



PALAVRAS CHAVES/KEY WORDS

AUTORES/AUTHORS
pH
ANTROPOGÊNICO

AUTORIZADA POR/AUTHORIZED BY

Marco Antonio Raupp
Diretor Geral

AUTOR RESPONSÁVEL
RESPONSIBLE AUTHOR

Lycia M. Moreira-Nordemann

DISTRIBUIÇÃO/DISTRIBUTION

INTERNA / INTERNAL
 EXTERNA / EXTERNAL
 RESTRITA / RESTRICTED

REVISADA POR / REVISED BY

Alberto W. Setzer

CDU/UDC

550.46(816.11)

DATA / DATE

Dez. 1.986

TÍTULO/TITLE	PUBLICAÇÃO Nº PUBLICATION NO
	INPE-4064-PRE/1022
COMPOSIÇÃO IÔNICA DAS CHUVAS DA CIDADE DE SÃO PAULO	
AUTORES/AUTHORSHIP	L.M. Moreira-Nordemann M.C. Forti F. de Andrade* C.M.Q. Orsini*

ORIGEM
ORIGIN

PROJETO
PROJECT

GEOQUÍMICA AMBIENTAL

Nº DE PAG.
NO OF PAGES

08

ULTIMA PAG.
LAST PAGE

08

VERSÃO
VERSION

Nº DE MAPAS
NO OF MAPS

RESUMO - NOTAS / ABSTRACT - NOTES

Resultados científicos recentes têm demonstrado alterações significativas na composição química da atmosfera, decorrentes sobretudo do desenvolvimento crescente da industrialização e de atividades humanas de um modo geral. Em particular, tem sido constatada a acidez das águas de chuva em várias regiões do globo, assim como o aumento crescente da concentração iônica na precipitação pluvial. Estes fatores nos conduziram a efetuar um estudo na composição química das águas de chuva da cidade de S. Paulo. Os resultados apresentados referem-se a um ano de coleta e dosagens sistemáticas de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , e NH_4^+ em 63 amostras de águas de chuva. Também foi determinado o pH destas amostras. Com os resultados obtidos procura-se avaliar de modo quantitativo as contribuições de origem natural e antrópica nas águas pluviais da região. Estes resultados são também confrontados com dados de composição química de reservatórios naturais, baseando-se em análises químicas já existentes, efetuadas em águas superficiais e subterrâneas da cidade de S. Paulo.

OBSERVAÇÕES/REMARKS

Apresentado no VI Simpósio de Hidrologia e Recursos Hídricos, São Paulo novembro de 1985 - Anais pp419-424.

* Instituto de Física - USP

COMPOSIÇÃO IÔNICA DAS CHUVAS DA CIDADE DE S. PAULO

POR

L.M. Moreira-Nordemann¹, M.C. Forti², F. de Andrade³ e C.M.Q. Orsini⁴

RESUMO -- Resultados científicos recentes têm demonstrado alterações significativas na composição química da atmosfera, decorrentes sobretudo do desenvolvimento crescente da industrialização e de atividades humanas de um modo geral. Em particular, tem sido constatada a acidez das águas de chuva em várias regiões do globo, assim como o aumento crescente da concentração iônica na precipitação pluvial. Estes fatores nos conduziram a efetuar um estudo na composição química das águas de chuva da cidade de S. Paulo. Os resultados apresentados referem-se a um ano de coleta e dosagens sistemáticas de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ em 63 amostras de águas de chuva. Também foi determinado o pH destas amostras. Com os resultados obtidos procura-se avaliar de modo quantitativo as contribuições de origem natural e antrópica nas águas pluviais da região. Estes resultados são também confrontados com dados de composição química de reservatórios naturais, baseando-se em análises químicas já existentes, efetuadas em águas superficiais e subterrâneas da cidade de S. Paulo.

INTRODUÇÃO

As águas continentais refletem antes de tudo as condições realizadas na atmosfera. Os três fatores, precipitação, evaporação e vazão, determinam o balanço dos rios. Infelizmente são feitos freqüentemente estudos geoquímicos em águas superficiais e subterrâneas sem que seja considerada a influência da composição química da precipitação.

Além da contribuição de origem marinha e continental, portanto de origem natural, há em nossos dias uma contribuição importante devido à industrialização e às atividades humanas de um modo geral. Estudos recentes têm demonstrado que a composição da atmosfera tem sido alterada de modo significativo por contribuições de origem antrópica.

Neste trabalho apresentamos os resultados das análises de amostras de águas de chuva coletadas na cidade de S. Paulo, especificamente na Cidade Universitária Armando Sales de Oliveira (USP). O período de coleta compreende outubro de 1983 a dezembro de 1984. Foram dosados Na^+ , Ca^{++} , K^+ , Mg^{++} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^- em 63 amostras pluviais. Também foram determinados o pH destas amostras.

¹Doutor de Estado, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE/CNPq), S. José dos Campos, S.P.

²Mestre, Pesquisador do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE/CNPq), S. José dos Campos, S.P.

³Pesquisador GEPA - Instituto de Física da Universidade de S. Paulo.

⁴Doutor, Professor Instituto de Física, Diretor GEPA/USP, Universidade de S. Paulo.

Abstract

Nowadays scientific results show many important variations in the chemical composition of the atmosphere as result of human interferences. On the other hand, the rain becomes acid in several regions of the planet and the ion concentrations of rain water seem to increase. In this work we studied the chemical composition of rain water in São Paulo city. pH and Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ concentrations were determined in 63 rain water samples. Data obtained are analysed related to natural and anthropogenic conditions of this locality. Results are also compared with some data about chemical composition of surface waters of the region.

Os resultados obtidos permitem determinar a contribuição iônica da chuva na cidade de S. Paulo e evidenciar uma forte influência de origem antrópica em sua composição. É feita também uma tentativa de balanço de Cl^- , NO_3^- e NH_4^+ num rio da região, comparando-se os resultados obtidos na precipitação com os dados fornecidos pela CETESB para as águas do rio.

METODOLOGIA

As coletas são feitas sistematicamente após cada evento. Utiliza-se uma semi-esfera de acrílico ligada a um frasco de polietileno (de um litro de capacidade), por uma mangueira do mesmo material. Todo o equipamento de coleta é quimicamente inerte, sendo previamente lavado com detergente, ácido nítrico diluído a 50% e água deionizada. A tela de nylon que protege o coletor sofre o mesmo tratamento. Após cada coleta uma alíquota da amostra é retirada para determinação imediata de pH. Os efeitos de evaporação são inexistentes devido à coleta ser sempre feita imediatamente após a precipitação. A amostra é então estocada em geladeira até o momento da análise química.

Dados de pluviometria são gentilmente cedidos pelo DAEE (Deptº de Águas e Energia Elétrica - S. Paulo).

Os cátions são determinados por absorção atômica e o Cl^- por método potenciométrico, no INPE. Análises de SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ foram realizadas nos laboratórios da CETESB: NO_3^- foi determinado pelo método automático de redução por Cd (Auto Analyzer CSM6 Technicon) e NH_4^+ pelo método automático do fenato (Auto Analyzer II - Technicon). O SO_4^{2-} foi determinado por turbidimetria, o que implica a obtenção de menor precisão e impossibilita a determinação de teores em amostras inferiores a 2ppm. Com exceção do SO_4^{2-} , os limites de detecção dos métodos utilizados são da ordem de ppb e a precisão está entre 2 e 5%, o que nos permite grande acuracidade nas medidas.

As coletas continuam a ser feitas e deverão ainda se estender até outubro de 1985. Os dados aqui apresentados, porém, são relativos apenas ao primeiro ano de coleta.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A tabela 1 apresenta as médias aritmética e ponderada dos teores iônicos determinados nas amostras, assim como os valores máximos e mínimos obtidos. Observando-se estes valores nota-se que há uma variação muito grande nas concentrações, que é inerente à própria chuva. Como consequência temos desvios estatísticos muito grandes, que refletem justamente esta variação de teores, não sendo portanto decorrente da precisão das análises. A média aritmética salienta valores extremos. Por este motivo é feita uma média ponderada, onde cada teor é ponderado pelo respectivo volume de água precipitada, permitindo assim minimizar o peso dos valores extremos obtidos, e dando maior precisão aos resultados.

Pelos dados da tabela 1 observa-se que as médias ponderadas são inferiores às médias aritméticas, exceção no caso de NH_4^+ . No caso deste íon o desvio estatístico é pequeno, o que permite que o valor determinado para a média ponderada seja muito próximo do valor da média aritmética.

Tabela 1. Concentrações médias (aritméticas e ponderadas) dos íons nas águas de chuva. Valores máximos e mínimos (unidade: mg/l) Contribuição total anual (t/km²-ano)

íon	máximo	mínimo	média * aritmética	média ponderada	contribuição total (t/km ² ano)
Na ⁺	5,86	< 0,01	0,38 ± 0,95	0,27	0,38
Ca ⁺⁺	3,52	0,07	0,92 ± 0,80	0,68	0,95
K ⁺	1,57	0,004	0,23 ± 0,40	0,21	0,29
Mg ⁺⁺	3,41	0,01	0,30 ± 0,43	0,23	0,32
NH ₄ ⁺	2,58	0,04	0,82 ± 0,55	0,85	1,19
NO ₃ ⁻	18	0,27	2,17 ± 1,33	1,86	2,61
** SO ₄ ⁼	20	< 2	2,05 ± 3,32	1,67	2,34
Cl ⁻	7,76	0,02	0,71 ± 1,17	0,60	0,84
pH	5,73	2,67	4,9 ± 0,7	-	-

* O desvio é estatístico e reflete a grande variabilidade de teores apresentada dos pelas amostras.

** Valor subestimado.

Há um excesso evidente de Ca²⁺, sobretudo se compararmos com o valor por nós obtido anteriormente em S. José dos Campos (Tavares et al, 1983), cuja média ponderada é 0,2mg/l. Também os valores médios de Cl⁻ e Na⁺ estão elevados, se considerarmos a distância à costa e a origem predominantemente marinha destes íons. Aliás, todas as concentrações iônicas médias obtidas em S. Paulo são decididamente muito mais elevadas que as por nós obtidas em S. José dos Campos, cidade do Vale do Paraíba, com relativo grau de industrialização e situada à mesma distância do oceano que S. Paulo. As concentrações de NO₃⁻ e NH₄⁺ evidenciam de modo definitivo a contribuição de origem antrópica na composição química da precipitação. Estes valores são superiores aos determinados por vários autores em diversas regiões do globo (Pratt et al, 1983; Madsen, 1981; Galloway et al, 1982). O teor médio em SO₄²⁻ também é elevadíssimo, sobretudo se considerarmos que o valor aqui expresso está subestimado, pois todas as amostras que apresentaram teores inferiores a 2ppm foram computadas como tendo suas concentrações iguais a zero. Deste fato resulta que o resultado obtido representa na

realidade o limite inferior da média que deveria ser obtida, caso dispuséssemos de um melhor equipamento e método de medida.

O pH é ácido se compararmos a média obtida com o valor 5,65 que é o padrão de referência geralmente utilizado: o pH que deveria ser normalmente obtido numa mistura de água pura em equilíbrio com o CO₂ atmosférico, e que foi determinado nos arquivos glaciais da Antártica, em neves precipitadas antes da revolução industrial.

Admitindo um valor médio de pluviometria na Cidade Universitária de 1404mm por ano (1404ℓ/m²-ano) obtido de 1973 a 1983 e fornecido pelo DAEE, podemos estimar a contribuição iônica média anual da precipitação em t/km²-ano, como pode ser visto na última coluna da tabela 1. Estes resultados mostram que há uma quantidade importante de NO₃⁻, SO₄²⁻ e NH₄⁺ presente na atmosfera, que é precipitada pela chuva. As contribuições de Ca²⁺ e Cl⁻ tão pouco são negligenciáveis. Estes dados mostram que os aquíferos podem estar sendo poluídos não somente por dejetos sólidos e líquidos que as indústrias e esgotos injetam nos cursos d'água, mas também pela qualidade da água precipitada, em decorrência da poluição atmosférica.

Balanco geoquímico

A fim de enfatizar a importância da contribuição das águas de chuva numa determinada região, do ponto de vista da composição química apresentada pela precipitação, tenta-se fazer uma extrapolação dos dados obtidos, comparando-os com os teores de Cl⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺ obtidos pela CETESB em um rio da região.

Não sendo possível a utilização dos dados do rio Pinheiros, cujo curso foi retificado e cujas condições naturais foram completamente alteradas, resolvemos usar medidas obtidas pela CETESB na bacia do rio Cotia, vizinha à região estudada. Esta bacia apresenta uma área de drenagem de 233km² e a descarga média fornecida pelo DAEE é 1,94m³/s. Suas águas são represadas em 2 reservatórios (Pedro Brecht e das Graças) e a bacia é coberta por uma reserva florestal, sendo que o baixo curso atravessa uma região urbanizada onde estão localizadas várias indústrias. Os dados de teores iônicos são medidos no baixo curso, mensalmente pela CETESB, na entrada do Canal de Captação da ETA. Nós utilizamos os valores obtidos em 1983. As vazões foram medidas no mesmo local pelo DAEE.

A tabela 2 mostra os teores iônicos ponderados obtidos na chuva e no rio, assim como as contribuições anuais da precipitação (entrada no sistema) e os valores de saída anual do sistema através do rio. A precipitação na bacia, segundo os dados obtidos no DAEE, é 1300mm/ano (1300ℓ/m²-ano). Observa-se que 40% do Cl⁻ medido no rio é proveniente da chuva. Os 60% restantes devem ser provenientes de contribuições antrópicas, uma vez que a contribuição em Cl⁻ devido à alteração das rochas deve ser desprezível. Sabe-se que os teores em Cl das rochas são muito baixos, da ordem de 130ppm (contra 28300ppm em Na, por exemplo). Por outro lado, sabe-se também que o Cl não é elemento de eleição para a biomassa vegetal, sendo no entanto presente em quantidades importantes no reino animal. O mesmo pode ser dito em relação ao nitrogênio, sob forma de NO₃⁻ e NH₄⁺. Também os teores de N nas rochas são muito baixos, da ordem de 20ppm para rochas cristalinas, não justificando portanto a preocupação de uma contribuição efetiva proveniente das rochas. No entanto, a tabela 2 mostra que os valores da contribuição anual de NO₃⁻ e NH₄⁺ determinados nas águas de chuva são aproximadamente 5 vezes maiores que os determinados no rio (não estando aí incluídos os valores de contribuições de N sob forma de compostos orgânicos). Tudo

leva a crer que há uma absorção importante destes íons no sistema, certamente pelo solo e vegetação, isto é, o sistema está acumulando nitrogênio.

Tabela 2. Teores médios de Cl^- , NO_3^- e NH_4^+ nas águas de chuva e do rio Cotia

	chuva (mg/l)	rio * (mg/l)	input total chuva (mg/ano)	output total rio (mg/ano)
Cl^-	0,60	7,14	18×10^{10}	$43,7 \times 10^{10}$
NO_3^-	1,86	2,30	$55,8 \times 10^{10}$	$14,1 \times 10^{10}$
NH_4^+	0,85	0,94	$25,5 \times 10^{10}$	$5,8 \times 10^{10}$

* Fonte: CETESB

Um balanço de ganho e perda de N foi efetuado na floresta Amazônica (Sala ti et al, 1982) e os resultados obtidos mostram que a entrada por precipitação e a saída do sistema via rio são equivalentes, porém também ficou evidenciada a fixação biológica de N, e que esta fixação é três vezes mais importante que a quantidade reciclada nas águas. O mesmo parece estar acontecendo na bacia do rio Cotia.

Vale salientar no entanto que seria necessário efetuar balanços geoquímicos precisos, cobrindo um período mais longo de amostragem, tanto em regiões industrializadas quanto em regiões naturais, isentos de influência de caráter antropogênico. E que nestes balanços torna-se imprescindível considerar a contribuição iônica da precipitação. Só assim poderemos precisar e elucidar fenômenos ligados ao comportamento iônico no meio ambiente, como também estimar com acuracidade as modificações de origem antrópica em ecossistemas e as consequências decorrentes destas modificações.

Por outro lado, foram medidos teores em águas subterrâneas da cidade de S. Paulo (Parisot, 1983) e a composição química média foi determinada. Os valores obtidos no aquífero sedimentar para SO_4^{2-} , Cl^- e NO_3^- foram 2,19mg/l, 2,71 e 0,6, respectivamente. No aquífero cristalino os resultados foram 7,5mg/l para o SO_4^{2-} , 15,48mg/l para Cl^- e 0,44mg/l para o NO_3^- .

CONCLUSÕES

As concentrações de teores iônicos medidas nas águas de chuva da cidade de S. Paulo mostram evidente influência de caráter antrópico na composição da precipitação pluvial. Em particular, os teores de NO_3^- , NH_4^+ e SO_4^{2-} estão muito altos, mesmo quando comparados a outras regiões do globo, com ou sem elevado grau de industrialização. Também nota-se excesso de Cl^- e Ca^{2+} , demonstrando que, além das fontes naturais, existe contribuição de origem antropogênica nas concentrações obtidas para estes íons na atmosfera.

A fim de evidenciar a importância da contribuição da composição química da precipitação em ecossistemas, fizemos uma tentativa de balanço geoquímico em uma bacia hidrográfica do município de S. Paulo. O resultado, embora aproximativo, demonstrou haver excesso de Cl^- no sistema e fixação de N inorgânico na região, ao mesmo tempo em que evidenciou quão importante é a contribuição iônica da precipitação como entrada de elementos no sistema. Sugere-se que sejam feitos estudos detalhados e precisos em regiões naturais e industrializa

das, a fim de que se possa avaliar os mecanismos do comportamento iônico no meio ambiente, e se possa determinar com precisão as modificações decorrentes de influência antropogênica no meio natural.

AGRADECIMENTOS

Queremos expressar o nosso reconhecimento à Divisão de Química Inorgânica da CETESB pelas análises de NO_3^- , NH_4^+ e SO_4^{2-} e em particular ao Eng^o Ivan Ronal do Horcel pelas discussões e apoio que nos dispensou.

REFERÊNCIAS

- CETESB (1983), "Qualidade das águas interiores do Estado de S. Paulo." Relatório.
- GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KUNE, W.C. and MILLER, J.M. (1982), "The composition of precipitation in remote areas of the world." J.G.R. 87, number 11, pages 8771-8786.
- MADSEN, B.C. (1981), "Acid rain at Kennedy Space Center, Florida: Recent observations." *Atm. Env.* 15, number 5, pages 853-862.
- PARISOT, E. (1983), "As águas subterrâneas no centro oeste do município de S. Paulo - Dissertação de Mestrado. Inst. de Geociências," USP. 93 páginas.
- PRATT, C.C.; COSCIO, M.; GARDNER, D.W.; CHEVONI, B.I. and KRUPA, S.V. (1983), "An analysis of the chemical properties of rain in Minnesota." *Atm. Env.* 17, number 2, pages 347-365.
- SALATI, E.; SYLVESTER-BRADLEY, R. and VICTORIA, R.L. (1982), "Regional gains and losses of nitrogen in the Amazonian basin." *Plant and Soil*, 67, pages 367-376.
- TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M. e MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1983), "Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais. Correlação com aerossóis atmosféricos." R.B.E., Anais do V Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos, volume 3, páginas 351-376.



**PROPOSTA PARA
 PUBLICAÇÃO**

- DISSERTAÇÃO
- TESE
- RELATÓRIO
- OUTROS

TÍTULO

Composição iônica das chuvas da Cidade de São Paulo

IDENTIFICAÇÃO

AUTOR(ES)

L. M. Moreira-Mordemann
 M. E. Forti
 F. de Andrade*
 E. M. Q. Osini*

ORIENTADOR

CO-ORIENTADOR

DISS. OU TESE

LIMITE

DEFESA

CURSO

ORGÃO

— / — / —

— / — / —

DIVULGAÇÃO

EXTERNA INTERNA RESTRITA

EVENTO/MEIO

CONGRESSO REVISTA OUTROS

NOME DO REVISOR

NOME DO RESPONSÁVEL

REV. TÉCNICA

RECEBIDO

DEVOLVIDO

ASSINATURA

— / — / —

— / — / —

Alberto W. Silva

APROVADO

DATA

ASSINATURA

SIM
 NÃO

— / — / —

Luiz Moreira

APROVAÇÃO

REV. LINGUAGEM

Nº

PRIOR.

RECEBIDO

NOME DO REVISOR

— / — / —

PÁG.

DEVOLVIDO

ASSINATURA

— / — / —

OS AUTORES DEVEM MENCIONAR NO VERSO INSTRUÇÕES ESPECÍFICAS, ANEXANDO NORMAS, SE HOUVER

RECEBIDO

DEVOLVIDO

NOME DA DATILÓGRAFA

— / — / —

— / — / —

DATILÓGRAFIA

Nº DA PUBLICAÇÃO: 4064 PRE/10.22 PÁG.:
 CÓPIAS: Nº DISCO: LOCAL:

AUTORIZO A PUBLICAÇÃO

SIM
 NÃO

— / — / —

J. M. Moreira-Mordemann

DIRETOR

OBSERVAÇÕES E NOTAS

* Instituto de Física