	0,039	0,190	0,040	0,390	0,005	0,015	0,390	0,100	0,067	0,008	0,009	0,009	0,120	0,290
AVC – 050413	78,20	4,270	5,890	0,940	0,047	0,089	0,031	0,060	0,120	0,120	0,430	0,005	0,011	0,310	0,120	0,049	0,007	0,029	0,029	0,510	0,250
AVC – 190413	68,60	4,670	5,590	0,690	0,042	0,081	0,070	0,048	0,120	0,330	0,400	0,005	0,006	0,260	0,052	0,049	0,006	0,017	0,017	0,320	0,090
AVC – 310513	139,5	6,380	5,950	0,910	0,060	0,088	0,150	0,130	0,180	0,290	0,800	0,010	0,007	0,540	0,034	0,180	0,013	0,021	0,021	0,260	0,057
AVC – 070613	10,90	6,490	6,020	1,190	0,089	0,120	0,180	0,048	0,500	0,260	0,400	0,005	0,007	0,550	0,038	0,120	0,009	0,016	0,016	0,190	0,093
AVC – 140613	06,10	9,000	5,810	0,770	0,096	0,340	0,160	0,100	0,290	1,140	0,970	0,025	0,007	0,480	0,044	0,110	0,012	0,014	0,014	0,370	0,110
AVC – 210613	19,60	6,820	5,730	0,780	0,038	0,200	0,092	0,096	0,190	0,510	0,750	0,014	0,005	0,390	0,029	0,087	0,011	0,010	0,010	0,260	0,086
AVC – 280613	45,00	25,100	6,810	8,120	0,170	1,750	1,970	0,190	0,780	0,770	1,270	0,013	0,007	0,760	0,034	0,150	0,015	0,014	0,014	0,093	0,092
AVC – 050713	20,70	6,950	5,890	0,890	0,049	0,260	0,150	0,100	0,170	0,700	0,580	0,012	0,006	0,390	0,037	0,084	0,009	0,010	0,010	0,360	0,091
AVC - 260713	29,30	24,000	6,590	5,380	0,610	0,700	2,910	0,190	1,410	0,970	1,530	0,008	0,007	1,140	0,039	0,250	0,021	0,032	0,032	0,073	0,110
ACV-200913	26,90	14,400	6,290	3,090	0,140	0,210	0,690	0,099	0,410	1,330	1,190	0,012	0,009	1,460	0,022	0,340	0,027	0,012	0,012	0,110	0,079
ACV-051013	85,10	6,600	5,740	0,750	0,110	0,260	0,240	0,049	0,200	0,930	0,660	0,019	0,004	0,490	0,080	0,084	0,008	0,005	0,005	0,470	0,160
ACV-191013	23,10	16,000	5,440	0,840	0,230	0,370	0,750	0,170	0,560	1,980	1,560	0,054	0,010	1,340	0,130	0,320	0,032	0,019	0,019	0,570	0,340
ACV-011113	17,30	15,200	5,200	0,890	0,210	0,180	0,390	0,140	0,850	1,760	1,100	0,051	0,008	1,220	0,071	0,250	0,026	0,011	0,011	0,700	0,160
ACV-081113	79,10	6,300	5,280	2,920	0,030	0,150	0,030	0,053	0,160	0,280	0,590	0,018	0,003	0,310	0,044	0,057	0,006	0,006	0,006	0,450	0,110
ACV-181113	144,5	7,000	5,370	2,490	0,065	0,30	0,120	0,027	0,160	0,760	0,660	0,007	0,005	0,280	0,027	0,059	0,005	0,003	0,003	0,250	0,055
ACV-291113	30,10	6,600	5,220	0,790	0,034	0,270	0,030	0,087	0,190	0,040	0,490	0,033	0,007	0,420	0,048	0,100	0,009	0,005	0,005	0,280	0,230
ACV-061213	40,00	8,000	5,150	2,900	0,058	0,270	0,140	0,054	0,260	0,860	0,670	0,019	0,005	0,440	0,035	0,080	0,009	0,003	0,003	0,510	0,200
ACV-131213	45,50	9,400	5,320	2,920	0,099	0,530	0,140	0,088	0,280	0,850	0,770	0,024	0,005	0,480	0,035	0,090	0,015	0,004	0,004	1,170	0,250
ACV-311213	107,9	15,200	6,370	1,710	0,490	0,440	0,920	0,073	0,570	1,600	1,370	0,010	0,006	1,180	0,022	0,180	0,015	0,005	0,005	0,210	0,110
ACV-100114	42,00	7,700	5,240	1,860	0,093	0,210	0,052	0,082	0,220	0,830	0,800	0,020	0,005	0,550	0,036	0,110	0,01	0,004	0,004	0,380	0,140
ACV-170114	33,50	10,100	4,970	0,810	0,063	0,200	0,030	0,100	0,350	0,870	0,610	0,028	0,006	0,670	0,047	0,140	0,017	0,005	0,005	0,380	0,170
ACV-240114	25,90	13,000	4,750	1,250	0,033	0,230	0,150	0,065	0,260	0,880	0,470	0,028	0,006	0,490	0,053	0,110	0,013	0,004	0,004	0,530	0,170
ACV-210214	31,30	14,700	6,130	0,810	0,190	0,590	0,500	0,220	0,650	0,040	1,380	0,031	0,013	1,900	0,054	0,380	0,037	0,010	0,010	0,160	0,500
ACV-280214	46,80	7,000	6,070	0,770	0,120	0,350	0,650	0,060	0,270	0,040	0,370	0,013	0,010	0,670	0,032	0,130	0,010	0,003	0,003	0,170	0,170

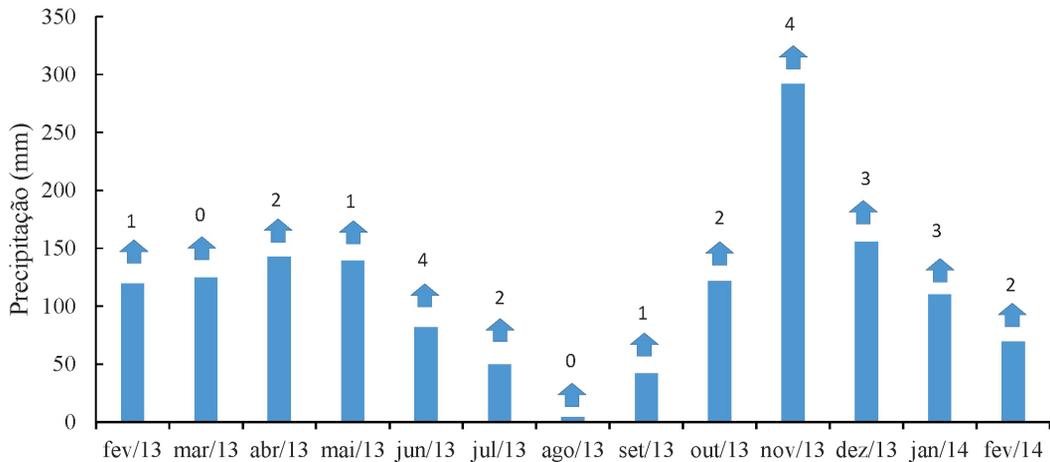


FIGURA 2 – Variação dos totais mensais de precipitação no período entre fevereiro/2013 a fevereiro/2014 (Fonte dos Dados: CEAPLA). Os valores acima das barras indicam o número de amostras compostas semanais coletadas em cada mês. Observar que nos meses de março e agosto de 2013 não houve coleta de amostras por problemas operacionais.

Nesse sentido, a CE mostra uma relação com a quantidade e distribuição da precipitação. CE diminutas são observadas em quantidade de chuvas elevadas, distribuídas em curto intervalo de tempo, enquanto CE elevadas, são observadas em menores quantidades de chuva, num intervalo de tempo maior.

Esta relação está associada à variação da concentração de íons na atmosfera nos diferentes períodos de chuva. Enquanto no período chuvoso as concentrações de íons diminuem, com a remoção de partículas da atmosfera pela incorporação da água da chuva, tornando a atmosfera mais “limpa” e resultando em CE menores, no período seco, com a diminuição da precipitação, a quantidade de partículas na atmosfera aumenta, resultando em CE maiores. Segundo DOURADO (2016), em estudo sobre o material particulado na cidade de Rio Claro, foram observadas concentrações superiores de material particulado grosso (MP<sub>10</sub>) na estação seca, média de 15,7 µg m<sup>-3</sup>, em relação à estação chuvosa, média de 10,8 µg m<sup>-3</sup>, evidenciando a maior quantidade de material particulado na atmosfera durante a estação seca, devido à diminuição dos processos de *washout* na atmosfera. Além disso, no monitoramento entre 2013 e 2014, duas amostras do mês de julho, que registraram CE > 20 µS cm<sup>-1</sup>, tiveram elevadas concentrações de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, o que explica os elevados valores da CE e a diminuição do efeito de diluição no período seco.

O pH variou de 4,75 a 6,81, com média de 5,68±0,51, próximo ao valor observado por STRADIOTO (2004) para a cidade de Rio Claro, entretanto ligeiramente superior aos valores médios apresentados por LARA *et al.* (2001) para as cidades de Piracicaba e Santa Maria, respectivamente 4,0 e 4,5. Apesar das diferenças temporais entre os estudos, os valores registrados demonstram uma relação interessante com as fontes regionais, associadas principalmente à atividade de colheita da cana-de-açúcar. No estudo de LARA *et al.* (2001), os valores mais ácidos estavam associados à queima da cana-de-açúcar, que liberava quantidade significativa de NO<sub>x</sub>, que na atmosfera converte-se em NO<sub>3</sub>. Com a diminuição da queima da cana-de-açúcar na região de Rio Claro, valores de pH mais ácidos não foram observados, evidenciando que o valor médio de 5,68 obtido no monitoramento pode ser atribuído à esta redução, ou a processos naturais.

O pH não possui correlação com a quantidade e distribuição de chuva, como observado com a CE, havendo valores menores e maiores de pH nos meses chuvosos e secos. Segundo BERNER & BERNER (2012), valores de pH menores que 5,65 resultam em chuva ácida. A ligeira acidez da precipitação na cidade de Rio Claro provavelmente está associada à dissociação natural do ácido carbônico, formado pela reação entre a água da chuva e o CO<sub>2</sub> presente na atmosfera.

#### 4.1 Composição química da água da chuva

A figura 3 mostra a variação e média das concentrações dos cátions e ânions dissolvidos na água de chuva em Rio Claro. Os compostos mais abundantes na precipitação são o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{HCO}_3^-$ , com concentrações médias de  $0,68 \pm 0,43$  e  $1,8 \pm 1,74 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Para os cátions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  as concentrações médias foram de  $0,42 \pm 0,67$ ,  $0,14 \pm 0,09$  e  $0,13 \pm 0,13 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. OLIVEIRA (2015) e DOURADO (2016) também mostraram em seus trabalhos sobre o material particulado na região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, a importante participação desses cátions na concentração do  $\text{MP}_{10}$ , sendo associados a emissões naturais e a atividade de cerâmica.

Compostos da série nitrogenada,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , apresentam concentrações médias de  $0,54 \pm 0,72$  e  $0,33 \pm 0,33 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  apresentaram concentrações médias respectivamente de  $0,80 \pm 0,38$ ,  $0,37 \pm 0,29$  e  $0,09 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto os metais ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) apresentaram menores concentrações, algumas vezes abaixo dos limites de detecção (Tabela 1).

STRADIOTO (2004) observou que  $\text{NO}_3^-$  apresentou as maiores concentrações médias na precipitação em Rio Claro ( $0,89 \text{ mg L}^{-1}$ ), resultado superior ao obtido entre 2013-2014, enquanto  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  foram os mais abundantes, com concentrações médias de  $0,09 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , respec-

tivamente, seguidos por  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , ambos com concentração média de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ , similares à concentração do  $\text{F}^-$ , todos esses resultados abaixo dos valores obtidos durante 2013-2014. Já as concentrações de metais ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) também foram baixas, enquanto  $\text{Cl}^-$  e  $\text{S}$ , apresentam concentrações abaixo dos limites de detecção.

A comparação entre as concentrações médias do período chuvoso e do período seco mostram uma variação sazonal importante (Figura 4). Os íons  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentaram maiores concentrações no período seco, cerca de 53% a 74% superiores àquelas do período chuvoso. Destacam-se os íons que tiveram elevadas concentrações em duas amostras do mês de julho,  $\text{HCO}_3^-$  ( $8,12 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5,38 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{K}^+$  ( $1,97 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2,91 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4^+$  ( $1,75 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $1,27 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,53 \text{ mg L}^{-1}$ ), enquanto  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  apresentaram maiores concentrações no período chuvoso, em torno de 56% a 97% superiores às do período seco. Já as concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram muito pequenas em ambos os períodos. LARA *et al.* (2001) observaram que as concentrações de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  possuíam valores maiores no período seco. A diminuição dos valores desses íons no período chuvoso, constatado por LARA *et al.* (2001) e também nos resultados apresentados neste trabalho, ressalta o processo de diluição existente na precipitação (Figura 4).

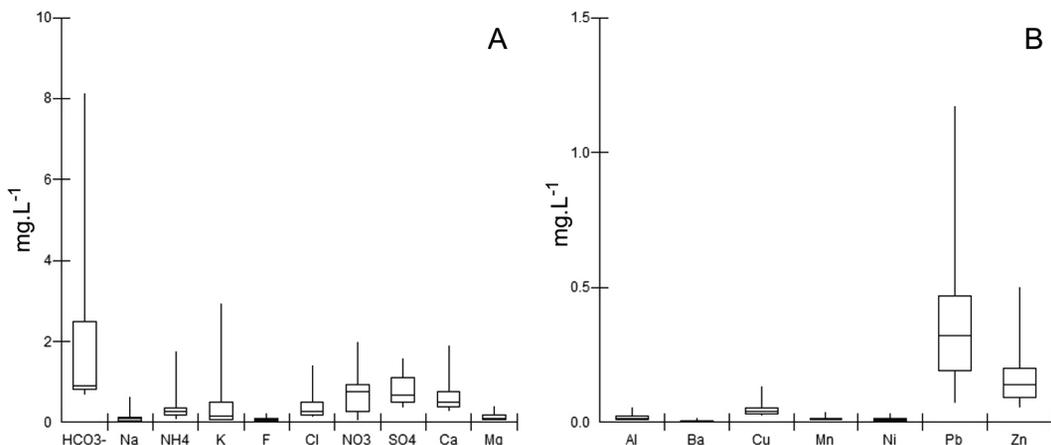


FIGURA 3 – Gráficos Box-Plot mostrando a distribuição das concentrações das espécies químicas analisadas, considerando mediana e quartis: (A) elementos maiores e (B) elementos traços.

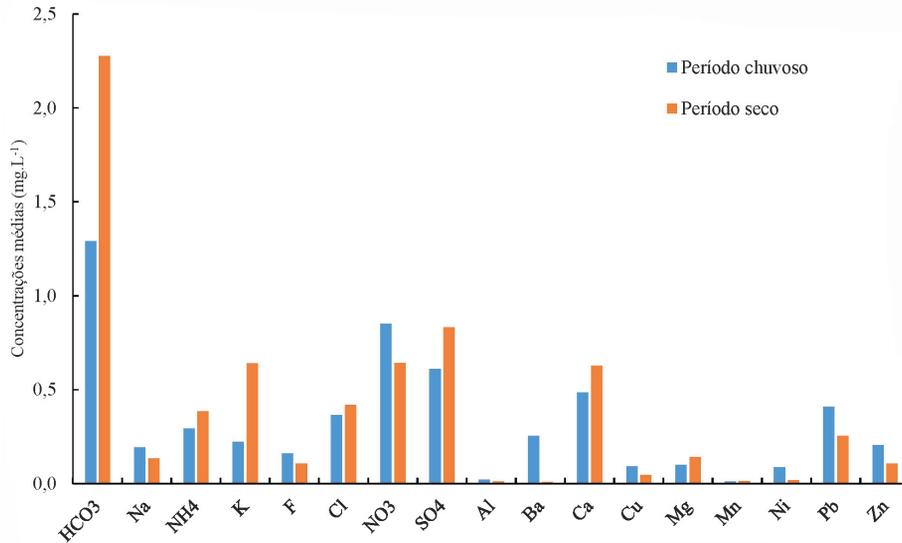


FIGURA 4 – Variação das concentrações médias dos compostos analisados em relação ao período da amostragem.

Apesar da baixa correlação observada entre a quantidade de chuva e as concentrações dos constituintes da precipitação, constata-se o processo de *washout* (lavagem da atmosfera) na figura 5, que mostra uma relação inversa entre a quantidade de precipitação e a concentração dos íons F<sup>-</sup>. Esse comportamento também é observado em relação às concentrações de Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Isto sugere que a concentração química diminui em quantidades altas de chuva. Nota-se que muitos destes íons estão associados às emissões provocadas pela atividade ceramista da região, que durante a época seca, com a diminuição da precipitação, promove o aumento da concentração destes íons na atmosfera. Enquanto Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> são provenientes da ressuspensão de poeira no solo, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e Zn<sup>2+</sup> são emitidos durante o processo de transformação do revestimento cerâmico e na sua pintura. STRADIOTO (2004) também identificou este padrão de diluição para o flúor, o sódio, potássio, bicarbonato, nitrato e sulfato. OLIVEIRA (2015) destaca a diminuição drástica da concentração do F<sup>-</sup> durante o período chuvoso, saindo da atmosfera e retornando para a superfície como material particulado, depositando-se nas plantas, rochas, solos e corpos hídricos.

Os coeficientes apresentados na matriz de correlação de Pearson (Tabela 2) indicam o grau de correlação entre os elementos presentes na composição da água de chuva, que possibilitam, em caráter exploratório, a associação entre

os compostos com possíveis fontes naturais e/ou antropogênicas.

A forte correlação positiva observada entre as concentrações de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> indica uma possível origem natural para esses compostos, associada à ressuspensão de poeira proveniente do solo e das rochas que constituem o substrato rochoso local, presente nas formações Rio Claro e Corumbataí. O SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, entretanto, é normalmente associado a fontes antrópicas (LEAL *et al.* 2004, MIGLIAVACCA *et al.* 2005, FORNARO 2006 e MIGLIAVACCA *et al.* 2012).

Quanto às fontes antropogênicas, as correlações entre Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> parecem estar associadas as atividades na agricultura da região, principalmente no cultivo da cana-de-açúcar, e a emissões decorrentes do processo de produção do polo cerâmico regional. Enquanto o Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> podem estar associados a corretivos agrícolas para preparação do solo, o F<sup>-</sup> é emitido durante o processo de formação da argila em revestimento cerâmico (OLIVERIA 2015). Já o K<sup>+</sup> pode ser associado à queima de biomassa, como observou STRADIOTO (2004), que obteve médias de 0,07 mg L<sup>-1</sup> para Rio Claro. A média das concentrações do K<sup>+</sup> registrada em Rio Claro entre 2013 e 2014 foi de 0,42 mg L<sup>-1</sup>, valor superior ao registrado por STRADIOTO (2004), sugerindo que nesse período ainda ocorria queima da cana-de-açúcar, ou poderia estar relacionado a queimadas no Horto Florestal de Rio Claro.

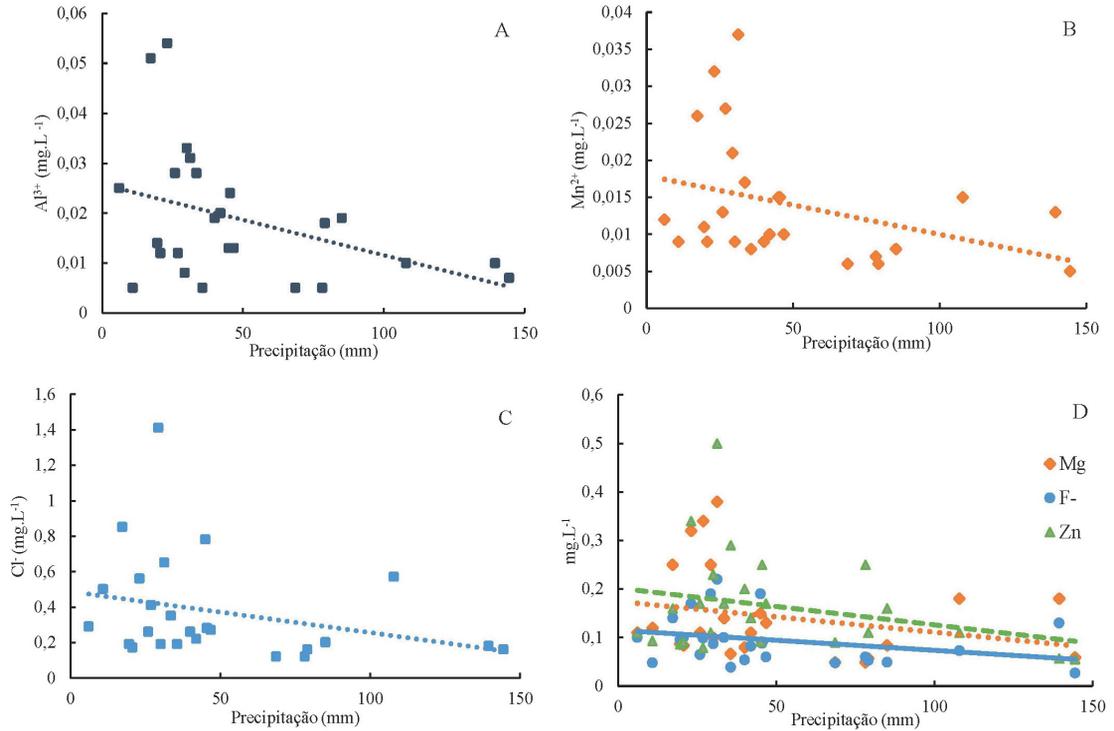


FIGURA 5 – Variação das concentrações de ions em função da quantidade de precipitação: (A)  $Al^{3+}$ ; (B)  $Mn^{2+}$ ; (C)  $Cl^-$ ; (D)  $Mg^{2+}$ ,  $F^-$  e  $Zn^{2+}$ .

TABELA 2 – Matriz de correlação de Pearson entre as espécies químicas analisadas. Os valores em *itálico* indicam correlações com  $p < 0,05$ .

	$HCO_3^-$	$Na^+$	$NH_4^+$	$K^+$	$F^-$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Al^{3+}$	$Ba^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Cu^+$	$Mg^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Ni^+$	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$
$HCO_3^-$	1,00																
$Na^+$	0,37	1,00															
$NH_4^+$	<i>0,82</i>	0,37	1,00														
$K^+$	<i>0,73</i>	<i>0,82</i>	0,71	1,00													
$F^-$	0,36	0,49	<i>0,60</i>	0,62	1,00												
$Cl^-$	0,53	<i>0,84</i>	0,54	<i>0,87</i>	<i>0,72</i>	1,00											
$NO_3^-$	0,14	0,46	0,14	0,28	0,26	0,41	1,00										
$SO_4^{2-}$	0,42	<i>0,74</i>	0,53	0,68	<i>0,80</i>	<i>0,75</i>	<i>0,64</i>	1,00									
$Al^{3+}$	-0,22	0,01	0,02	-0,09	0,43	0,21	0,51	0,37	1,00								
$Ba^{2+}$	-0,19	0,13	0,00	0,10	0,28	0,16	-0,22	0,13	0,05	1,00							
$Ca^{2+}$	0,12	0,61	0,29	0,48	<i>0,72</i>	0,67	0,43	<i>0,81</i>	0,43	0,43	1,00						
$Cu^+$	-0,32	-0,05	-0,20	-0,13	0,05	-0,04	0,08	-0,01	0,35	0,52	0,05	1,00					
$Mg^{2+}$	0,11	0,52	0,24	0,46	<i>0,76</i>	0,64	0,43	<i>0,80</i>	0,46	0,42	<i>0,97</i>	0,06	1,00				
$Mn^{2+}$	0,07	0,46	0,26	0,38	<i>0,80</i>	0,61	0,46	<i>0,79</i>	0,60	0,43	<i>0,94</i>	0,17	<i>0,96</i>	1,00			
$Ni^+$	0,17	0,37	0,09	0,48	0,43	0,45	0,00	0,31	-0,18	0,31	0,18	0,36	0,26	0,21	1,00		
$Pb^{2+}$	-0,18	-0,25	-0,18	-0,38	-0,14	-0,21	0,30	-0,12	0,48	-0,30	-0,19	0,25	-0,20	0,00	-0,21	1,00	
$Zn^{2+}$	-0,26	0,03	0,03	-0,09	0,34	0,08	-0,13	0,18	0,48	0,63	0,44	0,56	0,38	0,52	-0,04	0,21	1,00

A combinação entre os elementos  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  indica emissões antropogênicas associadas à atividade agroindustrial de Rio Claro e região e à queima de combustíveis fósseis. Ambos os íons são principalmente associados a emissões veiculares (LEAL *et al.* 2004, MIGLIAVACCA *et al.* 2005, WANG & SHOOTER 2005), uma vez que em Rio Claro há grande frota de veículos, cerca de 140.000. A liberação de  $\text{NH}_4^+$  na atmosfera também pode ser relacionada às emissões provocadas pela aplicação de fertilizantes no cultivo da cana-de-açúcar e à utilização de solventes nas fábricas de cerâmica da região.

A análise dos coeficientes de correlação entre as espécies químicas quantificadas na precipitação permite uma definição preliminar em relação a suas fontes, pois alguns elementos associados a fontes diversas correlacionam-se fortemente. Deste modo, foi realizado uma análise de componentes principais (ACP), com o objetivo de distinguir diferentes fontes entre as espécies químicas. A ACP agrupa as variáveis que possuem níveis de significância fortemente correlacionados, criando um novo conjunto de variáveis, que podem ter relação direta com uma fonte específica para sua origem.

Foram identificados quatro componentes principais, responsáveis pela explicação de 81,84% da variância total do conjunto de dados (Tabela 3).

TABELA 3 – Análise de componentes principais.

Espécies químicas	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
$\text{HCO}_3^-$	0,16	-0,39	0,06	0,12
$\text{Na}^+$	0,29	-0,15	-0,02	0,12
$\text{NH}_4^+$	0,21	-0,26	0,04	0,02
$\text{K}^+$	0,29	-0,30	-0,09	0,15
$\text{F}^-$	0,33	0,03	-0,03	-0,02
$\text{Cl}^-$	0,33	-0,14	-0,01	0,12
$\text{NO}_3^-$	0,19	0,04	0,46	0,20
$\text{SO}_4^{2-}$	0,35	-0,02	0,14	0,00
$\text{Al}^{3+}$	0,14	0,36	0,35	0,05
$\text{Ba}^{2+}$	0,12	0,26	-0,50	-0,05
$\text{Ca}^{2+}$	0,33	0,15	0,00	-0,28
$\text{Cu}^+$	0,03	0,35	-0,21	0,56
$\text{Mg}^{2+}$	0,33	0,16	-0,01	-0,26
$\text{Mn}^{2+}$	0,32	0,23	0,05	-0,17
$\text{Ni}^+$	0,15	-0,07	-0,35	0,50
$\text{Pb}^{2+}$	-0,07	0,23	0,42	0,39
$\text{Zn}^{2+}$	0,11	0,40	-0,17	-0,03

A CP 1, responsável por 42,20% da variância total, apresenta cargas positivas para as espécies  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

$\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , representando a composição química da água da chuva como uma mistura de diferentes fontes naturais e antropogênicas, associada aos aspectos geológicos e econômicos da região. As fontes naturais de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  são influenciadas pelo substrato rochoso e pedológico local, marcado pelas formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral, com a emissão de poeira para atmosfera a partir do manuseio e preparação do solo para o cultivo da cana-de-açúcar, bem como da mineração, extração e transporte de argila da região (LEAL *et al.* 2004 STRADIOTO 2004, CONCEIÇÃO *et al.* 2011). O transporte da argila, que ocorre em estradas de terra, além da emissão de poeira, também é responsável pela emissão de compostos associados à queima de combustíveis, o que gera grandes quantidades de material particulado na atmosfera, como já mencionado nos relatórios da CETESB (OLIVEIRA 2015). Esse processo na CP 1 é indicado pela presença de  $\text{SO}_4^{2-}$ , originado da emissão proveniente da queima de combustível dos caminhões. Ressalta-se que  $\text{SO}_4^{2-}$  também pode ser proveniente do substrato rochoso, como já mencionado.  $\text{F}^-$  é emitido, principalmente, durante o processo de transformação da argila em revestimento cerâmico, enquanto  $\text{Cl}^-$  pode estar associado à utilização de fertilizantes na agricultura.

A CP 2 explica 19,49% da variância total, com espécies químicas principais de valores positivos  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , e negativo  $\text{HCO}_3^-$ , caracterizando fonte antropogênica, assim como a CP 3 e a CP 4, que explicam 12,15% e 7,31% da variância total, respectivamente. Enquanto a CP 3 tem como cargas principais o  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , a CP 4 tem o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Os elementos que compõe a CP 2 podem ter como possível fonte de emissão o polo Cerâmico de Santa Gertrudes, uma vez que óxidos de Zn estão presentes nos esmaltes de cacos e pisos cerâmicos (OLIVEIRA 2015) e em pigmentos inorgânicos a base de Cr e Zn (DOURADO 2016). Ademais, CP 3 e CP 4 podem ser associadas a emissões por queima de combustíveis fósseis (WANG & SHOOTER 2005, GODOY *et al.* 2009, DOURADO 2016).

#### 4.2 Concentração média ponderada pelo volume (MPV)

Os resultados do MPV para as estações seca e chuvosa indicam que a composição química da precipitação é caracterizada pelas seguintes ordens de concentração:

- período seco:  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^+ > \text{Ni}^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

- período chuvoso:  $\text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{F}^- > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^+ > \text{Ba}^{2+}$

De maneira geral, as tendências de composição química do MPV são semelhantes, tendo  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  como principais elementos em ambos os períodos. Apesar dos altos valores do MPV, eles não possuem correlação ( $r^2 = 0,12$ , Tabela 4). As condições locais da área de estudo indicam fonte natural para os dois compostos:  $\text{HCO}_3^-$  está associado à dissolução do  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera e o cálcio é derivado da emissão de poeira proveniente da atividade cerâmica da região.

Valores expressivos do MPV para  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  em ambos os períodos também foram registrados, sendo associados a fontes antropogênicas. Já o  $\text{SO}_4^{2-}$ , que também apresentou valores expressivos de MPV, pode ser relacionado tanto a fonte natural como antropogênica. A primeira associada ao arcabouço geológico e a segunda ao dióxido de enxofre proveniente da queima de combustíveis (BERNER & BERNER 2012).

Os valores de MPV para o  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em Rio Claro são muito baixos comparados com regiões marinhas, como em Ilha Grande (RJ), cujo MPV do  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  é de 142,2% e 178,2%, respectivamente (SOUZA *et al.* 2006).

TABELA 4 – Concentração média ponderada pelo volume (MPV %) de precipitação em Rio Claro.

Parâmetros	MPV (%)	Período seco (%)	Período chuvoso (%)
$\text{HCO}_3^-$	30,20	13,05	21,28
$\text{Na}^+$	6,48	1,90	4,68
$\text{NH}_4^+$	18,63	7,60	12,32
$\text{K}^+$	18,30	9,13	8,79
$\text{F}^-$	5,00	2,39	2,74
$\text{Cl}^-$	9,86	3,76	6,36
$\text{NO}_3^-$	12,29	2,74	10,06
$\text{SO}_4^{2-}$	18,02	6,49	12,52
$\text{Al}^{3+}$	1,80	0,41	1,53
$\text{Ba}^{2+}$	0,11	0,05	0,07
$\text{Ca}^{2+}$	33,98	10,46	23,43
$\text{Cu}$	0,85	0,36	0,55
$\text{Mg}^{2+}$	11,80	4,32	7,34
$\text{Mn}^{2+}$	0,49	0,17	0,32
$\text{Ni}^+$	0,42	0,29	0,14
$\text{Pb}^{2+}$	3,61	1,17	2,84
$\text{Zn}^{2+}$	4,86	1,42	3,70

Os valores do MPV para o período chuvoso foram maiores para todos os compostos químicos em relação ao período seco, com exceção do  $\text{K}^+$  (Figura 6), que possui uma diferença menor que 1% entre o período seco e chuvoso, indicando que sua fonte de emissão pode ser constante durante todo o ano, ou ainda, que sua concentração independe da quantidade de chuva. Os resultados apresentados na tabela 1 e na figura 5 indicam que alguns íons ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) possuem relação inversa com a quantidade de chuva, com concentrações maiores no período seco. Esta diferença na relação com a quantidade de chuva pode ser explicada pelo fator de ponderação do MPV, que potencializa a relação entre quantidades de chuva e a concentração dos elementos químicos, tornando os valores do MPV chuvoso maiores.

#### 4.3 Análise das trajetórias das massas de ar e o transporte de partículas na atmosfera

As trajetórias das massas de ar para a região de Rio Claro foram calculadas com 48 horas de antecedência em relação ao dia da chuva registrada pelo CEAPLA. A análise das trajetórias indica que as direções predominantemente são: Sudeste (SE), Leste (E), Norte (N) e Noroeste (NW) (Figura 7).

Observando-se a distribuição das atividades minerárias (Figura 7) nas proximidades do município de Rio Claro, pode-se inferir que durante o deslocamento dessas massas de ar, aliado aos processos de *rainout* e *washout*, partículas de poeiras e de emissões diversas associadas a essas atividades podem ser incorporadas na *água* de chuva, alterando sua composição química.

A dispersão ou mobilidade de material particulado (MP) depende de fatores meteorológicos locais e regionais como velocidade e direção dos ventos, temperatura e umidade, efeitos topográficos, inversões térmicas, estabilidade da atmosfera, entre outros (MONTEIRO 1973). OLIVEIRA (2015) destaca as principais direções dos ventos na área do polo cerâmico de Santa Gertrudes: I) nordeste (NE), durante o período de setembro a março (chuvoso), que corresponde à época de preparação das terras para plantio nas lavouras; II) sudoeste (SW), no período de março a setembro (seco). CASTRO (1995) verificou, no período de setembro de 1993 a abril de 1994, que 43% das chuvas em Rio Claro originaram-se do N e NW da cidade.

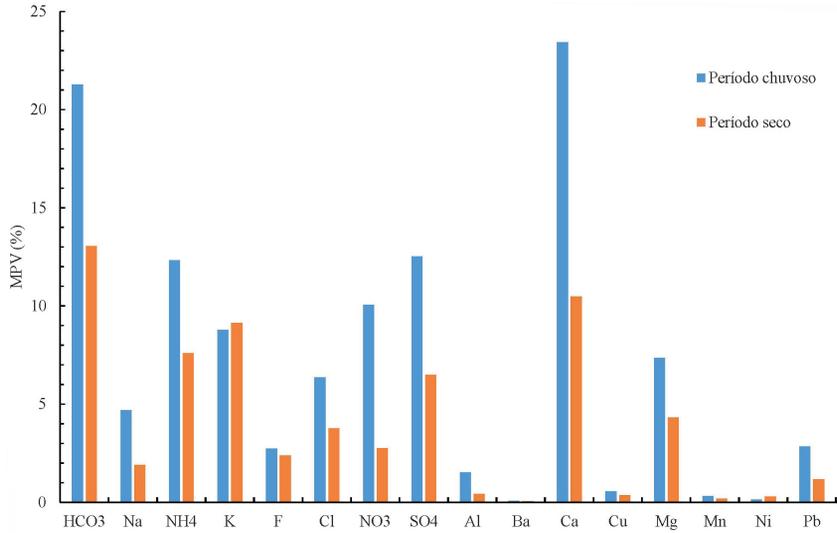


FIGURA 6 – Variação da Média Ponderada pelo Volume (MPV) das espécies químicas em relação aos períodos seco e chuvoso.

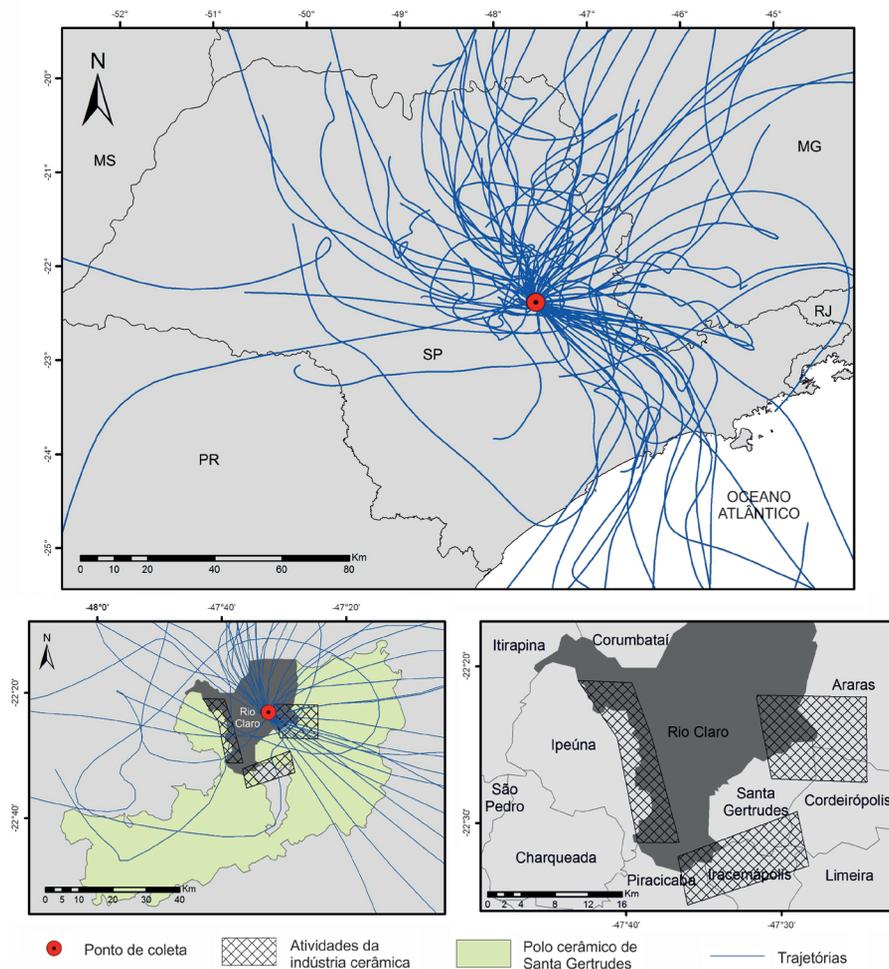


FIGURA 7 – Principais direções das massas e ar e de transporte de partículas na atmosfera, entre fevereiro de 2013 e 2014, calculadas com o modelo HYSPLIT (DRAXLER & ROLPH 2013) para o ponto de coleta.

Nesse sentido, analisando as direções das trajetórias nos diferentes períodos de precipitação, constatou-se que durante o período chuvoso as direções predominantes são N, NE e NW, passando por áreas de cultivo da cana-de-açúcar e áreas de mineração, principalmente no limite entre Rio Claro, Santa Gertrudes e Araras, onde há concentração de ambas atividades. Nesse período as concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são elevadas e são relacionadas às emissões provocadas pela extração ( $\text{Na}^+$ /  $\text{Ba}^{2+}$ ), transporte ( $\text{Pb}^{2+}$ /  $\text{NO}_3^-$ ), transformação da argila e pintura ( $\text{F}^-$ /  $\text{Zn}^{2+}$ ) no polo cerâmico de Santa Gertrudes e também pela preparação da terra para cultivo da cana-de-açúcar, com a utilização de corretivos e fertilizantes constituídos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Durante o período seco, as trajetórias apresentaram direções diferentes, não sendo possível observar um sentido predominante. Os íons de maiores concentrações neste período foram  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , mais uma vez associados às emissões da atividade minerária e da agricultura na região, a partir da ressuspensão de poeira na atmosfera.

A figura 7 também mostra trajetórias provenientes do litoral paulista, todavia, concentrações de  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ , íons predominantes em chuvas litorâneas, não foram elevadas, devido à distância entre Rio Claro e o litoral.

## 5 CONCLUSÕES

A composição química da água da chuva em Rio Claro está fortemente relacionada ao uso e ocupação da terra, que fornece elementos importantes para a atmosfera, corroborando os estudos de OLIVEIRA (2015) e DOURADO (2016) sobre o material particulado na região do polo cerâmico de Santa Gertrudes e Rio Claro.

A composição química da chuva em Rio Claro é levemente ácida ( $\text{pH}=5,68$ ). Os elevados valores do MPV de  $\text{HCO}_3^-$  indicam o porquê deste valor de pH, como resultado do processo natural de interação entre a água da chuva e  $\text{CO}_2$  atmosférico. A condutividade elétrica (CE) também manteve-se nos valores esperados para a água de chuva, média de  $10,21 \mu\text{S cm}^{-1}$ , com variação da concentração de íons, a partir da incorporação e a remoção desses pela água da chuva nas diferentes estações.

A influência das atividades do polo cerâmico de Santa Gertrudes, Rio Claro e região é evidente na composição química da água de chuva, devido à presença dos elementos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , compostos típicos de poeiras do solo regio-

nal. As concentrações de  $\text{F}^-$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na atmosfera são influenciadas pelo processo de transformação da argila em revestimentos cerâmicos, pigmentação e tintura dos produtos cerâmicos. Já as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  revelam emissões industriais e principalmente veiculares provenientes da frota de veículos de Rio Claro. Os valores de  $\text{SO}_4^{2-}$  estão associados a fontes naturais (caracterizada pela litologia regional) e antropogênica (principalmente queima de combustíveis fósseis), podendo representar dessa forma, os processos de *rainout* e *washout* que ocorrem na atmosfera, caracterizando a composição química da água de chuva como uma mistura das diferentes emissões provocadas pelo uso e ocupação da terra na região de Rio Claro. Já as concentrações de  $\text{K}^+$  podem ser associadas à queima de biomassa, mesmo havendo a diminuição deste tipo de atividade na região.

As trajetórias do modelo HYSPLIT são uma importante ferramenta de análise para interpretação dos processos que ocorrem no sistema superfície-atmosfera, mostrando as interações entre as atividades antrópicas e o clima de maneira espacial e temporal. A análise das trajetórias das massas de ar corrobora os resultados químicos obtidos em relação às emissões de material de poeira do solo, por conta das atividades de cerâmica e de agricultura da região.

Assim, as atividades antrópicas, durante seu processo de produção, emitem para a atmosfera compostos químicos que influenciam diretamente a composição química da água de chuva de Rio Claro. Por outro lado, as fontes naturais representam cerca de 40% dessa composição. O entendimento das emissões antrópicas no sistema superfície-atmosfera mostra-se uma excelente ferramenta para o monitoramento da qualidade do ar.

## 6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo nº 2013/06704-0) pelo financiamento da pesquisa e aos relatores da Revista do Instituto Geológico pelas sugestões e críticas que enriqueceram o presente artigo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYRES, M.; AYRES JR., M.; AYRES, D.L.; SANTOS, A.S. 2007. BioEstat. Versão 5.0, Sociedade Civil. Mamirauá, MCT – CNPq, Belém, Pará, Brasil.
- BERNER, R.A.; BERNER, E.K. 2012. Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles. Princeton University Press, New Jersey, 444 p.

- CASTRO, A.W.S. 1995. Clima urbano: as precipitações pluviais em Rio Claro – SP. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Dissertação de Mestrado, 196 p.
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2014. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2013. CETESB, São Paulo, 110 p. (Série Relatórios). Disponível em <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios>. Acessado em 18 dez. 2016.
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2015. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2014. CETESB, São Paulo, 134 p. (Série Relatórios/CETESB). Disponível em <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios>. Acessado em 18 dez. 2016.
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2016. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2015. CETESB, São Paulo, 165 p. (Série Relatórios/CETESB). Disponível em <http://ar.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/37/2013/12/RQAR-2015.pdf>. Acessado em 18 dez. 2016.
- CLARK, I.D.; FRITZ, P. 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, Boca Raton, 325 p.
- CONCEIÇÃO, F.T.; SARDINHA, D.S.; NAVARRO, G.R.B.; ANTUNES, M.L.P.; ANGELUCCI, V.A. 2011. Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia do Alto Sorocaba (SP). *Química Nova*, 34(4): 610-616.
- CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. 2006. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:750.000. Ministério de Minas e Energia - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, Brasília.
- DANSGAARD, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus XVI*, 4: 436-468.
- DAS, N.; DAS, R.; CHAUDHURY, G.R.; DAS, S.N. 2010. Chemical composition of Precipitation at background level. *Atmospheric Research*, 95: 108-113.
- DOURADO, T.A. 2016. Avaliação do Teor de Metais em Material Particulado MP2,5 e MP10 nas cidades de Goiânia – GO e Rio Claro – SP empregando a Técnica de Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia (EDXRF). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Dissertação de Mestrado, 108 p.
- DRAXLER, R.R.; ROLPH, G.D. 2013. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website NOAA Air Resources Laboratory-ARL, College Park, MD. Disponível em <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.
- FORNARO, A. 2006. Águas de chuva: breve conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? *Revista USP*, 70: 78-87.
- GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KEEN, W.C.; MILLER, J.M. 1982. The Composition of Precipitation in Remote Areas of the World. *Journal of Geophysical Research*, 87(11): 8771-8786.
- GODOY, M.L.D.P.; GODOY, J.M.; ROLDÃO, L.A.; SOLURI, D.S.; DONAGEMMA, R.A. 2009. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, 43: 2366-2374.
- HERRERA, J.; RODRÍGUEZ, S.; BAÉZ, A.P. 2009. Chemical composition of bulk precipitation in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. *Atmospheric Research*, 94: 151-160.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2013. Site Cidades@. Disponível em: [http://ibge.gov.br/cidade-sat/painel/frota.php?lang=\\_PT&codmun=354390&search=sao-paulo%7Crio-claro%7Cinfograficos:-frota-municipal-de-veiculos](http://ibge.gov.br/cidade-sat/painel/frota.php?lang=_PT&codmun=354390&search=sao-paulo%7Crio-claro%7Cinfograficos:-frota-municipal-de-veiculos). Acessado em 15 dez. 2016.
- JINZHU, M.; ZHANG, P.; GAO FENG, Z.; YUNQUAN, W.; EDMUNDS, W.M.; ZHENYU, D.; JIANHUA, H. 2012. The composition and distribution of chemicals and isotopes in precipitation in the Shiyang River system, northwestern China. *Journal of Hydrology*, 436-437: 92-101
- 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. 2001. Chemical composition of Rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, 35: 4937-4945.

- LEAL, T.F.M.; FONTENELE, A.P.G.; PEDROTTI, F.J. 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, 27(6): 855-861.
- MIGLIAVACCA, D.M.; TEIXEIRA, E.C.; MACHADO, A.C. 2005. Composição química da precipitação atmosférica no Sul do Brasil – Estudo preliminar. *Química Nova*, 28(3): 371-379.
- MIGLIAVACCA, D.M.; TEIXEIRA, E.C.; RODRIGUEZ, M.A. 2012. Composição química da precipitação úmida da região metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005-2007. *Química Nova*, 35(8): 1075-1083.
- MONTEIRO, C.A.F. 1973. A dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo: estudo geográfico sob forma de Atlas. São Paulo, IGEOG/USP, 154 p.
- MOULI, P.C.; MOHAN, S.V.; REDDY, S.J. 2005. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment*, 39: 999-1008.
- MUNKSGAARD, N.C.; WURSTER, C.M.; BASS, A.; BIRD, M.I. 2012. Extreme short-term stable isotope variability revealed by continuous rainwater analysis. *Hydrological Processes*, 26: 3630-3634.
- OLIVEIRA, M. 2015. Caracterização Mineralógica e Química das Fontes de Poeira e sua Influência na Atmosfera da Região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 144 p.
- PENTEADO-ORELLANA, M.M. 1981. Estudo geomorfológico do sítio urbano de Rio Claro (SP). *Notícia Geomorfológica*, 21(42): 23-56.
- SARDINHA, D.; BONOTTO, M.D.; GODOY, L.H.; CONCEIÇÃO, F.T.; MORENO, M.M.T. 2013. Influências Geogênicas/Antropogênicas na Composição Química das Águas Pluviais de Dois Córregos, Bacia do Rio Jaú (SP). *Geociências*, 32(3): 577-585.
- SOUZA, P.A.; MELLO, W.Z.; MALDONADO, J. 2006. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Química Nova*, 29(3): 471-476.
- STRADIOTO, M.R. 2004. Estudo hidroquímico das águas superficiais e de chuva na área de ocorrência da formação Rio Claro no município de Rio Claro/SP. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Trabalho de Conclusão de Graduação – Geologia, 59 p.
- TAVARES, A.C.; AZEVEDO, T.S.; ANDRÉ, I.R.N.; CHRISTOFOLETTI, A.L.H. 2013. Temperaturas mínimas e tipos de tempo do inverno em Rio Claro – SP. *CLIMEP*, 8(1): 82-107.
- TAVARES, A.C.; SILVA, A.C.F. 2008. Urbanização, chuvas de verão e inundações: Uma análise episódica. *Climatologia e Estudos da Paisagem*, 3(1): 4-18.
- TEIXEIRA, E.C.; MAGLIAVACCA, D.; FILHO, S.P.; MACHADO, A.C.M.; DALLAROSA, J. 2007. Study of wet precipitation and its chemical composition in South of Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80(2): 381-395.
- VISSER, S. 1961. Chemical Composition of Rain Water in Kampala, Uganda, and its Relation to Meteorological and Topographical Conditions. *Journal of Geophysical Research*, 66(11): 3659-3765.
- VUILLE, M.; WERNER, M. 2005. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: observations and model results. *Climate Dynamics*, 25: 401-413.
- WANG, H.; SHOOTER, D. 2005. Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zealand. *Science of the Total Environment*, 340: 189-198.

*Endereço dos autores:*

Vinicius dos Santos e Didier Gastmans – Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual de São Paulo, Avenida 24-A, 1515, Bairro Bela Vista, CEP 13.506-900, Rio Claro, SP. E-mails: [vinicius.santos2130@yahoo.com.br](mailto:vinicius.santos2130@yahoo.com.br), [gastmans@rc.unesp.br](mailto:gastmans@rc.unesp.br)

*Artigo submetido em 27 de dezembro de 2016, aceito em 24 de janeiro de 2017.*