



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

FABIO HENRIQUE MEDEIROS

**CARACTERIZAÇÃO DA DEPOSIÇÃO
ATMOSFÉRICA E APORTE DE ESPÉCIES QUÍMICAS
NO PRINCIPAL CORPO AQUÁTICO DA CIDADE DE
SÃO JOSÉ DO RIO PRETO, SP**

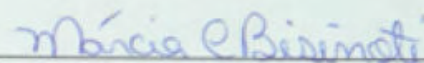
São José do Rio Preto, SP
Abril de 2011

FABIO HENRIQUE MEDEIROS

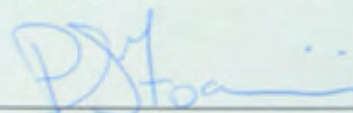
Caracterização da Deposição Atmosférica e Aporte de Espécies Químicas no Principal
Corpo Aquático da Cidade de São José do Rio Preto, SP

Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre em Química, área de Química
Ambiental junto ao Programa de Pós-
Graduação em Química do Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista "Júlio de
Mesquita Filho", Campus de São José do Rio
Preto.

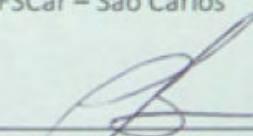
BANCA EXAMINADORA



Profª. Drª. Márcia Cristina Bisinoti
Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador



Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini
Professor Adjunto
UFSCar – São Carlos



Prof. Dr. Mauricio Boscolo
Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto, 29 de Abril de 2011

Medeiros, Fabio Henrique.

Caracterização da deposição atmosférica e aporte de espécies químicas no principal corpo aquático da cidade de São José do Rio Preto, SP : estudos avançados / Maria da Silva. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2011.

95 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Márcia Cristina Bisinoti

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química ambiental. 2. Química atmosfera. 3. Água – Poluição – São José do Rio Preto – SP. 4. Metais – Contaminação. 5. Semimetais – Contaminação. I. Bisinoti, Márcia Cristina. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 54:574

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha mãe
Vânia, minha avó Dora, meus avôs Dirce
e Tarcílio, meu pai Sérgio, e a minha
namorada Helena, que me incentivaram
em momentos difíceis.*

AGRADECIMENTOS

- À Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti, pela sua orientação, paciência, compreensão além de me proporcionar muitas oportunidades de crescimento profissional e pessoal.
- Ao Prof. Dr. Altair Benedito Moreira pela ajuda na realização deste trabalho.
- À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelos auxílios e bolsas concedidos (05/51242-8 e 09/03908-8).
- À amiga do LECA (Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais) e de “chuva”, Flavia Martins, pelo auxílio na coleta e análises das amostras.
- À amiga do LECA, Camila Melo, pelo auxílio nas análises pela técnica de Absorção Atômica.
- À amiga do LECA, Mariele Campanha, pelas análises das amostras de água do rio Preto.
- Aos amigos do LECA, Vitor Cid, Renata Ferrarese, Amanda Tadini, Gláucia Pântano, Bruno Rocha entre outros pela amizade e apoio em momentos alegres.
- Aos professores do DQCA (Departamento de Química e Ciências Ambientais) pelos conhecimentos transmitidos.
- À amiga do DQCA, Rita Beatriz (secretária), pelo apoio, além da agradável companhia durante os almoços.
- Aos colegas de DQCA Claudinei (técnico), Eliani (técnica) e Daniela (técnica) pela ajuda durante o desenvolvimento do projeto.

RESUMO

A atmosfera tem grande importância no transporte e distribuição de elementos oriundos de atividades naturais ou antrópicas, sobre a superfície terrestre, sendo a deposição atmosférica o principal processo de ciclagem dos compostos químicos entre os compartimentos ambientais. 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 destacando-se também, em menor quantidade, o cultivo da laranja e de pastagens. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi a caracterização de espécies químicas na deposição atmosférica total (DT) e deposição atmosférica apenas úmida (DU) da cidade de SJRP visando avaliar a contribuição da mesma como fonte destes compostos para o rio Preto. Um total de 103 amostras de DT e 96 de DU foram coletadas para 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^+ , NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , pH, C.E. e TOC (Carbono Orgânico Total) foram realizadas seguindo recomendações de métodos oficiais. Os resultados obtidos e expressos como média ponderada pelo volume (MPV) para as amostras de DT e de DU foram maiores no período de safra da cana-de-açúcar para Ni (0,53 e 0,44 $\mu g L^{-1}$), Al (63 e 28 $\mu g L^{-1}$), Pb (0,88 e 0,66 $\mu g L^{-1}$), Ba (4,67 e 3,20 $\mu g L^{-1}$), Zn (9,21 e 5,50 $\mu g L^{-1}$), K^+ (0,68 e 0,17 $mg L^{-1}$), NH_4^+ (1,31 e 0,38 $mg L^{-1}$), SO_4^{2-} (5,99 e 4,70 $mg L^{-1}$), PO_4^{3-} (3,08 e 0,48 $mg L^{-1}$) e NO_3^- (0,94 e 0,40 $mg L^{-1}$). Destaca-se para o Cr a maior MPV nas amostras de DT também no período de safra da cana-de-açúcar (0,33 $\mu g L^{-1}$), já para as amostras de DU o valor de MPV para ambos os períodos foi o mesmo (0,13 $\mu g L^{-1}$). Para Cu, TOC e NPOC as maiores MPV ocorreram para o período de safra da cana-de-açúcar para as amostras de DT enquanto que para as amostras de DU os maiores valores ocorreram na entressafra da cana-de-açúcar. Foi observado que a média de DT foi de duas a trinta vezes superiores à DU com CV (Coeficiente de Variação) entre 65 a 270% na DT (para Sb e PO_4^{3-} respectivamente) e entre 67 e 247% na DU (para Ba e PO_4^{3-} respectivamente). A soma anual da DT para a cidade de SJRP foi de 35,1 $g m^{-2} mês^{-1}$, decrescente na seguinte ordem: TOC > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ >> Al > Zn > Ba > Cu > Cr > Pb > Ni > Sb > As > Cd. Já a soma anual da DU para a cidade de SJRP foi de 9,2 $g m^{-2} mês^{-1}$ seguindo a mesma ordem da DT, exceto que SO_4^{2-} > TOC. A contribuição da DU de Ni, Cd, Al, Ba, K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} e TOC para o rio Preto foi inferior a 5%, sendo que para Cr, Sb, Pb e As a maioria das amostras de DU apresentaram concentrações inferiores a 0,01 $\mu g L^{-1}$. Já as contribuições mais expressivas foram observadas para Al e PO_4^{3-} (53% e 233%). Conclui-se que a DT e a DU na cidade de SJRP contribuem como fonte de espécies químicas no ambiente aquático.

Palavras-Chave: deposição atmosférica, metais, semimetais, íons majoritários, São José do Rio Preto.

ABSTRACT

The atmosphere plays a very important role in transport and distribution of elements from natural and anthropogenic activities on the earth. The atmospheric deposition is the main process through which chemical compounds present in the atmosphere can be reintroduced to other environmental compartments. The city of São José do Rio Preto (SJRP) has a small industrial park, and two highways, Washington Luís (SP-310) and Transbrasiliana (Br-153), and in agricultural terms it is responsible for 12% of the ethanol production in the state of São Paulo, and in smaller proportion stand the orange crop and pasture. In this context the objective of this work was the characterization of the chemical species in the bulk (BD) and wet only (WD) deposition of SJRP city to evaluate the contribution of deposition as a diffuse source of compounds for the Preto river. A total of 103 bulk and 96 wet-only samples were collected for the period of March 2009 to September 2010. The sampling, preservation and quantification of Al, Sb, As, Ba, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, K e Zn, NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , pH, E.C. and TOC were performed in accordance with official methods recommendations. The results obtained and expressed as volume-weighted mean concentration (VWM) was higher for the sugar cane harvest period for BD and WD for Ni (0.53 and $0.44 \mu\text{g L}^{-1}$), Al (63 and $28 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb (0.88 and $0.66 \mu\text{g L}^{-1}$), Ba (4.67 and $3.20 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn (9.21 and $5.50 \mu\text{g L}^{-1}$), K^+ (0.68 and 0.17mg L^{-1}), NH_4^+ (1.31 and 0.38mg L^{-1}), SO_4^{2-} (5.99 and 4.70mg L^{-1}), PO_4^{3-} (3.08 and 0.48mg L^{-1}) and NO_3^- (0.94 and 0.40mg L^{-1}). The highest Cr VWM ($0.33 \mu\text{g L}^{-1}$) in the bulk samples was also observed for the sugar cane harvest period, but with regard to the WOD samples the VWM for both periods was the same ($0.13 \mu\text{g L}^{-1}$). For Cu, TOC and NPOC the highest VWM was observed for the sugar cane harvest period, for the BD samples, while the WD samples had the highest values observed for the sugar cane non-harvest period. We noticed that, on average, the BD was thirty times higher than BD. The annual sum of BD for the SJRP city was $35.1 \text{ g m}^{-2} \text{ month}^{-1}$, decreasing according to the following order: $\text{PO}_4^{3-} > \text{TOC} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Cd}$. The annual sum of WD for the SJRP city was $9.2 \text{ g m}^{-2} \text{ month}^{-1}$ following the same order of the BD, except that $\text{SO}_4^{2-} > \text{TOC}$. The DU contribution for the Preto river was little expressive for K, Cr, Cu, Ni, Cd, Al, Sb, Pb, Ba and As, with some elements that shows concentrations below the method detection limit for the Preto river samples. Despite this the uptake of BD was lower then 5% for Ni, Cd, Al, Ba, K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} and TOC, but for Cr, Sb, Pb and As most sample had concentrations below the method LD. And the most expressive contributions were observed for Al and PO_4^{3-} (53% and 233%).

Keywords: atmospheric deposition, metals, semimetals, major ions, São José do Rio Preto.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxos de deposição atmosférica de Cr, Cu, Pb, Ni e Zn para diversas localidades. .	23
Figura 2. Localização geográfica da cidade de SJRP no Brasil.	32
Figura 3. Imagem do local de amostragem em São José do Rio Preto, com destaque para os pontos de coleta de amostras no campus do IBILCE-UNESP, para a estação de monitoramento de qualidade do ar da CETESB, para o centro da cidade, e para as rodovias BR-153 e Washington Luiz (adaptado de http://maps.google.com). onde a seta em vermelho indica a direção predominante dos ventos.	33
Figura 4. Foto do amostrador de deposição atmosférica total, alocado no campus da UNESP/São José do Rio Preto.	34
Figura 5. Foto do amostrador automático de deposição atmosférica, alocado no campus da UNESP/São José do Rio Preto, ilustrando a abertura dos coletores.	35
Figura 6. Pontos de coleta das amostras de água do rio Preto (adaptado de http://maps.google.com)	36
Figura 7. Dados meteorológicos para os parâmetros: temperatura média (°C), pluviosidade média (mm) e pluviosidade mensal acumulada (mm) para a cidade de São José do Rio Preto no período de 01/03/2009 a 07/09/2010.	39
Figura 8. Variação temporal da concentração de TOC e NPOC durante o período de março de 2009 a junho de 2010 para a cidade de São José do Rio Preto.	43
Figura 9. Correlação entre a concentração de TOC e NPOC nas amostras de água de chuva da cidade de SJRP no período de março de 2009 a setembro de 2010.	44
Figura 10. Distribuição de frequência de pH para as amostras de deposição atmosférica apenas úmida.	44
Figura 11. Variação mensal de pH, focos de queimadas na região de SJRP e pluviosidade mensal acumulada, no período de março de 2009 a junho de 2010.	45
Figura 12. Valores médios mensais de Cd, Sb, Cr, Pb, As, Ni, Cu, Ba, Al e Zn para as amostras de DT para a cidade de SJRP, quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feita uma média mensal para os dois anos amostrados.	53
Figura 13. Valores médios mensais de K^+ , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , TOC, NPOC e PO_4^{3-} para as amostras de DT para a cidade de SJRP quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feita uma média mensal para os dois anos amostrados.	54

Figura 14. Valores médios mensais de Cd, Sb, Cr, Pb, As, Ni, Cu, Ba, Al e Zn para as amostras de DU para a cidade de SJRP, quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feito uma média mensal para os dois anos amostrados.	55
Figura 15. Valores médios mensais de K^+ , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , TOC, NPOC e PO_4^{3-} para as amostras de DU para a cidade de SJRP, quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feito uma média mensal para os dois anos amostrados.....	56
Figura 16. 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.....	57
Figura 17. Curva Analítica para Análise de Alumínio (A) e Antimônio (B) por GFAAS.....	79
Figura 18. Curva Analítica para Análise de Arsênio(A) e Bário (B) por GFAAS.....	79
Figura 19. Curva Analítica para Análise de Cádmio (A) e Chumbo (B) por GFAAS.....	80
Figura 20. Curva Analítica para Análise de Cobre (A) e Cromo (B) por GFAAS.	80
Figura 21. Curva Analítica para Análise de Níquel por GFAAS	81
Figura 22. Curva Analítica para Análise de Potássio (A) e Zinco (B) por FAAS.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores para λ máximo, regressão linear, equação da reta, LD para os parâmetros amônia, nitrato, sulfato, fósforo, TOC e NPOC.	36
Tabela 2 - Regressão “New Rational®”, Equação de regressão “New Rational®” e Limite de Detecção (LD) para os metais Potássio e Zinco.	37
Tabela 3 - Concentração Característica, Regressão “New Rational®” e Equação de Regressão “New Rational®” para os metais Alumínio, Antimônio, Arsênio, Bário Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo e Níquel pela Análise por GFAAS.	38
Tabela 4 - Média aritmética, valores mínimos (Min.), máximos (Máx.) e coeficiente de variação (CV) medido em amostras de água de chuva na cidade de SJRP para o período de março de 2009 a setembro de 2010.	41
Tabela 5 - Média ponderada pelo volume (MPV) para a DU para todo o período estudado (Geral), período de safra da cana-de-açúcar (Safra) e período de entressafra (Entressafra) da cana-de-açúcar e seus respectivos coeficientes de variação (CV %) para a deposição atmosférica da cidade de SJRP.	48
Tabela 6 - Média ponderada pelo volume para a DT (MPV DT) e DU (MPV DU) para o período de safra e entressafra da cana-de-açúcar para a cidade de SJRP e média ponderada pelo volume para outras localidades.	50
Tabela 7 - Média e o coeficiente de variação (CV) para as amostras de deposição atmosférica total e deposição atmosférica apenas úmida para a cidade de SJRP para o período de 07/03/2009 a 07/09/2010.	52
Tabela 8 - Correlação de Pearson para a Deposição Atmosférica Total, na cidade de SJRP, no período de 07/03/2009 a 07/09/2010.	59
Tabela 9 - Correlação de Pearson para a Deposição Atmosférica Apenas Úmida, na cidade de SJRP, no período de 07/03/2009 a 07/09/2010.	60
Tabela 10 - 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.	63
Tabela 11 - Contribuição mensal da deposição atmosférica como fonte de substâncias químicas para o Rio Preto, no trecho que passa pela cidade de SJRP. (C_1 : concentração média do parâmetro após diluição no Rio Preto; $\mu\text{g L}^{-1}$);	65
Tabela 12 - Condições instrumentais empregadas na determinação de alumínio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	75

Tabela 13 - Condições instrumentais empregadas na determinação de antimônio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	75
Tabela 14 - Condições instrumentais empregadas na determinação de arsênio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	76
Tabela 15 - Condições instrumentais empregadas na determinação de bário em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	76
Tabela 16 - Condições instrumentais empregadas na determinação de cádmio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	76
Tabela 17 - Condições instrumentais empregadas na determinação de chumbo em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	76
Tabela 18 - Condições instrumentais empregadas na determinação de cobre em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	77
Tabela 19 - Condições instrumentais empregadas na determinação de cromo em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	77
Tabela 20 - Condições instrumentais empregadas na determinação de níquel em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.	77
Tabela 21 - Condições instrumentais para a determinação de potássio e zinco em amostras de deposição atmosférica empregando FAAS.....	78
Tabela 22 - Deposição atmosférica total de metais e semimetais por evento na cidade de SJRP ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$).	82
Tabela 23 - Deposição atmosférica apenas úmida de metais e semimetais por evento na cidade de SJRP ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$).....	85
Tabela 24 - Deposição atmosférica total de íons majoritários, TOC e NPOC por evento na cidade de SJRP	88
Tabela 25 - Deposição atmosférica apenas úmida de íons majoritários, TOC e NPOC por evento na cidade de SJRP ($\text{mg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$).....	91
Tabela 26 - Índice z referente ao Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Tecido Vegetal	94

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1:	Cálculo do Limite de Detecção.....	37
Equação 2:	Cálculo da Concentração Característica.....	37
Equação 3:	Cálculo do coeficiente de Variação	40
Equação 4:	Cálculo da Média Ponderada pelo Volume.....	46
Equação 5:	Cálculo do Desvio Padrão da Média Ponderada pelo Volume.....	46
Equação 6:	Cálculo da Deposição Atmosférica Total.....	51
Equação 7:	Cálculo da Deposição Atmosférica Apenas Úmida.....	51
Equação 8:	Cálculo da Contribuição da Deposição Atmosférica para o Rio Preto.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.	Pecuária e Abastecimento/ Secretaria de Produção e Agroenergia;
APHA – American Public Health Association;	Máx. – Máximo;
C.E. – Coeficiente de Variação;	Min. – Mínimo;
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo;	MPV – Média Ponderada Pelo Volume;
<i>Ci</i> – Concentração Quantificada no Evento;	NPOC – Carbono Orgânico não Purgável;
CV – Coeficiente de Variação;	PET – Polietileno Tereftalato;
C.E – Condutividade Elétrica;	SJRP – São José do Rio Preto;
DP _{MPV} – Desvio-Padrão da Média Ponderada Pelo Volume;	TOC – Carbono Orgânico Total;
DT – Deposição Atmosférica Total;	U.R. – Umidade Relativa;
DU – Deposição Atmosférica Apenas Úmida;	<i>Vi</i> – Volume Coletado no Evento;
EPA – Environmental Protection Agency	
EPTV – Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Tecido Vegetal.	
FAAS – Espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama.	
GFAAS – Espectrofotômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica por forno de grafite.	
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;	
IEA – Instituto de Economia Agrícola;	
LD – Limite de Detecção;	
MA – Média Aritmética;	
MAPA/SPAÉ – Ministério da Agricultura,	

SUMÁRIO

1	Introdução.....	16
2	Revisão Bibliográfica	17
2.1	Área de Estudo	17
2.2	Deposição Atmosférica e Coleta das Amostras	18
2.3	Poluentes na Atmosfera: Fontes e Concentrações.....	20
2.3.1	Fonte, concentração e emissão de metais e semimetais.....	21
2.3.2	Fonte, concentração e emissão de compostos iônicos na atmosfera	23
3	Objetivo.....	26
3.1	Objetivos específicos	26
4	Parte Experimental.	27
4.1	Materiais e Equipamentos.	27
4.2	Procedimento para Limpeza de Vidrarias e Purificação de Ácidos	27
4.3	Procedimento de Amostragens e Preservação das Amostras.....	27
4.4	Métodos Utilizados para Quantificação de NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , TOC e medição de pH e Condutividade Elétrica em amostras de deposição atmosférica	28
4.4.1	Método para Quantificação de NH_4^+	28
4.4.2	Método para Quantificação de NO_3^-	29
4.4.3	Método para Quantificação de PO_4^{3-}	29
4.4.4	Método de Quantificação para SO_4^{2-}	30
4.5	Quantificação de Carbono Orgânico Total (TOC) e Carbono Orgânico Não Purgável (NPOC)	30
4.6	Determinação de pH e Condutividade Elétrica.....	31
4.7	Condições Instrumentais para Quantificação de Metais por FAAS.....	31
4.8	Condições Instrumentais para Quantificação de Metais por GFAAS	31
4.9	Coleta de Amostras de Deposição Atmosférica.....	31

4.10 Coleta das Amostras de Água do rio Preto	35
5 Resultados e Discussão	36
5.1 Adaptação dos Métodos Analíticos	36
5.1.1 Quantificação de NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e NPOC	36
5.1.2 Quantificação de Zn e K^+ por FAAS.....	37
5.1.3 Quantificação de Al, Sb, As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni por GFAAS.....	38
5.2 Condições Climáticas no Período de Monitoramento da Deposição Atmosférica..	39
5.3 Quantificação de Espécies Químicas Provenientes da Deposição Atmosférica	40
5.4 Cálculo da Média Ponderada Pelo Volume de Espécies Químicas Provenientes da Deposição Atmosférica	46
5.5 Deposição Atmosférica de Espécies Químicas na Cidade de São José do Rio Preto.....	51
5.6 Cálculo da Contribuição da Deposição Atmosférica de Metais e Semimetais e Íons Majoritários como Fonte de Poluentes no Rio Preto	64
6 Conclusões	66
7 Referências Bibliográficas	67
ANEXO A – Condições Instrumentais para quantificação de Metais e Semimetais por GFAAS e FAAS.....	75
ANEXO B – Curvas Analíticas Utilizadas na Quantificação de Metais e Semimetais por GFAAS e FAAS.....	79
ANEXO C – Valores Individuais de Deposição Atmosférica Total e Apenas Úmida para Metais, Semi-metais, Íons Majoritários, TOC e NPOC.....	82
ANEXO C - Cronograma do Ensaio de Proficiência em Tecido Vegetal	94
ANEXO D – Ensaio de Proficiência em Água – 3ª Rodada Medição de Metais em Água Mineral.	96

1 Introdução

A atmosfera tem grande importância no transporte e distribuição de elementos sobre a superfície terrestre. Neste contexto, a deposição por via seca ou úmida é o principal processo pelo qual os compostos químicos presentes na atmosfera podem ser reincorporados aos compartimentos solo e água, podendo agir como fonte de nutrientes, bem como fonte difusa de poluentes ao ambiente (CAMPOS; COSTA; TAVARES, 1998; HE; WANG; TANG 2001; HU et al., 2009; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; SABIN et al., 2005; SOUZA; MELLO; MALDONADO, 2006; VIDOVIC et al., 2005).

O aporte atmosférico de compostos químicos provenientes de fontes naturais pode ser associado a atividades vulcânicas, queima natural de biomassa ou intemperismo de rochas. Já a ação humana é responsável pelo maior aporte de substâncias para a atmosfera devido à crescente industrialização e urbanização, o que acarreta um aumento no consumo de combustíveis para geração de energia e transporte de produtos, bem como a emissão de substâncias por meio de chaminés ou disposição incorreta dos resíduos gerados. 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, 2007; FELIX; CARDOSO, 2004; GRAHAM; BELISLE; RIEGER, 2009; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; LIVINGSTON; RIEGER; WINER, 2009; MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008; MIGON; SANDRONI; BÉTHOUX, 2001; NICHOLSON, 1988; PARRINGTON; ZOLLER; ARAS, 1983; REDDY; VENKATARAMAN, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; SMITH; PITCHER; WIGLEY, 2001; THORPE; HARRISON, 2008).

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). Além disso, 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; MAPA/SPAEE, 2011).

Em busca realizada nas principais bases de dados de pesquisa (<http://www.ibilce.unesp.br/biblioteca/index.php>) não foi encontrado nenhum trabalho sobre a deposição atmosférica na região de São José do Rio Preto e o quanto ela contribui na circulação de substâncias para outros compartimentos ambientais. As únicas informações disponíveis referem-se ao monitoramento ambiental do ar realizado desde julho de 2008 pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), para os parâmetros MP_{10} , NO_2 e O_3 , contemplados pela resolução CONAMA 03/90 (CETESB, 2011; CONAMA, 1990). Neste contexto, a investigação dos processos químicos, assim como o transporte e ciclagem de poluentes atmosféricos se mostram importantes para a região em questão.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Área de Estudo

São José do Rio Preto localiza-se na região noroeste do estado de São Paulo com coordenadas de $20^{\circ} 49'11''$ latitude sul e $49^{\circ} 22'46''$ longitude oeste. Possui relevo pouco ondulado com espigões amplos e altitude média de 500m (Conjuntura Econômica de São José do Rio Preto, 2009). O município é cortado por um rio de pequeno porte - Rio Preto - e alguns córregos afluentes (Canela, Borá e Piedade). A cidade apresenta inverno seco e ameno, sendo o ano caracterizado por seis meses úmidos (Outubro, Novembro, Dezembro, Janeiro, Fevereiro e Março) e seis secos (Abril, Maio, Junho, Julho, Agosto e Setembro), sendo a temperatura média anual de $25^{\circ}C$ (CONJUNTURA ECONÔMICA, 2010).

As principais indústrias encontradas na região são: ourivesarias, movelaria, abatedouros, indústrias metalúrgicas, alimentícias, plásticas, fábricas de papel/papelão, borracha e usinas de açúcar e álcool, distribuídas em três distritos industriais e nos arredores da cidade, as quais somam aproximadamente 1.372 unidades. Há também as empresas nas áreas da construção civil (561 unidades), comércio (5.667 unidades), serviços (4.172 unidades) e agropecuária (311 unidades), que juntas somam cerca de 12.100 unidades (CONJUNTURA ECONÔMICA, 2010; MAPA/SPAEE, 2011).

Quanto às atividades agrícolas, destaca-se a atividade canavieira, na qual o Estado de São Paulo é responsável por 60% da produção brasileira de açúcar e álcool, e a região de São José do Rio Preto conta com 12% deste total produzidos por 15 usinas (ANDRADE, 2009; CONJUNTURA ECONÔMICA, 2010; MAPA/SPAE, 2011).

Com relação aos focos de queimadas, a região de SJRP (considerando um raio de 100 km ao redor da mesma) apresentou 323 dos 3712 focos de queimada registrados no estado de São Paulo pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) para o período de 01/março/2009 a 07/setembro/2010 correspondendo a cerca de 9% do total dos focos registrados (INPE, 2011a). Vale ressaltar que, segundo o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2011b),

A relação foco x queimada não é direta nas imagens de satélite. Um foco indica a existência de fogo em um elemento de resolução da imagem (píxel), que varia de 1 km x 1 km (...). Neste píxel pode haver uma ou várias queimadas distintas que a indicação será de um único foco. E se uma queimada for muito extensa, ela será detectada em alguns píxeis vizinhos, ou seja, vários focos estarão associados a uma única grande queimada. Ainda, é comum uma mesma queimada ser detectada por vários satélites. (...) Este sistema de Queimadas do INPE detecta a ocorrência de fogo, dado por si só extremamente importante e válido, e necessário para milhares de usuários deste sistema do INPE. Detalhes precisos do que está queimando e quanto queimou são informações impossíveis de se obter com os sensores atuais. Por último, considerando o modo regular de detecção e utilizando-se um único satélite como referência pode-se constatar tendências espaciais e temporais nas ocorrências de fogo.

2.2 Deposição Atmosférica e Coleta das Amostras

A deposição atmosférica vem sendo cada vez mais estudada devido a sua importância para o entendimento da química da atmosfera, a qual pode ser empregada para avaliar os impactos ocorridos em outros compartimentos ambientais, haja vista que as atividades antrópicas como a industrialização e as atividades agrícolas têm sido as maiores responsáveis pela alteração da química atmosférica (AYDIN et al., 2010; CAFREY et al., 1998; KONKO; RICE; KENNEDY, 2004; LARA et al., 2001; LARA et al., 2005; NICHOLSON, 1988; STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON., 2002).

A deposição atmosférica é um processo natural em que as substâncias presentes na atmosfera podem ser removidas pela precipitação atmosférica na qual há incorporação dessas substâncias pelas nuvens, podendo posteriormente ser depositadas sobre a superfície terrestre na forma de chuva, neve ou granizo (conhecida como deposição atmosférica apenas úmida), ou depositadas pelo impacto direto de partículas ou moléculas dos gases presentes na atmosfera sobre a superfície terrestre (conhecida como deposição atmosférica seca), a qual é dependente de fatores como velocidade do vento, condições atmosféricas, umidade relativa, tamanho das partículas e superfície onde os compostos serão depositados, sendo que a soma da deposição atmosférica úmida com a deposição atmosférica seca é denominada deposição atmosférica total (CAFFREY et al., 1998; CAMPOS; COSTA; TAVARES, 1998; CHANTARA; CHUNSUK, 2008; PRAKASA RAO et al., 1992; ROCHA; CARDOSO; ROSA, 2009).

A coleta de amostras de deposição atmosférica pode ser dividida em três tipos: deposição atmosférica total, deposição atmosférica apenas úmida e deposição atmosférica seca, sendo abordados nesse trabalho apenas os dois primeiros. O primeiro emprega um recipiente coletor que fica permanentemente aberto coletando amostras secas e úmidas. O segundo tipo de coletor emprega um mecanismo de abertura/fechamento (controlado por um sensor de umidade), o qual é aberto no momento inicial do evento de chuva e fechado logo após o término do mesmo, permanecendo fechado no período anterior e posterior ao evento de chuva. Com isso coletam-se apenas amostras da deposição úmida e da deposição atmosférica seca que está presente na atmosfera no momento do evento de chuva. Quando esses dois tipos de coletores são usados em conjunto pode ser estimada a deposição atmosférica seca pela diferença entre a deposição atmosférica total e a deposição atmosférica apenas úmida (CAMPOS; COSTA; TAVARES, 1997; CHANTARA; CHUNSUK, 2008).

Diversos grupos de pesquisa têm atuado nesta temática, demonstrado a importância da caracterização da deposição atmosférica, tanto para avaliação da qualidade do ar, quanto para a avaliação da ciclagem nos outros compartimentos ambientais e principalmente gerando informações para o entendimento da química da atmosfera (BÁEZ et al., 2007; CAMPOS et al., 2007; COELHO et al., 2008; FELIX; CARDOSO, 2004; PUSCH, 2007; SABIN et al., 2005; SAKATA; TANI; TAKAGI 2008; TASDEMIR; KURAL, 2005; UGUCIONE, 2002; WONG et al., 2003).

2.3 Poluentes na Atmosfera: Fontes e Concentrações

Os poluentes encontrados na atmosfera podem ocorrer naturalmente ou terem seu aporte no ambiente ocasionado por ações antrópicas (BAIRD, 2002; BRADL, 2005). Os poluentes lançados ao ambiente podem tanto ser depositados tanto próximos às fontes emissoras como serem transportados a regiões distantes. Os compostos podem ser conduzidos na atmosfera na forma de gases, como por exemplo, óxidos de nitrogênio e enxofre, ou no caso dos metais, estarem associados ao material particulado, podendo ser ressuspensos após um período por processos naturais como os ventos ou por processos antrópicos como o tráfego de veículos, práticas agrícolas e processos de limpeza (NICHOLSON, 1988; PARRINGTON; ZOLLER; ARAS, 1983; PERRY et al., 1997; SABIN et al., 2006).

O aporte natural de substâncias para a atmosfera pode ser oriundo de processos de intemperismo sobre as rochas, queima de biomassa e atividades vulcânicas (BERTOLO et al., 2009; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Dentre as fontes antrópicas de metais e semimetais na atmosfera destacam-se o tráfego de veículos devido à queima de combustíveis e óleos, desgaste de pneus, freios, estradas, ruas e pontes, assim como o aporte por meio de chaminés de indústrias e também as atividades agrícolas, como o uso de fertilizantes, pesticidas, queima de biomassa e ressuspensão do solo – decorrente do tráfego de veículos ou preparo do solo (ADACHI; TAINOSHO, 2004; COELHO, 2007; EL-FADEL; HASHISHO, 2001; FANG et al., 2004; LOU et al., 2007; NICHOLSON, 1988; PARRINGTON; ZOLLER; ARAS, 1983; PERIS et al., 2008; SEZGIN et al., 2003; THORPE; HARISSON, 2008; WANG et al., 2003).

Já as principais fontes de espécies de nitrogênio, enxofre, carbono e fósforo na atmosfera relacionadas a atividades antrópicas são provenientes de práticas agrícolas, como o uso de fertilizantes e a queima de biomassa, emissões desses compostos por indústrias, além da queima de combustíveis, relacionada ao tráfego de veículos e atividades industriais (FELIX; CARDOSO, 2004; GRAHAM; BELISLE; RIEGER, 2009; LIVINGSTON; RIEGER; WINER, 2009; MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008; MIGON; SADRONI, 2001; REDDY; VENKATARAMAN, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; SMITH; PITCHER; WIGLEY, 2001;

TSUKUDA et al., 2005).

2.3.1 Fonte, concentração e emissão de metais e semimetais

As emissões de Cd, Cu, As, Pb, Ni e Zn para a atmosfera decorrentes de práticas agrícolas estão relacionadas à utilização de fertilizantes fosfatos, os quais podem estar presentes na forma de impurezas. Outra fonte está associada à presença de sais desses elementos na composição de pesticidas, bem como pela ressuspensão dos solos que apresentem esses elementos em sua composição natural, a qual varia de uma região para outra em função da geologia. (AYDIN et al., 2010; GIMENO-GARCÍA; ANDREU; BOLUDA, 1996; LOU et al., 2007; MCBRIDE; SPIERS, 2001; MIRLEAN; ROISENBERG; CHIES, 2007; TILLER, 1989).

Já em grandes centros urbanos metais como Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn são associados a atividades como a queima de combustíveis, processos industriais e tráfego de veículos (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003; WANG et al., 2003).

O aporte de alumínio para a atmosfera se dá pela queima de combustíveis, atividades industriais (tendo em vista sua grande utilização em diversos setores da indústria como o de transportes, construção civil, eletroeletrônicos, petroquímicos e metalurgia) e também a ressuspensão do solo, devido à sua grande abundância na crosta terrestre (cerca de 8%) (CONSTANTINO et al., 2002; HASHIMOTO; SEKINE; OTOSHI, 1992; NICHOLSON, 1988; PARRINGTON; ZOLLER; ARAS, 1983; THORPE; HARRISON, 2008; WANG et al., 2003).

Como sugerido por Jickels e colaboradores (1992) o aporte atmosférico de bário pode ser ocasionado pela ressuspensão do solo em regiões distantes de centros urbanos, já em regiões urbanas o bário está associado a atividades antrópicas como a queima de combustíveis fósseis e desgaste de freios e pneus de automóveis, (STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON, 2002; SHARMA; AGARWAL; BHARATHI, 2005; THORPE; HARRISON, 2008).

Já Pakkanen e colaboradores (2001) observaram que o Sb na região de Helsinque (Finlândia), em estudo de fontes de material particulado, está relacionado principalmente a atividades realizadas em centros urbanos, em especial o tráfego de veículos, uma vez que a concentração deste elemento foi cerca de duas vezes superior na região urbana em relação à região rural para partículas finas – partículas menores que 2,3 µm, as quais estão

associadas ao transporte de longa distância - e cerca de vinte vezes superior na fração de partículas grossas (2,3 a 15,7 μm) - responsáveis pelo transporte a curtas distâncias – na área urbana em relação à área rural.

Lisboa e colaboradores (2006) estudaram o comportamento da precipitação atmosférica no litoral catarinense, uma região com importantes indústrias do estado, sendo que para a cidade de Florianópolis (para o dia 30/08/2005, evento em que foram observadas as maiores concentrações) foram quantificadas na água de chuva concentrações dos metais Pb, Cd e Ba de $0,94 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,04 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,75 \pm 0,07 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Em estudos da deposição atmosférica apenas úmida realizados por Báez e colaboradores (2007) na Cidade do México (México), uma das mais poluídas do mundo, foram encontradas concentrações médias em água de chuva para Pb, Cd e Cr de $2,48 \pm 0,33 \mu\text{g L}^{-1}$; $0,41 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,52 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. As concentrações de chumbo e cádmio foram cerca de dez vezes superiores às encontradas por Lisboa e colaboradores (2007) na cidade de Florianópolis, no período de fevereiro a novembro de 2005.

Vasconcelos e colaboradores (2007), avaliaram a concentração de metais em aerossóis nas cidades de São Paulo, Araraquara e Piracicaba e associaram a presença de K^+ ($0,72 \pm 0,36$; $1,59 \pm 0,43$; $1,23 \pm 0,61 \mu\text{g m}^{-3}$), Fe ($1,86 \pm 1,10$; $2,83 \pm 0,62$; $3,66 \pm 1,05 \mu\text{g m}^{-3}$) e Al ($1,57 \pm 1,30$; $2,83 \pm 0,53$; $3,36 \pm 1,07 \mu\text{g m}^{-3}$) na atmosfera de Araraquara e Piracicaba principalmente à queima de biomassa, e ressuspensão do solo.

Os valores de fluxos de deposição atmosférica (Figura 1) obtidos em estudos para os metais Cr, Cu, Pb, Ni, Zn em cidades industrializadas como Tóquio (Japão), região do Delta do Rio Pearl (China) e Bursa (Turquia) foram superiores quando comparados a uma região apenas urbanizada, como o Vale de São Fernando (EUA). Os resultados obtidos por estes autores indicaram maiores fluxos de deposição atmosférica para as regiões industrializadas (SABIN et al., 2005; SAKATA; TANI; TAKAGI 2008; TASDEMIR; KURAL, 2005; WONG et al., 2003).

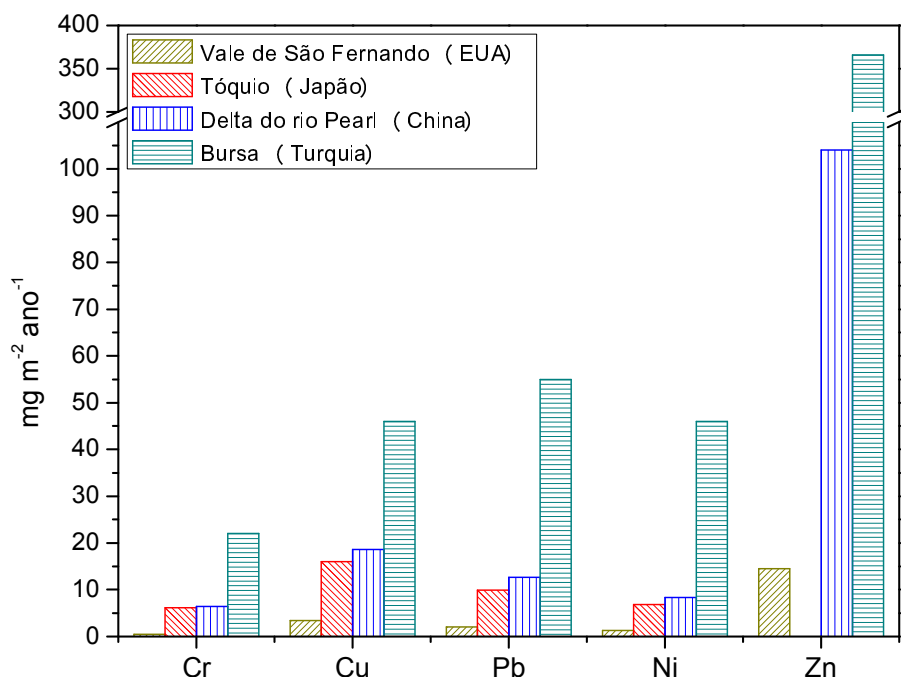


Figura 1. Fluxos de deposição atmosférica de Cr, Cu, Pb, Ni e Zn para diversas localidades.

Vale lembrar que alguns metais considerados essenciais para o funcionamento e crescimento regular de organismos podem causar efeitos adversos nos mesmos dependendo de sua concentração. Por exemplo, para algumas plantas concentrações de cobre entre 5 e 20 mg/kg são consideradas essenciais para o desempenho de suas atividades metabólicas, enquanto concentrações abaixo de 4 mg/kg são consideradas insuficientes para o desenvolvimento e crescimento vegetal e acima de 20 mg/kg são consideradas tóxicas. (BRADL, 2004; BROOKS et al., 2008; REMYLA et al., 2008; SALGUEIRO et al., 2000).

2.3.2 Fonte, concentração e emissão de compostos iônicos na atmosfera

Os óxidos de nitrogênio e enxofre, considerados gases com características ácidas, emitidos pela queima de combustíveis para a atmosfera podem reagir com alguns compostos, como o radical hidroxila, ozônio ou água e produzir ácido nítrico e/ou sulfúrico. A amônia pode ser formada na atmosfera por meio de relâmpagos, ter seu aporte oriundo da utilização de fertilizantes na agricultura, ou da reação com água produzindo o hidróxido de amônio. A amônia e os óxidos de nitrogênio e enxofre são os principais responsáveis pelas características ácido-base da atmosfera (BAIRD, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

O íon NH_4^+ atmosférico tem grande importância ambiental, pois é responsável por parte da neutralização dos ácidos formados na atmosfera ou de espécies ácidas adsorvidas em partículas. Devido à grande emissão de óxidos ácidos, ou ácidos (p.e. ácido clorídrico e ácido nítrico) geralmente as características das chuvas são ácidas (apresentando pH menor que 5,6), entretanto se existir uma fonte emissora de grandes quantidades de amônia para a atmosfera, essa pode apresentar características básicas (BAIRD, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; FELIX; CARDOSO, 2004).

A emissão atmosférica de K^+ está relacionada principalmente a atividades antrópicas, em específico a queima de biomassa, como observado por Lara e colaboradores (2005) na cidade de Piracicaba, na qual a concentração atmosférica de K^+ foi de duas a dez vezes maior no período de queima da palha da cana-de-açúcar. Comportamento semelhante foi observado por Ryu et al. (2007) na cidade de Gwangju (Coreia), onde ocorreu um aumento de 326% na concentração atmosférica de K^+ , no período queima da palha de cevada.

Migon e Sandroni (1999) associaram as emissões de PO_4^{3-} solúvel à incineração de lixo e queima de biomassa natural, devido a uma boa relação entre as concentrações de PO_4^{3-} solúvel e Zn (indicador de incineração de lixo) e K^+ (indicador de queima de biomassa natural) o que não foi observado com a relação de PO_4^{3-} solúvel e Cd/Cu/Pb (indicadores de emissões industriais) (NRIAGU; PACYNA, 1983; PACYNA, 1989 apud MIGON; SANDRONI, 1999). Já Tsukuda et al. (2005) atribuíram as emissões de fósforo solúvel na cidade de Kyoto (Japão) à queima de combustíveis, devido a uma boa correlação observada da concentração de fósforo solúvel com o sulfato não marinho, uma vez que as regiões próximas a oceanos estão susceptíveis a influências do sulfato proveniente de aerossóis marinhos (MÖLLER, 1984).

Estudos realizados em Araraquara, uma cidade impactada pelo cultivo da cana-de-açúcar, apresentaram para a deposição atmosférica apenas úmida resultados para NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ de 2,2; 2,5 e 0,7 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$. Estes valores foram semelhantes aos obtidos na cidade de Reston (EUA) para NO_3^- (2,1 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e 1,4 vezes superior para o parâmetro SO_4^{2-} (3,4 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$). Destaca-se que a principal fonte de energia elétrica utilizada na cidade de Reston é proveniente de usinas termoeletricas, sendo os resultados obtidos associados à queima de combustíveis nas duas cidades (CONKO; RICE; KENNEDY, 2004; DA ROCHA;

ALLEN; CARDOSO, 2005).

Lara e colaboradores (2001) determinaram a concentração de SO_4^{2-} e NO_3^- em amostras de água de chuva na região da bacia do rio Piracicaba (uma região fortemente impactada pelo cultivo da cana-de-açúcar) nas cidades de Bragança Paulista, Campinas, Piracicaba e Santa Maria da Serra e observaram que a deposição atmosférica apenas úmida de NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- apresentaram valores de 0,4; 0,4; 0,1 e 0,3 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ para a NH_4^+ , 1,1; 1,4; 1,1 e 0,9 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ para NO_3^- e 1,0; 1,2; 1,0 e 0,6 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ para o SO_4^{2-} respectivamente, sendo os maiores valores de NO_3^- e SO_4^{2-} observados para a cidade de Campinas, a mais industrializada e urbanizada da região. A presença de NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} na atmosfera da cidade de Campinas foi relacionada a atividades da área urbana, tais como emissões industriais e ressuspensão do solo (LARA et al., 2001). Com relação ao pH as amostras dos locais estudados apresentaram característica de chuva ácida, ou seja, pH menor que 5,6. Para as cidades de Piracicaba e Santa Maria da Serra, ambas no estado de São Paulo, o pH característico de chuva ácida foi atribuído à presença de NO_3^- na atmosfera, uma vez que a queima de biomassa libera grandes quantidades de NO_x , o qual pode ser convertido a NO_3^- (BAIRD, 2002).

Já para a cidade de Campinas a acidez na água de chuva foi associada à presença de NO_3^- e SO_4^{2-} , relacionada à industrialização e urbanização da cidade, e para a cidade de Bragança Paulista a acidez foi associada à presença de carbono orgânico na atmosfera, o qual pode ser oxidado a ácidos orgânicos na atmosfera, uma vez que a cidade possui extensas áreas destinadas à silvicultura (LARA et al., 2001).

Em outras regiões do mundo, como a cidade de Erzurum (Turquia), com uma população de aproximadamente 410 mil habitantes e com um tráfego de veículos menor em relação à cidade de São Paulo (aproximadamente 11 milhões de habitantes) a deposição total de nitrato ficou em torno de 0,33 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$, mas em relação ao sulfato a deposição total ficou próxima de 3,5 $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$, sendo essa atribuída principalmente ao aquecimento das casas na região, que é feito pela queima de carvão, fato esse evidenciado pelo aumento da deposição de sulfato nos meses de inverno (BAYRAKTAR; TURALIOGLU, 2005).

Campos et al. (2007) observaram uma relação entre as fontes de carbono orgânico solúvel presentes na atmosfera e o uso de etanol na região de Ribeirão Preto. Nesse estudo

foi observado que as fontes de carbono orgânico na atmosfera estão associadas a praticamente todas as fases da produção do etanol, entre elas a queima da palha da cana-de-açúcar para facilitar o corte, a queima do bagaço como fonte de energia nas usinas e o uso do etanol pelos veículos automotores (MACHADO; CARDOSO; ALLEN, 2008).

Em estudo realizado na cidade de Ribeirão Preto o carbono orgânico volátil representou de 7-56% do carbono orgânico solúvel das amostras, já no estudo realizado na cidade de Wilmington (EUA), que não apresenta as mesmas condições de produção e consumo de etanol observadas no Brasil, o carbono orgânico volátil apresentou concentrações abaixo do limite de detecção do método ($< 5 \mu\text{M}$) em seis de sete amostras analisadas (AVERY JR. et al., 2009; CAMPOS et al., 2007).

Como já explicitado a deposição atmosférica vem sendo cada vez mais estudada devido à preocupação com os efeitos sobre a saúde em função da composição do ar em regiões rurais e urbanas, industrializadas ou não. Uma abordagem ainda pouco explorada diz respeito à utilização do conhecimento dos constituintes da deposição atmosférica para fins de fertilização do solo, ou seja, a diminuição da utilização de um determinado nutriente em fertilizantes quando o mesmo estiver presente em quantidade suficiente na deposição atmosférica.

3 Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química da deposição atmosférica total e deposição atmosférica apenas úmida da cidade de São José do Rio Preto visando a avaliar a contribuição da mesma como fonte de compostos para o Rio Preto.

3.1 Objetivos específicos

- a) Caracterização de metais e semimetais como Al, Sb, As, Ba, Cd, Cu, Cr, Pb, Ni e Zn bem como dos íons K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e de pH, condutividade e carbono orgânico total na deposição atmosférica total e deposição atmosférica apenas úmida da cidade de São José do Rio Preto.
- b) Cálculos dos fluxos de deposição atmosférica na região de São José do Rio Preto.
- c) Cálculo da média ponderada pelo volume para os períodos de safra e entressafra da

cana-de-açúcar.

d) Cálculo da contribuição da deposição atmosférica como fonte de poluentes para o principal corpo aquático da região.

4 Parte Experimental.

4.1 Materiais e Equipamentos.

Os seguintes equipamentos e materiais foram necessários para o desenvolvimento do estudo proposto:

A) Sistema de produção de água deionizada (Millipore, modelo Direct-Q), B) Vidrarias, C) Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS), (Varian, AA240FS), D) Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite e corretor Zeeman (GFAAS), (Varian, AA280Z), E) Chapa, F) Balança analítica, G) Micropipetas, H) Destilador de Ácido Sub-Boiling, I) Sala limpa com Capela de Fluxo Laminar (Classe 100), J) Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu, TOC-VCSH), L) Amostrador de chuva automático (BIOTECNOSIS, CCH08).

4.2 Procedimento para Limpeza de Vidrarias e Purificação de Ácidos

As vidrarias/materiais plásticos utilizadas foram lavadas com detergente sem fósforo e enxaguadas com água de torneira em abundância seguindo-se de um enxágue com água destilada e três enxágues com água deionizada para posterior descontaminação em banho de ácido clorídrico 10% (v/v). As vidrarias/materiais plásticos foram submergidas no banho ácido por um período mínimo de 24h. Antes da utilização as mesmas foram retiradas do banho de ácido clorídrico e enxaguadas com água deionizada por três vezes (EPA Method 200.2, 1994).

4.3 Procedimento de Amostragens e Preservação das Amostras

A coleta e preservação de amostras de deposição atmosférica, úmida e total, seguiram os procedimentos de preservação das amostras de acordo com a NBR 9898 (ABNT, 1987), Método 200.2 da EPA (EPA Method 200.2, 1994) e Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water (APHA, 2005). Informações sobre as condições atmosféricas, tais

como temperatura, pluviosidade e umidade foram obtidas diariamente de março/2009 a setembro/2010 (CETESB, 2010; www.tempoagora.uol.com.br). As amostras foram coletadas e pesadas após cada evento de chuva e armazenadas de acordo com a NBR 9898 (ABNT, 1987).

4.4 Métodos Utilizados para Quantificação de NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , TOC e medição de pH e Condutividade Elétrica em amostras de deposição atmosférica

A cada evento de precipitação as amostras de água de chuva foram coletadas e os parâmetros relacionados a seguir foram medidos: pH, método potenciométrico; condutividade, método condutimétrico; sulfato, método 4500- SO_4^{2-} - E, espectrofotométrico; nitrato, método 4500- NO_3^- - B, espectrofotométrico; fósforo, método 4500-P - E, espectrofotométrico; amônia, método do Salicilato de Sódio (KROM, 1980); e Carbono Orgânico Total (TOC) e Carbono Orgânico Não Purgável (NPOC), Analisador de Carbono Orgânico Total. Todos os parâmetros foram acompanhados, seguindo as recomendações descritas em métodos oficiais, nos quais, em todos os procedimentos analíticos foram empregados reagentes comerciais com pureza analítica (APHA, 2005).

4.4.1 Método para Quantificação de NH_4^+

Em tubos plásticos tipo eppendorf foi transferido um volume de 188 μL de solução de salicilato de sódio 5% (m/v), seguido dos volumes: 188 μL de solução de nitroprussiato de sódio 0,1% (m/v), 188 μL de hipoclorito de sódio 3% (m/v) e 750 μL de água deionizada e 188 μL de água deionizada (branco) ou amostra. Para o preparo das soluções padrão de concentração 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L^{-1} foram transferidos volumes de 188 μL de solução de salicilato de sódio, 188 μL de solução de nitroprussiato de sódio 0,1% (m/v), 188 μL de hipoclorito de sódio 3% (m/v) e 0,0; 15,0; 30,0; 45,0; 60,0; 75,0; 150 e 300 μL de solução estoque de 100,0 mg L^{-1} de NH_3 , preparado a partir de cloreto de amônio, completando para o volume final de 1,5 mL com água deionizada (KROM, 1980). Depois da quantificação de NH_3 foram feitos os cálculos para a concentração em termos de NH_4^+ .

Os tubos plásticos foram tampados, agitados e mantidos em repouso por 70 minutos. As leituras da absorbância foram feitas em 660 nm e as concentrações foram calculadas de

acordo com a curva analítica.

4.4.2 Método para Quantificação de NO_3^-

Em tubos plásticos tipo eppendorf de 2,0 mL foi transferido um volume de 1.470 μL de amostra ou água (branco), seguido da adição de um volume de 30,0 μL de HCl ($1,01 \text{ mol L}^{-1}$) e por fim, os tubos plásticos foram tampados e agitados. Para o preparo das soluções padrão de concentração 0,0; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 mg L^{-1} foram transferidos volumes de 0,0; 30,0; 150; 300; 600 e 900 μL de solução estoque de nitrato de 50,0 mg L^{-1} , preparado a partir do sal de nitrato de potássio, e seguidos de um volume 30,0 μL de HCl ($1,01 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado com solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), e completado com volumes de água deionizada até 1,5 mL. Para os cálculos subtrai-se duas vezes a absorbância medida em 275 nm da absorbância medida em 220 nm, tanto para os padrões como para as amostras, sendo a concentração de nitrato obtida por meio da curva analítica (APHA, 2005; Método 4500- NO_3^- B).

4.4.3 Método para Quantificação de PO_4^{3-}

Em frascos plásticos tipo eppendorf de 2,0 mL foram preparadas soluções padrão de concentração 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,25 mg L^{-1} transferindo-se volumes de 0,0; 7,0; 15,0; 22,5; 30,0 e 37,5 μL de solução estoque de fosfato 50,0 mg L^{-1} , preparado a partir do sal de fosfato monobásico de potássio. Em seguida, foi adicionado um volume de 240 μL de solução reagente combinado e volumes de água deionizada até completar 1,5 mL. Uma alíquota de 1.260 μL de amostra ou água (branco) foi transferida ao tubo plástico, seguida da adição de um volume de 240 μL de solução reagente combinado, e após 15 minutos realizou-se a medida da absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 880 nm, e a concentração da amostra foi calculada de acordo com a curva analítica (APHA, 2005; Método 4500-P E).

4.4.4 Método de Quantificação para SO_4^{2-}

Para a formação da turbidez do sulfato de bário, em um balão volumétrico de 25,0 mL, transferiu-se um volume de 5,0 mL de solução tampão A (de 10,0 a 50,0 mg L^{-1} de SO_4^{2-}) ou B (até 10,0 mg L^{-1} de SO_4^{2-}), completando o volume com água deionizada (branco) ou amostra.

Para o preparo das soluções padrão, foram transferidos volumes de 5,0 mL de solução tampão (A ou B) e volumes de 0,00; 1,25; 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 mL de solução padrão de sulfato de 100 mg L^{-1} , preparada a partir do sal de sulfato de sódio, completando-se o volume com água deionizada, obtendo-se com isso soluções padrão de concentração de 0,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 e 40,0 mg L^{-1} respectivamente. Para a análise primeiramente foi feita a medida da absorbância das soluções em 420 nm e, em seguida, as amostras e os padrões foram levados para um agitador magnético. Na sequência foi adicionado aproximadamente 0,10 g de cristais de cloreto de bário e mantido sob agitação constante por 60 segundos. A turbidez foi medida após $5,0 \pm 0,5$ minutos da retirada da solução do agitador magnético (APHA, 2005; Método 4500- SO_4^{2-} E).

A concentração foi determinada de acordo com a solução tampão utilizada. Quando a solução tampão A é utilizada a concentração de íons sulfato foi determinada diretamente na curva analítica depois de subtraída a absorbância (420 nm) da amostra com a adição de cloreto de bário da absorbância (420 nm) da amostra antes da adição de cristais de cloreto de bário. Quando a solução tampão B foi utilizada a concentração de íons sulfato foi determinada como acima descrito, mas também é subtraída a concentração do branco da curva da concentração das amostras (APHA, 2005; Método 4500- SO_4^{2-}).

4.5 Quantificação de Carbono Orgânico Total (TOC) e Carbono Orgânico Não Purgável (NPOC)

A quantificação de TOC e NPOC foi realizada com o auxílio de um analisador de carbono orgânico total, marca Shimadzu, modelo TOC-VCSN.

4.6 Determinação de pH e Condutividade Elétrica

As determinações de pH e C.E. foram realizadas com auxílio de pHmetro e condutivímetro, sendo o pH calibrado com padrões 4,00 e 7,00 e o condutivímetro calibrado com padrão $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$.

4.7 Condições Instrumentais para Quantificação de Metais por FAAS.

A Tabela 21 (Anexo A) mostra as condições instrumentais sugeridas pelo fabricante do equipamento, e a Figura 21 mostra as curvas analíticas usadas na quantificação dos metais potássio, no modo de emissão atômica, e zinco, no modo de absorção atômica (VARIAN, 1988a; VARIAN, 1988b).

4.8 Condições Instrumentais para Quantificação de Metais por GFAAS

Nas Tabelas de 12 a 20 (Anexo A) são mostradas as condições instrumentais sugeridas pelo fabricante do equipamento, além de consulta das condições instrumentais utilizadas em estudos semelhantes disponíveis na literatura, e nas Figuras de 16 a 20 (Anexo B) estão apresentadas as curvas analíticas utilizadas nas análises dos metais e semi-metais Al, As, Ba, Cu, Cr Cd, Pb, Sb e Ni (MICHON et al., 2007; VARIAN, 1988a; VARIAN 1988b; VOLYNSKII, 2003; WELZ, 1999; WELZ; SCHLEMMER; MUDAKAVI, 1988).

4.9 Coleta de Amostras de Deposição Atmosférica

A coleta de amostras de deposição atmosférica total (DT) e deposição atmosférica apenas úmida (DU) foi realizada com o auxílio de amostradores sendo dois deles manuais e um automático (Biotechnosis, modelo CCH08) no período de Março/2009 a Setembro/2010. Estes foram alocados no campus da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) próximos a uma avenida de fluxo moderado de veículos e distantes um quilômetro da rodovia Transbrasiliana (BR-153) - Federal, e cinco quilômetros da rodovia Washington Luiz (SP-310) – Estadual, ambas com amplo fluxo de veículos.

A escolha dos locais de coleta das amostras foi feita em função da direção predominante dos ventos na cidade de São José do Rio Preto/SP (direção Nordeste) seguindo recomendações da CETESB, utilizando como referência as condições dos ventos obtidas pelo sumário climatológico oferecido pelas Estações Permissionárias de Telecomunicações e Tráfego Aéreo localizada no Aeroporto Estadual de São José do Rio Preto/Prof. Eriberto Manoel Reino (EPTA-SBSR).

Na Figura 2 pode ser observada a localização da cidade de SJRP e na figura 3 podem ser observados os três pontos distintos em que foram feitas as coletas das amostras de deposição atmosférica, os quais estão situados dentro da UNESP, campus de São José do Rio Preto.



Figura 2. Localização geográfica da cidade de SJRP no Brasil (adaptado de CONJUNTURA ECONÔMICA, 2010).



Figura 3. Imagem do local de amostragem em São José do Rio Preto, com destaque para os pontos de coleta de amostras no campus do IBILCE-UNESP, para a estação de monitoramento de qualidade do ar da CETESB, para o centro da cidade, e para as rodovias BR-153 e Washington Luiz (adaptado de <http://maps.google.com>). A seta em vermelho indica a direção predominante dos ventos.

Os pontos 1 e 2 ($S20^{\circ}47'10,0''$ $W049^{\circ}21'33,0''$) referem-se aos coletores de amostras de deposição atmosférica total e o ponto 3 ($S20^{\circ}47'08,5''$ $W049^{\circ}21'40,4''$) refere-se coletor de amostras de deposição atmosférica apenas úmida. Também pode ser observada na Figura 3 a localização do Campus da UNESP (Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas – IBILCE), as principais rodovias que cortam a cidade, e a rede de monitoramento da CETESB.

Os coletores de deposição atmosférica total foram posicionados a 2,0 m do solo e eram constituídos de galões de policarbonato (20 L), com o fundo removido, que funcionavam como um funil receptor, ligado a uma garrafa de Polietileno Tereftalato (PET), na qual as amostras eram recolhidas, como mostra a Figura 4.



Figura 4. Foto do amostrador de deposição atmosférica total, alocado no campus da UNESP/São José do Rio Preto.

O amostrador de deposição atmosférica apenas úmida automático (Biotechnosis) foi confeccionado com estruturas de ferro e pintura epóxi para suportar intempéries do tempo. Constituído de dois braços suportes para acoplar dois funis de diâmetros diferentes, possibilitando assim realizar duas coletas simultâneas, possui sensor de umidade, o qual acusa princípio de chuva, enviando sinal elétrico para um microprocessador que controla dois motores de corrente contínua, um para fazer o levantamento do braço, o outro para fazer um giro de 90 graus, possibilitando uma abertura completa dos coletores (Figura 5). Ao terminar o evento de chuva, o sensor detecta automaticamente a falta de chuva avisando o processador, fazendo-se o processo inverso da abertura. A coleta das amostras para análise dos diversos parâmetros, contidas nos frascos reservatórios, é feita manualmente, soltando apenas um parafuso de cada frasco.



Figura 5. Foto do amostrador automático de deposição atmosférica, alocado no campus da UNESP/São José do Rio Preto, ilustrando a abertura dos coletores.

4.10 Coleta das Amostras de Água do rio Preto

As coletas para quantificação dos parâmetros Cd, Sb, Cr, Pb, As, Ni, Cu, Ba, Al, Zn, K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , TOC, NPOC e determinação de pH e condutividade elétrica foram realizadas em dois pontos (Figura 6) da represa municipal do Rio Preto em dois períodos, 26/fev/2010 e 26/jul/2010, estando o primeiro localizado no ponto de captação de água para o abastecimento da cidade de SJRP ($S20^{\circ}48'29,2''$ e $W049^{\circ}22'24,1''$), e o segundo localizado na passarela da lagoa 1 ($S20^{\circ}48'29,2''$ e $W049^{\circ}22'02,4''$). Estas amostras foram analisadas pela mestrandia Mariele Barboni Campanha (Relatório Fapesp 01, processo 09/12147-0).

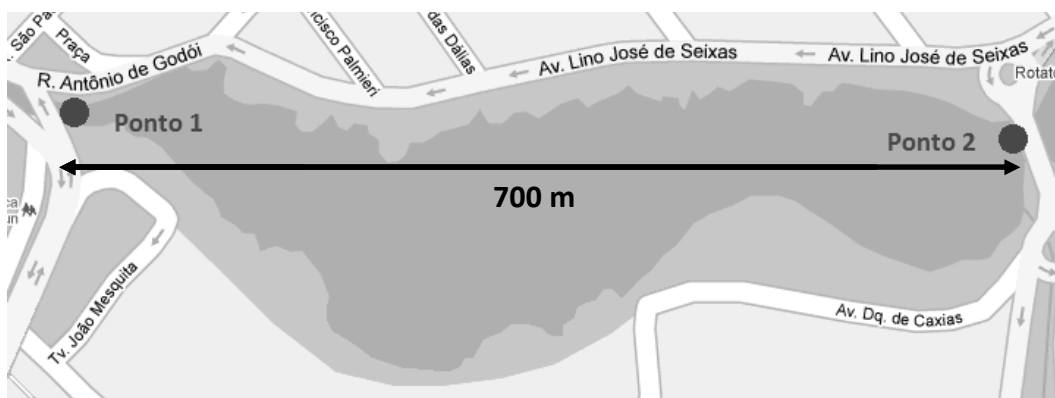


Figura 6. Pontos de coleta das amostras de água do rio Preto (adaptado de <http://maps.google.com>)

5 Resultados e Discussão

5.1 Adaptação dos Métodos Analíticos

5.1.1 Quantificação de NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e NPOC

Os métodos analíticos empregados na quantificação dos parâmetros amônia, nitrato, sulfato e fósforo foram otimizados, checando-se o comprimento de onda de máxima absorção, os valores de regressão linear, a equação da reta e o limite de detecção (LD) conforme valores mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores para λ máximo, regressão linear, equação da reta, LD para os parâmetros amônia, nitrato, sulfato, fósforo, TOC e NPOC.

Parâmetros	λ máximo (nm)	Regressão linear	Equação da reta	LD (mg L^{-1})
NH_4^+	658	$R=0,99$	$Y= 0,0524+0,114X$	0,02
NO_3^-	220/275	$R=0,99$	$Y= 0,0527+0,0566X$	0,07
PO_4^{3-}	881	$R=0,99$	$Y= 0,1611+0,0138X$	0,03
SO_4^{2-}	420*	$R=0,99$	$Y= 0,0401+0,007X$	0,55
NPOC e TOC	-	$R=0,99$	$Y= 0,092+3,27X$	0,01

* deve ser lembrado que para o sulfato mede-se a atenuação do espalhamento da radiação.

- A detecção é feita por infravermelho não dispersivo.

5.1.2 Quantificação de Zn e K⁺ por FAAS

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de concentração característica, regressão “New Rational®”, equação de regressão “New Rational®” e limite de detecção para potássio e zinco. O limite de detecção foi calculado de acordo com as Equações 1 e 2, nas quais são utilizados a concentração característica (concentração de um determinado elemento que apresenta uma absorvância de 0,0044), sensibilidade do método e desvio padrão da leitura de dez absorvâncias da solução de branco (BUTCHER; SNEDDON, 1998). Vale ressaltar que o laboratório LECA participou de dois ensaios interlaboratoriais de análise de metais, sendo um em tecido vegetal e outro em amostra de água, nos quais obteve índice “z” satisfatório de participação (Anexos C e D).

$$LD = \frac{3\sigma b}{s} \quad \text{Equação (1)}$$

$$Cc = \frac{0,0044}{s} \quad \text{Equação (2)}$$

No qual:

LD: limite de detecção;

σb: desvio padrão da absorvância da solução de branco;

Cc: concentração característica;

S: sensibilidade.

Tabela 2 - Regressão “New Rational®”, Equação de regressão “New Rational®” e Limite de Detecção (LD) para os metais Potássio e Zinco.

Parâmetros	Concentração Característica	Regressão New Rational®	Equação New Rational®	LD
K ⁺ (mg L ⁻¹)	0,0127	R= 0,9995	$Conc. = \frac{A}{-0,12747xAxA - 0,07067xA + 0,34725}$	0,0004
Zn (µg L ⁻¹)	5,98	R= 1,0000	$Conc. = \frac{A}{-0,15082xAxA - 0,00126xA + 0,00074}$	1,0

No qual: Conc: Concentração do Analito de Interesse; A: Absorvância do Analito de Interesse.

5.1.3 Quantificação de Al, Sb, As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni por GFAAS.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de concentração característica, regressão “New Rational®” equação de ajuste “New Rational®” e limite de detecção para alumínio, antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo e níquel. O ajuste *New Rational®* (denominação utilizada pela empresa Agilent, antiga Varian) foi utilizado baseando-se em estudos que comprovam sua eficiência em relação à outros ajustes fornecidos pelo *software* do equipamento da marca Varian (AGILENT, 2010; SUAREZ-NAVARRO; PUJOL, 2004). O limite de detecção foi calculado de acordo com as Equações 1 e 2. Como mencionado no item 5.1.2, quando da participação do laboratório LECA nos ensaios interlaboratoriais de análise de metais, o GFAAS também foi empregado para a quantificação de metais, sendo os valores de índice “z” obtidos considerados satisfatórios, em uma escala denominada: satisfatório, questionável e insatisfatório.

Tabela 3 - Concentração Característica, Regressão “New Rational®” e Equação de Regressão “New Rational®” para os metais alumínio, antimônio, arsênio, bário cádmio, chumbo, cobre, cromo e níquel pela análise por GFAAS.

Parâmetros	Concentração Característica ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Regressão <i>New Rational®</i>	Equação <i>New Rational®</i>	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alumínio	0,41	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{-0,00242xAxA + 0,00297xA + 0,01066}$	1,20
Antimônio	0,22	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{-0,01580xAxA + 0,00644xA + 0,01981}$	0,14
Arsênio	0,72	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{-0,11030xAxA + 0,01395xA + 0,00607}$	0,50
Bário	1,12	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{-0,03028xAxA + 0,00499xA + 0,00390}$	0,80
Cádmio	0,01	$R = 0,9989$	$\text{Conc.} = \frac{A}{-0,00147xAxA - 0,12050xA + 0,51725}$	0,01
Chumbo	1,45	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{-0,0846xAxA + 0,00899xA + 0,00299}$	0,56
Cobre	0,13	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{0,02773xAxA - 0,01396xA + 0,03276}$	0,30
Cromo	0,07	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{0,02246xAxA - 0,00923xA + 0,06070}$	0,10
Níquel	0,18	$R = 1,0000$	$\text{Conc.} = \frac{A}{0,09767xAxA - 0,01762xA + 0,02454}$	0,21

No qual: Conc: Concentração do Analito de Interesse; A: Absorbância do Analito de Interesse.

5.2 Condições Climáticas no Período de Monitoramento da Deposição Atmosférica

Na Figura 7 estão apresentados os dados meteorológicos obtidos no Sistema de Informações de Qualidade do Ar (CETESB, 2010) e no boletim meteorológico diário Tempo Agora (www.tempoagora.uol.com.br) para os parâmetros temperatura média ($^{\circ}\text{C}$), pluviosidade média (mm) e pluviosidade mensal acumulada (mm) para a cidade de São José do Rio Preto no período de 01/03/2009 a 07/09/2010.

Para o ano de 2009 as médias mensais de temperatura variaram de 31°C em março a 19°C em julho, com pluviosidade média mensal entre 13 e 33 mm para os meses de outubro e abril respectivamente e pluviosidade mensal acumulada variando de 23 mm em julho a 268 mm em dezembro. Vale lembrar que o ano de 2009 foi um ano atípico para a cidade em estudo pelo fato de a pluviosidade mensal acumulada nos meses de agosto, setembro, e outubro ser comparável com meses considerados chuvosos, como novembro e março (CONJUNTURA ECONÔMICA, 2010).

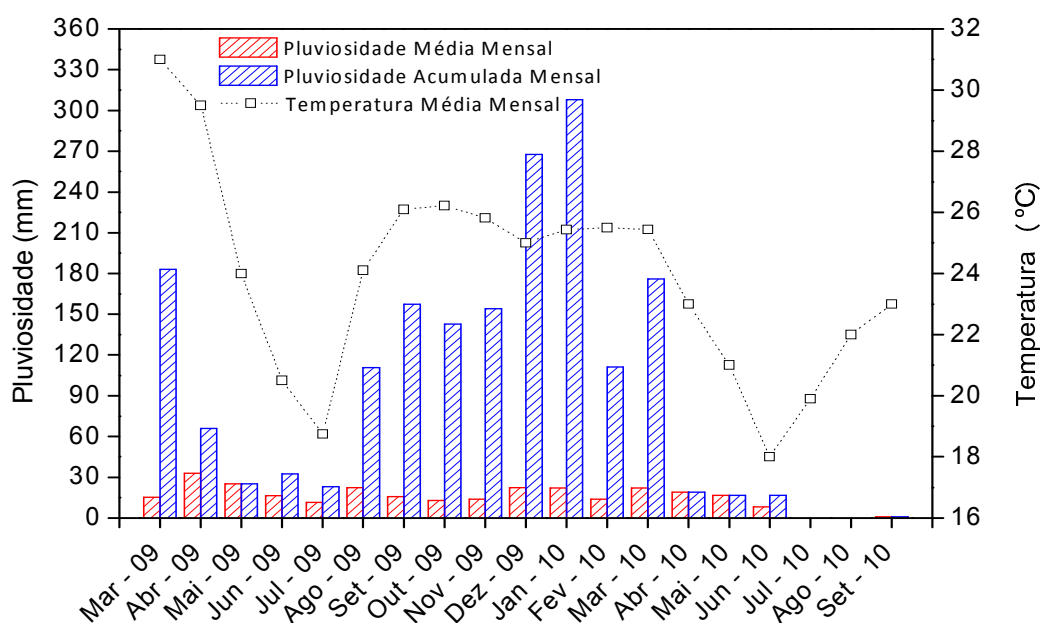


Figura 7. Dados meteorológicos para os parâmetros: temperatura média ($^{\circ}\text{C}$), pluviosidade média (mm) e pluviosidade mensal acumulada (mm) para a cidade de São José do Rio Preto no período de 01/03/2009 a 07/09/2010.

Já para o ano de 2010 (Figura 7) a temperatura média mensal teve sua maior média no mês de fevereiro (26 °C) e a menor, em julho (18 °C), com pluviosidade média mensal variando de 8 a 22 mm para os meses de junho e janeiro/março respectivamente e a pluviosidade mensal acumulada variando de 16 a 307 mm nos meses de junho e janeiro, lembrando que para o mês de setembro de 2010 foi coletado apenas o primeiro evento de chuva do mês. Vale ressaltar que não houve evento de precipitação nos meses de julho e agosto na cidade de São José do rio Preto no ano de 2010.

5.3 Quantificação de Espécies Químicas Provenientes da Deposição Atmosférica

Na Tabela 4 estão apresentadas a média aritmética, valores mínimos (Min.), máximos (Máx.) e o coeficiente de variação (CV) para Cr, Cu, Ni, Cd, Al, Sb, Pb, Ba, Zn, As, K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, TOC, NPOC, pH e Condutividade Elétrica (C.E.). O Coeficiente de Variação refere-se a uma medida de dispersão que é utilizada para a comparação de distribuições diferentes, ou seja, que possuem médias ou valores médios diferentes, e foi calculado de acordo com a Equação 3 (ALFASSI, BOGER, RONEN, 2005; MILLER; MILLER, 2005).

$$CV = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Pode ser observada na Tabela 4 a variação da concentração dos metais e semi-metais nas amostras de água de chuva no período de março de 2009 a setembro de 2010 na qual destaca-se a concentração de Cr (< 0,10 - 2,50 µg L⁻¹), Cu (< 0,30 - 19,3 µg L⁻¹), Ni (< 0,21 - 4,90 µg L⁻¹), Cd (< 0,01 - 0,10 µg L⁻¹), Al (< 0,38 - 2.065 µg L⁻¹), Sb (< 0,14 - 2,11 µg L⁻¹), Pb (< 0,56 - 6,60 µg L⁻¹), Ba (< 0,80 - 58,6 µg L⁻¹), Zn (< 0,07 - 62,8 µg L⁻¹) e As (< 0,50 - 1,16 µg L⁻¹), cuja variabilidade pode ser associada a sazonalidade do período e será melhor discutida em termos de fluxos de deposição.

Na Tabela 4 estão apresentadas as variações nas concentrações das amostras para K^+ ($< 0,0004 - 13,6 \text{ mg L}^{-1}$), NH_4^+ ($< 0,02 - 5,26 \text{ mg L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($< 0,55 - 14,8 \text{ mg L}^{-1}$), PO_4^{3-} ($< 0,03 - 91,6 \text{ mg L}^{-1}$) e NO_3^- ($< 0,07 - 5,60 \text{ mg L}^{-1}$), sendo estes juntamente com Al, Zn, Cu e Pb os mais representativos encontrados nas amostras de água de chuva. Já os valores de TOC, NPOC, C.E. e pH para as amostras variaram de $0,41 - 13,9 \text{ mg L}^{-1}$, $0,25 - 12,8 \text{ mg L}^{-1}$, $2,1 - 72,2 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ e $4,8 - 7,3$ respectivamente, para o período estudado.

A variação dos resultados (Tabela 4) do período estudado, apresentados na forma de coeficiente de variação, foram mais elevados para PO_4^{3-} (662%), Al (516%) e K^+ (490%), seguidos de variações não menos importantes na ordem $Ba > Cu > Cr \sim NO_3^- > NH_4^+ > Ni > Zn > C.E. > Sb > As > SO_4^{2-} \sim TOC \sim NPOC > Pb > Cd >> pH$.

Tabela 4 - Média aritmética, valores mínimos (Min.), máximos (Máx.) e coeficiente de variação (CV) medido em amostras de água de chuva na cidade de SJRP para o período de março de 2009 a setembro de 2010.

		Mín. – Máx.	Média Aritmética	CV (%)
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	$< 0,10 - 2,50$	0,17	178
Cu		$< 0,30 - 19,3$	1,05	196
Ni		$< 0,21 - 4,90$	0,47	146
Cd		$< 0,01 - 0,10$	0,01	86
Al		$< 1,2 - 2.065$	41	516
Sb		$< 0,14 - 2,11$	0,22	105
Pb		$< 0,56 - 6,60$	0,69	93
Ba		$< 0,80 - 58,6$	3,10	234
Zn		$< 1,0 - 62,8$	6,42	128
As		$< 0,50 - 1,16$	0,31	101
K^+	mg L^{-1}	$< 0,0004 - 13,6$	0,30	490
NH_4^+		$< 0,02 - 5,26$	0,51	157
SO_4^{2-}		$< 0,55 - 14,8$	3,63	98
PO_4^{3-}		$< 0,03 - 91,6$	1,81	662
NO_3^-		$< 0,07 - 5,60$	0,40	178
TOC		$0,41 - 13,9$	1,87	97
NPOC		$0,25 - 12,8$	1,58	96
pH	$\mu\text{S cm}^{-2}$	$4,8 - 7,3$	5,96	9
C.E.		$2,13 - 72,4$	8,44	114

Os valores máximos obtidos para Cr, Cu, Cd, Ni, Al, Pb, Zn, NH_4^+ , NO_3^- e C.E. (Tabela 4) nas amostras de água de chuva coincidem com o evento ocorrido no dia 17/08/2009, que representa uma precipitação atmosférica (cerca de 2 mm) após um período de estiagem de 24 dias, precedido de um evento de queimada da palha da cana-de-açúcar. A máxima concentração para o K, Ba e Sb nas amostras de água de chuva tiveram o maior valor quantificado no dia 07/09/2010, também sendo essa data o primeiro evento de chuva (cerca de 1 mm) após um período de 64 dias de estiagem.

Para o SO_4^{2-} (Tabela 4) a maior concentração ocorreu no dia 30/11/2009, sendo esse um período de 3 dias sem evento de chuva. Para o PO_4^{3-} a máxima concentração foi verificada no dia 27/06/2009, ocorrendo esse evento de chuva após 16 dias de estiagem com uma pluviosidade considerada razoável para a região, cerca de 13 mm. O menor valor de pH (4,8) foi obtido no evento ocorrido no dia 28/09/2009 sendo esse considerado pH de chuva ácida (BAIRD, 2002).

O carbono orgânico total (TOC) e carbono orgânico não purgável (NPOC) tiveram o comportamento semelhante ao descrito por Coelho (2007) na cidade de Ribeirão Preto, sendo as concentrações associadas não com o período de estiagem, mas sim com a emissão pirogênica de TOC, haja vista que algumas concentrações de TOC na água de chuva da cidade de SJRP tiveram maior concentração em eventos de chuva de maior pluviosidade do que em períodos de estiagem maiores.

Um estudo realizado por Campos et al. (2007) associou o carbono orgânico volátil (VOC), que é a diferença entre TOC - NPOC, presente nas águas de chuva da região da cidade de Ribeirão Preto ao uso e produção de etanol. Estes resultados foram corroborados por trabalho realizado no sudeste da Carolina do Norte (EUA), uma região que não apresenta as mesmas condições de plantio e consumo de etanol do Brasil, onde 86% das amostras apresentaram concentração abaixo do LD do método utilizado (AVERY JR et al., 2009).

Para a cidade de SJRP foi observado que um considerável número de amostras, aproximadamente 60%, apresentou diferença variando de 7-70% (Figura 8) para o VOC, além de uma correlação entre a concentração das amostras de TOC e NPOC (Figura 9) sendo possível que estes compostos tenham a mesma origem, a qual pode estar relacionada com a utilização de

álcool combustível em veículos automotores e/ou com a queima incompleta da palha da cana-de-açúcar, como sugerido por Campos et al. (2007). Vale ressaltar que para o Sb e PO_4^{3-} os valores observados (Tabela 4) na maioria das amostras foram inferiores ao limite de detecção dos métodos empregados, de $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,03 \text{ mg L}^{-1}$.

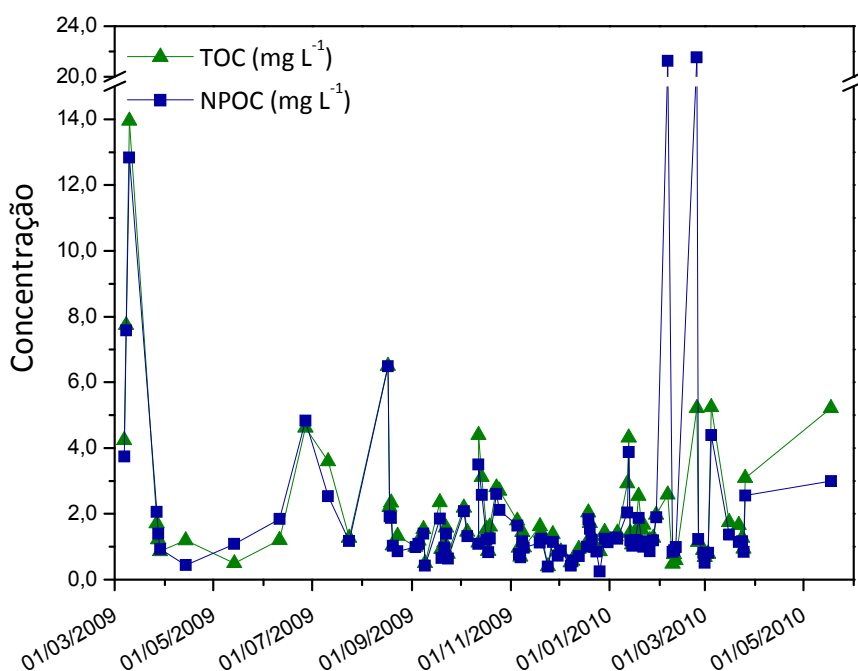


Figura 8. Variação temporal da concentração de TOC e NPOC durante o período de março de 2009 a junho de 2010 para a cidade de São José do Rio Preto.

O pH (Tabela 4) apresentou valores entre 4,8 a 7,3 (correspondendo a 9% de coeficiente de variação) com pH médio de 6,0, sendo que os extremos foram observados para o período de safra da cana-de-açúcar. O caráter básico observado em algumas amostras pode estar associado à incorporação de cinzas oriundas da queima da palha da cana-de-açúcar. Na Figura 10 pode ser observado que 18% das amostras apresentaram pH característico de chuva ácida, abaixo de 5,6 (BAIRD, 2002; CHARLSON; RODHE, 1982), sendo que 76% dessas amostras foram quantificadas no período de safra e 24% no período de entressafra da cana-de-açúcar.

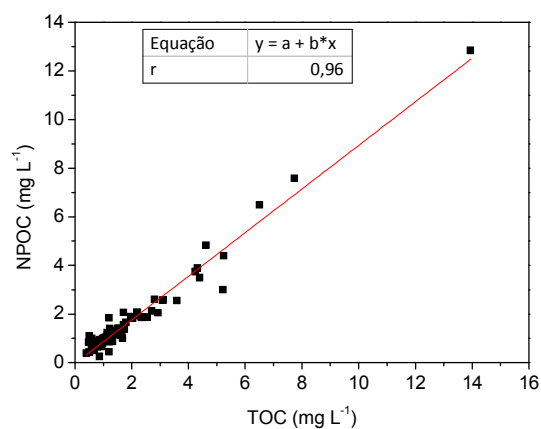


Figura 9. Correlação entre a concentração de TOC e NPOC nas amostras de água de chuva da cidade de SJRP no período de março de 2009 a setembro de 2010.

A maioria das amostras (80%) apresentou pH variando de 5,6 a 7,0 e apenas 2% acima de 7,0 (Figura 10). Para avaliar a relação das espécies iônicas com o pH das amostras foi feito um gráfico da correlação entre o pH e a C.E. no qual obteve-se boa correlação ($r = 0,37$). Foram observadas correlações negativas entre o pH e o volume de chuva ($r = -0,44$) e a C.E. e o volume de chuva ($r = -0,34$) evidenciando com isso o efeito de diluição das amostras.

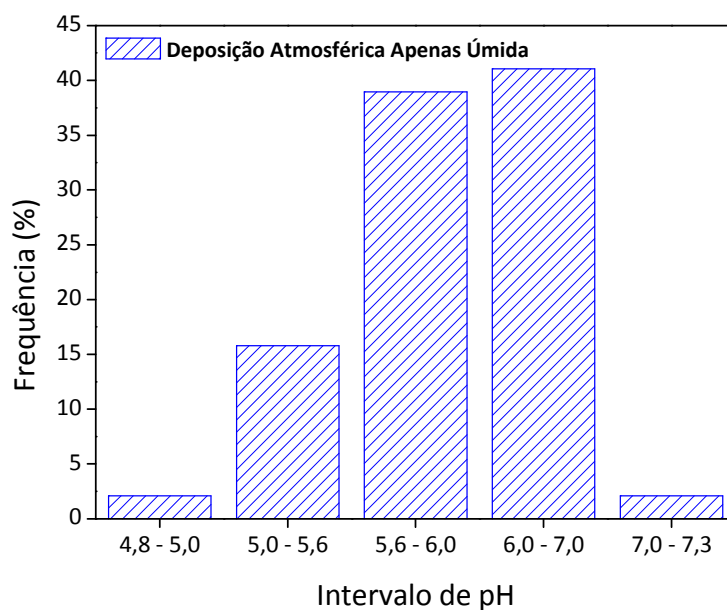


Figura 10. Distribuição de frequência de pH para as amostras de deposição atmosférica apenas úmida.

Na Figura 11 pode ser observado o aumento do pH das amostras nos meses seguintes àqueles em que foram identificados focos de queimada seguidos de uma pluviosidade mensal acumulada não muito significativa, como é o caso do mês de junho de 2009, em que o pH foi de 6,49 (observando-se que nos meses de abril e maio de 2009 ocorreram 27 e 28 focos de queimadas com pequenos volumes de chuva, cerca de 7 e 3 mm de pluviosidade acumulada respectivamente), sendo que também houve aumento no pH a partir do mês de abril de 2010 (com cerca de 49 focos de queimadas e 2 mm de pluviosidade acumulada).

O maior valor de pH (7,28) foi observado no mês de junho de 2010 (Figura 11), cujos dois meses anteriores tiveram as maiores quantidades de focos de queimada (195 e 197 respectivamente) na região em conjunto com as menores pluviosidades mensais acumuladas (cerca de 2mm em cada mês), sugerindo com isso que os focos de queimadas influenciam um caráter básico na água de chuva da região de SJRP.

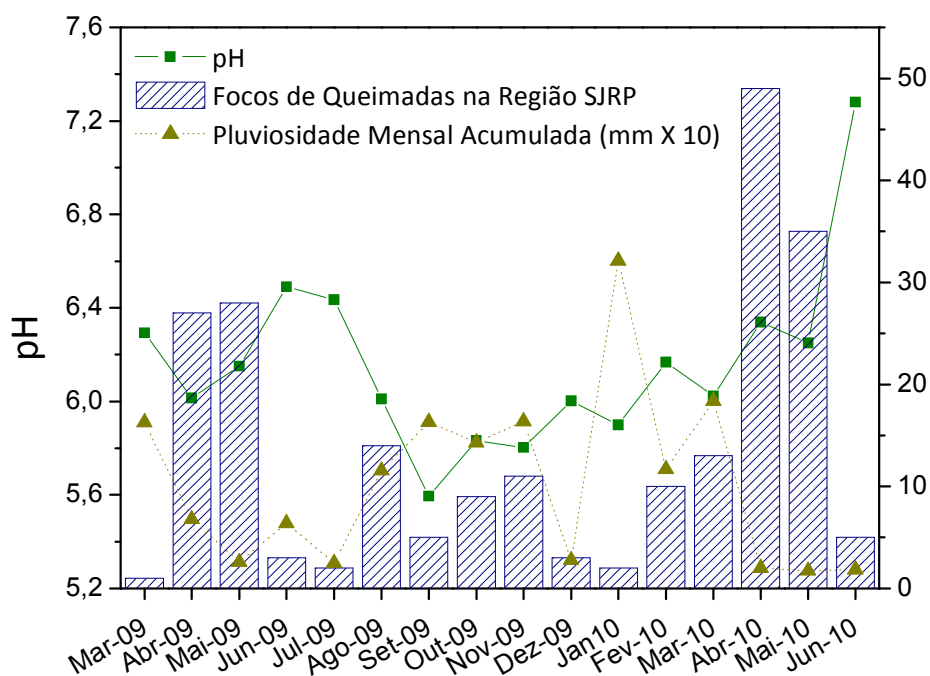


Figura 11. Variação mensal de pH, focos de queimadas na região de SJRP e pluviosidade mensal acumulada, no período de março de 2009 a junho de 2010.

5.4 Cálculo da Média Ponderada Pelo Volume de Espécies Químicas Provenientes da Deposição Atmosférica

Levando em consideração o fato de o volume de cada evento de chuva influenciar na concentração dos elementos nela presente (como apresentado no item 5.3), uma melhor análise dos resultados obtidos pode ser feita em função da MPV da amostra. Para o cálculo das MPV e do desvio padrão da MPV foram utilizadas as Equações 4 e 5 (HU; BALASUBRAMANIAN, 2003):

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

Equação 4

$$DP_{MPV} = \left\{ \frac{n \sum_{i=1}^n (C_i V_i)^2 - \left[\sum_{i=1}^n C_i V_i \right]^2}{\left[\sum_{i=1}^n V_i \right]^2 (n-1)} \right\}^{1/2}$$

Equação 5

Nas quais, MPV: média ponderada pelo volume;

DP_{MPV} : desvio padrão da média ponderada pelo volume;

C_i : concentração quantificada no evento; V_i : volume coletado no evento.

O cálculo da MPV foi dividido em três partes: média ponderada pelo volume geral, MPV Geral, que engloba todo o período estudado (março de 2009 a dezembro de 2010); média ponderada pelo volume do período de safra da cana-de-açúcar, MPV Safra, (abril de 2009 a novembro de 2009 e abril de 2010 a setembro de 2010); e média ponderada pelo volume do período de entressafra da cana-de-açúcar, MPV Entressafra, (em março de 2009 e de novembro de 2009 a março de 2010). Essa divisão se fez necessária para a investigação da possível influência da queima da palha da cana-de-açúcar na região em estudo.

Para os anos de 2009/2010 foram coletadas 103 (68/35) amostras de deposição atmosférica total, com 49 (44/5) amostras referentes ao período de safra da cana-de-açúcar e 54 (24/30) referentes ao período de entressafra da cana-de-açúcar. Para a deposição atmosférica apenas úmida nos anos de 2009/2010 foi coletado um total de 96 (62/34) amostras, sendo 48 (43/5) referentes ao período de safra da cana-de-açúcar e 48 (19/29) referentes ao período de entressafra da cana-de-açúcar.

Para as amostras de DT e de DU (Tabela 5) foi observado que a maior MPV ocorreu no período de safra da cana-de-açúcar para Ni ($0,53$ e $0,44 \mu\text{g L}^{-1}$), Al ($63,2$ e $27,9 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($0,88$ e $0,66 \mu\text{g L}^{-1}$), Ba ($4,67$ e $3,20 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn ($9,21$ e $5,50 \mu\text{g L}^{-1}$), As ($0,47$ e $0,49 \mu\text{g L}^{-1}$) K^+ ($0,68$ e $0,17 \text{mg L}^{-1}$), NH_4^+ ($1,31$ e $0,38 \text{mg L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($5,99$ e $4,70 \text{mg L}^{-1}$), PO_4^{3-} ($9,43$ e $1,47 \text{mg L}^{-1}$) e NO_3^- ($0,94$ e $0,40 \text{mg L}^{-1}$).

Para o Cr (Tabela 5) a maior MPV nas amostras de DT foi observada no período de safra da cana-de-açúcar ($0,33 \mu\text{g L}^{-1}$), já para as amostras de DU o valor de MPV, para ambos os períodos foi o mesmo ($0,13 \mu\text{g L}^{-1}$), apresentando diferença somente para o CV, que foi de 20% para o período de entressafra e de 10% para o período de safra da cana-de-açúcar. Já Cu, TOC e NPOC apresentaram o mesmo comportamento, sendo observadas as maiores MPV para o período de safra da cana-de-açúcar para as amostras de DT e maior MPV no período de entressafra da cana-de-açúcar para as amostras de DU.

A MPV e CV para o Sb (Tabela 5) apresentaram os mesmos valores para os dois períodos para as amostras de DT, já para as amostras de DU não houve diferença entre os períodos de safra ($0,19 \mu\text{g L}^{-1}$) e entressafra ($0,20 \mu\text{g L}^{-1}$) ao observar o CV (12%) esta diferença foi menor que para os outros parâmetros analisados. O Cd também apresentou o mesmo valor de MPV

para ambos os períodos estudados, sendo para a DT ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$) e para a DU ($0,01 \mu\text{g L}^{-1}$), apresentando diferença apenas no CV, que ficou entre 10 e 16%. A maioria dos parâmetros analisados também apresentou CV (Tabela 5) mais elevado para o mesmo período em que foram obtidas as suas maiores MPV, em média de 25%, mas variando entre 12 e 87%, mostrando com isso uma maior variação dos dados.

Tabela 5 - Média ponderada pelo volume (MPV) para a DU para todo o período estudado (Geral), período de safra da cana-de-açúcar (Safra) e período de entressafra (Entressafra) da cana-de-açúcar e seus respectivos coeficientes de variação (CV %) para a deposição atmosférica da cidade de SJRP.

Média Ponderada Pelo Volume Deposição Atmosférica Total							Média Ponderada Pelo Volume Deposição Atmosférica Apenas Úmida						
		Geral	CV	Safra	CV	Entres- safra	CV	Geral	CV	Safra	CV	Entres- safra	CV
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,21	12	0,33	17	0,13	10	0,13	12	0,13	10	0,13	20
Cu		1,36	14	1,99	21	0,89	13	0,86	17	0,81	12	0,90	26
Ni		0,42	16	0,56	26	0,31	13	0,36	13	0,44	22	0,30	13
Cd		0,02	9	0,02	16	0,02	11	0,01	11	0,01	10	0,01	16
Al		33,1	24	63,2	28	11,0	12	15,4	21	27,9	25	5,58	14
Sb		0,18	8	0,18	11	0,18	11	0,20	12	0,19	12	0,21	18
Pb		0,72	8	0,88	13	0,59	9	0,63	8	0,66	10	0,60	12
Ba		2,70	17	4,67	19	1,27	53	2,00	15	3,20	21	1,13	12
Zn		7,09	10	9,21	14	5,54	13	4,99	12	5,50	17	4,63	17
As		0,27	14	0,47	14	0,13	30	0,29	14	0,49	13	0,14	33
K ⁺	mg L^{-1}	0,40	17	0,68	22	0,20	10	0,10	15	0,17	19	0,05	20
NH ₄ ⁺		0,87	20	1,31	31	0,54	15	0,35	14	0,38	19	0,33	19
SO ₄ ²⁻		3,80	12	5,99	16	2,20	5	2,97	14	4,70	18	1,72	20
PO ₄ ³⁻		4,19	35	9,43	35	0,36	67	0,64	84	1,47	87	0,03	24
NO ₃ ⁻		0,68	12	0,94	16	0,49	15	0,25	19	0,40	27	0,14	17
TOC		6,10	14	7,12	26	5,36	10	1,60	15	1,35	15	1,77	21
NPOC		5,51	13	5,99	25	5,15	10	1,53	15	1,20	14	1,76	20

Com relação a outras localidades (Tabela 6) as MPV para Cr, Ni, Cd e Pb, na cidade de SJRP foram inferiores aos quantificados em uma das cidades mais poluídas do mundo, a Cidade do México (México), que foram de 0,52; 3,4; 0,41 e 2,5 mg L⁻¹ respectivamente, ao contrário do Al que nas amostras de DT no período de safra da cana-de-açúcar na cidade de SJRP (63,2 µg L⁻¹) foi superior ao quantificado tanto na Cidade do México (51 µg L⁻¹) quanto na cidade de Reston - Virgínia (57 µg L⁻¹), uma cidade com cerca de 1 milhão de habitantes e sem expressiva atividade industrial (BÁEZ et al., 2007; CONKO; RICE; KENNEDY, 2004).

Já para Cu e Zn (Tabela 6) foi observado que para a cidade de SJRP o maior valor da MPV (2,0 e 9,2 µg L⁻¹) foi de até duas vezes superior ao das cidades de Reston (0,76 e 4,4 µg L⁻¹) e Vale de São Fernando – Califórnia (1,0 e 7,8 µg L⁻¹), sendo ambos locais sem expressiva atividade industrial (CONKO; RICE; KENNEDY, 2004; SABIN et al., 2005).

Também para K⁺ (0,68 mg L⁻¹), NH₄⁺ (1,31 mg L⁻¹) e SO₄²⁻ (5,99 mg L⁻¹) os valores de MPV (Tabela 6) para a cidade de SJRP foram até 3,5 vezes superiores aos de cidades impactadas pelo cultivo da cana-de-açúcar no estado de SP como Ribeirão Preto (0,04; 0,50 e 1,6 mg L⁻¹), Campinas (0,05; 0,27 e 1,0 mg L⁻¹), Santa Maria da Serra (0,14; 0,26 e 0,59 µg L⁻¹) e Figueira no estado do Paraná (0,39; 0,54 e 3,3 mg L⁻¹), uma cidade que possui uma usina termelétrica à base de carvão (FLUES et al., 2002; LARA et al., 2001).

Já o valor de MPV do NO₃⁻ (Tabela 6) para a cidade de SJRP (0,68 mg L⁻¹) foi inferior aos resultados obtidos para as cidades de Ribeirão Preto (1,4 mg L⁻¹) e Campinas (1,1 mg L⁻¹) mas superior ao das cidades de Santa Maria da Serra (0,81 mg L⁻¹) e Figueira (1,4 mg L⁻¹). Com relação à Sb, As, PO₄³⁻, TOC e NPOC não houve monitoramento nos referidos trabalhos (FLUES et al., 2002; LARA et al., 2001).

Com relação ao TOC e ao NPOC (Tabela 6) a cidade de SJRP apresentou MPV na DU inferior no período de safra da cana-de-açúcar em relação ao período de entressafra, comportamento diferente do descrito por Coelho (2007) que associou o aumento da concentração de COD na água de chuva a fontes pirogênicas.

Tabela 6 - Média ponderada pelo volume para a DT (MPV DT) e DU (MPV DU) para o período de safra e entressafra da cana-de-açúcar para a cidade de SJRP e média ponderada pelo volume para outras localidades.

		MPV DT		MPV DU		Outras Localidades				
Parâmetro		Safra	Entressafra	Safra	Entressafra	a		b		c
Cr	µg L ⁻¹	0,33	0,13	0,13	0,13	0,52		0,17		0,09
Cu		1,99	0,89	0,81	0,90	-		0,76		1,0
Ni		0,56	0,31	0,44	0,30	3,4		0,27		0,19
Cd		0,02	0,02	0,01	0,01	0,41		0,06		-
Al		63,2	11,0	27,9	5,58	51		57		-
Sb		0,18	0,18	0,19	0,21	-		-		-
Pb		0,88	0,59	0,66	0,60	2,5		0,47		0,15
Ba		4,7	1,3	3,2	1,1	-		-		-
Zn		9,2	5,5	5,5	4,6	-		4,4		7,8
As		0,47	0,13	0,49	0,14	-		-		-
Parâmetro		Safra	Entre Safra	Safra	Entre Safra	d	e	f	g ¹	g ²
K ⁺	mg L ⁻¹	0,68	0,20	0,17	0,05	0,04	-	0,39	0,05	0,14
NH ₄ ⁺		1,31	0,54	0,38	0,33	-	0,50	0,54	0,27	0,26
SO ₄ ²⁻		5,99	2,20	4,70	1,72	-	1,6	3,3	1,0	0,59
PO ₄ ³⁻		9,43	0,36	1,47	0,03	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻		0,68	0,49	0,40	0,14	-	1,4	0,81	1,1	0,84
TOC		7,12	5,36	1,35	1,77	-	-	-	-	-
NPOC		5,99	5,15	1,20	1,76	-	-	-	-	-

^aBáez et al. (2007): Cidade do México, México;

^bConko; Rice; Kennedy (2004): Reston Virgínia, EUA;

^cSabin et al. (2005): Vale de São Fernando, Califórnia, EUA;

^dCoelho et al (2008): Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil;

^eRocha et al., (2003); São Paulo, SP;

^fFlues et al. (2002); Figueira, PR;

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

5.5 Deposição Atmosférica de Espécies Químicas na Cidade de São José do Rio Preto

O cálculo da deposição atmosférica total (DT) foi feito de acordo com a Equação 6 na qual foi levada em consideração a concentração da espécie química na amostra, área do amostrador, volume do evento de chuva no dia da coleta, e a quantidade de dias sem evento de chuva.

$$DT = \frac{C \times V}{A \times d}$$

Equação (6)

Na qual, DT: deposição atmosférica total;
C: concentração da espécie química na amostra;
V: volume da amostra; A: área do amostrador;
d: dias sem evento de chuva.

Para os cálculos da deposição atmosférica apenas úmida (DU) são levados em conta a concentração da amostra, área do amostrador e volume do evento de chuva no dia da coleta sendo estes obtidos de acordo com a Equação 7:

$$DU = \frac{C \times V}{A}$$

Equação (7)

Na qual, DU: deposição atmosférica apenas úmida;
C: concentração da amostra;
V: volume da amostra;
A: área do amostrador.

Na Tabela 7 estão apresentadas as médias mensais e o coeficiente de variação (CV - calculado de acordo com a equação 3) nas amostras de DT e DU para o período de 07/03/2009 a 07/09/2010 para Cr, Cu, Ni, Cd, Al, Sb, Pb, Ba, Zn, As, K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , TOC e NPOC. Pode ser observado que a média de DT foi de duas a trinta vezes superiores à DU, sendo que em média foi cinco vezes superior. Já em relação ao CV a variação foi de 65 a 270% na DT (para Sb e PO_4^{3-} respectivamente) e entre 67 e 247% na DU (para Ba e PO_4^{3-} respectivamente), mas a média ficou em torno de 120% de variação para a DT e 110% de variação para a DU.

Tabela 7 - Média e o coeficiente de variação (CV) para as amostras de deposição atmosférica total e deposição atmosférica apenas úmida para a cidade de SJRP para o período de 07/03/2009 a 07/09/2010.

Parâmetros		DT		DU	
		Média	CV (%)	Média	CV (%)
Cr	$ug\ m^{-2}\ mês^{-1}$	0,04	94	0,02	89
Cu		0,29	109	0,10	129
Ni		0,12	170	0,04	75
Cd		0,004	107	0,002	113
Al		8,0	187	1,8	126
Sb		0,04	65	0,02	93
Pb		0,15	68	0,07	78
Ba		0,55	76	0,24	67
Zn		1,37	55	0,62	97
As		0,08	164	0,04	125
K^+	$mg\ m^{-2}\ mês^{-1}$	70	121	11	87
NH_4^+		262	204	42	109
SO_4^{2-}		804	97	355	103
PO_4^{3-}		1.330	270	46	247
NO_3^-		128	84	30	102
TOC		1.217	69	180	97
NPOC		1.104	78	173	89

Nas Figuras 12 e 13 estão apresentados os valores médios mensais para as amostras de DT para Cr, Cu, Ni, Cd, Al, Sb, Pb, Ba, Zn, As, K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , TOC e NPOC quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010. Pode ser observado que as maiores médias mensais de deposição atmosférica total (Figuras 12 e 13) para quase todos parâmetros analisados ocorreram no mês de agosto de 2009, exceto para o Sb, cuja maior média mensal ocorreu no mês de janeiro. Mas deve-se lembrar que a maioria das amostras para Sb foram quantificadas abaixo do LD do método ($< 0,14 \mu g L^{-1}$).

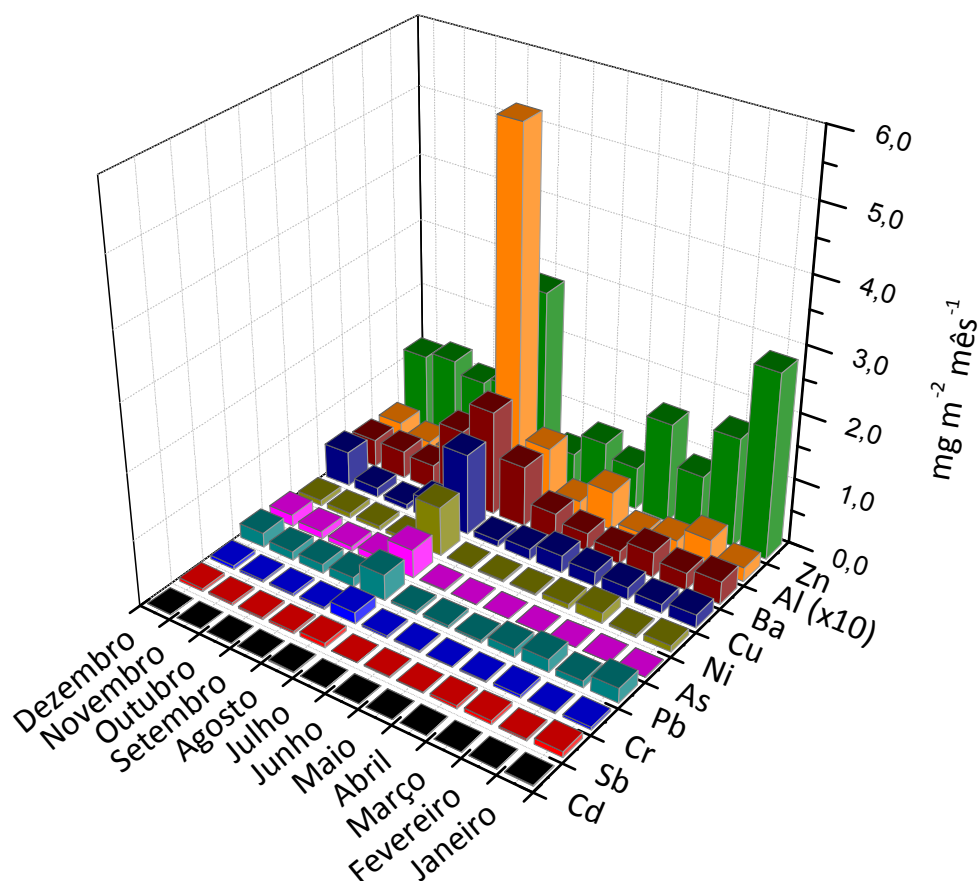


Figura 12. Valores médios mensais de Cd, Sb, Cr, Pb, As, Ni, Cu, Ba, Al e Zn para as amostras de DT para a cidade de SJRP, quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feita uma média mensal para os dois anos amostrados.

O maior evento de DT para (Tabelas 22 e 24 – Anexo C) Cr, Cu, Cd, Ni, Cd, Al, Pb, Zn, K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NPOC e TOC ocorreu no dia 18/08/2009, dia seguinte ao que foi quantificada a maior concentração dos mesmos na água de chuva, observando-se que o volume de chuva do dia 18/08/2009 foi muito superior ao volume de chuva do dia 17/08/2009 (28 mm no dia 18 contra 2 mm no dia 17 de agosto), evidenciando com isso o fenômeno de remoção dos poluentes da atmosfera pelos eventos de chuva. Já para o Ba a maior deposição atmosférica total ocorreu no dia 09/09/2009 e para o NO_3^- no dia 18/03/2009.

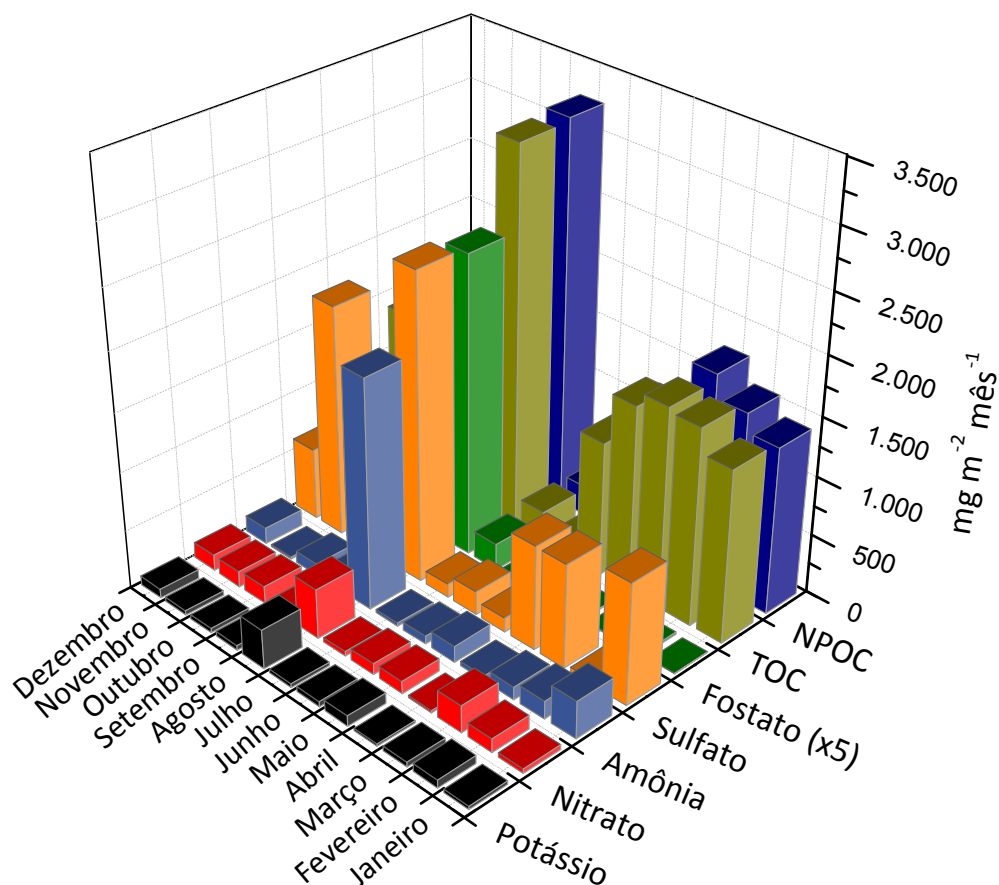


Figura 13. Valores médios mensais de K^+ , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , TOC, NPOC e PO_4^{3-} para as amostras de DT para a cidade de SJRP quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feita uma média mensal para os dois anos amostrados.

Nas Figuras 14 e 15 estão apresentados os valores de DU para Cr, Cu, Ni, Cd, Al, Sb, Pb, Ba, Zn, As K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , NPOC e TOC. Pode ser observado que os valores obtidos na DU não apresentaram o mesmo comportamento que a DT, ou seja, as maiores médias mensais de DU (Figura 14) ocorreram em diferentes meses, sendo que para Zn ocorreu no mês de janeiro, Ba em julho, Ni e Al em agosto e Cu em dezembro.

O mesmo comportamento também pôde ser observado (Figura 15) para a NH_4^+ , NPOC e TOC, cuja maior deposição mensal ocorreu no mês de janeiro, para PO_4^{3-} em junho, para SO_4^{2-} e NO_3^- em novembro. Já uma grande quantidade de amostras apresentaram concentrações para Cr, Cd, Sb, Pb e As abaixo do LD do método utilizado ($< 0,10$; $0,01$; $0,14$; $0,56$ e $0,50 \mu g L^{-1}$, respectivamente).

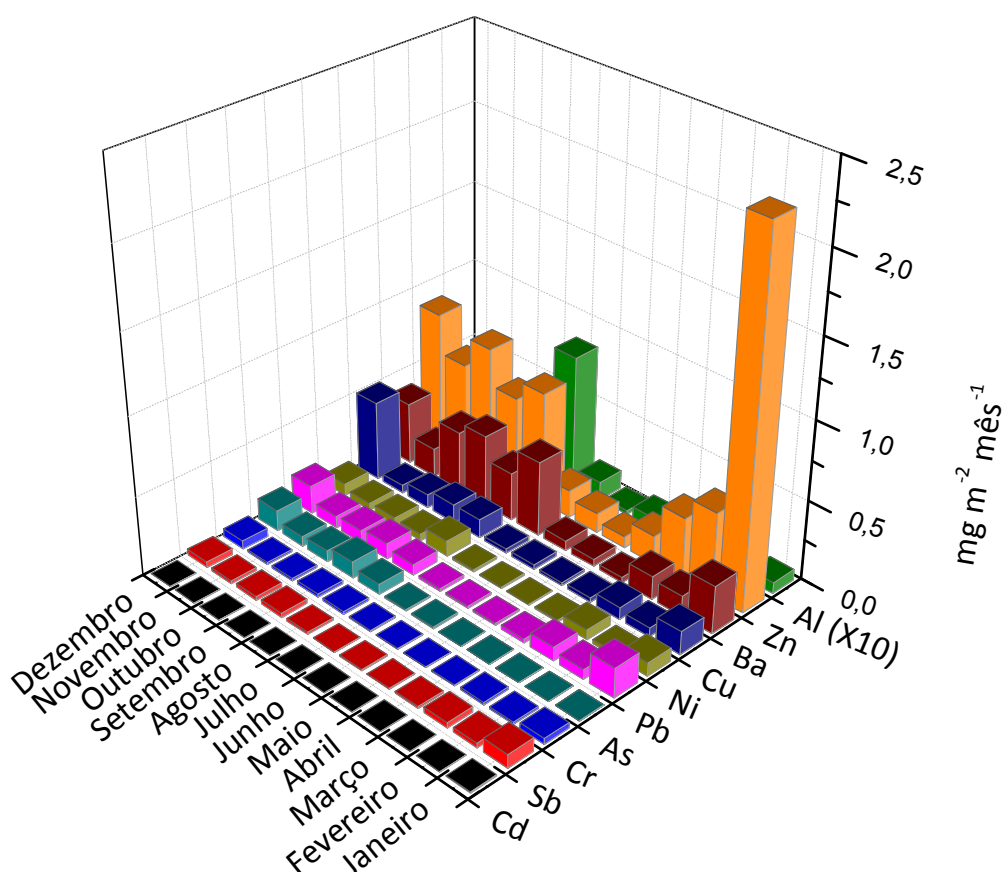


Figura 14. Valores médios mensais de Cd, Sb, Cr, Pb, As, Ni, Cu, Ba, Al e Zn para as amostras de DU para a cidade de SJRP, quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feita uma média mensal para os dois anos amostrados.

A DU apresentou comportamento semelhante ao da DT, ou seja, as maiores médias mensais ocorreram no mesmo mês em que foram observados os maiores valores de deposição individuais (Tabelas 22 a 25), sendo que para a NH_4^+ ocorreu no dia 15/01/2010, para o Ba e PO_4^{3-} nos dias 24 e 27/06/2009 respectivamente, para o Ni e o Al no dia 18/08/2009, para o K^+ no dia 07/09/2010, para o NO_3^- no dia 03/10/2009, para SO_4^{2-} no dia 30/11/2009 e para Cu no dia 09/12/2009. Já para Al, TOC e NPOC foram observados para os dias 18/08/2009 (Para Al) e 10/03/2010 (para NPOC e TOC) sendo esses meses diferentes dos que ocorreram as maiores médias mensais de DU.

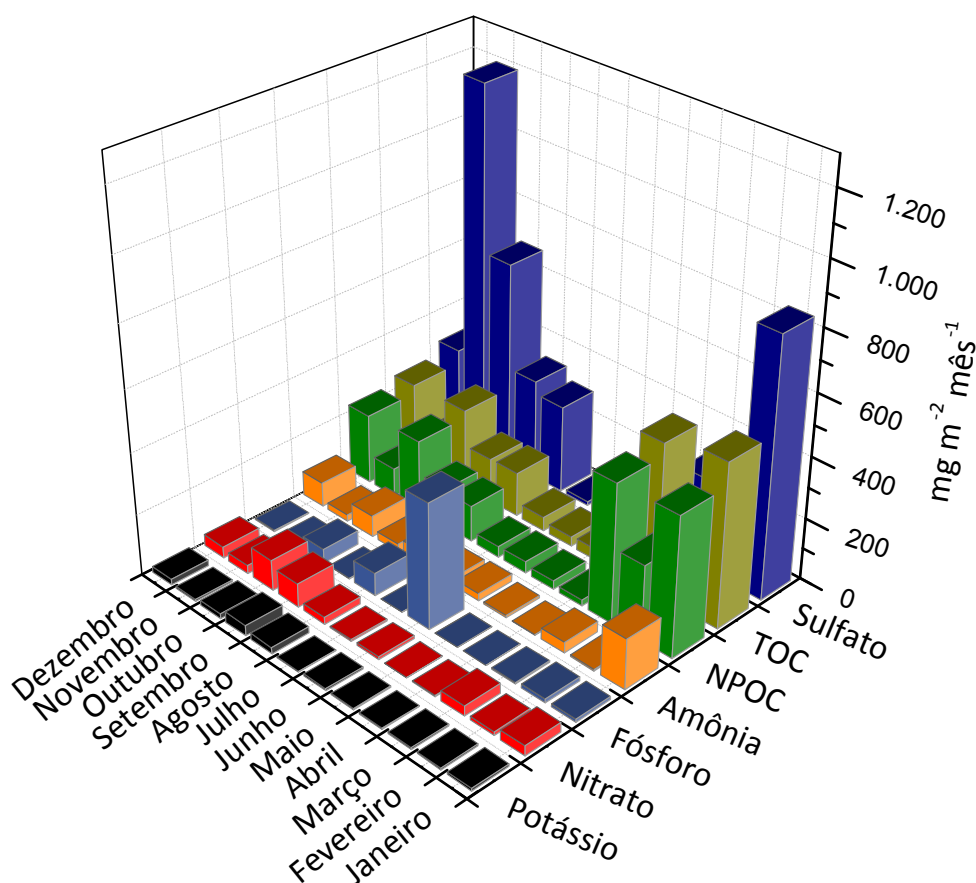


Figura 15. Valores médios mensais de K^+ , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , TOC, NPOC e PO_4^{3-} para as amostras de DU para a cidade de SJRP, quantificadas no período de 07/03/2009 a 07/09/2010, sendo que nos meses de março, abril, maio, junho, julho, agosto e setembro foi feita uma média mensal para os dois anos amostrados.

Também vale observar que nem todas as maiores deposições individuais da DU estão relacionadas com períodos de estiagem elevados (Tabela 25 – Anexo C), sendo que para NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , TOC, NPOC e Cu esse período variou entre 1 e 5 dias, já para Ni, Zn, Al, Ba, K^+ e PO_4^{3-} o período de estiagem variou entre 13 a 64 dias.

Na Figura 16 pode ser observada a composição da deposição atmosférica para a cidade de SJRP (em relação ao que foi estudado neste trabalho) sendo que a DT (Figura 16 – A) anual foi de $45,8 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, e a contribuição decresceu na ordem: PO_4^{3-} (34,6%), TOC (32%) seguido de SO_4^{2-} (21%), NH_4^+ (7%), NO_3^- (3%), K^+ (2%) e Al, Zn, Ba, Cu, Cr, Pb, Ni, Sb, As e Cd corresponderam a 0,4% da deposição atmosférica anual. Desses 0,4% (Figura 16 – 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%).

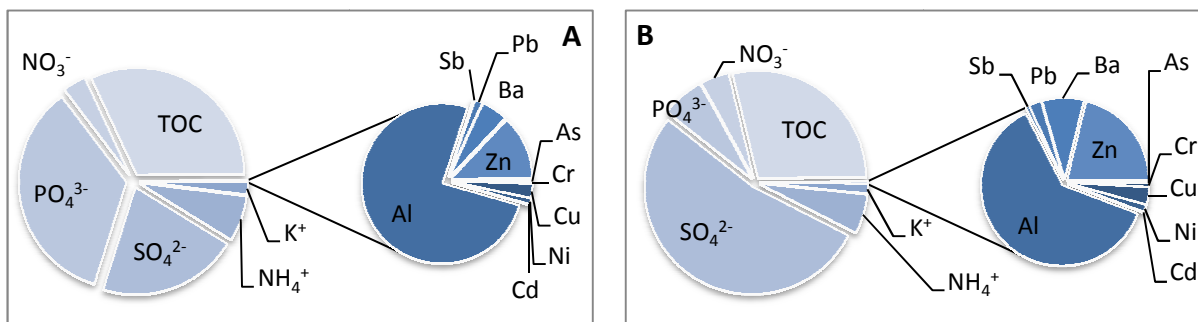


Figura 16. Contribuição anual de substâncias químicas para a Deposição Atmosférica Total (A) e Deposição Atmosférica Apenas Úmida (B) para a cidade de SJRP para, o período de 07/03/2009 a 07/09/2010.

Já a DU (Figura 16 – B) anual para a cidade de SJRP foi de $9,2 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ sendo que a contribuição decresceu na seguinte ordem: SO_4^{2-} (53%), TOC (29%), PO_4^{3-} (6%), NH_4^+ (6%), NO_3^- (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 16 – 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 deve ser desconsiderada, pois, a maioria das amostras quantificadas apresentava concentrações inferiores à do limite de detecção do método, portanto, havendo uma super estimativa dos valores de DU.

Nas Tabelas 8 e 9 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 8) os maiores coeficientes de correlação ($r > 0,9$) foram observados para os pares K^+ com $Al/NH_4^+/PO_4^{3-}$ ($r = 0,93$; $0,92$ e $0,93$), NH_4^+ com Al/PO_4^{3-} ($r = 0,93$ e $0,96$), Al com PO_4^{3-} ($r = 0,97$) e Ni com PO_4^{3-} ($r = 0,97$) e correlações significativas ($r > 0,8$) para K^+ com Cu/Ni ($r = 0,88$ e $0,88$), NH_4^+ com Cu ($r = 0,86$), Al com Cu/Ni ($r = 0,87$ e $0,84$), Cu com Ni/ PO_4^{3-} ($r = 0,87$ e $0,87$), Sb com Pb ($r = 0,82$).

A boa correlação observada entre K^+ , Al, NH_4^+ , PO_4^{3-} , indica que estes são oriundos das práticas agrícolas (LARA et al., 2001; VASCONCELLOS et al., 2007; PAKANNEN et al., 2001). Também é possível que haja uma relação entre a origem de Sb e Pb, sendo esses mais relacionados às atividades industriais (PAKKANEN et al., 2001). Já para o par de espécies ácidas $NO_3^- \times SO_4^{2-}$ não foi observada uma correlação significativa ($r = 0,40$) sugerindo que essas espécies não tenham a mesma origem.

Diferentemente do descrito por Pelicho e colaboradores (2006) para a cidade de Londrina (PR) não foram observadas boas correlações entre NH_4^+ e NO_3^-/SO_4^{2-} ($r = 0,44$ e $0,44$) para a DT (Tabela 8) e menos ainda para a DU ($r = 0,26$ e $0,17$) (Tabela 9), sugerindo com isso que a neutralização da água de chuva pode estar associada à presença de outros compostos. Já para a DU (Tabela 9) não foram observados coeficientes de correlação significativos ($r > 0,80$), sendo que para os pares Ni com Zn/Al/TOC ($r = 0,62$; $0,51$ e $0,42$) foram obtidas as maiores correlações na DU.

Vale ressaltar, que apesar de boas correlações ($r > 0,6$) observadas entre Cd, Sb, Pb e As, (Tabela 9) as mesmas foram desconsideradas, devido ao fato de para a maioria dos eventos as concentrações se apresentarem abaixo do LD do método utilizado ($0,01$; $0,14$; $0,56$ e $0,50 \mu g L^{-1}$ respectivamente).

Tabela 8 - 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	-0,14	-0,04	0,07	-0,11	0,14	0,02	-0,08	0,08	-0,07	-0,16	-0,07	-0,03	-0,10	-0,11	-0,07	1

Tabela 9 - Correlação de Pearson para a Deposição Atmosférica Apenas Úmida, na cidade de SIRP, 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

A correlação entre a concentração de TOC e K^+ foi de 0,55 (Tabela 8), o que sugere que a deposição atmosférica total da cidade de São José do Rio Preto se apresenta sob a influência da queima da palha da cana-de-açúcar. Destaca-se que este comportamento não foi observado para a deposição atmosférica apenas úmida (Tabela 9). Comportamento semelhante foi obtido para as amostras de água de chuva da cidade de Ribeirão Preto (COELHO, 2007).

Conforme apresentado na Tabela 10, os valores de DT quantificados na cidade de SJRP para Cr ($0,04 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), Ni ($0,12 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) e Pb ($0,15 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) foram inferiores aos obtidos em outras localidades com grande atividade industrial, por exemplo, Tóquio ($0,52$; $0,57$ e $0,83 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), Brisbane ($1,8$; $1,0$ e $0,18 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) e La Havre ($0,34$ e $0,83 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$ para Ni e Pb respectivamente), mas os valores foram parecidos com os da região do Vale de São Fernando ($0,04$; $0,28$ e $0,17 \text{ mg m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), uma região considerada urbanizada, com cerca de 2 milhões de habitantes e para a DU ($0,02$; $0,04$ e $0,07 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) foram observados valores superiores aos quantificados na cidade de Reston ($0,001$; $0,02$ e $0,004 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), 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 10) para Cu ($0,29 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) e Ni ($0,12 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) foram inferiores às obtidas nas cidades de Tóquio ($1,3$ e $0,57 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) e La Havre ($0,78$ e $0,34 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$), e em relação à DU ($0,10$ e $0,04 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) esses mesmos metais apresentaram valores superiores aos da cidade de Reston ($0,06$ e $0,02 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ mês}^{-1}$) (CONKO; RICE; KENNEDY, 2004; HUSTON et al., 2009; MOTELAY-MASSEI et al., 2005; SAKATA; TANI; TAKAGI, 2008).

Por outro lado, os valores de DU (Tabela 10) 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, 2007; ROCHA et al., 2003; LARA et al., 2001).

A DU da NH_4^+ na cidade de SJRP foi inferior ao observado para as cidades de São Paulo e Reston - EUA (Tabela 10), mas superior à das cidades de Santa Maria da Serra e Campinas (ROCHA et al., 2003; LARA et al., 2001). Já a maior DT e DU de SO_4^{2-} para a cidade de SJRP foi maior em relação a todas as outras localidades comparadas na Tabela 10. 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 10). (CONKO; RICE; KENNEDY, 2004; DA ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005; HUSTON et al., 2009; LARA et al., 2001; ROCHA et al., 2003).

Tabela 10 - 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

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

A partir dos resultados apresentados foi possível calcular a contribuição da deposição atmosférica como fonte de substâncias químicas para o Rio Preto, no trecho que passa pela cidade de SJRP. A escolha deste corpo aquático se dá em função da importância do mesmo para a referida localidade, uma vez que este é empregado para diversos usos, destacando-se o abastecimento público (aproximadamente 30%). Para o cálculo da contribuição da deposição atmosférica, assumindo que esta fosse a única fonte desses elementos no rio Preto, foi empregado a Equação 8, na qual foi levado em consideração o volume de água no rio Preto, que é de aproximadamente 804.000 m³ (devido à sua área superficial ser de 402.000 m² e profundidade média de 2 m aproximadamente), o volume de chuva (considerado que cada 1 mm de chuva representa um volume de 402 m³ de água no rio Preto) e a concentração dos parâmetros nas amostras de DU no Rio Preto.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{Equação (8)}$$

Na qual: C_1 : concentração média do parâmetro após diluição no Rio Preto ($\mu\text{g L}^{-1}$ ou mg L^{-1});
 V_1 : volume total das águas do rio Preto-SP (m³);
 C_2 : concentração média da deposição total do parâmetro ($\mu\text{g L}^{-1}$ ou mg L^{-1});
 V_2 : volume médio de chuva acumulada no período, que foi de 62.310 m³.

Como pode ser observada na Tabela 11 a contribuição da DU para o Rio Preto, no trecho que passa pela cidade de SJRP, 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.

Tabela 11 - 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	$\mu\text{g L}^{-1}$	< 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 ⁺	mg L^{-1}	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.

Já a contribuição da deposição atmosférica para K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ e TOC (Tabela 11) não é tão expressiva, sendo inferior a 6%. Já em relação a fósforo sua contribuição ficou em 233%, mas deve ser ressaltado que esse valor se deve à 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%.

6 Conclusões

O pH da água de chuva para a cidade de SJRP apresentou valores entre 4,8 a 7,3 (com pH médio de 6,0, sendo os extremos observados para o período de safra da cana-de-açúcar, nos quais cerca de 18% das amostras apresentaram pH característico de chuva ácida, dos quais 76% foram referentes ao período de safra e 24% ao período de entressafra da cana-de-açúcar. Já 80% das amostras apresentou pH variando de 5,6 a 7,0 e apenas 2% acima de 7,0. Também foi observado que os focos de queimadas influenciam um caráter básico na água de chuva da região, considerando-se que o maior valor de pH (7,28) foi observado no mês de junho de 2010, cujos dois meses anteriores tiveram as maiores quantidades de focos de queimada na região em conjunto com as menores pluviosidades mensais acumulada.

A maior MPV para as amostras de DT e de DU foi observada no período de safra da cana-de-açúcar para Ni, Al, Pb, Ba, Zn, As, K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e NO_3^- . Já para Cr a maior MPV observada foi para as amostras de DT no período de safra da cana-de-açúcar, sendo que as amostras de DU não apresentaram esse mesmo comportamento. Para Cu, TOC e NPOC as maiores MPV ocorreram para o período de safra da cana-de-açúcar para as amostras de DT e maior MPV no período de entressafra da cana-de-açúcar para as amostras de DU. O Cd e o Sb apresentaram o mesmo valor de MPV para ambos os períodos estudados.

A deposição atmosférica total anual para a cidade de SJRP foi de $45,8 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, sendo que $PO_4^{3-} > TOC > SO_4^{2-} \gg NH_4^+ > NO_3^- > K^+ \gg Al \gg Zn > Ba > Cu > Cr > Pb > Ni > Sb > As > Cd$. Já a deposição atmosférica apenas úmida anual para a cidade de SJRP foi de $9,2 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ seguindo o mesmo comportamento da DT, exceto para a deposição de $SO_4^{2-} > TOC$.

Foi observada uma correlação significativa entre K^+ e $Al/NH_4^+/PO_4^{3-}$ (0,93; 0,92 e 0,93) sugerindo com isso que essas espécies tenham a mesma origem, a qual é atribuída principalmente a atividades agrícolas. Também foi observado que os íons NO_3^- e SO_4^{2-} , não são originários das mesmas fontes, tendo em vista que a correlação entre esses íons na DT da cidade de SJRP foi de 0,40.

Já a contribuição da DU para o rio Preto foi inferior a 5% para Ni, Cd, Al, Ba, K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ e TOC, sendo que para Cr, Sb, Pb e As a maioria das amostras de DU apresentaram concentrações abaixo do LD do método utilizado, e para Cd tanto a maioria das amostras de água do rio Preto como da DU apresentaram concentrações abaixo do LD do método.

As contribuições mais expressivas foram observadas para Al e PO₄³⁻ (54% e 233%), tomando atenção que a contribuição observada para o PO₄³⁻ se deve à deposição ocorrida nos meses de junho e agosto, sendo que excluindo-se a média dos referidos meses a contribuição é de aproximadamente 5%.

Por fim, estes resultados indicam que a deposição atmosférica contribui com menos de 5% da poluição que alcança o Rio Preto, quer seja oriunda de fontes pontuais, quer seja oriunda do escoamento superficial agrícola e urbano.

7 Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898 - Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores, Rio de Janeiro, Junho 1987.

ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. **Environmental international**, v. 30, p. 1009-1017, 2004.

AGILENT. Curve Correction in Atomic Concentration, p. 1-6, 2010. Disponível em: <<https://cp.chem.agilent.com/Library/applications/AA058.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2011.

ALFASSI, Z. B.; BOGER, Z.; RONEN, Y. **Statistical Treatment of Analytical data**. Carlton, Australia: Blackwell Science/CRC Press, 2005. 266 p.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SANCHES, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, p. 4855-4862, 2003.

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.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington: [s.n.], 2005.

AVERY JR, G. B. et al. Assessment of rainwater volatile organic carbon in southeastern North Carolina, USA. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2678-2681, 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.

BAÉZ, A. et al. Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. **Atmospheric Research**, v. 86, p. 61-75, 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre (Brasil): Bookman, 2002. 622 p.

BAYRAKTAR, H.; TURALIOGLU, F. S. Composition of wet and bulk deposition in Erzurum, Turkey. **Chemosphere**, v. 59, p. 1537-1546, 2005.

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.

BOLETIM METEOROLÓGICO DIÁRIO. Tempo Agora, Mensagens Recebidas Diariamente por e-mail através de boletim eletrônico. Disponível em: <www.tempoagora.uol.com.br>.

BRADL, H. B. (Ed.). **Heavy Metal in The Environment: Origin, Interaction and Remediation**. 1. ed. Boston, EUA: Elsevier Academic Press, v. 6, 2005. 269 p.

BROOKS, S. J. et al. Dissolved organic carbon reduces the toxicology of copper to germlings of the macroalgae *Fucus vesiculosus*. **Ecotoxicology and Environment Safety**, v. 70, p. 88-98, 2008.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. [S.l.]: Wiley Interscience, v. 149, 1998. 250 p.

CAFREY, P. F. et al. Determination of size dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic elemental tracers, v. 32, p. 1615-1622, 1998.

CAMPOS, M. L. A. M. et al. Dissolved organic carbon in rainwater: glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8924-8931, 2007.

CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C. A.; TAVARES, T. M. Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 418-423, 1998.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Sistema de Informação de Qualidade do Ar**. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/32-qualar> >. Acesso em: 05 Abril 2011.

CHANTARA, S.; CHUNSUK, N. Comparison of wet-only and bulk deposition at Chiang Mai (Thailand) based on rainwater chemical composition. **Atmospheric Environment**, v. 42,

p. 5511-5518, 2008.

CHARLSON, R. J.; RODHE, H. Factors controlling the acidity of natural rainwater. **Nature**, v. 295, p. 685-685, 1982.

COELHO, C. H. **Deposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto, uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo**. Dissertação (mestrado), USP. Ribeirão Preto. 2007.

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.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 003**, 28 junho 1990.

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.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da Bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

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.

EL-FADEL, M.; HASHIRO, Z. Vehicular emissions in roadway tunnels: a critical review, v. 31, p. 125-174, 2001.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 200.2 Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements, 1994. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/200_2.pdf>. Acesso em: 05 abril 2011.

FANG, G.-C. et al. Dry deposition (downward, upward) concentration study of particulates and heavy metals during daytime, nighttime period at the traffic sampling site os Sha-Lu, Taiwan. **Chemosphere**, v. 56, p. 509-518, 2004.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformações, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FLUES, M. et al. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fire power plant in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2397-2404, 2002.

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.

HASHIMOTO, Y.; SEKINE, Y.; OTOSHI, T. Atmospheric aluminium from human activities. **Atmospheric Environment**, v. 26B, n. 3, p. 295-300, 1992.

HE, M.; WANG, Z.; TANG, H. Modeling the ecological impact of heavy metals on aquatic ecosystems: a framework for the development of an ecological model. **The Science of the Total Environment**, v. 266, p. 291-298, 2001.

HU, G.-P.; BALASUBRAMANIAN, R. Wet deposition of trace metals in Singapore. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 144, p. 285-300, 2003.

HU, S. et al. A wide area of air pollutant impact downwind of a freeway during pre-sunrise hours. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2541-2549, 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.

INPE. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**. Disponível em: <<http://sigma.cptec.inpe.br/queimadas/perguntas.html>>. Acesso em: 02 Março 2011b.

INPE. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 13 Fevereiro 2011a.

JICKELLS, T. D. et al. Barium in North Atlantic rain water: a reconnaissance. **Atmospheric Environment**, v. 26A, n. 14, p. 2641-2646, 1992.

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

KROM, M. D. Spectrophotometric Determination of Ammonia: A Study of a Modified Berthelot Reaction Using Salicylate and Dichloroisocyanurato. **The Analyst**, v. 105, n. 1249, p. 305-316, 1980.

LARA, L. B. L. S. et al. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River 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.

LISBOA, H. M. et al. Qualidade da água de chuva da região sul de Santa Catarina. **XIV Congresso Brasileiro de Meteorologia**, Florianópolis, 2006.

LIVINGSTONE, C.; RIEGER, P.; WINER, A. Ammonia emission from a representative in-use fleet of light and medium-duty vehicles in the California South Coast Air Basin. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 3326-3333, 2009.

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.

MACHADO, C. M. D.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Atmospheric emission of reactive nitrogen during biofuel ethanol production. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 381-385, 2008.

MAPA/SPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em: <
http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/anoario_agroenergia/index.html>. Acesso em: 05 Abril 2011.

MCBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, p. 139-156, 2001.

MICHON, J. et al. Optimization of a GFAAS method for determination of total inorganic arsenic in drinking water. **Talanta**, v. 72, p. 479-485, 2007.

MIGON, C.; SANDRONI, V. Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean. **Limnology and Oceanography**, v. 44, n. 4, p. 1160-1165, 1999.

MIGON, C.; SANDRONI, V.; BÉTHOUX, J. -P. Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions. **Marine Environmental Research**, v. 52, p. 413-426, 2001.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical chemistry**. 5. ed. Harlow, England: Pearson Education Limited, 2005.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J. O. Metal contamination of vineyard soil in wet subtropics (southern Brazil). **Environmental Pollution**, v. 149, p. 10-17, 2007.

MÖLLER, D. On the global natural sulphur emission. **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 1, p. 29-39, 1984.

MOTELAY-MASSÉ, 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.

NICHOLSON, K. W. A review of particle resuspension. **Atmospheric Environment**, v. 22, n. 12, p. 2639-2651, 1988.

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.

PARRINGTON, J. R.; ZOLLER, W. H.; ARAS, N. K. Asiam Dust: Seasonal ransport to the Hawaiian Islands. **Science**, v. 220, p. 195-197, 1983.

PELICO, 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.

PERIS, M. et al. Increasing the knowledge of heavy metal contents and sources in agricultural soils of the european Mediterranean Region. **Water Air and Soil Pollution**, v. 192, p. 25-37, 2008.

PERRY, K. D. et al. Long-range transport of North African dust to the eastern United States. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, n. D10, p. 11.225-11.238, 1997.

PRAKASA RAO, P. S. et al. Measurements of wet and dry deposition at an urban location in india. **atmospheric environment**, v. 26B, n. 1, p. 73-78, 1992.

PUSCH, P. B. **Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição**. Dissertação de Mestrado, Campinas, UNICAMP. Campinas. 2007.

REDDY, M. S.; VENKATARAMAN, C. Inventory of aerosol and sulphur dioxide emissions from India. Part II - biomass combustion. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 699-712, 2002.

REMYLA, S. R. et al. Influence on zinc on cadmium induced heamatological and biochemical responses in freshwater teleost fish Catla catla. **Fish Physiology and Biochemistry**, v. 34, p. 169-174, 2008.

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 contacless conductivity detection. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 105-115, 2003.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

RYU, S. Y. et al. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea. **Atmospheric Research**, v. 84, p. 362-373, 2007.

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.

SABIN, L. D. et al. Dry deposition and resuspension of particle-associated metal near a freeway in Los Angeles. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 7528-7538, 2006.

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.

SALGUEIRO, M. J. et al. Zinc as an essential micronutriente: A review. **Nutrition Research**, v. 20, n. 5, p. 737-755, 2000.

SEZGIN, N. et al. Determination of heavy metal concentration in street dust in Istanbul E-5 highway. **Environmetal International**, v. 29, p. 979-985, 2003.

SHARMA, M.; AGARWAL, A. K.; BHARATHI, K. V. L. Characterization of exhaust particles from diesel engine. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3023-3028, 2005.

SMITH, S. J.; PITCHER, H.; WIGLEY, T. M. L. Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions. **Global and Planetary Change**, v. 29, p. 99-119, 2001.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, Rj. **Química nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.

STERNBECK, J.; SJÖDIN, A.; ANDRÉASSON, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 4735-4744, 2002.

SUAREZ-NAVARRO, J. A.; PUJOL, L. Determination of potassium concentration in salt water for residual beta radioactivity measurements. **Radiation Measurements**, v. 38, p. 145-151, 2004.

TASDEMIR, Y.; KURAL, C. Atmospheric dry deposition fluxes of trace elements measured in Bursa, Turkey. **Environmental Pollution**, v. 138, p. 462-472, 2005.

THORRPE, A.; HARRISON, R. M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. **Science of the Total Environment**, v. 400, p. 270-282, 2008.

TILLER, K. G. Heavy metals in soil and their environmental significance. **Advances in Soil Science**, v. 9, p. 113-114, 1989.

TSUKUDA, S. et al. Atmospheric bulk deposition of soluble phosphorus in Ashiu Experimental Forest, Cental Japan: sources apportionment and sample contamination problem. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 823-836, 2005.

UGUCIONE, C. **Desenvolvimento de método para determinação de dióxido de nitrogênio na atmosfera**. Dissertação de mestrado, Araraquara, UNESP. [S.l.]. 2002.

VARIAN AUSTRALIA PTY LTD. **Analytical Methods. Flame Atomic Absorption spectrometry**. [S.l.]: [s.n.], 1988b.

VARIAN AUSTRALIA PTY LTD. **Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers**. [S.l.]: [s.n.], 1988a. ISBN 85-100848-00.

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 sources and long range transport. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 186, p. 63-76, 2007.

VIDOVIC, M. et al. Cd and Zn in atmospheric deposit, soil, wheat, and milk. **Environmental Research**, v. 97, p. 26-31, 2005.

VOLYNSKII, A. B. Chemical Modifiers in modern electrothermal absorption spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 50, n. 10, p. 905-921, 2003.

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

WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R. Palladium Nitrate - Magnesium Nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p. 695-701, 1988.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim (Germany): WILEY-VCH, 1999. 941 p.

WONG, C. S. C. et al. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 767-776, 2003.

ANEXO A – Condições Instrumentais para quantificação de Metais e Semimetais por GFAAS e FAAS.

Nas Tabelas de 12 a 20 estão apresentadas as condições instrumentais para análise de alumínio, antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo e níquel, sugeridas pelo fabricante do equipamento além de consulta das condições instrumentais utilizadas em estudos semelhantes disponíveis na literatura (MICHON et al., 2007; VARIAN, 1988; VOLYNSKII, 2003; WELZ; SCHLEMMER; MUDAKAVIT, 1988).

Tabela 12 - Condições instrumentais empregadas na determinação de alumínio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Alumínio	Parâmetros	Alumínio
Comprimento de onda (nm)	396,2	Volume de Injeção de Amostra (µL)	25,0
Abertura de Fenda (nm)	0,5	Volume de Injeção de Modificador (µL)	Não utiliza modificador químico
Corrente Lâmpada (mA)	10,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	-	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
1000	5,0	0,3	No
1000	1,0	0,3	No
1000	2,0	0,0	No
2500	0,8	0,0	Yes
2500	2,0	0,0	Yes
2500	2,0	0,3	No

Tabela 13 - Condições instrumentais empregadas na determinação de antimônio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Antimônio	Parâmetros	Antimônio
Comprimento de onda (nm)	217,6	Volume de Injeção de Amostra (µL)	20,0
Abertura de Fenda (nm)	0,2	Volume de Injeção de Modificador (µL)	4,0
Corrente Lâmpada (mA)	7,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Quatro	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
700	5,0	0,3	No
700	1,0	0,3	No
700	2,0	0,0	No
2200	0,8	0,0	Yes
2200	2,0	0,0	Yes
2200	2,0	0,3	No

Tabela 14 - Condições instrumentais empregadas na determinação de arsênio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Arsênio	Parâmetros	Arsênio
Comprimento de onda (nm)	193,7	Volume de Injeção de Amostra (μL)	16,0
Abertura de Fenda (nm)	0,5R	Volume de Injeção de Modificador (μL)	2,0
Corrente Lâmpada (mA)	10,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Duas	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min ⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
1200	5,0	0,3	No
1200	1,0	0,3	No
1200	2,0	0,0	No
2400	0,8	0,0	Yes
2400	2,7	0,0	Yes
2600	1,0	0,3	No

Tabela 15 - Condições instrumentais empregadas na determinação de bário em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Bário	Parâmetros	Bário
Comprimento de onda (nm)	553,6	Volume de Injeção de Amostra (μL)	15,0
Abertura de Fenda (nm)	0,5R	Volume de Injeção de Modificador (μL)	Não utiliza modificador químico
Corrente Lâmpada (mA)	20,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Duas	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min ⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
1000	5,0	0,3	No
1000	1,0	0,3	No
1000	2,0	0,0	No
2600	0,8	0,0	Yes
2600	2,0	0,0	Yes
2600	2,0	0,3	No

Tabela 16 - Condições instrumentais empregadas na determinação de cádmio em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Cádmio	Parâmetros	Cádmio
Comprimento de onda (nm)	228,8	Volume de Injeção de Amostra (μL)	5,0
Abertura de Fenda (nm)	0,5	Volume de Injeção de Modificador (μL)	5,0
Corrente Lâmpada (mA)	4,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Quatro	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min ⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
250	5,0	0,3	No
250	1,0	0,3	No
250	2,0	0,0	No
1800	0,8	0,0	Yes
1800	2,0	0,0	Yes
1800	2,0	0,3	No

Tabela 17 - Condições instrumentais empregadas na determinação de chumbo em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Chumbo	Parâmetros	Chumbo
Comprimento de onda (nm)	283,3	Volume de Injeção de Amostra (μL)	5,0
Abertura de Fenda (nm)	0,5	Volume de Injeção de Modificador (μL)	5,0
Corrente Lâmpada (mA)	10,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Quatro	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min ⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
800	5,0	0,3	No
800	3,6	0,3	No
800	3,6	0,0	No
2100	0,9	0,0	Yes
2100	2,0	0,0	Yes
2100	2,0	0,3	No

Tabela 18 - Condições instrumentais empregadas na determinação de cobre em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Cobre	Parâmetros	Cobre
Comprimento de onda (nm)	327,4	Volume de Injeção de Amostra (µL)	10,0
Abertura de Fenda (nm)	0,5	Volume de Injeção de Modificador (µL)	5,0
Corrente Lâmpada (mA)	4,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Quatro	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min ⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
800	5,0	0,3	No
800	1,0	0,3	No
800	2,0	0,0	No
2300	0,8	0,0	Yes
2300	2,0	0,0	Yes
2300	2,0	0,3	No

Tabela 19 - Condições instrumentais empregadas na determinação de cromo em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Cromo	Parâmetros	Cromo
Comprimento de onda (nm)	357,9	Volume de Injeção de Amostra (µL)	8,0
Abertura de Fenda (nm)	0,2	Volume de Injeção de Modificador (µL)	4,0
Corrente Lâmpada (mA)	7,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Quatro	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min ⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
1000	5,0	0,3	No
1000	1,0	0,3	No
1000	2,0	0,0	No
2600	0,8	0,0	Yes
2600	2,0	0,0	Yes
2600	2,0	0,3	No

Tabela 20 - Condições instrumentais empregadas na determinação de níquel em amostras de deposição atmosférica por GFAAS.

Parâmetros	Níquel	Parâmetros	Níquel
Comprimento de onda (nm)	232,0	Volume de Injeção de Amostra (µL)	20,0
Abertura de Fenda (nm)	0,2	Volume de Injeção de Modificador (µL)	6,0
Corrente Lâmpada (mA)	7,0	Corretor de Fundo (Zeeman)	ON
Pré-Concentrações	Quatro	Tubo de Grafite	Coated
Rampa de temperatura			
Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo Gás (L min ⁻¹)	Comando de leitura
85	5,0	0,3	No
95	40,0	0,3	No
120	10,0	0,3	No
800	5,0	0,3	No
800	1,0	0,3	No
800	2,0	0,0	No
2400	0,8	0,0	Yes
2400	2,0	0,0	Yes
2400	2,0	0,3	No

E na Tabela 21 mostra as condições instrumentais sugeridas pelo fabricante do equipamento usadas na quantificação por FAAS de potássio, no modo de emissão atômica, e zinco, no modo de absorção atômica (VARIAN, 1988).

Tabela 21 - Condições instrumentais para a determinação de potássio e zinco em amostras de deposição atmosférica empregando FAAS.

	Comprimento de Onda	Abertura da Fenda	Corrente da Lâmpada	Chama	Estequiometria da Chama
K	766,5 nm	0,2 nm	-	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)
Zn	213,9 nm	1,0 nm	5,0 mA	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)

ANEXO B – Curvas Analíticas Utilizadas na Quantificação de Metais e Semimetais por GFAAS e FAAS.

Nas Figuras de 17 a 21 podem ser observadas as curvas analíticas para Alumínio, Antimônio, Arsênio, Bário, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo e Níquel utilizadas na quantificação por GFAAS.

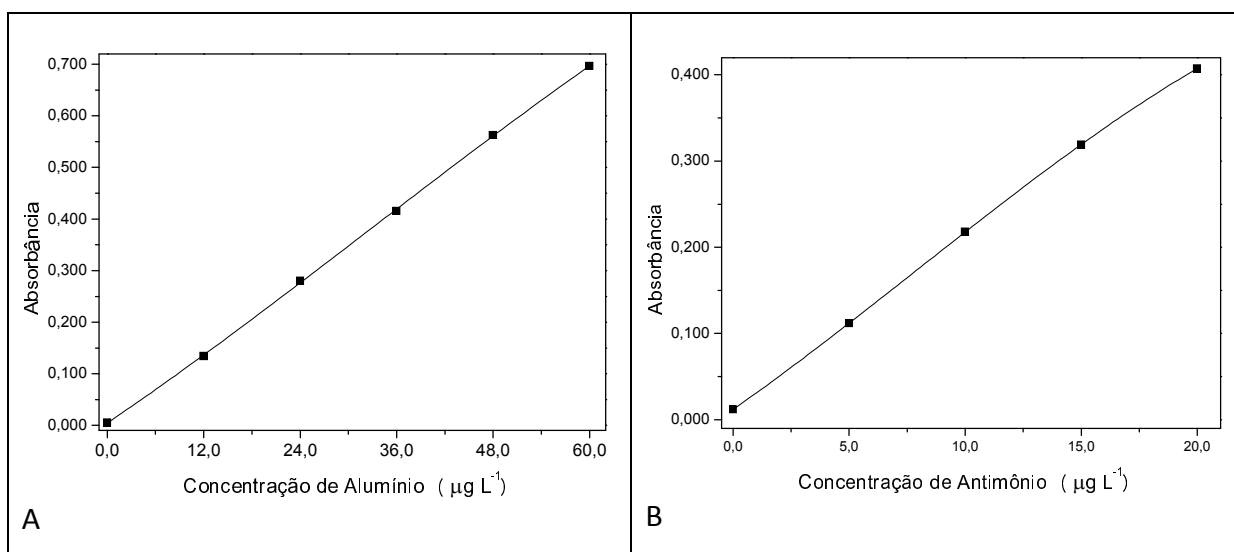


Figura 17. Curva Analítica para Análise de Alumínio (A) e Antimônio (B) por GFAAS.

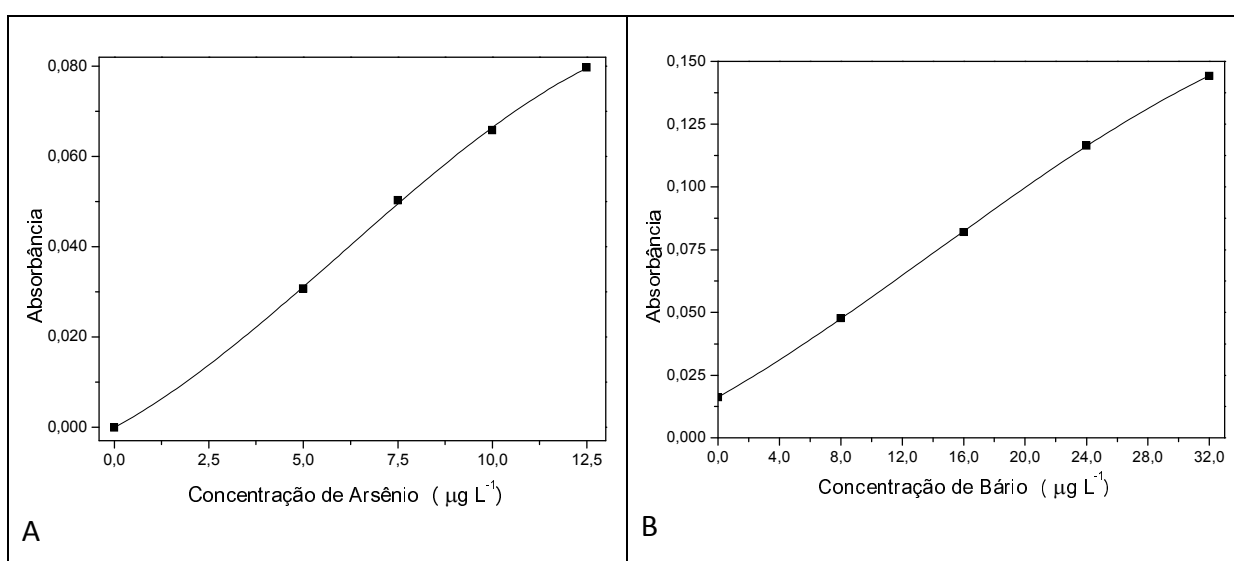


Figura 18. Curva Analítica para Análise de Arsênio(A) e Bário (B) por GFAAS.

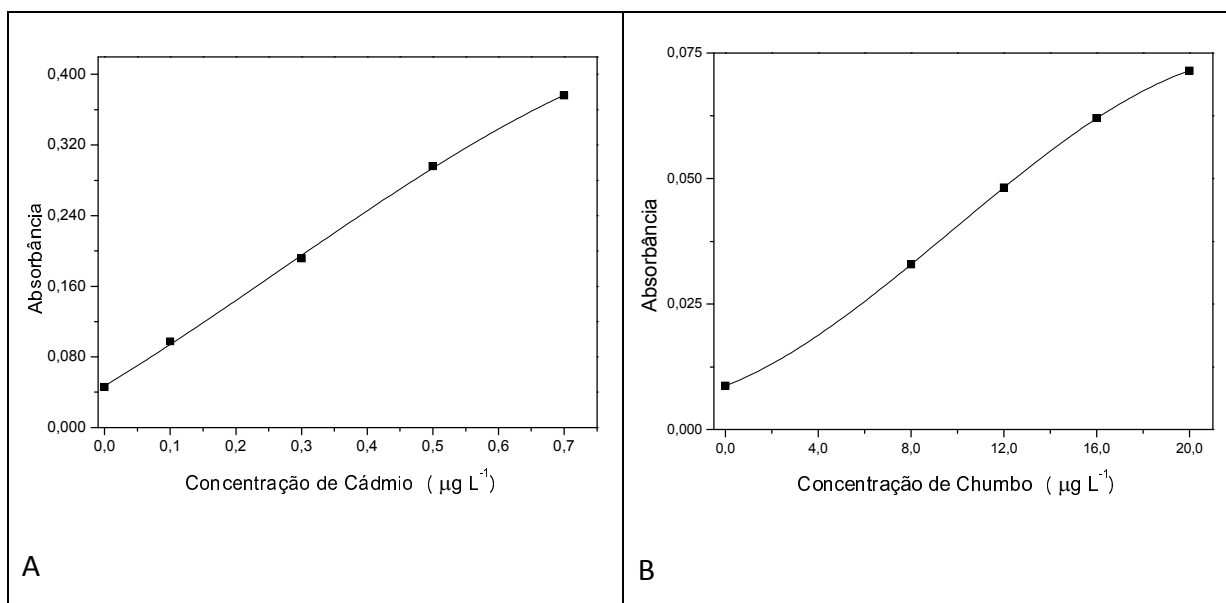


Figura 19. Curva Analítica para Análise de Cádmio (A) e Chumbo (B) por GFAAS.

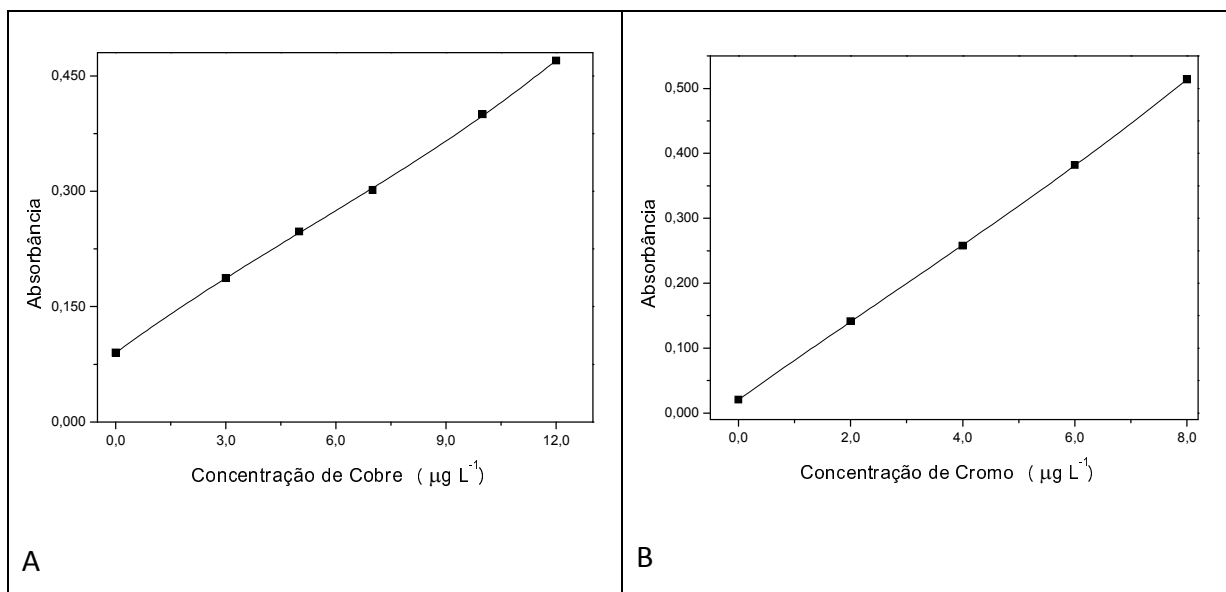


Figura 20. Curva Analítica para Análise de Cobre (A) e Cromo (B) por GFAAS.

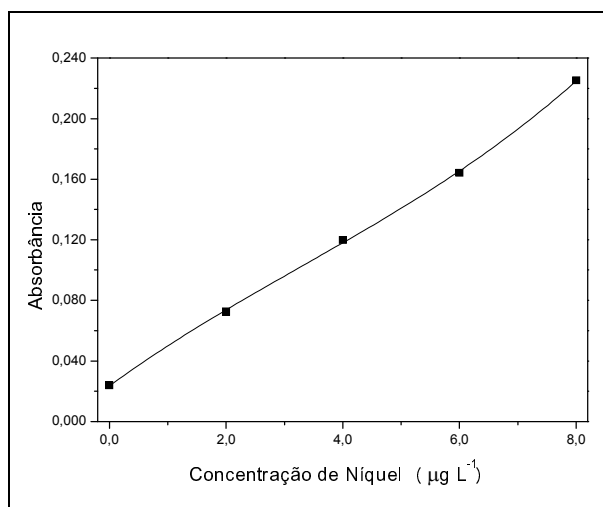


Figura 21. Curva Analítica para Análise de Níquel por GFAAS

E na Figura 22 podem ser observadas as curvas analíticas para potássio (A) e zinco (B) quantificados por FAAS.

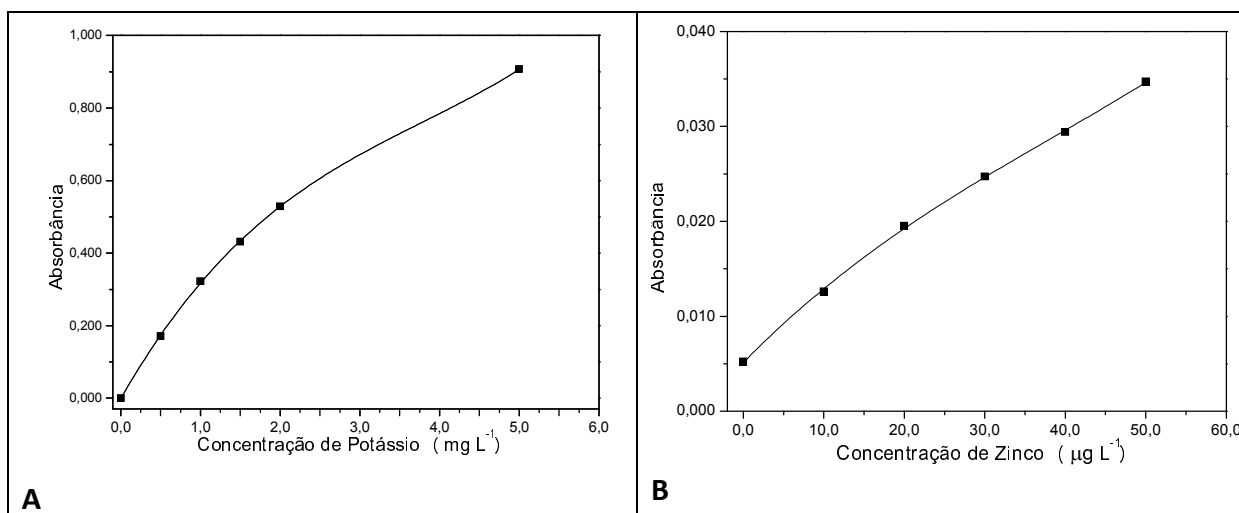


Figura 22. Curva Analítica para Análise de Potássio (A) e Zinco (B) por FAAS.

ANEXO C – Valores Individuais de Deposição Atmosférica Total e Apenas Úmida para Metais, Semi-metais, Íons Majoritários, TOC e NPOC

Tabela 22 - Deposição atmosférica total de metais e semimetais por evento na cidade de SJRP ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$).

Evento	Cr	Cu	Ni	Cd	Al	Sb	Pb	Ba	Zn	As
07/mar/09	0,31	3,33	1,82	0,03	18,3	< 0,13	< 0,53	3,80	8,04	-
08/mar/09	1,50	3,37	1,72	< 0,04	23,8	0,73	< 2,27	8,97	< 4,06	-
10/mar/09	1,64	9,69	16,7	< 0,14	151	2,32	< 7,64	12,6	< 13,6	-
11/mar/09	0,92	2,58	5,30	0,10	15,8	0,91	< 2,76	5,49	12,2	-
12/mar/09	< 0,73	3,46	4,39	< 0,07	22	< 1,02	< 4,09	< 5,85	16,2	-
18/mar/09	4,21	15,3	9,84	0,48	144	< 4,43	< 17,7	36,1	47,5	-
19/mar/09	< 0,71	< 2,13	2,46	< 0,07	35,3	< 0,99	< 3,97	< 5,67	< 7,09	-
21/mar/09	< 0,38	1,72	1,73	< 0,04	16,0	< 0,53	< 2,14	< 3,08	7,57	-
22/mar/09	< 3,10	16,2	18,1	< 0,31	64,5	6,36	< 17,4	< 24,8	33,8	-
27/mar/09	0,24	1,33	1,01	0,02	5,27	< 0,17	0,68	1,71	5,47	-
28/mar/09	0,52	2,38	2,49	< 0,04	20,3	< 0,51	2,24	4,51	16,4	-
29/mar/09	< 3,08	12,5	15,4	< 0,31	90,4	< 4,31	< 17,2	< 24,7	143	-
12/abr/09	0,23	1,16	0,61	< 0,02	51,3	< 0,26	1,33	2,99	16,7	-
14/abr/09	< 1,74	18,1	6,84	< 0,17	50,8	3,40	< 9,77	< 13,9	131	-
14/mai/09	0,44	2,58	0,91	0,04	270	< 0,11	1,37	9,15	22,2	-
11/jun/09	0,96	1,37	0,38	0,04	9,25	< 0,10	< 0,39	3,58	7,08	< 0,35
27/jun/09	1,29	4,37	0,92	0,05	249	< 0,09	2,10	9,53	22,0	0,43
11/jul/09	1,54	4,07	0,54	0,05	456	< 0,11	1,97	6,80	20,2	< 0,39
24/jul/09	0,45	1,96	0,41	0,04	119	< 0,11	0,49	52,25	11,5	< 0,40
17/ago/09	0,09	1,29	0,09	0,01	31,0	0,01	0,30	0,15	< 3,97	< 0,01
18/ago/09	14,0	145	99,4	1,13	6.951	3,88	31,63	134	309	27,1
19/ago/09	8,75	13,9	4,71	0,43	1.059	< 1,33	5,42	19,7	43,7	12,2
20/ago/09	< 3,26	10,1	8,82	0,65	654	< 4,56	< 18,2	65,6	60,9	22,0
23/ago/09	< 1,16	28,1	7,32	0,35	187	1,79	< 6,48	34,6	38,6	7,12
03/set/09	< 0,28	4,34	1,19	0,08	9,71	< 0,39	< 1,55	13,7	17,7	1,68
05/set/09	1,24	16,7	1,75	0,27	195	< 1,08	4,91	27,0	64,2	6,15
08/set/09	1,72	7,26	1,21	0,09	261	< 0,51	4,12	5,07	17,1	2,72
09/set/09	< 1,49	11,7	< 3,12	< 0,15	68,5	< 2,08	< 8,33	211	41,9	8,62
18/set/09	1,21	15,8	0,98	0,11	389	0,37	5,99	3,31	52,3	< 0,77
19/set/09	< 0,76	13,7	2,68	0,19	35,4	1,37	< 4,25	18,4	68,6	3,99
21/set/09	0,93	10,7	< 1,70	< 0,08	141	< 1,13	< 4,53	16,4	58,1	4,25
22/set/09	1,82	6,70	1,96	< 0,08	92,4	1,89	6,28	14,3	31,2	< 3,78
23/set/09	2,25	8,12	< 2,30	< 0,11	247	< 1,54	6,47	84,7	39,6	< 5,48
28/set/09	1,10	9,64	1,49	< 0,03	283	0,75	5,43	9,67	48,9	< 1,75
03/out/09	0,91	5,22	1,60	< 0,06	127	1,86	6,02	15,4	46,4	3,10

05/out/09	2,36	3,68	4,18	< 0,09	278	< 1,32	7,64	26,8	70,3	< 4,72
07/out/10	0,59	1,44	1,08	< 0,03	76,4	0,53	4,40	7,63	30,6	1,72
12/out/09	0,32	1,63	0,41	< 0,02	51,2	0,72	1,34	5,55	19,8	< 0,89
12/out/09	< 0,41	< 1,22	1,45	< 0,04	53,2	0,98	4,10	12,1	50,4	2,08
14/out/09	2,82	1,13	0,67	< 0,02	115	< 0,24	2,95	11,6	30,0	0,01
17/out/09	0,85	1,81	2,22	< 0,03	39,3	< 0,40	2,25	9,03	27,4	< 1,44
18/out/09	1,94	< 4,86	5,03	< 0,16	91,0	< 2,27	14,16	20,3	88,2	< 8,09
19/out/09	0,42	1,10	1,17	< 0,03	41,5	< 0,42	< 1,66	8,29	3,10	< 1,48
23/out/09	0,81	< 2,22	2,32	< 0,07	39,7	< 1,04	< 4,14	10,5	< 7,40	< 3,70
25/out/09	0,40	1,96	0,78	< 0,01	38,2	0,27	< 0,75	5,70	16,1	< 0,67
05/nov/09	0,51	1,91	0,54	< 0,01	107	< 0,13	1,28	7,65	14,3	< 0,48
06/nov/09	1,96	6,29	3,26	< 0,12	92,4	< 1,71	8,43	38,3	48,7	< 6,11
07/nov/09	1,12	4,69	2,47	< 0,10	37,1	< 1,37	< 5,47	13,8	53,7	< 4,89
08/nov/09	0,96	3,03	2,22	< 0,07	68,7	< 0,96	< 3,86	9,43	37,7	< 3,44
09/nov/09	3,90	19,8	5,33	< 0,19	288	< 2,67	< 10,6	39,3	162	< 9,52
19/nov/09	0,11	0,49	0,18	< 0,01	11,1	< 0,07	< 0,26	2,36	2,44	< 0,23
20/nov/09	0,91	5,69	0,97	< 0,04	174	< 0,61	< 2,43	12,8	33,5	2,45
22/nov/09	0,16	1,28	0,38	< 0,01	35,7	< 0,13	< 0,52	4,21	2,45	0,01
24/nov/09	< 1,49	7,69	5,69	< 0,14	115	< 1,99	< 7,97	< 11,3	48,3	< 7,12
27/nov/09	0,21	0,94	0,73	< 0,01	19,4	< 0,14	< 0,58	3,70	11,2	0,62
30/nov/09	< 1,05	< 3,15	3,00	< 0,11	32,9	< 1,47	< 5,88	8,93	53,7	< 5,25
02/dez/09	< 1,72	< 5,15	4,72	< 0,17	196	< 2,40	< 9,61	< 13,7	94,8	< 8,58
08/dez/09	< 0,56	< 1,69	< 1,18	< 0,06	44,4	< 0,79	< 3,15	< 4,50	29,0	< 2,81
09/dez/09	6,88	13,9	< 6,88	< 0,33	105	< 4,58	< 18,3	< 26,2	181	< 16,3
13/dez/09	0,74	18,6	< 1,30	< 0,06	67,1	< 0,87	< 3,47	8,17	50,1	< 3,09
18/dez/09	0,37	4,80	< 0,16	< 0,01	87,2	< 0,11	< 0,44	3,63	11,7	0,43
19/dez/09	1,99	55,9	< 3,63	< 0,17	169	< 2,42	< 9,68	23,8	< 17,2	9,34
20/dez/09	< 1,03	30,0	2,42	< 0,10	79,5	< 1,44	< 5,76	12,0	12,7	5,25
21/dez/09	4,78	11,3	< 2,16	0,31	605	< 1,44	< 5,76	21,7	15,7	< 5,14
24/dez/09	< 0,66	8,97	1,95	0,13	56,5	< 0,92	< 3,69	9,93	< 6,60	< 3,30
26/dez/09	0,51	6,27	1,15	0,09	39,5	< 0,64	7,42	12,7	17,6	< 2,30
29/dez/09	< 1,14	12,0	3,25	< 0,11	25,4	< 1,60	9,97	< 9,12	< 11,3	< 5,70
31/dez/09	< 0,83	34,9	< 1,73	< 0,08	44,4	< 1,16	7,80	14,4	< 8,26	< 4,13
05/jan/10	0,84	4,38	< 1,01	0,14	44,1	1,57	< 2,70	3,97	13,7	< 2,41
06/jan/10	0,60	3,83	2,15	0,25	57,9	2,18	< 2,94	7,34	42,8	< 2,62
07/jan/10	< 1,67	9,33	< 3,50	0,74	108	6,25	< 9,33	19,9	88,2	< 8,33
12/jan/10	0,17	1,23	< 0,25	0,07	18,7	0,35	< 0,66	2,75	12,3	< 0,59
13/jan/10	< 1,66	7,32	< 3,49	0,85	160	< 2,33	< 9,32	13,4	83,8	< 8,32
14/jan/10	< 2,42	8,95	< 5,08	0,86	59,5	< 3,39	< 13,5	< 19,3	151	< 12,1
15/jan/10	< 3,41	15,6	< 7,16	0,56	68,8	< 4,77	< 19,0	< 27,2	218	< 17,4
17/jan/10	< 1,73	9,68	6,83	0,34	42,8	< 2,42	< 9,68	< 13,8	120	< 8,64
19/jan/10	0,63	2,55	< 1,09	0,08	133	1,41	< 2,92	< 4,17	37,3	< 2,61
21/jan/10	< 1,70	7,92	< 3,58	0,55	56,1	3,41	< 9,54	< 13,6	142	< 8,52
22/jan/10	1,05	3,98	< 1,92	0,19	25,5	2,65	< 5,12	< 7,32	76,9	< 4,57
26/jan/10	< 0,52	2,42	< 1,09	0,19	94,5	< 0,73	< 2,92	6,43	87,4	< 2,60

28/jan/10	< 0,23	3,37	< 0,49	0,12	33,4	0,52	< 1,29	2,68	38,2	< 1,16
30/jan/10	< 1,71	6,99	< 3,58	0,30	31,7	6,48	< 9,55	< 13,6	156	< 8,53
06/fev/10	0,24	2,89	0,14	0,02	87,3	< 0,07	< 0,29	3,65	12,9	< 0,26
09/fev/10	0,83	7,28	< 1,16	0,19	206	0,91	< 5,15	9,78	44,2	< 2,76
10/fev/10	< 0,62	3,88	< 1,29	0,11	60,7	1,29	< 3,45	8,29	69,2	< 3,08
11/fev/10	< 1,30	6,48	< 2,72	0,30	417	< 1,81	< 7,25	13,3	95,2	< 6,48
20/fev/10	0,26	2,34	< 0,50	0,08	68,2	< 0,33	< 1,34	4,94	29,3	< 1,19
24/fev/10	0,23	2,66	0,39	0,04	75,9	< 0,13	0,60	5,40	15,7	< 0,48
25/fev/10	0,56	8,22	1,01	0,10	204	< 0,58	< 2,31	15,2	97,5	< 2,07
28/fev/10	< 1,13	7,46	< 2,37	0,19	129	< 2,43	< 6,33	15,4	109	< 5,65
01/mar/10	0,33	2,12	< 0,70	0,03	23,7	0,85	< 1,87	2,93	34,1	< 1,67
03/mar/10	4,03	5,63	< 2,92	0,13	93,9	< 1,94	< 7,78	13,0	47,2	< 6,95
05/mar/10	< 1,29	7,74	< 2,71	< 0,13	138	< 1,81	< 7,22	16,7	70,0	< 6,45
16/mar/10	0,33	2,65	< 0,60	0,04	36,9	< 0,40	< 1,60	9,29	25,4	< 1,43
22/mar/10	0,31	2,21	< 0,26	< 0,01	42,2	0,26	< 0,69	5,87	5,65	< 0,61
24/mar/10	< 1,71	< 5,13	< 3,59	< 0,17	127	< 2,40	< 9,58	15,6	< 17,1	< 8,56
25/mar/10	< 2,05	8,09	< 4,30	< 0,20	241	4,71	< 11,4	19,3	< 20,4	< 10,2
26/mar/10	< 1,21	12,4	< 2,53	< 0,12	95,5	2,89	< 6,75	22,9	38,8	< 6,03
03/abr/10	< 0,22	1,67	< 0,46	< 0,02	22,3	0,88	< 1,23	2,65	< 2,20	< 1,10
18/mai/10	0,44	14,0	0,73	< 0,01	105	0,50	0,57	8,04	19,2	< 0,51
02/jun/10	0,17	1,20	0,12	< 0,01	3,57	0,07	< 0,13	3,18	1,30	< 0,12
04/jun/10	1,19	14,3	1,48	< 0,07	69,7	2,08	< 3,33	34,6	82,1	< 2,97
07/set/10	0,11	0,01	0,11	0,01	2,67	0,02	< 0,01	0,85	1,53	0,02

- amostra insuficiente

< amostras quantificada abaixo do LD do método

Tabela 23 - Deposição atmosférica apenas úmida de metais e semimetais por evento na cidade de SJRP ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$).

Evento	Cr	Cu	Ni	Cd	Al	Sb	Pb	Ba	Zn	As
07/mar/09	< 0,81	10,0	7,36	< 0,08	114	< 1,10	< 4,41	9,56	< 7,83	-
08/mar/09	< 1,29	4,65	15,4	< 0,13	209	2,19	< 7,23	< 10,3	< 12,9	-
10/mar/09	< 2,25	< 6,76	23,4	< 0,23	33,6	6,98	< 12,6	< 18,0	< 22,5	-
11/mar/09	0,60	< 1,42	3,90	< 0,05	10,3	< 0,66	< 2,66	< 3,79	< 4,74	-
27/mar/09	< 0,53	5,14	4,01	< 0,05	18,4	< 0,74	< 2,97	6,05	20,5	-
28/mar/09	< 0,23	1,07	2,83	< 0,02	9,25	< 0,33	< 1,30	< 1,86	9,04	-
29/mar/09	< 2,68	20,1	8,00	< 0,27	< 32,0	< 3,75	< 15,0	< 21,4	116	-
12/abr/09	< 2,57	14,7	< 5,40	< 0,26	351	< 3,60	14,7	< 20,6	147	-
14/abr/09	< 3,57	30,5	11,8	< 0,36	59,0	8,93	< 20,0	< 28,6	189	-
14/mai/09	< 1,92	17,9	8,14	< 0,19	972	< 2,69	16,5	65,0	131	-
11/jun/09	3,33	10,2	< 3,68	0,35	97,3	< 2,46	< 9,82	47,3	112	12,6
27/jun/09	1,42	13,9	6,27	0,18	191	5,25	6,14	37,2	110	< 4,45
11/jul/09	5,10	10,9	8,34	0,18	538	< 1,25	11,0	36,1	72,5	< 4,48
24/jul/09	2,94	16,3	4,85	< 0,10	598	< 1,42	< 5,67	436	98,7	< 5,68
17/ago/09	2,80	22,1	5,63	0,11	2.360	< 0,16	7,48	9,32	< 71,8	1,01
18/ago/09	4,44	28,0	62,3	< 0,19	3.090	< 2,70	17,6	85,2	559	14,1
19/ago/09	2,26	8,95	3,49	< 0,09	2.064	< 1,22	7,13	17,7	< 8,69	8,17
20/ago/09	< 2,71	36,3	< 5,71	< 0,27	317	< 3,80	< 15,2	99,2	< 27,1	19,8
23/ago/09	< 3,52	20,8	20,7	< 0,35	571	< 4,93	20,4	93,3	44,0	20,8
03/set/09	< 2,73	25,4	9,64	< 0,27	75,9	< 3,82	< 15,3	60,4	40,4	20,2
05/set/09	< 1,46	5,55	< 3,07	< 0,15	86,7	< 2,05	< 8,18	71,2	26,0	12,3
08/set/09	< 1,11	5,33	< 2,33	< 0,11	156	< 1,56	< 6,22	8,89	62,7	12,9
09/set/09	< 1,89	< 5,68	< 4,00	< 0,19	26,2	< 2,65	< 10,6	74,7	20,4	13,6
18/set/09	< 1,24	8,83	< 2,61	< 0,12	309	< 1,74	9,32	42,6	62,0	12,3
19/set/09	< 0,73	21,6	2,87	< 0,07	42,4	< 1,02	< 4,09	7,00	68,4	< 3,65
21/set/09	< 1,41	6,34	4,70	< 0,14	184	< 1,97	< 7,88	18,4	43,5	< 7,04
22/set/09	< 0,73	3,64	< 1,53	< 0,07	40,3	< 1,02	< 4,08	8,45	12,7	< 3,64
23/set/09	< 1,04	3,54	< 2,18	< 0,10	66,7	1,56	< 5,83	51,3	25,6	9,15
28/set/09	4,67	29,1	4,85	< 0,15	1918	5,72	27,2	39,6	188	< 7,53
03/out/09	< 3,11	20,5	12,6	< 0,31	447	< 4,36	23,6	55,7	181	18,4
05/out/09	2,29	< 4,90	4,24	< 0,16	327	< 2,29	< 9,14	40,3	95,2	< 8,16
07/out/10	< 0,69	4,74	2,25	< 0,07	106	3,57	< 3,85	24,3	53,3	< 3,43
12/out/09	< 1,77	12,2	5,94	< 0,18	334	4,26	< 9,94	76,7	206	< 8,87
12/out/09	< 0,40	8,87	2,40	< 0,04	39,9	0,91	2,47	13,4	33,8	< 1,99
14/out/09	< 0,15	0,97	0,49	< 0,01	57,5	< 0,21	< 0,82	5,26	11,2	0,01
17/out/09	< 0,72	3,23	2,49	< 0,07	65,7	< 1,01	< 4,02	17,5	64,5	< 3,59
18/out/09	< 1,37	12,7	3,91	< 0,14	56,5	< 1,92	< 7,66	53,4	69,6	< 6,84
19/out/09	< 0,29	< 0,86	0,94	< 0,03	44,6	< 0,40	1,96	11,1	< 2,88	< 1,44
23/out/09	< 2,90	< 8,70	8,76	< 0,29	94,8	< 4,06	< 16,2	64,4	< 29,0	< 14,5
25/out/09	0,57	3,65	1,69	< 0,02	361	< 0,35	3,05	22,0	Contaminada	< 1,24

05/nov/09	< 0,88	7,36	2,15	< 0,09	401	< 1,23	5,17	28,2	59,9	< 4,38
06/nov/09	< 1,33	5,04	3,58	< 0,13	17,5	< 1,86	10,2	17,8	69,7	< 6,63
07/nov/09	< 1,60	< 4,79	4,75	< 0,16	< 19,1	< 2,23	13,6	12,9	85,5	< 7,98
08/nov/09	< 0,30	< 0,90	< 0,63	< 0,03	7,04	0,45	< 1,69	< 2,41	11,5	< 1,50
09/nov/09	1,42	7,37	5,44	< 0,09	80,1	< 1,24	< 4,97	32,3	75,3	< 4,44
19/nov/09	0,32	1,15	0,78	< 0,02	135	< 0,30	< 1,21	9,10	59,2	1,40
20/nov/09	< 0,41	1,28	3,01	< 0,04	161	0,99	< 2,32	7,20	9,23	< 2,07
24/nov/09	< 2,51	< 7,5	8,97	< 0,25	39,9	< 3,51	< 14,0	< 20,0	65,4	13,0
27/nov/09	< 0,32	< 1,00	1,01	< 0,03	38,2	< 0,44	< 1,78	6,53	18,1	< 1,59
30/nov/09	< 2,32	< 7,10	10,5	< 0,23	< 28,8	< 3,25	< 13,0	27,7	121	< 11,6
02/dez/09	< 3,41	< 10,2	17,1	< 0,34	193	< 4,78	< 19,1	< 27,3	144	< 17,1
08/dez/09	< 2,99	< 9,01	< 6,28	< 0,30	53,5	< 4,18	< 16,7	77,1	106	< 14,9
09/dez/09	14,0	155	16,6	< 0,64	89,3	< 8,92	< 35,7	< 50,9	293	< 31,8
13/dez/09	20,0	49,7	< 4,43	< 0,21	153	< 2,95	< 11,8	< 16,9	111,3	< 10,5
18/dez/09	0,52	9,6	< 0,60	< 0,03	132	< 0,40	< 1,61	10,5	13,6	< 1,44
19/dez/09	< 1,31	34,0	< 2,75	< 0,13	128	< 1,83	< 7,33	16,1	30,9	< 6,54
20/dez/09	< 1,57	38,7	< 3,31	< 0,16	220	< 2,20	< 8,82	34,0	< 15,7	< 7,87
21/dez/09	1,05	7,82	< 2,00	< 0,10	347	< 1,34	< 5,34	20,7	< 9,5	5,72
24/dez/09	< 1,37	< 4,10	< 2,87	0,27	100	< 1,91	< 7,65	25,9	98,8	< 6,83
26/dez/09	< 0,72	< 2,15	< 1,50	< 0,07	34,8	< 1,00	11,3	17,1	8,67	< 3,58
29/dez/09	< 3,35	142	< 7,04	< 0,34	51,3	< 4,69	41,9	75,8	< 33,5	< 16,8
31/dez/09	< 1,27	40,9	10,3	< 0,13	20,6	< 1,78	8,00	17,1	12,7	< 6,35
05/jan/10	< 3,48	< 10,5	< 7,32	0,94	43,9	< 4,88	< 19,5	40,4	162	< 17,4
06/jan/10	< 0,36	1,86	12,0	0,15	48,6	< 0,50	< 2,01	9,21	22,0	< 1,79
12/jan/10	0,79	2,87	< 1,28	0,29	83,8	1,46	< 3,42	< 6,77	33,0	< 3,05
13/jan/10	< 1,27	4,58	< 2,67	0,55	69,8	< 1,78	< 7,12	< 10,2	80,5	< 6,36
14/jan/10	< 1,52	5,03	< 3,20	0,61	13,3	< 2,13	< 8,54	< 12,2	89,9	< 7,62
15/jan/10	< 5,88	< 17,6	< 12,3	0,00	36,5	< 8,23	< 32,9	< 47,0	333	< 29,4
17/jan/10	< 6,46	49,1	< 13,6	1,36	85,9	32,31	< 36,2	< 51,7	467	< 32,3
19/jan/10	< 0,86	2,9	< 1,82	0,09	21,9	5,54	< 4,84	< 6,92	51,0	< 4,32
21/jan/10	< 3,51	15	< 7,37	0,46	121	11,2	< 19,6	< 28,1	278	< 17,5
22/jan/10	< 1,02	< 3,05	< 2,14	0,24	3,87	< 1,42	< 5,70	< 8,18	84,5	< 5,09
26/jan/10	< 2,11	< 6,32	< 4,42	0,15	48,7	3,37	< 11,8	24,4	173	< 11,9
28/jan/10	< 0,24	1,07	< 0,50	0,03	6,58	< 0,33	< 1,33	3,79	22,4	< 1,19
30/jan/10	< 3,54	13,1	< 7,42	1,20	40,4	< 4,95	< 19,8	< 28,3	344	< 17,7
06/fev/10	0,51	3,72	< 0,77	0,09	148	< 0,51	< 2,04	13,5	54,6	< 1,82
09/fev/10	< 1,71	7,34	< 3,58	0,20	350	6,31	< 9,55	16,2	118	< 8,53
10/fev/10	< 0,81	4,19	< 1,69	0,10	129	< 1,13	< 4,51	< 6,45	81,6	< 4,03
11/fev/10	< 1,27	6,08	< 2,66	0,16	239	1,77	< 7,09	11,7	< 12,7	< 6,33
20/fev/10	< 1,86	10,4	< 3,91	0,37	296	9,87	< 10,4	24,8	120	< 9,31
24/fev/10	0,73	5,82	< 0,91	0,08	126	1,68	< 2,42	17,9	70,1	< 2,16
25/fev/10	< 0,50	1,86	< 1,06	0,06	61,4	< 0,70	< 2,82	4,93	31,0	< 2,52
28/fev/10	< 4,11	13,5	< 8,62	< 0,41	117	5,75	< 23,0	33,3	41,1	< 20,5
01/mar/10	< 0,55	1,97	< 1,15	< 0,05	20,5	1,31	< 3,06	< 4,37	15,7	< 2,73
03/mar/10	2,54	15,7	< 5,32	0,48	191	< 3,55	< 14,2	38,5	132	< 12,7

05/mar/10	1,86	19,5	< 3,56	< 0,17	438	< 2,37	14,2	31,9	87,6	< 8,48
16/mar/10	< 2,59	< 7,76	< 5,43	< 0,26	47,3	6,47	< 14,5	< 20,7	1,81	< 12,9
22/mar/10	< 0,72	< 2,15	< 1,51	< 0,07	110	4,52	< 4,02	8,11	107	< 3,59
24/mar/10	< 2,44	< 7,31	< 5,12	0,17	97,0	< 3,41	< 13,7	< 19,5	< 24,4	< 12,2
25/mar/10	< 1,86	< 5,57	< 3,90	0,28	34,5	5,75	< 10,4	< 14,8	< 18,6	< 9,28
26/mar/10	< 1,16	< 3,48	< 2,44	0,12	17,7	3,48	< 6,50	< 9,28	< 11,6	< 5,80
03/abr/10	< 2,00	< 6,00	< 4,20	< 0,20	36,6	10,2	< 11,2	< 16,0	< 20,0	< 10,0
18/mai/10	1,18	14,1	< 2,49	< 0,12	412	4,97	< 6,63	25,7	< 11,8	< 5,92
02/jun/10	0,50	5,55	0,61	< 0,03	27,1	< 0,41	< 1,64	13,8	9,21	< 1,46
04/jun/10	< 1,02	27,3	2,76	< 0,10	178	5,63	< 5,73	22,9	10,4	< 5,11
07/set/10	2,02	-	2,55	0,01	82,6	2,52	< 0,67	70,0	39,6	1,11

- amostra insuficiente

< amostras quantificada abaixo do LD do método

Tabela 24 - Deposição atmosférica total de íons majoritários, TOC e NPOC por evento na cidade de SJRP (mg m⁻² dia⁻¹).

Evento	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	TOC	NPOC
07/mar/09	1,17	1,90	12,6	9,64	2,45	18,0	14,6
08/mar/09	0,49	2,75	30,9	< 0,02	1,19	21,5	20,4
10/mar/09	0,44	2,93	56,3	< 0,06	4,75	30,0	27,1
11/mar/09	0,08	0,31	7,78	0,01	5,43	12,5	15,1
12/mar/10	0,22	0,34	20,1	0,01	3,44	58,4	52,0
18/mar/09	2,93	19,8	129	< 0,15	41,2	178	162
19/mar/09	0,12	< 0,14	< 17,9	< 0,03	< 0,48	20,1	18,7
21/mar/09	0,14	1,43	19,8	< 0,01	4,93	27,3	28,6
22/mar/09	0,35	3,30	111	< 0,15	5,91	53,8	54,2
27/mar/09	0,36	0,41	5,89	0,13	1,99	13,4	15,3
28/mar/09	0,33	< 0,07	< 14,4	< 0,01	1,63	15,9	17,1
29/mar/09	0,14	1,96	89,8	< 0,15	< 2,09	103	105
12/abr/09	1,11	0,61	6,88	1,27	0,70	57,2	10,0
14/abr/09	0,16	< 0,36	< 81,5	< 0,0	1,18	100	36,1
14/mai/09	1,64	1,75	5,90	11,9	1,50	1,67	8,54
11/jun/09	0,72	2,47	13,3	6,35	1,83	8,25	7,63
27/jun/09	0,96	0,95	12,9	1,84	2,36	8,38	7,73
11/jul/09	0,88	0,22	6,68	9,82	2,21	8,61	8,03
24/jul/09	1,05	1,40	0,81	13,7	0,32	8,86	8,31
17/ago/09	0,25	2,47	0,74	2,25	< 0,01	2,38	2,38
18/ago/09	43,1	260	191	595,6	27,5	204	215
19/ago/09	3,81	24,6	42,6	21,3	25,3	112	107
20/ago/09	1,56	10,6	126	< 0,16	10,9	150	156
23/ago/09	4,84	15,4	56,4	47,2	4,13	49,0	42,4
03/set/09	0,16	< 0,06	< 8,27	< 0,01	0,90	5,38	4,42
05/set/09	3,66	7,13	42,8	86,4	2,84	24,4	24,3
08/set/09	0,74	1,51	18,0	< 0,01	2,47	11,1	10,7
09/set/09	0,92	3,52	< 0,81	< 0,07	< 1,01	26,2	26,4
18/set/09	2,98	3,05	10,4	26,1	2,17	17,0	17,4
19/set/09	0,92	0,64	6,34	19,7	2,95	29,7	28,1
21/set/09	1,40	8,42	16,6	0,02	2,64	28,7	27,5
22/set/09	0,33	7,20	9,91	< 0,03	4,97	35,9	34,9
23/set/09	0,50	4,23	14,1	< 0,05	1,42	26,0	25,7
28/set/09	3,17	2,80	11,5	5,30	3,27	-	-
03/out/09	3,97	2,98	23,6	0,50	7,45	18,0	14,4
05/out/09	1,76	1,64	39,1	0,12	5,89	21,0	21,1
07/out/10	0,25	2,22	10,5	0,03	4,36	14,3	13,9
12/out/09	0,95	0,57	9,19	0,21	1,05	5,81	5,30
12/out/09	0,31	< 0,09	< 18,6	< 0,03	4,88	18,4	18,1
14/out/09	0,74	3,96	9,90	0,12	5,11	16,3	15,4

17/out/09	1,48	3,76	20,4	0,05	4,07	14,9	14,6
18/out/09	0,97	5,76	82,6	< 0,08	7,66	39,9	37,9
19/out/09	0,66	3,26	21,85	0,01	5,73	17,1	16,5
23/out/09	1,13	9,67	51,93	0,05	3,50	25,9	25,4
25/out/09	0,47	1,38	12,0	0,04	2,65	8,0	6,68
05/nov/09	1,02	1,56	10,0	0,04	1,35	10,7	6,72
06/nov/09	3,43	0,49	77,2	0,19	10,0	77,3	75,3
07/nov/09	0,22	0,37	59,2	< 0,04	< 0,66	32,7	31,7
08/nov/09	0,59	0,24	38,7	< 0,03	9,59	32,9	33,9
09/nov/09	0,52	0,77	140	< 0,09	13,1	29,5	30,7
19/nov/09	0,31	< 0,01	< 3,37	< 0,01	0,97	3,58	3,67
20/nov/09	2,39	0,23	39,3	0,12	5,75	40,3	38,7
22/nov/09	0,35	< 0,02	< 11,2	< 0,01	2,36	8,67	8,34
24/nov/09	4,45	1,09	191	< 0,07	< 0,98	54,5	46,9
27/nov/09	0,50	0,22	13,3	< 0,01	2,38	14,6	14,0
30/nov/09	0,31	0,46	135	< 0,05	< 0,71	38,2	37,4
02/dez/09	1,87	0,88	-	< 0,08	< 1,16	43,1	42,7
08/dez/09	1,63	0,83	2,84	0,09	< 0,38	26,5	24,4
09/dez/09	4,30	0,78	< 1,75	0,49	< 2,22	71,2	57,0
13/dez/09	3,25	0,60	< 0,39	0,98	< 0,42	39,4	34,7
18/dez/09	1,04	0,32	1,26	0,22	2,36	7,3	6,40
19/dez/09	5,02	4,99	47,0	0,62	15,02	58,4	54,4
20/dez/09	1,02	2,80	20,2	0,11	6,74	35,0	34,0
21/dez/09	4,66	10,5	29,3	0,22	10,9	59,1	53,9
24/dez/09	2,62	10,1	12,3	0,45	5,58	51,0	42,5
26/dez/09	1,85	5,26	21,6	0,50	5,64	53,9	50,6
29/dez/09	0,98	9,19	40,0	0,31	< 0,77	49,3	46,8
31/dez/09	2,07	6,23	58,9	< 0,04	< 0,56	39,9	36,7
05/jan/10	1,37	4,32	19,2	0,42	< 0,32	18,1	16,7
06/jan/10	0,92	8,33	33,0	< 0,02	0,84	38,6	37,7
07/jan/10	0,98	30,2	143	0,21	3,59	90,7	89,9
12/jan/10	0,15	1,96	1,21	0,02	1,70	8,5	14,8
13/jan/10	0,55	28,2	19,4	0,19	< 1,13	69,5	67,5
14/jan/10	0,62	40,6	29,4	0,32	< 1,64	74,9	70,0
15/jan/10	0,83	7,07	44,7	< 0,17	< 2,31	78,2	73,1
17/jan/10	0,36	4,42	28,7	< 0,08	2,00	24,1	24,2
19/jan/10	0,16	1,92	10,4	< 0,02	< 0,35	18,1	22,2
21/jan/10	0,56	5,47	42,9	< 0,08	v1,15	45,1	43,2
22/jan/10	0,21	9,61	27,9	< 0,04	< 0,62	39,8	36,1
26/jan/10	0,37	0,48	9,81	< 0,02	0,38	27,5	26,4
28/jan/10	4,60	0,62	8,09	0,69	0,18	54,2	47,2
30/jan/10	1,00	< 0,35	< 43,5	< 0,08	1,17	71,6	69,1
06/fev/10	1,08	0,91	< 0,02	0,26	1,88	13,8	12,4
09/fev/10	2,44	3,53	< 0,30	0,61	2,00	54,4	53,3
10/fev/10	5,14	21,9	< 0,33	3,07	6,15	104,0	98,8

11/fev/10	0,52	< 0,27	< 0,71	< 0,40	1,92	77,0	74,3
20/fev/10	0,32	< 0,05	< 2,27	< 0,04	1,91	-	-
24/fev/10	0,44	1,66	< 0,05	0,05	4,78	27,0	24,5
25/fev/10	4,73	5,08	1,59	2,64	9,32	75,4	66,9
28/fev/10	4,33	9,99	5,80	1,61	5,19	124	117
01/mar/10	0,13	0,15	2,66	0,12	1,16	28,7	27,5
03/mar/10	0,94	4,48	4,47	0,50	4,08	38,4	39,3
05/mar/10	0,87	5,97	30,2	< 0,06	13,0	36,6	33,6
16/mar/10	0,50	0,60	8,06	< 0,01	3,83	31,8	28,6
22/mar/10	1,51	4,84	4,05	0,29	3,86	20,1	18,5
24/mar/10	4,21	9,47	< 0,93	0,19	8,40	97,1	95,6
25/mar/10	1,31	3,94	< 1,12	< 0,10	19,4	92,2	178
26/mar/10	9,10	6,18	< 0,66	1,32	16,0	200	183
03/abr/10	0,78	2,91	< 0,12	0,00	0,19	-	-
18/mai/10	3,97	6,62	-	-	5,27	72,0	69,0
02/jun/10	0,97	0,65	-	-	2,37	-	-
04/jun/10	2,95	4,76	-	-	6,07	-	-
07/set/10	0,95	-	-	-	-	-	-

- amostra insuficiente

< amostras quantificada abaixo do LD do método

Tabela 25 - Deposição atmosférica apenas úmida de íons majoritários, TOC e NPOC por evento na cidade de SJRP ($\text{mg m}^{-2} \text{dia}^{-1}$).

Dia	K^+	NH_4^+	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	NO_3^-	TOC	NPOC
07/mar/09	0,45	5,31	64,5	< 0,04	13,5	33,2	29,3
08/mar/09	0,03	5,72	81,1	< 0,06	4,34	100	97,9
10/mar/09	0,31	2,40	79,8	< 0,11	2,90	314	289
11/mar/09	< 0,01	-	14,6	< 0,02	-	-	6,25
27/mar/09	0,25	0,21	18,0	< 0,03	1,23	9,09	10,9
28/mar/09	0,13	< 0,05	6,07	< 0,01	0,40	2,86	3,25
29/mar/09	< 0,01	< 0,56	71,8	< 0,13	< 1,82	23,3	25,0
12/abr/09	0,55	< 0,54	115	< 0,13	< 1,75	-	23,3
14/abr/09	2,58	< 0,75	157	< 0,18	< 2,43	42,9	15,7
14/mai/09	2,89	11,1	112	< 0,10	< 1,31	9,71	21,0
11/jun/09	1,64	11,3	249	< 0,09	2,62	21,2	32,3
27/jun/09	2,05	24,6	< 0,49	266	13,0	41,2	43,0
11/jul/09	1,27	17,2	-	< 0,04	1,34	32,2	22,8
24/jul/09	0,99	< 0,21	12,1	< 0,05	4,24	12,9	11,8
17/ago/09	6,32	6,02	2,35	23,5	6,36	7,43	7,41
18/ago/09	7,43	2,86	77,5	< 0,10	< 1,31	42,7	37,2
19/ago/09	2,76	13,2	44,4	< 0,04	10,3	20,4	16,3
20/ago/09	1,40	7,24	115	< 0,14	< 1,84	28,2	27,8
23/ago/09	3,11	19,9	47,6	< 0,18	< 2,40	47,0	30,4
03/set/09	1,83	5,67	125	< 0,14	7,48	27,3	27,1
05/set/09	5,84	3,03	62,1	< 0,07	9,76	17,4	15,9
08/set/09	1,12	2,97	51,5	< 0,06	6,04	17,1	15,6
09/set/09	< 0,01	< 0,40	< 1,04	< 0,09	< 1,29	9,54	8,02
18/set/09	1,28	3,32	19,0	< 0,06	27,6	29,2	23,1
19/set/09	0,31	3,25	< 0,40	< 0,04	3,51	6,81	4,81
21/set/09	0,58	2,09	< 0,77	< 0,07	11,2	15,8	13,7
22/set/09	0,13	2,38	< 0,40	0,04	2,30	11,6	10,2
23/set/09	0,22	0,30	16,8	< 0,05	< 0,71	8,21	6,7
28/set/09	5,92	3,13	50,6	< 0,08	7,62	-	-
03/out/09	5,73	23,1	88,2	< 0,16	64,2	68,2	64,6
05/out/09	1,79	< 0,34	56,3	< 0,08	12,1	23,7	21,6
07/out/10	0,85	< 0,14	31,5	< 0,28	3,92	10,4	9,62
12/out/09	1,94	< 0,37	76,6	< 0,09	2,84	20,0	19,2
12/out/09	0,27	1,54	23,8	1,91	2,53	17,5	13,9
14/out/09	0,27	3,37	3,8	0,20	3,80	4,59	3,79
17/out/09	1,40	3,20	47,3	0,04	2,86	11,1	8,78
18/out/09	1,11	6,10	94,9	< 0,07	< 0,93	12,0	11,4

19/out/09	0,19	7,27	20,9	< 0,01	2,14	4,65	3,63
23/out/09	1,53	21,5	204	11,8	< 1,97	81,5	75,5
25/out/09	0,62	2,14	23,2	0,05	2,43	6,71	5,26
05/nov/09	1,42	16,4	72,2	0,06	9,74	15,8	14,5
06/nov/09	0,72	< 0,28	66,5	< 0,07	< 0,90	12,9	10,3
07/nov/09	0,52	< 0,34	96,7	< 0,08	< 1,08	11,2	10,9
08/nov/09	0,08	< 0,06	19,0	< 0,02	< 0,20	4,35	3,49
09/nov/09	0,23	0,32	63,9	< 0,04	5,84	8,70	8,64
19/nov/09	0,48	< 0,05	25,5	< 0,01	0,71	3,52	2,42
20/nov/09	0,52	< 0,09	48,5	< 0,02	3,26	5,90	5,17
24/nov/09	0,66	1,71	309	< 0,13	< 1,70	10,3	9,85
27/nov/09	0,26	0,19	43,3	< 0,02	< 0,22	4,38	3,61
30/nov/09	1,22	< 0,49	344	< 0,12	< 1,58	19,8	17,0
02/dez/09	2,36	2,90	-	< 0,17	< 2,32	29,4	30,4
08/dez/09	0,71	< 0,63	< 1,64	< 0,15	< 2,03	15,4	12,8
09/dez/09	0,42	2,23	< 3,49	< 0,32	< 4,33	37,0	37,4
13/dez/09	1,13	1,44	23,9	< 0,11	< 1,43	19,7	15,0
18/dez/09	0,56	0,48	8,8	< 0,01	2,01	3,21	2,87
19/dez/09	1,09	2,09	43,7	< 0,07	12,1	26,7	23,9
20/dez/09	1,81	2,91	29,0	< 0,08	5,38	27,0	24,4
21/dez/09	1,39	9,45	44,5	< 0,05	2,40	12,7	11,6
24/dez/09	0,77	26,7	21,5	< 0,07	< 0,93	13,2	11,6
26/dez/09	0,19	6,16	37,2	< 0,04	< 0,49	6,22	1,8
29/dez/09	8,11	18,3	< 1,84	< 0,17	< 2,28	48,4	41,7
31/dez/09	0,82	7,26	83,9	< 0,06	< 0,86	16,0	14,4
05/jan/10	0,51	21,8	233	< 0,17	< 2,37	46,0	44,7
06/jan/10	0,23	5,98	30,3	< 0,02	< 0,24	5,1	4,47
12/jan/10	1,16	10,5	5,10	0,09	< 0,41	17,9	12,5
13/jan/10	0,62	22,6	< 0,70	0,21	9,77	54,9	49,5
14/jan/10	0,61	26,6	23,4	0,18	< 1,04	21,8	18,2
15/jan/10	0,92	31,3	60,4	1,72	< 4,00	62,9	60,7
17/jan/10	1,23	9,21	144	< 0,32	< 4,39	95,1	77,4
19/jan/10	0,23	1,79	10,0	< 0,04	< 0,59	22,1	16,2
21/jan/10	0,69	17,5	114	< 0,18	< 2,39	53,5	40,7
22/jan/10	0,05	3,10	31,1	< 0,05	< 0,69	17,1	10,2
26/jan/10	0,47	0,95	40,3	< 0,11	< 1,43	25,4	18,1
28/jan/10	0,21	< 0,05	4,56	< 0,01	< 0,16	3,04	2,84
30/jan/10	0,79	< 0,74	78,9	< 0,18	< 2,40	69,8	67,1
06/fev/10	0,64	1,44	2,13	0,14	1,59	9,44	77,5
09/fev/10	1,11	< 0,36	< 0,94	< 0,44	< 1,16	8,26	14,3
10/fev/10	0,28	< 0,17	< 0,44	< 0,23	< 0,55	6,22	7,27
11/fev/10	0,39	< 0,27	12,2	< 0,35	< 0,86	7,50	12,6
20/fev/10	1,03	< 0,39	< 1,02	< 0,57	< 1,27	-	-
24/fev/10	0,87	1,84	< 0,24	0,15	2,99	22,5	92,9
25/fev/10	0,24	0,45	< 0,28	0,15	< 0,34	5,77	6,22

28/fev/10	0,81	< 0,86	< 2,25	< 1,98	< 2,79	37,4	33,3
01/mar/10	0,16	0,79	< 0,30	0,25	< 0,37	3,77	2,76
03/mar/10	1,59	8,90	24,6	0,74	< 1,72	19,9	20,5
05/mar/10	0,89	8,47	20,8	0,19	11,39	88,9	74,5
16/mar/10	0,75	14,8	38,3	0,25	< 1,76	45,1	35,5
22/mar/10	0,62	1,25	19,8	< 0,04	< 0,49	11,9	8,20
24/mar/10	1,47	3,38	< 1,34	< 0,12	< 1,66	31,1	28,3
25/mar/10	0,49	1,23	< 1,02	< 0,09	< 1,26	17,5	15,6
26/mar/10	0,71	0,35	< 0,64	< 0,06	6,32	35,9	29,8
03/abr/10	3,71	< 0,42	< 1,10	-	< 1,36	-	-
18/mai/10	4,55	4,64	-	-	< 0,81	61,8	35,5
02/jun/10	2,73	2,66	-	-	0,97	-	-
04/jun/10	6,93	8,75	-	-	< 0,70	-	-
07/set/10	16,3	-	-	-	-	-	-

- amostra insuficiente

< amostras quantificada abaixo do LD do método

ANEXO C - Cronograma do Ensaio de Proficiência em Tecido Vegetal

O laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), no qual este projeto de mestrado está sendo desenvolvido, está cadastrado como Lab. 11. Os Resultados do Ensaio de Proficiência estão Apresentados na Tabela 27 referente às amostras de 01 a 12 e que tiveram seus resultados divulgados pela Embrapa – Pecuária Sudeste (os resultados da amostra 1, 6, 8 e 10 não foram divulgados pela Embrapa). O desempenho dos laboratórios participantes é medido empregando-se o “índice z robusto” para definir os resultados que estão fora do intervalo de confiança no qual foi adotado o seguinte critério: o resultado que estiver dentro do intervalo $|z| \leq 2$ será considerado **satisfatório** e; o resultado que estiver no intervalo $2 < |z| < 3$ será considerado resultado **questionável**; e o resultado que estiver acima do intervalo $|z| \geq 3$ será considerado **insatisfatório**.

Tabela 26 - Índice z referente ao Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Tecido Vegetal

		K	Cu	Zn
Rodada 1	Amostra 2	0,5	0,0	1,3
	Amostra 3	-0,6	-1,1	0,9
Rodada 2	Amostra 4	3,2	-0,1	-1,0
	Amostra 5	5,3	-0,4	-1,3
Rodada 3	Amostra 7	-0,1	0,0	-1,8
	Amostra 9	-0,6	-0,6	-0,8
Rodada 4	Amostra 11	-0,3	-1,0	-2,5
	Amostra 12	-1,1	-2,2	-0,6

O ensaio de proficiência é composto pela determinação de 12 parâmetros: nitrogênio, cálcio, fósforo, magnésio, potássio, enxofre, sódio, boro, cobre, ferro manganês e zinco. O LECA participou apenas dos ensaios realizados para potássio, cobre e zinco, obtendo o “índice z robusto” satisfatório para a maioria dos ensaios, com exceção das amostras 4 e 5 para o metal potássio, amostra 11 para o metal zinco e amostra 12 para o metal cobre. O resultado insatisfatório para o potássio foi devido ao preparo incorreto de solução padrão para a análise, o qual foi resolvido para as amostras seguintes. Já com relação ao zinco e ao cobre o resultado insatisfatório pode estar relacionado com a perda de

material durante a digestão da amostra, a qual foi feita em chapa de aquecimento com sistema de refluxo aberto, haja vista que apenas uma das duas amostras da rodada teve índice insatisfatório.

ANEXO D – Ensaio de Proficiência em Água – 3ª Rodada Medição de Metais em Água Mineral.

O Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), no qual este projeto de mestrado está sendo desenvolvido, está cadastrado no ensaio como PEP3.3/Ba53. O ensaio de proficiência foi composto da análise dos metais bário, cálcio, estrôncio, magnésio, potássio e sódio em água mineral. O LECA participou apenas da análise de bário, no qual obteve resultado considerado satisfatório de acordo com o valor do “índice z robusto” que foi de 1,6.