



Contribuição da deposição atmosférica como fonte de poluentes no principal corpo aquático da cidade de São José do Rio Preto, SP

Contribution of atmospheric deposition as a source of pollutants in the main aquatic body of the city of São José do Rio Preto, SP

Contribución de la deposición atmosférica como fuente de poluentes en el principal cuerpo acuático de la ciudad de São José do Rio Preto, SP

Fabio Henrique Medeiros

Mestre, UNESP, Brasil
fabiohmed@gmail.com

Altair Benedito Moreira

Professor Livre-Docente, UNESP, Brasil
altair@ibilce.unesp.br

Márcia Cristina Bisinoti

Professor Livre-Docente, UNESP, Brasil.
mbisinoti@hotmail.com

Fórum Ambiental

da Alta Paulista



RESUMO

A atmosfera tem grande importância no transporte e distribuição de elementos, oriundos de atividades naturais ou antrópicas, sobre a superfície terrestre. A cidade de São José do Rio Preto (SJRP) possui um pequeno parque industrial, conta com a presença de duas rodovias de grande tráfego, a rodovia Washington Luís (SP-310) e a rodovia Transbrasiliana (BR-153), e em termos agrícolas a região é responsável por 12% da produção de etanol do estado, e em menor quantidade destaca-se o cultivo da laranja e de pastagens. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi avaliar a contribuição da deposição atmosférica úmida (DU) e total (DT) como fonte de poluentes para o rio Preto, principal corpo aquático da cidade empregado para o abastecimento público. Em torno de 100 amostras de DU e DT foram coletadas entre o período de março de 2009 a setembro de 2010. A amostragem, preservação e quantificação de Al, Sb, As, Ba, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, K⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, pH, C.E. e TOC (Carbono Orgânico Total) foi realizada seguindo recomendações de métodos oficiais. A contribuição da DU de Ni, Cd, Al, Ba, K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ e TOC para o rio Preto foi inferior a 5% para, sendo que para Cr, Sb, Pb e As a maioria das amostras de DU apresentaram concentrações inferiores a 0,01 µg L⁻¹. Já as contribuições mais expressivas foram observadas para Al e PO₄³⁻ (53% e 233%). Conclui-se que a DT e DU na cidade de SJRP contribui como fonte de espécies químicas no ambiente aquático.

PALAVRAS-CHAVE: fonte difusa, deposição úmida, Rio Preto.

ABSTRACT

The atmosphere has great importance in the transportation and distribution of elements, from natural or anthropic activities, on the terrestrial surface. The city of São José do Rio Preto (SJRP) has a small industrial park, with two high traffic highways, the Washington Luís highway (SP-310) and the Transbrasiliana highway (BR-153). The region is responsible for 12% of the state's ethanol production, and the orange and pasture crops are the smallest. In this context, the objective of this work was to evaluate the contribution of wet atmospheric deposition (DU) and total deposition (DT) as source of pollutants to the Preto river, the main aquatic body of the city employed for the public supply. Almost 100 DU and DT samples were collected for the period from March 2009 to September 2010. Sampling, preservation and quantification of Al, Sb, As, Ba, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, K⁺, NH₄⁺, PO₄³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, pH, EC and TOC (Total Organic Carbon) was performed following official method recommendations. The contribution of Ni, Cd, Al, Ba, K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ and TOC to the Preto River was less than 5% for Cr, Sb, Pb and As most DU samples showed concentrations less than 0.01 µg L⁻¹. The most expressive contributions were observed for Al and PO₄³⁻ (53% and 233%). It is concluded that DT and DU in the city of SJRP contributes as a source of chemical species in the aquatic environment.

key-words: fonte pontual, deposição úmida, Rio Preto.

RESUMO

La atmósfera tiene gran importancia en el transporte y distribución de elementos, oriundos de actividades naturales o antrópicas, sobre la superficie terrestre. La ciudad de São José do Rio Preto (SJRP) posee un pequeño parque industrial, cuenta con la presencia de dos carreteras de gran tráfico, la carretera Washington Luís (SP-310) y la carretera Transbrasiliana (BR-153), y en términos La región es responsable del 12% de la producción de etanol del estado, y en menor cantidad se destaca el cultivo de la naranja y de los pastos. En este contexto el objetivo de este trabajo fue evaluar la contribución de la deposición atmosférica húmeda (DU) como fuente de contaminantes para el río Negro, Principal cuerpo acuático de la ciudad empleado para el abastecimiento público. Un total de 100 muestras de DU y DT fueron recolectadas para el período de marzo de 2009 a septiembre de 2010. El muestreo, preservación y cuantificación de Al, Sb, As, Ba, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, K⁺, Zn, NH₄⁺, PO₄³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, pH, CE y TOC (Carbono Orgánico Total) se realizaron siguiendo recomendaciones de métodos oficiales. La contribución de la DU de Ni, Cd, Al, Ba, K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ y TOC para el río Negro fue inferior al 5% para, siendo que para Cr, Sb, Pb y A la mayoría de las muestras de DU presentaron concentraciones inferiores a 0,01 µg L⁻¹. Las contribuciones más expresivas se observaron para Al y PO₄³⁻ (53% y 233%). Se concluye que la DT y DU en la ciudad de SJRP contribuye como fuente de especies químicas en el ambiente acuático.

PALAVRAS-CHAVE: Fuente difusa, deposición de humedad, Río Preto.



1. Introdução

O crescimento populacional tem forçado a uma maior industrialização e produção de alimentos que é responsável pelo consumo de energia e materiais, acarretando na geração de poluentes sólidos, líquidos e gasosos. O aporte de poluentes para o ambiente pode ser oriundos de fontes naturais tais como atividades vulcânicas, queima natural de biomassa ou intemperismo de rochas, bem como antrópicas tais como emissões de fontes indústrias, veículos automotores, produção agrícola, dentre outros. A emissão de poluentes para a atmosfera se dá diretamente por meio das chaminés industriais, desgaste de pneus de veículos, escapamento de veículos automotores, aplicação de fertilizantes nas plantações, dentre outros. O aumento nas atividades agrícolas, necessário para suprir o crescimento populacional, também contribui como fonte de compostos para a atmosfera devido ao uso de pesticidas, fertilizantes e queima de biomassa (BERTOLO et al., 2009; COELHO et al., 2008; FELIX; GRAHAM; BELISLE; RIEGER, 2009; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O uso de fertilizantes fosfatos e vários pesticidas nas práticas agrícolas, em geral contém como impurezas os poluentes Cd, Cu, As, Pb, Ni e Zn, que acabam alcançando a atmosfera. A aplicação dos fertilizantes, bem como a ressuspensão dos solos é uma fonte desses poluentes para a atmosfera (AYDIN et al., 2010; GIMENO-GARCÍA; LOU et al., 2007). Nos grandes centros urbanos metais como Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn estão associados a atividades como a queima de combustíveis, processos industriais e tráfego de veículos (WANG et al., 2003). As atividades antrópicas tais como queima de biomassa principalmente da prática da queima da palha da cana-de-açúcar é responsável pelo aporte de K^+ . Lara e colaboradores (2005) avaliaram a concentração atmosférica de K^+ na cidade de Piracicaba e observaram concentrações que foram de duas a dez vezes maiores no período de queima da palha da cana-de-açúcar. A atmosfera é responsável pela ciclagem de poluentes que sofrem dispersão em função das condições meteorológicas em uma dada região. Uma vez na atmosfera os poluentes podem ser removidos por meio da deposição seca, que ocorre o tempo todo e depende do tamanho do material particulado e sua capacidade de adsorver outros poluentes gasosos e, da deposição úmida que lava a atmosfera sempre que há um evento de chuva.

O gerenciamento das águas depende da identificação das fontes pontuais e difusas de poluentes. As fontes pontuais são mais fáceis de serem controladas pois as fontes são fixas, sendo possível um monitoramento a montante e jusante da fonte para confirmar a sua origem, conseqüentemente permitindo a indicação de métodos de controle. As fontes difusas são oriundas do escoamento superficial agrícola e/ou urbano, bem como da deposição atmosférica seca e úmida. Nesse último caso o controle destas fontes é mais difícil principalmente quando se considera o aporte de poluentes para



a atmosfera, sendo o seu controle dependente do inventário com a identificação de fontes de poluentes para a atmosfera.

A cidade de São José do Rio Preto (SJRP) possui três mini-distritos industriais com atividades em diversos setores e conta também com a presença de duas rodovias de grande tráfego, a rodovia Washington Luís (SP-310) e a rodovia Transbrasiliana (BR-153). Por fim, a região de São José do Rio Preto tem passado por uma expansão da cultura da cana-de-açúcar, sendo responsável por 12% da produção do estado. Este processo vem acompanhado da queima da palha da cana-de-açúcar, a qual pode enriquecer a atmosfera com a presença de espécies iônicas como potássio, nitrato, amônia, sulfato entre outros (ANDRADE, 2009; COELHO et al., 2008; CONJUNTURA ECONÔMICA, 2010; LARA et al., 2001).

Frente a importância da identificação de fontes pontuais ou difusas de poluentes para o gerenciamento de um corpo aquático e, considerando que o Rio Preto é o principal corpo aquático da cidade de São José do Rio Preto, sendo responsável por até 40% da fonte de água para o abastecimento das cidades, este trabalho teve como principal objetivo avaliar a contribuição da deposição atmosférica seca e úmida como fonte de poluentes para o rio Preto.

2. Materiais e Métodos

2.1. Condições de amostragem

A amostragem de deposição de deposição total foi realizada na cidade de São José do Rio Preto (S20°47'10.0" W049°21'33.0"). Um total de 103 amostras de deposição total (TD) e 96 amostras de deposição úmida foram coletadas logo após o evento de chuva em amostradores manuais e amostradores automáticos, respectivamente, afixados a 1,5 metros do chão. Amostras de água do rio Preto (S20°48'29,2" e W049°22'24,1") foram coletadas no mesmo período no represamento onde é feito a captação de água.

2.2. Materiais e métodos

Para amostragem e preservação seguiram-se as recomendações dos métodos oficiais. Sulfato (SO_4^{2-}) foi determinado pelo método 4500 SO_4^{2-} que se baseia na reação turbidimétrica com cloreto de bário em meio tamponado. Os ânions nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e amônia (NH_4^+) foram quantificados



empregando método espectrofotométricos(4500 NO₃⁻ B, 4500 P-E e método do ácido salicílico) (Apha, 2005; Krom, 1980). O Carbono Orgânico Total (TOC) foi determinado empregando Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu, TOC-VCSH). K e Zn foram analisados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama, sendo K no modo emissão (Varian, AA240FS). Os elementos Al, Sb, As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni foram quantificados empregando Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite com corretor Zeeman (Varian, AA280Z). Para todas as quantificações foram empregados água ultrapura (Millipore System, Milli-QPlus model). O laboratório onde estas amostras foram analisadas participa de Ensaio de Proficiência aplicados pelo INMETRO e EMBRAPA obtendo sempre resultados satisfatórios (z score menor que 2).

2.3 Cálculo da Contribuição da Deposição Atmosférica de Metais e Semimetais e Íons Majoritários como Fonte de Poluentes no Rio Preto

A contribuição da deposição atmosférica como fonte de substâncias químicas para o Rio Preto, no trecho que passa pela cidade de SJRP foi determinado conforme equação 1. Assumiu-se que a deposição atmosférica era à única fonte de poluentes no rio Preto. Para fins de cálculo o volume de água no rio Preto foi considerado de 804.000 m³ (área superficial de 402.000 m² e profundidade média de 2 m). Para o volume de chuva foi considerado que cada 1 mm representava um volume de 402 m³ de água no rio Preto.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{Equação (1)}$$

No qual: C₁: concentração média do parâmetro após diluição no Rio Preto (µg L⁻¹ ou mg L⁻¹);
V₁: volume total das águas do rio Preto-SP (m³);
C₂: concentração média da deposição total do parâmetro (µg L⁻¹ ou mg L⁻¹);
V₂: volume médio de chuva acumulada no período, que foi de 62.310 m³.

3. Resultados e Discussão

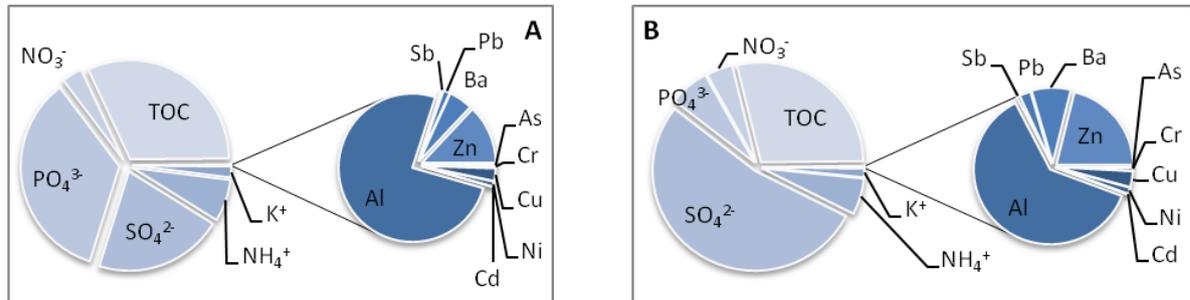
3.1 Deposição atmosférica total e umida

A variabilidade dos poluentes presentes na deposição atmosférica da cidade de SJRP foi inferida em função da DT, que foi de 45,8 g m⁻² ano⁻¹(Figura 1 – A). A contribuição dos poluentes presentes na deposição atmosférica total decresceu na ordem: PO₄³⁻ (34,6%), TOC (32%) seguido de SO₄²⁻ (21%), NH₄⁺ (7%), NO₃⁻ (3%), K⁺ (2%). Os elementos Al, Zn, Ba, Cu, Cr, Pb, Ni, Sb, As e Cd corresponderam a



0,4% da deposição atmosférica anual. Desses 0,4% (Figura 1 – A) a contribuição decresce na ordem: Al (76%), Zn (12%), Ba (5%), Cu (3%), Pb (1%), Ni (1%), Cr (0,4%), Sb (0,4%), As (0,16%) e Cd (0,04%).

Figura 1. Contribuição anual de substâncias químicas para a Deposição Atmosférica Total (A) e Deposição Atmosférica Apenas Úmida (B) para a cidade de SJRP para o período de 07/03/2009 a 07/09/2010.



Neste trabalho a DU representa cada evento de chuva ocorrido no período. A contribuição da DU anual para a cidade de SJRP foi de $9,2 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (Figura 1 – B), valor este que representa 20% da contribuição da deposição atmosférica total. A contribuição decresceu na seguinte ordem: SO₄²⁻ (53%), TOC (29%), PO₄³⁻ (6%), NH₄⁺ (6%), NO₃⁻ (4%) e K⁺ (2%) e cerca de 0,4% para Al, Zn, Ba, Cu, Cr, Pb, Ni, Sb, As e Cd. Desses 0,4% (Figura 1 – B) a contribuição mantém a mesma ordem que para a DT, apenas com diferentes valores percentuais, sendo para Al (61%), Zn (21%), Ba (8%), Cu (3%), Pb (2%), Ni (1%), Cr (1%), Sb (1%), As (0,1%) e Cd (0,07%). Deve-se lembrar que para Cr, Cd, Sb, Pb e As a contribuição foi desconsiderada, pois as concentrações foram inferiores a do limite de detecção do método.

Nas Tabelas 1 e 2 estão apresentados os coeficientes de correlação de Pearson (com p-valor de 0,05) para as amostras de DT e DU na cidade de SJRP. Para a DT (Tabela 1) foram observados bons coeficientes de correlação ($r > 0,9$) para os pares K⁺ com Al/NH₄⁺/PO₄³⁻ ($r = 0,93$; $0,92$ e $0,93$), NH₄⁺ com Al/PO₄³⁻ ($r = 0,93$ e $0,96$), Al com PO₄³⁻ ($r = 0,97$) e Ni com PO₄³⁻ ($r = 0,97$) e correlações significativas ($r > 0,8$) para K⁺ com Cu/Ni ($r = 0,88$ e $0,88$), NH₄⁺ com Cu ($r = 0,86$), Al com Cu/Ni ($r = 0,87$ e $0,84$), Cu com Ni/PO₄³⁻ ($r = 0,87$ e $0,87$), Sb com Pb ($r = 0,82$). Boas correlações indicam que os poluentes são oriundos da mesma fonte.

Neste caso, os elementos K⁺, Al, NH₄⁺, PO₄³⁻ apresentaram boa correlação indicando que estes são oriundos das práticas agrícolas (LARA et al., 2001; VASCONCELLOS et al., 2007; PAKANNEN et al., 2001). Os elementos Sb e Pb também se correlacionaram indicando que estes são oriundos da mesma fonte e segundo a literatura oriundo de atividades industriais (PAKKANEN et al., 2001). Já para o par de espécies ácidas NO₃⁻ x SO₄²⁻ não foi observada uma correlação significativa ($r = 0,40$) sugerindo que essas espécies não tenham a mesma origem.

Pelicho e colaboradores (2006) avaliaram a contribuição da deposição atmosférica na cidade de



Londrina (PR) e não foi observado boas correlações entre NH_4^+ e $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ($r = 0,44$ e $0,44$) para a DT (Tabela 1), sendo estas ainda menores para a DU ($r = 0,26$ e $0,17$) (Tabela 2), sugerindo com isso que a neutralização da água de chuva pode estar associada à presença de outros compostos. Os pares Ni com Zn/Al/TOC apresentaram as maiores correlações na DU (Tabela 2).

Para Cd, Sb, Pb e As foi observada boas correlações ($r > 0,6$) entre eles (Tabela 2), porém estes valores foram desconsiderados, devido ao fato de que para a maioria dos eventos as concentrações apresentavam-se abaixo do LD do método utilizado (0,01; 0,14; 0,56 e $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente).

Tabela 1 - Correlação de Pearson para a Deposição Atmosférica Total, na cidade de SJRP, no período de 07/03/2009 a 07/09/2010.

	Cr	Cu	Ni	Cd	Al	Sb	Pb	Ba	Zn	As	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	TOC	[H ⁺]
Cr	1																
Cu	0,72	1															
Ni	0,77	0,87	1														
Cd	0,67	0,55	0,60	1													
Al	0,77	0,87	0,94	0,54	1												
Sb	0,50	0,33	0,37	0,69	0,18	1											
Pb	0,76	0,63	0,68	0,77	0,52	0,82	1										
Ba	0,48	0,50	0,49	0,39	0,47	0,33	0,50	1									
Zn	0,64	0,54	0,59	0,71	0,52	0,64	0,75	0,37	1								
As	0,74	0,66	0,65	0,46	0,63	0,36	0,70	0,57	0,43	1							
K ⁺	0,70	0,88	0,88	0,48	0,93	0,19	0,50	0,45	0,50	0,59	1						
NH ₄ ⁺	0,73	0,86	0,93	0,64	0,96	0,26	0,56	0,46	0,55	0,56	0,92	1					
SO ₄ ²⁻	0,52	0,48	0,55	0,54	0,42	0,56	0,65	0,31	0,44	0,61	0,38	0,44	1				
PO ₄ ³⁻	0,68	0,87	0,93	0,50	0,97	0,14	0,48	0,45	0,50	0,58	0,93	0,96	0,40	1			
NO ₃ ⁻	0,61	0,47	0,44	0,37	0,46	0,34	0,48	0,29	0,21	0,52	0,48	0,44	0,40	0,38	1		
TOC	0,59	0,50	0,51	0,64	0,45	0,63	0,69	0,33	0,52	0,47	0,55	0,50	0,47	0,39	0,65	1	
[H ⁺]	-0,08	-	-0,04	0,07	-	0,14	0,02	-0,08	0,08	-0,07	-0,16	-	-0,03	-0,10	-0,11	-0,07	1

**Tabela 2** - Correlação de Pearson para a Deposição Atmosférica Apenas Úmida, na cidade de SJRP, no período de 07/03/2009 a 07/09/2010.

	Cr	Cu	Ni	Cd	Al	Sb	Pb	Ba	Zn	As	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	TOC	[H ⁺]
Cr	1																
Cu	0,53	1															
Ni	0,32	0,21	1														
Cd	0,41	0,18	0,26	1													
Al	0,14	0,08	0,51	-0,07	1												
Sb	0,38	0,18	0,26	0,69	-0,05	1											
Pb	0,58	0,54	0,45	0,67	0,14	0,64	1										
Ba	0,17	0,17	0,20	0,10	0,18	0,09	0,22	1									
Zn	0,46	0,19	0,62	0,63	0,36	0,57	0,61	0,19	1								
As	0,50	0,58	0,46	0,90	0,01	0,81	0,79	0,23	0,40	1							
K ⁺	0,11	0,28	0,24	-0,03	0,42	0,09	0,21	0,20	0,14	0,31	1						
NH ₄ ⁺	0,12	0,08	0,12	0,35	0,06	0,16	0,35	0,07	0,17	0,20	0,22	1					
SO ₄ ²⁻	0,13	-0,04	0,27	0,33	-0,01	0,22	0,30	0,08	0,27	0,28	0,08	0,17	1				
PO ₄ ³⁻	-0,02	0,00	0,01	-0,02	0,03	0,05	-0,05	0,01	0,03	-0,10	0,08	0,27	-0,08	1			
NO ₃ ⁻	0,03	0,04	0,06	0,03	0,13	0,01	0,16	0,08	0,09	0,21	0,28	0,26	0,02	0,12	1		
TOC	0,17	0,07	0,42	0,34	-0,03	0,41	0,35	0,04	0,19	0,62	0,07	0,23	0,19	0,04	0,16	1	
[H ⁺]	0,08	0,01	0,06	0,05	0,16	0,05	0,26	0,05	0,09	0,10	0,15	-0,01	0,02	-0,08	0,15	-0,04	1

Fica evidente o efeito da queima da palha da cana-de-açúcar na deposição atmosférica total TOC e K da cidade de São José do Rio Preto. A correlação entre a concentração de TOC e K⁺ foi de 0,55 (Tabela 1). Destaca-se que este comportamento não foi observado para a deposição atmosférica apenas úmida (Tabela 2). Estes resultados corroboram com os encontrados nas amostras de água de chuva da cidade de Ribeirão Preto (COELHO et al., 2008).

Os valores de DT (Tabela 3) quantificados na cidade de SJRP para Cr (0,04 mg m⁻² mês⁻¹), Ni (0,12 mg m⁻² mês⁻¹) e Pb (0,15 mg m⁻² mês⁻¹) foram inferiores aos obtidos em outras localidades com grande atividade industrial, por exemplo, Tóquio (0,52; 0,57 e 0,83 mg m⁻² mês⁻¹), Brisbane (1,8; 1,0 e 0,18 mg m⁻² mês⁻¹) e La Havre (0,34 e 0,83 µg m⁻² mês⁻¹ para Ni e Pb respectivamente), mas valores parecidos com os da região do Vale de São Fernando (0,04; 0,28 e 0,17 mg m⁻² mês⁻¹), uma região considerada urbanizada, com cerca de 2 milhões de habitantes e para a DU (0,02; 0,04 e 0,07 µg m⁻² mês⁻¹) foram observados valores superiores aos quantificados na cidade de Reston (0,001; 0,02 e 0,004 µg m⁻² mês⁻¹), uma cidade com cerca de 60 mil habitantes e sem indústrias de grande porte (CONKO; RICE; KENNEDY, 2004; HUSTON et al., 2009; MOTELAY-MASSEI et al., 2005; SABIN et al., 2005; SAKATA; TANI; TAKAGI, 2008).

Já a DT quantificada na cidade de SJRP (Tabela 3) para Cu (0,29 µg m⁻² mês⁻¹) e Ni (0,12 µg m⁻² mês⁻¹) foram inferiores às obtidas nas cidades de Tóquio (1,3 e 0,57 µg m⁻² mês⁻¹) e La Havre (0,78 e 0,34 µg m⁻² mês⁻¹), e em relação à DU (0,10 e 0,04 µg m⁻² mês⁻¹) esses mesmos metais apresentaram valores superiores aos da cidade de Reston (0,06 e 0,02 µg m⁻² mês⁻¹) (CONKO; RICE; KENNEDY, 2004; HUSTON



et al., 2009; MOTELAY-MASSEI et al., 2005; SAKATA; TANI; TAKAGI, 2008).

Os valores de DU (Tabela 3) para K^+ ($11 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), Cu ($0,10 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), Cd ($0,002 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), Pb ($0,07 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) e Zn ($0,62 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) na cidade de SJRP foram inferiores aos obtidos em Ribeirão Preto (19; 0,17; 0,009; 0,08 e $3,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), uma cidade cuja atividade agrícola predominante é o cultivo da cana-de-açúcar, mas em relação às cidades de Campinas ($10 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) e Santa Maria da Serra ($10 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) a DU para K^+ foi parecida com a da cidade de SJRP ($11 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), sendo que a primeira é influenciada tanto por atividades agrícolas como industriais, e a segunda apenas por atividades agrícolas (COELHO, et al. 2008; ROCHA et al., 2003; LARA et al., 2001).

Os valores de NH_4^+ nas amostras de DU encontrados nas cidades de São Paulo e Reston - EUA foram superiores aos encontrados nesse trabalho realizado na cidade de São José do Rio Preto (Tabela 3). Os valores de amônia foram superiores aos encontrados nas cidades de Santa Maria da Serra e Campinas (ROCHA et al., 2003; LARA et al., 2001). A maior contribuição na DT e DU foi para o SO_4^{2-} que nesse trabalho na cidade de SJRP foi maior em relação a todas as outras localidades comparadas na Tabela 3. Com relação ao NO_3^- a cidade de SJRP apresentou DU menor em relação aos valores obtidos para as cidades de São Paulo, Campinas e Santa Maria e maior DT em relação às cidades de Brisbane - Austrália (Tabela 3). (CONKO; RICE; KENNEDY, 2004; DA ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005; HUSTON et al., 2009; LARA et al., 2001; ROCHA et al., 2003).



Tabela 3 - Deposição atmosférica total e deposição atmosférica apenas úmida, para a cidade de SJRP, para o período de safra e entressafra da cana-de-açúcar, para o período de 07/03/2009 a 07/09/2010 e deposição atmosférica para outras localidades.

Elemento		DT	DU	a*	b	c	d	e*	f
Cr	mg m ⁻² mês ⁻¹	0,04	0,02	0,001	0,04	0,52	-	-	1,8
Cu		0,29	0,10	0,06	0,28	1,3	0,78	0,16	0,17
Ni		0,12	0,04	0,02	1,34	0,57	0,34	-	1,0
Cd		0,004	0,002	0,005	-	0,03	0,03	0,008	0,009
Al		8,01	1,82	4,3	-	-	-	1,5	9,5
Sb		0,04	0,02	-	-	-	-	-	0,02
Pb		0,15	0,07	0,004	0,17	0,83	1,5	0,08	0,18
Ba		0,55	0,24	-	-	-	-	-	0,22
Zn		1,37	0,62	0,34	1,2	-	98	3,3	1,3
As*		0,017	0,004	0,008	-	0,24	-	-	0,03
Elemento		DT	DU	g*	h ^{1*}	h ^{2*}	-	-	
K ⁺	mg m ⁻² mês ⁻¹	70,2	11,3	-	10	10	19	28	
NH ₄ ⁺		262	45	65	12	24	-	-	
SO ₄ ²⁻		804	407	208	101	53	-	78	
PO ₄ ³⁻		1.330	46	-	-	-	-	-	
NO ₃ ⁻		128	32	183	119	75	-	83	
NPOC		1.104	204	-	-	-	-	-	
TOC		1.217	219	-	-	-	-	-	

^aConko; Rice; Kennedy et al. (2004): DU – Reston Virgínia, EUA;

^bSabin et al. (2005): DS+DU – Vale de São Fernando, Califórnia, EUA;

^cSakata; Tani; Takagi (2008): DT – Tóquio, Japão;

^dMotelay-Massei et al. (2008): DT - Le Havre, Alta Normandia, França;

^eCoelho (2007): DU – Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil;

^fHuston et al. (2009): DT – Brisbane, Queensland, Australia

^gRocha et al., (2003); DU - São Paulo, SP;

^hLara et al., (2001); DU - ¹Campinas; ²Santa Maria da Serra, SP.

*Dados apresentados para a DU.

- Parâmetros não monitorados nos referidos trabalhos



3.2 Contribuição da deposição atmosférica como fonte difusa de poluente para o Rio Preto

Como pode ser observada na Tabela 4 a contribuição da DU como fonte de poluente para o Rio Preto, no trecho que passa pela cidade de São José do Rio Preto, variou entre 0,3 e 54%. Vale ressaltar, que as concentrações de Cr, Cd, Sb, Pb, e As nas amostras de águas do rio Preto (trecho urbano), apresentaram valores inferiores ao LD do método, o que pode ser utilizado para justificar o comportamento observado para a DU. Uma atenção especial deve ser dada ao aporte de zinco pela deposição atmosférica que contribui com 1/3 das fontes deste elemento para as águas do Rio Preto. Isto indica que mesmo que haja controle das fontes fixas, o gerenciamento da fonte de Zn demandará maiores esforços.

Considerando que todos os poluentes presentes na deposição atmosférica total como fonte difusa de poluentes para o Rio Preto, pode se observar na Tabela 4 que os valores de K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- e TOC foram inferiores a 6%. A contribuição do fósforo foi muito elevada representando 233%, mas deve ser ressaltado que esse valor se deve a deposição ocorrida nos meses de junho e agosto de 2009, sendo que se comparada à contribuição excluindo-se a média dos referidos meses a contribuição é de aproximadamente 5%.



Tabela 4 - Contribuição mensal da deposição atmosférica como fonte de substâncias químicas para o Rio Preto, no trecho que passa pela cidade de SJRP. (C₁: concentração média do parâmetro após diluição no Rio Preto; $\mu\text{g L}^{-1}$).

Elemento	C ₁	Concentração no Rio Preto	Contribuição (%)
Cr	< 0,01	0,20	< 5,0
Cu	0,08	1,62	4,9
Ni	0,04	0,80	5,0
Cd	< 0,01	< 0,01	-
Al	3,18	69,5	4,6
Sb	< 0,02	0,23	< 8,7
Pb	< 0,05	0,30	< 17
Ba	0,24	82	0,3
Zn	0,50	0,93	54
As	< 0,02	1,9	< 1,1
K ⁺	0,03	3,02	1,0
NH ₄ ⁺	0,04	4,6	0,9
SO ₄ ²⁻	0,28	17	1,6
PO ₄ ³⁻	0,14	0,06	233
NO ₃ ⁻	0,03	0,5	6,0
TOC	0,14	4,6	3,0

- valor não calculado, pois as concentrações encontradas foram inferiores ao LD do método empregado.

4. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram inferir que houve uma correlação significativa entre K⁺ e Al/NH₄⁺/PO₄³⁻ (0,93; 0,92 e 0,93) sugerindo com isso que essas espécies tenham a mesma origem, a qual foi atribuída principalmente a atividades agrícolas tais como a cultura da cana-de-açúcar. Também foi observado que os íons NO₃⁻ e SO₄²⁻, não são originários das mesmas fontes, haja vista que a correlação entre esses íons na DT da cidade de SJRP foi de 0,40, sugerindo que o primeiro tenha origem nas atividades agrícolas enquanto que sulfato é oriundo do uso de combustíveis fósseis. A deposição atmosférica total anual para a cidade de SJRP foi de 45,8 g m⁻² ano⁻¹, sendo que PO₄³⁻ > TOC > SO₄²⁻ >> NH₄⁺ > NO₃⁻ > K⁺ >> Al >> Zn > Ba > Cu > Cr > Pb > Ni > Sb > As > Cd. Já a deposição atmosférica apenas úmida anual para a cidade de SJRP foi de 9,2 g m⁻² ano⁻¹ seguindo o mesmo comportamento da DT, exceto para a deposição de SO₄²⁻ > TOC.

Quando foi avaliado a contribuição da deposição atmosférica como fonte de poluentes para o rio Preto pode-se concluir 5% de Ni, Cd, Al, Ba, K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ e TOC, presente no rio preto é oriundo de fonte difusa, mais especificamente da deposição atmosférica. As contribuições mais expressivas foram observadas para Al e PO₄³⁻ (54% e 233%), tomando atenção que a



contribuição observada para o PO_4^{3-} se deve a deposição ocorrida nos meses de junho e agosto, sendo que excluindo-se a média dos referidos meses a contribuição é de aproximadamente 5%. Conclui-se que a deposição atmosférica contribui com menos de 5% da poluição que alcança o Rio Preto, quer seja oriunda de fontes pontuais, bem como do escoamento superficial agrícola e urbano.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro necessário a execução deste projeto (Processos 05/51242-8 e 09/03098-8).

5. Referências

ANDRADE, J. M. F. D. **Construção de um Índice de Sustentabilidade Ambiental para a Agroindústria Paulista da Cana-de-Açúcar [ISAAC]**. Fundação Getúlio Vargas - Escola de Economia de São Paulo EESP. São Paulo, p. 260. 2009.

AYDIN, I. et al. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazidag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical Journal**, v. 96, p. 247-251, 2010.

BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O.; BOUROTTE, C. L. M. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. **Revista do Instituto de Geociências - USP**, v. 9, n. 2, p. 47-62, junho 2009.

COELHO, C. H. et al. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7115-7121, 2008.

Conjuntura Econômica de São José do Rio Preto / organizador Orlando José Bolçone; Coordenação Emília Maria Martins de Toledo Leme. São José do Rio Preto, SP: Secretaria Municipal de Planejamento e Gestão Estratégica. São José do Rio Preto. 2010.

CONKO, K. M.; RICE, K. C.; KENNEDY, M. M. Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4025-4033, 2004.

DA ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 5293-5301, 2005.

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.

GRAHAM, L. A.; BELISE, S. L.; RIEGER, P. Nitrous oxide emissions from light duty vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2031-2044, 2009.



HUSTON, R. et al. Characterisation of atmospheric deposition as a source of contaminants in urban rainwater tanks. **Water Research**, v. 43, p. 1630-1640, 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3. ed. Boca Raton (Florida - EUA): CRC Press, 2001. 413 p.

LARA, L. B. L. S. et al. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba Rver Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LARA, L. L. et al. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4627-4637, 2005.

LOU, W. et al. Effects of land use on concentrations of metals in surface soils and ecological risk around Guanting Reservoir, China. **Environmental Geochemistry Health**, v. 29, p. 459-471, 2007.

MOTELAY-MASSEI, A. et al. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine River Basin, France: Concentrations, Sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 164, p. 119-135, 2005.

PAKKANEN, T. A. et al. Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 5581-5391, 2001.

PELICHO, A. F. et al. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998-2002). **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6827-6835, 2006.

ROCHA, F. R. et al. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by caillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 105-115, 2003.

SABIN, L. D. et al. Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. **Water Research**, v. 39, p. 3929-3937, 2005.

SAKATA, M.; TANI, Y.; TAKAGI, T. Wet and dry deposition fluxes of trace elements in Tokyo Bay. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 5913-5922, 2008.

VASCONCELOS, P. C. et al. Water-soluble ions and trace metal in airborne particles over urban areas of the state of São Paulo: influences of local sourcers and long range transport. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 186, p. 63-76, 2007.

WANG, Y.-F. et al. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4637-4643, 2003.