

# INFLUÊNCIAS GEOGÊNICAS/ANTROPOGÊNICAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS PLUVIAIS DE DOIS CÓRREGOS, BACIA DO RIO JAÚ (SP)

Diego de Souza Sardinha<sup>1</sup>; Daniel Marcos Bonotto<sup>2</sup>; Leticia Hirata Godoy<sup>2</sup>; Fabiano Tomazini da Conceição<sup>2</sup>; Maria Margarita Torres Moreno<sup>2</sup>

(1) Instituto de Ciência e Tecnologia – Universidade Federal de Alfenas. Campus Avançado de Poços de Caldas – BR 267 Km 533, Rodovia José Aurélio Vilela, nº 11.999, Cidade Universitária – CEP: 37715-400 – Poços de Caldas (MG). e-mail: diegosardinha@yahoo.com.br

(2) Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE)/UNESP/Rio Claro, SP. Avenida 24-A, nº 1515, CEP: 13506-900, Bela Vista, Rio Claro, São Paulo. e-mail: dbonotto@rc.unesp.br; leticiahirata@gmail.com; ftomazini@rc.unesp.br e mmoreno@rc.unesp.br

Introdução e objetivo  
Características gerais da área de estudo  
Materiais e métodos  
Resultados e discussões  
Concentração média ponderada pelo volume (MPV)  
Taxa de deposição anual na bacia do Rio Jaú  
Considerações finais  
Agradecimentos  
Referências bibliográficas

**RESUMO** - Trinta e sete amostras de águas pluviais foram coletadas no município de Dois Córregos (SP), bacia do Rio Jaú, entre Agosto de 2009 e Julho de 2010, onde foram analisados os seguintes parâmetros químicos: pH, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SiO<sub>2</sub>. Os resultados indicaram que Ca<sup>2+</sup> (6,65%) e o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (35%) foram os íons mais abundantes encontrados, indicando a seguinte tendência: Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> para os cátions e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> para os ânions. A utilização de fertilizantes fosfatados, poeiras de solos agrícolas, litologia, queima de biomassa e de combustíveis fósseis podem ser os principais fatores que contribuíram para explicar a composição química das águas pluviais em Dois Córregos, bacia do Rio Jaú (SP).

**Palavras-chave:** Bacia do Rio Jaú, composição química, águas pluviais.

**ABSTRACT** - Thirty-seven rainwater samples were collected at Jaú River watershed, Dois Córregos city (SP), between August 2009 and July 2010, where were analyzed the following variables: pH, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and SiO<sub>2</sub>. The results indicate that Ca<sup>2+</sup> (6.65%) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (35%) are the most abundant ions that followed the trend: Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> for cations and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> for anions. The phosphate fertilizers use, agricultural soils dust, lithology, biomass burning and fossil fuels can be the major contributing factors to explain the chemical composition of rainwater at Jaú River watershed, Dois Córregos city (SP).

**Key-words:** Jaú River watershed, chemical composition, rainwater.

## INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O estudo da composição química de águas pluviais é de fundamental importância para o entendimento dos mecanismos de incorporação de compostos de origem geogênica à chuva. Esses compostos, além de importantes controladores do pH das chuvas, desempenham fundamental papel nos ciclos biogeoquímicos, uma vez que a atmosfera participa ativamente como porta de entrada e saída de nutrientes essenciais à biota terrestre e aquática (Berner & Berner, 1996). As águas de chuva apresentam naturalmente variações espaciais e temporais em sua composição devido ao clima, vegetação

e litologia, enfim, de todos os fatores que determinam as características de um determinado ecossistema (Moreira-Nordemann et al., 1986).

Mudanças climáticas, em escala regional ou global, têm sido correlacionadas com variações na composição química da atmosfera e com a emissão e deposição de poluentes na superfície terrestre (Moreira-Nordemann et al., 1997). Os gases e materiais particulados presentes na atmosfera, durante a condensação (processo chamado rainout) e precipitação (lavagem da atmosfera, denominada de washout),

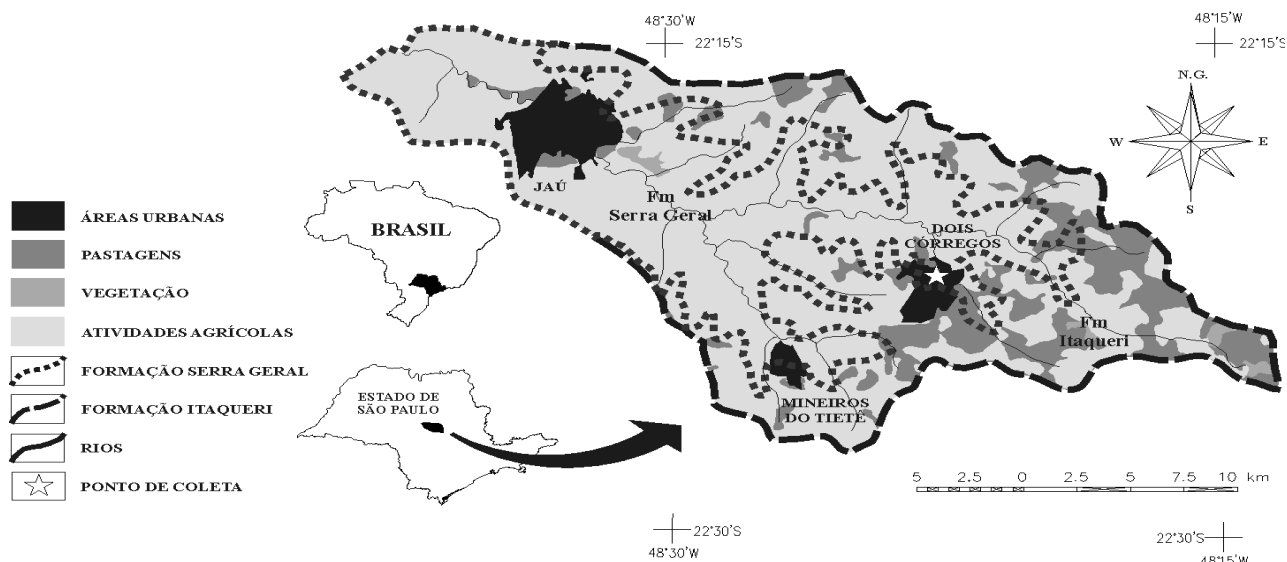
dissolvem-se nas gotas de chuva e acabam sendo depositados nas reservas de água doce explorável (Berner & Berner, 1996). As espécies dissolvidas contidas nas águas pluviais podem ser divididas em três grupos: derivados de aerossóis marinhos; derivados de aerossóis terrestres (poeira de solo e emissões biológicas) e derivados de fontes antrópicas (Negrel & Roy, 1998). Várias atividades humanas são significantes fontes de emissões de elementos e compostos para a atmosfera, tais como a queima de combustíveis fósseis, emissões industriais, incineração de resíduos, agropecuária e minerações, podendo depositá-los no próprio local ou transportá-los por grandes distâncias (Molinarioli, et al., 1999). Alguns estudos têm documentado a variação da composição química das águas de chuva devido às influências antrópicas que ocorrem nas regiões mais urbanizadas do Brasil, no caso, as

regiões sul e sudeste (Forti et al., 1990; Danelon & Moreira-Nordemann, 1991; Lara et al., 2001; Mortatti et al.; 2003; Migliavacca et al., 2004; Conceição & Bonotto, 2004; Tresmondi et al.; 2005; Pelicho et al., 2006; Mortatti et al.; 2008; Santos, 2009; Sardinha et al., 2010; Conceição et al., 2011). A região de Dois Córregos (SP) na bacia do Rio Jaú, apresenta diversas fontes de emissão de elementos químicos para a atmosfera provenientes da movimentação de terra, urbanização, agricultura, etc. Assim, nesse trabalho foram coletadas amostras de água pluvial durante um ano hidrológico para a análise da composição química, com o objetivo de verificar a origem geogênica/antropogênica na precipitação, fornecendo subsídios para o gerenciamento ambiental desta importante bacia localizada no interior do Estado de São Paulo.

### CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do Rio Jaú, com uma área de 467,16 km<sup>2</sup> localiza-se na porção central do Estado de São Paulo, entre os

paralelos 22°28'02'' e 22°09'37'' de latitude Sul e meridianos 48°37'29'' e 48°16'00'' de longitude Oeste (Figura 1).



**Figura 1.** Mapa de localização, uso e ocupação do solo e geologia da bacia do Rio Jaú, com o ponto de coleta de águas pluviais.

Em termos de distribuição das categorias de uso e ocupação do solo na bacia do Rio Jaú, as áreas de vegetação natural (0,5%) apresentam-se em pequenos maciços preservados, nas cabeceiras dos principais cursos d'água. As

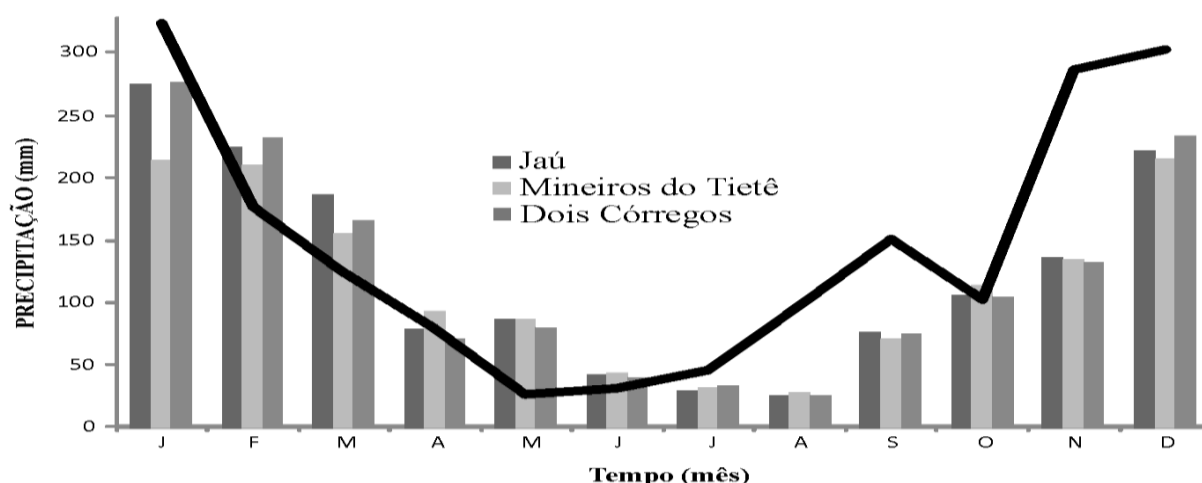
pastagens (11,5%) predominam mais fortemente nas cabeceiras dos Ribeirões do Bugio e São João, nas cidades de Dois Córregos e Mineiros do Tietê, respectivamente. Dentre as atividades agrícolas (82,1%), o

cultivo da cana-de-açúcar destaca-se como predominante. Com relação às áreas urbanas (5,8%), a cidade de Jaú é o principal centro urbano da bacia (Sardinha, 2011).

Quanto à geologia, ocorrem unidades da Bacia Sedimentar do Paraná, compostas por rochas basálticas da Formação Serra Geral do Grupo São Bento que encontram-se sotopostas por rochas sedimentares da Formação Itaqueri, atribuída ao Grupo Bauru e Pós-Bauru (Riccomini, 1997). Os basaltos da Formação Serra Geral estão sotopostos aos sedimentos dos Grupos Bauru e Caiuá, que ocupam praticamente toda a porção ocidental do estado de São Paulo, condicionando a ocorrência de basaltos em afloramentos dispostos em faixas ao longo da rede de drenagem (Squisato et al., 2009). As rochas basálticas da bacia do Rio Jaú são compostas por minerais de augita, feldspato potássico, anortoclásio, esmectita e caulinita (Sardinha, 2011). Constituem a Formação Itaqueri membros alternados de arenitos com

cimento argiloso, folhelhos e conglomerados (Riccomini, 1997). Os arenitos têm granulometria variável, de muito fina e siltítica até grossa, são eventualmente silicificados, podendo ser arcoseanos e compostos principalmente por quartzo, feldspato potássico, albita e caulinita (Sardinha, 2011).

O clima da bacia do Rio Jaú é do tipo Cwa conforme a classificação de Köppen, ou seja, mesotérmico ou tropical de altitude, com verão úmido e inverno seco. As chuvas médias anuais com valores que variam em torno de 1.200 a 1.600 mm concentram-se, de maneira geral, entre os meses de dezembro, janeiro, fevereiro e março. Já os meses de junho, julho e agosto apresentam pouca intensidade de chuvas, comparável aos meses menos chuvosos, com valores inferiores a 50 mm (Figura 2). As temperaturas médias anuais variam de 21 a 23°C (períodos de médias máximas em janeiro 29 a 32°C e de média mínimas em julho 11 a 13°C).



**Figura 2.** Precipitação média mensal entre os anos de 1986 e 1999 em Jaú e Mineiros do Tietê, entre 1985 a 2006 em Dois Córregos (SIGRH, 2009). Precipitação média mensal em 2011 na bacia do Rio Jaú (CIIAGRO, 2011).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de água pluvial foram coletadas no Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Dois Córregos (SP). Optou-se por este local de amostragem devido à localização, direção do vento e logística. O período de amostragem foi de Agosto de 2009 a Julho de 2010, quando foram coletadas 37 amostras de deposição total (úmida + seca), sem padrão pré-estabelecido de

intervalo de tempo entre as coletas. As amostras coletadas corresponderam a um único evento de precipitação que gerasse um volume mínimo de 250 mL, suficiente para todas as análises químicas. O coletor usado é do tipo bulk, sendo composto por uma chapa de aço inoxidável em forma de funil de 1,2 m<sup>2</sup> com um furo ao centro de aproximadamente 5 cm de diâmetro, e uma

tubulação de polietileno acoplada a um vasilhame de polietileno de 500 ml, previamente lavado com água destilada, fixado a 1 m do solo. Após a montagem do coletor e a cada coleta, ele era lavado de duas a três vezes com água destilada e deionizada.

As medidas de pH foram feitas utilizando medidor de pH da *Hanna Instruments*. Amostras foram transportadas ao Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (LABIDRO) do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do IGCE da UNESP de Rio Claro (SP); uma parte das alíquotas foi filtrada em membrana *Millipore* de 0,45 µm e conservada com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido clorídrico (HCl), até atingir um pH ≤ 2,0. Uma parte das alíquotas preservadas foi analisada no próprio LABIDRO: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SiO<sub>2</sub>. Sulfato (método turbidimétrico do sulfato de bário, de 0 a 70 ± 0,9 mg/L), fosfato (método do ácido ascórbico, de 0 a 3 ± 0,01 mg/L),

nitrito (método de redução de cádmio, de 0 a 30 ± 0,8 mg/L), cloreto (método de tiocianato mercúrico, de 0 a 20 ± 0,3 mg/L) e sílica (método do silício molibdato de 0 a 100 ± 0,45 mg/L), foram quantificados por espectrofotometria com o equipamento DR 2000 da *Hach Company* (Hach, 1992). Outra parte das alíquotas foi enviada ao Laboratório de Geoquímica (LABOGEO) do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) do IGCE da UNESP de Rio Claro (SP) onde foram analisados os teores de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Potássio, cálcio e magnésio foram quantificados por Espectrometria de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado (ARL 3410). Já a determinação de sódio foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS - GBC 608).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados na Tabela 1, indicam que os valores de pH ficaram abaixo de 7 durante todo o período de coleta, com pequena variação entre o valor mínimo de 5,35 (30/12/2009) e máximo de 6,66 (24/09/2009). Aportes naturais de Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e SiO<sub>2</sub> podem ser devido à poeira de solos (litologia) e

aerossóis marinhos, sendo que entradas antropogênicas de Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> podem existir devido aos aerossóis lançados para a atmosfera pela poeira de solos agrícolas onde há aplicação de fertilizantes fosfatados e queima da biomassa (Conceição & Bonotto, 2004).

**Tabela 1.** Composição química das águas pluviais da bacia do Rio Jaú.

Parâmetro	MPV <sup>1</sup>	Mínimo	Máximo	Período seco	Período chuvoso	MPV <sup>1</sup>	Período seco	Período chuvoso
pH	5,99	5,35	6,66	6,18	5,93	----	----	----
H <sup>+</sup>	----	----	----	----	----	1,29	1,27	1,30
Ca <sup>2+</sup>	0,34	0,00	7,96	0,87	0,16	17,06	43,33	7,87
Mg <sup>2+</sup>	0,24	0,02	2,35	0,59	0,12	20,33	48,92	10,34
Na <sup>+</sup>	0,15	0,09	0,70	0,22	0,13	6,80	9,69	5,79
K <sup>+</sup>	0,19	0,02	3,90	0,45	0,10	4,90	11,58	2,57
SiO <sub>2</sub>	0,73	0,10	2,20	0,92	0,66	12,16	15,26	11,07
Cl <sup>-</sup>	0,68	0,00	9,00	0,13	0,88	19,31	3,61	24,80
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,25	0,00	1,17	0,36	0,21	7,91	11,28	6,74
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,44	0,00	8,00	1,79	1,31	29,95	37,39	27,35
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,83	0,10	9,80	0,70	2,23	29,05	11,09	35,33
Σ de cátions	----	----	----	----	----	49,10	113,52	26,57
Σ de ânions	----	----	----	----	----	86,23	63,38	94,22

<sup>1</sup>Concentração média ponderada pelo volume - MPV.

Em relação aos ânions, não foram identificados minerais nas rochas da bacia estudada com  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  como um constituinte essencial e, conseqüentemente, pouca entrada natural desses ânions é esperada na composição das águas pluviais. A presença de ânions pode estar relacionada com aportes antropogênicos como tráfego de veículos, queima de combustíveis fósseis, queimadas e carvoarias ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ ), volatilização de N derivada de fertilizantes fosfatados ( $\text{NO}_3^-$ ) e poeiras de solos agrícolas onde há aplicação de fertilizantes fosfatados ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

A análise de correlação linear de Pearson é um método estatístico bastante utilizado para

identificar o comportamento de uma variável em relação à outra, permitindo verificar se as variáveis são dependentes ou independentes. Na Tabela 2 consta a matriz de correlação envolvendo todos os parâmetros analisados para as amostras de águas pluviais. Alguns valores significativos foram encontrados (Tabela 2), tendo como causa provável o aporte por poeiras de solos derivados de minerais silicatados como augita sódica, feldspato potássico e albita ( $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+ = 0,89$ ), fertilizantes fosfatados ( $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{K}^+ = 0,79$ ), queima de combustíveis fósseis, queimadas e carvoarias ( $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-} = 0,74$ ).

**Tabela 2.** Correlação ( $P \leq 0,01$ ) entre todos os parâmetros obtidos ( $\mu\text{eq/L}$ ) para as águas pluviais na cidade de Dois Córregos (SP).

	$H^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$SiO_2$	$Cl^-$	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$
$H^+$	1									
$Ca^{2+}$	-0,16	1								
$Mg^{2+}$	-0,51	0,25	1							
$Na^+$	-0,06	0,46	0,44	1						
$K^+$	0,02	0,54	0,45	0,89	1					
$SiO_2$	-0,04	0,25	0,24	0,29	0,40	1				
$Cl^-$	-0,20	-0,16	-0,09	-0,04	-0,04	-0,03	1			
$PO_4^{3-}$	0,14	0,42	0,27	0,74	0,79	0,38	-0,07	1		
$SO_4^{2-}$	0,06	0,48	0,22	0,63	0,73	0,28	0,13	0,74	1	
$NO_3^-$	0,41	-0,08	0,03	-0,02	0,12	-0,11	-0,23	-0,02	0,07	1

### Concentração média ponderada pelo volume (MPV)

A Tabela 1 também apresenta a concentração média ponderada pelo volume de chuva calculada segundo a equação (1), que leva em conta o volume de cada evento de precipitação, a concentração dos constituintes e o volume total de chuva no local. Como

algumas tempestades podem influenciar a composição química das águas de chuva (Moreira-Nordemann et al., 1997), a concentração média ponderada pelo volume foi utilizada neste trabalho para os cálculos envolvendo o período chuvoso (entre outubro a março) e o seco (entre abril e setembro).

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

Onde:  $MPV$  = Concentração média ponderada pelo volume;  $C_i$  = Concentração do constituinte (mg/L) medida no evento  $i$ ;  $V_i$  = Volume de precipitação (mm) medido no evento  $i$

A Tabela 1 indica que  $Ca^{+}$  (6,65%) e o  $NO_3^{-}$  (35,64%) são os íons mais abundantes encontrados, com os valores médios ponderados em (mg/L) indicando a seguinte tendência:  $Ca^{+} > Mg^{2+} > K^{+} > Na^{+}$  para os cátions e  $NO_3^{-} > SO_4^{2-} > Cl^{-} > PO_4^{3-}$  para os ânions.

Os valores da MPV de pH, calculado a partir das concentrações de  $H^{+}$ , foram de 5,99 indicando uma acidez livre de 1,29  $\mu eq/L$ . Os valores de pH apresentam-se um pouco maiores que o valor teórico proposto por Berner & Berner (1996) de 5,7. Na bacia do Rio Piracicaba, estado de São Paulo, Lara et al. (2001) analisaram a composição iônica das águas de chuva e encontraram um pH de 4,4 – 4,5, inferior ao determinado neste trabalho, que é menor que 6,21-6,32 encontrado por Sardinha et al. (2008) na bacia do Alto Sorocaba (SP) e Santos (2009) na bacia do Ribeirão Preto (SP).

Estudos realizados por Mello (2001) no Rio de Janeiro (RJ) indicaram que os íons mais abundantes nas águas de chuva foram o  $Na^{+}$  e  $Cl^{-}$ , provenientes de aerossóis marinhos. As altas razões iônicas encontradas neste trabalho ( $Ca^{2+}/Na^{+} = 2,18$ ;  $Mg^{2+}/Na^{+} = 1,56$ ;  $K^{+}/Na^{+} = 1,22$ ;  $Cl^{-}/Na^{+} = 4,53$ ;  $SO_4^{2-}/Na^{+} = 9,21$ ; e  $NO_3^{-}/Na^{+} = 12,20$ ) em relação às águas de chuva coletadas próximas do oceano (0,0439, 0,228, 0,0218, 1,16, 0,121, e 0,0062, respectivamente, segundo Wilson, 1975) sugerem uma baixa influência marinha.

Os valores médios ponderados de  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  são mais elevados no período seco,

sugerindo que não há deposição de maneira significativa pelas águas de chuva devido à dissolução de poeiras do solo originadas pelo intemperismo dos minerais primários encontrados nesta bacia, como observado em outras bacias hidrográficas (Conceição & Bonotto, 2004; Sardinha et al., 2008; Santos, 2009).

Com base nos valores da MPV, as somas de cátions ( $\Sigma$  de cátions) e de ânions ( $\Sigma$  de ânions) analisados nas águas de chuva foram, respectivamente, 49,10  $\mu eq/L$  e 86,23  $\mu eq/L$ . No período seco a soma de cátions (113,52  $\mu eq/L$ ) é maior que a soma de ânions (63,38  $\mu eq/L$ ) e os cátions  $Mg^{2+}$  (28%) e  $Ca^{+}$  (24%) são os íons mais abundantes encontrados. No período chuvoso, a soma de ânions (94,22  $\mu eq/L$ ) é maior que a soma de cátions (26,57  $\mu eq/L$ ) e os ânions  $NO_3^{-}$  (29%) e  $SO_4^{2-}$  (23%) são os íons mais abundantes encontrados. Os valores médios ponderados ( $\mu eq/L$ ) indicam a seguinte seqüência para todos os íons analisados na bacia do Rio Jaú:  $SO_4^{2-} > Mg^{2+} > NO_3^{-} > Ca^{2+} > Cl^{-} > SiO_2 > PO_4^{3-} > Na^{+} > K^{+}$  e  $H^{+}$ .

#### Taxa de deposição anual na bacia do Rio Jaú

A taxa de deposição anual foi obtida multiplicando-se a concentração média ponderada (mg/L) de cada íon (Tabela 1) pela precipitação ocorrida entre os meses de agosto de 2009 a julho de 2010 (1754,4  $L/m^2$ , pois, 1 mm = 1  $L/m^2$ ). A Tabela 3 apresenta a taxa de deposição anual de constituintes na bacia estudada, bem como a determinada em outras regiões brasileiras. Os estudos indicados na Tabela 3 são referentes a diferentes anos de amostragem, porém, todos abrangem pelo menos um ano hidrológico.

**Tabela 3.** Aporte pluvial de cátions e ânions (t/km<sup>2</sup>/ano) em diferentes regiões brasileiras.

	<i>Manaus</i> <sup>a</sup>	<i>Rio Claro</i> <sup>b</sup>	<i>Campo Grande</i> <sup>c</sup>	<i>Cubatão</i> <sup>d</sup>	<i>Ribeirão Preto</i> <sup>e</sup>	<i>Piracicaba</i> <sup>f</sup>	<i>Tietê</i> <sup>g</sup>	<i>Dois Córregos</i> <sup>h</sup>
<i>Ca</i> <sup>2+</sup>	0,13	10,42	0,13	----	9,29	1,20	1,80	0,60
<i>Mg</i> <sup>2+</sup>	0,03	1,12	0,02	----	0,53	0,20	0,30	0,43
<i>Na</i> <sup>+</sup>	0,15	1,52	0,60	5,06	2,12	0,40	0,80	0,27
<i>K</i> <sup>+</sup>	0,90	0,41	0,11	----	1,57	0,20	0,70	0,34
<i>SiO</i> <sub>2</sub>	----	----	----	----	----	0,30	0,50	1,28
<i>Cl</i> <sup>-</sup>	0,45	3,46	0,51	12,39	0,60	1,10	2,10	1,20
<i>PO</i> <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,00	0,55	----	----	0,13	--	--	0,44
<i>SO</i> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,26	3,46	0,38	7,54	3,59	1,70	2,20	2,52
<i>NO</i> <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,72	7,09	0,60	1,99	2,59	0,20	0,30	3,21

<sup>a</sup>WILLIAMS et al. (1997) <sup>b</sup>CONCEIÇÃO & BONOTTO (2004) <sup>c</sup>MOREIRA-NORDEMANN et al. (1997)

<sup>d</sup>DANELON & MOREIRA-NORDEMANN (1991) <sup>e</sup>SANTOS, 2009 <sup>f</sup>MORTATTI et al. (2003) <sup>g</sup>MORTATTI et al. (2008) <sup>h</sup>presente estudo.

A primeira explicação para a deposição de  $Ca^{2+}$  na bacia do Rio Jaú reside na dissolução de minerais  $CaCO_3$  ou  $CaMg(CO_3)_2$  proveniente de poeiras de solos, como descrito em outras áreas (Moreira-Nordemann et al., 1997; Lara et al., 2001; Conceição & Bonotto, 2004; Sardinha et al., 2008; Santos, 2009). Na bacia existem áreas de exploração da cana de açúcar e a aplicação de corretivos para elevar o seu pH e fornecer  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  como nutrientes pode, conseqüentemente, liberar material particulado para a atmosfera durante as atividades de aplicação.

A deposição atmosférica anual de  $Mg^{2+}$  (0,43 t/km<sup>2</sup>/ano) só foi menor que Rio Claro (SP) e Ribeirão Preto (SP). As entradas naturais/antrópicas de  $Mg^{2+}$  podem ser devidas a poeiras de solos pela dissolução de minerais, ou pelos mesmos motivos apresentados para o  $Ca^{2+}$ . A maior deposição anual de  $K^+$  acontece em Ribeirão Preto (SP), provavelmente devido a poeiras de solos derivados de silicatos e de poeiras de solos agrícolas, nos quais são aplicados fertilizantes. Já a deposição anual de  $Na^+$  através da água de chuva em Cubatão apresentou-se muito maior do que em qualquer outra cidade, conforme esperado, pois, Cubatão localiza-se mais próximo do Oceano Atlântico.

Em relação a  $SiO_2$ , os valores de deposição anual (1,28 t/km<sup>2</sup>/ano) foram maiores que os valores encontrados por Mortatti et al. (2003) em Tietê (0,50 t/km<sup>2</sup>/ano) e Mortatti et al. (2008) em Piracicaba (0,30 t/km<sup>2</sup>/ano). A concentração desse óxido nas águas de chuva provavelmente se deve a poeiras de solos derivados de silicatos.

As entradas atmosféricas de  $Cl^-$  são atribuídas às mesmas fontes de  $SO_4^{2-}$ , queima de combustível fóssil por veículos, queima de carvão, fertilizantes, combustão ou decomposição de compostos organoclorados e indústrias (Sanusi et al., 1996; Négrel & Roy, 1998; Conceição & Bonotto, 2004). Além disso, a maior taxa de deposição de  $Cl^-$  encontrada em Cubatão deve-se também a uma grande influência marinha deste ânion, como também verificado para o  $Na^+$  (Danelon & Moreira-Nordemann, 1991).

Os valores de deposição anual de  $PO_4^{3-}$  e  $NO_3^-$  só são menores que os encontrados para a cidade de Rio Claro. As maiores entradas atmosféricas de  $PO_4^{3-}$  e  $NO_3^-$  ocorrem devido à queima de cana-de-açúcar na região de Rio Claro (Lara et al., 2001). Na bacia do Ribeirão Preto também ocorrem grandes queimadas de cana-de-açúcar, podendo os aportes antrópicos

ser atribuídas a elas (no período seco) e, principalmente, a poeiras de solos agrícolas onde há aplicação de fertilizantes NPK (Santos, 2009). Não foram encontradas correlações entre esses dois ânions na bacia do Rio Jaú, no entanto, as altas concentrações podem estar relacionadas aos mesmos motivos apresentados para Rio Claro e Ribeirão Preto.

As deposições atmosféricas anuais de  $\text{SO}_4^{2-}$  na bacia do Rio Jaú foram maiores que Manaus,

Piracicaba e Campo Grande. A deposição anual deste ânion se deve principalmente à contribuição marinha e queima de combustível fóssil em indústrias (Danelon & Moreira-Nordemann, 1991). Atividades industriais que queimam combustíveis fósseis quase não ocorrem na bacia do Rio Jaú, sendo as taxas de deposição anual atribuídas às emissões geradas pela queima de biomassa e de combustíveis fósseis.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais presentes na atmosfera podem modificar quimicamente as águas de chuva e, quando precipitados, podem alterar a qualidade das águas superficiais, subterrâneas e solos. Poeiras de solos derivados das rochas magmáticas e sedimentares encontradas na bacia do Rio Jaú podem ser responsáveis pelas deposições anuais de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$  e  $\text{SiO}_2$ . Poeiras de solos agrícolas, onde há uso de fertilizantes fosfatados e queima de

combustíveis fósseis podem ser os maiores responsáveis pelas taxas de deposição atmosférica de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Assim, a utilização de fertilizantes fosfatados, poeiras de solos agrícolas, litologia, queima de biomassa e de combustíveis fósseis podem ser os principais fatores que contribuem para explicar as entradas geogênicas/antropogênicas dos íons analisados em Dois Córregos (SP), bacia do Rio Jaú.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo nº 142756/2008-3) pelo apoio concedido durante a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERNER E.K. & BERNER R.A. Global environment. **Water, air and geochemical cycles**. Prentice hall, 1996, 367p.
2. CIIAGRO. Centro integrado de informações agrometeorológicas. **Monitoramento climatológico de Jaú**. Disponível em <http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline>. Acesso em 28/12/2011.
3. CONCEIÇÃO F.T. & BONOTTO D.M. Weathering rates and anthropogenic influences in a sedimentary basin, São Paulo State, Brazil. **Applied Geochemistry**, vol. 19, 2004, pp. 575-591.
4. CONCEIÇÃO F.T., SARDINHA D.S., NAVARRO G.R.B., ANTUNES M.L.P., ANGELUCCI V.A. Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia do Alto Sorocaba (SP). **Química nova**, vol. 34, nº. 4, 2011, pp. 610-616.
5. DANELON O.M., MOREIRA-NORDEMANN L.M. Ocorrência natural e antropogênica de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  na bacia do Rio Quilombo (Cubatão - SP). **Revista Brasileira de Geociências**, vol. 21(1), 1991, pp. 96-101.
6. DREW, D. **Processo interativos homem-meio ambiente**. Tradução João A. dos Santos. São Paulo: DIFEL, 1986, 206p.
7. FORTI M.C., MOREIRA-NORDEMANN L.M., ANDRADE M.F., ORSINI C.Q. Elements in the precipitation of São Paulo city (Brazil). **Atmospheric environment**, vol. 24, 1990, pp. 355-360.
8. HACH. Water analysis handbook. Hach company, Loveland, Colorado, USA, 2ª edição, 1992, 831p.
9. LARA L.B.L.A., ARTAXO P., MARTINELLI L.A., VICTORIA R.L., CAMARGO P.B., BRUSCHE 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**, vol. 35, 2001, pp. 4937-4945.
10. MELLO W.Z. Precipitation chemistry in the coast of the metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental pollution**, vol. 114, 2001, pp. 235-242.
11. MIGLIAVACCA D., TEIXEIRA E.C., PIRES M., FACHEL J. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric environment**, vol.38, 2004, pp.1641-1656.
12. MOREIRA-NORDEMANN L.M., DANELON O.M., FORTI M.C., ESPIRITO SANTO C.M., SARDELA D.D., LOPES J.C., FILHO B.M., ABBAS M.M. **Caracterização química das águas de chuva de Cubatão**. São José dos Campos, INPE, 1986, 63p.
13. MOLINAROLI, E.; PISTOLATO, M.; RAMPAZZO, G.; GUERZONI, S. Geochemistry of natural and anthropogenic fall-out (aerosol and precipitation) collected from the N W



- Mediterranean: two different multivariate statistical approaches. **Applied Geochemistry**, vol. 14, 1999, pp. 423-432.
14. MOREIRA-NORDEMANN L.M., GIRARD P., RÉ POPPI N. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS. **Revista Brasileira de Geofísica**, vol. 15, 1997, pp. 35-44.
15. MORTATTI J. & PROBST J.L. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. **Chemical geology**, vol. 197, 2003, pp. 177-196.
16. MORTATTI J., PROBST J.L., FERNANDES A.M., MORTATTI B.C., OLIVEIRA, H. Influence of discharge on silicate weathering of the Tietê river basin: major cations and dissolved silica approach. **Geochimica brasiliensis**, vol. 22, 2008, pp. 15-26.
17. NÉGREL P. & ROY S. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. **Applied geochemistry**, vol. 13, 1998, pp. 941-952.
18. PELICHO A.F., MARTINS L.D., NOMI S.N., SOLCI M.C. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998-2002). **Atmospheric environment**, vol. 40, 2006, pp. 6827-6835.
19. RICCOMINI C. Considerações sobre a posição estratigráfica e tectonismo deformador da Formação Itaquerí na porção Centro Leste do Estado de São Paulo. **Revista do Instituto de Geociências**, vol. 18, 1997, pp. 41-48.
20. SANTOS C.M. **Avaliação da taxa de remoção de material dissolvido devido ao intemperismo químico da Formação Serra Geral na bacia do Ribeirão Preto**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2009, 64p.
21. SANUSI A., WORTHAM H., MILLET M., MIRABEL P. Chemical composition of rainwater in Eastern France. **Atmospheric environment**, vol. 30, 1996, pp. 59-71.
22. SARDINHA D.S., CONCEIÇÃO F.T., BONOTTO D.M., SALLES M.H.D., ANGELUCCI V.A. Avaliação de balanço anual de cátions e ânions na bacia do Alto Sorocaba (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, vol. 38, 2008, pp. 730-740.
23. SARDINHA D.S.; BONOTTO D.M. CONCEIÇÃO F.T. Weathering rates at Alto Sorocaba basin, Brazil, using U-isotopes and major cations. **Environmental Earth Sciences**, vol. 61, 2010, pp. 1025-1036.
24. SARDINHA D.S. **Avaliação da taxa de intemperismo químico na bacia do Rio Jaú (SP)**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2011, 109p.
25. SIGRH. Sistema integrado de gerenciamento de recursos hídricos de São Paulo. **Banco de dados pluviométrico e fluviométricos do Estado de São Paulo**. Disponível em [www.sigrh.sp.gov.br](http://www.sigrh.sp.gov.br). Acesso em 24/07/2009.
26. SQUISATO E., NARDY A.J.R., MACHADO F.B., MARQUES L.S., ROCHA JR E.R.V., OLIVEIRA M.A.F. Litogeoquímica e aspectos petrogenéticos dos basaltos da Província Magmática do Paraná na porção Centro-Norte do Estado de São Paulo. São Paulo, Unesp, **Geociências**, vol. 28, n. 1, 2009, pp. 27-41.
27. TRESMONDI A.C.C.L., TOMAZ E., KRUSCHE A.V. Avaliação de pH e composição iônica das águas de chuva em Paulínia-SP. **Engenharia ambiental**, vol. 2, 2005, pp. 70-84.
28. WILLIAMS M.R., FISHER T.R., MELACK J.M. Chemical composition and deposition of rain in the Central Amazon Brazil. **Atmosphere environment**, vol. 31, 1997, pp. 207-217.
29. WILSON T.R.S. **Chemical oceanography**. In: Riley J.P., Skirrow G. (eds); 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press: Orlando, 1975, pp. 365-413.

*Manuscrito recebido em: 20 de Junho de 2012  
Revisado e Aceito em: 28 de Setembro de 2012*