OCORRÊNCIA DE IONS NAS PRECIPITAÇÕES PLUVIAIS DE SALVADOR — BA

CLEMIRO FERREIRA

Instituto de Física
Departamento de Geofísica Nuclear
Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geofísica
Universidade Federal da Bahia
40,000 Salvador, BA

L. M. MOREIRA-NORDEMANN

Instituto de Pesquisas Espaciais — INPE Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico — CNPq 12200 — São José dos Campos — SP — Brasil

Rain water samples were systematically collected in the city of Salvador (Bahia) and its surroundings, between 1977 and 1978. From these samples the pH was determined and also the concentrations of Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, CI and NH₄⁺. Results are discussed as a function of the environmental conditions of the region, and ionic concentrations are used to estimate the possible interference of man-made sources in the chemical composition of rain water in this region. Mean weighted values in the four sampling points, varied between 1.22 and 5.85 mg Na⁺/ 2 , between 0.13 and 0.72 mg Mg²⁺/ 2 , 2.36 and 10.72 mg Cl⁻/ 2 , 0.61 and 6.81 Mg Ca²⁺/ 2 , and 0.15 and 1.11 mg K⁺/ 2 , NH₄⁺ mean weighted values were similar in all sampling points. Generally the highest values were determined in the airport and the lower ones at Cabula, excepted for Ca²⁺ and K⁺ that presented higher concentrations at Aratu.

INTRODUÇÃO

A atividade humana de um modo geral e em particular a progressiva industrialização têm determinado uma crescente injeção de substâncias poluentes na atmosfera. Como conseqüência, além de efeitos na própria atmosfera, temos alterações produzidas no meio ambiente, relacionadas sobretudo com o solo e águas de superfície, e seus impactos sobre fauna e a flora. De especial importância é a possível alteração climática resultante.

Estudos sobre composição química das águas pluviais têm sido desenvolvidos atualmente, com enfase particular sobre o problema de acidez das águas de chuva, que têm sido detectadas não só em áreas industrializadas, como também em regiões remotas do globo (Galloway et al., 1982; Pratt et al., 1983; Madsen, 1981; Charlson e Rodhe, 1982; Subramanian e Saxena, 1980). São consideradas ácidas, chuvas apresentando um pH inferior a 5,6, ou seja, aquele da água em equilíbrio com o Co₂ atmosférico; este valor foi confirmado e determinado em arquivos glaciais da Antártida, em neves precipitadas antes do advento da revolução industrial (Le Sage, 1982).

No Brasil, porém, são poucos e recentes os estudos desenvolvidos sobre composição química das águas de chuva, podendo ser citados: Ribeiro Filho, 1975; Sinelli e Souza, 1982; Silva Filho et al., 1984; Tavares et al., 1983 e Moreira-Nordemann et al., 1983, e os resultados obtidos apenas fornecem dados referentes às poucas regiões do país onde tais estudos foram desenvolvidos.

Neste trabalho são analisados os resultados das medidas de pH e concentrações de Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e NH₄⁺ em amostras de águas de chuva coletadas paralelamente em quatro pontos da cidade de Salvador (Bahia), entre maio de 1977 e janeiro de 1978. Estes resultados são então comparados com os obtidos anteriormente (maio de 1972 a abril de 1974) por Ribeiro Filho (1975) para a mesma cidade.

METODOLOGIA

Os locais de coleta estão situados na cidade de Salvador e arredores: Ondina, bairro residencial à beira mar, e onde, a partir de 1975, houve um extraordinário aumento de construções civis; no Cabula, também um bairro residencial, dispondo de uma área verde importante e situado a 5km da costa; no Aeroporto 2 de Julho, situado a 25km do centro da cidade e a 2km da costa marítima; em Aratu, onde se encontra o centro industrial do mesmo nome, na orla de uma pequena baía no interior da grande baía de Todos os Santos.

Fisiograficamente a região pertence à zona denominada "Recôncavo Baiano", apresentando um clima quente úmido, sem estação seca (Af na classificação de Koppen), com uma pluviometria média anual em torno de 1900mm (Andrea, 1963), com chuvas máximas de março a agosto. A temperatura média é de 25°C, apresentando máximo de 38,9°C e mínima de 13°C. A umidade relativa do ar é geralmente superior a 80%.

Tabela 1 - Média pluviométrica mensal de Salvador (1934-1960) e pluviometria de 1977 (em mm).

	J	F	M	Α	M	J	J	Α	S	0	N	D	TOTAL
1934-1960*	72,3	83,5	162,9	298,1	307,7	205,8	203,5	111,4	88,8	89,9	144,9	100,9	1869,7
1977**	153,7	178,5	64,4	233,7	431,6	274,2	132,2	20,3	231	238,6	8,9	311,7	2278,8

As amostragens foram realizadas sistematicamente de maio de 1977 a janeiro de 1978 nos 4 locais acima mencionados. As amostras eram recolhidas semanalmente e em seguida estocadas em geladeira até o momento da análise. O curto período de amostragens limitou a obtenção de dados representativos. Por outro lado, a pluviometria irregular que caracterizou tal período permitiu a obtenção de amostras correspondentes a precipitações que variavam de 3,9 a 221mm. Conforme pode ser visto na Tabela 1, os meses de agosto e novembro deste ano foram particularmente chuvosos. O período de amostragens cobriu 72% do total pluviométrico do ano.

Os coletores foram instalados em terrenos oferecendo uma área livre com raio superior a 20 metros. Na coleta das amostras utilizou-se o mesmo sistema anteriormente adotado por Ribeiro Filho (1975), que compreende uma semiesfera de acrílico de 0,60m de diâmetro, protegida por uma tela de nylon, ligada a um garrafão de polietileno (10 litros de capacidade) por uma mangueira do mesmo material. A superfície coletora está a 1m de altura do solo, para evitar contaminação, e o rendimento do coletor é de 75%. Todo o sistema foi previamente lavado, completando-se tal lavagem com uma solução de ácido nítrico e com água deionizada, sendo que, no momento da instalação procedemos a nova lavagem com água deionizada. Cuidados especiais foram tomados com o propósito de minimizar o efeito de evaporação nas coletas. Do total amostrado uma alíquota de 1 litro era separada e armazenada em geladeira até o momento da análise.

As concentrações iônicas de Na⁺, Ca²⁺, K⁺ e Mg²⁺ foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. Dosagens de CI⁻ e NH₄⁺ foram feitas potenciometricamente utilizando-se um aparelho marca Orion modelo 407A; o mesmo aparelho foi usado nas determinações de pH das amostras. A precisão das medidas é de 2 a 5%. Os limites de deteção para CI⁻ e NH₄⁺ são 0,05 mg/l e 0,02 mg/l respectivamente.

As medidas de pH foram efetuadas imediatamente após a coleta, sem filtração, levando-se em consideração as experiências obtidas anteriormente: foi medido o pH de

uma das amostras de água de chuva, menos de 24 horas após a coleta, sem filtração, e o valor encontrado foi 4,93. Ao mesmo tempo, duas alíquotas da mesma amostra foram filtradas uma em papel Millipore, e outra em papel filtro ordinário e as medidas de pH acusaram 5,07 e 5,80 respectivamente.

Experiências sobre determinação de pH foram conduzidas em uma amostra de água de chuva coletada em S. J. dos Campos (SP): determinou-se o pH imediatamente após a coleta, sem filtração, e o valor encontrado foi $4,20\pm0,04$; em seguida, a mesma amostra foi estocada em condições ambientais e novas determinações de pH foram efetuadas 24 e 48 horas após a 1? determinação, e os resultados obtidos foram $4,20\pm0,03$ e $4,51\pm0,01$ respectivamente. Os resultados acima citados mostram que determinações de pH devem ser feitas menos de 48 horas após a coleta (ou in loco, quando possível) e sem filtração.

Com a finalidade de testar a eficiência do nosso método de coleta e a reprodutibilidade dos nossos resultados, dois coletores foram instalados em Ondina, de maio a agosto de 1976, obtendo-se então 9 pares de amostras de água de chuva, correspondentes a idênticos períodos de amostragem (18 medidas no total).

Na Tabela 2 são dadas as médias aritméticas dos teores iônicos obtidos nas amostras dos 2 coletores. De acordo com os resultados destas análises químicas observa-se que (com exceção do íon Ca2+) houve excelente reprodutibilidade das medidas efetuadas e que, embora o coletor 1 estivesse superficialmente coberto com uma tela de nylon e o coletor 2 com gaze cirúrgica, não houve interferência do tipo de cobertura nos resultados obtidos. No caso do íon Ca²⁺ os resultados foram afetados pela obtenção de teores diferindo de 50% entre si, em alguns dos pares de amostras (certamente devido a erros experimentais), o que resulta em perda de qualidade e reprodutibilidade dos resultados para este (on. Embora apresentando boa reprodutibilidade, de modo geral, o número de amostras é reduzido e o período de amostragens muito curto para que estes dados possam ser comparados com os obtidos em 1977.

Tabela 2 — Médias aritméticas dos teores iônicos obtidos nos 2 coletores em Ondina, de maio a agosto de 1976 (nº de amostras: 18).

~	рН	Na [†]	Ca ²⁺ (m	K ⁺	Mg ²⁺
Coletor 1 Coletor 2	5,66 ± 0,50	$2,73 \pm 0,48$	0.70 ± 0.80	$0,52 \pm 0,43$	0.51 ± 0.36
	5,51 ± 0,42	$2,64 \pm 0,55$	0.49 ± 0.32	$0,57 \pm 0,45$	0.49 ± 0.39

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

pН

Conforme pode ser observado na Tabela 3, nenhuma das amostras apresentou pH inferior a 5, sendo que, salvo no Cabula, as médias obtidas apresentam valor igual ou superior a 6. Estes resultados sugerem que está ocorrendo uma neutralização das águas de chuva em Salvador, particularmente em Aratu. A atividade industrial desenvolvida neste local, e sobretudo a presença da fábrica de cimento, de-

vem ser provavelmente responsáveis pelos altos valores de pH aí registrados. O pH médio das águas de chuva de Aratu é ligeiramente superior ao determinado em Vila Parisi (6,20 ± 0,44), na cidade de Cubatão, onde tanto indústrias de cimento quanto exploração de rochas são efetuadas (Moreira-Nordemann et al., 1983). Paradoxalmente, os valores de pH determinados no Cabula apresentam-se bastante próximos do valor 5,6 tido como "padrão" e mencionado na Introdução deste trabalho, não parecendo portanto sofrer influência ou interferência da região circundante.

Tabela 3 — Valores iônicos máximos e mínimos, médias aritmética e ponderada das concentrações obtidas (em mg/l), medidas de pH (nº total de amostras: 54).

		Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	CI ⁻	NH ₄ ⁺	рН
	máx,	6,25	2,87	0,80	0,76	12,41	0,21	6,18
V.	mín.	0,20	0,12	0,06	0,08	0,43	0,02	5,09
CABULA	méida aritmética	2,04 ± 1,53	0,92± 0,74	0,24 ± 0,18	0,21 ± 0,18	3,95 ± 3,15	0,07 ± 0,06	5,71 ± 0,31
0	média ponderada	1,22	0,60	0,15	0,13	2,36	80,0	-
	máx,	14,00	4,25	0,74	1,54	26,23	0,24	6,72
¥.	mín.	0,65	0,19	0,06	0,06	0,82	0,02	5,46
ONDINA	média aritmética	4,93 ± 4,91	1,20 ± 1,13	0,32 ± 0,22	0,54 ± 0,48	9,43 ± 9,37	0,08 ± 0,06	6,17 ± 0,43
	média ponderada	4,31	0,89	0,29	0,47	8,66	0,06	_
0	máx.	22,00	1,87	1,65	2,50	24,1	0,47	7,03
)RT	mín.	0,42	0,12	0,10	0,02	0,37	0,04	5,43
AEROPORTO	media aritmética	6,20 ± 6,36	0,99 ± 0,61	0,46 ± 0,44	0,78 ± 0,72	12,22 ± 11,15	0,12 ± 0,12	6,00 ± 0,55
₹	média ponderada	5,85	0,72	0,34	0,72	10,72	0,08	
	máx,	6,65	30,96	6,52	1,21	15,95	0,43	7,59
ARATU	mín.	0,52	0,75	0,17	0,15	1,47	0,02	5,81
	média aritmética	3,39 ±	10,23 ±	1,79 ±	0,66 ±	7,07 ±	0,08 ±	6,62 ±
4		1,97	9,49	2,02	0,38	4,53	0,11	0,56
	média ponderada	2,61	6,81	1,11	0,48	5,06	0,07	_

Teores iônicos

A Tabela 3 indica também as concentrações iônicas máximas e mínimas obtidas, assim como as médias aritméticas e ponderadas, em cada um dos locais de coleta, obtidas num total de 54 análises. Os desvios relativamente altos podem ser justificados pelo reduzido número de amostras e sem dúvida sobretudo devido à variação química inerente à própria chuva: eventos de alto índice pluviométrico apresentam baixos teores iônicos enquanto que chuvas menos intensas são geralmente mais concentradas. Deste modo, médias aritméticas são mais afetadas por valores extremos, correspondentes a baixas e altas precipitações, ao passo que médias ponderadas traduzem melhores valores médios pois o resultado de cada análise é ponderado em função do volume de chuva precipitado.

As concentrações iônicas médias determinadas no Cabula, (Tabela 3), salvo no caso do (on Ca²⁺, apresentam extraordinária concordância com os resultados obtidos por Ribeiro Filho (1975) em amostras coletadas (maio de 1972 a maio de 1974) em 2 locais da cidade de Salvador, cujos valores são reproduzidos abaixo:

Na $-2,03 \pm 1,03$ e $2,25 \pm 1,26$ Ca $-0,30 \pm 0,31$ e $0,32 \pm 0,35$ K $-0,23 \pm 0,16$ e $0,25 \pm 0,16$ Mg $-0,26 \pm 0,14$ e $0,28 \pm 0,16$

Conforme pode ser visto na Tabela 3, os demais locais de coleta apresentaram médias superiores às obtidas no Cabula, em todos os rons estudados, pois apenas no caso de $\mathrm{NH_4}^+$ os valores médios ponderados mantiveram-se relativamente constantes nos 4 locais amostrados. Ainda assim, o menor valor de teor máximo em $\mathrm{NH_4}^+$ obtido, foi determinado no Cabula.

Os fons de origem predominantemente marinha, Na[†], Mg²⁺ e Cl⁻, apresentam valores nitidamente inferiores nesta estação: os valores médios ponderados de Na[†] e Mg²⁺ determinados no Cabula representam apenas 25% dos valores médios ponderados destes fons obtidos em Ondina, e, fazendo-se comparação análoga para o Cl⁻, obtém-se um resultado de 48%. Este decréşcimo de teores iônicos é certamente devido ao afastamento em relação à costa, mesmo considerando-se a curta distância entre o oceano e o local de coleta; no entanto, deve haver também influência da topografia regional nestes resultados, pois, o Cabula acha-se situado exatamente no centro da "ponta" onde está localizada a cidade de Salvador, a igual distância tanto do oceano quanto da baía de Todos os Santos, e protegido por morros de ambos os lados.

De acordo com os resultados acima citados, observase um decréscimo de teor bem mais acentuado no Na[†] e Mg²⁺ (75%) em relação ao Cl⁻ (52%) com o afastamento em relação à costa. Este fato já foi anteriormente constatado por outros autores (Delmas e Servant, 1974; Tavares et al., 1983) em diferentes regiões. Embora apresentando os mais baixos teores iônicos médios para a região de Salvador, estes valores obtidos no Cabula são bem mais elevados que as concentrações médias ponderadas de Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ e Cl⁻ determinados em Ubatuba (Tavares et al., 1983), cidade situada na região sul do país, litoral norte do estado de São Paulo.

A média das razões iônicas $CI/Na = 1,78 \pm 0,47$ e $Mg/Na = 0,13 \pm 0,13$ determinadas nas amostras de água de chuva do Cabula, apesar da incerteza, evidenciam a origem marinha destes íons, pois são correspondentes aos valores destas razões determinadas na água do mar (1,8 e 0,12 respectivamente) por Chesselet et al. (1972) e por Gordon et al. (1977).

Embora, o bairro de Ondina esteja situado à beira mar e na costa Atlântica, e o Aeroporto 2 de Julho diste 2km desta costa, concentrações médias e teores máximos mais elevados em Na⁺, Mg²⁺ e Cl⁻ foram registrados no Aeroporto; este enriquecimento iônico é certamente devido à injeção na atmosfera de produtos desprendidos pelos motores de combustão, pois os mesmos (Graedel, 1978) são comumente responsáveis pela emissão de Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NH₄⁺ e de outros compostos. Esta hipótese é comprovada pelas razões iônicas determinadas nas 2 estações: CI/Na = 1,79 \pm 0,52 e Mg/Na = 0,12 \pm 0,05 nas amostras de água de chuva de Ondina correspondem exatamente aos valores encontrados para estas razões no oceano, enquanto que no Aeroporto, estas mesmas razões são 2,64 ± 3,40 e 0,17 ± 0,19 respectivamente. Por outro lado, embora considerando-se que houve intensa urbanização em Ondina a partir de 1975, a influência do oceano, no que concerne os íons de origem marinha, parece ainda prevalecer sobre a possível interferência de ordem antrópica.

Teores máximos de NH₄⁺ foram determinados no Aeroporto e em Aratu, correspondendo ao dobro destes valores em Ondina e no Cabula. No entanto, tais teores são ainda inferiores aos determinados por Galloway et al. (1982) em algumas regiões remotas do globo, e por outros autores em diferentes localidades.

Os teores em K⁺ e sobretudo em Ca²⁺ são extremamente elevados em Aratu, sem dúvida devido à presença da fábrica de cimento do mesmo nome, aí sediada. Valores elevados em Ca²⁺ nas águas de chuva foram por nós determinados (Moreira-Nordemann et al., 1983) em Vila Parisi, na cidade de Cubatão, onde funciona uma exploração de rocha fosfática usada como matéria-prima na fabricação de cimento. Este tipo de indústria (Graedel, 1978) é reconhecida como importante fonte injetora de vários compostos na atmosfera, principalmente óxidos de Ca, K, Mg e Na. Podese admitir que, até mesmo a concentração em Na⁺ determinada em Aratu, esteja superior à que seria obtida se não houvesse a presença de um polo industrial na região.

As razões iônicas médias determinadas em Aratu foram CI/Na = 2,11 \pm 0,55 e Mg/Na = 0,21 \pm 0,11, superiores portanto às detectadas em ambiente marinho.

Considerando-se a distribuição temporal das concentrações iônicas, de um modo geral, observou-se que os valores máximos ocorreram entre maio e setembro, nos quatro locais estudados. Tal fato havia sido constatado anterior-

mente (Ribeiro Filho, 1975) e correspondem às chuvas que sofrem influência direta das massas dos alíseos de sudeste, que predominam nesta época, na região, conforme estudos efetuados por Andrade (1972).

CONCLUSÕES

Os valores de pH determinados nas águas de chuva de Salvador variaram entre 5,1 e 7,0. Apenas em Aratu obtivemos um mínimo de 5,8 e máximo de 7,6. Evidenciou-se portanto uma tendência maior à neutralidzação que à acidez das águas de chuva da região.

Os teores iônicos médios obtidos no Cabula são inferiores aos determinados nas demais estações e apresentam muito boa concordância com os resultados obtidos anteriormente por Ribeiro Filho (1975) para a cidade de Salvador, salvo no caso do íon Ca²⁺. Mesmo assim, estes valores obtidos no Cabula são mais elevados que as concentrações médias ponderadas determinadas em Ubatuba, no litoral norte do estado de São Paulo por Tavares et al. (1983).

Tudo indica, que os produtos desprendidos pelos motores de combustão são responsáveis pelos teores máximos de Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e NH₄⁺ observados no Aeroporto 2 de Julho, (situado à 2km do mar). As médias ponderadas das concentrações iônicas neste local são superiores aos valores correspondentes obtidos na estação de Ondina, bairro situado à beira mar.

Teores em K^+ e sobretudo em Ca^{2+} extremamente elevados foram obtidos em Aratu, certamente devido à presença da indústria de cimento aí sediada.

As razões iônicas CI/Na e Mg/Na determinadas em Ondina e no Cabula correspondem aos mesmos valores destas razões determinados no oceano; no entanto, os valores destas razões obtidas em Aratu e no Aeroporto são superiores aos acima citados, confirmando um enriquecimento iônico de origem antrópica nestes locais, representados, na nossa opinião, pela injeção de gases de combustão na atmosfera no caso do Aeroporto e, pela presença do polo industrial, incluindo a fábrica de cimento, em Aratu.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, G. 1972 O quadro climático botânico e a hidrología Brasil, a Terra e o Homem, cap. VII, vol. I, CEN, p. 397-449.
- ANDRÉA, R. 1963 Chuvas na Bahia. M.V.O.P. D.N.O.C.S. CPE. Salvador, Ba.
- CHARLSON, R. J. & RODHE, H. 1982 Factors controlling the acidity of natural rainwater, Nature vol. 295, p. 683-685.
- CHESSELET, R.; MORELLI, J. & BUAT-MENARD, P. 1972 Variations in ionic ratios between reference seawater and marine aerosols J. Geophys. Res. vol. 77 n. 27 p. 5116-5131.
- DELMAS, R. & SERVANT, J. 1974 Quelques aspects de l'apport oceanique de matière au continent. Influence sur le cycle des éléments dans la biosphere, J. Rech. atm. VIII, pp. 861-871
- GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C. & MILLER, J. M. 1982 The composition of precipitation in remote areas of the world, J.G.R. vo. 87, no. 11, p. 8771-8785.
- GORDON, C. M.; JONES, E. C. & LARSON, R. E. 1977 The vertical distribuition of particulate Na and CI in marine atmosphere. Green J.G.R. vol. 82, nº 06 p. 988-990.
- GRAEDEL, T. E. 1978 Chemical compounds in the atmosphere, Academic Press, New York, U.S.A. 440 p.
- MADSEN, B. C. 1981 Acid rain at Kennedy Space Center, Florida: Recent observations. Atm. Env. vol. 15, nº 5, p. 853-862.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; BERTOLI, J. L. R.; CUNHA, R. C. & PALOMBO, C. R. 1983 Análise química preliminar das águas de chuva de Cubatão. Impactos ambientais. INPE-RPE-2857-PRE/396.

- PRAT, G. C.; COSCIO, M.; GARDNER, D. W.; CHEVONI, B. I. & KRUPA, S. V. 1983 An analysis of the chemical properties of rain in Minnesota Atm. Env. vol. 17, 2, 347-365.
- RIBEIRO FILHO, A. 1975 Comportamento do Na, Mg, Ca e K nas precipitações atmosféricas na Bacia de Paraguaçu – BA. Tese, Universidade Federal da Bahia – Salvador, 75 p.
- LE SAGE, R. V. 1982 Les pluies acides: un holocauste écologique? La Recherche vol. 13, n.º 131 p. 394-396.
- SILVA FILHO, E. V.; BROWN, I. F. & OVALLE, A. R. C. 1984 Ocorrência de chuva ácida de deposição de acidez livre no Parque Nacional da Tijuca, Rio de Janeiro, Cien. e Cultura da SBPC, supl. 36 p. 651.
- SINELLI, O. & SOUZA, A. 1982 Estudo hidroquímico do ciclo hidrológico. Anais do 2º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, (ABAS) Salvador, BA. Setembro, p. 317-333.
- SUBRAMANIAN, V. & SAXENA, K.K. 1980 Chemistry of monsoon rain water at Delhi, Tellus vol. 32, p. 558-561.
- TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B. M. & MOREIRA-NORDEMANN, L. M. 1983 Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais. Correlações com aerossois atmosféricos. INPE-2856-PRE/395, e Anais do V Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos, Blumenau, novembro, 1983, pp. 351-376.

Versão original recebida em Out./84 Versão final, em Out./85.