



PALAVRAS CHAVES/KEY WORDS

AUTORES / AUTHORS
PRECIPITAÇÃO
AEROSSÓIS
CHUVA

AUTORIZADA POR / AUTHORIZED BY

M. Antonio Raupp
M. Antonio Raupp
Diretor-Geral

AUTOR RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE AUTHOR

Lycia M. Moreira-Nordemann
Lycia M. Moreira-Nordemann

DISTRIBUIÇÃO / DISTRIBUTION

INTERNA / INTERNAL
 EXTERNA / EXTERNAL
 RESTRITA / RESTRICTED

REVISADA POR / REVISED BY

Alberto W. Setzer
Alberto W. Setzer

CDU/UDC

550.46

DATA / DATE

Setembro 1987

PUBLICAÇÃO Nº / PUBLICATION NO
INPE-4363-PRE/1189

TÍTULO / TITLE
ELEMENTOS NA PRECIPITAÇÃO DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS - S. P.

AUTORES / AUTHORSHIP
Clóvis M. do Espírito Santo
Maria Cristina Forti
Lycia M. Moreira-Nordemann

ORIGEM / ORIGIN
CEA

PROJETO / PROJECT
PACHU

Nº DE PAG. / NO OF PAGES
11

ULTIMA PAG. / LAST PAGE
11

VERSÃO / VERSION

Nº DE MAPAS / NO OF MAPS

RESUMO - NOTAS / ABSTRACT - NOTES

Amostras de água de chuva e aerossóis atmosféricos foram coletadas sistematicamente em São José dos Campos, S. Paulo. Nestas amostras foram dosados Na, Ca, K, Mg e Cl, assim como a concentração do material particulado total em suspensão no ar. Observa-se um aumento de concentração de aerossóis durante a estação seca e uma conseqüente anticorrelação entre esta concentração e a altura pluviométrica. É também discutido o comportamento iônico na chuva e na matéria particulada em função do tempo e das origens ou fontes de cada elemento. Também é determinada a taxa de lavagem atmosférica para cada um dos elementos estudados.

OBSERVAÇÕES / REMARKS

Trabalho a ser apresentado no 1º Congresso Brasileiro de Geoquímica - Porto Alegre - 30/10/87 à 02/11/87.

-

ELEMENTOS NA PRECIPITAÇÃO DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS - S. P.

C. M. do Espírito Santo

M. C. Forti

L. M. Moreira-Nordemann

Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT

Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE

C.P. 515 - 12201 - São José dos Campos - SP

ABSTRACT

Rainwater and aerosol samples were systematically collected at São José dos Campos, São Paulo State, Brazil. Na, Ca, K, Mg, Cl and also the concentration of total particulate matter suspended in the air were measured in these samples. It was observed an increase in the aerosol concentration during the dry season and therefore an negative correlation between this concentration and pluviometric height. The behavior of elements in the rainwater and in the particulate matter is also discussed as a function of time and of the sources for each element. An atmospheric washout ratio is also determined for each of the quoted elements.

RESUMO

Amostras de água de chuva e aerossóis atmosféricos foram coletadas sistematicamente em São José dos Campos, S. Paulo. Nestas amostras foram dosados Na, Ca, K, Mg e Cl, assim como concentração do material particulado total em suspensão no ar. Observa-se um aumento de concentração de aerossóis durante a estação seca e uma conseqüente anticorrelação entre esta concentração e a altura pluviométrica. É também discutido o comportamento iônico na chuva e na matéria particulada em função do tempo e das origens ou fontes de cada elemento. Também é determinada a taxa de lavagem atmosférica para cada um dos elementos estudados.

INTRODUÇÃO

A composição química da precipitação atmosférica tem sido objeto de numerosos estudos recentes, tanto em regiões urbanizadas quanto em regiões remotas do globo (Galloway et al., 1982; Savoie et al., 1987, Forti et al., 1987; Orsini et al., 1986; Moreira-Nordemann, et al., 1985, só para citar alguns). Verificou-se que a composição química da atmosfera tem sido alterada pelas atividades humanas de caráter antrópico em particular, antes mesmo de ter sido determinada com precisão, qual a composição atmosférica anterior à alta taxa de industrialização atual. A determinação de teores iônicos em águas de chuva e aerossóis tem sido um indicador da qualidade do meio ambiente e da poluição atmosférica. Paralelamente a esta análise existe a necessidade de se conhecer o comportamento de tais elementos na atmosfera natural distinguindo-se suas fontes e seus ciclos geoquímicos.

Neste trabalho são apresentadas as concentrações de Na, Ca, K, Mg e Cl em águas pluviais e aerossóis de São José dos Campos. Estuda-se o comportamento destes elementos em função das características climáticas inerentes à região, tanto no material particulado quanto nas

águas pluviais. Também determina-se a taxa de lavagem, "Washout ratio", atmosférica para cada elemento. Esta taxa (Savoie et al., 1987) é definida como a razão da concentração do elemento na água de chuva (em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de água) e da concentração do mesmo elemento no material particulado (em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de ar). Os resultados aqui apresentados referem-se ao período de agosto de 1985 à março de 1987.

MÉTODOS

COLETA DE AEROSSÓIS. O conjunto de amostragem está colocado no teto do edifício da biblioteca do INPE, em São José dos Campos, no Vale do Paraíba, 100 km à leste de S. Paulo. É composto de um "inlet", porta filtro, medidor de vácuo e bomba de vácuo. O "inlet" minimiza a turbulência derivada da ação dos ventos e determina o diâmetro de corte inferior a $15 \mu\text{m}$. Os aerossóis são coletados em filtros Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro, tipo HAWP 04700. Uma bomba de sucção marca PRIMAR modelo 141 opera continuamente por período de uma semana, com vazão de 37 l/min. O volume amostrado é posteriormente corrigido para as condições padrão: 760 mm Hg e 25°C . A pressão, direção dos ventos e temperatura ambiente são monitorados durante todo o período de coleta. Detalhes da coleta foram especificados anteriormente (Tavares et al., 1983). As amostras obtidas (filtro e material particulado) são pesadas para determinação da concentração, e em seguida imersas em 100 ml de água deionizada, tratadas por ultrassom para facilitar a dissolução dos elementos solúveis, e em seguida analisadas. Foram coletados 94 filtros.

COLETA DE AMOSTRAS DE CHUVA. Os coletores são constituídos de um hemisfério de acrílico, ligado à garrações de polietileno por mangueiras também de polietileno, quimicamente inertes. Uma tela de nylon protege a superfície do coletor. Todo o conjunto é lavado diariamente com água deionizada para erradicar o efeito da deposição seca. Cuidados especiais são tomados para evitar contaminação. O coletor acha-se situado à uma altura de 1 metro do teto e são coletadas amostras para cada evento. Uma alíquota de cada amostra é estocada em geladeira, a 2°C para análise. Durante todo o período de coleta são monitorados parâmetros meteorológicos.

ANÁLISES QUÍMICAS. Os teores de Na, Ca, K e Mg são determinados por espectrometria de absorção atômica. A precisão dos resultados é $\pm 5\%$. O Cl é determinado por método potenciométrico, com eletrodo de íons seletivos da Orion. A precisão é também 5% na faixa de concentrações medidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

AEROSSÓIS. A Tabela 1 apresenta a concentração do material particulado em suspensão no ar em função dos períodos secos e chuvosos anuais. Também apresenta a concentração dos elementos em função dos mesmos períodos.

Observa-se um sensível aumento de densidade do material particulado durante a estação seca, assim como da concentração dos elementos. No entanto a média total de particulado não ultrapassa os $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fixados por lei como padrão de qualidade do ar, o que demonstra que baseado em tais critérios, a qualidade do ar parece ser boa em S. José dos Campos. Por outro lado, observa-se que os elementos que apresentam maior variação de concentração são o K, o Cl e Ca em relação aos períodos seco e chuvoso. O efeito de "washout" atmosférico durante o período chuvoso é evidente, e torna-se mais visível quando se comparam os resultados obtidos nas coletas efetuadas durante períodos secos e chuvosos, com ou sem precipitação pluvial, conforme demonstrado na Tabela 1. Estes resultados são confirmados nas Figuras 1, 2 e 3.

Na Tabela 2 são apresentadas as relações entre as concentrações dos elementos e o teor total do particulado para as estações chuvosas e secas. Observa-se que a composição do material particulado é constante nos 2 períodos para o Ca, K e Mg, mas varia para o Na e Cl. Esta variação deve estar relacionada com a maior ou menor solubilidade destes elementos, (sabe-se que o Cl é extremamente solúvel) assim como com as fontes de emissão dos mesmos. Embora sendo elementos de origem essencialmente marinha, sabe-se que o continente também funciona como fonte de Na.

Por outro lado, esperava-se obter uma melhor correlação linear entre as concentrações dos elementos no material particulado e no teor de particulado total, que é apresentada na Tabela 3. Nota-se que uma melhor correlação foi obtida apenas para o K e Mg no período seco e para o K e Ca no período chuvoso. As concentrações dos elementos são pois variáveis em relação à massa total de particulado obtida.

AS ÁGUAS DE CHUVA. Na Tabela 4 são apresentados os valores médios de pH assim como as concentrações dos elementos nas águas de chuva para os períodos secos e chuvosos. Os valores de concentrações ponderadas são mais representativas que médias aritméticas, pois estas últimas apenas salientam valores extremos. Deste modo, pondera-se a concentração obtida em cada amostra com o respectivo volume de precipitação obtido, à fim de obter-se um valor mais representativo.

O valor médio do pH é superior no período seco. É possível que maior quantidade de sais tenham sido incorporados à chuva, neutralizando-a. Embora se tenha minimizado o efeito da deposição seca, lavando-se diariamente o coletor, há contudo possibilidade de interferência de tal deposição, o que explicaria o aumento de pH. Contudo, as chuvas nesta região são relativamente ácidas e esta acidez é mais pronunciada em período chuvoso.

Observa-se também um aumento de concentração em todos os elementos no período seco, exceto para o Na. No entanto, na Figura 2 fica evidenciado que, mesmo em período seco as concentrações de Na não são muito superiores às do período chuvoso. Conclui-se então que a quantidade de Na precipitada nos dois períodos é a mesma.

Nas Figuras 1, 2 e 3 fica evidenciado que há uma relação inversa entre os teores dos elementos na precipitação (aerossóis e chuva) e a altura pluviométrica. De um modo geral os teores são mais elevados em período seco que em período chuvoso. Tal correlação é menos visível no caso do Na. Por outro lado observa-se que os teores dos elementos são distintos nos 2 meios considerados (chuva e particulado), obedecendo a seguinte ordem:

particulado: Na > Ca > K > Cl > Mg
chuva : Ca > Cl > K > Na > Mg

evidenciando assim maior solubilidade do Ca e Cl, assim como a importância da componente continental (solo possivelmente) na água de chuva.

AS TAXAS DE LAVAGEM "Washout ratio". A Tabela 5 dá as taxas de lavagem para os elementos estudados. Elas representam a relação de concentração do elemento na água de chuva e no particulado. Considerou-se para tal cálculo densidades de 1 g/cm³ para água e 1,29 kg/m³ para o ar.

De acordo com os valores encontrados na Tabela 5 fica evidenciada uma taxa de lavagem superior para o Ca e Cl em relação aos demais elementos, decorrente do mais alto teor destes elementos nas águas

de chuva. Por outro lado observa-se que o Na e o Cl apresentam taxas de lavagem superiores em períodos chuvosos, certamente devido à alta solubilidade destes elementos. Segundo Savoie (1987) uma possível razão para a taxa de lavagem mais elevada do Na é ligada à maior ou menor eficiência com que partículas grandes de sal marinho sejam incorporados às gotas de chuva, preferencialmente à partículas pequenas. Tal hipótese poderia ser igualmente aplicada ao Cl.

As taxas de lavagem de K e Mg são nitidamente superiores na estação seca. Embora haja uma componente marinha na contribuição do Mg na precipitação, é possível admitir-se uma componente terrestre importante, neste caso, devido à semelhança de comportamento verificada entre K e o Mg.

CONCLUSÕES

A concentração média de aerossóis em São José dos Campos é 44,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em período chuvoso e 63,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em período seco, e estas médias obtidas não ultrapassam o valor padrão anual médio para qualidade de do ar que é 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A composição do material particulado em relação à massa total do particulado é variável para o Na e Cl havendo uma composição constante para o K, Ca e Mg, entre os períodos secos e chuvosos.

Os elementos distribuem-se de modo distinto na precipitação, obedecendo a seguinte ordem:

aerossóis: Na > Ca > K > Cl > Mg

chuva : Ca > Cl > K > Na > Mg,

havendo maior teor de Ca e Cl nas águas de chuva.

Tais resultados foram confirmados quando se obteve taxas de lavagem mais elevadas para Ca e Cl.

BIBLIOGRAFIA

- FORTI, M.C.; ESPÍRITO SANTO, C.M. e MOREIRA-NORDEMANN, L.M. - 1987 - Precipitation chemistry of the Amazonian Forest near Manaus during the dry period. In press.
- GALLOWAY, H.N.; LIKENS, G.E.; KEENE, W.C. e MILLER, J.M. - 1982 - The composition of precipitation in remote areas of the world. *J.G.R.* 87:8771-8786.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; FORTI, M.C.; ANDRADE, F. de e ORSINI, C.M.Q. - 1985 - Composição iônica das chuvas da cidade de São Paulo. Anais do VI Simp. Bras. de Hidrologia e Recursos Hídricos, 3:419-429. S. Paulo, novembro de 1985.
- ORSINI, C.M.Q.; TABACNIKS, M.H.; ARTAXO, P.; ANDRADE, M.F. e KERR, A. S. - 1987 - Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. *Atm. Environm.* 20:2259-2269.
- SAVOIE, D.L.; PROSPERO, J.M. e NEES, R.T. - 1987 - Washout ratios of nitrate, non-sea-salt sulfate and sea salt on Virginia Key, Florida and on American Samoa. *Atm. Environm.* 21:103-112.
- TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M. e MOREIRA-NORDEMANN, L.M. - 1983 - Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais. Correlações com aerossóis atmosféricos. Anais do V Simpósio Bras. de Hidrologia e Recursos Hídricos, 3:351-376. Blumenau, Novembro de 1983.

TABELA 1

MÉDIAS ARITMÉTICAS DE PARTICULADO E CONCENTRAÇÃO EM PERÍODO SECO E CHUVOSO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). TEORES TOTAIS DOS ELEMENTOS OBTIDOS EM PERÍODO CHUVOSO E SECO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). DESVIOS ENTRE PARENTÊSES

	Na	Ca	K	Mg	Cl	TEOR TOTAL
EVENTOS COM CHUVA DURANTE A SEMANA	ESTAÇÃO CHUVOSA	0,44 (0,31)	0,33 (0,16)	0,10 (0,05)	0,27 (0,36)	44,2 (17,0)
	ESTAÇÃO SECA	0,62 (0,25)	0,62 (0,37)	0,17 (0,08)	0,51 (0,42)	63,8 (29,3)
EVENTOS SEM CHUVA DURANTE A SEMANA	ESTAÇÃO CHUVOSA	0,61 (0,34)	0,37 (0,17)	0,29 (0,12)	0,27 (0,39)	39,4 (14,0)
	ESTAÇÃO SECA	0,68 (0,19)	0,55 (0,17)	0,52 (0,27)	0,44 (0,36)	51,5 (22,5)
EVENTOS COM CHUVA DURANTE A SEMANA	ESTAÇÃO CHUVOSA	0,62 (0,21)	0,65 (0,25)	0,45 (0,22)	0,23 (0,19)	59,3 (17,0)
	ESTAÇÃO SECA	0,77 (0,28)	0,71 (0,28)	0,75 (0,44)	0,60 (0,49)	78,5 (30,0)

TABELA 2

RELAÇÃO ENTRE AS MASSAS DOS ELEMENTOS E A MASSA TOTAL DE PARTICULADO OBTIDA, (EM PORCENTAGEM)

	$\frac{\text{Na}}{\text{massa}}$ (%)	$\frac{\text{Ca}}{\text{massa}}$ (%)	$\frac{\text{K}}{\text{massa}}$ (%)	$\frac{\text{Mg}}{\text{massa}}$ (%)	$\frac{\text{Cl}}{\text{massa}}$ (%)
ESTAÇÃO SECA	28	26	23	6	18
ESTAÇÃO CHUVOSA	35	26	20	6	12

TABELA 3

REGRESSÃO LINEAR ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS E CONCENTRAÇÃO DO PARTICULADO: a E b E r SÃO COEFICIENTES LINEAR, ANGULAR E DE CORRELAÇÃO RESPECTIVAMENTE

	PERÍODO SECO			PERÍODO CHUVOSO		
	a	b	r	a	b	r
Na	0,0022	0,58	0,68	0,0022	0,50	0,12
K	0,012	-0,12	0,92	0,0075	0,0011	0,77
Mg	0,0022	0,030	0,77	0,0014	0,044	0,49
Ca	0,0042	0,36	0,52	0,011	-0,030	0,80
Cl	0,0036	0,28	0,25	-0,0029	0,40	-0,14

TABELA 4

MÉDIAS PONDERADAS DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS EM ÁGUAS DE CHUVA (mg/l) E VALORES MÉDIOS DE pH

	Na	Ca	K	Mg	Cl	pH
ESTAÇÃO CHUVOSA	0,15	0,36	0,09	0,03	0,20	4,07
ESTAÇÃO SECA	0,16	0,57	0,26	0,08	0,34	4,56

TABELA 5

TAXA DE LAVAGEM PARA OS ELEMENTOS ANALISADOS NAS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA

	Na	K	Mg	Ca	Cl
ESTAÇÃO CHUVOSA	323	352	352	1.055	956
ESTAÇÃO SECA	287	541	607	1.186	860

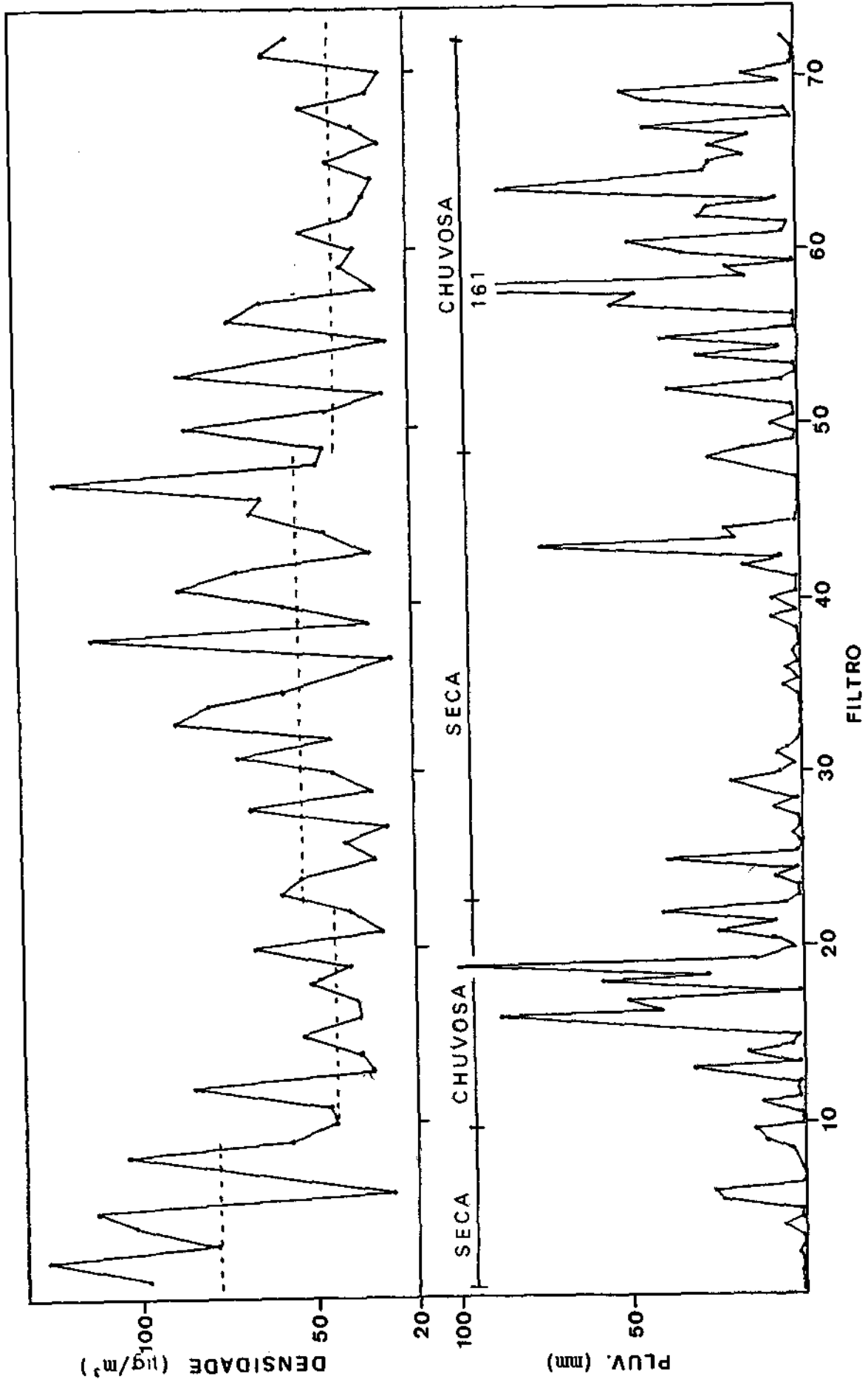


Fig. 1 - Pluviometria durante o período de amostragem. Os pontos mostram a chuva que caiu durante a semana (enquanto o particulado estava sendo coletado) e no fim de semana anterior. Densidade de particulado mostrando em linha tracejada o valor médio por período.

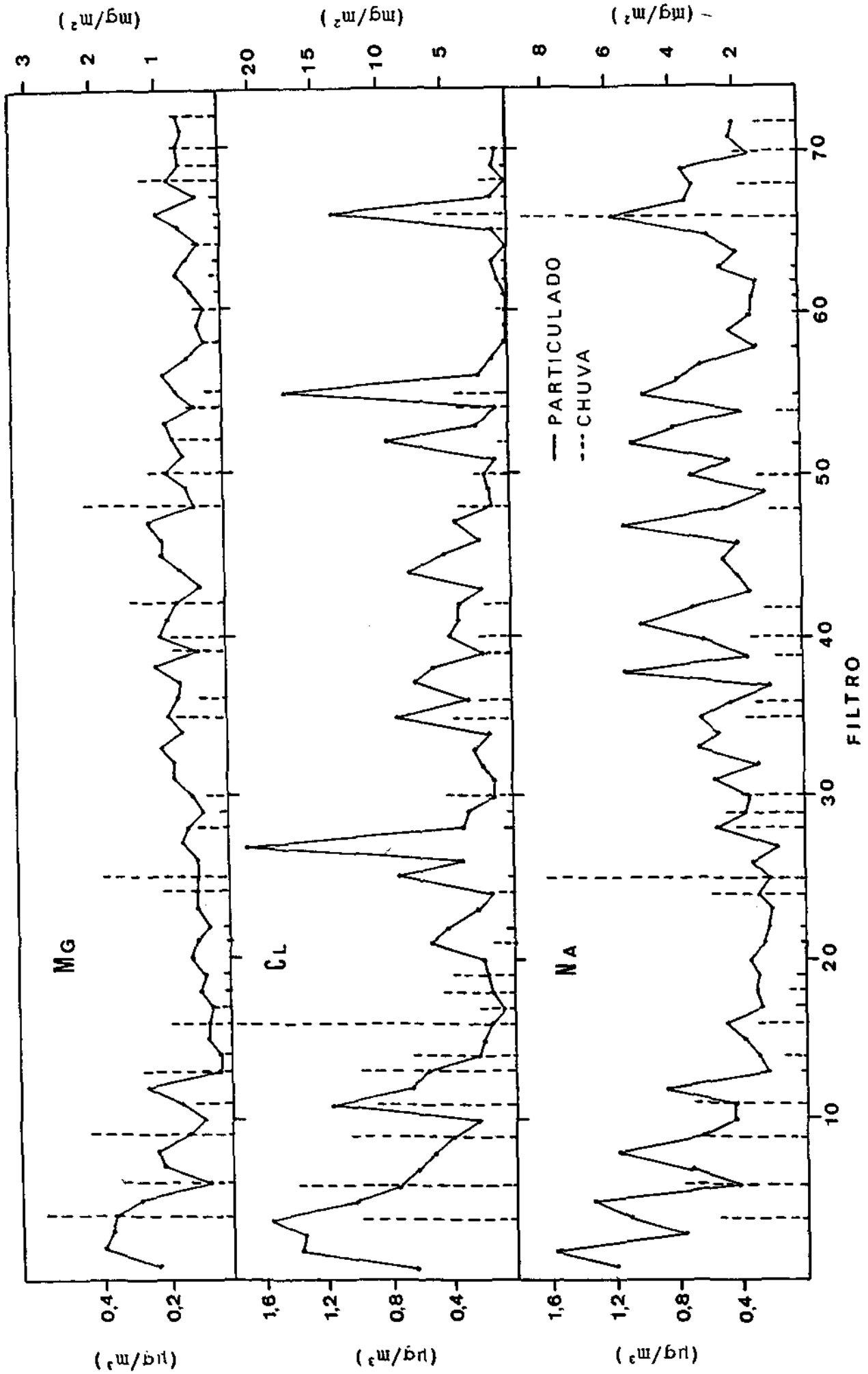


Fig. 2 - Teores dos elementos no particulado e na chuva de S. J. dos Campos. As ordenadas à esquerda referem-se ao material particulado e à direita ao material trazido pela chuva durante o período de coleta do particulado.

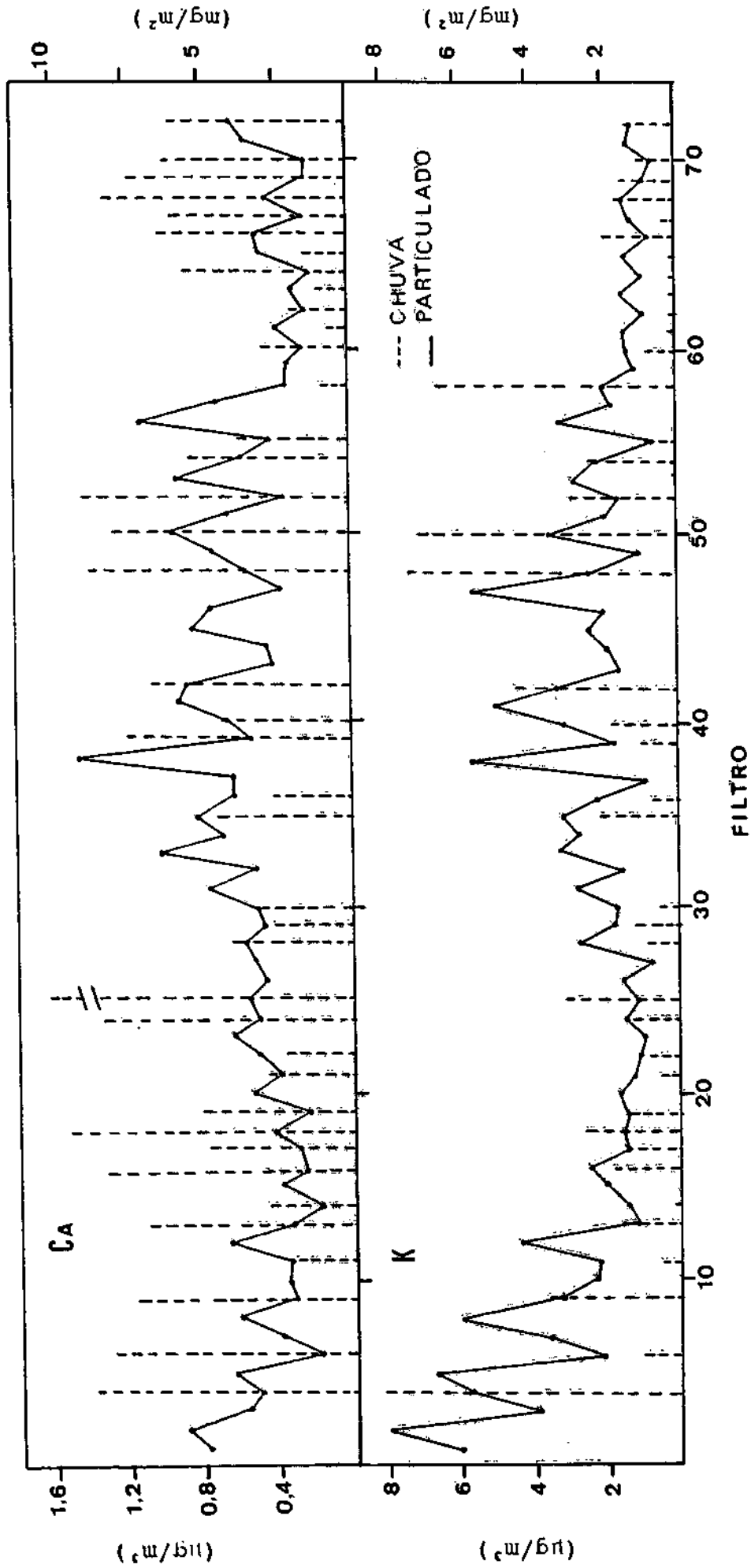


Fig. 3 - Teores dos elementos no particulado e chuva de S. J. dos Campos. As ordenadas à esquerda referem-se ao material particulado e à direita ao material trazido pela chuva durante o período de coleta do particulado.



- DISSERTAÇÃO
- TESE
- RELATÓRIO
- OUTROS

TÍTULO

ELEMENTOS NA PRECIPITAÇÃO DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS - S. P.

IDENTIFICAÇÃO	AUTOR(ES)			ORIENTADOR			
	Clóvis M. do Espírito Santo Maria Cristina Forti Lycia M. Moreira-Nordemann						
	LIMITE			CO-ORIENTADOR			
	DEFESA			DIVULGAÇÃO			
CURSO		ORGÃO		<input checked="" type="checkbox"/> EXTERNA		<input type="checkbox"/> INTERNA	<input type="checkbox"/> RESTRITA
/ /		/ /		<input checked="" type="checkbox"/> CONGRESSO		<input type="checkbox"/> REVISTA	<input type="checkbox"/> OUTROS

REV. TÉCNICA	NOME DO REVISOR			NOME DO RESPONSÁVEL							
	Alberto W. Setzer										
RECEBIDO		DEVOLVIDO		ASSINATURA		APROVADO		DATA		ASSINATURA	
/ /		8 / 9 / 87		<i>Alberto W. Setzer</i>		<input type="checkbox"/> SIM		/ / /			
						<input type="checkbox"/> NÃO					

REV. LINGUAGEM	Nº		PRIOR.		RECEBIDO		NOME DO REVISOR		OS AUTORES DEVEM MENCIONAR NO VERSO INSTRUÇÕES ESPECÍFICAS, ANEXANDO NORMAS, SE HOUVER				DATILOGRAFA
	/ /		/ / /										
PÁG.		DEVOLVIDO		ASSINATURA		RECEBIDO		DEVOLVIDO		NOME DA DATILOGRAFA		DIRETOR	
/ /		/ / /				30.07.87		31/07/87		Elizabeth			

Nº DA PUBLICAÇÃO:			PÁG.:			AUTORIZO A PUBLICAÇÃO		
CÓPIAS:			Nº DISCO:			<input type="checkbox"/> SIM		
			LOCAL:			<input type="checkbox"/> NÃO		
						/ / /		

OBSERVAÇÕES E NOTAS

Recomenda-se a alteração do texto conforme as sugestões apresentadas. Alberto W. Setzer 8/9/87