



Centro de Estudos Ambientais

Trabalho de Conclusão de Curso

Graduação em Geografia

Monitoramento da Composição Isotópica e Físico-Química da Água de Chuva no Município de Rio Claro (SP)

Aluno: Vinícius dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Didier Gastmans

**Rio Claro
2015**

Vinícius dos Santos

Monitoramento da Composição Isotópica e Físico-Química da Água de Chuva no Município de Rio Claro (SP)

Trabalho de Conclusão de Graduação apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, para obtenção do grau de bacharel em Geografia.

Comissão Examinadora

Rio Claro, ____ de _____ de _____.

Assinatura do aluno

Assinatura do orientador

543.31 Santos, Vinícius dos
S237m Monitoramento da composição isotópica e físico-química da água de chuva no município de Rio Claro (SP) / Vinícius dos Santos. - Rio Claro, 2015
51 f. : il., figs., gráfs., tabs., mapas

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Geografia)
- Universidade Estadual Paulista, Centro de Estudos Ambientais de Rio Claro
Orientador: Didier Gastmans

1. Água - Composição. 2. Isótopos ambientais. 3. Precipitação. 4. Mudanças climáticas. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu pai Valdeci e mãe Sonia, pela educação, incentivo, exemplo, motivação, inspiração e determinação que sempre foram passadas a mim, e por proporcionar a realização deste curso de graduação e trabalho, importantíssimo para minha vida.

A minha mãe Leildes e irmãs Juliana, Katia e Bruna, por toda atenção, cuidado e aprendizado durante todos esses anos da minha vida. A toda minha família, avó, tias, tios, primos e primas.

Ao meu orientador Didier, por todas as conversas, lições e aprendizados durante a realização deste projeto.

Aos meus amigos, Japa, Isquimo, Amicis, Rafa Contador, Ponte, Ninho e agregados Belo, Grazi e Rafa Zoreia, pela convivência, paciência, risadas e zueira durante esses poucos mais intensos meses de morada na República Intão, com toda certeza os momentos mais engraçados e sensacionais da graduação.

Aos amigos Filier, Mentira, Preguiça, Felipe Marostegan, Aline Porto, Bota, Lucas Pissoloto e Helton por todos os esplendorosos e divinos momentos que passamos juntos nesses anos de graduação. Aos meus colegas de classe pela convivência durante esses anos.

A Geoplan Júnior – Soluções Locacionais e todos os seus membros de todas as gestões que participei pela experiência inigualável e sem dúvida a melhor durante minha graduação, me tornando uma pessoa e um profissional geógrafo capacitado e preparado para a vida.

Ao Mateus por me estender a mão nos primeiros anos de graduação e pela convivência durante esses anos.

A todos os funcionários e professores da UNESP, departamento de geografia, DEPLAN, biblioteca, CEAPLA, CEA, IGCE e aos laboratórios do departamento de geologia, sempre receptivos e solidários.

Agradeço, também, a FAPESP, pela concessão de bolsa de iniciação científica, base do projeto deste trabalho.

Aos meus amigos Caio e Igor, pela amizade de tantos anos e parceria.

Enfim a todas as pessoas que me ajudaram direta e indiretamente, a chegar onde cheguei. Sem elas, com toda a certeza, eu não conseguiria realizar tamanha façanha.

RESUMO

O presente trabalho de graduação avaliou as variações sazonais na composição isotópica e físico química das águas de chuva no município de Rio Claro, a partir de uma estação coletora da precipitação instalada nas dependências do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP Rio Claro. Amostras de água compostas da precipitação mensal total foram utilizadas para determinação do seu conteúdo isotópico, enquanto a coleta de amostra composta semanal da precipitação, teve sua composição físico-química analisada. As determinações das razões isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) foram realizadas em amostras duplicatas. Uma alíquota foi enviada aos laboratórios da IAEA (*International Atomic Energy Agency*) em Viena, para a determinação dos isótopos estáveis, e posterior disponibilização dos resultados no banco de dados GNIP, e ao Laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Geologia Aplicada do IGCE-UNESP, em Rio Claro, junto com as amostras para determinação da composição físico química da água de chuva. Foi realizada a avaliação da origem de massas de ar e partículas atmosféricas que atingem o município, utilizando-se o modelo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), indicando que a maioria das trajetórias obtidas tiveram sua origem no interior do continente sulamericano, com variações associadas as estações do ano. Os resultados obtidos com os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, apontam para uma composição da água de chuva relacionada a fontes que originam a precipitação em Rio Claro, estando a reta local ($\delta^2\text{H} = 8,54\delta^{18}\text{O} + 14,16$) com inclinação similar a Reta Meteorica Global. Os resultados físico químicos, caracterizam a água de chuva como levemente ácida (pH de 6,61), com composição química caracterizada pela presença de concentrações expressivas de: NH_4 , SO_4^{2-} , K, HCO_3 e Ca, que foram associados as atividades agroindustriais da região, como o polo cerâmico, o uso do solo com as atividades agrícolas e a frota de veículos automotores.

PALAVRAS-CHAVE: Isótopos ambientais, precipitação, mudanças climáticas.

ABSTRACT

The main purpose of this graduation project was to evaluate the seasonal variations in rain water chemical and isotopic composition in Rio Claro, based on a rain sampling station installed on the Centro de Estudos Ambientais (CEA) UNESP Rio Claro. Monthly composite rain samples were used to determine isotopic content, while weekly rain samples had their physical and chemical composition analyzed. Stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) were determined in duplicate samples: one sample analyzed in the Laboratório de Hidrogeoquímica Departamento de Geologia Aplicada do IGCE-UNESP, Rio Claro, and the second samples delivered to the laboratories of the IAEA (International Atomic Energy Agency) in Vienna, to be incorporated to the GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation). Chemical composition of rain water was determined at the Laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Geologia Aplicada do IGCE-UNESP, Rio Claro. An assessment of the origin of air masses and atmospheric particles was performed using the HYSPLIT model (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), which indicated that most trajectories were originated from the South American continent, with variations associated to the different seasons. The stable isotopic composition is aligned according the local meteoric water line ($\delta^2\text{H} = 8,54\delta^{18}\text{O} + 14,16$), which presents a similar inclination to the Global Meteoric Water Line. Rainwater in Rio Claro are acid (pH about 6.61), and the chemical composition is characterized by the presence of NH_4 , SO_4^{2-} , K, HCO_3 and Ca as major constituents. This composition is related to the agricultural and industrial activities from the region, such as: ceramic activity, the use with agricultural activities and the automotive fleet.

KEYWORDS: Environmental Isotopes, precipitation, climate change.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. PADRÕES DE PRECIPITAÇÃO EM TERRITÓRIO BRASILEIRO.....	4
4. ISOTOPOS AMBIENTAIS E SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS CLIMÁTICOS .8	
4.1. Composição isotópica da precipitação no Continente Sulamericano	13
4.2. Composição química da água de chuva	16
5. MÉTODOS	19
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
6.1. Avaliação da Composição Isotópica da Precipitação na Região Tropical do Brasil	27
6.2. Dados Meteorológicos	30
6.3. Composição isotópica da precipitação em Rio Claro.....	31
6.4. Trajetórias de partículas que atingiram Rio Claro	37
6.5. Composição físico química da precipitação	41
7. CONCLUSÕES	47
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

As constantes modificações observadas nas condições da dinâmica do clima em escala global, e sua possível influência na modificação dos processos e ciclos naturais, vêm preocupando cientistas de diversas áreas da ciência, como climatologia, hidrologia, meteorologia, outras.

Uma das ferramentas incorporadas a estudos climáticos, e que vem sendo largamente utilizada com o objetivo de se compreender as variações produzidas pelas mudanças climáticas e suas consequências sobre o ciclo hidrológico, é a análise das variações na composição isotópica da precipitação. Sua utilização está embasada no fracionamento isotópico sofrido pelos isótopos de oxigênio e hidrogênio, quando de mudanças no estado físico da água (líquido, sólido e vapor), e que podem ser diretamente relacionados a variações de temperatura, pressão atmosférica, assim como possibilitar a associação com a origem das massas de vapor, proporcionando dessa forma uma associação entre as condições climáticas e a precipitação. (FRITZ & FONTES, 1980; CLARK & FRITZ, 1997; CLARK & ARAVENA, 2005).

Com o objetivo de monitorar o conteúdo isotópico das águas da precipitação ao redor do planeta, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA – *International Atomic Energy Agency*), em parceria com a Organização Meteorológica Mundial (WMO – *World Meteorological Organization*), vem desde 1961, coordenando um amplo programa de monitoramento mensal e global da composição isotópica da água nas precipitações, denominado GNIP (*Global Network of Isotopes in Precipitation*), por meio da coleta regular de precipitação e análise do seu conteúdo nos denominados isótopos ambientais (oxigênio (^{18}O), deutério (^2H) e trítio (^3H)), buscando, dessa maneira, a criação de um banco de dados aberto e disponível no site da IAEA (http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html), capaz de fornecer informações importantes para estudos e pesquisas em hidrologia, e mais recentemente em climatologia, oceanografia e hidrometeorologia (ROZANSKI et al., 1993).

Os primeiros estudos sobre a composição isotópica de águas naturais no Brasil iniciaram-se na década de 1960, a partir de um projeto internacional patrocinado pela IAEA e WMO. Foram instaladas, a partir de 1961, estações coletoras de precipitação nas cidades de Cuiabá - MT, Natal - RN, Rio de Janeiro - RJ e Uaupês - AM. A partir de 1965, estações foram instaladas nas cidades de Belém - PA, Brasília - DF, Fortaleza - RE, Manaus - AM, Porto Alegre - RS, Porto Velho - ES e Salvador - BA. Essa rede de estações funcionou regularmente até meados da década de 1980. Estudos isotópicos em território brasileiro tiveram incremento com a instalação do Laboratório de espectrometria de massa no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), quando foram iniciadas pesquisas regionais em algumas áreas do Sudeste (DALL'OLIO, 1976).

Apenas no ano de 2008 monitoramentos isotópicos relacionados a precipitação foram retomados em território brasileiro, com a instalação de uma estação de coleta da precipitação, incorporada pela GNIP, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, localizado na cidade de Belo Horizonte (MG).

Nesse cenário, torna-se importante a realização de estudos na área de hidrologia isotópica, associados à climatologia, em território brasileiro, possibilitando a compreensão das variações do conteúdo isotópico das precipitações, e que possam contribuir com informações consistentes para os debates em pesquisas relacionadas à área de mudanças climáticas.

Dessa forma, no ano de 2013 foi instalado nas dependências do Centro de Estudos Ambientais (CEA) no campus da UNESP Rio Claro, mais uma estação de coleta de águas meteóricas para determinação de conteúdo isotópico no Brasil, incorporada a rede GNIP (Estação Rio Claro (UNESP) GNIP Code: 8374701).

Aliado ao monitoramento da composição isotópica das águas da precipitação, o monitoramento contínuo da composição química da precipitação na cidade de Rio Claro, proposto por esse trabalho, possibilitará a verificação do impacto causado pelas emissões antropogênicas e naturais produzidas no entorno da cidade.

2. OBJETIVOS

A pesquisa proposta tem por objetivo estudar, compreender e avaliar a variação sazonal da composição isotópica e físico-química das águas meteóricas no município de Rio Claro, por meio da coleta contínua de amostras de água de chuva, atendendo aos requisitos e métodos de coleta e amostragem preconizados pela IAEA, no caso das amostras para análise isotópica. Além disso, pretende-se apresentar e discutir resultados de isótopos da precipitação de outras cidades brasileiras.

Como objetivo secundário, pretende-se por meio das análises físico-químicas semanais das águas meteóricas coletadas, avaliar a influência da atividade antrópica existente na região de Rio Claro, sobre a composição química da precipitação.

Todas essas informações foram avaliadas conjuntamente com informações meteorológicas da estação meteorológica instalada nas dependências do Campus da UNESP – Rio Claro (Prefixo DAEE D4-112M).

3. PADRÕES DE PRECIPITAÇÃO EM TERRITÓRIO BRASILEIRO

As interações que ocorrem entre a atmosfera e a superfície terrestre são de extrema importância para os estudos de hidrologia isotópica, visto que as principais mudanças isotópicas ocorrem na interface entre a estratosfera e a superfície.

É neste nível que estão presentes os principais elementos que contribuem para o controle climático do planeta Terra, influenciando diretamente os processos de formação da precipitação e composição química e isotópica da água da chuva.

Dentre esses elementos temos: o vapor d'água, que apresenta distribuição não uniforme, e que dependendo da fonte de água na superfície, relaciona-se com os processos de condensação e evaporação; o ozônio (O_3) que atua como agente de absorção e reflexão de raios solares, e é importante para o balanço de radiação do planeta; e os materiais particulados, provenientes do solo, do oceano, da atividade vulcânica e vegetação e também atividade antrópica, fornecendo diversos elementos químicos para a composição química da água (MENDONÇA e DANNI-OLIVEIRA, 2007).

Aproximadamente 95% da água presente na atmosfera está sob a forma de vapor, que em função do resfriamento adiabático de massas de ar que se elevam na atmosfera, formam as nuvens, constituídas por meio da agregação de partículas de origens variadas. Com o aumento do peso das gotas de água, que se torna superior as forças que o mantém em suspensão, ocorre a precipitação (BERNER, 2012).

A formação da precipitação está relacionada aos movimentos de condução, advecção, convecção, evaporação e condensação do ar presentes na interface do sistema superfície-atmosfera, influenciado pela variação da temperatura e da pressão. Segundo Mendonça e Danni-Oliveira (2007), o conjunto desses movimentos atmosféricos em escala global é denominado de circulação atmosférica ou circulação geral da atmosfera, determinando três grandes zonas climáticas: zonas de baixas latitudes ou zona intertropical, zonas

de médias latitudes ou zona subtropical e zonas de altas latitudes ou zona polar. Os centros de alta pressão são reconhecidos como anticiclones e os de baixa pressão como ciclones ou depressões.

A circulação atmosférica no Hemisfério Sul é comandada por três anticiclones: o Anticiclone de Santa Helena associado ao Anticiclone Semifixo do Atlântico localizado no Oceano Atlântico; o Anticiclone da Ilha de Páscoa e o Anticiclone Semifixo do Pacífico, localizados sobre o Oceano Pacífico; e o Anticiclone de Mascarenhas, situado no Oceano Índico (MENDONÇA e DANNI-OLIVEIRA, 2007).

A ação desses anticiclones está associada a zonas de alta pressão tropicais, que se formam aproximadamente nas latitudes de 30° Norte e Sul do Equador, dão origem a uma corrente de jato que converge sob altas altitudes. Em superfície essa corrente de ar possui direção de leste para oeste, caracterizada por ventos alísios, que se dirigem em direção ao Equador nos dois Hemisférios (ventos de direção nordeste no Hemisfério Norte e ventos de direção Sudeste no Hemisfério Sul), e acabam se encontrando nas zonas de baixas pressões equatoriais, em latitudes de 10° Norte e Sul, originando a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) (MENDONÇA e DANNI-OLIVEIRA, 2007).

A localização da ZCIT em média na latitude 5°N, está associada a maior área continental do Hemisfério Norte, o que propicia uma maior troca de calor com a atmosfera. Entretanto em função da movimentação solar a ZCIT desloca-se durante todo o ano, produzindo forte perturbação atmosférica, que provoca grande instabilidade, ocasionando alta nebulosidade e elevada quantidade de precipitação, que pode ser acompanhada por trovões e relâmpagos. Esses processos instáveis acompanham o movimento da ZCIT no decorrer do ano (MENDONÇA e DANNI-OLIVEIRA, 2007).

No Hemisfério Sul existe uma zona de convergência, conhecida como Zona de Convergência Subtropical, associada a processos pluviométricos convectivos. A presença, no Oceano Atlântico, de um anticiclone semipermanente, caracterizado pela orientação Noroeste-Sudeste, que estende-se do sul da região amazônica até a porção central do Atlântico sul, denominado de Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), resultante da intensificação do calor e da umidade produzida no encontro das massas de ar

quentes e úmidas da Amazônia e do Atlântico Sul, na zona central deste oceano (MENDONÇA e DANNI-OLIVEIRA, 2007).

A ZCIT e ZCAS são importantes sistemas atmosféricos que provocam precipitação no Brasil. O primeiro é responsável pelas precipitações nas regiões norte e nordeste do país, principalmente no verão e inverno (Figura 1). O segundo também gera abundantes precipitações no verão, mas principalmente na região Sudeste (TAVARES e SILVA, 2008).

Segundo Vuille & Werner (2005), estudos de circulação regional da América do Sul, vêm discutindo de maneira mais acentuada a existência de um sistema de monção durante o verão austral, apontando para diversas características que também podem influenciar na composição isotópica da precipitação sobre o continente.

Durante os meses de verão (dezembro a janeiro) um forte gradiente de temperatura sobre o continente é criado, gerando zonas de baixa pressão atmosférica, como a Depressão do Chaco no oeste da América do Sul, (cerca de 20°S) e zonas de circulação anticiclônica de alta pressão como a Alta da Bolívia, produzindo um fluxo atmosférico de intensa umidade, proveniente dos oceanos para o continente, provocando mudanças na precipitação, mais intensa nessa época do ano. Já durante o inverno (junho a agosto) o gradiente de temperatura diminui, e o fluxo de umidade perde intensidade provocando queda no regime de precipitação (Figura 1) (TAVARES e SILVA, 2008).

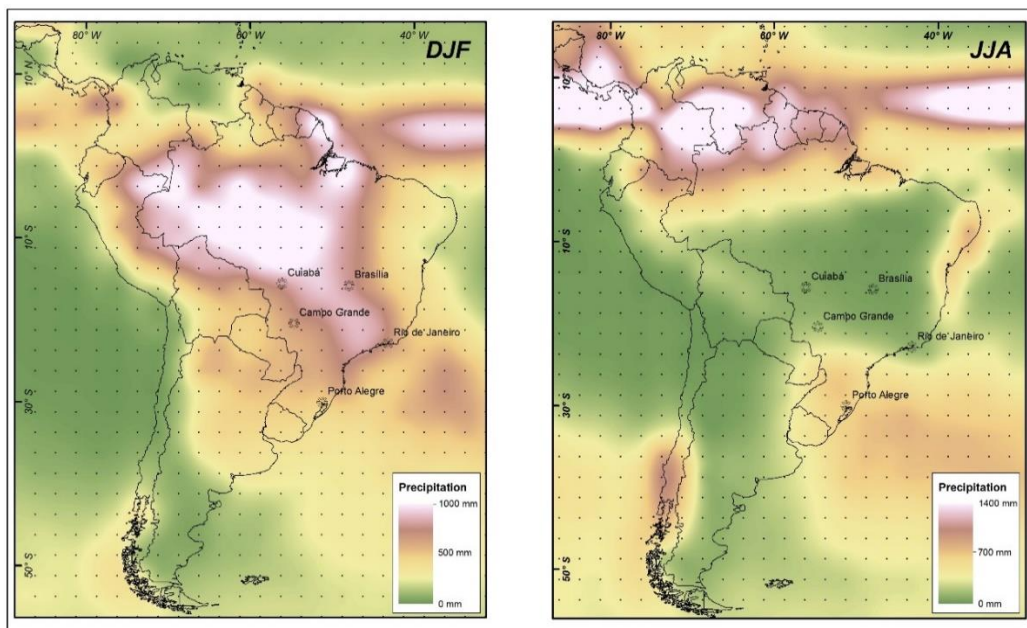


Figura 1: Variação Sazonal da precipitação no Brasil. Fonte:
http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/global_precip/html/wpage.cmap.html

Outro importante centro de ação, que compõe a dinâmica atmosférica sobre o território brasileiro, é o Anticiclone Migratório Polar, que tem sua origem em áreas polares de baixas pressões, situadas na zona Subpolar do Pacífico Sul. Esse anticiclone, desloca-se de sudeste para nordeste, subdividindo-se em dois ramos, devido ao bloqueio exercido pela Cordilheira dos Andes, formando a Massa Polar Atlântica (MPA) e a Massa Polar Pacífica (MPP). O ar proveniente desse anticiclone possui baixa temperatura e umidade, porém conforme seu avanço ocorre em direção Norte, as temperaturas vão aumentando, assim como a umidade, ou seja, o ar se tropicaliza, caracterizando a formação de sistemas frontais, que afetam principalmente a região Sul e Sudeste do território brasileiro, além de originar as Frentes Polares Atlânticas (FPA), que influenciam diretamente no regime de chuva no Estado de São Paulo (MENDONÇA e DANNI-OLIVEIRA, 2007).

4. ISÓTOPOS AMBIENTAIS E SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS CLIMÁTICOS

Isótopos são átomos do mesmo elemento químico com massa molecular distinta, ou seja, apresentam mesmo número de prótons, mas com número de nêutrons distinto. A denominação isótopos ambientais deve-se a sua ocorrência generalizada no meio ambiente, auxiliando na compreensão de processos naturais. Os isótopos que ocorrem em maior abundância no meio ambiente são os de: H, C, N, O e S (MARTINELLI, 2009).

Na molécula de água são encontrados os isótopos de hidrogênio e oxigênio, utilizados em estudos hidrológicos como traçadores ou marcadores de águas superficiais e subterrâneas, indicando a proveniência da água de recarga em um aquífero, ou indicando a idade das águas subterrâneas contidas em um aquífero. Também são utilizados em reconstituições paleoclimáticas, por meio da avaliação da composição isotópica das precipitações (CLARK & FRITZ, 1997).

As principais características dos isótopos de hidrogênio e oxigênio são apresentadas na Tabela 1. Os isótopos de hidrogênio que possuem maiores concentrações na natureza são os estáveis, ^1H e ^2H , enquanto o isótopo menos abundante é radioativo, o trítio (^3H). O trítio é naturalmente produzido pela ação de raios cósmicos sobre o nitrogênio na atmosfera. Sua aplicação em estudos hidrogeológicos sofreu um incremento a partir da realização de testes nucleares na década de 1950, o que aumentou consideravelmente a sua concentração nas águas meteóricas. É utilizado como traçador isotópico para estudos sobre a movimentação de águas subterrâneas, oferecendo informações sobre o seu tempo de residência (CLARK & FRITZ, 1997).

Em função das baixas concentrações a abundância dos isótopos estáveis é expressa em termos da razão do isótopo menos abundante em relação ao mais abundante. Para o oxigênio, por exemplo, a razão isotópica é representada pela relação entre $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, resultando numa razão de aproximadamente 0,00204. Para o hidrogênio a razão isotópica é representada pela relação entre o $^2\text{H}/^1\text{H} = 0,015$ (MOOK, 2002).

Tabela 1 - Isótopos

Elemento	O ₂			H		
Isótopos	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O	¹ H	² H	³ H
Abundancia natural	0,9976	0,0004	0,00205	0,99985	0,00015	< 10 ⁻¹⁷
Estabilidade	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Radioativo
Meia vida (ano)	-	-	-	-	-	12,4

Fonte dos dados: MOOK, 2002.

Como a medida das razões isotópicas absolutas é relativamente complexa, exigindo espectrômetros de massas sofisticados, essas razões ao invés de serem expressas como a relação isotópica (R), são expressos como valores da notação delta (δ), que representa a razão de uma espécie em relação a um padrão internacional, o VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), utilizado nas relações isotópicas do hidrogênio (²H/¹H) e do oxigênio (¹⁸O/¹⁶O) (MARTINELLI, 2009).

Como os valores do (δ) são numericamente muito pequenos convencionou-se que os resultados encontrados devam ser multiplicados por mil passando a ser expresso pelo símbolo (‰ – partes por mil) (MARTINELLI, 2009). Para o oxigênio, essa razão isotópica pode ser expressa da seguinte forma:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{amostra}} = \left(\frac{m\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{amostra}}}{m\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{referência}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰ VSMOW}$$

Devido às diferenças na massa dos isótopos e alterações no comportamento físico químico do elemento químico, ocorre o processo de fracionamento isotópico. Processo no qual ocorre variação da proporção de isótopos de um mesmo composto, devido a alteração do seu estado físico químico. No decorrer do processo de fracionamento isotópico ocorre empobrecimento ou enriquecimento de um determinado isótopo (MARTINELLI, 2009).

Nas mudanças de fase da água, o fracionamento isotópico provoca variação na composição isotópica, devido à diferença de massa dos isótopos de hidrogênio e oxigênio, acarretando na diferença entre as forças de ligação das moléculas. Deste modo, o isótopo mais pesado (^{18}O e ^2H , por exemplo) exibe uma ligação mais forte do que o mais leve (^{16}O e ^1H), exigindo mais energia para sua dissociação. Assim, o fracionamento isotópico tende a aumentar com a diminuição da temperatura e a diminuir com aumento desta, já que o aquecimento gera uma energia térmica fracionando o elemento (MACHADO, 2005 apud VASCONCELLOS, 2011).

O fator de fracionamento é expresso pela razão entre duas razões isotópicas (reagente/produto):

$$\alpha = R_r / R_p$$

R_r (líquido) e R_p (vapor)

As variações nos processos de condensação e evaporação do sistema superfície-atmosfera foram observadas inicialmente por Friedman (1953). Craig (1961), avaliando amostras de águas meteóricas coletadas em diversas partes do globo, observou uma relação linear entre as razões isotópicas de ^2H e ^{18}O . Essa relação linear foi denominada por ele de Reta Meteórica Mundial ou *Global Meteoric Water Line* (GMWL).

No processo de condensação o oxigênio e o deutério usam um determinado fator de fracionamento que varia com a temperatura. Essa relação entre os fatores é constante, aproximadamente em torno de 8‰ (CRAIG, 1961). O mesmo ocorre na precipitação onde esse valor chega a 8,7‰. Deste modo, Craig (1961) concluiu que a relação entre ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) se mantém em torno de 8‰, assim, a equação que dá origem a reta meteórica global é dada:

$$\delta\text{D} = 8. \delta^{18}\text{O} + 10$$

Dansgaard (1964), introduziu o conceito de excesso de deutério, representado pela equação, $d = \delta^2H - \delta^{18}O$. Na reta meteórica, a intersecção próxima de 10 representa o excesso de deutério. Variações nos valores de (d) maiores que 10, indicariam sucessivos processos de evaporação, podendo ser relacionados a origens distintas para as fontes de vapor.

Por meio do monitoramento de estações da IAEA / WMO espalhadas pelo mundo, comprovou-se que as mais diferentes áreas do globo aproximam essa reta e ela é utilizada em diversos estudos e pesquisas para comparação de resultados isotópicos.

Além disso, alguns fatores ambientais influenciam diretamente nos processos de fracionamento, consequentemente na composição isotópica das águas meteóricas no globo. Esses fatores foram avaliados por Dansgaard (1964), com revisões posteriores por Rozanski et al. (1993) e estão relacionados: à latitude do ponto de coleta, temperatura média do local, localização do ponto em relação à linha de costa (continentalidade), altitude, e efeitos relacionados à sazonalidade e a quantidade de precipitação.

A avaliação do banco de dados GNIP (Figura 2) revelou a distribuição do conteúdo isotópico das águas de chuva nas diferentes áreas do globo e sua relação com os fatores climáticos de cada região.

A distribuição do conteúdo isotópico da precipitação no globo está diretamente relacionada as fontes de umidade global, como o oceano tropical, que produz cerca de 65% do fluxo de evaporação global entre as latitudes de 30°S a 30°N (PEIXOTO e OORT, 1983 apud ROSKANZI, 1993).

O conteúdo de $\delta^{18}O$ na precipitação é mais enriquecido nos trópicos e diminui em direção aos polos, devido à queda da temperatura, uma vez que o fracionamento depende da temperatura (ROSKANZI et al 1993).

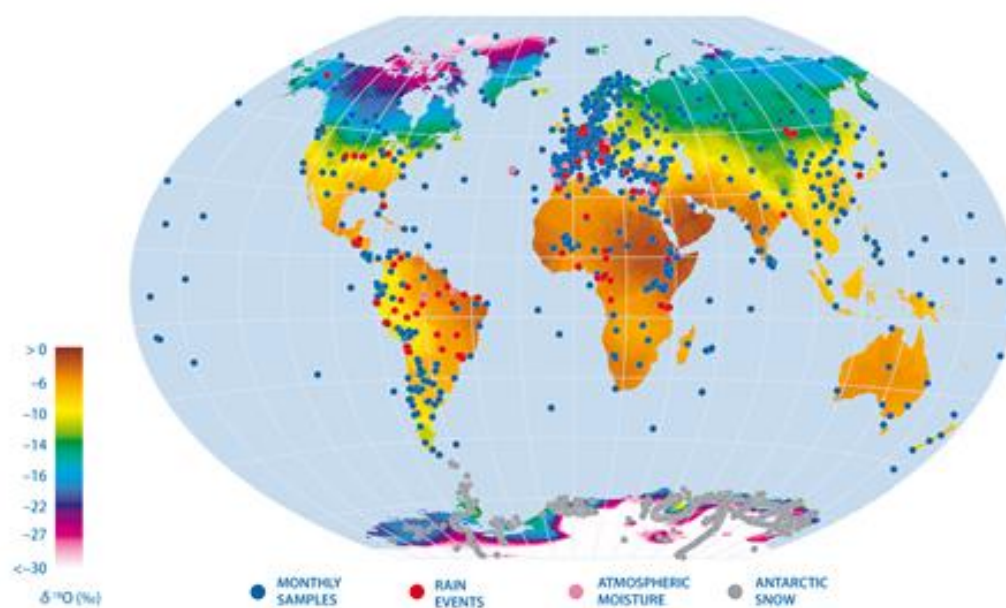


Figura 2 - Estações GNIP no mundo

Estações GNIP localizadas no interior do continente possuem valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais elevados que em regiões litorâneas (Figura 3), devido à perda de isótopos pesados conforme o deslocamento da massa de ar em direção ao interior do continente ou ainda a adição de vapor d'água mais leve na massa de ar que se desloca continente a dentro, devido a processos de evaporação (PEREIRA, 2007).

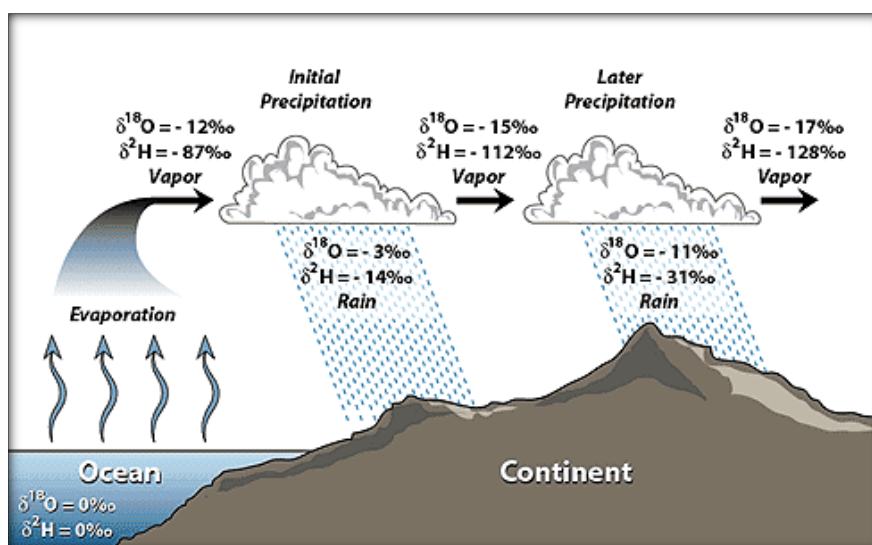


Figura 3 - Empobrecimento isotópico da precipitação em direção ao continente. Fonte:

<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>

Em regiões cujo regime de precipitação é intenso, como na Bacia Amazônica, nos sistemas de monções no continente Asiático, e em ilhas oceânicas tropicais, o conteúdo dos isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas estações chuvosas é mais empobrecido, quando comparado com a época seca, demonstrando uma relação inversa ao volume de água precipitado. Esse efeito ocorre com a intensificação no processo de condensação, havendo um resfriamento mais elevado, aumentando o fracionamento isotópico, além disso, na época seca as gotas de chuva podem ser evaporadas no deslocamento até a superfície (DANSGAARD, 1964).

Há também uma relação entre a altitude e o fracionamento isotópico. Estações localizadas em regiões de níveis elevados de altitudes como nos Andes na América do Sul e em cadeias montanhosas no leste Europeu, apresentaram valores negativos comparados com estações menos elevadas. Isto se deve a diminuição da temperatura e também aos processos de expansão adiabática das massas de ar que sobem em altitude, por diminuição da pressão. O vapor remanescente diminui a cada elevação da massa de ar, perdendo isótopos pesados, resultando em processo de condensação empobrecidos e consequentemente em precipitações mais leves (PEREIRA, 2007).

4.1. Composição isotópica da precipitação no Continente Sulamericano

Da mesma maneira que a precipitação, o conteúdo isotópico observado nas águas de chuva na América do Sul é controlado por quatro grandes fatores: fontes de umidade atmosférica (Oceanos Atlântico e Pacífico, e o Mar Caribenho); a cadeia montanhosa dos Andes, que funciona como uma barreira que bloqueia e muda a direção das massas de ar; a Bacia Amazônica, com sua forte e intensa evaporação; e o movimento sazonal da ZCIT, demonstrando na Figura 4. (ROZANSKI & ARAGUÁS, 1995).

Considerando os sistemas atmosféricos numa escala regional, é válido descrever a influência do sistema de monção da América do Sul, em relação ao conteúdo isotópico das precipitações originadas por este sistema. O estabelecimento de um regime mais abrupto de precipitações durante o verão, na região dos trópicos e em áreas subtropicais da América do Sul, está

claramente associado a presença do sistema de monção, criado pelo gradiente de temperatura, que cria ações convectivas atuantes na Cordilheira dos Andes e no sul da Amazônia (VUILLE et al., 2005).

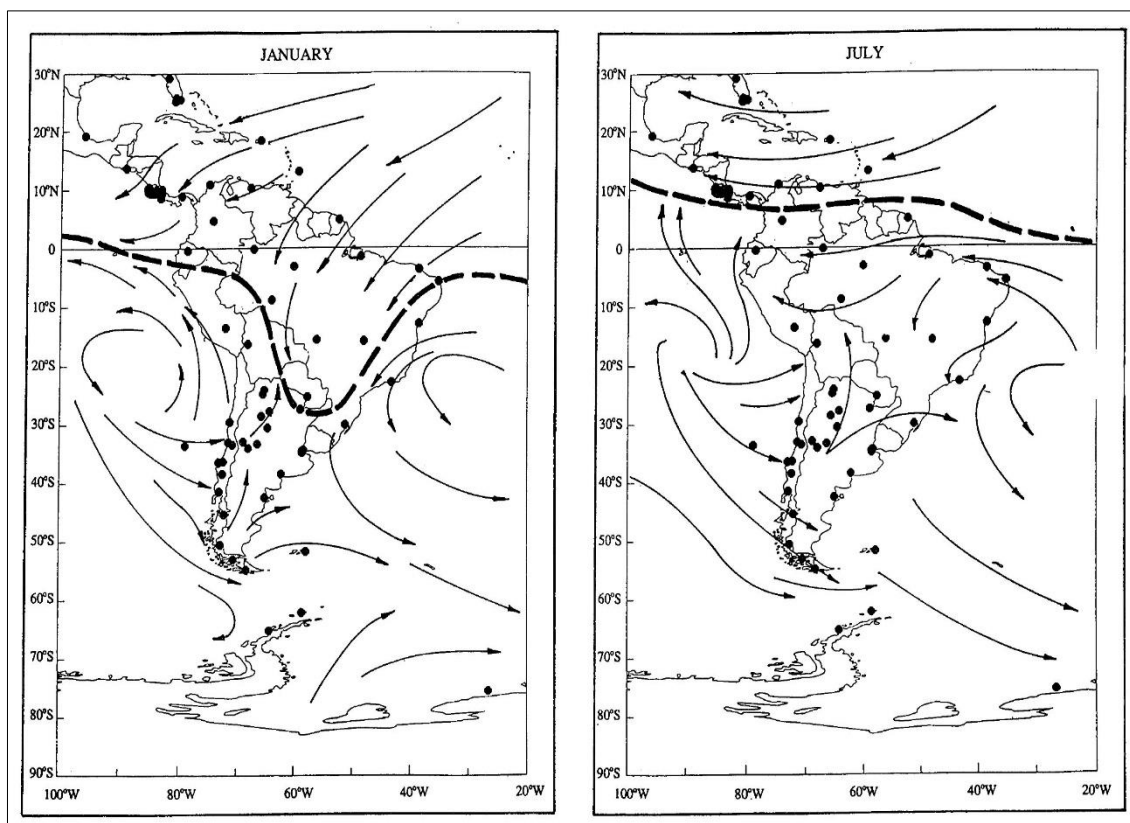


Figura 4 – Movimentação sazonal da ZCIT (Rozanski & Araguás, 1995).

O sistema de monção possui uma correlação negativa com a composição isotópica do $\delta^{18}\text{O}$ na Bacia Amazônica, na região central dos Andes e no sudeste da América do Sul, devido a quantidade de chuva, exceto no litoral do Brasil, entre 10°S e 20°S, em que a correlação é positiva (VUILLE et al., 2005).

Precipitações mais empobrecidas são afetados pelo efeito de quantidade, provocado pela convecção em escala vertical. Durante a condensação, moléculas enriquecidas isotopicamente (mais pesadas) vão sendo removidas, deixando a composição isotópica do vapor restante mais leves, acarretando, posteriormente, numa precipitação empobrecida. Quanto maior for a natureza do processo de convecção, maior será o empobrecimento do vapor e consequentemente da água de chuva (VUILLE et al., 2003).

A distribuição do conteúdo isotópico da precipitação na América do Sul, pode ser subdividida em três zonas distintas: as regiões que se estendem da linha do equador até os trópicos (0°S a 30°S), onde a quantidade de precipitação é maior (efeito de quantidade); regiões de transição intertropicais (aproximadamente 40°S), onde são observadas grandes variações de temperatura e precipitação; e regiões de altas latitudes, que apresentam pequenos índices pluviométricos, onde a temperatura passa a ser o principal agente associado a variação do conteúdo isotópico. Vale ressaltar também, nas regiões de elevadas altitudes (região dos Andes), ocorre o empobrecimento no conteúdo de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, devido ao efeito de altitude.

A partir da década de 1960, vários estudos do conteúdo isotópico da precipitação foram realizados no Brasil. A avaliação realizada nas cidades de Brasília, Cuiabá, Porto Velho, Uaupês, Manaus, Porto Alegre, Rio de Janeiro, Salvador, Natal, Fortaleza e Belém, demonstrada por Dall'Olio (1976) conclui que as variações dos conteúdos isotópicos de ^{18}O e ^2H de cada estação, refletem corretamente as variações das condições climáticas de cada localidade geográfica.

Dall'Olio (1976), também avalia a composição isotópica da precipitação na Bacia Amazônica, a partir de amostras coletadas no ano de 1974. Estações de coleta estavam localizadas em diferentes regiões da bacia, na Ilha de Marajó, Belém - PA, Taperinha - PA, Manaus - AM e Benjamin Constant - AM. Os resultados isotópicos foram obtidos pelo laboratório de Ciência Ambientais do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) em Piracicaba.

O estudo apresenta modelos estatísticos em comparação com as teorias dos processos hidrológicos, como a destilação Rayleigh, para determinação da influência de evapotranspiração na bacia. A partir de uma série de cálculos com parâmetros do clima, precipitação, temperatura, fluxo de vapor das massas de ar que percorrem a região e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das estações, considerou-se que a evapotranspiração é uma fonte de vapor que permite interpretar a composição isotópica da precipitação da região amazônica.

4.2. Composição química da água de chuva

Normalmente as águas de chuva são diluídas em relação as águas continentais (subterrâneas e superficiais) e marinhas, diluição essa relacionada com a forma em que a chuva foi formada. A evaporação na atmosfera envolve intensa separação de moléculas, e o vapor presente nas nuvens pode incorporar e dissolver gases e aerossóis, mantendo concentrações dissolvidas até que ocorra a condensação, resultando na alteração de sua composição química, e variações de pH (BERNER, 2012). Esse processo realiza a limpeza da atmosfera, sendo denominado de *rainout*, devido a incorporação dessas partículas e solutos.

Quando o vapor d'água atinge a temperatura do ponto de orvalho, e a chuva é formada logo abaixo da base da nuvem, partículas começam a ser removidas conforme as gotas de água vão caindo. Esse processo de remoção de partículas, que altera a composição de água da chuva, é denominado de *washout* (BERNER; BERNER 1996 apud MARTINS, 2008). Todo esse processo de agregação, transporte e reposição de partículas na atmosfera pela precipitação funciona como um processo de purificação por destilação natural da água.

Os componentes químicos dissolvidos na água de chuva são derivados principalmente de partículas em suspensão no ar, que fornecem elementos como: Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} e Cl^- ; e dos gases atmosféricos (CO_2 , SO_4^- , NH_4^+ e NO_3^-). As partículas e gases dissolvidos na água da chuva resultam de variadas fontes, relacionadas a diferentes processos e lugares. As principais fontes são: marinhas, que fornecem aerossóis de sais marinhos; as terrestres (relacionadas à poeira do solo e emissões biológicas); e antrópica, gerada pelas indústrias, queima de vegetação, emissão por veículos automotores, entre outros (Figura 5).

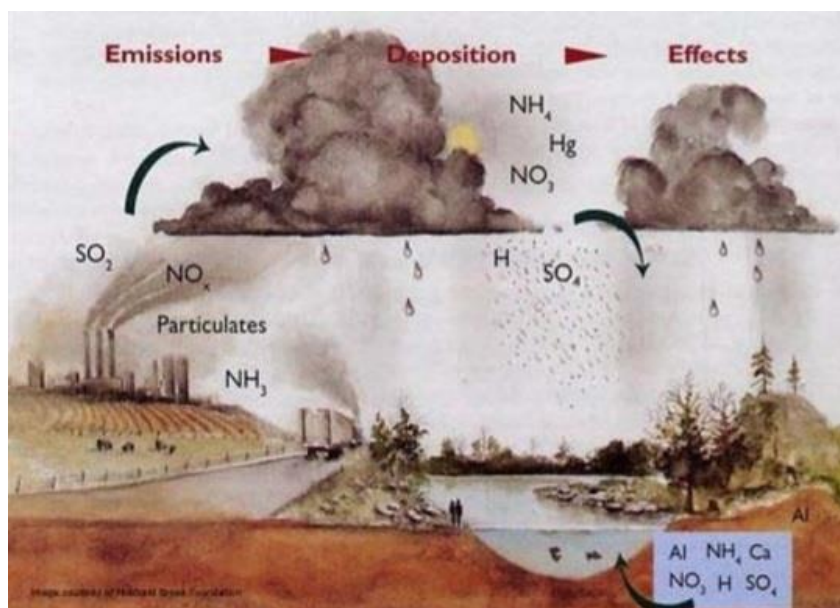


Figura 5 – Compostos encontrados na água da chuva. Fonte: KEETSA POLLUT. Apud MARTINS, 2008

Deste modo, é possível afirmar que a composição química da precipitação varia de acordo com a proximidade da fonte de material particulado, e ou dissolvido. No caso de áreas próximas a região litorânea, onde é preponderante a influência marinha, sua importância relativa é maior, sendo diminuída conforme aumenta a distância dessa região em direção ao interior do continente. Dos principais cátions, Na⁺ é o cátion dominante em áreas de influência marinha, enquanto o Ca⁺⁺ é o cátion dominante em chuvas no interior (BERNER, 2012).

As principais fontes antrópicas estão associadas a ambientes urbanos, que concentram 90% dos compostos que podem causar problemas de contaminação atmosférica. São eles: compostos orgânicos de carbono (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos); compostos halogenados (ácido clorídrico, ácido fluorídrico, cloretos e fluoretos), compostos de enxofre (dióxido de enxofre, sulfatos, ácido sulfúrico e sulfídrico), óxidos de nitrogênio (NO_x) (nitritos, nitratos, amônia e ácido nítrico), óxidos de enxofre (SO_x), compostos halogenados (ácido clorídrico, ácido fluorídrico, cloretos e fluoretos) e material particulado, além de metais pesados, todos eles associados a áreas de alta densidade de tráfego e concentração de indústrias e emissões atmosféricas (BENN e MCAULIFE, 1981 apud MELO, 2007).

Geralmente, a água de chuva é fracamente ácida, com pH entre 4 e 6, devido a influência de compostos naturais como o dióxido de carbono, o enxofre e o nitrogênio. Se as gotas de chuva formadas no processo de condensação fossem somente constituídas de água, seu pH seria em torno de 7. Com a diluição do CO₂ da atmosfera a água torna-se mais ácida devido a formação do ácido carbônico (H₂CO₃). Quando há dissociação do ácido carbônico, liberando o H⁺ o pH tende a ser ainda mais ácido, sendo a chuva considerada ácida (BERNER, 2012).

5. MÉTODOS

Ao longo do período de desenvolvimento do projeto de Iniciação Científica, que levou a elaboração do presente Trabalho de Conclusão de Curso, foram avaliados dados a respeito da composição isotópica da precipitação na região tropical do território brasileiro, assim como dados isotópicos e químicos ao longo de um ciclo hidrológico anual (Fevereiro/2013 a Fevereiro/2014). Deste modo, foram necessárias uma série de atividades, descritas a seguir:

a) Revisão Bibliográfica e Avaliação de Dados Existentes

Foi realizada a revisão bibliográfica a respeito dos temas relevantes do projeto de TCC, a saber: isótopos estáveis, fases e processos do ciclo hidrológico que interferem na composição isotópica da precipitação, formação da precipitação e clima, fracionamento isotópico, variação do conteúdo isotópico em diferentes áreas do mundo e a relação com parâmetros climáticos e geográficos que influenciam no conteúdo isotópico, a relação entre os isótopos de hidrogênio e oxigênio, excesso de deutério e estudos de caso sobre o monitoramento da composição isotópica.

Para tanto foi consultada literatura sobre a composição isotópica da precipitação existente no banco de dados GNIP, que disponibiliza em seu site (http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html) uma série de dados isotópicos de estações que fazem parte da rede. Para download destes dados deve ser feito um registro no sistema deste site para criação do login, e posteriormente, o acesso ao banco de dados é permitido.

Por meio do download de dados da rede GNIP será feito uma avaliação da composição isotópica da precipitação no Brasil, com estações nos municípios de Belo Horizonte – MG, Brasília – DF, Campinas – SP, Campo Grande – MS, Cuiabá – MT, Piracicaba – SP, Porto Alegre – RS, Rio de Janeiro – RJ e Salvador – BA.

b) Coleta das amostras para a determinação do conteúdo isotópico

Os procedimentos de coleta e amostragem, para a determinação do conteúdo isotópico da água de chuva empregados nesse trabalho, foram aqueles recomendados pela IAEA (<http://www.iaea.org/water>), de maneira a garantir a obtenção de dados confiáveis. Nesse sentido, cuidados especiais foram tomados para evitar evaporação da amostra, que levaria ao fracionamento isotópico, podendo alterar a composição isotópica.

As amostras foram coletadas por meio do pluviômetro *Ville de Paris* até fevereiro de 2014, quando o pluviômetro desenvolvido pela IAEA (GRÖNING et al. 2012), cujo desenho previne a evaporação sem a necessidade de parafina líquida, foi instalado na UNESP, passando a ser utilizado para coleta.

Foram coletadas amostras compostas mensais no último dia de cada mês, separadas em duas alíquotas, duplicatas, e acondicionadas em frascos de polietileno, de 200mL, com tampa e batoque para determinação do conteúdo isotópico da precipitação (^2H e ^{18}O). Essas amostras foram armazenadas sob refrigeração antes de serem enviadas aos laboratórios.

Um conjunto das alíquotas mensais foi enviada, no final de 2013 e 2014, para o laboratório da IAEA, em Viena, e seu conteúdo isotópico determinado. Os resultados dessa determinação serão incorporados à GNIP. A segunda alíquota foi enviada ao Laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Geologia Aplicada do Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro (UNESP).

A determinação das razões isotópicas, nos dois laboratórios, foi feita por meio do método de Espectrometria Laser (*Cavity Ring Laser Spectroscopy*), com um espectrômetro da marca Los Gatos Research INC. Os resultados das análises isotópicas são apresentados na tabela 2.

Os dados isotópicos de diversas estações que operavam em território brasileiro até a década de 1980, que são apresentados resultados (seção 6.1) foram obtidos através do Banco de Dados GNIP: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_isohis.html

Tabela 2 – Valores dos Resultados Isotópicos

Meses	IAEA			UNESP			(IAEA) – (UNESP) *		
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	Exc. Deutério (d)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	Exc. Deutério (d)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	Exc. Deutério (d)
fev/13	-2,98	-12,11	11,73	-3,15	-13,2	12	0,17	1,09	-0,27
mar/13	-3,94	-19,14	12,38	-4,1	-20,6	12,2	0,16	1,46	0,18
abr/13	-7,01	-45,33	10,75	-7,21	-46,4	11,28	0,2	1,07	-0,53
mai/13	-5,53	-32,22	12,02	-5,54	-32,7	11,62	0,01	0,48	0,4
jun/13	-4,4	-20,74	14,46	-4,29	-22,4	11,92	-0,11	1,66	2,54
jul/13	-1,35	4,44	15,24	-1,45	3,24	14,84	0,1	1,2	0,4
ago/13	nm	nm	nm	-0,57	10,0	14,56	nc	nc	nc
set/13	-0,81	7,56	14,04	-0,72	6,4	12,16	-0,09	1,16	1,88
out/13	-2,22	-1,9	15,86	-2,01	-0,6	15,48	-0,21	-1,3	0,38
nov/13	-4,3	-23,13	11,27	-5,04	-28,0	12,32	0,74	4,87	-1,05
dez/13	-7,6	-51,36	9,44	-7,66	-52,1	9,18	0,06	0,74	0,26
jan/14	nm	nm	nm	-3,32	-18,1	8,46	nc	nc	nc
fev/14	nm	nm	nm	-3,15	-13,4	11,8	nc	nc	nc

*Diferença dos valores isotópicos entre os laboratórios; nm – não medido, nc – não calculado

c) Coleta das amostras para a determinação da composição físico química

A coleta da água da chuva para determinação da composição química foi realizada utilizando um pluviômetro tipo *Ville de Paris*, acoplado a um galão de 5 litros para a armazenagem da precipitação coletada.

As amostras coletadas representam a somatória da precipitação semanal, quando ocorria a troca do galão. Após a coleta as amostras encaminhadas ao laboratório do CEA, onde eram determinados o seu pH e a condutividade elétrica. Os equipamentos utilizados foram: medidor de pH (modelo DM-2P) e o condutivímetro (modelo DM-3P), ambos da marca Digimed e de campo.

A seguir as amostras eram filtradas em filtro de acetato de celulose com abertura $0,45\mu\text{m}$, para o envio ao laboratório, com o objetivo de se determinar sua composição química. A preservação das amostras para a determinação de cátions foi feita por meio da adição de ácido nítrico (solução 2N) até pH inferior a 2, enquanto as amostras para a determinação de ânions foram enviadas ao laboratório sem a adição de preservantes, apenas mantidas sob refrigeração.

Em laboratório, os cátions sódio, potássio, lítio e amônia e os ânions flúor, brometo, cloreto, clorito, nitrito, bromo, nitrato, fosfato e sulfato foram determinados por cromatografia de íons, enquanto as concentrações de cálcio, ferro, magnésio, manganês, estrôncio, bário, zinco, chumbo, sílica, alumínio, níquel, cromo, fósforo e cádmio foram determinadas por meio de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma e argônio induzido (ICP-AES).

Todas as determinações e métodos analíticos estão em acordo com os padrões estabelecidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os resultados das análises físico químicos das amostras coletadas no período são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Elementos químicos analisados

Período da amostra	Precip. (mm)	Amostra	HCO3-	Na	NH4	K	F-	Cl-	NO2-	NO3-	PO43-	SO42-	Al	Ba
		Identificação	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
15/02/13 – 22/02/13	35,6	ACV-220313	0,87	0,11	0,066	0,083	0,039	0,19	< 0,020	< 0,040	< 0,080	0,39	< 0,005	0,015
22/02/13 – 05/04/13	78,2	ACV-050413	0,94	0,047	0,089	0,031	0,06	0,12	< 0,020	0,12	< 0,080	0,43	< 0,005	0,011
05/04/13 – 19/04/13	68,6	ACV-190413	0,69	0,042	0,081	0,07	0,048	0,12	< 0,020	0,33	< 0,080	0,4	< 0,005	0,006
19/04/13 – 31/05/13	139,5	ACV-310513	0,91	0,06	0,088	0,15	0,13	0,18	0,042	0,29	< 0,080	0,8	0,01	0,007
31/05/13 – 07/06/13	10,9	ACV-070613	1,19	0,089	0,12	0,18	0,048	0,5	< 0,020	0,26	< 0,080	0,4	< 0,005	0,007
07/06/13 – 14/06/13	6,1	ACV-140613	0,77	0,096	0,34	0,16	0,1	0,29	0,029	1,14	< 0,080	0,97	0,025	0,007
14/06/13 – 21/06/13	19,6	ACV-210613	0,78	0,038	0,2	0,092	0,096	0,19	0,029	0,51	< 0,080	0,75	0,014	0,005
21/06/13 – 28/06/13	45	ACV-280613	8,12	0,17	1,75	1,97	0,19	0,78	0,049	0,77	0,11	1,27	0,013	0,007
28/06/13 – 05/07/13	20,7	ACV-050713	0,89	0,049	0,26	0,15	0,1	0,17	0,028	0,7	< 0,080	0,58	0,012	0,006
05/07/13 – 26/07/13	29,3	ACV-260713	5,38	0,61	0,7	2,91	0,19	1,41	0,066	0,97	< 0,080	1,53	0,008	0,007
06/09/13 – 20/09/13	26,9	ACV-200913	3,09	0,14	0,21	0,69	0,099	0,41	0,046	1,33	< 0,040	1,19	0,012	0,009
20/09/13 – 05/10/13	85,1	ACV-051013	0,75	0,11	0,26	0,24	0,049	0,2	0,02	0,93	< 0,040	0,66	0,019	0,004
05/10/13 – 19/10/13	23,1	ACV-191013	0,84	0,23	0,37	0,75	0,17	0,56	0,033	1,98	< 0,040	1,56	0,054	0,01
19/10/13 – 01/11/13	17,3	ACV-011113	0,89	0,21	0,18	0,39	0,14	0,85	0,02	1,76	< 0,040	1,1	0,051	0,008
01/11/13 – 08/11/13	79,1	ACV-081113	2,92	0,03	0,15	0,03	0,053	0,16	0,02	0,28	< 0,040	0,59	0,018	0,003
08/11/13 – 18/11/13	144,5	ACV-181113	2,49	0,065	0,3	0,12	0,027	0,16	0,02	0,76	< 0,040	0,66	0,007	0,005
18/11/13 – 29/11/13	30,1	ACV-291113	0,79	0,034	0,27	0,03	0,087	0,19	0,02	0,04	< 0,040	0,49	0,033	0,007
29/11/13 – 06/12/13	40	ACV-061213	2,9	0,058	0,27	0,14	0,054	0,26	0,02	0,86	< 0,040	0,67	0,019	0,005
06/12/13 – 13/12/13	45,5	ACV-131213	2,92	0,099	0,53	0,14	0,088	0,28	0,02	0,85	< 0,040	0,77	0,024	0,005
13/12/13 – 31/12/13	107,9	ACV-311213	1,71	0,49	0,44	0,92	0,073	0,57	0,02	1,6	< 0,040	1,37	0,01	0,006
31/12/13 – 10/01/14	42	ACV-100114	1,86	0,093	0,21	0,052	0,082	0,22	0,02	0,83	< 0,040	0,8	0,02	0,005
10/01/14 – 17/01/14	33,5	ACV-170114	0,81	0,063	0,2	0,03	0,1	0,35	0,02	0,87	< 0,040	0,61	0,028	0,006
17/01/14 – 24/01/14	25,9	ACV-240114	1,25	0,033	0,23	0,15	0,065	0,26	0,02	0,88	< 0,040	0,47	0,028	0,006
24/01/14 – 21/02/14	31,3	ACV-210214	0,81	0,19	0,59	0,5	0,22	0,65	0,02	0,04	< 0,040	1,38	0,031	0,013
21/02/14 – 28/02/14	46,8	ACV-280214	0,77	0,12	0,35	0,65	0,06	0,27	0,02	0,04	< 0,040	0,37	0,013	0,01

Tabela 3 – Elementos químicos analisados (Continuação)

Período da amostra	Precip. (mm)	Amostra	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Si	Zn
		Identificação	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
15/02/13 – 22/02/13	35,6	ACV-220313	0,39	0,1	< 0,005	0,067	0,008	0,009	0,009	0,12	< 0,060	0,29
22/02/13 – 05/04/13	78,2	ACV-050413	0,31	0,12	0,016	0,049	0,007	0,029	0,01	0,51	< 0,060	0,25
05/04/13 – 19/04/13	68,6	ACV-190413	0,26	0,052	< 0,005	0,049	0,006	0,017	< 0,005	0,32	< 0,060	0,09
19/04/13 – 31/05/13	139,5	ACV-310513	0,54	0,034	< 0,005	0,18	0,013	0,021	< 0,005	0,26	< 0,060	0,057
31/05/13 – 07/06/13	10,9	ACV-070613	0,55	0,038	< 0,005	0,12	0,009	0,016	< 0,005	0,19	0,061	0,093
07/06/13 – 14/06/13	6,1	ACV-140613	0,48	0,044	0,01	0,11	0,012	0,014	0,005	0,37	< 0,060	0,11
14/06/13 – 21/06/13	19,6	ACV-210613	0,39	0,029	0,013	0,087	0,011	0,01	< 0,005	0,26	< 0,060	0,086
21/06/13 – 28/06/13	45	ACV-280613	0,76	0,034	0,019	0,15	0,015	0,014	0,12	0,093	0,14	0,092
28/06/13 – 05/07/13	20,7	ACV-050713	0,39	0,037	0,011	0,084	0,009	0,01	< 0,005	0,36	< 0,060	0,091
05/07/13 – 26/07/13	29,3	ACV-260713	1,14	0,039	0,01	0,25	0,021	0,032	0,022	0,073	0,19	0,11
06/09/13 – 20/09/13	26,9	ACV-200913	1,46	0,022	0,01	0,34	0,027	0,012	0,023	0,11	0,15	0,079
20/09/13 – 05/10/13	85,1	ACV-051013	0,49	0,08	0,006	0,084	0,008	0,005	0,008	0,47	0,012	0,16
05/10/13 – 19/10/13	23,1	ACV-191013	1,34	0,13	0,015	0,32	0,032	0,019	0,008	0,57	0,11	0,34
19/10/13 – 01/11/13	17,3	ACV-011113	1,22	0,071	0,017	0,25	0,026	0,011	0,007	0,7	0,093	0,16
01/11/13 – 08/11/13	79,1	ACV-081113	0,31	0,044	< 0,005	0,057	0,006	0,006	0,007	0,45	0,006	0,11
08/11/13 – 18/11/13	144,5	ACV-181113	0,28	0,027	< 0,005	0,059	0,005	< 0,003	0,005	0,25	0,006	0,055
18/11/13 – 29/11/13	30,1	ACV-291113	0,42	0,048	< 0,005	0,1	0,009	0,005	0,006	0,28	0,045	0,23
29/11/13 – 06/12/13	40	ACV-061213	0,44	0,035	< 0,005	0,08	0,009	< 0,003	0,007	0,51	0,042	0,2
06/12/13 – 13/12/13	45,5	ACV-131213	0,48	0,035	0,005	0,09	0,015	0,004	0,007	1,17	0,058	0,25
13/12/13 – 31/12/13	107,9	ACV-311213	1,18	0,022	< 0,005	0,18	0,015	0,005	0,043	0,21	0,073	0,11
31/12/13 – 10/01/14	42	ACV-100114	0,55	0,036	0,007	0,11	0,01	0,004	0,007	0,38	0,042	0,14
10/01/14 – 17/01/14	33,5	ACV-170114	0,67	0,047	0,013	0,14	0,017	0,005	0,007	0,38	0,043	0,17
17/01/14 – 24/01/14	25,9	ACV-240114	0,49	0,053	0,034	0,11	0,013	0,004	0,008	0,53	0,07	0,17
24/01/14 – 21/02/14	31,3	ACV-210214	1,9	0,054	< 0,005	0,38	0,037	0,01	0,009	0,16	0,12	0,5
21/02/14 – 28/02/14	46,8	ACV-280214	0,67	0,032	< 0,005	0,13	0,01	0,003	0,62	0,17	0,11	0,17

d) Dados meteorológicos

Os dados meteorológicos analisados neste trabalho, foram obtidos junto a estação meteorológica do Centro de Análise e Planejamento Ambiental (CEAPLA) do campus na Unesp Rio Claro, responsável pela operação da mesma.

Os dados obtidos foram: temperatura (média, mínima e máxima), precipitação, pressão de vapor e umidade, todos mensais. Esses dados também são enviados a IAEA e integrados a GNIP.

Os valores da pressão de saturação em vapor e a pressão de vapor média foram calculados, respectivamente, segundo as equações:

$$P_{\text{sat}} = 10^{(7.5+T(^{\circ}\text{C})) / (T(^{\circ}\text{C})+287.3)} \quad (\text{Equação 1})$$

$$(P_v = P_{\text{sat}} * UR/100). \quad (\text{Equação 2})$$

Essas informações são necessárias para a interpretação das variações observadas na composição isotópica da precipitação, visto que, essas variações na composição isotópica estão associadas aos parâmetros climáticos obtidos.

e) Determinação da Trajetória de Partículas na Atmosfera

Para se avaliar a origem e trajetórias das massas de ar na atmosfera que atingem o município de Rio Claro, e que conseqüentemente influenciam na composição isotópica e físico química da precipitação no município, foi utilizado o modelo HYSPLIT, (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (Draxler & Rolph, 2013), sistema matemático que calcula trajetórias e faz simulações de dispersão e deposição de partículas na atmosfera. Os dados podem ser obtidos online (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php), ou por meio do download do programa no computador.

O modelo utiliza e fornece, dados meteorológicos e do deslocamento espacial de massas de ar, calculados a partir do modelo numérico implementado. Os dados fornecidos são: pressão atmosférica, temperatura, velocidade do

vento, movimento vertical e entradas de radiação solar da massa de ar monitorada.

O HYSPLIT também oferece duas possibilidades de cálculos de direção das trajetórias a partir de uma base temporal. A trajetória *Forward* é calculada em relação ao tempo presente e atual, estimando o deslocamento futuro da partícula, enquanto que a *Backward* calcula trajetórias de tempo passado.

As trajetórias podem ser calculadas em diferentes níveis de altitudes, a partir de coordenadas geográficas informadas pelo usuário. A aquisição dos dados pode ser feita em formato *shapefile*, pdf, tabelas e gráficos.

Com objetivo de identificar a trajetória do vapor d'água, que compõe a precipitação, e que atingem o município de Rio Claro, foi feito a aquisição das trajetórias nos dias em que ocorreu precipitação no município. As trajetórias foram calculadas no modo *Backward*, considerando-se 10:00 da manhã, como horário de referência, a uma altitude de 3000m, estendendo-se pelas 48 horas que antecederam esse evento de precipitação na cidade de Rio Claro.

A seleção da altitude para o cálculo das trajetórias à 3000m foi determinada por atingir e ou ultrapassar a base da nuvem (não correndo riscos de selecionar alturas que não as formam) e a mesma selecionada por Munksgaard et al (2012), que estudaram a composição isotópica da precipitação no município de Cairns, situado no Oeste da Austrália, entre julho de 2011 e março de 2012.

Foram confeccionados dois mapas temáticos com as trajetórias para todos os dias em que ocorreu precipitação nos meses de coleta (fevereiro de 2013 a fevereiro de 2014), tendo como ponto de referência a estação GNIP de Rio Claro. Estes produtos serão apresentados no capítulo de resultados deste trabalho.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção será apresentado e discutido os resultados obtidos com a pesquisa.

6.1. Avaliação da Composição Isotópica da Precipitação na Região Tropical do Brasil

Na Figura 6 é mostrada a localização diversas estações que operaram em território brasileiro até a década de 1980. As informações de localização dessas estações assim como algumas características da composição isotópica da precipitação são apresentadas na tabela 4.

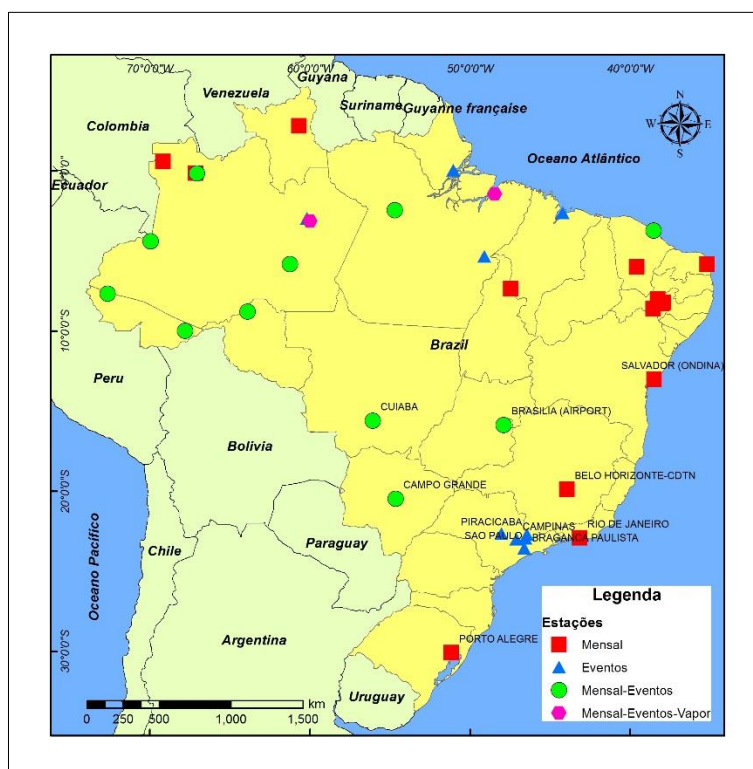


Figura 6 - Estações GNIP brasileiras.

Tabela 4 – Dados geográficos e isotópicos das estações brasileiras

Cidades	Tipo de Coleta	Lat.	Alt. (m)	Média mensal		Períodos de coleta	Variação		Média Ponderada		Reta Meteórica
				Tem. (°C)	Prec. (mm)		$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^2\text{H}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^2\text{H}\text{‰}$	
Belo Horizonte	Mensal	-19,87	857	23,74	135,85	2008-09	-10,30 a -0,52	-69,8 a 8,5	-5,24	-28,58	$^2\text{H} = 8,27 \cdot ^{18}\text{O} + 15,49$
Brasília	Mensal/Eventos	-15,85	1061	20,57	126,23	1965-70/1972-76/1983-87	-14,73 a 2,76	-107,6 a 26,1	-3,93	-20,20	$^2\text{H} = 9,14 \cdot ^{18}\text{O} + 15,03$
Campinas	Eventos	-23	661	-	113,86	1997-98	-14,19 a 3,7	-113,4 a 40,8	-	-	$^2\text{H} = 7,87 \cdot ^{18}\text{O} + 12,76$
Campo Grande	Mensal/Eventos	-20,47	572	-	128,54	1975-79	-17,7 a -0,8	-130 a 6	-5,84	-37,97	$^2\text{H} = 9,42 \cdot ^{18}\text{O} + 17,94$
Cuiabá	Mensal/Eventos	-15,6	165	25,77	109,27	1961-63/1965-70/1972-87	-15,8 a 5,2	-111,4 a 47	-4,19	-25,54	$^2\text{H} = 7,82 \cdot ^{18}\text{O} + 8,11$
Piracicaba	Eventos	-22,71	545	-	95,94	1989-91/1996-98	-18,6 a 4,36	-136,5 a 38,2	-	-	$^2\text{H} = 8,12 \cdot ^{18}\text{O} + 13,84$
Porto Alegre	Mensal	-30,8	7	19,51	108,36	1965-70/1972-83	-11,43 a -0,56	-85 a 13,1	-4,83	-29,05	$^2\text{H} = 7,72 \cdot ^{18}\text{O} + 10,87$
Rio de Janeiro	Mensal	-22,9	26	23,75	96,32	1961-63/1965-69/1972-76/1983-85	-11,02 a 0,7	-76,9 a 12,7	-3,67	-16,26	$^2\text{H} = 8,95 \cdot ^{18}\text{O} + 15,94$
Salvador	Mensal	-13	45	25,15	169,95	1965-87	-7,74 a 0,7	-46,5 a 15	-1,42	-2,12	$^2\text{H} = 8,29 \cdot ^{18}\text{O} + 10,69$
Rio Claro	Mensal	-22,4	613	21,25	117,7	2013-14	-7,66 a -0,57	-52,1 a 10	-4,50	-24,16	$^2\text{H} = 8,54 \cdot ^{18}\text{O} + 14,16$

As estações da zona tropical do Brasil, estão localizadas em diferentes latitudes, abrangendo locais em que a composição isotópica da precipitação está associada às características geográficas de cada localidade, tais como continentalidade (distância do litoral), altitude (cuja variação é de 7m a 1061m), variação sazonal dos parâmetros climáticos, temperatura média mensal (19,51°C a 25,77°C), precipitação média mensal (95,94mm a 169,95mm) e a contribuições de fontes de vapor continentais e oceânicas distintas.

Com exceção de Cuiabá, as intersecções das demais estações são maiores que da Reta Meteórica Global (10), Salvador e Porto Alegre apresentam os valores mais próximos e Campo Grande o valor mais acentuado, indicando as diferentes fontes de umidade que cada estação recebe. As cidades de Rio de Janeiro e Salvador, por serem cidades litorâneas e Porto Alegre, por estar próximo do litoral e possuir o lago Guaíba, demonstram essa situação, já que possuem constante fonte de umidade, entretanto, o distinto valor da intersecção entre elas pode estar relacionado a latitude, visto que diferentes sistemas atmosféricos atuam em cada estação.

Dentre as estações continentais brasileiras, Cuiabá, possui a única reta ($\delta^2\text{H} = 7,82 * \delta^{18}\text{O} + 8,11$) com inclinação semelhante à da GMWL, possivelmente associado ao efeito de continentalidade. Este efeito também poderia interferir na composição isotópica de Campo Grande ($\delta^2\text{H} = 9,42 * \delta^{18}\text{O} + 17,94$), que também está a longas distancias em relação ao litoral. Entretanto, ambas as cidades possuem altitudes, períodos de amostragem distintos e diferenças de temperatura, principalmente devido a chegada de massas de ar frias provenientes da região sul do país, que são mais intensas em Campo Grande, já que ao atingir Cuiabá as mesmas se tropicalizaram.

As Retas de Belo Horizonte e Brasília mostram as condições climáticas semelhantes que ambas cidades possuem, com valor de intersecção similar.

Campinas e Piracicaba também apresentam Retas similares devido a próxima localização das mesmas e também ao fato de que a amostragem foi realizada a partir de eventos de chuva.

As Retas Meteóricas de todas as estações, caracterizam a composição isotópica de regiões tropicais, com valores de intersecção elevados e que representam diferentes fontes de vapor e forte recirculação deste.

6.2. Dados Meteorológicos

Um resumo dos valores médios mensais para a precipitação, temperatura, pressão atmosférica e umidade relativa, coletadas na estação meteorológica localizada nas dependências do CEAPLA são apresentados na tabela 5. Além desses são apresentados os valores calculados para a pressão de saturação de vapor e a pressão de vapor média.

Tabela 5 - Dados meteorológicos - CEAPLA

Mês	Precipitação Mensal (mm)	Temperatura Média Mensal (°C)	Pressão de Saturação de Vapor (hPa)	Pressão de Vapor Média (hPa)	Pressão atmosférica (mmHg)	Umidade Relativa (%)
Fevereiro/2013	119,7	23,7	22,77	17,08	941,9	76,0
Março/2013	124,6	23	21,97	16,69	942,5	76,0
Abril/2013	142,6	20,7	19,49	14,43	943,0	74,0
Maió/2013	139,5	18,7	17,55	13,16	944,7	75,0
Junho/2013	81,9	17,9	16,82	13,96	945,3	83,0
Julho/2013	49,7	16,5	15,60	11,86	946,2	76,0
Agosto/2013	4,3	17,8	16,73	10,54	948,0	63
Setembro2013	42,1	20,4	19,19	11,90	946,5	62
Outubro/2013	121,6	21,5	20,32	13,41	945,2	66
Novembro/2013	291,7	22,9	21,85	14,64	943,8	67
Dezembro/2013	155,4	23,7	22,77	16,39	939,8	72
Janeiro/2014	110	24,9	24,21	15,98	942,8	66
Fevereiro/2014	69,5	24,8	24,09	14,93	941,7	62

Durante o período, a precipitação total foi de 1530mm, com média mensal de 117mm, ligeiramente menor que a média mensal histórica de 124mm. São distinguidos dois períodos climáticos: uma estação seca, que estende-se de junho a setembro/2013; e um período úmido, que estende-entre os meses de fevereiro e maio/2013, e entre outubro e dezembro de 2013. Nos meses de janeiro e fevereiro de 2014 ocorreu uma diminuição na precipitação (Figura 7).

No mês de novembro/2013 foi registrado o maior volume de precipitação no período, 291 mm, bem acima da média da precipitação observada durante o desenvolvimento do trabalho.

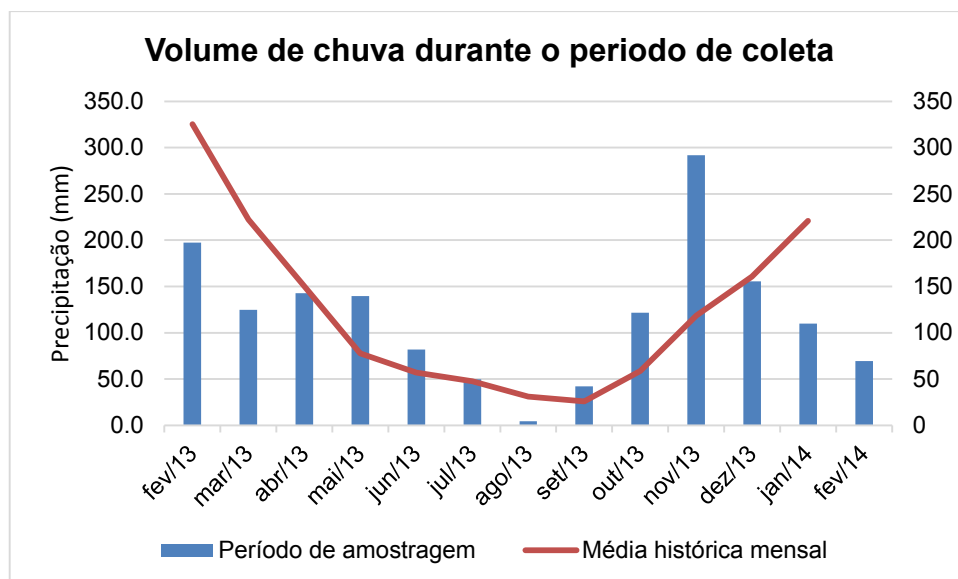


Figura 7 - Volume de chuva de Fevereiro (Dados CEAPLA)

A temperatura média mensal registrada foi de 21,25°C, variando entre 16,5°C (julho/2013), o mês mais frio, e 24,9°C (janeiro/2014), o mês mais quente, caracterizando as diferentes estações do clima local.

A pressão atmosférica variou de 939,8mmHg (dezembro/2013) à 948mmHg (agosto/2013), enquanto a umidade relativa de 62% (setembro/2013 e fevereiro/2014) a 83% (junho/2013, um dos meses de pouca chuva).

Para a pressão de saturação de vapor, observa-se variação entre os valores máximos e mínimos de 24,21hPa (janeiro/2014) até 15,60hPa (julho/2013), respectivamente. Já a pressão de vapor variou entre 10,54hPa (agosto/2013) e 17,08hPa (fevereiro/2013). Essas informações serão discutidas na próxima seção, relacionada a composição isotópica da água de chuva.

6.3. Composição isotópica da precipitação em Rio Claro

No período de realização do projeto a composição isotópica da precipitação na cidade de Rio Claro, variou de -7,66‰ VSMOW ($\delta^{18}\text{O}$) a -0,57‰ VSMOW ($\delta^{18}\text{O}$), e de -52,1‰ VSMOW ($\delta^2\text{H}$) a 10‰ VSMOW ($\delta^2\text{H}$), para as determinações realizadas no Laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Geologia Aplicada – IGCE UNESP Rio Claro, enquanto as determinações realizadas nos laboratórios da IAEA – Viena, variaram de -7,6‰ VSMOW a -

0,81‰ VSMOW, para o $\delta^{18}\text{O}$, e de -51,36‰ VSMOW a 7,56‰ VSMOW para $\delta^2\text{H}$ (Tabela 2).

A variação temporal das razões isotópicas indica que os meses de abril e dezembro possuem os valores mais empobrecidos para $\delta^{18}\text{O}$ (-7,21‰ VSMOW e -7,66‰ VSMOW, respectivamente), e os meses de agosto (-0,57‰ VSMOW) e setembro (-0,72‰ VSMOW) os mais enriquecidos. As razões medidas nos meses de fevereiro de 2013 e 2014 são idênticas para o conteúdo de $\delta^{18}\text{O}$ (-3,15‰ VSMOW), tendo apenas uma diferença de 0,2 (‰) para o $\delta^2\text{H}$, -13,2‰ VSMOW (2013) e -13,4‰ VSMOW (2014).

A comparação entre as determinações isotópicas efetuadas pelos laboratórios da UNESP e da IAEA, indica uma boa correlação entre os valores medidos, atestando a qualidade dos dados.

Na maior parte das amostras são observadas diferenças com valores menores que os limites de detecção alcançados pelo método analítico empregado ($\pm 0,2$ ‰ VSMOW para $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 1,2$ ‰ VSMOW para $\delta^2\text{H}$). A correlação entre as medidas, apresentada nas figuras 8 e 9, de $r = 0.99$ ($\delta^{18}\text{O}$) e $r = 0,99$ para $\delta^2\text{H}$, reforça a qualidade dos resultados obtidos.

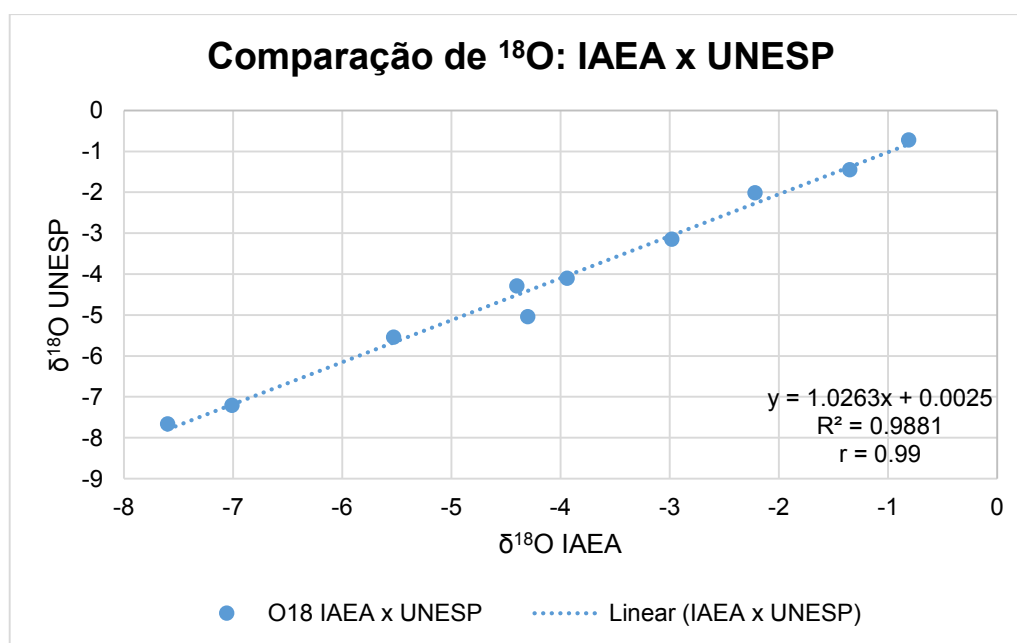


Figura 8 - Relação entre o $\delta^{18}\text{O}$ AIEA e UNESP

As retas meteóricas calculadas para os dois laboratórios são: $\delta^2\text{H} = 8,54 \cdot \delta^{18}\text{O} + 14,16$ (UNESP) e $\delta^2\text{H} = 8,37 \cdot \delta^{18}\text{O} + 15,68$ (IAEA), com coeficientes de correlação (r) bem próximos, 0,997 (IAEA) e 0,9966 (UNESP), validando os procedimentos de coleta da precipitação.

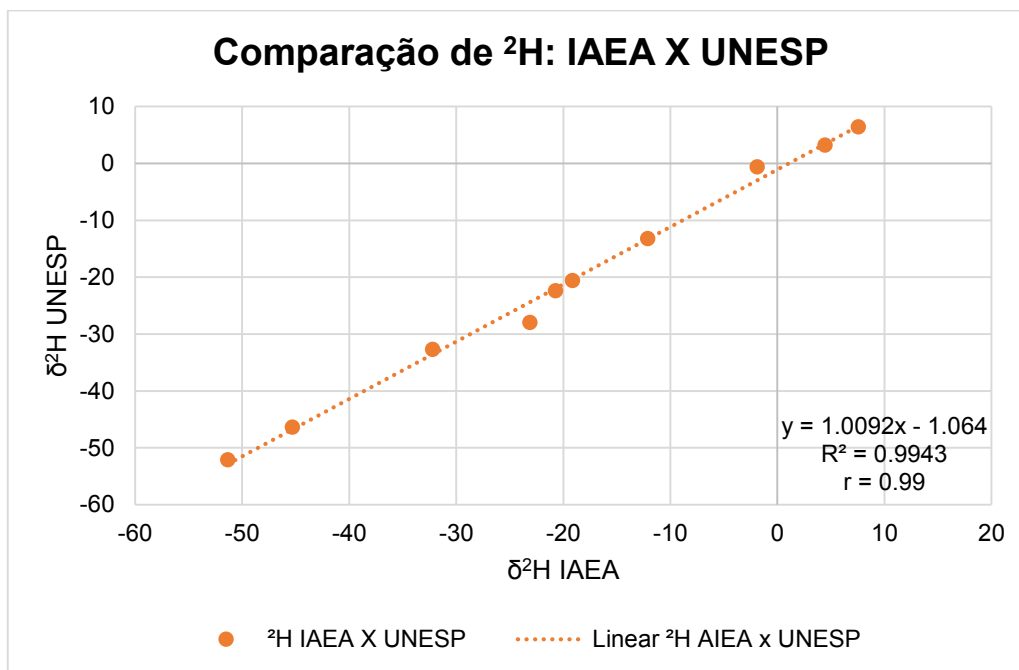


Figura 9 - Relação entre o $\delta^2\text{H}$ IAEA e UNESP

De acordo com Craig (1961), Dansgaard (1964) e Rozanski *et al.* (1993), são reconhecidas diversas relações entre a composição isotópica da precipitação e fatores climáticos, como: a quantidade da precipitação e a temperatura. Nas figuras 10 e 11 são apresentadas essas relações.

Observa-se uma fraca correlação entre a quantidade de chuva e a sua composição isotópica, com coeficiente de correlação de $r = 0.65$, que poderia indicar que para maiores volumes de precipitação, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são mais empobrecidos, enquanto que para os meses menos chuvosos, a composição isotópica da precipitação é mais enriquecida. Porém, essa correlação não está relacionada a um efeito de quantidade na composição isotópica, uma vez que as amostras são mensais, compostas a partir de diversos eventos de chuva, podendo ser relacionada a origens das massas de vapor que produziram os eventos de precipitação, como será discutido adiante, representando um

conjunto integrado de processos hidrológicos e isotópicos da precipitação, associado a dinâmicas climáticas de grande escala, como a ZCAS e não a parâmetros locais.

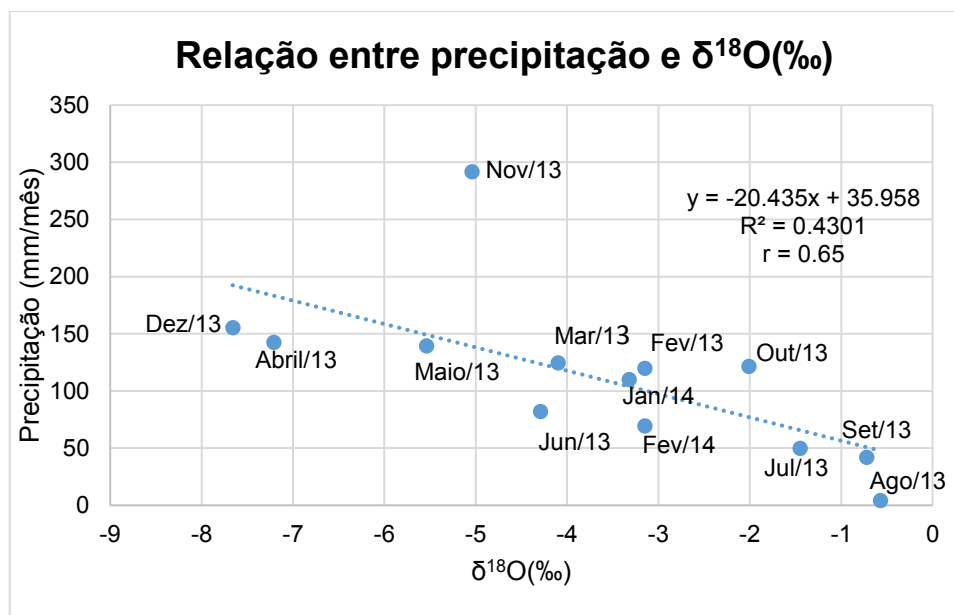


Figura 10 - Precipitação x $\delta^{18}\text{O}$

O conteúdo isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ da precipitação, apresenta baixa correlação com a temperatura média mensal ($r = 0,29$), conforme apresentado na figura 12, uma vez que não são observadas grandes variações na temperatura média durante o período. Os meses em que as temperaturas foram amenas (de maio a agosto), com registros abaixo da média mensal $21,25^{\circ}\text{C}$, os conteúdos isotópicos variaram muito, havendo valores mais enriquecidos em meses cuja temperatura foi superior à da média.

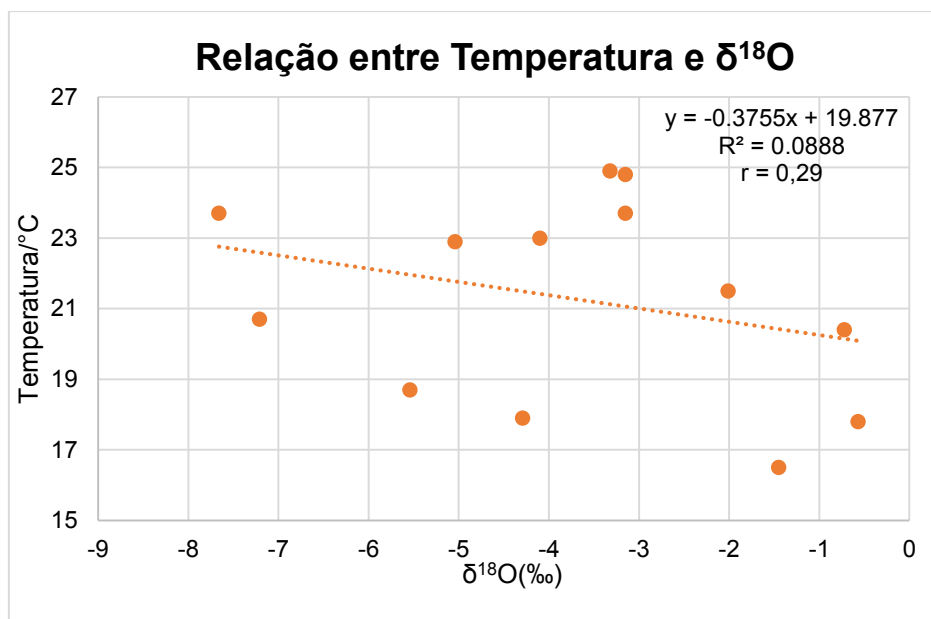


Figura 11 - $\delta^{18}\text{O}$ x Temperatura

Umidade relativa e pressão atmosférica, apresentam amplitude pouco variada, não tendo, também, relação e influência direta com os valores mais enriquecidos e empobrecidos da composição isotópica da precipitação.

A relação entre o $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ é apresentada na figura 12, pela reta meteórica do município de Rio Claro (UNESP) em comparação com a reta meteórica global (GMWL). Observa-se que a reta meteórica para a localidade de Rio Claro, possui uma intersecção superior ao da GMWL, uma vez que o valor da desta é de 14,16 e 10, para UNESP e GMWL, respectivamente, indicando o grau de recirculação continental, como será apresentado nos mapas HYSPLIT posteriormente.

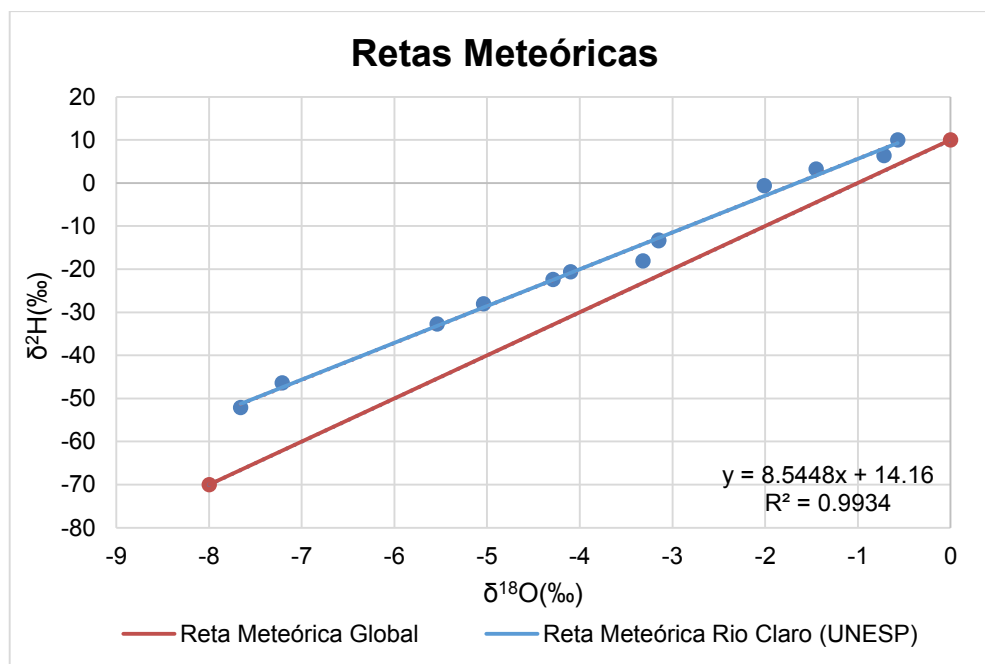


Figura 12 – Comparação Reta Meteórica Global com a Local

A reta meteórica para o município de Porto Alegre, possui inclinação e intersecção inferiores àquelas observadas para a localidade de Rio Claro. Provavelmente refletindo a sua localização, no litoral sul do país, posição em que recebe sistemas atmosféricos com a entrada de massas frias e úmidas, gerando regularidade no regime pluviométrico durante todo o ano.

Ainda considerando cidades litorâneas, Salvador ($\delta^2\text{H} = 8,29 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10,69$) e Rio de Janeiro ($\delta^2\text{H} = 8,95 \cdot \delta^{18}\text{O} + 15,94$), apresentam retas similares a de Rio Claro, com variação nos valores da intersecção. Enquanto Rio Claro e Rio de Janeiro possuem uma amplitude maior nos valores das médias mensais, Salvador apresenta amplitude branda e valores enriquecidos.

A reta de Belo Horizonte ($\delta^2\text{H} = 8,27 \cdot \delta^{18}\text{O} + 15,49$) também apresenta inclinação similar a reta de Rio Claro, assim como a variação dos resultados obtidos, devido as condições climáticas parecidas. Assim como a reta de Brasília ($\delta^2\text{H} = 9,14 \cdot \delta^{18}\text{O} + 15,03$), que é próxima a reta de Belo Horizonte, também devido ao clima destas cidades, e superior a de Rio Claro.

As Retas de Campinas e Piracicaba, são distintas em relação a de Rio Claro, mesmo sendo cidades próximas regionalmente, devido a divergência no método de amostragem, uma vez que, a coleta mensal resulta numa avaliação

geral da composição isotópica da água, enquanto a por evento se torna mais específica.

6.4. Trajetórias de partículas que atingiram Rio Claro

Foram construídos três mapas temáticos com as trajetórias de partículas obtidas a partir do modelo HYSPLIT, para todos os dias que ocorreram eventos de precipitação na cidade de Rio Claro, durante o período de coleta. Esses mapas são apresentados nas figuras 13, 14 e 15.

Deve-se salientar, que as trajetórias não identificam as massas de ar que ocasionaram os eventos de chuva na cidade de Rio Claro, mas sim, refazem a trajetória de partículas, e demonstram a origem dessas partículas na atmosfera, possibilitando a avaliação da evolução do conteúdo isotópico da precipitação.

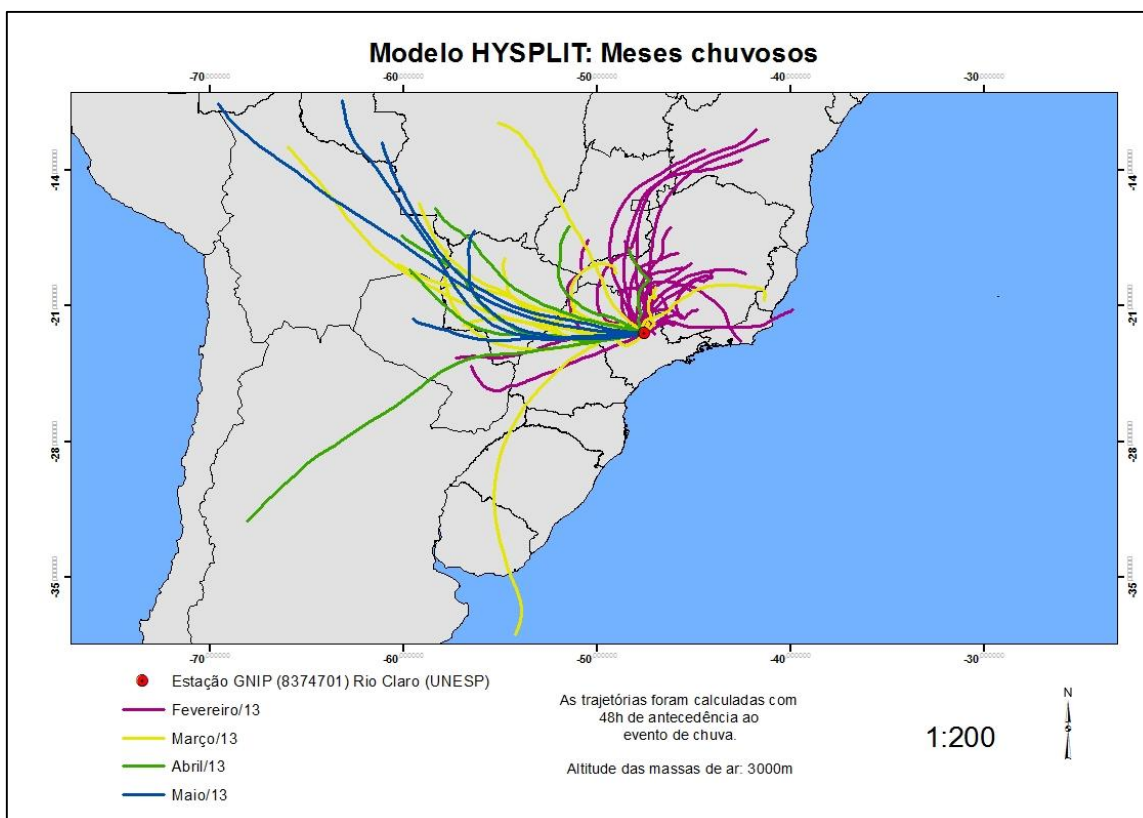


Figura 13 - Modelo HYSPLIT: Meses chuvosos (Fevereiro à Maio de 2013)

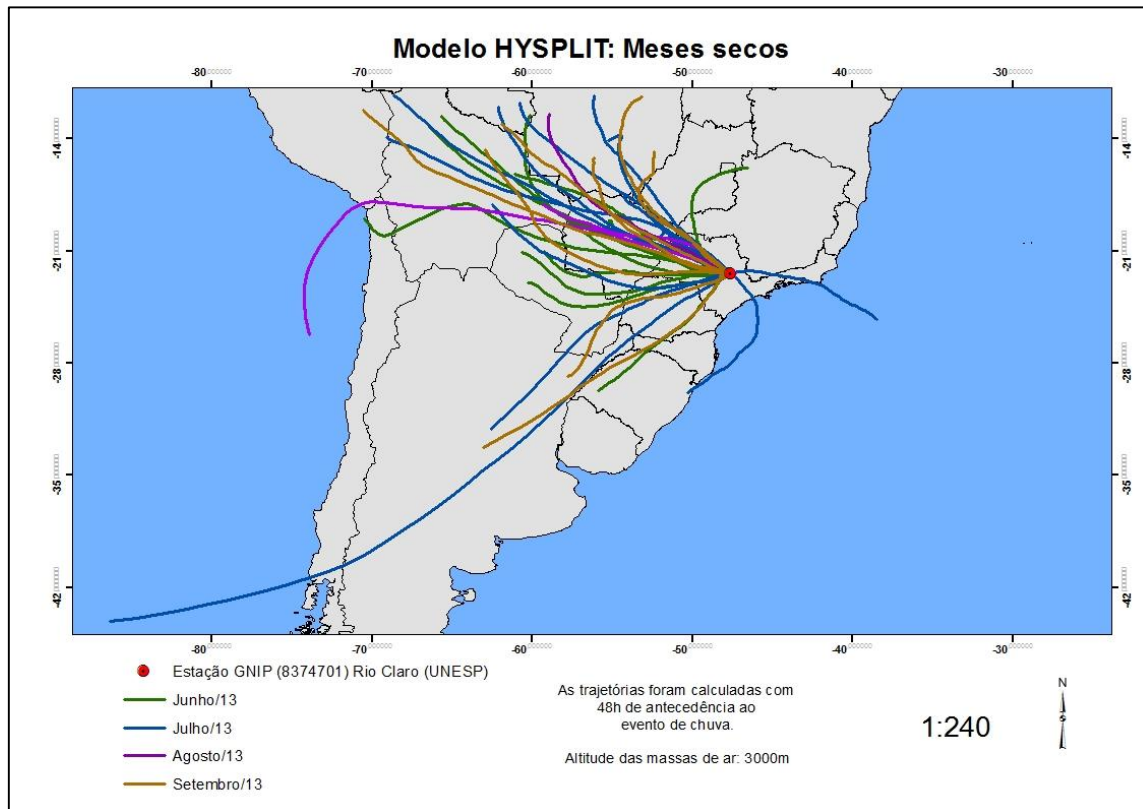


Figura 14 – Modelo HYSPLIT: Meses secos (Junho a Setembro de 2013)

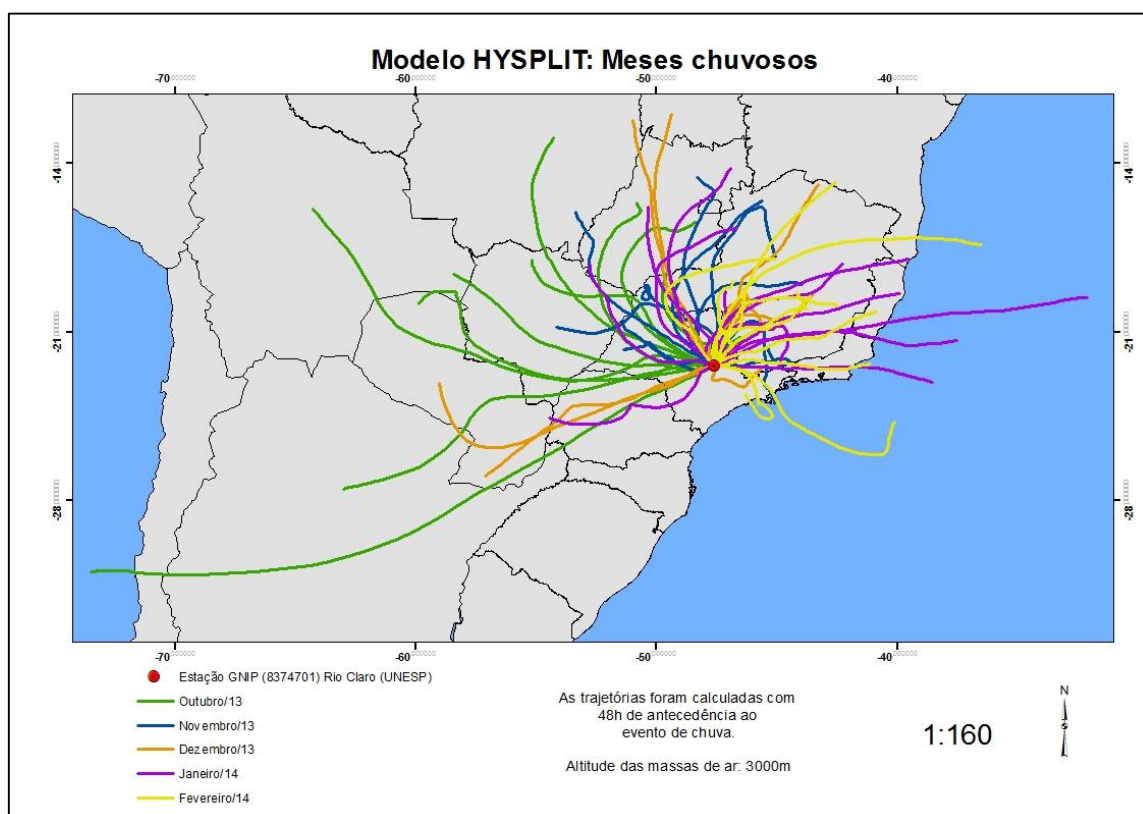


Figura 15 - Modelo HYSPLIT: Meses chuvosos (Outubro de 2013 a Fevereiro de 2014)

Nos mapas pode-se observar que a maioria das trajetórias que atingiram a estação coletora de Rio Claro, tiveram sua origem no interior do continente, os meses secos (junho a setembro/13) com trajetórias de longas distâncias em relação aos meses chuvosos (fevereiro/13 a maio/13 e outubro/13 a fevereiro/14). Enquanto o período seco possui um fluxo contínuo de trajetórias vindo da região noroeste do país, assim como o primeiro período chuvoso, mas que também apresenta um fluxo secundário proveniente do centro do país, o segundo período chuvoso, possui trajetórias mais esparsas, com fluxos provenientes do leste, centro e oeste do Brasil.

Essa diferença nas distâncias e fluxos das trajetórias entre meses secos e chuvosos pode estar associada à variação sazonal da ZCIT. Para os meses chuvosos, a dinâmica de fluxo de ventos entre continente e oceano, provocada pelo gradiente de temperatura entre essas superfícies distintas, gera uma corrente de umidade do oceano (frio) em direção ao continente (quente), o que faz com que a ZCIT se desloque em direção ao continente da América do Sul, e as trajetórias acabam percorrendo distâncias menores para chegarem na estação. Para os meses secos, esse fluxo é diminuído, uma vez que o gradiente de temperatura é invertido, fazendo com que as trajetórias dos meses secos tenham que percorrer maiores distâncias, já que a ZCIT se desloca em direção ao hemisfério norte.

Esse gradiente de temperatura e a posição da ZCIT, de maneira geral, afeta a composição isotópica da precipitação, uma vez que nos meses chuvosos, que possuem os valores isotópicos mais empobrecidos a recirculação de vapor é mais intensa, já que a temperatura é mais elevada. Isso se inverte nos meses secos, em que a recirculação de vapor é menos intensa, devido à menor evaporação ao longo das trajetórias. De toda maneira, observa-se a influência da região Amazônica como fonte do vapor responsável pela precipitação que ocorre na região sudeste.

Nos meses de junho/13 e agosto/13, cujos valores de $\delta^{18}\text{O}$ são mais enriquecidos, ao longo das trajetórias os registros de precipitação são menores dos que identificados na estação coletora, indicando fraca atuação da recirculação de vapor.

Também há atuação da ZCAS, principalmente nos períodos de chuva, como mostra as figuras 13 e 15.

Algumas trajetórias são provenientes dos oceanos atlântico e pacífico, no entanto, são esporádicas. O mês de julho/13 e janeiro/14 são os que possuem maior quantidade dessas trajetórias. Os valores do excesso de deutério desses meses representam a origem dessas trajetórias. O mês de julho possui um elevado valor do excesso de deutério, indicando que no decorrer da trajetória a massa de ar passou por processos de perda de isótopos pesados, tornando a massa de ar mais leve. Já o mês de janeiro, possui um percurso menor no continente, e consequentemente os processos de troca isotópica foram menos intensos, explicando esse valor.

Na avaliação individual dos dados de $\delta^{18}\text{O}$ para o mês de novembro, a relação entre o conteúdo isotópico de $\delta^{18}\text{O} = -5,04\text{‰}$ e a precipitação, 291,7mm, maior volume registrado durante o período de coleta, pode ser explicada pela figura 16 no mapa que apresenta as trajetórias para este mês, observa-se que as trajetórias possuem pequenas distancias e todas são originadas no continente, onde o processo de evaporação é mais intenso nessa época do ano, contribuindo para o empobrecimento da composição isotópica da água de chuva deste mês. Isso indica que não existe efeito de quantidade na precipitação do mês de novembro e que as variações sazonais observadas estão associadas a origem das fontes de vapor.

6.5. Composição físico química da precipitação

Os resultados dos parâmetros físico químicos obtidos são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros físico químicos analisados

Data	CE (CEA) $\mu\text{S/cm}$	pH (Lab. Hidrogeo)
15/02/2013	5,61	não medido
22/02/2013	6,64	não medido
08/03/2013	8,45	não medido
15/03/2013	5,01	não medido
22/03/2013	5,18	5,31
28/03/2013	6,0	não medido
05/04/2013	4,66	5,89
19/04/2013	4,12	5,59
31/05/2013	8,03	5,95
07/06/2013	6,87	6,02
14/06/2013	9,05	5,81
21/06/2013	6,44	5,73
28/06/2013	23,8	6,81
05/07/2013	6,76	5,89
26/07/2013	23,5	6,59
06/09/2013	29,3	não medido
20/09/2013	13,51	6,29
04/10/2013	7,43	5,74
18/10/2013	15,57	5,44
01/11/2013	14,17	5,2
08/11/2013	6,12	5,28
18/11/2013	7,15	5,37
29/11/2013	6,2	5,22
06/12/2013	8,2	5,15
13/12/2013	9,98	5,32
31/12/2013	11,66	6,37
10/01/2014	7,73	5,24
17/01/2014	11,07	4,97
24/01/2014	13,09	4,75
21/02/2014	14,58	6,13
28/02/2014	8,24	6,07

Os valores do pH variaram de 4,75 a 6,81, com média de 5,68. Estes valores médios do pH encontram-se próximos do valor medido por Stradioto (2004), de 5,9.

A condutividade elétrica variou de $4,12\mu\text{S}/\text{cm}$ a $29,3\mu\text{S}/\text{cm}$, com valores médios de $10,13\mu\text{S}/\text{cm}$, para os resultados obtidos no CEA, atestando a baixa concentração das águas, como esperado para precipitação. Valores acima de $20\mu\text{S}/\text{cm}$ ocorreram em meses chuvosos e os menores valores em meses pouco chuvosos.

A tabela 7 mostra a correlação entre os elementos químicos encontrados na água de chuva, a partir da análise de correlação linear de Pearson, permitindo identificar se as variáveis são dependentes ou independentes.

Segundo Conceição & Bonotto (2004 apud Sardinha et al., 2013) as concentrações de Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} , geralmente são devidas a emissão de aerossóis lançados na atmosfera pela poeira de solos agrícolas e aplicação de fertilizantes, enquanto em áreas interiores, afastadas do oceano, as concentrações de Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , podem estar relacionados ao aporte antropogênico, queima de combustíveis fósseis e aplicação de fertilizantes fosfatados.

Foram observadas diversas correlações entre os elementos analisados que indicam a existência de possíveis fontes relacionadas as atividades realizadas na região, e que podem influenciar a composição química da precipitação. Dentre estes, tem-se os coeficientes de correlação entre Mn/Ca ($r = 0,94$), Mg/Ca ($r = 0,97$) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}$ ($r = 0,81$) indicam as contribuições relacionadas a deposição de poeira de solos, possivelmente provenientes da atividade de cerâmica de Santa Gertrudes e do cultivo de cana de açúcar; Na/Cl^- ($0,84$), possivelmente a deposição de partículas marinhas; SI/F ($0,64$) a atividade cerâmica e fabricação de pisos; K/NO_2^- ($0,81$), Na/K ($0,82$), K/Cl ($0,87$) e K/NO_2^- ($0,81$) devido a utilização de fertilizantes corretivos na atividade de cana-de-açúcar; $\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ ($0,88$) e $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ($0,82$) caracterizam queima de combustíveis fósseis e atividades industriais provindas de Piracicaba, Limeira e São Carlos.

Tabela 7 – Correlação entre os elementos químicos (correlações superiores a 0.80 anotadas em negrito)

Elem.	HCO ³	Na	NH ₄	K	Mg	Mn	Ni	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ²⁻	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Pb	Zn	P	Si
HCO ³	1,00																					
Na	0,37	1,00																				
NH ₄	0,82	0,37	1,00																			
K	0,73	0,82	0,71	1,00																		
Mg	0,10	0,52	0,24	0,46	1,00																	
Mn	-0,02	0,46	0,26	0,38	0,96	1,00																
Ni	0,17	0,37	0,09	0,48	0,26	0,21	1,00															
F ⁻	0,36	0,49	0,60	0,62	0,76	0,80	0,43	1,00														
Cl ⁻	0,53	0,84	0,54	0,87	0,64	0,61	0,45	0,72	1,00													
NO ₂ ⁻	0,64	0,53	0,50	0,81	0,45	0,34	0,63	0,61	0,63	1,00												
NO ₃ ⁻	0,14	0,45	0,14	0,28	0,43	0,46	0,00	0,26	0,41	0,23	1,00											
PO ₄ ⁻³	0,75	0,06	0,88	0,48	0,02	0,02	0,08	0,38	0,28	0,39	0,02	1,00										
SO ₄ ²⁻	0,42	0,74	0,53	0,68	0,80	0,79	0,31	0,38	0,75	0,60	0,64	0,25	1,00									
Al	-0,22	0,01	0,02	-0,09	0,46	0,60	-0,18	0,43	0,21	-0,16	0,51	-0,09	0,37	1,00								
Ba	-0,19	0,13	0,00	0,10	0,42	0,43	0,31	0,28	0,16	0,04	-0,22	-0,01	0,13	0,05	1,00							
Ca	0,12	0,61	0,29	0,48	0,97	0,94	0,18	0,72	0,67	0,34	0,43	0,04	0,81	0,43	0,43	1,00						
Cu	-0,32	-0,05	-0,20	-0,13	0,06	0,17	0,36	0,05	-0,04	-0,17	0,08	-0,12	-0,01	0,35	0,52	0,05	1,00					
Fe	0,13	-0,04	0,21	0,15	0,10	0,20	0,14	0,23	0,18	0,16	0,33	0,29	0,10	0,33	0,01	0,07	0,24	1,00				
Pb	0,27	0,03	0,23	0,04	-0,03	0,13	-0,15	0,11	0,18	-0,09	0,33	0,14	0,10	0,44	-0,28	-0,02	0,15	0,22	1,00			
Zn	0,23	0,30	0,53	0,38	0,59	0,69	0,05	0,74	0,49	0,14	0,05	0,26	0,54	0,53	0,32	0,63	0,20	0,10	0,33	1,00		
P	-0,07	-0,01	-0,06	-0,01	-0,01	0,04	-0,13	0,04	-0,02	0,04	0,04	-0,12	0,54	0,06	-0,26	-0,01	-0,21	0,09	-0,11	-0,03	1,00	
Si	-0,21	-0,09	-0,19	-0,28	0,15	0,20	-0,64	0,64	-0,17	-0,46	0,26	0,25	0,03	0,46	-0,27	0,21	-0,16	-0,07	0,21	0,19	0,27	1,00

A concentração média ponderada pelo volume (MPV), representa uma importante ferramenta de análise química da precipitação, pois relaciona este parâmetro as composições químicas dos elementos incorporados pela água, tornando a análise mais eficiente. O MPV é calculado a partir da concentração dos constituintes, do volume de chuva de cada evento coletado pela amostra e o volume total de chuva no local. Onde MPV é a concentração média ponderada pelo volume, C_i , concentração do constituinte medida no evento i e V_i , o volume da precipitação medido no evento i (Sardinha et al 2013).

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

As maiores concentrações médias ponderadas (tabela 8) observadas a partir de 25 amostras coletadas para cada elemento, são MPV = 35,84% e MPV = 35,65%, para o cátion cálcio e o ânion bicarbonato, respectivamente. As altas concentrações do cálcio estão relacionadas a emissões de material particulado de solos provenientes da atividade cerâmica no município de Santa Gertrudes e da atividade de construção civil, enquanto as concentrações de HCO_3^- estão relacionadas as emissões de combustíveis automotores em Rio Claro, que possui uma grande frota de veículos, além da proximidade da garagem de ônibus da UNESP com a estação.

Com os valores do MPV se obtém a seguinte tendência de composição da água de chuva para ânions e cátions respectivamente: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{P} > \text{NO}_2^-$ e $\text{Ca} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Ba}$. Apesar do alto valor do MPV, HCO_3^- e Ca não possuem alta taxa de correlação (0,37, tabela 7). Ambos componentes químicos representam importante função no equilíbrio do pH da água da chuva (média de 6,61), já que o íon bicarbonato é formado a partir da dissociação parcial do H_2CO_3 tornando o pH menos ácido e o cálcio interferindo com as reações de dissolução do bicarbonato de cálcio.

Tabela 8 - Composição química das águas pluviais de Rio Claro - SP

Elementos Químicos	MPV (%)	Período seco	Período chuvoso
HCO ₃	35,65	9,13	19,87
Na	6,74	1,25	4,21
NH ₄	20,23	6,22	10,84
K	18,72	7,91	7,81
Mg	12,42	1,63	5,91
Mn	0,51	0,07	0,25
Ni	0,44	0,08	0,11
F ⁻	5,26	1,01	2,21
Cl ⁻	10,43	2,56	5,40
NO ₂ ⁻	0,67	0,12	0,29
NO ₃ ⁻	13,38	1,57	9,65
PO ₄ ⁻³	3,04	0,38	1,64
SO ₄ ²⁻	19,68	2,90	11,08
Al	1,97	0,17	1,32
Ba	0,11	0,01	0,05
Ca	35,84	4,61	19,14
Cu	0,92	0,07	0,45
Fe	0,52	0,09	0,22
Pb	4,04	0,22	2,61
Zn	5,18	0,39	2,77
P	0,84	0,20	0,46
Σ de ânions	88,95	17,88	50,60
Σ de cátions	107,65	22,73	55,69

OBS: Dados em meq/L; MPV – Média ponderada pelo volume

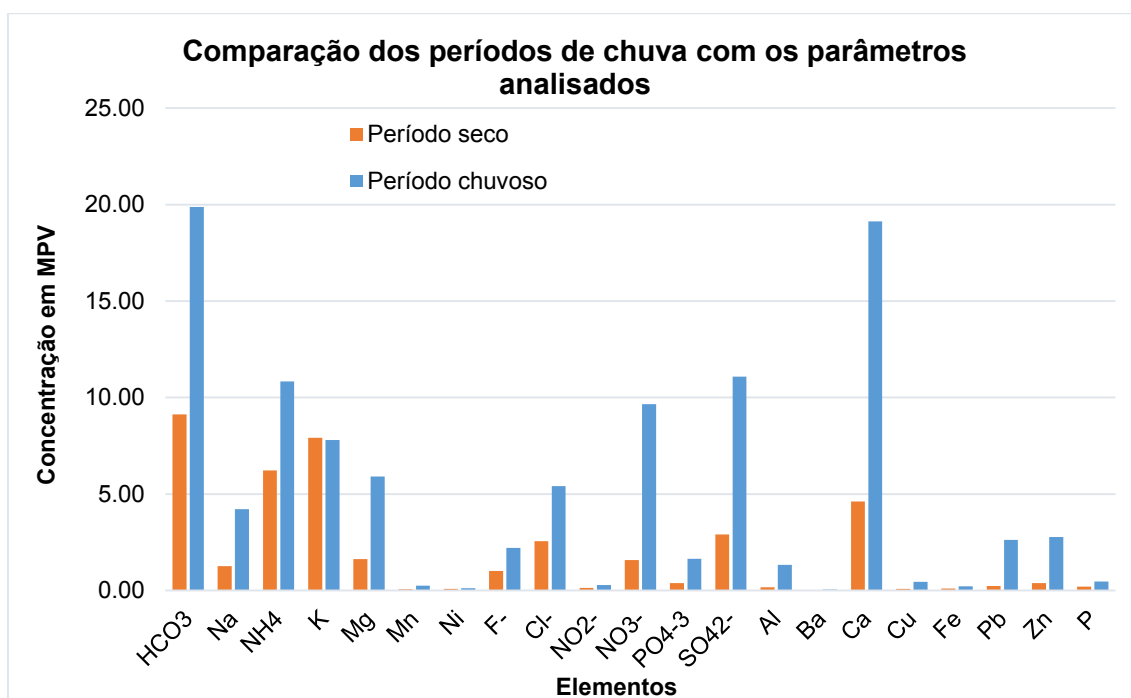


Figura 16 - Relação entre a precipitação e os elementos químicos

Todos os elementos químicos analisados tiveram maior concentração no período chuvoso (outubro, novembro e dezembro de 2013, e janeiro de 2014) em relação ao período seco (junho, julho, agosto e setembro), quando as concentrações de HCO₃ e Ca foram elevadíssimas (Figura 16).

Os valores para os MPVs de NH₄, SO₄²⁻ e K indicam as possíveis fontes do material particulado dissolvido pela precipitação. As concentrações dos cátions amônio e potássio estão ligadas a utilização de fertilizantes e agrotóxicos para correção de solos na atividade de cana de açúcar. As emissões do íon sulfato está relacionada a atividade industrial de Rio Claro e região e a queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. No período chuvoso sua concentração foi alta, inferior apenas a de HCO₃ e Ca.

Os baixos valores observados para o MPV do Na⁺ estão relacionados a distância do município de Rio Claro ao litoral, que é a principal fonte deste cátion para a água de chuva (Berner & Berner, 2002), como esperado.

7. CONCLUSÕES

A utilização da composição isotópica da precipitação, como apresentado nesse trabalho, revelou-se uma excelente ferramenta para análise de modificações dentro do ciclo hidrológico, e em longo prazo, se dada continuidade ao projeto, fornecerá importantes informações que poderão ser utilizadas para a compreensão das alterações climáticas.

A composição isotópica das águas de chuva no município de Rio Claro (SP) apresentou valores que variaram de -7,66‰ VSMOW a -0,57‰ VSMOW para o $\delta^{18}\text{O}$, e de -52,1‰ VSMOW a 10‰ VSMOW para o $\delta^2\text{H}$, e a reta meteórica local apresenta a seguinte relação: $\delta^2\text{H} = 8,54\delta^{18}\text{O} + 14,16$ - UNESP e $\delta^2\text{H} = 8,37\delta^{18}\text{O} + 15,68$ - AIEA, em comparação com a Reta Meteórica Global ($\delta^2\text{H} = 8*\delta^{18}\text{O} + 10$). As retas estão paralelas, com uma intersecção maior para a Reta Local, caracterizando as fontes de vapor demonstradas nos mapas HYSPLIT.

Os valores isotópicos demonstraram uma fraca relação com a quantidade de precipitação (efeito de quantidade), mesmo os meses mais secos tendo valores inferiores aos mais chuvosos, no entanto, essa correlação não pode ser afirmada, já que as coletas são mensais e compostas de diversos eventos de precipitação de fontes de vapor distintas e trajetos variados, principalmente num país continental como o Brasil.

Os resultados também demonstraram que não há relação entre os valores isotópicos e a temperatura.

Além disso, a variação do excesso de Deutério, junto com a utilização do modelo HYSPLIT forneceu uma noção das possíveis trajetórias de partículas que chegam ao município de Rio Claro e compõem a precipitação local, demonstrando que grande parte das trajetórias tem sua origem no continente, com distancias maiores durante o inverno, o que provocou o enriquecimento nos valores isotópicos, demonstrando que a composição isotópica da precipitação está relacionada as fontes de vapor, e não aos parâmetros climáticos locais do município.

Os resultados da análise físico química da água de chuva, demonstraram que há leve acidez na chuva no município de Rio Claro, já que a média dos valores de pH medidos para amostras coletadas é de 5,68, havendo, somente,

2 registros de amostras menores que 5, que é o valor limite para ocorrência de chuva ácida.

A condutividade elétrica média registrada é de $10,21\mu\text{S}/\text{cm}$, ficando evidente a baixa capacidade de conduzir corrente elétrica, principalmente devido aos pequenos valores dos íons.

As concentrações obtidas para cátions e ânions estão diretamente ligadas as fontes antrópicas de interferência na natureza e na paisagem da região. Os elevados valores dos MPVs de HCO_3 e NH_4 , SO_4^{2-} e K, principalmente, mostram a relação com a atividades industrial da região e a alta frota de veículos automotores, tanto em Rio Claro, quanto pelas rodovias próximas ao município (Washington Luís e Anhanguera), além da utilização de caminhões para a colheita de cana de açúcar, que também é responsável pelos valores de NH_4 e K, na utilização de manuseio do solo e fertilizantes.

As concentrações de cálcio estão relacionadas a presença do polo cerâmico de Santa Gertrudes, o maior da América Latina, com as emissões de material particulado, e também com a construção civil no município e a presença de pedreiras na região.

Tanto o monitoramento do conteúdo isotópico quanto a avaliação dos parâmetros físico químicos da água de chuva deve ser incentivado, de maneira a possibilitar a compreensão, das fases do ciclo hidrológico e sua relação com as atividades e ações humanas, para que possa se identificar de forma eficaz e verídica a real intervenção antrópica nesse ciclo, uma vez que ao se descobrir como ocorre esta intervenção, será possível a realizações de ações de mitigadoras que façam com que a ordem natural deste ciclo não seja diretamente afetada. No entanto, enquanto isso não ocorrer, cabe ao homem entender que deve-se ter precaução com a questão da água, uma vez que, ainda não se sabe qual será o futuro de sua disponibilidade e potabilidade. E só estudos deste tipo irão poder contribuir para isso.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, and WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, D.C.

Berner, R. A.; Berner, E. K. Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles. Princeton University Press, New Jersey, 2012.

Clark, I. D.; Aravena, R. 2005. Environmental Isotopes in Ground Water Resource and Contaminant Hydrogeology. San Diego: NGWA, NGWA COURSE #394 - January 25-26, 103p.

Clark, I. D.; Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1997. 325p.

Craig, H. 1961. Standards for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 113:1833.

Dall'Olio, A. A composição Isotópica das Precipitações do Brasil: Modelos Isotérmicos e a Influência da Evapotranspiração na Bacia Amazônica. Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba, 1976.

Dansgaard, W. Stable isotopes in precipitation. Phys. Lab. II, H. C. Orsted Institute, University of Copenhagen. Manuscript received April 28, 1964.

Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2013. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.

Fritz, P.; Fontes, J.Ch. (Ed.). 1980. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Amsterdam: International Atomic Energy Agency. 2006. Isotope Hydrology Information System. The ISOHIS Database Disponível em: <<http://www.iaea.org/water>>

Groning, M.; Lutz, H. O.; Roller, L.; Kralik, M.; Gourcy L. and Poltenstein, L. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for and analysis

of cumulative precipitation samples. *Journal of Hydrology* 448-449 (2012) 195-200.

Martinelli, L. A.; Ometto, J. P. H. B.; Ferraz, E. S.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Moreira, M. Z. "Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis". São Paulo: Oficina de Textos, 2009. Mendonça, F. e Oliveira, I. M. D. *Climatologia: Noções básicas e climas do Brasil*. Oficina de Textos. São Paulo, 2007.

Martins, R. F. *Avaliação da Qualidade das Águas de Chuva de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho, com Ênfase na Caracterização das Influências Marinhas e Continentais Simuladas Utilizando o Modelo HYSPLIT*. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2008, pdf.

Melo, L. R. C. *Variação da qualidade de água de chuva no início da precipitação*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária. Natal, 2007.

Mendonça, F. e Danni-Oliveira, I. M. *Climatologia: Noções básicas e climas do Brasil*. Oficina de Textos: São Paulo, 2007.

Mook, W. G. (Editor). *Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. Principios y aplicaciones*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 2002.

Munksgaard, N. C.; Wurster, C. M.; Bass, A and Bird, M. I. Extreme short-term stable isotope variability revealed by continuous rainwater analysis. *Hydrol. Process.* 26, 3630–3634 (2012).

Pascoalino, A. e Pitton, S. E. C. O Ritmo Climático e as Percepções do Homem Urbano e Rural no Município de Rio Claro – SP. *Revista Geográfica de América Central*. Número Especial EGAL, 2011- Costa Rica, pp. 1-19.

Pereira, A. L. Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas. Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA). Universidade Estadual de Maringá. *Rev. Biociên.*, Taubaté, v.13, n.1-2, p.16-27, jan/jul. 2007

Rozanski, K.; Araguás-Araguás, L. Spatial and Temporal Variability of Stable Isotope Composition of Precipitation Over the South American Continent. Isotope Hydrology Section, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1995, 24 (3): 379-390.

Rozanski, K.; Araguás-Araguás, L.; Gonfiantini, R.. 1993. Isotope Patterns in Modern Global Precipitation, Geophysical Monograph 78. *In*: Climate Change in Continental Isotope Records, American Geophysical Union, 1-36.

Sardinha, D. de S., Bonotto, M. D., Godoy, L. H., Conceição, F. T. e Moreno, M. M. T. Influências Geogênicas/Antropogênicas na Composição Química das Águas Pluviais de Dois Córregos, Bacia do Rio Jaú (SP). São Paulo, UNESP, Geociências, v. 32, n.3, p.577-585, 2013.

Seasonal precipitation totals (in mm) for December/January/February (left) and June/July/August (right) based on long term mean (1990-2010) from the dataset of Climate Prediction Center Merged Analysis of Precipitation (CMAP), and Xie & Arkin (1997). Disponível em:<http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/global_precip/html/wpage.cmap.html> Acesso, dezembro/2014.

Stradioto, M. R. Estudo hidroquímico das águas superficiais e de chuva na área de ocorrência da formação Rio Claro no município de Rio Claro/SP. Trabalho de conclusão (graduação – Geologia) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2004.

Tavares, A. C. e Silva, A. C. F. Urbanização, chuvas de verão e inundações: Uma análise episódica. Climatologia e Estudos da Paisagem. Rio Claro, Vol. 3, n.1, janeiro/junho/2008, p.4.

Vasconcellos, E. B. C. Dinâmica da água e dos nutrientes no sistema de produção integrado gerado pela dessalinização da água de poço do semiárido brasileiro.” Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Ecologia Aplicada. Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba, 2011.

Vuille, M.; Bradley, R. S.; Werner, M.; Healy, R. and Keimig F. Modeling in $\delta^{18}\text{O}$ precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climate

controls. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, NO. D6, 4174, doi: 10.1029/2001JD002038, 2003.

Vuille, M and Werner, M. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: observations and model results. Climate Dynamics (2005) 25: 401-413. Disponível em: <<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>> Acesso, dezembro/2014.

Yoshinaga, S.; Silva, A. A. K. e Matsui, E. O uso de isótopos estáveis em estudos hidrogeológicos de águas minerais e termais (Região de Lindóia, SP). Inst. De Geociências, São Paulo, Brasil, 1991.