



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Deposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto,
uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo”**

Cidelmara Helena Coelho

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2007



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Deposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto,
uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo”**

Cidelmara Helena Coelho

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Coelho, Cidelmara Helena

Deposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto, uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo. Ribeirão Preto, 2007.

74 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos.

1. Água de chuva. 2. Cátions majoritários. 3. COD. 4. Metais traços. 5. Fluxos.

DEDICATÓRIA

“Ainda que eu falasse línguas, as dos homens e dos anjos, se eu não tivesse o amor, eu não seria nada. Ainda que eu tivesse o dom da profecia, o conhecimento de todos os mistérios e de toda a ciência, se não tivesse o amor, eu não seria nada”

I Coríntios 13, 1-2.

Dedico esta dissertação aos meus queridos pais, Paulo e Edy, que sonharam o meu sonho e, mais que sonhar, fizeram todo o possível, mediante as inúmeras dificuldades que enfrentamos, para torná-lo realidade, acreditando na minha capacidade mais do que eu mesma.

Aos meus irmãos Alessandra, Paulo e Robson, que sempre estiveram presentes, mesmo quando fisicamente ausentes.

A vocês, todo o meu reconhecimento e gratidão.

AGRADECIMENTOS

“Tudo é do PAI!

Toda honra e toda a Glória,

É dele a vitória alcançada em minha vida.

Tudo é do PAI!”

Frederico Cruz

Agradeço a Deus pela oportunidade que me foi concedida e por ter me sustentado quando vacilei e me levantado quando caí. Os caminhos não são fáceis e a estrada é longa, mas ao final desta etapa da jornada sou melhor do que fui antes de iniciá-la.

A Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos, por sua orientação, paciência e compreensão, tornando-se uma orientadora amiga, que me ensinou muitas coisas e deu inúmeras oportunidades de crescimento.

A Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, e suas alunas Patrícia Dametto e Jeane Francisco, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, com as medidas de COD.

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira e seus alunos, Rita, Ângelo, Alexandre, que me auxiliaram nas medidas de absorção atômica em forno de grafite.

Aos meus queridos avós, Judite e Orlando, e minhas tias, Nilva e Elisete, que me receberam em sua casa com todo carinho.

À minha tia Dinah, pela preocupação e carinho.

À minha amiga Mariana Rizzi Guzzo, por compartilhar comigo as alegrias e dificuldades desta jornada.

À minha cunhada Fabíola, meu tio Cido e meu primo Tiago, pela consideração e amizade.

Aos companheiros de grupo que iniciaram esta caminhada comigo, Adriana, Rodrigo e Fernando.

Aos novos membros do grupo, Eduardo e Tahuana, que me auxiliaram no final desta etapa.

Aos companheiros de laboratório, Amanda, Andréia, Dora, Eliana, Karina, Leandro e Ulisses pela convivência harmoniosa.

Ao Valdir, pela disponibilidade e grande ajuda na absorção atômica em chama.

Ao Emerson e à Lâmia, pela paciência e disponibilidade em me ajudar com problemas burocráticos.

A todos os funcionários, técnicos e professores que ajudaram na minha formação, tornando possível a realização deste trabalho.

Às amigas Kátia e Renata, pela paciência e boa companhia na moradia.

A todos os amigos, novos e antigos, que fazem parte de mim e do que sou hoje.

À CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa (processo 2003/01532-4).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	15
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
2.1. SÍTIO DE AMOSTRAGEM	24
2.2. AMOSTRAGEM	25
2.3. PURIFICAÇÃO DE REAGENTES.....	26
2.4. LAVAGEM DE MATERIAL, FILTRAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS	26
2.5. EQUIPAMENTOS E ANÁLISES QUÍMICAS	28
2.6. ANÁLISE DOS RESULTADOS	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1. ESPÉCIES MAJORITÁRIAS	35
3.2. METAIS TRAÇOS: Cd, Pb, Cu, Zn e Al	53
3.3. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	60
4. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
5. PLANEJAMENTO FUTURO	69
REFERÊNCIAS.....	70
APÊNDICE.....	74

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de coleta, filtração, armazenamento e análises realizadas em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto. VRC = voltametria de redissolução catódica; EAAET = espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica.....31
- Figura 2.** Distribuição dos eventos de chuva de Ribeirão Preto em faixas de pH.....35
- Figura 3.** pH versus condutividade das águas de chuva de Ribeirão Preto. A curva foi adicionada visualmente.....39
- Figura 4.** Correlação linear obtida entre as concentrações de COD e a condutividade em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto.....39
- Figura 5.** Concentrações de COD medidas em amostras de água de chuva em Ribeirão Preto de julho de 2004 a dezembro de 2006.....41
- Figura 6.** Concentrações de K^+ e Na^+ determinadas em água de chuva de Ribeirão Preto. Os números de algumas amostras estão indicados.....46
- Figura 7.** Concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} determinadas em água de chuva de Ribeirão Preto. Os números de algumas amostras estão indicados.....47
- Figura 8.** Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para água ultrapura usando $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de oxina e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão borato (concentrações finais) após 2 minutos de pré-concentração em -1 V , com três adições de cobre de $0,50 \text{ nmol L}^{-1}$, $1,50 \text{ nmol L}^{-1}$ e $3,50 \text{ nmol L}^{-1}$. A concentração de cobre determinada foi de $0,79 \text{ nmol L}^{-1}$53

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Média aritmética (MA) \pm desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) \pm desvio padrão de pH, condutividade, k, ($\mu\text{S cm}^{-1}$), COD ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e cátions majoritários ($\mu\text{mol L}^{-1}$), medidos em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto; o número de amostras analisadas está entre parênteses.....36
- Tabela 2.** Comparação dos valores de pH (médios) obtidos nas chuvas de Ribeirão Preto com os de outros locais do Brasil37
- Tabela 3.** Comparação das concentrações médias de cátions majoritários observadas na água de chuva de Ribeirão Preto com as médias obtidas em outras regiões do país51
- Tabela 4.** Fluxos anuais de deposição úmida de íons majoritários ($\text{mmol m}^{-2}\text{ano}^{-1}$)
52
- Tabela 5.** Concentrações individuais, médias e desvios padrões (S) de cobre (nmol L^{-1}) obtidos para o branco de reagentes contendo apenas (1) água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore), oxina e tampão e (2) quando adicionado também de HCl e NH_4OH . 54
- Tabela 6.** Cobre dissolvido em amostras de chuva de Ribeirão Preto em nmol L^{-1} . Concentração de cobre para alíquotas individuais, média aritmética, desvio padrão (S) e desvio padrão relativo (RS)55
- Tabela 7.** Média Aritmética (MA) \pm desvio padrão, Média Geométrica (MG), Média ponderada pelo Volume (MPV) \pm desvio padrão, em nmol L^{-1} , das concentrações dos metais Cd, Pb, Cu, Zn e Al, medidas em água de chuva em Ribeirão Preto. O número de amostras analisadas encontra-se entre parênteses, sendo o mesmo para $\text{MPV}_{\text{geral}}$, MA e MG.....56

Tabela 8. Concentrações médias, em nmol L^{-1} , de metais traços em água de chuva, obtidas em diferentes partes do mundo. O número de amostras, quando fornecido, está entre parênteses	57
Tabela 9. Fluxos de deposição por via úmida, em $\text{mg m}^{-2} \text{ano}^{-1}$	59
Tabela 10. Matriz de relevância das componentes principais obtidas para 82 amostras de água de chuva de Ribeirão Preto	61
Tabela 11. Matriz de relevância das componentes principais obtidas para 65 amostras de água de chuva de Ribeirão Preto	62
Tabela 12. Programa de aquecimento utilizado para determinação simultânea de Pb e Cd nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto. Medidas para Pb utilizaram lâmpadas de catodo oco, $i = 10 \text{ mA}$ e $\lambda = 283,3 \text{ nm}$. Medidas para Cd utilizaram lâmpada de descarga sem eletrodo, $i = 230 \text{ mA}$ e $\lambda = 228,8 \text{ nm}$. Realização de 4 injeções de $20 \mu\text{L}$ de amostra, para cada replicata, a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$	74
Tabela 13. Programa de aquecimento utilizado para determinação de Zn nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, utilizando lâmpada de descarga sem eletrodo, $i = 250 \text{ mA}$, $\lambda = 213,9 \text{ nm}$, com injeção de $5 \mu\text{L}$ de amostra a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$	75
Tabela 14. Programa de aquecimento utilizado para determinação simultânea de Cu e Al nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto utilizando lâmpadas de catodo oco. Medidas de Cu utilizaram $i = 10 \text{ mA}$ e $\lambda = 324,8 \text{ nm}$. Medidas de Al utilizaram $i = 4 \text{ mA}$ e $\lambda = 309,3 \text{ nm}$. Injeção de $20 \mu\text{L}$ de amostra, para cada replicata, a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$	75

LISTA DE ABREVIATURAS

CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
EAAET	Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
FE	Fator de Enriquecimento
LD	Limite de Detecção
MPV	Média Ponderada pelo Volume
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
VRC	Voltametria de Redissolução Catódica

RESUMO

Amostras de água de chuva foram coletadas no *campus* da USP – Ribeirão Preto (RP) de agosto de 2002 a dezembro de 2005. Cerca de 84% (n=127) das amostras apresentaram excesso de acidez, com pH médio de 5,12. Não se observou sazonalidade no pH de acordo com o período de safra da cana. As concentrações médias ponderadas pelo volume (MPV, em $\mu\text{mol L}^{-1}$): K^+ 3,9 (n=175), Na^+ 2,1 (n=172), Ca^{2+} 5,0 (n=175) e Mg^{2+} 1,8 (n=168), observadas em RP, bem como seus fluxos de deposição por via úmida, foram ligeiramente mais elevadas que aquelas encontradas em chuvas de regiões com características semelhantes. As concentrações destes cátions foram sazonais, com um aumento no período de safra, sendo que a maior diferença foi observada para o íon K^+ , indicando a sua importante fonte na queima de biomassa. A sazonalidade do íon Ca^{2+} aponta para a importância das atividades agrícolas, intensificadas no período de safra, na emissão deste cátion para a atmosfera. Observaram-se boas correlações lineares entre as concentrações de Na^+ e K^+ (0,67626) e de Na^+ e Ca^{2+} (0,77822), indicando a possibilidade de emissões pirogênicas e a ressuspensão do solo serem fontes de emissão de Na^+ . A MPV de carbono orgânico dissolvido (COD) encontrada em RP foi mais elevada que na Amazônia, onde também há intensa queima de biomassa, porém seus fluxos por via úmida em ambas as regiões foram similares ($0,42 \text{ molCm}^{-2}\text{ano}^{-1}$). As concentrações de COD em RP apresentaram correlações lineares significativas com K^+ (0,70341) e com Ca^{2+} (0,61638), apontando para a queima de biomassa e ressuspensão do solo como fontes importantes de emissão de carbono orgânico para a atmosfera. As concentrações de COD nas chuvas de Araraquara foram ainda maiores que em RP, indicando pronunciadas fontes locais naquela cidade. As MPV (nmol L^{-1}) de Cd 0,54 (n=56), Pb 3,02 (n=94) e Cu, 19,9 (n=98), encontradas nas chuvas de RP foram semelhantes a regiões urbanas e industriais do hemisfério norte, enquanto a concentração de Al (448 nmol L^{-1} , n=126) foi menor, e a de Zn (405 nmol L^{-1} , n=120) apresentou-se dentro das faixas de concentrações relatadas nestes locais. Com exceção de Cd, os demais metais analisados (Pb, Cu, Zn e Al) também apresentaram concentrações significativamente maiores ($P=0,05$) nas chuvas durante o período de safra, indicando que a queima de biomassa e as atividades agrícolas podem aumentar a emissão destes metais para a atmosfera de RP. A correlação linear significativa entre Pb e Ca^{2+} (0,53845), indica a participação da ressuspensão do solo no aporte atmosférico de Pb em RP, enquanto a ausência de correlação linear entre Zn e K^+ (0,20182) parece indicar a presença de outras fontes significativas de Zn para a atmosfera de RP, além da queima de biomassa. O cálculo do fator de enriquecimento demonstra que Cd, Zn, Pb e Cu estão enriquecidos com relação ao solo na chuva de RP, sugerindo que estes podem ter fontes antrópicas locais e / ou distantes. A análise preliminar de componentes principais não esclareceu o peso das diferentes fontes de emissão atribuídas neste trabalho.

Palavras-chave: água de chuva, cátions majoritários, COD, metais traços, fluxos

ABSTRACT

Rain water samples were collected based on events at the University of São Paulo - campus Ribeirão Preto - from August 2002 to December 2005. About 84% (n=127) of the samples had excess of acidity, with an average pH of 5.12. There was no correlation between the pH values and the sugar cane harvest period. The Volume Weighed Means (VWM, in $\mu\text{mol L}^{-1}$) for K^+ 3.9 (n=175), Na^+ 2.1 (n=172), Ca^{2+} 5.0 (n=175) and Mg^{2+} 1.8 (n=168), and their wet fluxes in RP were slightly higher than those reported to regions with similar characteristics. The concentrations for these cations were seasonal, with higher values during the harvest period. The largest difference was observed for K^+ , indicating its important source in the biomass burning activity. The seasonality showed for Ca^{2+} is probably related to the higher soil resuspension during the more intense agricultural activities. A good linear correlation observed between Na^+ and K^+ (0.67626) and between Na^+ and Ca^{2+} (0.77822), suggest that Na^+ may have important pirogenic as well as soil dust sources. The VWM for Dissolved Organic Carbon (DOC) in RP was higher than that reported for rainwater in the Amazon region (where the biomass burning is also intense); however, the wet fluxes from both sites were very similar ($0.42 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$). DOC concentrations were well correlated with K^+ (0.70341) and Ca^{2+} (0.61638), suggesting that the biomass burning as well as soil dust can be important sources of organic carbon to the atmosphere. DOC concentrations in rainwater from Araraquara were even higher than those for RP, showing a high local source of organic carbon. The VWM (nmol L^{-1}) for Cd 0.54 (n=56), Pb 3.02 (n=94) and Cu 19.9 (n=98) found in the rainwater from RP were similar to urban and industrialized regions of the Northern Hemisphere, while for Al (448 nmol L^{-1} , n=126) it was lower, and for Zn (405 nmol L^{-1} , n=120) the VWM was within the range reported for such areas. Except for Cd, all the other metals measured (Pb, Cu, Zn and Al) also showed higher concentrations ($P=0.05$) in rainwater samples during the harvest period, suggesting that biomass burning and intensive agricultural activities can increase these species concentrations in the atmosphere. The significant linear correlation between Pb and Ca^{2+} (0.53845) indicates that soil inputs can be of relevance for Pb atmospheric inputs in RP. On the other hand, the absence of linear correlation between Zn and K^+ (0.20182) seems to indicate the presence of other important sources for Zn to the atmosphere besides biomass burning. The calculated Enrichment Factor showed that Cd, Zn, Pb and Cu are anomalously enriched in RP rainwater in relation to soil, suggesting these metals may have antropogenic local sources as well as distant ones. The preliminary statistical analysis of principal components did not clarify the weight of the different sources of emission attributed in this work.

Keywords: rainwater, major ions, DOC, trace metals, wet fluxes

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é um compartimento onde ocorrem diversos processos químicos e físicos, sendo que a dinâmica dos mesmos é bastante complexa, envolvendo processos como a emissão, transformação química, transporte e deposição de substâncias químicas.

Muitas são as atividades antrópicas que agem como fonte de matéria orgânica, metais, gases e material particulado para a atmosfera, como por exemplo, a queima de biomassa, processos de combustão a altas temperaturas, queima de combustíveis fósseis, entre outras. Essas atividades apresentam um impacto nos ciclos globais e regionais de muitos elementos, porém, ainda são escassos os conhecimentos sobre as possíveis conseqüências dessas alterações no clima, no ciclo hidrológico, no solo, e na saúde humana (DEBOUDT; FLAMENT; BERTHO, 2004).

A remoção das substâncias emitidas para a atmosfera pode ocorrer por processos diretos, deposição seca e deposição úmida, e um processo indireto, o qual se refere às reações químicas, as quais conduzem à transformação de uma dada substância química em outra diferente (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004). Nos processos de remoção, transformação e dispersão de substâncias emitidas para a atmosfera devem-se considerar ainda os fatores meteorológicos como ventos, temperatura, umidade relativa, intensidade da radiação solar, intensidade da chuva, entre outros, os quais apresentam um papel importante nestes processos (HU; BALASUBRAMANIAN; WU, 2003; SHAH; SHAHEEN; JAFFAR, 2006). Os processos secos envolvem a deposição de substâncias químicas nas superfícies, como solo, água, vegetação, edificações.

A água da chuva tem um importante papel na remoção de substâncias solúveis e insolúveis da atmosfera, sendo que a determinação da sua composição química enriquece o entendimento da dispersão local e regional de contaminantes atmosféricos e seu potencial impacto nos ecossistemas (MOULI; MOHAN; REDDY, 2005; KULSHRESTHA et al., 2003). Neste contexto, melhorar nossos conhecimentos sobre os processos químicos que ocorrem na atmosfera é de interesse tanto para a preservação do meio ambiente como para a saúde pública.

A deposição úmida é caracterizada por dois processos (BERNER; BERNER, 1996):

- ◆ "Rainout": a remoção de espécies atmosféricas está associada com processos que ocorrem nas nuvens.
- ◆ "Washout": as espécies químicas são removidas da atmosfera por arraste durante o percurso das gotas de chuva.

Considerando exclusivamente o equilíbrio com o CO₂ gasoso presente na

atmosfera, a água de chuva deveria apresentar um valor de pH ao redor de 5,6 (BERNER; BERNER, 1996; FLUES et al., 2002; KULSHRESTHA et al., 2003). Todavia, mesmo em regiões não poluídas podem-se encontrar valores de pH ao redor 5,0, variando como função da eficiência de “lavagem” (*washout*) da atmosfera pela água de chuva, e também das emissões naturais de ácidos carboxílicos. Além disso, atmosferas altamente poluídas podem apresentar chuvas com pH próximo de 5,6, se ocorrer a presença de espécies alcalinas juntamente com as ácidas.

A presença de substâncias contendo enxofre na chuva foi relatada por Robert Boyle já no início do século XVII sendo que no século XIX Robert Smith associou o aumento da acidez da água de chuva com emissões antrópicas (ROCHA et al., 2003). Hoje se sabe que a acidez da água de chuva está associada, predominantemente, à presença de ácidos fortes, como sulfúrico e nítrico, e ácidos orgânicos como acético e fórmico, originados da oxidação de compostos de enxofre, nitrogênio e carbono (hidrocarbonetos), provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis (ROCHA et al., 2003; MIRLEAN; VANZ; BAISCH, 2000).

Tanto a deposição úmida como a deposição seca contribuem para causarem os efeitos comumente associados à chuva ácida, sendo alguns exemplos a corrosão de materiais, os efeitos diretos à saúde humana que ocorrem através da inalação de partículas ou gases ácidos, individualmente ou combinados. Os gases ácidos são potencialmente perigosos para o trato respiratório, podendo causar dificuldade para respirar e tornar as pessoas mais susceptíveis a bronquites e pneumonias. Efeitos indiretos da deposição ácida resultam da ingestão de alimentos ou água contaminados. A mobilização de metais pesados por águas acidificadas aumenta o risco de exposição a alimentos contaminados como, por exemplo, peixe fresco (LONGHURST et al., 1993). A extensão com que a deposição ácida afeta a biota de

uma área depende da composição do solo e das rochas no local. Solos com menor capacidade de neutralização da acidez, como granito ou quartzo, são mais fortemente afetados (BAIRD, 2002).

Os cátions majoritários dissolvidos em água de chuva são derivados principalmente de partículas no ar. As fontes naturais de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ na chuva são marinha (aerossóis de sais marinhos), terrestre (solo, poeira, emissões biológicas) e fontes antrópicas (industrial e queima de biomassa). O Na^+ é o cátion dominante em áreas onde a chuva está sob influência marinha, enquanto o Ca^{2+} é o cátion dominante em chuvas continentais (BERNER; BERNER, 1996).

As razões entre íons podem ser usadas para comparar a composição das chuvas com aquela dos sais marinhos ou da crosta terrestre. Usando as bem conhecidas concentrações de espécies químicas na água do mar, a contribuição de íons derivados de sais marinhos para a precipitação pode ser determinada assumindo-se que todo Na^+ (espécie de referência) e a quantidade proporcional de outros íons, são derivados de sais marinhos. Na Bacia Amazônica, onde a poluição é mínima, a poeira do solo é baixa, e os ventos que prevalecem vêm do Oceano Atlântico, mesmo a 2000 km do mar, foram encontradas razões iônicas nas chuvas locais próximas à proporção dos sais marinhos, demonstrando o eficiente transporte a longa distância (BERNER; BERNER, 1996).

A contribuição de sais marinhos para Ca^{2+} em chuvas continentais é muito pequena, já que a razão Ca/Cl em sais marinhos é apenas 4% da razão Na/Cl . Os íons Ca^{2+} vêm principalmente da dissolução de CaCO_3 de partículas do solo. CaCO_3 dissolve-se na chuva para formar HCO_3^- e Ca^{2+} . Deste modo a acidez da chuva pode ser neutralizada pelo CaCO_3 presente na poeira do solo, produzindo CO_2 e ânions ácidos. O Ca^{2+} na chuva também pode vir de CaSO_4 da poeira do solo e

raramente de CaCl_2 , mas nenhuma destas fontes neutralizará a acidez. Fontes antrópicas de Ca^{2+} para a chuva também podem ser a indústria de fabricação de cimento, queima de combustíveis e de biomassa (BERNER; BERNER, 1996). O carvão contém cerca de 0,4% de Ca^{2+} e 3% de S, mas os elementos são geralmente separados no ar depois da queima, uma vez que Ca^{2+} aparece na cinza e cai na chuva próximo a fonte, enquanto o S é liberado como gás SO_2 e se dispersa sobre uma grande área (BERNER; BERNER, 1996).

Há muitas origens possíveis para o K^+ não marinho na chuva continental, incluindo (1) dissolução de partículas do solo; (2) K^+ contido em fertilizantes, o qual contribui para o K^+ das partículas do solo; (3) pólen e sementes; (4) aerossóis biogênicos; e (5) queima de biomassa, particularmente em áreas tropicais. A importância relativa destas fontes varia fortemente de local para local (BERNER; BERNER, 1996). Visto que o K^+ está presente no citoplasma de plantas, estas ao serem queimadas liberam grandes quantidades de partículas enriquecidas com este elemento, o mesmo pode ser utilizado como traçador de queima de biomassa em locais onde esta atividade é intensa (ANDREAE, 1983).

Processos antrópicos como atividades industriais, queimas de combustíveis fósseis e biomassa estão relacionados com o acréscimo de metais como Pb, Cd, Zn e Cu, para a atmosfera (DEBOUDT; FLAMENT; BERTHO, 2004). Estes metais podem provocar efeitos adversos no ambiente e na saúde humana, dependendo de sua biodisponibilidade e toxicidade em vários compartimentos ambientais. Durante as últimas três décadas numerosos estudos foram realizados para avaliar o destino e o comportamento destes metais no ambiente, tanto quanto seus efeitos ambientais (PACYNA; PACYNA, 2001).

Muitos metais traços estão presentes em várias matérias-primas, tais como combustíveis fósseis e minérios de metais, tanto quanto em produtos industriais. Alguns metais traços evaporam inteiramente ou parcialmente de matérias-primas durante a produção a altas temperaturas de bens industrializados, queima de combustíveis, incineração de lixo municipal ou industrial, entrando no ar ambiente com os gases de exaustão. Emissões de outros compartimentos ambientais (aterros, lagoas de esgoto, entre outros) também podem resultar na entrada de metais traços na atmosfera. Depois de emitidos para a atmosfera os metais traços estão sujeitos ao transporte em massas de ar e a migração através dos ecossistemas, o que causa perturbação de seus ciclos biogeoquímicos não apenas em uma escala local, mas também em escala regional e até mesmo global (PACYNA; PACYNA, 2001).

Podem-se encontrar locais onde as concentrações de metais são maiores que aquela esperada, mas isso pode ocorrer devido ao fato de o solo destes locais ser originado de rochas com uma concentração anormal de certos metais (ALLOWAY; AYRES, 1993). Emissões de metais traços durante várias atividades humanas, principalmente em partículas finas, são aceitas como sendo a maior causa do aumento de suas concentrações na atmosfera. Para se estimar a contribuição de uma fonte para um metal na atmosfera é comum calcular-se o fator de enriquecimento, utilizando-se uma espécie de referência cuja fonte seja bem específica. O Al e Fe são comumente utilizados para inferir a contribuição do solo. Existem algumas aproximações envolvidas no cálculo do fator de enriquecimento, e este deve ser considerado como uma indicação da ordem de magnitude da contribuição do solo (CHESTER, 1990). Muitos metais podem ser localmente enriquecidos como também podem mostrar enriquecimento em escala regional ou global. O transporte a longas distâncias pelas massas de ar de contaminantes

resulta no enriquecimento das concentrações de metais longe das regiões fontes, por exemplo, no Ártico (PACYNA; PACYNA, 2001).

A deposição de metais traços em áreas que rodeiam fontes de emissões, tanto quanto na rota de deposição durante o transporte, tem alcançado níveis que em certas regiões ultrapassam o máximo valor permitido em solos e águas naturais. Depois de entrarem nos ambientes aquáticos e terrestres os metais traços podem se acumular em solos. O consumo de metais traços por organismos aquáticos e terrestres e o metabolismo deles podem levar a bioacumulação de certos metais traços no ambiente (PACYNA; PACYNA, 2001). Compreender possíveis perturbações biogeoquímicas de metais traços é de crucial interesse porque muitos desses elementos são potencialmente tóxicos para a vida marinha e terrestre acima de certos níveis de concentração (DEBOUDT; FLAMENT; BERTHO, 2004).

O carbono orgânico dissolvido (COD) é um importante componente de águas atmosféricas, sendo que suas concentrações podem ser maiores que aquelas dos ácidos nítrico e sulfúrico combinados (KIEBER et al., 2002; WILLEY et al., 2000). Um dos mais significativos aspectos da geoquímica do COD na troposfera é o seu importante papel na remoção de carbono não completamente oxidado da atmosfera, por deposição úmida (WILLEY et al., 2000) além da complexação com metais presentes na atmosfera, mantendo-os na forma dissolvida (SPOKES; CAMPOS; JICKELLS, 1996; MIGLIAVACCA et al., 2004). A remoção do carbono orgânico da atmosfera pela chuva tem um importante papel no ciclo global do carbono e deve ser considerada juntamente com outros parâmetros em modelos de aquecimento global (KIEBER et al., 2002). A queima de biomassa pode aumentar a concentração de COD na atmosfera e, desta forma provocar mudanças no ciclo biogeoquímico do carbono.

A composição química da água de chuva varia de local para local, de região para região devido à influência de fontes locais (KULSHRESTHA et al., 2003). Para se avaliar os processos químicos que ocorrem na atmosfera é necessário quantificar e investigar as possíveis fontes das substâncias aportadas, em conjunto com possíveis correlações entre elas, para que se torne possível traçar um panorama regional.

O estado de São Paulo apresenta 3.084.752 ha plantados com cana-de-açúcar, o que corresponde a 53% de toda a área plantada no país, sendo que a microrregião Geográfica de Ribeirão Preto, composta por 16 municípios e com uma área total de 6.008 km², apresenta cerca de 51% desta área destinados ao plantio de cana de açúcar, correspondendo a aproximadamente 10% da área plantada no estado de São Paulo (IBGE 2005). A queima da palha de cana-de-açúcar, feita antes da colheita, é uma prática ainda comum na região (cerca de 70%), pois tem o objetivo de facilitar a colheita manual. Como discutido por Lara et al. (2001), são queimadas aproximadamente 20 toneladas de folhas por hectare de cana-de-açúcar plantada. Essa queima emite uma variedade de substâncias químicas para a atmosfera durante os sete meses de safra de cada ano. Considerando que a região de Ribeirão Preto é essencialmente canavieira, e que grande parte da palha da cana-de-açúcar é queimada, é de grande importância estimar o aporte das diversas espécies químicas na atmosfera da região e avaliar como os processos atmosféricos são influenciados pela queima da palha.

Existe relativamente pouca informação disponível sobre a química da atmosfera de áreas tropicais e subtropicais quando comparadas à áreas temperadas. Algumas pesquisas em áreas tropicais têm sido realizadas em áreas urbanas (FORNARO; GUTZ, 2003; AL-MOMANI; YA'QOUB; AL-BATAINEH, 2002;

MIGLIAVACCA et al., 2005; MIRLEAN; VANZ; BAISCH, 2000), em regiões canavieiras (LARA et al., 2001; ALLEN; CARDOSO; da ROCHA, 2004), entre outras. Sob este cenário, a proposta do presente estudo é caracterizar a composição química da água de chuva em Ribeirão Preto, quantificar os fluxos de deposição úmida de espécies metálicas, matéria orgânica dissolvida e íons majoritários em Ribeirão Preto e procurar identificar suas fontes para a atmosfera da região.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. SÍTIO DE AMOSTRAGEM

A cidade de Ribeirão Preto situa-se no nordeste do estado de São Paulo, à 313 km da capital, a uma altitude de 518 m com latitude 21° 10' 42" e longitude 47° 48' 24". O clima da cidade é tropical com verão chuvoso e inverno seco, sendo 25 °C a temperatura média de verão e 19 °C a temperatura média de inverno, com volume de chuva anual de 1481,3 mm (média histórica 70 anos).

Ribeirão Preto faz limite com as cidades de Guatapar, Cravinhos, Jardinópolis, Serrana, Dumont, Sertãozinho e Brodósqui. Algumas das principais cidades do interior de São Paulo, como Araraquara, São Carlos, Barretos, Bauru, Franca, Limeira, Campinas, São José do Rio Preto, e de Minas gerais, Uberaba, Uberlândia, entre outras, se encontram em um raio em torno de 200 km de Ribeirão Preto.

2.2. AMOSTRAGEM

De agosto/2002 a dezembro/2005 foram coletadas amostras de água de chuva, na forma de eventos, no *campus* da USP de Ribeirão Preto, as quais foram divididas em períodos, a saber: 1) período de entressafra, que vai de novembro a março e 2) período de safra, que vai de abril a outubro. Esta divisão foi feita considerando-se, além dos índices pluviométricos, o período de queimada da palha da cana-de-açúcar, que ocorre predominantemente no período de seca.

Para a coleta das amostras de chuva inicialmente utilizou-se um coletor manual, consistindo de funil plástico (25 cm de diâmetro) acoplado, por meio de um encaixe de teflon, a um frasco de polietileno de alta densidade coberto com capa plástica, sendo aberto no início de cada evento de chuva e fechado imediatamente após o término da chuva. As amostras coletadas desta forma foram destinadas à determinação de metais traços e, posteriormente, um outro sistema de coleta, idêntico a este, foi montado para coleta de amostras destinadas à determinação de íons majoritários, pH e condutividade.

A partir de 12/06/2004, quando se passou a coletar também amostras para determinação de COD, iniciou-se a utilização de coletor automático construído nas oficinas do *campus* da USP de Ribeirão Preto (BALBO; RODRIGUES; CAMPOS, 2005). Este coletor se abre com o início da chuva e se fecha ao final do evento (sistema de resistências elétricas que acionam a abertura do coletor quando molhadas e acionam o seu fechamento quando secam). No sistema automático são colocados um funil de vidro, com 23 cm de diâmetro, para coleta de amostras destinadas à determinação de COD e o outro de polietileno para amostras destinadas à determinação de íons majoritários, pH e condutividade (**Figura 1**).

2.3. PURIFICAÇÃO DE REAGENTES

O HCl e o NH₄OH utilizados nas análises foram purificados por destilação isotérmica (CAMPOS; BENDO; VIEL, 2002). Para a padronização dos reagentes purificados utilizaram-se soluções de HCl previamente padronizado com solução de Na₂CO₃ e solução de NaOH previamente padronizada com solução de HCl.

2.4. LAVAGEM DE MATERIAL, FILTRAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS

Todos os frascos e funis utilizados na coleta e armazenagem de chuva foram cuidadosamente lavados para remoção de resíduos. Os frascos e funis de polietileno de alta densidade para a coleta e armazenamento de amostras destinadas à determinação de íons majoritários, pH e condutividade foram lavados com água corrente, detergente comercial diluído e escova. A seguir foram enxaguados e completamente imersos em solução de detergente comercial 2% por cinco dias; foram então abundantemente enxaguados com água corrente, água desionizada e água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore). Cada frasco foi tampado, embalado individualmente em saco plástico limpo e um grupo de cerca de cinco frascos foi agrupado em um saco plástico maior. Os funis de coleta também foram armazenados em sacos plásticos.

Os frascos e funis de polietileno de alta densidade utilizados para coleta e armazenamento de amostras destinadas à determinação de metais traços foram submetidos ao mesmo processo de lavagem anterior, sendo que após o enxágüe com água desionizada foram submersos em ácido nítrico 5 mol L⁻¹ em recipiente plástico com tampa por no mínimo cinco dias; a seguir foram enxaguados

exaustivamente com água desionizada e com água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore); Estes frascos foram embalados em sacos plásticos individuais e agrupados em saco plástico maior (CAMPOS; BENDO; VIEL, 2002).

Os frascos e funis de vidro, utilizados na coleta e armazenamento de amostras destinadas à determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) foram lavados com água corrente, detergente comercial diluído e escova, sendo enxaguados exaustivamente com água corrente e com água desionizada; a seguir foram imersos em reagente de Fenton ($1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$), contido em recipiente de vidro tampado com vidro de relógio, onde permaneceram por no mínimo 2 horas, ao término das quais foram enxaguados à exaustão com água desionizada e água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore) e guardados em recipiente plástico revestido com papel alumínio.

Todas as amostras foram filtradas dentro de um período de no máximo 24 horas após a coleta. Amostras para determinação de íons majoritários / pH / condutividade e de metais traços foram filtradas em sistema de polietileno de 25 mm de diâmetro, previamente lavados da mesma forma que os frascos de coleta, utilizando membranas de filtração de acetato de celulose porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ (Whatman ou Millipore). No caso das amostras destinadas à determinação de íons majoritários, pH e condutividade, primeiramente foi filtrada uma alíquota de 30 mL de água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore), seguida por pelo menos 10 mL de amostra, dependendo do volume de chuva, os quais foram desprezados, e somente então a amostra filtrada foi armazenada, sendo estocada a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ até a análise. Para filtração das amostras destinadas à determinação de metais traços, para limpeza da membrana, inicialmente foram filtrados 30 mL de HCl 1 mol L^{-1} , seguidos por 30 mL de água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore) e cerca de 30 mL de

amostra, os quais foram desprezados. Então se filtrou a amostra de chuva que foi acidificada até pH ~ 2 com HCl previamente purificado e padronizado; esta amostra permaneceu estocada a -18 °C até a análise (CAMPOS; BENDO; VIEL, 2002).

Amostras para determinação de COD foram filtradas em sistema de aço inoxidável, pré-lavado com reagente de Fenton, utilizando microfibras de vidro borosilicato sem resina ligante (Millipore AP40), com diâmetro de 25 mm, previamente calcinadas em mufla a 550 °C por 5 horas (KAPLAN, 1994). Inicialmente filtrou-se uma alíquota de 100 mL de água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore), seguida por uma alíquota de pelo menos 10 mL de amostra, as quais foram desprezadas. A amostra filtrada foi então armazenada. A boca do frasco de armazenagem foi recoberta com fita de Teflon do tipo “veda-rosca”, tampada com batoque e fechada com tampa plástica com rosca. Este frasco foi recoberto com papel alumínio e acondicionado dentro da geladeira por no máximo 7 dias até a análise (WILLEY et al., 2000; DAMETTO; NOGUEIRA; CAMPOS, 2004).

2.5. EQUIPAMENTOS E ANÁLISES QUÍMICAS

O pH de cada amostra foi medido usando um pHmetro da marca Micronal (modelo B 474) com eletrodo combinado de vidro e sensor de temperatura. Para a calibração, duas soluções padrões com pH 4,00 e 7,00 foram utilizadas. Foi utilizada solução de HCl ~ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ previamente padronizada para corrigir o desvio produzido pelo potencial de junção líquida na determinação do pH de soluções com baixa força iônica (DURST; DAVISON; KOCH, 1994). A resolução da medida foi de 0,01 unidade de pH. A condutividade foi medida com condutímetro digital da marca Metler Toledo, modelo SevenEasy, com sensor de condutividade e compensação automática de temperatura, apropriado para amostras de baixa condutividade (InLab

720).

Foi utilizado na determinação dos íons majoritários um espectrofotômetro de absorção / emissão atômica em chama, da marca Shimadzu, modelo AA680, tendo como combustível a mistura ar comprimido/acetileno. As análises de Na^+ e K^+ foram realizadas por espectroscopia de emissão, em 589,0 e 766,5 nm respectivamente, enquanto para determinação de Mg^{2+} e Ca^{2+} utilizou-se a técnica da absorção atômica, nos comprimentos de onda 285,2 e 422,7 nm, respectivamente. Os padrões para construção das curvas analíticas foram preparados pela diluição de solução estoque 1000 ppm (Across) de cada um dos metais. O equipamento foi programado para realizar três aspirações para cada medida, tanto de padrões como de amostras.

As análises das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizadas no Instituto de Química da UNESP Araraquara em colaboração com a Profa Dra Raquel F. P. Nogueira. Foi utilizado um analisador de carbono do tipo TOC Shimadzu 5000 A. Foram construídas curvas de calibração com padrão de ftalato de potássio para determinação de carbono total (CT) e de carbono inorgânico (CI), sendo o carbono orgânico total (COT) a diferença entre CT e CI. Como as amostras de chuva foram previamente filtradas é feita a determinação da concentração do carbono orgânico dissolvido (COD). Foram transferidas alíquotas de amostra para béquers devidamente cobertos com filme de alumínio, de onde foram aspiradas para o analisador, programado para fazer três injeções em cada etapa (CT e CI).

Para a determinação de metais traços utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (EAAET), equipamento modelo SIMAAS-6000 (Perkin Elmer) equipado com amostrador

automático e empregando corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal inverso. As curvas analíticas foram construídas com padrões preparados pela diluição de soluções estoque (Merck) dos metais de interesse e acidificados com o mesmo HCl purificado utilizado nas amostras. Tanto para a elaboração da curva analítica como para as amostras, o equipamento foi programado para realizar três medidas e fornecer a média como resultado. Os metais Pb e Cd foram determinados simultaneamente, sendo realizadas 4 injeções antes da atomização devido à baixa concentração destes metais nas amostras. Em cerca de metade das amostras foi utilizada uma solução de 0,5% de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e 0,03% de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico e na outra metade das amostras o modificador químico utilizado foi uma solução de 5 mg L^{-1} de Pd e 2 mg L^{-1} de Mg. O uso de diferentes modificadores químicos nestas medidas deveu-se tão somente à disponibilidade de um ou de outro, sem qualquer relação com o desempenho de ambos. As determinações de Cu e Al também foram realizadas simultaneamente, sem a necessidade de utilizar qualquer modificador químico. Os programas de aquecimentos utilizados, foram escolhidos tendo como base a literatura da área, otimizados pelo grupo do prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, do Instituto de Química da USP São Paulo, onde as medidas foram realizadas. Para muitas amostras a técnica de espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite não foi capaz de detectar o íon Cu e nestes casos estas amostras foram analisadas por voltametria de redissolução catódica (VRC) adsortiva com adição de padrão. O sistema voltamétrico utilizado é composto de potenciostato $\mu\text{Autolab}$ tipo III, sistema Metrohm 663 VA Stand, com eletrodo de gota pendente de mercúrio, eletrodo de referência de Ag/AgCl e eletrodo auxiliar de carbono vítreo; e interface Autolab IME (GPES), controlados por computador. As

amostras foram irradiadas com luz ultravioleta por 4 horas para destruição de complexos organo-metálicos estáveis (CAMPOS et al., 2001). Uma alíquota de 10 mL de amostra irradiada foi inicialmente neutralizada com NH_4OH $7,8 \text{ mol L}^{-1}$, e foram adicionados $100 \mu\text{L}$ de H_3BO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ do ligante oxina $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (CAMPOS; van den BERG, 1994). O tempo de pré-concentração variou de 1 a 5 minutos, de acordo com a qualidade do pico obtido. As condições voltamétricas utilizadas foram: pulso diferencial, amplitude do pulso de 50 mV, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , potencial de adsorção e de deposição -1 V, potencial inicial de - 250 mV e potencial final de - 600 mV.

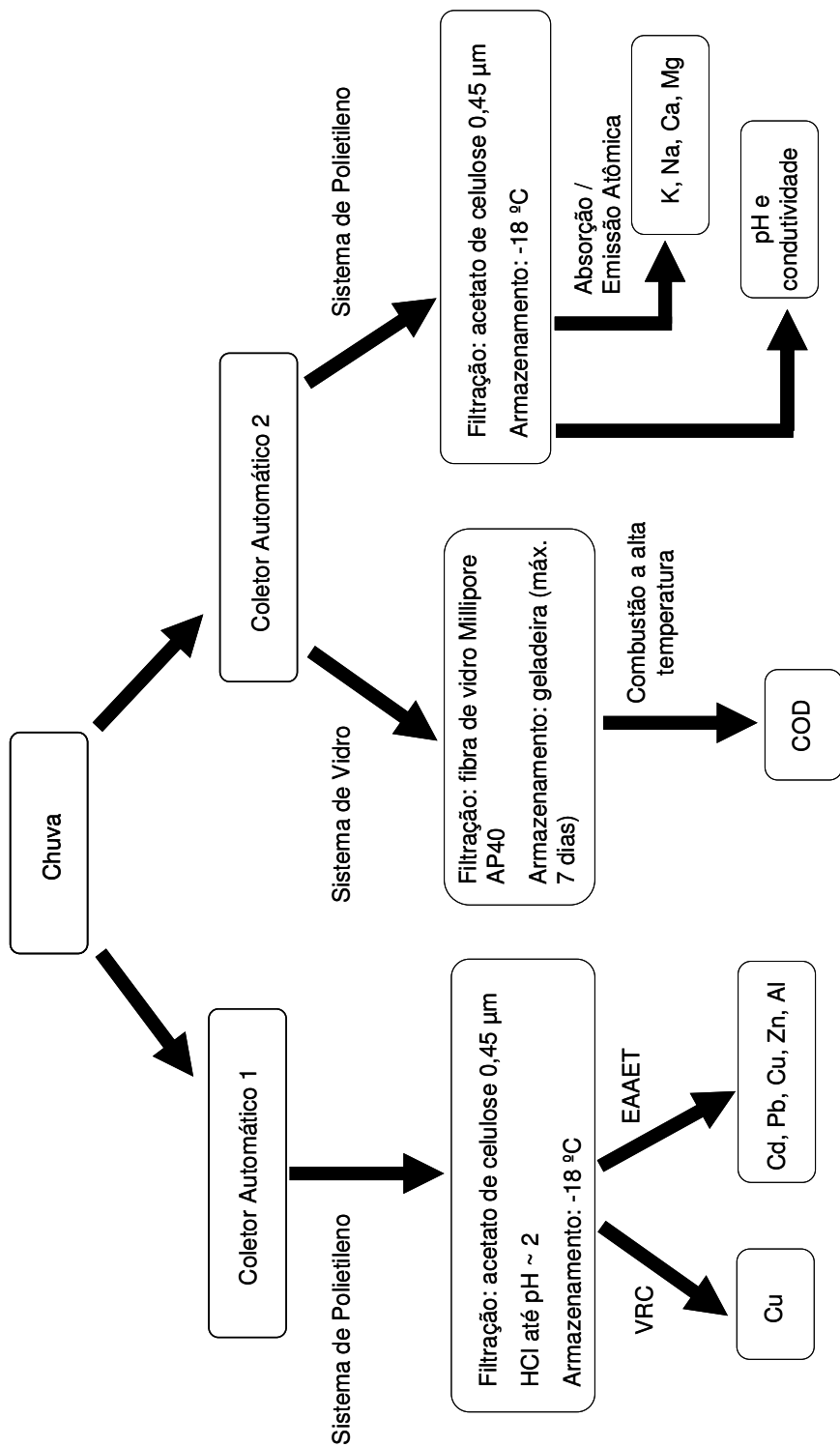


Figura 1. Esquema de coleta, filtração, armazenamento e análises realizadas em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto. VRC = voltametria de redissolução catódica; EAAET = espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

2.6. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados foram separados entre período de safra da cana-de-açúcar, de abril a outubro, e período de entressafra, de novembro a março. Esta divisão sazonal também contempla os períodos de chuva e de seca, desta forma pode-se avaliar a influência da queimada da palha da cana-de-açúcar na composição química da água de chuva coletada em Ribeirão Preto.

O volume de chuva influencia a sua composição química, sendo que volumes maiores tendem a serem mais diluídos. Essa dependência do volume de chuva requer o uso da média ponderada pelo volume (MPV) nos cálculos das concentrações médias sazonais e gerais.

A média ponderada pelo volume é calculada realizando-se o somatório da concentração de cada amostra multiplicada pelo volume desta amostra e dividindo-se o resultado pela soma de todos os volumes (equação 1):

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad \begin{array}{l} C_i = \text{concentração encontrada no evento} \\ V_i = \text{volume coletado no evento} \end{array} \quad \text{(equação 1)}$$

O desvio padrão da média ponderada pelo volume também foi calculado (equação 2; HU; BALASUBRAMANIAN, 2003):

$$SD_{MPV} = \left\{ \frac{n \sum_{i=1}^n (C_i V_i)^2 - \left[\sum_{i=1}^n C_i V_i \right]^2}{\left[\sum_{i=1}^n V_i \right]^2 (n-1)} \right\}^{1/2} \quad \begin{array}{l} C_i = \text{concentração medida no evento} \\ V_i = \text{volume coletado no evento} \end{array} \quad \text{(equação 2)}$$

Foi calculada a média geométrica das concentrações obtidas, visando facilitar a comparação com resultados relatados desta forma (equação 3):

$$MG = (C_1 * C_2 * \dots * C_n)^{1/n} \quad (\text{equação 3})$$

Para determinação do Limite de Detecção (LD) para os metais por EAAET foram realizadas 10 injeções do branco de reagentes, sendo calculado como 3 vezes o desvio padrão da média (σ) dividido pelo coeficiente angular, B, da curva de calibração (equação 4; MILLER; MILLER, 1989):

$$LD = \frac{3\sigma}{B} \quad (\text{equação 4})$$

O fator de enriquecimento (FE) para os metais traços com relação ao solo foi calculado conforme a equação 5 (CHESTER, 1990), sendo utilizado Al como espécie de referência.

$$FE_{solo} = \frac{[M]_{chuva} / [Al]_{chuva}}{[M]_{solo} / [Al]_{solo}} \quad \begin{array}{l} [M] = \text{concentração de metal traço} \\ [Al] = \text{concentração de Al (metal de referência)} \end{array} \quad (\text{equação 5})$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ESPÉCIES MAJORITÁRIAS

As determinações de pH na água de chuva de Ribeirão Preto foram realizadas de setembro de 2002 a dezembro de 2005, somando 157 amostras. Destas, aproximadamente 84% apresentaram pH menor que 5,5, com uma média ponderada pelo volume (MPV) de 5,12 (**Tabela 1**). Visto que o pH da água em equilíbrio com o CO₂ atmosférico é 5,60, estes resultados demonstram que a grande maioria dos eventos de chuva em Ribeirão Preto tem um excesso de acidez (**Figura 2**).

Tabela 1. Média aritmética (MA) ± desvio padrão, concentrações mínimas e máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) ± desvio padrão de pH, condutividade, k, ($\mu\text{S cm}^{-1}$), COD ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e cátions majoritários ($\mu\text{mol L}^{-1}$), medidos em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto; o número de amostras analisadas está entre parênteses

	pH	k	COD	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
MA	5,05 (157)	17,4 (157)	433 ± 582* (164)	6,5 ± 14 (175)	3,7 ± 6,2 (172)	8,2 ± 13,0 (175)	2,9 ± 4,8 (168)
Mínimo	3,71	2,15	28	0,18	0,14	0,12	0,07
Máximo	6,71	110	17000	99	41	85	32
MPV_{geral}	5,12	10,9	282 ± 24*	3,9 ± 0,5	2,1 ± 0,2	5,0 ± 0,5	1,8 ± 0,2
MPV_{safra}	5,09 (64)	14,7 (64)	447 ± 52* (65)	7,6 ± 1,2 (70)	3,4 ± 0,4 (68)	8,6 ± 1,2 (71)	3,1 ± 0,4 (66)
MPV_{entressafra}	5,14 (93)	8,81 (93)	201 ± 24 (99)	1,8 ± 0,2 (105)	1,3 ± 0,1 (104)	2,9 ± 0,4 (104)	1,1 ± 0,1 (102)

* Médias calculadas excluindo o valor máximo (17000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e que serão discutidas adiante.

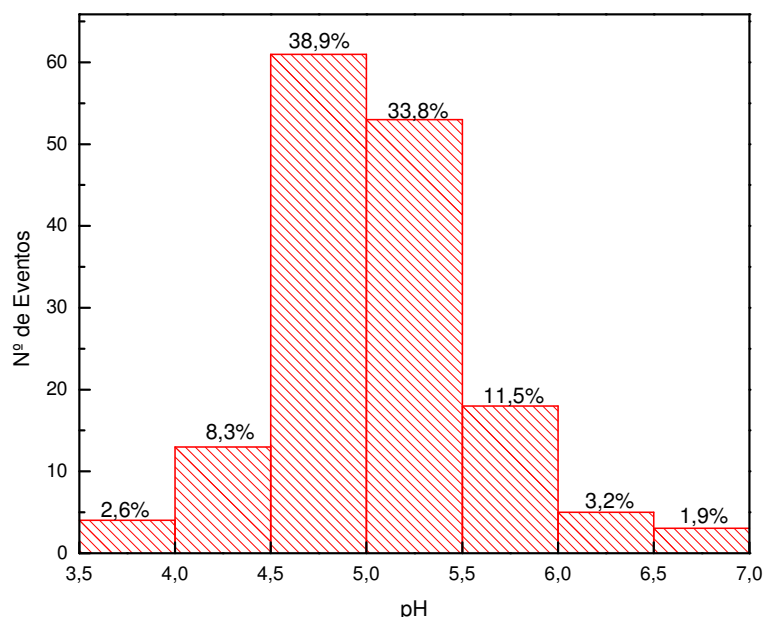


Figura 2. Distribuição dos eventos de chuva de Ribeirão Preto em faixas de pH.

Os pHs médios obtidos para águas de chuva de diversas regiões do Brasil estão mostrados na **Tabela 2** para facilitar a comparação. Na cidade de Rio Grande,

no sul do Brasil, o pH da água de chuva variou de 3,6 a 7,8, sendo que as primeiras parcelas de chuva apresentaram os valores mais baixos de pH, caracterizando o fenômeno de “washout” (MIRLEAN; VANZ; BAISCH, 2000). Em estudos realizados no Lago Calado, na Amazônia Central, Williams, Fisher e Melack (1997), encontraram uma fraca correlação entre a soma da concentração dos íons $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ (comumente as maiores fontes antrópicas de espécies ácidas) e $[\text{Cl}^-]$ versus $[\text{H}^+]$, indicando que apenas uma porção destes íons pode ter contribuído para a acidez da chuva e, portanto a acidez pode ter sido largamente derivada de outras fontes como ácidos orgânicos biogênicos. Em uma região urbana como a cidade de São Paulo, os ácidos orgânicos de baixa massa molecular como acético e fórmico provenientes da queima de combustível automotivo, foram apontados como fontes relevantes de acidez na água de chuva (FORNARO; GUTZ, 2003). O pH médio da chuva avaliado em São Paulo se assemelha a regiões da Amazônia.

Tabela 2. Comparação dos valores de pH (médios) obtidos nas chuvas de Ribeirão Preto com os de outros locais do Brasil

Local	pH (nº de amostras)
Ribeirão Preto *	5,1 (157)
Bragança Paulista ^a	4,4
Campinas ^a	4,5
Piracicaba ^a	4,5
Santa Maria da Serra ^a	4,4
Lago Calado (Amazônia) ^b	4,7 (95)
São Paulo ^c	4,8 (52)
Serra do Navio ^d	5,1(107)
Rio Grande, RS ^e	3,6 – 7,8

*este trabalho

^bWILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997

^dFORTI et al., 2000

^aLARA et al., 2001

^cFORNARO; GUTZ, 2003

^eMIRLEAN; VANZ; BAISCH, 2000

A análise de aerossóis atmosféricos em Araraquara revelou um aumento médio de até cerca de 400% na concentração de espécies ácidas como SO_2 , HCl e HNO_3 durante o período de safra da cana-de-açúcar, o que foi atribuído à maior queima de biomassa no período (ALLEN; CARDOSO; da ROCHA, 2004). Na região da bacia do Rio Piracicaba (SP) a acidez média da água de chuva variou entre 4,4 e 4,5 nos 4 sítios de amostragem (**Tabela 2**), sendo estes valores similares àqueles encontrados em regiões mais industrializadas, onde a acidez está fortemente relacionada com atividades antrópicas (LARA et al., 2001). Os autores discutem que no sítio de amostragem de Bragança Paulista, a associação encontrada entre COD e H^+ sugere que emissões biogênicas de matéria orgânica poderiam ser uma fonte significativa de acidez nesta região. Já em Campinas, que é a área mais industrializada e urbanizada na bacia, observou-se uma alta correlação entre H^+ e SO_4^{2-} e NO_3^- , sugerindo que enxofre e nitrogênio têm um importante papel na acidificação da chuva nesta parte da bacia. Finalmente, Lara et al. (2001), colocam que a queima da palha da cana-de-açúcar parece exercer o controle principal na química atmosférica dos sítios de amostragem de Piracicaba e Santa Maria da Serra que são cidades muito semelhantes quanto ao cultivo de cana-de-açúcar, à região de Ribeirão Preto. A concentração hidrogeniônica média das chuvas de Piracicaba é cerca de 5 vezes maior que aquela encontrada em Ribeirão Preto. Outro ponto importante é que em Ribeirão Preto a influência da queima da palha da cana-de-açúcar no pH da água de chuva não foi observada, uma vez que os pHs no período de safra (5,14) e entressafra (5,09) foram muito similares (**Tabela 1**). Talvez a maior ressuspensão do solo causada pelas atividades agrícolas na época da safra possam ter contribuído para neutralizar parte da acidez da chuva. Outro ponto a ser considerado é que Ribeirão Preto tem uma frota automotiva de cerca de 263 mil

veículos (DENATRAN), desta forma o pH das chuvas pode estar sob forte influência da queima de combustíveis fósseis durante todo o ano, que libera espécies ácidas como SO_2 e NO_x para a atmosfera (BERNER; BERNER, 1996; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

Nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto foram medidas condutividades entre 2,15 e $110 \mu\text{S cm}^{-1}$ (**Tabela 1**) sendo que a maioria das amostras (74,5%) teve a condutividade abaixo de $20 \mu\text{S cm}^{-1}$. A correlação entre pH e condutividade mostra que os menores valores de pH foram obtidos em amostras cujos valores de condutividade eram mais elevados quando comparados aos demais (**Figura 3**), sendo este comportamento similar ao que foi observado na chuva da cidade do Rio Grande, onde a condutividade variou entre 4 e $39 \mu\text{S cm}^{-1}$ (MIRLEAN; VANZ; BAISCH, 2000). Este resultado demonstra que, ao contrário do observado para diversas regiões costeiras (VIEL, 2001), os íons derivados de espécies ácidas exercem grande influência sobre a condutividade das águas de chuva nesta região. Visto que o íon H^+ apresenta uma condutividade bastante elevada, é plausível que a variação no pH se correlacione com a condutividade das amostras de chuva.

Neste trabalho também foi observado que as maiores condutividades foram encontradas naquelas amostras onde as concentrações de COD foram as mais elevadas, indicando que espécies orgânicas podem influenciar na quantidade de íons presentes na atmosfera de Ribeirão Preto. Este fato é verificado pela significativa correlação linear (0,82718) existente entre as medidas de COD e condutividade (**Figura 4**).

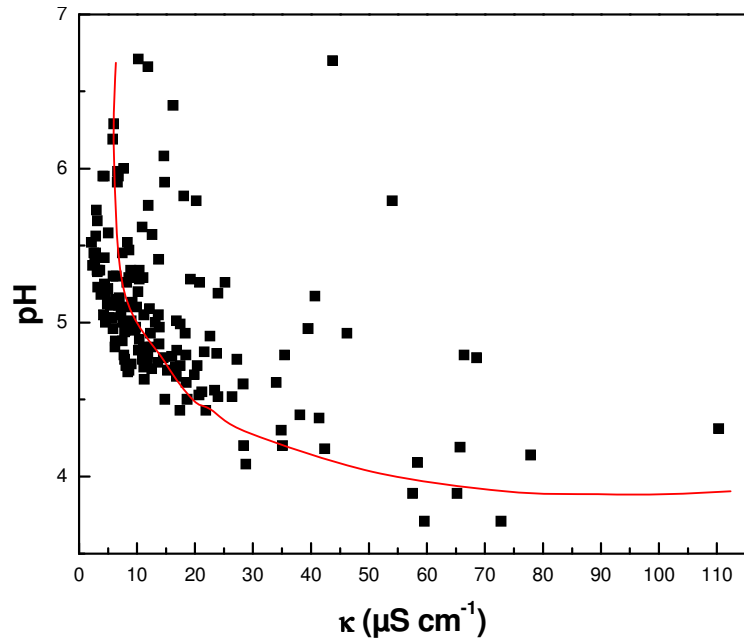


Figura 3. pH versus condutividade das águas de chuva de Ribeirão Preto. A curva foi adicionada visualmente.

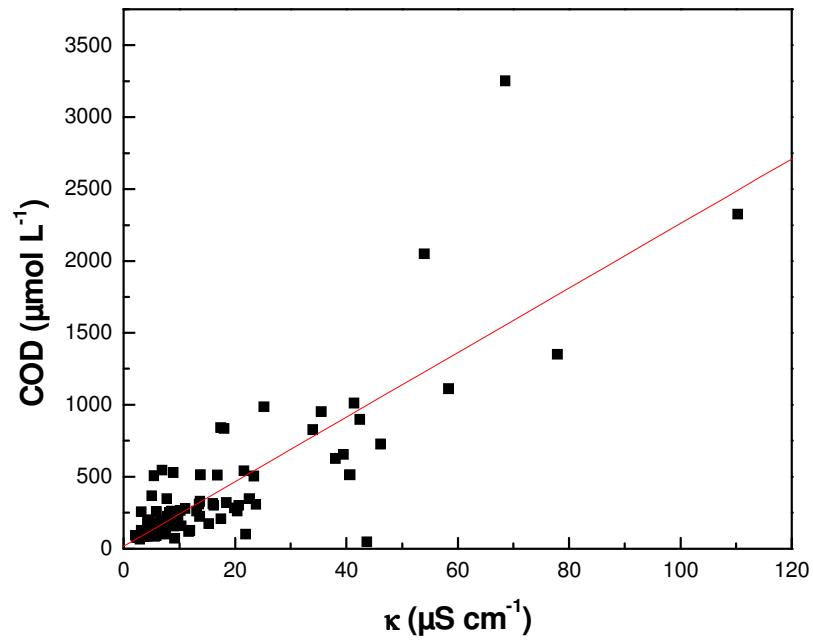


Figura 4. Correlação linear obtida entre as concentrações de COD e a condutividade em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto.

Com o objetivo de avaliar se espécies orgânicas ácidas contribuem significativamente na diminuição do pH da chuva, foi realizada a correlação linear entre COD e concentração de H^+ . Esta correlação apesar de significativa para 95% de confiança (0,41885) foi relativamente fraca.

As concentrações de COD encontradas nas chuvas de Ribeirão Preto variaram em três ordens de magnitude, isto é, de 28,2 a 17000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (**Tabela 1**). A **Figura 5** mostra a concentração de COD nas águas de chuva de Ribeirão Preto coletadas de julho de 2004 a dezembro de 2006, totalizando 165 eventos.

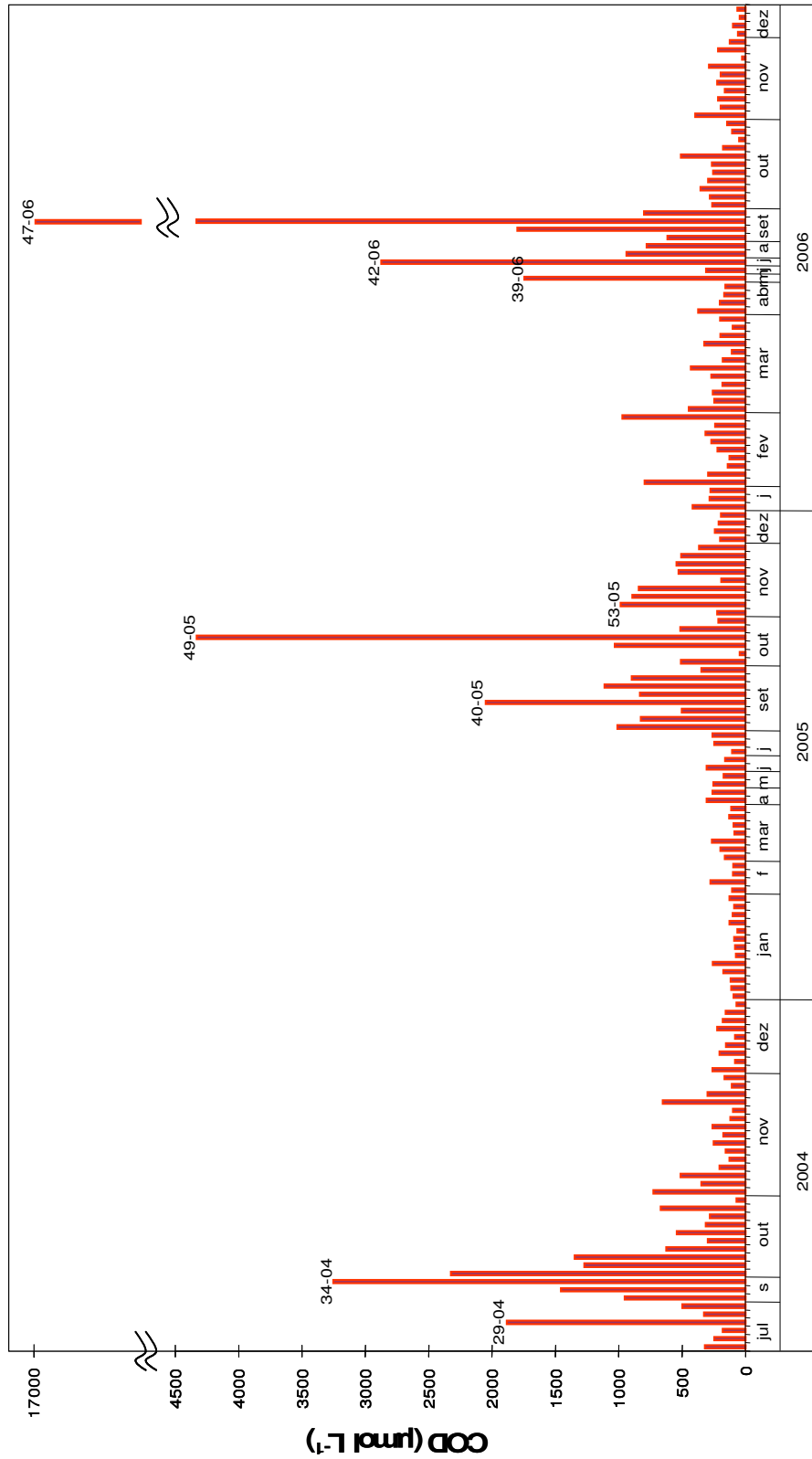


Figura 5. Concentrações de COD medidas em amostras de água de chuva em Ribeirão Preto de julho de 2004 a dezembro de 2006.

A elevada concentração de COD na chuva 29-04 (19/07/2004; **Figura 5**) poderia ser justificada pelo período de estiagem de 7 dias (que poderia levar a acumulação de espécies orgânicas na atmosfera) e pequeno volume de chuva (29 mL), o que caracteriza um processo de lavagem da atmosfera (washout). Porém o aumento na concentração de COD nas chuvas a partir do evento número 32-04 (15/09/2004) não pode ser justificado devido ao longo período de estiagem (57 dias) porque nos eventos subseqüentes ocorridos com diferença de poucos dias, a concentração de COD continuou a subir. Os volumes de chuva dos eventos de número 30-04 a 34-04 de setembro de 2004 foram: chuva 30-04 (320 mL); chuva 31-04 (14,0 mL); chuva 32-04 (200 mL); 33-04 (30 mL) e 34-04 (190 mL). O evento 32-04, mesmo apresentando um volume cerca de 14 vezes maior que o evento 31-04, apresentou uma concentração de COD aproximadamente 2 vezes maior; o mesmo comportamento sendo observado em relação aos eventos 33 e 34-04 caracterizando a elevada concentração de matéria orgânica presente na atmosfera. A amostra 40-05 apresentou um pico de COD que também não pode ser justificado nem pelo período de estiagem (7 dias) e nem pelo volume de amostra (163,2 mL), tendo em vista que o evento subseqüente (chuva 41-05) ocorreu 5 dias depois e apresentou um volume ainda menor (64,8 mL) e baixa concentração de COD. No caso da amostra 49-05 (98 mL) foram 3 dias de estiagem antes do evento. A concentração de COD de cerca de $17000 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra 47-06 é notável, sendo que o volume do evento foi de 980 mL. A possível contaminação da amostra não deve justificar este resultado tendo em vista que picos igualmente elevados foram observados para Ca^{2+} e K^+ nesta amostra (ORLANDO, E. A., informação verbal)¹. Este tipo de análise aliada ao baixo coeficiente de correlação linear entre o número

¹Informação fornecida por ORLANDO em janeiro de 2007.

de dias de estiagem e a concentração de COD na amostra ($r = 0,18618$), assim como o volume de chuva e COD ($r = 0,013685$) sugerem que as elevadas concentrações de COD nas amostras não estão necessariamente relacionadas ou com o pequeno volume da amostra ou com o tempo de estiagem, mas provavelmente com a emissão pirogênica de carbono orgânico.

As concentrações médias de COD em Ribeirão Preto relatadas na **Tabela 1** não incluem o resultado obtido na amostra 47-06 ($17000 \mu\text{mol L}^{-1}$) visto que este valor foi bastante atípico, o qual deslocaria a média aritmética de 433 para $534 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a média ponderada pelo volume de 282 para $555 \mu\text{mol L}^{-1}$, diminuindo a representatividade do valor médio.

Williams, Fisher e Melack (1997), relatam resultados médios ponderados pelo volume de COD em água de chuva de $159 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (Lago Calado – Amazônia Central), o que corresponde a cerca de três quartos da média ponderada pelo volume obtida neste trabalho ($282 \mu\text{mol L}^{-1}$, **Tabela 1**). Lara et al. (2001), relatam médias de concentrações de COD em água de chuva de $50,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em Campinas, $58,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em Bragança Paulista, $76,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em Santa Maria da Serra e $94,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em Piracicaba, valores também muito menores que o encontrado na chuva de Ribeirão Preto. Já na microrregião de Araraquara, onde o cultivo de cana-de-açúcar ocupa aproximadamente 186.000 ha, a MPV para COD em amostras de chuva coletadas por cerca de um ano entre 2005/2006 foi de $412 \mu\text{mol L}^{-1}$ (FRANCISCO, J., informação pessoal)², sendo este valor mais elevado que o encontrado em Ribeirão Preto. O sítio de amostragem em Araraquara é localizado muito próximo à rodovia Washington Luis, onde há um tráfego intenso de automóveis e caminhões, que podem contribuir com emissão de substâncias

² FRANCISCO, J. Mensagem recebida por cidelmara@yahoo.com.br em 16 de janeiro de 2007.

orgânicas devido à combustão incompleta dos combustíveis. Outro ponto a ser considerado é a produção de laranja, visto que a região é responsável pela exportação de 70% do suco concentrado do Brasil, e neste município se localiza a maior empresa do país na produção de suco cítrico (PREFEITURA DE ARARAQUARA).

Considerando que a média histórica de chuva em Ribeirão Preto (últimos 70 anos) de 1481,3 mm (SCARPARI, M. S., informação pessoal)³, o fluxo de COD calculado foi de $0,42 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Este resultado é muito similar ao fluxo calculado na Amazônia ($0,4 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$; WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997) onde também há grande queima de biomassa, sinalizando para uma importante fonte local de emissão. Para águas de chuva marinhas / costeiras o fluxo de COD são bem inferiores, variando de $0,05$ a $0,2 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (WILLEY et al., 2000).

A faixa de concentração para K^+ na água de chuva de Ribeirão Preto variou de $0,18$ a $99 \mu\text{mol L}^{-1}$, seguida de perto pelo Ca^{2+} , que variou de $0,12$ a $85 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto as concentrações de Mg^{2+} e Na^+ tiveram as concentrações máximas em torno de $30\text{-}40 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Tabela 1; Figuras 6 e 7). É interessante notar que a faixa de concentração de Ca^{2+} no solo mundial (de 700 a $500 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$) é cerca de 10 vezes mais elevada que a de K^+ (de 80 a $37 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$; SPARKS, 2003), enquanto que nas águas de chuva coletadas em Ribeirão Preto se observaram concentrações próximas destes íons.

As concentrações médias calculadas para todos os cátions analisados são menores no período de entressafra que no período de safra, quando existe uma maior queima de biomassa e atividades agrícolas mais intensas na região. No período de safra (abril a outubro) a concentração média de K^+ foi cerca de quatro

³ SCARPARI, M. S. Mensagem recebida por cidelmara@yahoo.com.br em 25 de janeiro de 2007.

vezes maior que a concentração média no período de entressafra (novembro a março; **Tabela 1**), coincidente com o que foi observado em águas de chuva da região de Piracicaba (LARA et al., 2001). Pelas **Figuras 6 e 7** é possível observar que todos os picos de concentração dos cátions majoritários medidos em água de chuva de Ribeirão Preto apareceram em períodos de safra. Ainda que novembro esteja classificado como entressafra neste trabalho, sabe-se que é o final do período de safra e que ainda podem ocorrer queimadas, só que em menor escala. Na Bacia do Rio Piracicaba o aumento da concentração de K^+ foi atribuído à queimada de biomassa no período de safra, com suporte na associação de K^+ e Cl^- que podem ser emitidos durante a combustão de biomassa na forma de KCl (LARA et al., 2001). É importante ressaltar que durante o período de safra as usinas de açúcar e álcool utilizam o bagaço da cana como combustível, o que contribui para elevar a concentração das espécies biogênicas na atmosfera. Kulshrestha et al. (2003), verificaram um aumento na concentração de K^+ antes de um evento de chuva com pH menor que 5,6, associando os baixos pHs às emissões biogênicas.

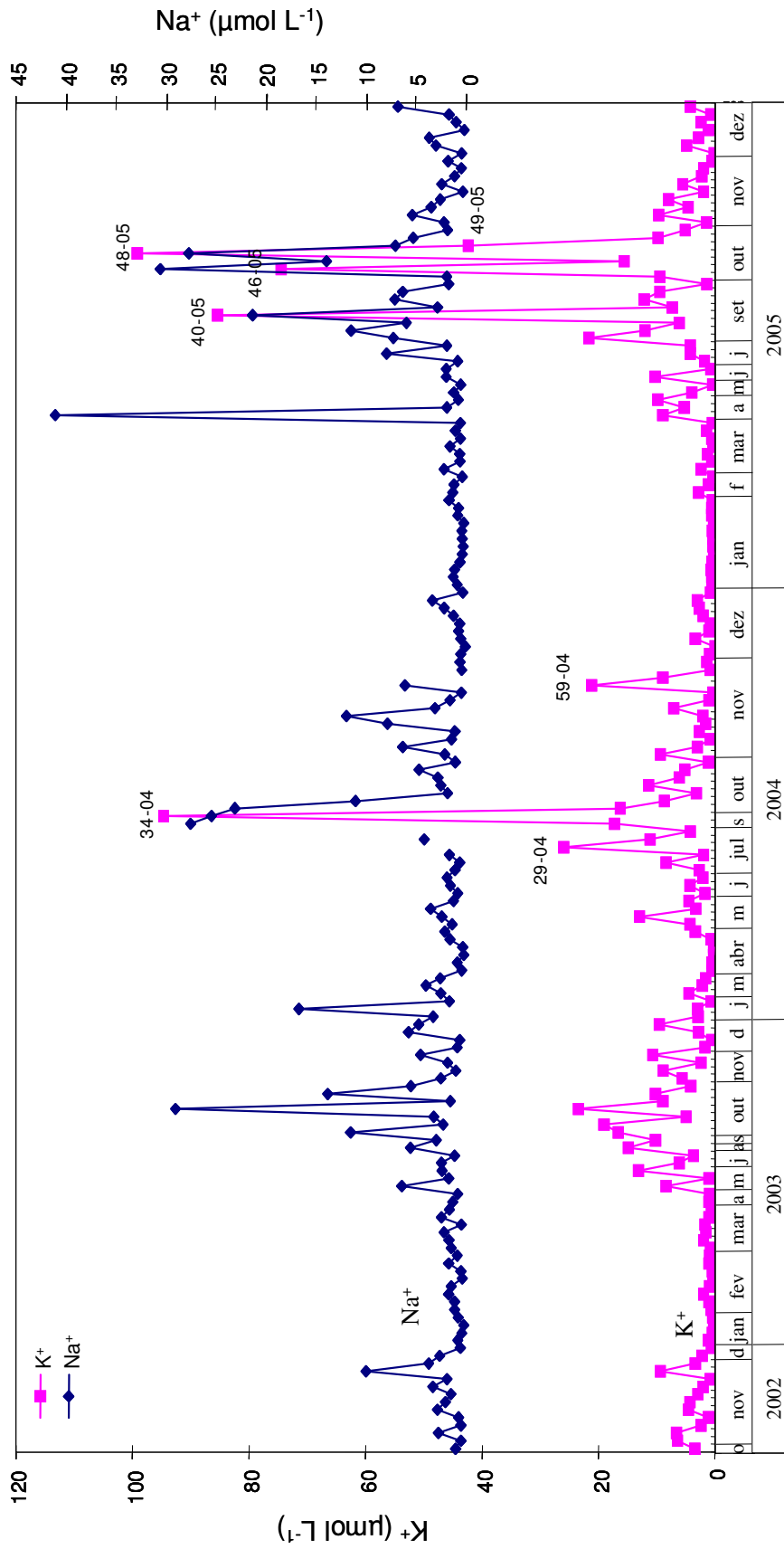


Figura 6. Concentrações de K^+ e Na^+ determinadas em água de chuva de Ribeirão Preto. Os números de algumas amostras estão indicados.

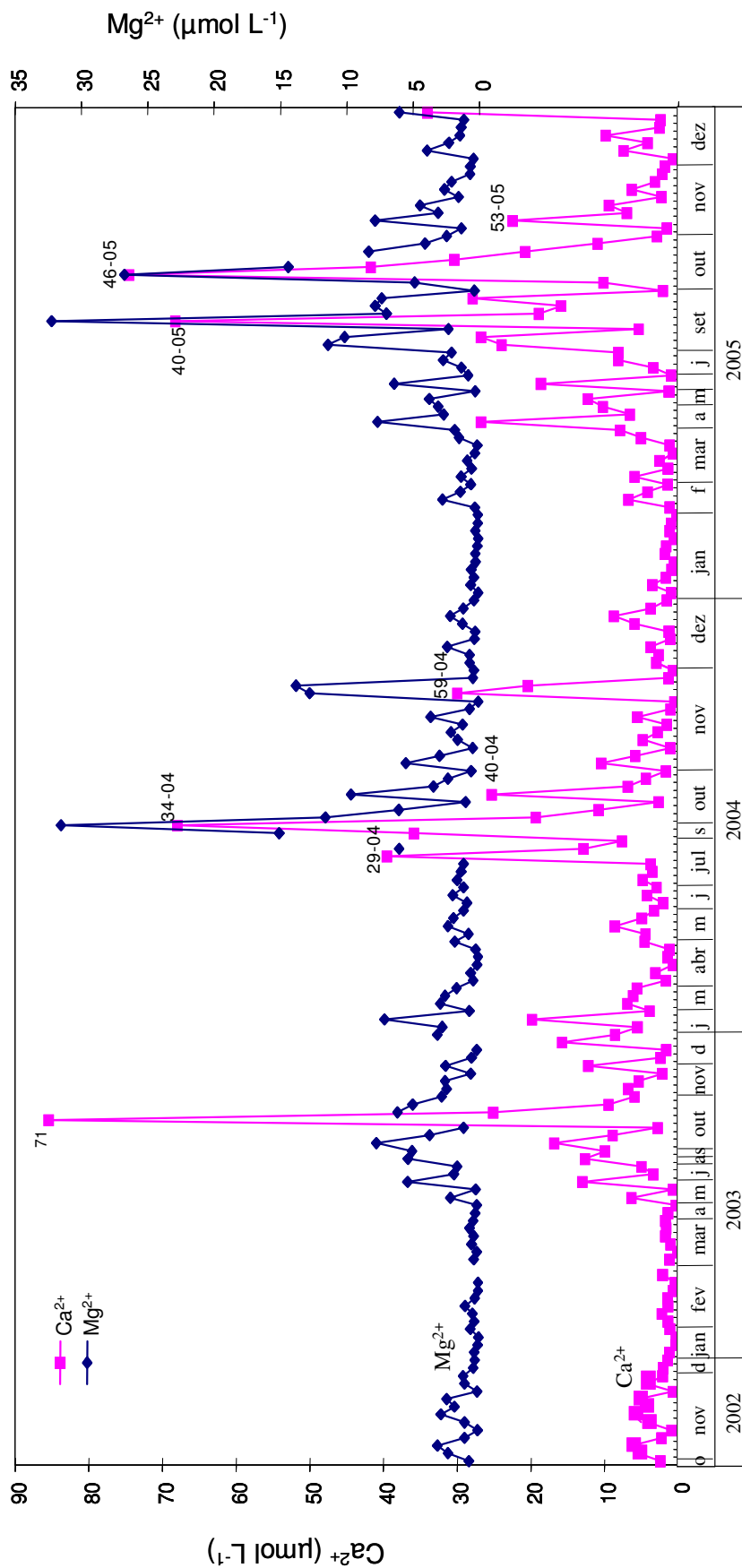


Figura 7. Concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} determinadas em água de chuva de Ribeirão Preto. Os números de algumas amostras estão indicados.

Foi feito um levantamento das concentrações de cátions majoritários em outras regiões do Brasil, com o objetivo de contextualizar os resultados obtidos em Ribeirão Preto (**Tabela 3**). No Lago Calado (AM) é sugerido que a composição da água de chuva é primariamente influenciada por aerossóis marinhos e emissões biogênicas terrestres (WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997). Na Ilha Grande (RJ), o cátion Na^+ foi considerado exclusivamente de origem marinha, sendo que K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foram principalmente atribuídos aos aerossóis marinhos e também aos aerossóis solúveis originados da vegetação da Ilha Grande e Serra do Mar (de SOUZA et al., 2006). Em Aceguá (região de Candiota, RS, localizado a 57 km da usina termelétrica de carvão Presidente Médici), para o cálculo do fator de enriquecimento com relação à água do mar, o Na^+ foi considerado como elemento de referência. Cerca de 5% dos íons Ca^{2+} e K^+ e 50% de Mg^{2+} foram atribuídos à origem marinha, sendo que Ca^{2+} e Mg^{2+} foram associados a partículas do solo. A origem do K^+ foi atribuída principalmente à queima de biomassa, incluindo a prática para limpeza de áreas para plantio e a palha de arroz, a qual é abundante na região (MIGLIAVACCA et al., 2004). As maiores concentrações de cátions majoritários agrupadas na **Tabela 3** foram observadas nas chuvas da cidade de Figueira (sítio de amostragem localizado em uma região rural nas imediações de uma usina termelétrica de carvão, na região nordeste do Paraná), onde a presença dos cátions K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foi atribuída principalmente à ressuspensão de material particulado do solo e ao uso de fertilizantes, sendo que o sódio adsorvido na cinza resultante do processo de queima do carvão é apontada como uma provável fonte de Na^+ para a atmosfera local (FLUES et al., 2002). Já em São Paulo, que é um grande centro urbano, foi sugerido que os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ podem estar associados principalmente à ressuspensão de poeira de solo, assim como às atividades da

construção civil (LEAL et al., 2004). A composição da água de chuva na Bacia Hidrográfica Guaíba (região urbana no Rio Grande do Sul, onde existem diversas fontes antrópicas de substâncias para a atmosfera como veículos, refinaria de petróleo, complexo de indústria petroquímica, estações termelétricas de carvão, entre outras) é semelhante àquela encontrada em São Paulo, diferindo de Ribeirão Preto principalmente quanto às concentrações de Na^+ observadas.

Por meio da análise de componentes principais Lara et al. (2001), sugerem algumas fontes qualitativas de espécies químicas para a atmosfera da Bacia do rio Piracicaba, a saber: (1) influência da poeira do solo associada com Ca^{2+} e Mg^{2+} ; (2) queima de biomassa, mais especificamente queima da palha de cana-de-açúcar, associada com K^+ e Cl^- ; (3) emissões industriais, referentes à H^+ com significativa correlação com SO_4^{2-} e NO_3^- ; (4) ácidos orgânicos, com COD correlacionado com H^+ . Para o sítio de Piracicaba, a queima da cana-de-açúcar domina a variabilidade dos dados, seguida pelos íons presentes na poeira do solo, como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Na Serra do Navio (AP), utilizando-se a análise de componentes principais, sugere-se que K^+ e Mg^{2+} podem ser associados a fontes biogênicas, além do que no período de seca K^+ também é associado à queima de biomassa (FORTI et al., 2000).

Tabela 3. Comparação das concentrações médias de cátions majoritários observadas na água de chuva de Ribeirão Preto com as médias obtidas em outras regiões do país

	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	μmol L ⁻¹			
Ribeirão Preto, SP [*]	3,9	2,1	5,0	1,8
Bragança Paulista, SP ^a	2,5	2,3		0,6
Piracicaba, SP ^a	2,9	2,7	2,7	1,2
Santa Maria da Serra, SP ^a	3,5	4,5	3,9	1,15
Campinas, SP ^a	3,4	2,7	1,9	0,7
São Paulo, SP ^b	2,6	15	5,3	2,5
Serra do Navio, AP ^c	4,7	17	13	9,5
Lago Calado, AM ^d	0,8	2,4	1,2	0,5
Bacia Hidrográfica Guaíba, RS ^e	2,8	11	4,2	1,9
Aceguá, RS ^f	3,3	5,9	2,7	1,2
Figueira, PR ^g	10	35	16	6
Ilha Grande, RJ ^h	7,1	142	4,6	20

^{*}este trabalho

^cFORTI et al., 2000

^fMIGLIAVACCA et al., 2004

^aLARA et al., 2001

^dWILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997

^gFLUES et al., 2002

^bLEAI et al., 2004

^eMIGLIAVACCA et al., 2005

^hde SOUZA et al., 2006

Na região de Ribeirão Preto se buscou avaliar a utilização de íon K⁺ como traçador de queima de biomassa, o que se mostrou bastante viável devido à clara sazonalidade observada. Tendo em vista a também evidente sazonalidade nas concentrações de COD, a avaliação da correlação entre ambos se torna um parâmetro bastante útil na confirmação de fontes.

Para os eventos destacados na **Figura 5** houve uma correspondência entre o aumento da concentração de COD e o aumento da concentração de K⁺ e Ca²⁺ (**Figuras 6 e 7**), parecendo indicar que tanto a queima de biomassa como a ressuspensão do solo apresentam grande influência nas concentrações de COD em Ribeirão Preto. A correlação linear entre a concentração de COD e de K⁺ foi de 0,70341 e entre COD e Ca²⁺ foi de 0,61638, o que parece sinalizar que as chuvas de Ribeirão Preto se apresentam sob a influência da queimada de palha da cana-de-açúcar e também da ressuspensão do solo.

Em Ribeirão Preto Na⁺ mostrou uma correlação linear significativa com K⁺ (0,67626), e também com Ca²⁺ (0,77822), indicando que Na⁺ pode ser de fonte pirogênica e também de ressuspensão do solo. Este fato é distinto do que foi observado em Araraquara para o material particulado atmosférico, onde Na⁺ não se correlacionou com K⁺ ou Ca²⁺, sendo levantada a hipótese de Na⁺ ser principalmente de origem marinha (ALLEN; CARDOSO; da ROCHA, 2004).

Baseado na média histórica do volume de chuvas em Ribeirão Preto (1481 mm) foi possível calcular os fluxos de deposição anuais médios dos cátions majoritários por via úmida. O maior fluxo foi de Ca²⁺, seguido em ordem decrescente por K⁺, Na⁺ e Mg²⁺ (**Tabela 4**). O fluxo de deposição por via úmida em Ribeirão Preto para Ca²⁺ apresentou-se 2,5 vezes maior que em Piracicaba e 1,8 vezes maior que em Santa Maria da Serra, sítios de amostragem também com elevada atividade canavieira e com o índice pluviométrico anual (1200 a 1500 mm) similares a Ribeirão Preto. Em relação a K⁺ e Mg²⁺, os fluxos de deposição destes cátions em Ribeirão Preto foram cerca de 2 vezes maiores sendo que para Na⁺ o fluxo em Ribeirão Preto foi similar à Piracicaba e cerca de dois terços daquele de Santa Maria da Serra (**Tabela 4**).

Tabela 4. Fluxos anuais de deposição úmida de íons majoritários (mmol m⁻²ano⁻¹)

	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Ribeirão Preto	5,8	3,1	7,4	2,7
Piracicaba, SP ^a	3,2	3,0	3,0	1,3
Santa Maria da Serra, SP ^a	2,9	4,9	4,2	1,3
Lago Calado, AM ^b	2,3	6,7	3,3	1,3
Hyderabad, Índia ^c	3	5	7	1,5
Al-Hashimya, Jordânia ^d	1,2	9,3	17,4	1,9
Pq Kruger, África do Sul ^e	13,3	20	6,4	3,4

^aeste trabalho ^bWILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997 ^dAL-MOMANI; YA'QOUB; AL-BATAINEH, 2002

^aLARA et al., 2001 ^cKULSHRESTA et al., 2003 ^eMPHEPYA et al., 2006

Em Ribeirão Preto pode-se observar uma deposição anual por via úmida de Ca^{2+} menor que em Al-Hashimya (índice pluviométrico anual de cerca de 200 mm), na Jordânia, onde a origem deste elemento foi atribuída à influência do próprio solo da região e do deserto do Saara, sendo que a deposição úmida de Ca^{2+} estimada foi maior que a deposição seca (AL-MOMANI; YA'QOUB; AL-BATAINEH, 2002). A deposição por via úmida de Na^+ em Ribeirão Preto apresentou-se próxima àquela de regiões brasileiras como Piracicaba e Santa Maria da Serra, enquanto foi cerca de dois terços daquela relatada para Hyderabad (índice pluviométrico anual de 900 mm), na Índia, onde este cátion é atribuído à origem marinha. A deposição de K^+ por via úmida em Ribeirão Preto apresentou-se aproximadamente metade daquela observada no Parque Kruger, região de savana da África do Sul (precipitação anual entre 600 a 900 mm ano) e onde é intensa a queima de biomassa no período de seca.

3.2. METAIS TRAÇOS: Cd, Pb, Cu, Zn e Al

A análise de traços requer um controle muito rigoroso de contaminações e, a fim de verificar a eficiência dos métodos de purificação de reagentes e manuseio de todos os materiais, foram avaliados brancos de reagentes por voltametria de redissolução catódica (**Tabela 5**). Os resultados obtidos apresentam-se bastante satisfatórios sendo que a média do branco contendo HCl e NH_4OH não é significativamente diferente do branco contendo apenas o ligante e o tampão (teste t, $P = 0,05$). Desta forma, pode-se realizar a acidificação e a posterior neutralização das amostras de água de chuva com segurança para a análise de Cu por voltametria. Não foi necessário corrigir os valores de concentração das amostras

analisadas, pois as concentrações de cobre nos brancos de reagentes estiveram dentro do desvio padrão do método.

Tabela 5. Concentrações individuais, médias e desvios padrões (S) de cobre (nmol L^{-1}) obtidos para o branco de reagentes contendo apenas (1) água ultrapura (sistema Milli-Q – Millipore), oxina e tampão e (2) quando adicionado também de HCl e NH_4OH .

Branco de Reagentes	[Cu] alíquotas individuais	[Cu] média \pm S
1: água ultrapura + oxina + H_3BO_3	0,79; 1,0; 0,18	$0,66 \pm 0,43$
2: (1) + HCl e NH_4OH	1,20; 0,20; 1,28; 1,29	$0,99 \pm 0,53$

A **Figura 8** ilustra a boa resolução dos voltamogramas obtidos durante a análise de um branco de reagentes sendo o menor sinal inferior a 0,5 nA.

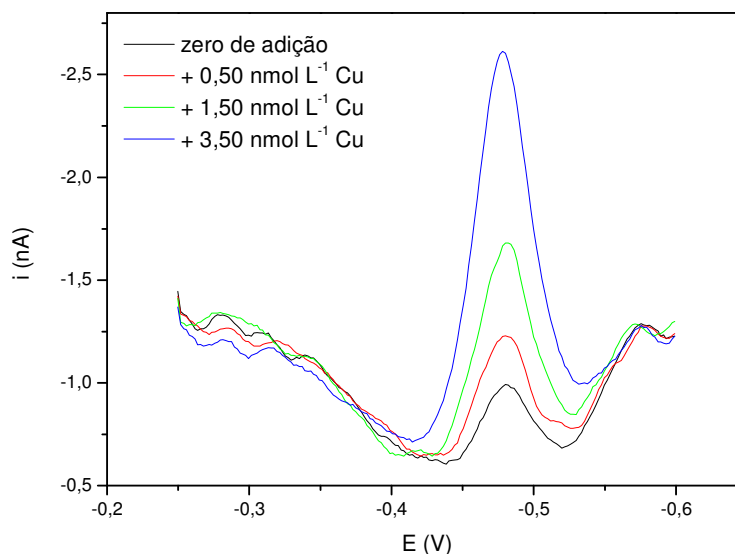


Figura 8. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para água ultrapura usando $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de oxina e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão borato (concentrações finais) após 2 minutos de pré-concentração em -1 V , com três adições de cobre de $0,50 \text{ nmol L}^{-1}$, $1,50 \text{ nmol L}^{-1}$ e $3,50 \text{ nmol L}^{-1}$. A concentração de cobre determinada foi de $0,79 \text{ nmol L}^{-1}$.

As amostras de chuva analisadas por voltametria de redissolução catódica apresentaram concentrações de Cu entre $1,5$ e $20,5 \text{ nmol L}^{-1}$ e a maioria delas apresentou um baixo desvio padrão relativo (**Tabela 6**). A amostra 61-04 foi a que apresentou o maior desvio padrão relativo entre as medidas, isto é, 42% , o que é

esperado para concentrações tão baixas. Para as demais amostras analisadas o desvio padrão relativo máximo foi de 11%, o que demonstra a boa repetibilidade das medidas.

Tabela 6. Cobre dissolvido em amostras de chuva de Ribeirão Preto em nmol L^{-1} . Concentração de cobre para alíquotas individuais, média aritmética, desvio padrão (S) e desvio padrão relativo (RS)

amostra n ^o	[Cu] valores individuais nmol L^{-1}			Média nmol L^{-1}	S	RS (%)
38-04	11,1	11,00		11,0	0,04	0,3
39-04	5,35	6,05	4,93	5,4	0,57	10
41-04	3,07	2,68		2,9	0,28	9,6
42-04	7,03	6,87		7,0	0,11	1,6
46-04	1,54	1,80		1,7	0,18	11
61-04	3,43	1,74	1,78	2,3	0,96	42
62-04	16,3	17,6	15,51	16,5	1,07	6,5
63-04	9,64	8,86		9,30	0,55	6,0
66-04	19,9	20,09	21,48	20,5	0,87	4,2
67-04	4,21	4,16		4,20	0,04	0,8
10-05	1,45	1,53	1,43	1,50	0,05	3,6
12-05	3,81	3,45		3,6	0,25	7,0
19-05	3,78	3,58		3,7	0,14	3,8

Foram calculados os limites de detecção (LD, 3σ) alcançados por absorção atômica com atomização eletrotérmica, sendo estes: Cd $0,11 \text{ nmol L}^{-1}$, Pb $1,64 \text{ nmol L}^{-1}$, Cu $4,25 \text{ nmol L}^{-1}$, Zn $18,7 \text{ nmol L}^{-1}$ e Al 161 nmol L^{-1} . As médias das concentrações obtidas na análise de branco dos reagentes em relação a estes metais em oito ocasiões distintas foram $0,40$, $2,50$, $9,59$ e 68 nmol L^{-1} para Cd, Pb, Zn e Al, respectivamente. No caso do Cd e Pb, as concentrações destes metais no branco estão próximas do limite de detecção e da média de Cd e Pb nas amostras, o que pode levar a uma grande variabilidade nos resultados obtidos. Já para Zn e Al, a concentração do branco de reagentes foi tipicamente 10% e 20%, respectivamente, daquela obtida nas amostras, sendo que o controle de contaminação foi considerado

adequado para estes metais. No caso do Cu a análise do branco foi realizada apenas por voltametria, como discutido anteriormente.

Foram realizadas as análises de metais em amostras de água de chuva coletadas a partir de agosto de 2002 até dezembro de 2005. O número restrito de amostras analisadas para Cd (56), se deve ao fato de muitas delas estarem abaixo do LD do método (**Tabela 7**).

Tabela 7. Média Aritmética (MA) \pm desvio padrão, Média Geométrica (MG), Média ponderada pelo Volume (MPV) \pm desvio padrão, em nmol L^{-1} , das concentrações dos metais Cd, Pb, Cu, Zn e Al, medidas em água de chuva em Ribeirão Preto. O número de amostras analisadas encontra-se entre parênteses, sendo o mesmo para MPV_{geral}, MA e MG

	Cd	Pb	Cu	Zn	Al
MA	0,49 \pm 0,52	3,85 \pm 5,09	21,9 \pm 30,9	447 \pm 521	732 \pm 932
MG	0,33	2,38	9,6	196	393
MPV _{geral}	0,54 \pm 0,13 (56)	3,02 \pm 0,38 (94)	19,9 \pm 3,7 (98)	405 \pm 53 (120)	448 \pm 36 (126)
MPV _{safra}	0,55 \pm 0,17 (37)	3,45 \pm 0,68 (34)	17,2 \pm 5,2 (47)	616 \pm 103 (52)	556 \pm 136 (56)
MPV _{entressafra}	0,50 \pm 0,15 (19)	2,79 \pm 0,47 (60)	22,0 \pm 5,3 (51)	268 \pm 54 (68)	377 \pm 45 (70)

Apenas para Cd a concentração média ponderada pelo volume na água de chuva não apresentou diferença estatística (95% de confiança) entre os períodos de safra e entressafra. A sazonalidade observada em relação aos demais metais sinaliza para uma intensificação na emissão dos demais metais em Ribeirão Preto no período de safra, o que pode estar relacionado com a maior queima de biomassa e também à maior ressuspensão do solo neste período.

A **Tabela 8** traz as concentrações médias para os diversos metais analisados em água de chuva em diferentes partes do mundo.

Tabela 8. Concentrações médias, em nmol L⁻¹, de metais traços em água de chuva, obtidas em diferentes partes do mundo. O número de amostras, quando fornecido, está entre parênteses

	Cd	Pb	Cu	Zn	Al
Ribeirão Preto*	0,54 (56)	3,0 (94)	20 (98)	405 (120)	448 (126)
Cap Gris-Nez ^a	0,89 (34)	9,7 (33)	11 (34)	237 (35)	
Stillpond ^b	0,44	2,9	17	138	1111
New Castle ^c	2,2	6,3	21	390	904
Al-Hashimya ^d	105 (19)	130 (19)	156 (19)	18810 (19)	14297 (19)
Bacia Hid. Guaíba ^e			107	453	626
Singapura ^f	2,9	16	88	111	683
Aceguá, RS ^g			31	433	265

* este trabalho

^d AL-MOMANI; YA'QOUB; AL-BATAINEH, 2002

^a DEBOUDT; FLAMENT; BERTHO, 2004

^e MIGLIAVACCA et al., 2005

^b KIM; SCUDLARK; CHURCH, 2000

^f HU; BALASUBRAMANIAN, 2003

^c PIKE; MORAN, 2001

^g MIGLIAVACCA et al., 2004

No sítio de amostragem Al-Hashimya, uma das mais industrializadas cidade da Jodânia, foram observadas concentrações médias de metais muito maiores que aquelas encontradas nos demais sítios de amostragem comparados, sendo estas atribuídas, exceto para Al, a fontes antrópicas.

As concentrações de Cd obtidas em Ribeirão Preto apresentam-se da mesma ordem de magnitude daquela observadas em Cap Gris-Nez, uma região costeira da França, onde as amostras foram coletadas na zona rural sem uma significativa fonte local de poluição atmosférica, e em Stillpond, região estuarina na Baía de Chesapeake nos Estados Unidos. Fontes industriais parecem ter baixa influência em Ribeirão Preto visto que a concentração de Cd foi menor que em regiões industriais como Singapura e New Castle, no golfo do Maine nos Estados Unidos, o qual está situado a favor dos ventos do Vale do Rio Ohio, uma região bastante industrializada, e com áreas urbanas densamente povoadas no leste dos Estados Unidos (**Tabela 8**).

A concentrações médias de Pb e Cu encontradas nas chuvas deste trabalho

se aproximam das chuvas de regiões dos Estados Unidos com influência marítima, Stillpond, e industrial, New Castle, (**Tabela 8**). É sugerido que a concentração de Pb na chuva de Singapura é principalmente derivada do uso de gasolina aditivada com chumbo em alguns países da região e também à incineração de lixo (**Tabela 8**). Ribeirão Preto apresenta ainda concentração média de Cu semelhante àquela encontrada na região sul do Brasil, Aceguá, e está dentro do intervalo de concentrações obtido em chuvas do Mediterrâneo (entre 20 e 50 nmol.L⁻¹; GUIEU et al., 1997). Em Aceguá foi sugerido que a matéria orgânica encontrada na água de chuva (em concentrações acima de 0,4 mmol L⁻¹) poderia complexar o metal e, portanto retê-lo na forma dissolvida na água da chuva. A concentração média de Cu medida em Singapura é aproximadamente 4 vezes maior que aquela medida em Ribeirão Preto. Sendo que em Singapura este metal foi associado à queima de combustíveis fósseis, que incluem refinarias de petróleo, incineradores, usinas termelétricas, entre outros. Na Bacia Hidrográfica de Guaíba, com concentração de Cu 5 vezes maior que em Ribeirão Preto, é relatado que as emissões de uma usina termelétrica de carvão e indústria de aço apresentaram uma forte influência na concentração deste metal.

A concentração média de Zn nas chuvas de Ribeirão Preto está da mesma ordem de magnitude que aquelas observadas em Cap Gris-Nez, Stillpond e New Castle, (**Tabela 8**). Em Singapura é sugerido que Zn esteja associado a processos de combustão a altas temperaturas, como em Al-Hashimya.

Em relação ao Al, pode-se observar que a concentração média deste metal nas chuvas de Ribeirão Preto é intermediária entre as médias observadas na Bacia Hidrográfica Guaíba e Aceguá, onde é sugerido que existe a influência de fontes antrópicas e de solo. Em Ribeirão Preto, devido à relativamente baixa atividade

industrial, a ressuspensão do solo pode ter uma importância local relevante na sua emissão para a atmosfera, ainda que este metal esteja presente na planta e pode ser emitido durante a queima da palha.

Neste trabalho não se observou correlação significativa entre as concentrações de Zn e K⁺, diferentemente do que foi encontrado na Serra do Navio no período de seca, sendo associada à queima de biomassa (FORTI et al., 2000). O fato de Al e Pb apresentarem correlações significativas com Ca²⁺ (0,50 e 0,54, respectivamente), tendo o solo como a maior fonte provável de Ca²⁺, pode indicar que a ressuspensão do solo, contribui de forma significativa para o aporte destes metais na atmosfera de Ribeirão Preto. Em relação ao Cu, não foram observadas correlações significativas com qualquer uma das demais espécies analisadas.

Os fluxos de deposição por via úmida de metais em Ribeirão Preto foram comparados com duas regiões urbanas norte americanas e uma região industrializada da Jordânia (**Tabela 9**).

Tabela 9. Fluxos de deposição por via úmida, em mg m⁻² ano⁻¹

	Cd	Pb	Cu	Zn	Al
Ribeirão Preto	0,09	0,93	1,87	39,2	17,9
Lewes^a	0,04	0,39	0,49	1,9	15,8
Stillpond^a	0,05	0,51	0,48	3,0	17,8
Al-Hashimya^b	0,95	1,54	0,65	89,2	20,4

^aeste trabalho ^aKIM; SCUDLARK; CHURCH, 2000 ^bAL-MOMANI; YA'QOUB; AL-BATAINEH, 2002

Os fluxos de metais em Ribeirão Preto superaram as regiões dos Estados Unidos, sendo que o fluxo de Cu supera até mesmo região altamente industrializada como na Jordânia. O elevado índice pluviométrico em Ribeirão Preto comparado com as outras localidades aqui discutidas pode ser o responsável pelo maior fluxo de deposição na região. Nota-se que mesmo para Al, que apresentou uma

concentração média menor em Ribeirão Preto que em Stillpond, o fluxo em Ribeirão Preto foi maior (**Tabelas 8 e 9**). A importância do volume de chuvas em Ribeirão Preto se torna ainda mais evidente quando se observa que em Al-Hashimya, onde as concentrações de todos os metais medidos foram bem maiores (**Tabela 8**), porém os fluxos para algumas espécies foram similares (**Tabela 9**). É interessante notar que apesar das concentrações de metais encontradas nas águas de chuva de Ribeirão Preto terem sido relativamente baixas, a deposição por via úmida dos mesmos apresenta-se comparável a locais com intensa atividade industrial.

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado para os metais traços na água de chuva de Ribeirão Preto tendo por base as médias globais destes metais no solo (SPARKS, 2003) e considerando que Al tem origem exclusivamente no solo. As espécies mais enriquecidas foram Cd e Zn, com fatores de enriquecimento de 5829 e 3645, respectivamente, seguidas por Cu, com FE de 494 e Pb com FE de 396. Mesmo apresentando-se em concentrações relativamente baixas nas chuvas de Ribeirão Preto, o Cd observado é predominantemente de origem antrópica. O elevado enriquecimento de metais na água de chuva de Ribeirão Preto indica a importância das fontes locais como a intensa queima de biomassa, no caso de metais nutrientes como Zn e Cu, como também possíveis fontes na queima de combustíveis fósseis. Fontes destes metais na indústria local e de regiões industrializadas como a de Campinas também podem levar ao enriquecimento destes na água de chuva.

3.3. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Foi realizada uma análise preliminar dos dados utilizando a análise de componentes principais (PCA), utilizando o software EinSight, com a finalidade de

investigar com maior critério estatístico as possíveis fontes das espécies químicas medidas na água de chuva de Ribeirão Preto. Foi necessário escolher um conjunto reduzido de amostras para o tratamento, visto que nem todas as amostras foram analisadas em relação a todas as espécies. As espécies químicas utilizadas nos cálculos também foram limitadas por este fato.

O primeiro conjunto escolhido se constituiu de 82 amostras, coletadas entre julho de 2004 e dezembro de 2005, distribuídas entre safra e entressafra (**Tabela 10**).

Tabela 10. Matriz de relevância das componentes principais obtidas para 82 amostras de água de chuva de Ribeirão Preto

Variáveis	PC 1	PC 2	PC 3
Condutividade	0,0302	0,0482	0,4298*
K ⁺	0,0243	0,0846	-0,2252
Na ⁺	0,0087	0,0346	0,0176
Ca ²⁺	0,0261	0,9937*	0,0008
Mg ²⁺	0,0106	0,0307	-0,0363
H ⁺	0,0186	-0,0030	0,8732*
COD	0,9986*	-0,0301	-0,0236
% de variância	97,1	2,8	0,1

* valor considerado relevante

A componente principal 1 (PC 1) pode explicar aproximadamente 97% da variabilidade dos dados, sendo que COD se apresentou como a única variável que é influenciada por esta componente. Este resultado foi surpreendente pois se esperava uma influência relevante também para o K⁺, devido à marcante sazonalidade destas espécies quando há maior queima de biomassa, ou até mesmo com Ca²⁺, devido à ressuspensão do solo. As demais componentes principais apresentaram-se pouco significativas, visto que juntas explicam apenas 2,9% da variabilidade dos resultados. A componente principal 2 (PC 2) teve um peso alto em relação ao Ca²⁺, o que poderia caracterizar a influência da ressuspensão do solo.

Finalmente, a variância da componente principal 3 (PC 3) é tão baixa que não tem importância relevante, ainda que tenha apresentado elevados pesos para H^+ e em menor extensão para a condutividade, podendo ser associada à queima de combustíveis fósseis.

Na tentativa de investigar melhor a contribuição do solo, foi tomado um novo conjunto de amostras incluindo Al, considerando-se os mesmos critérios utilizados anteriormente. O conjunto obtido apresentou-se composto de 65 amostras, sendo que cerca de 35% das amostras foram coletadas ao longo do ano de 2004 e 65% durante 2005 (**Tabela 11**), estando bem distribuídas dentro dos períodos de safra e entressafra.

Tabela 11. Matriz de relevância das componentes principais obtidas para 65 amostras de água de chuva de Ribeirão Preto

Variáveis	PC 1	PC 2	PC 3
Condutividade	0,0126	0,0200	0,0394
K^+	0,0071	0,0199	0,0891
Na^+	0,0030	0,0056	0,0344
Ca^{2+}	0,0233	-0,0241	0,9936*
Mg^{2+}	0,0035	0,0073	0,0302
H^+	0,0097	0,0131	-0,0129
COD	0,3175*	0,9474*	0,0123
Al	0,9478*	-0,3174	-0,0298
% de variância	88,97	10,36	0,65

* valor considerado relevante

Como se pode verificar, a componente principal 1 (PC 1) explica aproximadamente 89% da variabilidade dos dados e tem um peso relevante para Al e em menor extensão para COD, podendo caracterizar a influência do solo nas amostras. É importante lembrar que Al é um micronutriente essencial para as plantas e que durante a combustão da folha da cana este pode ser disponibilizado e

dissolvido na água de chuva. A componente principal 2 (PC 2) explica cerca de 10% da variação dos dados, sendo relevante somente para COD, o que pode significar a influência da queimada nas amostras analisadas. Já a componente principal 3 (PC 3) teve uma variância tão baixa que não tem importância relevante, mesmo tendo um peso elevado para Ca^{2+} .

Mesmo com este novo conjunto de resultados não foi possível atribuir com maior segurança as fontes mais relevantes das espécies analisadas na água de chuva de Ribeirão Preto. Talvez, no futuro, a análise de um número maior de espécies possa contribuir para que os resultados se mostrem mais conclusivos.

4. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Aproximadamente 84% (n= 127) das amostras de chuva de Ribeirão Preto apresentaram pH abaixo de 5,5, concordante com resultados relatados para regiões com características similares. Não foi observada sazonalidade nas médias de pH dos períodos de safra e entressafra, indicando que uma possível contribuição de espécies orgânicas ácidas pela queima de biomassa pode ser mascarada pela influência da emissão de gases ácidos pela frota automotiva de Ribeirão Preto.

As maiores condutividades se apresentaram associadas às maiores concentrações de H^+ e de COD demonstrando a influência de íons derivados de espécies ácidas e também de espécies orgânicas na composição iônica das chuvas de Ribeirão Preto.

O elevado valor da média ponderada pelo volume das concentrações de COD ($282 \mu\text{mol.L}^{-1}$) foi surpreendente quando comparada com regiões onde há elevada queima de biomassa, como a Amazônia e a região de Piracicaba, além de

apresentar uma sazonalidade marcante. Observou-se um fluxo de deposição de COD de $0,42 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, muito próximo ao da Amazônia, $0,4 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Estes resultados indicam uma importante fonte local de COD provavelmente devido à queima da palha da cana-de-açúcar no período de safra. Porém não se pode descartar possíveis fontes distantes de COD e fontes devido à ressuspensão do solo e a queima de combustível fóssil. Os maiores picos de concentrações de COD encontrados nas amostras de água de chuva não se correlacionaram nem com o volume do evento nem com o número de dias de estiagem, sugerindo que a emissão pirogênica de carbono orgânico modula as concentrações de carbono orgânico na chuva.

A concentração média ponderada pelo volume de K^+ nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto foi ligeiramente maior quando comparada às concentrações obtidas em localidades de características similares. A utilização de íon K^+ como traçador de queima de biomassa em Ribeirão Preto se mostrou bastante viável devido à clara sazonalidade observada, sendo que no período de safra sua concentração média ponderada pelo volume foi cerca de quatro vezes aquela apresentada no período de entressafra.

A correlação significativa encontrada entre as concentrações de Na^+ e K^+ e também de Na^+ e Ca^{2+} , nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto sugere que Na^+ pode ser de origem pirogênica e de ressuspensão do solo, sendo que a concentração média ponderada pelo volume de Na^+ na água de chuva de Ribeirão Preto se manteve próxima às de outras localidades de características semelhantes.

As concentrações médias ponderadas pelo volume de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas amostras de chuva deste trabalho foram similares a cidade de São Paulo e maiores quando comparadas com outras regiões também localizadas no interior do Brasil,

além de serem bem correlacionadas entre si. A indústria regional de cerâmica deve contribuir para a emissão destas espécies para a atmosfera porém a sazonalidade bem definida observada aponta para uma importante fonte local, que pode ser atribuída à ressuspensão do solo pelas atividades agrícolas.

Tanto as concentrações do íon K^+ como de Ca^{2+} apresentaram uma boa correlação linear com as concentrações de COD, 0,70341 e 0,61638, respectivamente, sugerindo que tanto a queima de biomassa como a ressuspensão do solo influenciam a concentração de COD na água de chuva de Ribeirão Preto.

O índice pluviométrico anual de Piracicaba e Santa Maria da Serra é próximo ao de Ribeirão Preto, porém os fluxos de deposição úmida dos cátions majoritários analisados neste trabalho são maiores que aqueles encontrados nestas cidades, evidenciando possíveis fontes em toda a região no entorno de Ribeirão Preto. Vale apontar que o bagaço da cana é utilizado como combustível nas usinas e indústrias da região, o que também contribui para elevar a concentração na atmosfera de espécies derivadas da queima de biomassa.

Dos metais traços analisados somente Cd não apresentou diferença estatística entre a concentração média ponderada pelo volume no período de safra e entressafra. A queima de combustíveis fósseis é uma importante fonte de metais traços para a atmosfera em regiões urbanas e industrializadas, porém, neste trabalho, o aumento na concentração de Pb, Cu, Zn e Al na época de safra indica que a queima de biomassa e atividades agrícolas modulam o aporte destes metais para a atmosfera de Ribeirão Preto.

As concentrações médias ponderadas pelo volume de Cd, Pb e Cu nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto apresentaram-se semelhantes às observadas em sítios em regiões urbanas e industrializadas do hemisfério

norte, sendo que a concentração média de Cu é semelhante também àquela encontrada próximo a uma usina termelétrica no sul do Brasil. Não foram observadas correlações lineares de Cd e Cu com nenhuma das demais espécies analisadas, sendo que o cálculo do fator de enriquecimento demonstra que na atmosfera de Ribeirão Preto Cd e Cu encontram-se bastante enriquecidos com relação ao solo, podendo ter origem em fontes distantes.

A boa correlação linear encontrada entre as concentrações de Pb e Ca^{2+} nas águas de chuva de Ribeirão Preto pode indicar que a ressuspensão do solo participa de maneira significativa para o aporte de Pb na atmosfera local, todavia não aparenta ser a única fonte, tendo em vista que este metal encontra-se enriquecido na atmosfera de Ribeirão Preto quando comparado ao solo.

O Zn encontra-se bastante enriquecido na atmosfera de Ribeirão Preto em relação ao solo, além de não ser observada a sua correlação linear com K^+ . Isto sugere que em Ribeirão Preto, além da queima de biomassa, existem outras fontes importantes de Zn para a atmosfera, incluindo fontes distantes.

Nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, a concentração média ponderada pelo volume de Al foi menor que às observadas em algumas regiões urbanas e industriais dos Estados Unidos e Europa. A correlação significativa observada entre as concentrações de Al e Ca^{2+} sugere que a ressuspensão do solo é fonte principal deste metal para a atmosfera de Ribeirão Preto e, portanto, sua utilização como elemento de referência para o cálculo do FE parece viável.

Os elevados fluxos de deposição úmida de metais traços calculados para Ribeirão Preto evidenciam a importância do alto índice pluviométrico da cidade para o aporte destes metais na forma dissolvida, pois mesmo apresentando concentrações

médias de metais traços menores que outras regiões, os fluxos de deposição em Ribeirão Preto foram maiores.

A análise de componentes principais, utilizada para uma análise preliminar dos resultados obtidos, separou Al e COD como sendo influenciados por duas componentes distintas, as quais foram atribuídas como origem principal o solo e as queimadas, respectivamente. Porém, nem a componente 1 (Al / solo) ou a componente 2 (COD / queimadas) apresentou um peso significativo para as demais espécies químicas no conjunto analisado, o que dificultou a atribuição das fontes de emissão com maior segurança.

5. PLANEJAMENTO FUTURO

A fim de melhor caracterizar a composição química da atmosfera de Ribeirão Preto planeja-se analisar ainda os ânions Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- , assim como os fluxos de deposição. A determinação da concentração de metais traços por voltametria também deve ser implementada, visando analisar aquelas amostras para as quais o limite de detecção alcançado por absorção atômica com atomização eletrotérmica não se mostra suficientemente baixo.

Os dados meteorológicos, como trajetórias das parcelas de ar e emissão de CO_2 por queimadas, devem ser avaliados com relação à influência de fontes na água de chuva de Ribeirão Preto.

A análise multivariada dos resultados deve ser melhor explorada, tendo em vista uma diminuição das lacunas existentes no conjunto de dados e um aumento no número de variáveis para a caracterização da água de chuva de Ribeirão Preto.

REFERÊNCIAS

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; da ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. Inorganic pollutants. In: _____. **Chemical principles of environmental pollution**. 1ª Edição. Londres: Blackie Academic & Professional, 1993. p. 109-191.

AL-MOMANI, I. F.; YA'QOUB, A. R. A.; AL-BATAINEH, B. M. Atmospheric deposition of major ions and trace metals near an industrial area, Jordan. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, p. 985-989, 2002.

ANDREAE, M. O. Soot carbon and excess fine potassium - long-range transport of combustion-derived aerosols. **Science**, v. 220, p. 1148-1151, 1983.

BAIRD, C. A química da poluição do ar na troposfera. In: _____. **Química Ambiental**. 2ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 107-176.

BALBO, V. R.; RODRIGUES, F. S.; CAMPOS, M. L. A. M. Construção de equipamentos de baixo custo para coleta de chuva e tratamento de amostras. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28., 2005, Poços de Caldas. **Resumos...** Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BERNER, E. K.; BERNER, R. A. Rainwater and atmospheric chemistry. In: _____. **Global Environment: water, air and geochemical cycles**. New Jersey: Prentice Hall, 1996. p. 62-101.

- CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de Baixo Custo para Purificação de Reagentes e Controle da Contaminação para a Determinação de Metais Traços em Águas Naturais. **Química Nova**, v. 25, p. 808-813, 2002.
- CAMPOS, M. L. A. M.; MELLO, L. C.; ZANETTE, D. R.; SIERRA, M. M. S.; BENDO, A. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação química do cobre por voltametria. **Química Nova**, v. 24, p. 257-261, 2001.
- CAMPOS, M. L. A. M.; van den BERG, C. M. G. Determination of copper complexation in seawater by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. **Analytica Chimica Acta**, v. 284, p. 481-496, 1994.
- CHESTER, R. The transport of material to the oceans: the atmospheric pathway. In: _____. **Marine geochemistry**. 1ª Edição. Londres: Unwin Hyman, 1990. p. 106-111.
- DAMETTO, P. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. M. Estudo da descontaminação de vidraria utilizada na determinação de carbono orgânico dissolvido em água de chuva. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 26., 2004, Marília. **CD Rom...** Marília: Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2004.
- DEBOUDT, K.; FLAMENT, P.; BERTHO, M. L. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 151, p. 335-359, 2004.
- DENATRAN. Disponível em: http://www.denatran.gov.br/Frota_03.htm
- de SOUZA, P. A.; de MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na ilha grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, p. 471-476, 2006.
- DURST, R. A.; DAVISON, W.; KOCH, W. F. Recommendations for the electrometric determination of the pH of atmospheric wet deposition (acid rain). **Pure & Applied Chemistry**, 66, p. 649-658, 1994.
- FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. J. L.; DANTAS, E. S. K.; FORNARO, A. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2397-2404, 2002.
- 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.
- FORTI, M. C.; MELFI, A. J.; ASTOLFO, R.; FOSTIER, A. H. Rainfall chemistry composition in two ecosystems in the northeastern Brazilian Amazon (Amapá State). **Journal of Geophysical Research**, v. 105, p.28895-28905, 2000.
- GUIEU, C.; CHESTER, R.; NIMMO, M.; MARTINS, J. M.; GUERZONI, S.; NICOLAS, E.; MATEU, J.; KEYSE, S. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. **Deep Sea Research**, v. 44, p. 655-674, 1997.
- HU, G. P.; BALASUBRAMANIAN, R. Wet deposition of trace metals in Singapore. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 144, p. 285-300, 2003.
- HU, G. P.; BALASUBRAMANIAN, R.; WU, C.D. Chemical characterization of rainwater at Singapore. **Chemosphere**, v. 51, p. 747-755, 2003.

- IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/> em download/estatística/produção agrícola/produção agrícola municipal/2005
- KAPLAN, L. A. A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. **Limnology and Oceanography**, v. 39, p. 1470-1476, 1994.
- KIEBER, R.J.; PEAKE, B.; WILLEY, J.D.; AVERY, G.B. Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 26, p. 3557-3563, 2002.
- KIM, G.; SCUDLARK, J. R.; CHURCH, T. M. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 3437-3444, 2000.
- KULSHRESTHA, U. C.; KULSHRESTHA, M. J.; SEKAR, R.; SASTRY, G. S. R.; VAIRAMANI, M. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3019-3026, 2003.
- 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, p. 855-861, 2004.
- LONGHURST, J. W. S.; RAPER, D. W.; LEE, D. S.; HEATH, B. A.; CONLAN, B.; KING, H. J. Acid deposition - a select review 1852-1990 .2. effects on materials and health - abatement strategies and programs. **Fuel**, v. 72, p. 1363-1380, 1993.
- MPHEPYA, J. N.; GALY-LACAUX, C.; LACAUX, J. P.; HELD, G.; PIENAAR, J. J. Precipitation Chemistry and Wet Deposition in Kruger National Park, South Africa. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 53, p. 169-183, 2006.
- MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M.; FACHEL, J. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1641-1656, 2004.
- MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; WIEGAND, F.; MACHADO, A. C. M.; SANCHEZ, J. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 1829-1844, 2005.
- MILLER, J. C.; MILLER, J. N. In: _____. **Statistics for analytical chemistry**. 2ª Edição. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1989.
- MIRLEAN, N.; VANZ, A.; BAISCH, P. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. **Química Nova**, v. 23, 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**, v. 39, p. 999-1008, 2005.
- PACYNA, J. M.; PACYNA, E. G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. **Environmental Reviews**, v. 9, p. 269-298, 2001.

PIKE, S. M.; MORAN, S. B. Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 3361-3366, 2001.

PREFEITURA DE ARARAQUARA. Disponível em: <http://www.araraquara.sp.gov.br>

ROCHA, F. R.; da SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao 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.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Química da atmosfera. In: _____. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. p. 65-102.

SHAH, M. H.; SHAHEEN, N.; JAFFAR, M. Characterization, source identification and apportionment of selected metals in tsp in an urban atmosphere. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 114, p. 573-587, 2006.

SPARKS, D. L. In _____. **Environmental Soil Chemistry**. 2ª Edição. Amsterdam: Academic Press, 2003.

SPOKES, L. J.; CAMPOS, M. L. A. M.; JICKELLS, T. D. The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 3959-3966, 1996.

VIEL, F. C. **Avaliação da especiação química de cobre nas águas de chuva de Florianópolis e magnitude da sua deposição utilizando a voltametria de redissolução catódica**. 2001. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

WILLIAMS, M. R.; FISHER, T. R.; MELACK, J. M. Chemical composition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 207-217, 1997.

WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J.; EYMAN, M. S.; AVERY, G. B. Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 14, p. 139-148, 2000.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Programas de aquecimento utilizados nas medidas das concentrações de metais traços por absorção atômica com atomização eletrotérmica

Tabela 12. Programa de aquecimento utilizado para determinação simultânea de Pb e Cd nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto. Medidas para Pb utilizaram lâmpadas de catodo oco, $i = 10 \text{ mA}$ e $\lambda = 283,3 \text{ nm}$. Medidas para Cd utilizaram lâmpada de descarga sem eletrodo, $i = 230 \text{ mA}$ e $\lambda = 228,8 \text{ nm}$. Realização de 4 injeções de $20 \mu\text{L}$ de amostra, para cada replicata, a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Etapa	T ($^\circ\text{C}$)	Rampa de Tempo	Tempo de Espera	Fluxo do gás	Gás
1	130	10	15	250	N
2	500	10	10	250	N
3	1800	0	5	0	N
4	2200	1	3	250	N

Tabela 13. Programa de aquecimento utilizado para determinação de Zn nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, utilizando lâmpada de descarga sem eletrodo, $i = 250$ mA, $\lambda = 213,9$ nm, com injeção de 5 μ L de amostra a uma temperatura de 20 °C

Etapa	T (°C)	Rampa de Tempo	Tempo de Espera	Fluxo do gás	Gás
1	130	10	15	250	N
2	500	10	5	250	N
3	2000	0	3	0	N
4	2400	2	3	250	N

Tabela 14. Programa de aquecimento utilizado para determinação simultânea de Cu e Al nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto utilizando lâmpadas de catodo oco. Medidas de Cu utilizaram $i = 10$ mA e $\lambda = 324,8$ nm. Medidas de Al utilizaram $i = 4$ mA e $\lambda = 309,3$ nm. Injeção de 20 μ L de amostra, para cada replicata, a uma temperatura de 20 °C

Etapa	T (°C)	Rampa de Tempo	Tempo de Espera	Fluxo do gás	Gás
1	110	10	25	250	N
2	130	5	10	250	N
3	800	10	5	250	N
4	2400	0	5	0	N
5	2450	1	3	250	N