

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS PLUVIAIS E DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA ANUAL NA BACIA DO ALTO SOROCABA (SP)

Fabiano Tomazini da Conceição*, Diego de Souza Sardinha e Guillermo Rafael Beltran Navarro

Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Av. 24-A, 1515, 13506-900 Rio Claro – SP, Brasil

Maria Lúcia Pereira Antunes e Vivian Andréa Angelucci

Departamento de Engenharia Ambiental, Campus Experimental de Sorocaba, Universidade Estadual Paulista, Av. Três de Março, 511, 18087-180 Sorocaba – SP, Brasil

Recebido em 21/5/10; aceito em 27/10/10; publicado na web em 26/1/11

RAINWATER CHEMICAL COMPOSITION AND ANNUAL ATMOSPHERIC DEPOSITION AT ALTO SOROCABA BASIN (SP). Two sampling points were chosen and forty samples were collected between January and December 2006 at Alto Sorocaba basin. The rainwater pH varied from 5.46 to 6.36 (Ibiúna) and 5.26 to 6.81 (Itupararanga), being Ca^{2+} the main ion responsible for controlling the rainwater pH. The ionic concentrations decreased in the following order: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ for cations and $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-}$ for anions. The annual atmospheric deposition appeared to be controlled mostly by following sources: mining activities and cement factories (Ca^{2+} and HCO_3^-), natural soil dust (Na^+ , Mg^{2+} and HCO_3^-), fossil fuel burning (SO_4^{2-}) and agriculture activities (K^+ , NO_3^- and PO_4^{3-}).

Keywords: watershed; ionic composition; air pollution.

INTRODUÇÃO

A água é uma das substâncias mais importantes existentes na natureza, não só por cobrir cerca de 70% da superfície terrestre, mas também por ser uma substância fundamental para a sobrevivência dos seres vivos. A água doce representa apenas 3% do total de água na natureza, sendo que os 97% restantes se encontram nos oceanos e mares salgados. Desse total, somente 0,3% representa a água doce explorável. Uma parte desse recurso explorável está confinada em lençóis freáticos e aquíferos profundos, nas calotas polares, geleiras, neve permanente e outros reservatórios, o que dificulta o acesso a ele. Deve-se, ainda considerar a contaminação dos mananciais que impede o uso dessa água doce para abastecimento humano, tornando esse recurso mais escasso.

A água é um recurso natural renovável por meio do ciclo hidrológico. A evaporação e precipitação podem agir como um destilador, no entanto, muitas substâncias decorrentes da poluição atmosférica também podem ser despejadas desta maneira no meio aquático. 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. 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.^{1,2}

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.³ Com isso, é essencial que haja uma análise da composição química das precipitações em âmbito

espacial, pois esta pode exercer importante influência na agricultura, no que diz respeito à instalação de culturas, na qualidade da água dos mananciais e dos reservatórios em usinas hidrelétricas, gerando problemas no abastecimento público devido à eutrofização dos mesmos. A alteração no sistema atmosférico provocada por essas ações antrópicas interfere diretamente na trofia deste sistema, promovendo vários efeitos à saúde humana.

Ao levar em consideração às influências antrópicas, as regiões sul e sudeste do Brasil têm sido consideradas como áreas potencialmente problemáticas, especialmente no estado de São Paulo devido às intensas atividades industriais. Somente alguns estudos têm documentado a variação da composição química das águas de chuva nestas regiões do Brasil.⁴⁻¹⁷ Assim, o objetivo deste trabalho foi analisar a composição química das águas pluviais e a deposição atmosférica anual na bacia do Alto Sorocaba, localizada no interior paulista. As principais drenagens formadoras desta bacia são os rios Una, Sorocabuçu, Sorocamirim que formam o Rio Sorocaba pouco antes do Reservatório de Itupararanga, importante manancial que abastece cerca de 1 milhão de pessoas nos municípios de Ibiúna, Sorocaba, Mairinque e Votorantim. Os resultados apresentados elucidam como as influências antropogênicas podem estar afetando o sistema atmosférico na bacia do Alto Sorocaba, fornecendo importantes subsídios para o seu desenvolvimento sustentável.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

A bacia do Alto Sorocaba é uma das seis sub-bacias que compõem a bacia do Sorocaba Médio Tietê, possuindo área de aproximadamente 929 km² e situando-se na porção sudeste do estado de São Paulo (23°45'37" e 23°35'02" de latitude S e 47°21'00" e 46°57'29" de longitude W). Esta bacia é formada pelos rios Una, Sorocabuçu e Sorocamirim, cujas cabeceiras se encontram nos mu-

*e-mail: ftomazini@rc.unesp.br

nicípios de Ibiúna, Cotia, Vargem Grande Paulista e São Roque, para, posteriormente, se juntarem e formarem o Rio Sorocaba (Figura 1S, material suplementar). A população total da bacia do Alto Sorocaba é de aproximadamente 200.000 habitantes, sendo Alumínio, Cotia, Ibiúna, Mairinque, Piedade, São Roque, Vargem Grande Paulista e Votorantim os municípios que a compõem.

Os principais tipos de uso e ocupação do solo na bacia do Alto Sorocaba demonstram que ela se caracteriza principalmente pela intensa atividade agrícola, com 393 km² ocupados por culturas e 35 km² por chácaras, que também são utilizadas para a agricultura e lazer (Figura 1S, material suplementar). Destaca-se também a área cultivada por olerícolas, seguidos da batata e do tomate.¹⁸ A área urbanizada ocupa aproximadamente 71 km², sendo caracterizada pelas áreas urbanas das cidades citadas e pequenos aglomerados populacionais como vilas e vilarejos. A bacia do Alto Sorocaba abriga a Reserva da Biosfera do Cinturão Verde de São Paulo, além de uma Área Natural Tombada em Caucaia do Alto e a área de Proteção Ambiental de Itupararanga, que abrange toda a bacia de contribuição do Reservatório de Itupararanga. Quanto à cobertura vegetal natural remanescente, a bacia é composta por floresta ombrófila densa e cerrada, estando inserida no domínio da Mata Atlântica.¹⁸ As maiores porcentagens de vegetação estão concentradas ao norte do Reservatório de Itupararanga e em áreas de maior declividade, na porção sul da bacia.

A bacia do Alto Sorocaba apresenta clima Cwb, ou seja, clima úmido quente com inverno seco. Os ventos predominantes são provenientes do quadrante sudeste (SSE) e noroeste (WNW) no período seco e chuvoso, respectivamente.¹⁸ A temperatura média anual é de 20 °C e no semestre seco a evaporação é maior que a precipitação. A precipitação média anual entre os anos de 1960 e 2004 foi de 1.493 mm, sendo janeiro o mês mais chuvoso (média de 248 mm) e agosto o mês mais seco (média de 43 mm) (Figura 1). O ano mais chuvoso durante este período foi 1983 (2.540 mm) e o menos chuvoso 1963 (969 mm). Ainda de acordo com a Figura 1, valores de precipitação acima da média histórica mensal foram observados nos meses de janeiro, fevereiro, abril, maio, julho, outubro e novembro de 2006, enquanto valores negativos ocorreram em março, junho, agosto, setembro e dezembro desse mesmo ano. Além disso, a precipitação total em 2006 foi de 1.559 mm, ou seja, valor superior em somente 4% da média histórica anual. Assim, pode-se concluir que apesar das variações observadas em 2006, este ano apresentou valores de precipitação próximos à média histórica de precipitação na bacia do Alto Sorocaba.

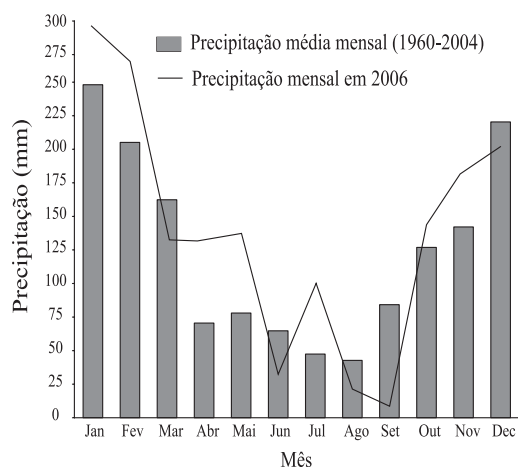


Figura 1. Precipitação média mensal entre os anos de 1960 e 2004 e precipitação mensal em 2006 na bacia do Alto Sorocaba¹⁹

Em relação às vazões afluentes no Reservatório de Itupararanga, a média anual entre 1960 e 2004 foi de 12,7 m³/s. O ano com maior

média de vazão afluente foi 1983 com 35,5 m³/s, que é justamente o ano com maior índice de precipitação, sendo 1969 o ano com a menor média afluente (5,30 m³/s). Os meses com maior e menor vazão média afluente são fevereiro (21,7 m³/s) e agosto (6,7 m³/s) (Figura 2), respectivamente. Apesar do ano de 2006 ter apresentado precipitação ligeiramente superior à média histórica, a vazão média mensal afluente no Reservatório de Itupararanga neste mesmo ano foi de 10,7 m³/s, valor menor que a média histórica, com somente os meses de outubro e dezembro apresentando valores acima da média histórica mensal de vazão (Figura 2).

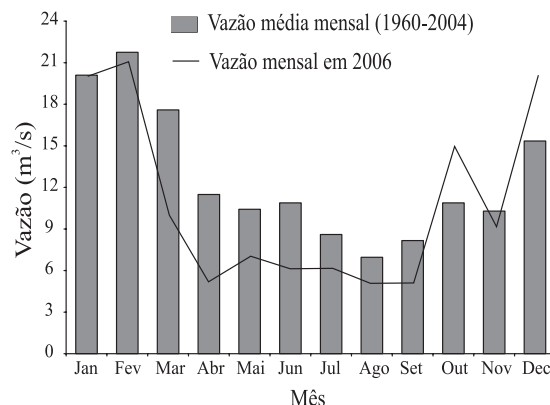


Figura 2. Vazão média mensal afluente do Reservatório de Itupararanga entre os anos de 1960 e 2004 e vazão média afluente em 2006¹⁹

Amostragem

A abordagem metodológica empregada teve como finalidade avaliar a composição química das águas pluviais e a deposição atmosférica anual em dois diferentes pontos, sendo o primeiro próximo à cidade de Ibiúna (P1) e o segundo na barragem do Reservatório de Itupararanga (P2) (Figura 1S, material suplementar). Optou-se por estes locais de amostragem devido à distância entre eles e as minerações e fábricas de cimento, direção do vento e logística. O período de amostragem foi de 20/01/2006 a 20/12/2006, quando foram coletadas 20 amostras de deposição total (úmida + seca) em cada ponto de amostragem, 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 500 mL, suficiente para as todas as análises químicas. Em menos de 12 h após o término dos eventos de precipitação, as amostras de água de chuva foram transferidas e acondicionadas em frascos de polietileno de 500 mL (Nalgon).

O coletor usado é do tipo *bulk*, sendo composto por um funil de polietileno com aproximadamente 22 cm de diâmetro acoplado a um recipiente de 2 L do mesmo material, fixado a 2 m do solo. O funil foi coberto com uma tela de nylon para evitar contaminação das amostras (folhas, insetos, etc.). Após a montagem do coletor e a cada coleta, ele era lavado duas a três vezes com água destilada e deionizada. O volume de chuva foi registrado para cálculo posterior das concentrações médias ponderadas pelo volume (MPV), utilizando-se a Equação 1:

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

onde: C_E = média ponderada do parâmetro (mg/L); C_i = concentração do parâmetro na i -ésima amostra (mg/L); V_i = precipitação total durante o evento antecedente da coleta da i -ésima amostra (mm).

Análises químicas e estatísticas

As medidas de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e potencial hidrogeniônico (pH) foram realizadas com equipamentos de leitura direta no próprio local de amostragem, em amostras não filtradas, com equipamentos YSI, modelos YSI 85 e YSI 100, respectivamente. O eletrodo de pH é do tipo combinado e os padrões de alta pureza utilizados para calibração foram de pH 4,00 ($4,005 \pm 0,010$ à $25 \pm 0,2$ °C) e 7,00 ($7,000 \pm 0,010$ à $25 \pm 0,2$ °C). O condutivímetro foi calibrado utilizando-se uma solução padrão de KCl (1,0 mmol/L) de condutividade conhecida, ou seja, $147 \mu\text{S}/\text{cm}$ à 25 °C.

As amostras de águas pluviais acondicionadas nos frascos de polietileno foram levadas ao Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEA) do Departamento de Engenharia Ambiental da UNESP de Sorocaba (SP), onde no mesmo dia foram filtradas em membranas Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro, sendo analisados os seguintes parâmetros químicos: alcalinidade, cloreto, sulfato, fosfato e nitrato. Em outro frasco, as amostras de água pluviais foram primeiramente filtradas através da mesma membrana, conservadas com HNO_3 (pH>2) e quantificados os teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio.

A alcalinidade foi determinada pela titulação com ácido sulfúrico 0,01 N com concentração entre 1 e 500 $\pm 0,2 \text{ mg}/\text{L}$.²⁰ Os teores de sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, de 2 a 70 $\pm 0,9 \text{ mg}/\text{L}$), fosfato (método do ácido ascórbico, de 0,02 a 2,5 $\pm 0,01 \text{ mg}/\text{L}$) e nitrato (método de redução de cádmio, de 0,1 a 10 $\pm 0,3 \text{ mg}/\text{L}$) foram quantificados por espectrofotômetro DR 2800 da Hach Company.²⁰ Sódio, potássio, cálcio e magnésio foram quantificados por espectrometria de absorção atômica (AAS – Varian 240-FS), com os seguintes limites de detecção: $\text{Ca}^{2+} - 0,05 \text{ mg}/\text{L}$; Na^+ e $\text{K}^+ - 0,02 \text{ mg}/\text{L}$ e $\text{Mg}^{2+} - 0,01 \text{ mg}/\text{L}$. Para as determinações de cloreto, utilizou-se o método potenciométrico (0,1 a 100 $\pm 0,02 \text{ mg}/\text{L}$), empregando-se um eletrodo íon-sensível Orion modelo 94-17B e um eletrodo de referência Orion modelo 90-02 (junção dupla) e o analisador Analion modelo IA-601.

O critério usado para controlar a qualidade dos resultados obtidos para as águas de chuva da bacia do Alto Sorocaba teve como base o balanço de massa iônica e a comparação entre as condutividades medida e a calculada. O balanço de massa (Ion) foi calculado de acordo com Equação 2, sendo a condutividade calculada de cada amostra de água de chuva obtida pela Equação 3. Do total de 40 eventos de precipitação quantificados, 5 para cada local de amostragem foram descartados, pois mostraram um balanço iônico maior que 25%, de acordo com o critério sugerido para amostras com força iônica maior que 100 $\mu\text{eq}/\text{L}$.²¹ Após estes descartes, todas as amostras remanescentes apresentaram uma diferença percentual entre as condutividades medida e calculada menor que 50%, para as condutividades calculadas com valores de até 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, não se rejeitando mais nenhuma amostra utilizando-se este critério.¹²

$$\Delta \text{Ion (em \%)} = [(\sum_{\text{cátions}} - \sum_{\text{ânions}}) \cdot 100] / (\sum_{\text{cátions}} + \sum_{\text{ânions}}) \quad (2)$$

onde: $\sum_{\text{cátions}} = [\text{H}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+]$;
 $\sum_{\text{ânions}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

$$k = \sum c_i \cdot \Lambda_i^o \quad (3)$$

onde: k = condutividade calculada ($\mu\text{S}/\text{cm}$); c_i = concentração iônica do i -ésimo íon (mmol/L); Λ_i^o = condutância molar iônica do i -ésimo íon ($\text{S}/\text{cm}^2/\text{mol}$) em uma diluição infinita a 25 °C.

Para se obter as correlações lineares de Pearson entre os parâmetros quantificados, utilizou-se o software *Statistica for Windows 4.3*TM. 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição iônica

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e químico das águas pluviais coletadas na bacia do Alto Sorocaba durante o ano de 2006, para os pontos de coleta P1 e P2, respectivamente.

Tabela 1. Composição química das águas pluviais na cidade de Ibiúna (concentração em $\mu\text{eq}/\text{L}$, $n = 15$)

Parâmetro	MPV ¹	Mínimo	Máximo	Período seco	Período chuvoso
Cond ²	17,3	15,0	20,0	16,7	18,0
pH	6,23	5,30	6,90	5,46	6,36
H ⁺	0,59	5,01	0,13	3,47	0,44
Ca ²⁺	114	13,7	141	104	120
Mg ²⁺	10,1	1,65	15,7	7,85	11,1
Na ⁺	37,7	17,4	67,4	35,5	40,3
K ⁺	8,25	1,02	25,3	9,93	8,71
HCO ₃ ⁻	56,7	16,4	98,4	57,3	56,2
Cl ⁻	21,2	10,1	33,8	27,4	18,0
PO ₄ ³⁻	4,45	1,26	9,14	5,99	4,30
SO ₄ ²⁻	60,9	<41,7	167	57,3	71,1
NO ₃ ⁻	21,8	7,09	63,9	32,1	20,8
Σ de cátions	171	----	----	161	181
Σ de ânions	165	----	----	180	170

¹Média ponderada pelo volume – MPV. ² $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tabela 2. Composição química das águas pluviais na barragem do Reservatório de Itupararanga (concentração em $\mu\text{eq}/\text{L}$, $n = 15$)

Parâmetro	MPV ¹	Mínimo	Máximo	Período seco	Período chuvoso
Cond ²	18,7	15,0	20,0	18,4	19,2
pH	6,39	5,10	6,70	5,26	6,81
H ⁺	0,41	7,94	0,19	5,49	0,15
Ca ²⁺	119	49,0	171	101	130
Mg ²⁺	12,3	2,48	29,7	15,8	10,7
Na ⁺	36,1	6,96	51,3	38,6	33,3
K ⁺	12,1	1,02	27,4	12,8	11,3
HCO ₃ ⁻	56,9	16,4	98,4	60,3	55,1
Cl ⁻	20,8	6,49	44,0	26,8	15,8
PO ₄ ³⁻	6,0	0,94	44,8	6,3	5,7
SO ₄ ²⁻	62,2	<41,7	167	60,4	68,0
NO ₃ ⁻	27,4	7,09	71,0	34,6	25,5
Σ de cátions	179	----	----	174	185
Σ de ânions	173	----	----	188	170

¹Média ponderada pelo volume – MPV. ² $\mu\text{S}/\text{cm}$

O período de chuva foi definido como sendo de outubro a março e o período seco de abril a setembro (Figura 2). A variação da concentração iônica nos períodos chuvoso e seco, em ambos os locais de amostragem, é apresentada na Figura 3. Os resultados de

condutividade elétrica mantiveram-se praticamente constantes e baixos por todo o ano em ambos os locais de amostragem, com média ponderada pelo volume (MPV) de 17,3 e 18,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para Ibiúna e Itupararanga, respectivamente, sendo os maiores valores caracterizados no período chuvoso.

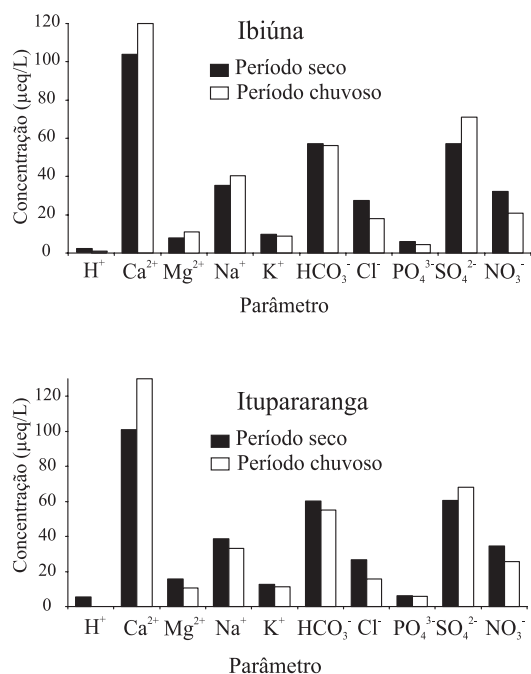


Figura 3. Variação da concentração dos íons inorgânicos presentes na água de chuva da bacia do Alto Sorocaba nos períodos seco e chuvoso durante o ano de 2006. Valores calculados com base nas médias ponderadas pelo volume de cada período

Os valores de pH das amostras coletadas em Ibiúna variam entre 5,30 e 6,90, já para Itupararanga essa variação é entre 5,10 e 6,70. A MPV do pH, calculada a partir das concentrações MPV de H⁺, foram de 6,23 para Ibiúna e 6,39 para Itupararanga, indicando uma acidez livre de 0,59 e 0,41 $\mu\text{eq}/\text{L}$, respectivamente. O valor de pH de 5,6 em águas de chuva "limpas" é função da solubilização parcial do dióxido de carbono (CO₂) e pelo equilíbrio de dissolução parcial do ácido carbônico (H₂CO₃) formado.²² Contudo, o limite inferior de pH para as águas de chuva acidificadas por processos naturais corresponde a 5,0.²² Em ambos os locais de amostragem, não houve valores de pH inferiores a 5,0.

As Tabelas 1 e 2 mostram, apesar de não haver determinação do íon amônio (NH₄⁺), com base nas concentrações MPV, que as somas de cátions (Σ de cátions) e de ânions (Σ de ânions) analisados nas águas de chuva foram, respectivamente, 171 e 165 $\mu\text{eq}/\text{L}$ (Ibiúna) e 179 e 173 $\mu\text{eq}/\text{L}$ (Itupararanga). Com esses valores, observa-se que a soma de cátions foi maior que a soma de ânions para ambos os locais de amostragem, sendo essa relação já observada em outras áreas quando somente os íons inorgânicos são analisados.^{6,11,22,23} Contudo, em ambos os locais no período seco, a soma MPV de ânions (em $\mu\text{eq}/\text{L}$) é maior que a soma MPV de cátions. Além disso, não há diferença entre o déficit de ânions entre ambos os locais de amostragem.

Ambos os pontos de amostragem estão localizados na região Sudeste do Brasil, no estado de São Paulo, com o Oceano Atlântico situado a leste, sendo que a cidade de Ibiúna e a barragem do Reservatório de Itupararanga estão distanciadas deste oceano cerca de 100 km. Assim, as amostras das águas pluviais deveriam apresentar menor influência de sais marinhos na sua composição química em relação às áreas litorâneas, devido à distância dos pontos de coleta com o mar.

Esse fato é evidenciado pelos menores valores das concentrações MPV de Na⁺, ou seja, 37,7 e 36,1 $\mu\text{eq}/\text{L}$ para Ibiúna e Itupararanga, respectivamente, quando comparado com os valores obtidos de 142,2 $\mu\text{eq}/\text{L}$ para Ilha Grande (RJ), 62,6 $\mu\text{eq}/\text{L}$ para a cidade do Rio de Janeiro (RJ) e 82,0 $\mu\text{eq}/\text{L}$ para a cidade de Cubatão (SP).^{5,7,24}

Além disso, as razões iônicas ($\mu\text{eq}/\text{L}$) encontradas, com exceção da razão Cl⁻/Na⁺, também confirmam a pouca influência marinha (Ca²⁺/Na⁺ = 3,02; Mg²⁺/Na⁺ = 0,26; K⁺/Na⁺ = 0,22; Cl⁻/Na⁺ = 0,56; SO₄²⁻/Na⁺ = 1,61 e HCO₃⁻/Na⁺ = 1,50 para Ibiúna e Ca²⁺/Na⁺ = 3,29; Mg²⁺/Na⁺ = 0,31; K⁺/Na⁺ = 0,34; Cl⁻/Na⁺ = 0,58; SO₄²⁻/Na⁺ = 1,72 e HCO₃⁻/Na⁺ = 1,58 para Itupararanga) em relação às águas pluviais coletadas próximas do oceano (Ca²⁺/Na⁺ = 0,04; Mg²⁺/Na⁺ = 0,23; K⁺/Na⁺ = 0,02; Cl⁻/Na⁺ = 1,16; SO₄²⁻/Na⁺ = 0,12 e HCO₃⁻/Na⁺ <0,01).²⁵ Com a mesma exceção, as demais razões também são maiores que as apresentadas por Danelon e Moreira-Nordemann⁵ para a cidade de Cubatão (SP), as quais refletem a introdução de elementos e compostos terrestres ou antrópicos na composição química das águas pluviais da bacia do Alto Sorocaba.

As Tabelas 1 e 2 indicam que há grande variação nas concentrações iônicas, sendo os íons H⁺ e K⁺ aqueles que apresentaram maior variabilidade em ambos os locais de amostragem. As concentrações MPV indicaram que o Ca²⁺ (66% do total da soma de cátions para ambos os locais de coleta) e o SO₄²⁻ (36 e 37% do total da soma de ânions para Ibiúna e Itupararanga, respectivamente) são os íons mais abundantes encontrados em ambos os locais de amostragem, indicando a seguinte tendência: Ca²⁺>Na⁺>Mg²⁺>K⁺ para os cátions e SO₄²⁻>HCO₃⁻>NO₃⁻>Cl⁻>PO₄³⁻ para os ânions. Como pode ser visualizado na Figura 4, o teor de Ca²⁺ em ambos os locais de amostragem representa mais de 34% da soma de todos os elementos e compostos analisados, sugerindo que ele esteja controlando o pH das águas pluviais, pois a presença deste íon tem um importante papel ao controlar o pH das águas de chuvas.²⁶

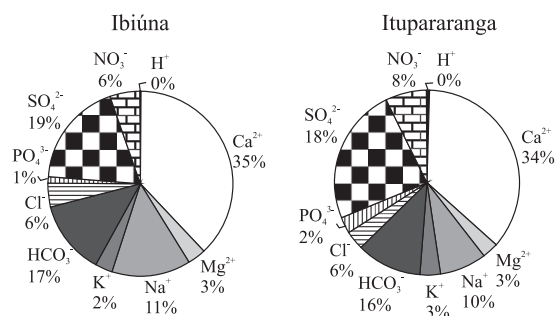


Figura 4. Distribuição percentual dos íons inorgânicos presentes na água de chuva da bacia do Alto Sorocaba. Valores calculados com base nas MPV

Testes estatísticos de correlação (Tabelas 3 e 4) indicaram que há correlação entre Ca²⁺ e H⁺ em ambos os pontos de amostragem ($r = 0,79$ e $r = 0,83$ para Ibiúna e Itupararanga, respectivamente). Além disso, as concentrações MPV de H⁺ não possuem correlação com nenhum outro cátion e ânion, em ambos os locais de amostragem, indicando que os valores de pH devem estar sendo condicionados pelo íon Ca²⁺, além de possíveis ácidos orgânicos e amônia (NH₃) não quantificados neste trabalho.

As concentrações MPV de Ca²⁺, Na⁺, HCO₃⁻, Cl⁻ e SO₄²⁻ mostraram variações menores que 10% em ambos os locais de amostragem. Porém, não se obteve correlação entre esses íons e entre eles e os outros cátions ou ânions em ambos os locais de amostragem (Tabelas 3 e 4). Somente foram encontradas correlações entre K⁺ e PO₄³⁻ ($r = 0,80$ e $0,84$), K⁺ e NO₃⁻ ($r = 0,76$ e $0,81$) e PO₄³⁻ e NO₃⁻ ($r = 0,75$ e $0,88$) para Ibiúna e Itupararanga, respectivamente (Tabelas 3 e 4). Os maiores valores médios ponderados de K⁺, PO₄³⁻ e NO₃⁻ foram

Tabela 3. Correlação ($P \leq 0,01$) entre todos os parâmetros obtidos para as águas de pluviais na cidade de Ibiúna

	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
H ⁺	1,00									
Ca ²⁺	0,79	1,00								
Mg ²⁺	0,10	0,18	1,00							
Na ⁺	0,08	0,48	0,20	1,00						
K ⁺	0,19	0,55	-0,03	0,27	1,00					
HCO ₃ ⁻	-0,33	-0,46	0,29	0,01	-0,27	1,00				
Cl ⁻	-0,31	-0,47	-0,22	0,06	-0,07	0,39	1,00			
PO ₄ ³⁻	-0,26	0,02	-0,20	0,26	0,80	0,26	0,58	1,00		
SO ₄ ²⁻	0,03	-0,28	-0,29	-0,43	-0,46	0,48	0,24	0,24	1,00	
NO ₃ ⁻	0,01	-0,56	-0,37	-0,44	0,76	0,34	0,44	0,75	0,49	1,00

Tabela 4. Correlação ($P \leq 0,01$) entre todos os parâmetros obtidos para as águas pluviais na barragem do Reservatório de Itupararanga

	H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
H ⁺	1,00									
Ca ²⁺	0,83	1,00								
Mg ²⁺	-0,16	0,23	1,00							
Na ⁺	0,25	0,49	0,42	1,00						
K ⁺	0,09	0,47	0,36	0,26	1,00					
HCO ₃ ⁻	-0,45	-0,57	0,26	-0,30	-0,43	1,00				
Cl ⁻	-0,30	-0,38	-0,13	-0,25	-0,52	0,46	1,00			
PO ₄ ³⁻	-0,30	0,01	0,08	0,17	0,84	-0,12	-0,10	1,00		
SO ₄ ²⁻	-0,42	-0,46	-0,37	-0,36	-0,31	0,32	0,17	0,12	1,00	
NO ₃ ⁻	-0,25	0,08	-0,19	0,04	0,81	0,11	0,24	0,88	0,33	1,00

obtidos em Itupararanga, onde se observa que no período chuvoso há maior concentração destes íons nas águas pluviais (Tabelas 1 e 2).

Deposição anual de cátions e ânions

As deposições atmosféricas anuais foram obtidas multiplicando-se a concentração de cada íon pela precipitação total ocorrida entre os meses de janeiro e dezembro de 2006, ou seja, 1.559 mm. A Tabela 5 apresenta os resultados de deposições anuais em diferentes regiões brasileiras, sendo referentes a diferentes anos de amostragem, porém

todos abrangem pelo menos um ciclo hidrológico completo. Cabe salientar que houve somente amostragem do tipo *wet only* em quase todos os locais apresentados na Tabela 5, ou seja, apenas deposição úmida, sendo as exceções as amostragens realizadas em Campo Grande e Rio Claro, que foram do tipo *bulk*, assim como neste trabalho. Desse modo, foi feita uma comparação relativa entre os resultados, com a finalidade de se obter informações sobre as diferentes influências que existem nas águas pluviais na bacia do Alto Sorocaba.

Com exceção de Rio Claro, as maiores deposições anuais de Ca²⁺ ocorreram em Ibiúna e em Itupararanga. As altas deposições anuais de Ca²⁺ em Rio Claro foram atribuídas às intensas atividades de construção civil que ocorrem naquela cidade,¹¹ sendo que isso não acontece na bacia do Alto Sorocaba. A primeira explicação para as altas deposições atmosféricas de Ca²⁺ na bacia do Alto Sorocaba seria a dissolução de CaCO₃ (CaCO₃ + H⁺ → Ca²⁺ + HCO₃⁻) proveniente de poeiras de solos de regiões calcárias, como já descrito em outras áreas.^{6,11,23} A segunda explicação da entrada de Ca²⁺ pode ser atribuída ao material particulado espalhado pela atmosfera oriundo das maiores minerações de calcário e fábricas de cimento do Brasil, que se localizam a oeste do Reservatório de Itupararanga (Figura 1S, material suplementar). A dissolução de CaCO₃ derivado destas atividades antrópicas na atmosfera explica as altas concentrações MPV de Ca²⁺ (Tabelas 1 e 2), principalmente no período chuvoso devido à direção predominante do vento WNW, que por sua vez exercem um importante papel como controlador do pH das águas pluviais da bacia do Alto Sorocaba, como indicado pelos valores de correlação apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Nota-se na Tabela 5 que a deposição atmosférica anual de Mg²⁺ só foi menor que em Rio Claro. A maior deposição atmosférica anual de Na⁺ ocorreu em Cubatão, fato já esperado, pois Cubatão se localiza mais próximo do Oceano Atlântico, sendo o Na⁺ de origem predominantemente marinha.²⁸ Já em relação à deposição atmosférica anual de HCO₃⁻, a bacia do Alto Sorocaba apresenta os maiores valores quando comparados com o valor obtido para Rio Claro. A primeira explicação para as altas deposições anuais de HCO₃⁻ também pode ser justificada pela dissolução de CaCO₃ emitido para a atmosfera pelas atividades de mineração de calcário e fabricação de cimento. Porém, não houve correlação entre Ca²⁺ e HCO₃⁻, tanto para Ibiúna quando Itupararanga (Tabelas 3 e 4, respectivamente), indicando que as fontes sugeridas não devem ser as principais fontes de HCO₃⁻ para as águas de chuva da bacia do Alto Sorocaba. Assim, a explicação para as deposições atmosféricas anuais de HCO₃⁻, Mg²⁺ e Na⁺ está associada à poeira de solos derivados da alteração de rochas magmáticas e metamórficas presentes nesta área.

As deposições atmosféricas anuais de SO₄²⁻ na bacia do Alto Sorocaba foram maiores que Manaus, Rio Claro, Piracicaba, Campo

Tabela 5. Deposição atmosférica anual de cátions e ânions (t/km²/ano) em algumas regiões brasileiras

Íon	Manaus ²⁷	Rio Claro ¹¹	Piracicaba ⁶	Campo Grande ²³	Cubatão ⁵	Londrina ¹⁵	Candiota ¹²	Ibiúna	Itupararanga
Ca ²⁺	0,13	10,42	0,12	0,24	----	----	2,06	3,55	3,71
Mg ²⁺	0,03	1,12	0,03	0,04	----	----	0,34	0,35	0,40
Na ⁺	0,15	1,52	0,07	0,26	5,06	0,19	1,97	1,36	1,29
K ⁺	0,90	0,41	0,13	0,24	----	0,04	1,20	0,50	0,73
HCO ₃ ⁻	----	2,24	----	----	----	----	----	5,44	5,41
Cl ⁻	0,45	3,46	0,28	1,00	12,39	0,71	3,75	1,17	1,15
PO ₄ ³⁻	<0,01	0,55	----	----	----	----	----	0,22	0,29
SO ₄ ²⁻	0,26	3,46	0,99	0,48	7,54	1,07	7,97	4,55	4,64
NO ₃ ⁻	0,72	7,09	1,11	0,79	1,99	1,06	4,02	2,11	2,65

Grande e Londrina e inferiores a Candiota e Cubatão, cidades onde houve altas deposições anuais devido à extensiva queima de combustível fóssil em termoelétricas e indústrias, respectivamente,^{5,12} as quais são as principais e permanentes fontes de SO_x , que é removido como H_2SO_4 pela água de chuva.¹¹ As deposições anuais de SO_x na bacia do Alto Sorocaba podem ser atribuídas a fatores naturais (pela oxidação das piritas – FeS_2 contidas nos calcários, gerando SO_2 ou partículas de sulfato) ou antrópicas. O processo de produção de cimento que utiliza carvão coque nos fornos pode explicar os elevados níveis de SO_4^{2-} encontrados nas águas pluviais da bacia do Alto Sorocaba, pois há emissões de SO_2 da queima deste combustível fóssil para a calcinação do calcário. Minoritariamente, a queima de diesel por caminhões que trafegam tanto na área interna da mineração quando nas rodovias que dão acesso a ela podem também estar contribuindo para aumentar as deposições atmosféricas anuais de SO_4^{2-} .

As deposições atmosféricas anuais de Cl^- na bacia do Alto Sorocaba encontram-se menores que nas cidades de Rio Claro, Cubatão e Candiota, onde as entradas atmosféricas de Cl^- são atribuídas às mesmas fontes de SO_4^{2-} . Além disso, a maior taxa de deposição atmosférica encontrada em Cubatão para o Cl^- deve-se a uma grande influência marinha deste ânion, como também demonstrado para o Na^+ .⁵ Os valores encontrados para as deposições atmosféricas anuais de Cl^- na bacia do Alto Sorocaba podem ser explicados pelos aportes marinhos e por várias fontes antrópicas de poluição, tais como queima de combustível fóssil, carvoarias e combustão ou decomposição de compostos organoclorados.^{2,11,15,29}

Dentre as cidades discutidas, as maiores deposições atmosféricas anuais de K^+ acontecem em Candiota, devido à queima de biomassa,¹² seguidas por Manaus, Itapararanga e Ibiúna. Os valores de deposição atmosférica anual de NO_3^- só são menores que os encontrados para as cidades de Rio Claro e Candiota. As entradas atmosféricas de NO_3^- na cidade de Rio Claro ocorrem devido à queima de cana-de-açúcar, que corresponde a 1×10^5 toneladas de matéria orgânica ou 5×10^4 toneladas de C para a atmosfera no período de seca.⁶ Já em Candiota, o uso de carvão em uma termoelétrica é o principal responsável pelos elevados valores de deposição anual de NO_3^- .¹² Em relação ao PO_4^{3-} , os valores obtidos neste trabalho são superiores a Manaus e inferiores a Rio Claro, onde este valor foi atribuído ao uso de fertilizantes fosfatados.¹¹ Na bacia do Alto Sorocaba não ocorrem queimadas, podendo as altas deposições atmosféricas anuais destes elementos e compostos serem atribuídas à intensa atividade agrícola, onde há aplicação de fertilizantes NPK (sendo $\text{N} = \text{NH}_4\text{Cl}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{P} = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e $\text{K} = \text{KCl}$) (Figura 1), principalmente na região de Itapararanga, fato confirmado pelas correlações apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Como apresentado pelo relatório de qualidade de águas interiores da CETESB,³⁰ as águas fluviais da bacia do Alto Sorocaba, mesmo em suas nascentes, sempre possuíram altos teores de NO_3^- e PO_4^{3-} (acima do permitido para a Classe 4), sendo esses valores atribuídos a entradas antrópicas relacionadas ao uso e ocupação do solo nesta bacia. Contudo, as altas taxas obtidas para a deposição atmosférica anual de K^+ , PO_4^{3-} e NO_3^- indicam que boa parte da concentração destes elementos/compostos nas águas fluviais da bacia do Alto Sorocaba deve ser oriunda das águas pluviais, que, por sua vez, já se encontram poluídas. Assim, as entradas atmosféricas de K^+ , PO_4^{3-} e NO_3^- também estão contribuindo para o processo de eutrofização do Reservatório de Itapararanga, visto que este reservatório é o exutório da bacia do Alto Sorocaba.

CONCLUSÕES

Os materiais sólidos, líquidos e gasosos presentes na atmosfera podem modificar quimicamente as águas de chuva e, por consequência, alterar a qualidade das águas superficiais, subterrâneas e solos. Os

resultados das análises das águas pluviais da bacia do Alto Sorocaba mostraram uma variação de pH em Ibiúna de 5,46 a 6,36 (média MPV de 6,23) e para Itapararanga de 5,26 a 6,81 (média MPV de 6,39), correspondendo a uma acidez livre de 0,59 e 0,41 meq/L para Ibiúna e Itapararanga, respectivamente. A condutividade MPV foi de 17,3 e 18,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para Ibiúna e Itapararanga, respectivamente. As concentrações iônicas decresceram na seguinte ordem: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ para os cátions e $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-}$ para os ânions. As concentrações MPV de Na^+ para ambos os locais de coleta foram menores que os valores obtidos para regiões oceânicas localizadas no sudeste brasileiro. As deposições atmosféricas anuais de Ca^{2+} e HCO_3^- são devidas à dissolução de CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$) na atmosfera, proveniente das atividades de mineração de calcário e fábricas de cimento. Além disso, as altas concentrações MPV de Ca^{2+} associadas à direção dos ventos exercem um importante papel como controlador do pH das águas pluviais da bacia do Alto Sorocaba. Poeiras de solos derivados das rochas magmáticas e metamórficas encontradas na bacia do Alto Sorocaba são responsáveis pelas deposições anuais de Mg^{2+} , Na^+ e HCO_3^- . Os elevados valores obtidos para a deposição atmosférica anual de SO_4^{2-} podem ser atribuídos à queima de carvão coque nos fornos durante a produção de cimento e diesel por caminhões que trafegam tanto na área interna da mineração quando nas rodovias que dão acesso a ela. Poeiras de solos agrícolas, onde há uso de fertilizantes fosfatados, são as maiores responsáveis pelas altas taxas de deposição atmosférica de K^+ , NO_3^- e PO_4^{3-} , que devem intensificar o processo de eutrofização das águas fluviais da bacia do Alto Sorocaba, principalmente no Reservatório de Itapararanga, que abastece aproximadamente 1.000.000 pessoas dessa importante região do interior paulista.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre. Apresenta a Figura 1S - Mapa de localização e uso e ocupação do solo da bacia do Alto Sorocaba, com os pontos de coleta de água pluviais.¹⁸ P1 = Ibiúna e P2 = Reservatório de Itapararanga.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processos nº 05/59203-1, 06/54884-3, 06/55477-2 e 06/61208-4) pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa. Além disso, também agradecemos a dois relatores anônimos pelos comentários e sugestões que nos ajudaram a melhorar de maneira significativa este manuscrito.

REFERÊNCIAS

- Berner, E. K.; Berner, R. A.; *Global environment: Water, air and geochemical cycles*, Prentice Hall: New Jersey, 1996.
- Négre, P.; Roy, S.; *Appl. Geochem.* **1988**, *13*, 941.
- Molinari, E.; Pistolato, M.; Rampazzo, G.; Guerzoni, S.; *Appl. Geochem.* **1999**, *14*, 423.
- Forti, M. C.; Moreira-Nordemann, L. M.; Andrade, M. F.; Orsini, C. Q.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24B*, 355.
- Danelon, O. M.; Moreira-Nordemann, L. M.; *Rev. Bras. Geoc.* **1991**, *21*, 96.
- Lara, L. B. L. S.; Artaxo, P.; Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Krusche, A.; Ayres, G. P.; Ferraz, E. S. B.; Ballester, M. V.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4937.
- de Mello, W. Z.; *Environ. Pollut.* **2001**, *114*, 235.
- Rocha, F. R.; da Silva, J. A. F.; Lago, C. L.; Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 105.

9. de Mello, W. Z.; de Almeida, M.; *Environ. Pollut.* **2004**, *129*, 63.
10. Leal, T. F. M.; Fontenele, P. G.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 855.
11. Conceição, F. T.; Bonotto, D. M.; *Appl. Geochem.* **2004**, *19*, 575.
12. Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Pires, M.; Fachel, J.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 1641.
13. Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Wiegand, F.; Machado, A. C. M.; Sanchez, J.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 1829.
14. Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 5893.
15. Pelicho, A. F.; Martins, L. D.; Nomi, S. N.; Solci, M. C.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6827.
16. Fontenele, A. P. G.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 839.
17. Conceição, F. T.; Sardinha, D. S.; Souza, A. D. G.; Navarro, G. R. B.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2010**, *205*, 79.
18. IPT - Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo; *Atualização do relatório de situação dos recursos hídricos da Bacia do Sorocaba Médio Tietê (Relatório Zero) como subsídio à elaboração do Plano de Bacia*, São Paulo, 2005.
19. CBA - Companhia Brasileira de Alumínio; *Relatório interno*, São Paulo, 2007.
20. Hach; *DR2800™ Spectrophotometer Procedure Manual: Water Analysis Handbook*, Hach Company: Loveland, 2006.
21. Mosello, R.; Bianchi, M.; Geiss, H.; Marchetto, A.; Serrini, G.; Serini Lanza, G.; Tartari, G. A.; Muntau, H.; *AQUACON-MedBas Subproject No. 6: Acid rain analysis*, Environment Institute: Luxembourg, 1996.
22. Galloway, J. N.; Likens, G. E.; Keene, W. C.; Miller, J. M.; *J. Geophys. Res.* **1982**, *87*, 8771.
23. Moreira-Nordemann, L. M.; Girard, P.; Poppi, N. R.; *Rev. Bras. Geof.* **1997**, *15*, 35.
24. Souza, P. S.; de Mello, W. Z.; Maldonado, J.; Evangelista, H.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 471.
25. Wilson, T. R. S. Em *Chemical Oceanography*; Riley, J. P.; Skirrow, G., eds.; 2nd ed., Academic Press: Orlando, 1975, p. 365-413.
26. Manahan, S. E.; *Environmental chemistry*, 6th ed., CRC Press: Florida, 1994.
27. Willians, R. M.; Fisher, T. M.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 207.
28. Moreira-Nordemann, L. M.; Girard, P.; *Anais do VII Congresso Argentino de Meteorologia e VII Congresso Latino e Ibero-Americano de Meteorologia*, Buenos Aires, Argentina, 1996.
29. Sanisi, A.; Wortham, H.; Millet, M.; Mirabel, P.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 59.
30. CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental; *Relatório da Qualidade de Águas Interiores do Estado de São Paulo – 2007*, São Paulo, 2008; <http://www.cetresb.sp.gov.br>, acessada em Janeiro 2009.