

ESTUDO PRELIMINAR DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE FRAÇÕES DE
ÁGUAS PLUVIAIS EM NITERÓI-RJ.

MELLO, W.Z.* e MOTTA, J.S.T.**

RESUMO

Foram determinadas as concentrações de H^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- em amostras de chuva no período de 16/04/86 a 31/07/86 dentro da área urbana de Niterói. Os valores de pH decresceram no decorrer de cada evento. o pH médio teria sido de aproximadamente 4,3 se não fosse a presença do NH_4^+ na chuva. O Na^+ foi utilizado como elemento de referência para o cálculo de perda e entrada de material na chuva, relativo às razões iônicas no sal marinho. O excesso de sulfato, SO_4^{2-} exc (SO_4 proveniente do SO_2 atmosférico), contribui com cerca de 73% do sulfato total e é o principal causador da acidez da precipitação. Considerando-se que toda a acidez das chuvas estudadas na área urbana de Niterói seja conseqüente somente da dissociação dos ácidos nítrico e sulfúrico, estima-se que cerca de 83% desta acidez seja causada pelo H_2SO_4 e o restante pelo HNO_3 . Foi observada uma perda de Cl^- e enriquecimento de K^+ e Mg^{2+} na chuva em re

* Departamento de Geoquímica, UFF

** Departamento de Química, UFF

lação a suas razões para Na^+ na água do mar.

ABSTRACT - PRELIMINARY STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF RAINWATER FRACTIONS IN NITERÓI, RIO DE JANEIRO.

Concentrations of H^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and Cl^- in rainwater samples were determined from 16 april - 31 july 1986 within the urban area of Niterói. pH values decreased during each rainfall event. Mean pH would have been about 4.3 had NH_4^+ not been present in the rain. Na^+ was used as the reference element for calculation of loss and gain of material in the rain, relative to ionic ratios in marine salt. The excess of sulphate, SO_4^{2-} exc (SO_4^{2-} from atmospheric SO_2) contributes about 73% of total sulphate and is the principal cause of acid precipitation. Considering all acidity of the rainfalls studied in the urban area of Niterói as a consequence of dissociation of nitric and sulphuric acids, it is estimated that about 83% of this acidity is caused by H_2SO_4 and the remainder by HNO_3 . There was observed a loss of Cl^- and enrichment of K^+ and Mg^{2+} in the rain relative to their ratios to seawater Na^+ .

INTRODUÇÃO

O estudo da composição química de águas pluviais em regiões urbanas e não-urbanas é de fundamental importância para o entendimento dos processos de incorporação de compostos de origem antropogênica, e.g. SO_2 , NO_x (NO e NO_2), NH_3 e alguns cátions de metais alcalinos às nuvens e à própria chuva. Estes compostos são importantes controladores do pH da chuva e desempenham importante papel no ciclo biogeoquímico, uma vez que a atmosfera participa ativamente como sistema de entrada e saída de nutrientes essenciais à biota terrestre e aquática. Um dos aspectos importantes do estudo

de águas pluviais é o conhecimento das fontes e processos que dão origem à chuva ácida, isto é, ao aumento da concentração de íons H^+ provenientes da dissociação dos ácidos fortes H_2SO_4 e HNO_3 . Sem estes ácidos o pH da chuva seria de 5,6, que é o valor da água pura em equilíbrio com o CO_2 atmosférico. Entretanto, o limite mínimo observado para valores de "pHs naturais" (isto é, de origem não antropogênica) de água de chuva em regiões marinhas e continentais é de 5,0 (GALLOWAY et al., 1982), embora, em regiões remotas da Amazônia, HAINES et al. (1983) encontraram pH de chuva de 4,7 (média ponderada de 70 episódios). Sulfeto de dimetila e sulfeto de hidrogênio são os dois principais precursores, de origem biológica, do H_2SO_4 presente na chuva e aerossóis.

O íon amônio encontra-se também presente na água da chuva e a ele deve-se a neutralização do sulfato originado do SO_2 atmosférico. O enriquecimento dos íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos em relação ao sódio (utilizado como elemento de referência) é atribuído geralmente, à incorporação de partículas de poeira de origem continental à água da chuva.

Idealizou-se o presente trabalho em março de 1986 com o intuito de se estudar a composição química da água de chuva em Niterói (nas proximidades de uma região de alta densidade industrial, que é o Rio de Janeiro). Com o propósito de se conhecer as variações da composição química e entender os processos físicos e químicos responsáveis por este fenômeno, optou-se por coletar as amostras em frações contínuas (volumes necessários para as análises desejadas) durante cada episódio.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de água de chuva foram coletadas utilizando-se funil plástico de 20 cm de diâmetro (área plana

de 314 cm²) instalado 2 metros acima do terraço do prédio do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense-RJ (cerca de 50 m acima do nível do mar), localizado próximo ao mar no, litoral leste da Baía de Guanabara. Dois funis foram utilizados para coleta de amostras, instalados a 1 m de distância. As amostras foram recolhidas em garrafas plásticas de 250 ml através de tubos plásticos de diferentes comprimentos, um de 3 e outro de 15 cm. A finalidade do uso dos tubos de diferentes comprimentos era de avaliar a possibilidade de perda por adsorção às paredes dos tubos. Os funis foram sempre lavados com cerca de 2 litros de água destilada e deionizada no máximo 10 horas antes do início de cada episódio; minimizando-se desta forma a contribuição da deposição seca às atmosferas de chuva. Neste caso, o único material particulado presente nas amostras seria aquele arrastado da atmosfera durante a precipitação. Após a coleta, as amostras foram mantidas a 3°C até a realização das análises.

Nas amostras de chuva foram medidos os valores da acidez livre utilizando-se um potenciômetro Micronal (modelo B222), calibrado com tampões de pH 4,00 e 5,00 (Merk e Fixanal, respectivamente). Os cátions Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ foram analisados por espectrometria de emissão e absorção atômica (Baird Atomic, modelo A3400). As análises de NH₄⁺ foram feitas por espectrofotometria no visível (modelo do azul de indofenol; espectrofotometro Hitachi, modelo 100-20). As determinações dos ânions Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻ foram feitas através de cromatografia iônica (Biotronik, modelo IC 1000). Todas as soluções e padrões utilizados para as análises mencionadas acima foram preparados com água deionizada previamente destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações dos cátions e ânions (em µEq/l) analisados nas frações de águas de chuva encontram-se na Tab. 1.

Tabela 1 - Composição química das amostras de chuva em $\mu\text{Eq/L}$.

Data	Período (hs)	pH	H ⁺	SO ₄ ⁻² total	SO ₄ ⁻² exc	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺
16/04/86	07:30-17:30	4,3	45,7	109,4	26,0	14,4	358,6	25,0	197,4	691,6	61,4
16/04/86	17:30-20:20	4,4	39,8	60,4	50,4	8,5	70,1	19,4	27,1	82,6	16,4
16-17/04/86	20:30-08:30	4,3	47,9	78,1	50,2	7,1	139,2	22,8	70,7	230,4	29,7
27-28/04/86	18:15-08:30	4,6	24,2	46,9	29,0	4,0	111,8 11,3	20,0	55,9	147,4	23,8
21-22/05/86	18:00-09:00	4,5	31,0	44,0	35,5	7,9	61,4	35,0	22,2	69,6	15,9
22-23/05/86	09:00-10:00	4,6	24,8	14,2	12,7	1,4	11,3 8,2	6,4	5,3	12,8	7,9
31/05/86	10:17-10:49	5,0	9,0	7,9	7,1	0,0	8,2	4,2	0,8	6,1	7,9
31/05/86	10:49-11:48	5,3	5,6	5,7	5,3	0,0	2,5	0,6	0,8	3,5	7,9
31/05/86	11:48-13:34	5,2	7,0	9,3	5,5	0,2	37,2	2,5	12,7	31,7	7,9
31/05/86	13:34-17:31	5,0	9,2	9,3	5,4	0,3	37,2	5,7	13,6	32,2	7,9
31-01/05-06/86	17:31-10:00	4,8	14,8	55,8	29,7	3,9	167,8	26,4	63,7	216,3	28,9
02/07/86	10:30-10:35	4,6	25,7	40,8	33,0	12,4	34,7	25,6	17,3	64,1	13,8
02/07/86	10:35-15:00	4,5	34,6	50,0	38,8	10,0	58,9	20,6	22,6	93,0	12,2
21/07/86	15:38-17:36	4,9	13,8	27,9	9,9	11,9	82,0	28,3	30,8	148,7	20,8
21/07/86	17:36-21:48	5,0	9,0	64,2	-	1,2	701,9	7,2	97,9	923,5	63,6
21-22/07/86	20:48-08:48	5,1	7,8	55,0	-	1,2	609,7	12,2	87,6	787,9	54,5
22-23/07/86	12:48-08:29	4,6	27,0	53,1	33,8	8,8	98,8	31,7	32,4	159,2	15,0
23-24/07/86	08:29-07:30	4,4	40,7	60,4	58,1	6,9	16,1	20,6	12,3	18,3	6,9
31/07/86	18:00-09:00	4,5	31,7	40,6	33,1	16,0	49,4	45,0	17,3	61,7	11,1

Os valores de Na^+ foram utilizados para calcular os excessos de sulfato, SO_4^{2-} exc (SO_4^{2-} total - $0,1206 \text{Na}^+$), ou seja, o SO_4^{2-} proveniente do SO_2 atmosférico. Os resultados das análises de Ca^{2+} não foram confiáveis, por isso não foram inseridos a Tab. 1. Cada valor de concentração é a média aritmética dos resultados obtidos nos dois funis, com exceção das amostras de 16 e 17/04/86 e 23-24/07/86 (08:30-07:30) onde somente um funil foi utilizado. O desvio padrão relativo dos resultados obtidos entre os 2 funis é de aproximadamente 20%. Uma vez que não foram observados problemas de adsorção ou dessorção de íons nas paredes tanto dos funis quanto dos tubos plásticos, atribui-se esta discrepância principalmente aos seguintes fatores: (1) precisão analítica, (2) variabilidade local ou (3) às diferenças de tempo, embora pequenas, nos intervalos de coleta das frações de chuva em alguns casos.

O pH variou de 4,3 a 5,3, com média aritmética de 4,7. A exatidão destes valores é de $\pm 0,02$ unidades de pH. No decorrer de dois episódios de precipitação de origem frontal (em 31/05/86 e 21/07/86) houve uma variação nos valores de pH (veja Tab. 1). Em ambos os casos os valores de pH iniciais foram maiores do que os finais, passando entretanto por um máximo, algumas horas após o início da precipitação. Esta variação pode estar relacionada a mudança de direção dos ventos, de sul para sudoeste, característico das chuvas de origem frontal nesta região. Outra possibilidade seria a diferença na eficiência de colisão referente à probabilidade de choque entre partículas no decorrer de um determinado evento. A tendência seria que gotas maiores (início da chuva) arrastassem partículas de diâmetros menores. O material particulado contendo SO_4^{2-} exc (originário do SO_2) encontra-se na faixa de 0,1-1,0 micrômetros, segundo a escala de distribuição de tamanho de aerossóis em função de suas origens (SAVOIE e PRÓSPERO, 1982). Na Tab. 1 observa-se que, nos eventos de 31/05/86 e 21/07/86, existe um aumento da concentração de SO_4^{2-} exc no decorrer de cada um dos episódios, o

que reforçaria a última hipótese.

O aumento da acidez livre na chuva (decrêscimo do pH) é atribuído à presença dos ácidos fortes HNO_3 e H_2SO_4 , originários da dissolução do HNO_3 gasoso e da oxidação e hidrólise do SO_2 atmosférico. A Fig. 1a mostra que o aumento da acidez livre está relacionada ao aumento das concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} exc. Todavia, nota-se que os pontos obtidos da intercessão dos valores de (H^+) e $(\text{SO}_4^{2-}$ exc + $\text{NO}_3^-)$ afastam-se da linha que corresponde às condições ideais, isto é, de que todo H^+ presente na chuva ter-se-ia originado da dissociação do HNO_3 e H_2SO_4 . Para avaliar a contribuição do SO_4^{2-} exc e NO_3^- na acidez livre determinou-se a razão $(\text{SO}_4^{2-}$ exc + $\text{NO}_3^-)/(\text{H}^+)$, incluindo-se todos os valores das frações de água de chuva ($n = 17$), e obteve-se 1,4. Este valor maior que a unidade indica que não existe (H^+) suficiente para compensar as concentrações de SO_4^{2-} exc. e NO_3^- . Assumindo-se que todo amônio presente na água de chuva tenha-se originado da hidrólise da amônia atmosférica, e que um H^+ é consumido para cada NH_4^+ formado, a razão $(\text{SO}_4^{2-}$ exc + $\text{NO}_3^-)/(\text{H}^+ + \text{NH}_4^+)$ deveria ser igual à unidade, isto se o H_2SO_4 e o HNO_3 forem considerados os únicos doadores de prótons presentes na água da chuva. O valor obtido desta razão ($n = 17$) é 0,8, significando agora que não existe ânions de ácidos fortes suficientes para compensar a acidez livre mais o NH_4^+ . Sendo assim, é possível que existam outros ácidos, além do HNO_3 e H_2SO_4 , que estejam compensando este excesso de $(\text{H}^+ + \text{NH}_4^+)$. É provável que esta compensação se faça pela presença de ácidos orgânicos fracos, e.g. fórmico e acético (GALLOWAY et al., 1982; KEENE e GALLOWAY, 1984). KEENE e GALLOWAY (1984) mediram as concentrações dos ácidos fórmico e acético em águas pluviais do Estado da Virginia (EUA) e observaram que estes ácidos contribuíram com $10,9 \mu\text{Eq H}^+/\text{l}$, correspondendo a 16% da acidez livre da chuva. Se for subtraído, no presente trabalho, a média dos valores de $(\text{H}^+ + \text{NH}_4^+)/\text{l}$ da média dos valores de $(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ exc) obtém-se $9,1 \mu\text{Eq } (\text{H}^+ + \text{NH}_4^+)/\text{l}$ em excesso. Isto significa que, se

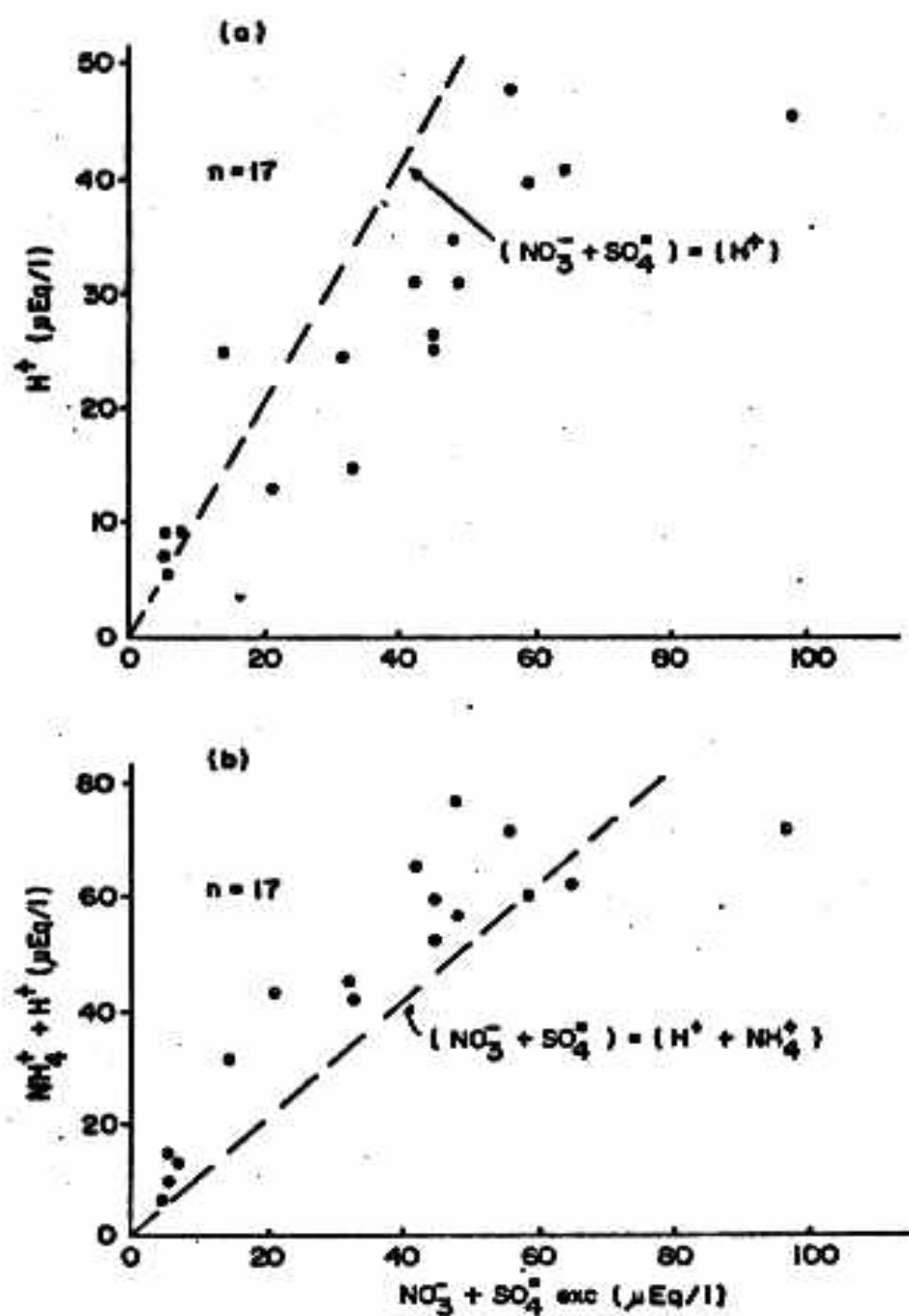


Figura 1 - (a) Relação entre as concentrações de íons nitrato e excesso de sulfato (SO_4^{2-} total - $0,1206 Na^+$) versus concentrações de íons hidrogênio nas amostras de chuva.

(b) Relação entre as concentrações de íons nitrato e excesso de sulfato versus concentrações de íons amônio e hidrogênio nas amostras de chuva.

não houvesse NH_4^+ nas 17 amostras de frações de água de chuva a média aritmética dos valores de pH teria sido 4,3 ao invés de 4,7 e que 20% da acidez da chuva seria a contribuição de alguns ácidos não analisados, provavelmente fórmico e acético.

A água do mar é a principal fonte de cloreto da chuva. De acordo com a Fig. 2, utilizando-se o Na^+ como íon de referência, observa-se que existe uma perda de Cl^- na chuva relativo a composição da água do mar ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1,1654$). A perda de cloreto foi determinada por $(1 - (\text{Cl}^-/(\text{Na}^+ \times 1,797))) \times 100\%$, onde Cl^- e Na^+ são as concentrações destes íons na chuva. A média aritmética da perda de Cl^- foi de 40%. Esta perda de cloreto é atribuída a formação do HCl a medida que o aerosol marinho torna-se mais ácido, quando então o equilíbrio da reação $\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl}$ é deslocado para a direita. Devido a sua alta pressão de vapor, o HCl então

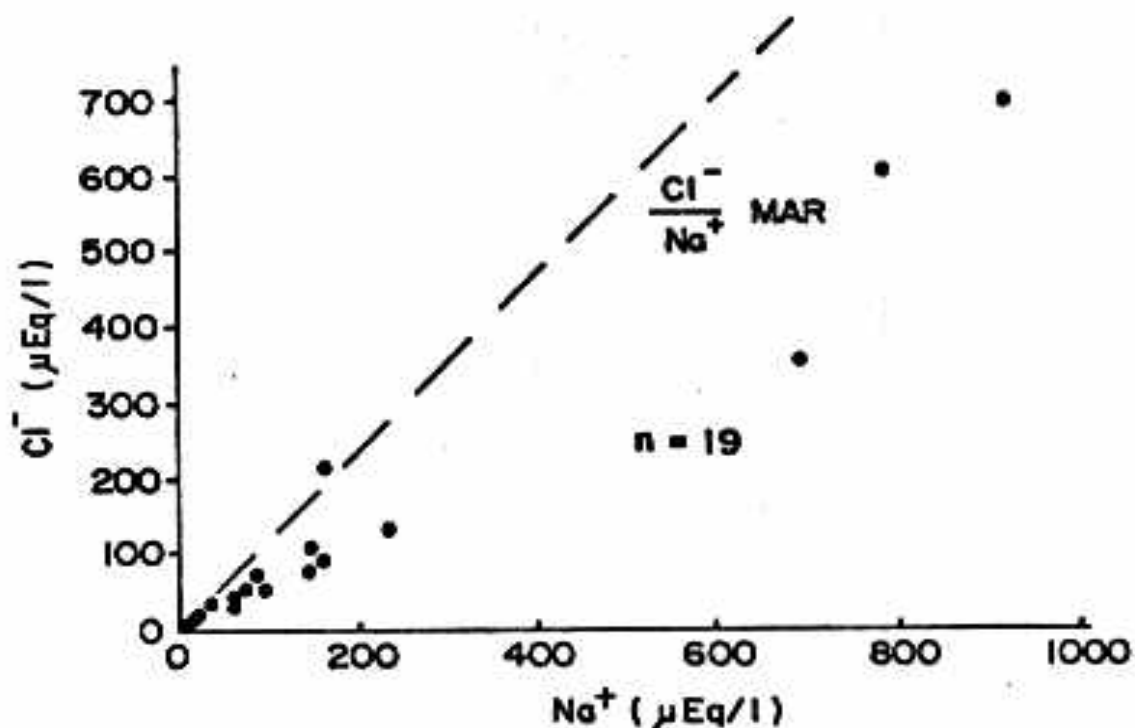


Figura 2 - Relação entre as concentrações de íons sódio versus concentrações de íons cloreto nas amostras de chuva.

perde-se para a fase gasosa (DUCE e HOFFMAN, 1976).

Nas Fig. 3a e 3b encontram-se plotados as concentrações de K^+ e Mg^{2+} versus as concentrações de Na^+ nas frações de água de chuva. Em ambos os casos observa-se que houve um enriquecimento desses elementos em relação às razões K^+/Na^+ e Mg^{2+}/Na^+ (em $\mu Eq/l$) no mar, 0,0218 e 0,1063 (unidade de concentração em equivalentes-grama por litro) respectivamente. Aplicando-se os valores de K^+ e Mg^{2+} das amostras de chuva em lugar de M na fórmula $((M/Na^+ \times f) - 1) \times 100\%$, (onde Na^+ é a concentração deste íon na chuva e $f = 0,0218$ para K^+ e 0,1063 para Mg^{2+}), encontrou-se um enriquecimento de 400% e 100% para K^+ e Mg^{2+} , respectivamente. SILVA FILHO (1985) encontrou um enriquecimento de K^+ e Mg^{2+} (300% e 60%, respectivamente) em amostras de chuva coletadas no interior da reserva florestal do Parque Nacional da Tijuca, RJ. O enriquecimento de K^+ neste caso foi atribuído ao material exudado da vegetação que foi incorporado à chuva, e o Mg^{2+} , a materiais provenientes da crosta terrestre. Níveis de enriquecimento bem mais elevados de K^+ em águas pluviais foram observados por TAVARES et al. (1983), que encontraram fatores de enriquecimento (FE) bem mais elevados em regiões continentais (São José dos Campos - FE = 45 e Campos do Jordão - FE = 50) do que no litoral (Ubatuba - FE = 3). Este enriquecimento foi explicado pela incorporação de partículas suspensas na atmosfera, originárias do solo e da vegetação. Entretanto, não deve ser descartada a possibilidade de um fracionamento químico na interface atmosfera-mar, resultante da associação do K com materiais de superfície ativa de origem biológica (DUCE e HOFFMAN, 1976).

Portanto, conclui-se que embora a média aritmética dos pHs das chuvas (somente deposição úmida) da região estudada tenha sido de 4,7 (4,3-5,3), estes valores poderiam ter sido cerca de 0.5 unidades de pH menores se não fosse a presença da NH_4^+ na chuva. É possível que alguns ácidos orgânicos (e.g. ácidos fórmico e acético), que já foram detectados em amostras de chuvas de outras regiões do mundo (GALLOWAY

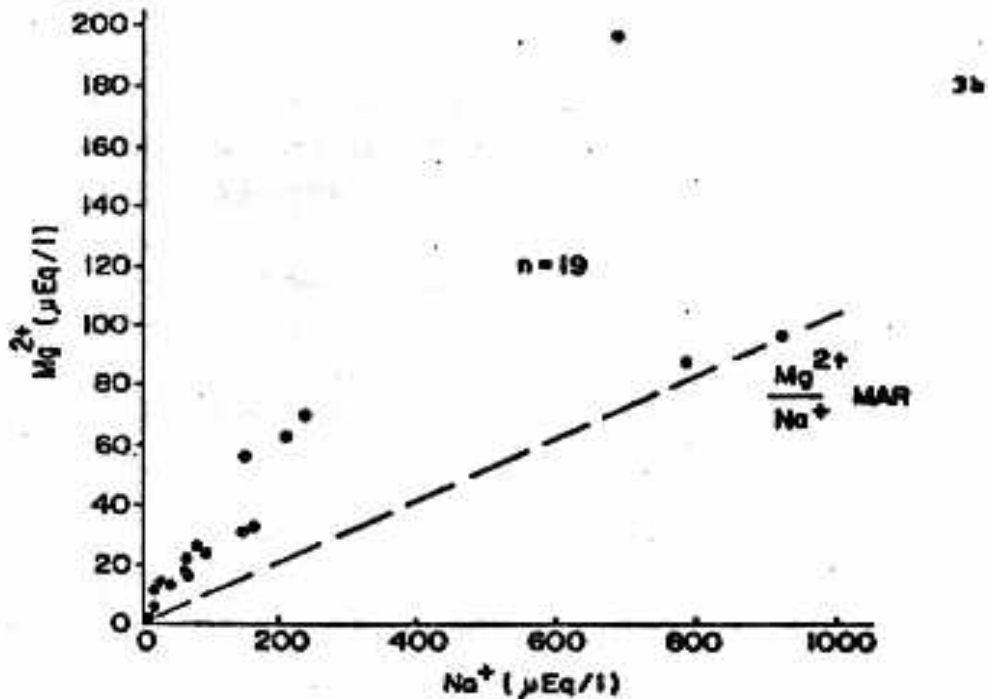
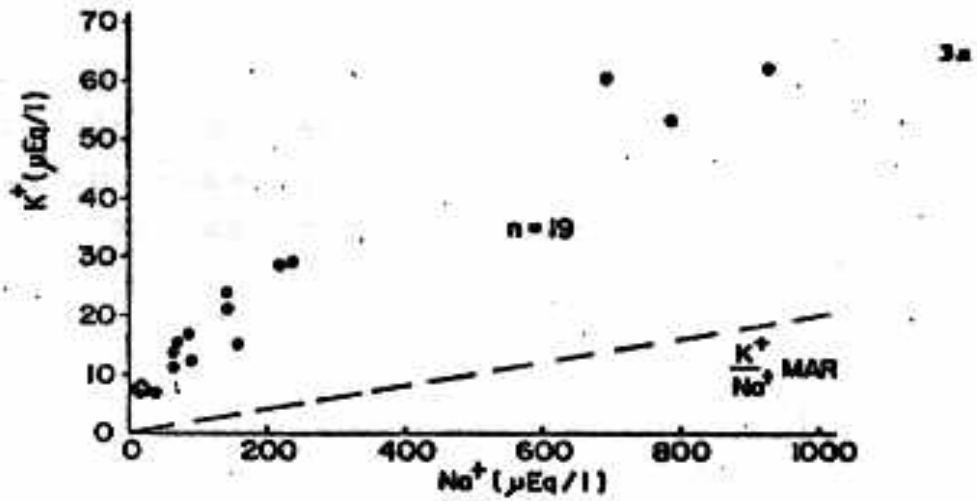


Figura 3a - Relação entre as concentrações de íons potássio versus concentrações de íons sódio nas amostras de chuva.

3b - Relação entre as concentrações de íons magnésio versus concentrações de íons sódio nas amostras de chuva.

et al., 1982), estejam presentes nas chuvas da região estudada. Todavia, o $\text{SO}_4^{=}$ exc ainda é o principal responsável pe los altos níveis de acidez da chuva neste local. Para con- firmar algumas hipóteses levantadas relativas à perda de Cl^- e o enriquecimento de Mg_2^+ e K^+ na chuva, é necessário que se dê continuidade aos estudos de deposição úmida, vol- tadas principalmente ao estudo dos processos químicos ocor- rendo em fase aquosa, inclusive determinações de fluxos de deposição seca (partículas e gases).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DUCE, R.A. & HOFFMAN, E.J. Chemical fractionation at the air/sea interface. *An. Rev. Earth Planet. Sci.*, 4: 187-228, 1976.
- GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KEENE, W.C.; MILLER, J.M. The composition of precipitation in remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, 87: 8771-86, 1982.
- HAINES, B.; JORDAN, C.; CLARK, H.; CLARK, K.E. Acid rain in the Amazon rainforest. *Tellus*, 35B: 77-80, 1983.
- KEENE, W.C. & GALLOWAY, J.N. Organic acidity in precipitation of North America. *Atmos. Environ.*, 18: 2491-7, 1984.
- PROSPERO, J.M.; CHARLSON, R.J.; MOHNEN, V.; JAENICKE, R.; DELANY, A.C.; MOYERS, J.; ZOLLER, W.; RAHN, K. The atmos- pheric aerosol system: an overview. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17: 459-64, 1983.
- SAVOIE, D.L. & PROSPERO, J.M. Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 9: 1207-10, 1982.
- SILVA FILHO, E.V. *Estudos de chuva ácida e entradas atmos- féricas de Na, K, Mg, Ca e Cl no Parque Nacional da Tiju*

oa, RJ. Niterói, RJ. UFF, 1985. (Dissertação)

TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M.; MOREIRA-NORDEMANN *Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais. Correlações com aerossóis atmosféricos.* São José dos Campos, INPE, 1983. (Publicação 2856 - PRE/395)

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração de Mauro P. de Souza e Valéria Rego na assistência técnica e discussão do presente trabalho.

ENDEREÇO DOS AUTORES

MELLO, W.Z.

Universidade Federal Fluminense
Departamento de Geoquímica
24210 Niterói - RJ

MOTTA, J.S.T.

Universidade Federal Fluminense
Departamento de Química Analítica
24210 Niterói - RJ