

**ALGUNS ASPECTOS DA COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DA CHUVA.
(MICROBACIA DO CÓRREGO DO SALTO GRANDE 22°09'S e
48°19'W).**

Maria Helena MAIER*, Mithine TAKINO* e Ligia Luriko MIYAMARU**

Resumo

Palavras chave: composição química da chuva, pH, CO₂, ions. Com a finalidade de determinar-se a contribuição que a chuva poderia dar para a composição da água do Córrego Salto Grande, foram determinados parâmetros como pH (variou de 4,4 a 7,72), condutividade elétrica (variou entre 8,2 e 72,7 uS/cm), sílica (0 a 1,56 mg/l) e ferro (0 a 1,05 mg/l), além de alcalinidade (0 a 20 mg/l), cálcio (0 a 9,70 mg/l), magnésio (0 a 3,53 mg/l), temperatura (22-28°C) e finalmente, o CO₂ total que oscilou entre 1,55 e 20,37 mg/l-CO₂ total com predominância de HCO₃.

**Abstract - SOME ASPECTS OF RAINWATER COMPOSITION IN
THE MICROBASIN OF SALTO GRANDE STREAM**

In order to determine the contribution of rainwater to the water composition of Salto Grande Stream (22°09'S 48°19'W), several parameters were measured. The ranges of the measured parameters are as follows: pH 4.4-7.72, electrical conductivity 8.2-72.7 uS/cm, silica 0-1.56 mg/l, iron 0-1.05 mg/l, alkalinity 0-20 mg/l, calcium 0-9.70 mg/l, magnesium 0-3.53 mg/l, and temperature 22-28°C. Total CO₂ oscilated between 1.55 and 20.37 mg/l with HCO₃ predominating.

Introdução

Este trabalho é parte de um projeto que foi iniciado com o objetivo de discutir fatores que, de algum modo possam influenciar a composição da água do Córrego Salto Grande.

A chuva que cai sobre uma bacia hidrográfica interfere nas características próprias mas também indiretamente pelo carreamento e lixiviação das partículas depositadas sobre a cobertura vegetal da superfície do solo. A chuva é determinada pelo tipo de fonte de água da terra para a atmosfera; não é nem pura nem neutra, sua composição depende das substâncias nela dissolvidas e seu pH do balanço entre tais substâncias. Pode variar regionalmente pelo tipo de ecossistema, pela ação de parâmetros meteorológicos e de atividades antrópicas.

* Instituto de Pesca, São Paulo, SP

** Instituto Adolfo Lutz

Por exemplo, ecossistemas alagadiços podem produzir ácidos orgânicos que interferem no pH da chuva. O tipo de chuva (forte ou fraca) determina o processo predominante de remoção do material em suspensão na atmosfera, seja por arraste mecânico ou solubilização. Atividades agrícolas, industriais urbanas (principalmente transporte) liberam gases, material particulado, partículas maiores e fuligens que, permanecendo na atmosfera, vão influir na composição da água da chuva.

A região estudada situa-se na parte central do Estado de São Paulo, e pertence à Bacia do Rio Jacaré Pepira que é formada sobre rochas areníticas onde áreas alagadiças e pantanosas são frequentes e rochas basálticas, erodidas principalmente por cachoeiras e corredeiras formando calhas mais profundas. Na região da microbacia do Córrego Salto grande, o clima apresenta estações bem marcadas, que segundo a classificação de NIMER (1977) divide-se em chuvosa quente (outubro a março) e estiagem fria (abril a setembro). Localiza-se a 300 km do mar, num trecho onde as principais atividades são o plantio de cana e laranja e a criação de gado bovino e equino. As zonas industriais mais próximas distam pelo menos 100 km.

Métodos

As precipitações foram registradas em 54 dias durante todo o ano de estudo, setembro/87 a março/88. A água da chuva foi coletada um metro acima da superfície do solo, com o auxílio de um funil conectado a um frasco plástico de 100 ml de capacidade. O coletor foi instalado no céu aberto, suficientemente distante de qualquer vegetação, para impedir sua interferência nos resultados. Em duas ocasiões a água foi coletada duas vezes durante a mesma chuva, as demais amostras foram obtidas somente no início da precipitação aquelas que não puderam ser analisadas de imediato, foram abandonadas. Assim, analisou-se amostras coletadas em 17 dias e abandonou-se as demais.

A coleta, preservação e análise das amostras seguiram a metodologia descrita em APHA (1975). A temperatura da água foi registrada no momento da coleta por leitura direta com termômetro de mercúrio. As amostras, preservadas à baixa temperatura ou à temperatura ambiente, foram remetidas no dia seguinte ao laboratório onde o pH e a condutividade elétrica foram determinadas de imediato com auxílio de potenciômetro condutivímetro.

As demais determinações eram realizadas no máximo 72 horas após as coletas. Silica foi analisada pelo método colorimétrico do molibdato de amônia e o ferro, pelo da fenantrolina (leitura em espectrofotômetro, 850 e 510 nm, respectivamente). Por titulometria foram analisadas alcalinidade com indicador misto (bromocresol e vermelho de metila) e cálcio e magnésio, com o indicador murexida.

O dióxido de carbono em suas várias formas, foi calculado pelos dados de pH, alcalinidade, condutividade elétrica e temperatura da água segundo MACKERETH, HERON & TALLING (1978).

Resultados e discussão

Convencionalmente, é considerada ácida a chuva que apresenta valores de pH menores que 5,6. Este valor expressa o equilíbrio químico estabelecido entre o dióxido de carbono atmosférico e sua forma ácida solúvel em água pura, o íon bicarbonato. Dificilmente pode-se

determinar o grau em que o pH da chuva de uma dada região teria sido alterado desde o início da influência da atividade humana.

Segundo ABBAS (1989), o elevado índice de acidez constatado nas chuvas da Amazônia Venezuelana tem sido atribuído, principalmente, à volatilização de substâncias formadas nos alagados da região e aos produtos de degradação da matéria orgânica, com formação de ácidos orgânicos. Ácidos provenientes de efluentes industriais, também podem influir no pH das chuvas.

Em regiões naturais de Alasca, Venezuela, Austrália, Bermuda e Oceano Índico GALLOWY et alii (1982) observaram que o pH varia entre 4.5 e 5.6. Mostraram que neste caso a acidez das chuvas era provavelmente devida a uma mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos e a ausência de compostos como amônia e carbonato de cálcio.

Na Uganda, o pH da chuva é bastante elevado, variando ao redor de 7,9 (VISSER, 1974). Valores intermediários foram registrados na Argentina (Corrientes) por PEDROZO & BONETTO (1985/86) que encontraram pH entre 4,60 e 7,15 média 5,97. Ainda na América do Sul, estudos relacionados com a composição química da precipitação na floresta amazônica têm mostrado que os valores de pH ao redor de 4,7 são próximos aos observados em áreas urbanas e industrializadas das cidades do Rio de Janeiro e São Paulo. Durante o período estudado, a chuva que caiu sobre a Bacia do Córrego Salto Grande, apresentou pH variando de 4,4 a 7,72 (mediana 6,74). O CO_2 livre presente na água poderia ter colaborado para a sua acidificação entretanto seu teor foi baixo (mediana 1,99 mg/l) se comparado ao de HCO_3 (Tab. I).

O CO_2 total, apresentou teor mediano de 13,22 mg/l com predomínio da forma HCO_3 que iria concorrer para neutralizar a chuva ao invés de acidificá-la. A mediana de HCO_3 (8,80 mg/l), é acentuadamente superior àquela encontrada em área de floresta equatorial úmida onde o pH da chuva é ácido. Por exemplo, na região de Tefé, na Amazônia, GIBBS (1970) menciona uma concentração aproximada de 0,22 mg/l HCO_3 , o que justificaria o pH ácido (4,7) registrado por outros autores.

Segundo FORTI & NORDEMANN (1989) durante os períodos de baixa pluviosidade, os compostos solúveis são removidos principalmente por processos mecânicos de sedimentação, impacto com saliências na superfície da terra e arrasto pelas gotas da chuva. A remoção de íons pelo processo de solubilização ocorre predominantemente quando a pluviosidade é elevada. Na área estudada, o pH registrado entre setembro e outubro apresentou-se ácido e entre novembro e março próximo da neutralidade. Devido à sua localização, a bacia do Córrego Salto Grande está pouco sujeita à poluição industrial direta e mesmo aquela oriunda da queima de petróleo.

O córrego encontra-se numa zona rural onde a cana de açúcar é uma cultura bastante difundida. Sendo assim, está sujeita à contaminação resultante da queima do canavial que precede a colheita e é realizada durante todo o período de safra (junho a setembro/outubro). É possível portanto, que a cinza proveniente da queimada possa ter contribuído para a acidez acima mencionada.

Os estudos efetuados no Rio de Janeiro por MELLO (1988), no período em que predominam as chuvas frontais, características do inverno, revelaram um aumento da acidez à medida que a chuva se aproxima do final. A chuva inicial pode ser menos eficiente do que a chuva final para promover a remoção de materiais suspensos que contém substâncias como o ácido sulfúrico (aerosóis com menos de um micrômetro de diâmetro) pois suas gotas apresentam menor diâmetro e maior tempo de residência na atmosfera.

Tabela 1- Córrego do Salto Grande - Valores de pH, condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$), alcalinidade (mg/l), cálcio (mg/l), magnésio (mg/l), ferro (mg/l), sílica (mg/l), temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$) e carbono na forma de CO_2 total, livre, HCO_3 (mg/l) obtidos da água da chuva e suas respectivas medianas calculadas para o período de 09/87 a 03/88. (mediana=Med. sem dados=...)

Datas	pH	Cond.		Alc. (mg/l)	Cal. (mg/l)	mag. (mg/l)	Fer. (mg/l)	Sí. (mg/l)	T. ag. ($^{\circ}\text{C}$)	CO_2		HCO_3 (mg/l)	Prec. (mm/d)
		elctr. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)								tot. (mg/l)	liv. (mg/l)		
18/09	4,75	27,8	0	8,00	1,46	0,2	0,03	25	6,24	6,08	0,16	15,1	
18/09	4,40	27,4	0	6,00	2,93	0,2	0,03	25	10,33	10,21	0,12	15,1	
21/09	5,35	9,7	0	8,00	2,93	0,05	0	25	1,64	1,53	0,16	2,7	
24/09	5,10	15,4	2,42	8,00	0,49	0,26	0	25	2,89	2,72	0,16	1,8	
24/09	4,60	16,2	2,42	0	0,49	0,17	0	1,8	
01/10	5,50	18,4	2,42	10,00	0	0,11	0	25	1,55	1,35	0,20	18,7	
05/11	7,30	22,5	9,70	20,00	1,46	0,08	0,05	23	19,51	1,97	24,46	31,1	
07/11	6,64	72,7	4,04	10,00	1,46	0,13	0,05	22	13,29	4,49	8,80	3,2	
15/11	7,25	8,2	2,42	16,00	0,98	0,08	0	21	15,85	1,81	19,53	41,6	
16/11	6,86	16,2	2,42	18,00	0,49	0,08	0,03	28	20,37	4,55	21,98	24,8	
25/11	6,74	12,2	3,23	12,00	0,98	0,08	0,03	28	14,55	4,00	14,65	16,2	
08/12	6,20	78,5	3,17	6,82	1,62	0,26	1,56	23	14,70	8,54	8,54	15,1	
06/01	6,20	24,6	3,17	6,82	3,53	0,42	0,90	24	14,58	8,42	8,54	56,8	
02/02	7,72	15,7	0	2,27	1,43	0,40	...	22	1,83	0,08	2,45	9,1	
07/02	7,46	39,7	1,58	9,09	1,43	1,05	...	24	8,49	0,62	11,03	3,4	
26/02	7,02	20,9	1,58	9,09	2,39	...	0,12	22	9,60	1,69	10,99	21,9	
01/03	7,05	19,8	0,79	6,82	1,43	0	0	22	7,38	1,23	8,55	10,0	
02/03	6,78	22,9	2,38	6,82	1,43	0,04	0,17	22	8,43	2,28	8,55	25,2	
04/03	6,84	22,5	1,58	6,82	0,95	0,66	0,12	22	8,14	1,99	8,55	11,6	

Na região estudada, nas ocasiões em que analisou-se a qualidade da água no início e no fim da chuva (18 e 24 de setembro/87) o pH abaixou de 4,75 para 4,40 e de 5,10 para 4,60 respectivamente. Este fato pode indicar que os ácidos provenientes das cinzas da cana tem comportamento similar ao mencionado para o ácido sulfúrico. A chuva final seria então mais eficiente em sua remoção. Sobre a neutralização da água das chuvas, ABBAS (1989), discute os resultados de vários autores. Assim, cita que entre as bases mais importantes na neutralização de chuvas ácidas encontram-se os compostos de cálcio e magnésio, com formação de carbonatos e óxidos. Tal afirmação foi corroborada por ABBAS (1989), que cita ainda, que em regiões não marinhas, o cálcio encontrado na precipitação pode ser originário de solos, fertilizantes ou de resíduos industriais.

TAVARES et alii (1982) observaram que na área da chuva coletada em Ubatuba (litoral Norte do Estado de São Paulo), São José dos Campos (Vale do Paraíba) e Campos de Jordão (Serra da Mantiqueira) o material particulado contém, entre outros, os ions de cálcio e magnésio que são provavelmente, provenientes de processos naturais e antropogênicos. Observou que naturalmente, o oceano era a fonte principal de magnésio e o solo e a vegetação as fontes de cálcio.

A concentração de cálcio encontrada em regiões de floresta é relativamente baixa. Na Uganda, por exemplo, o teor é de 0,1 mg/l (VISSER, 1974) e na Amazônia (Tefê), aproximadamente 0,11 mg/l (GIBBS, 1970). Em áreas industrializadas, esse teor pode ser bem mais elevado. TAVARES et alii (1983) registrou uma concentração de 0,40 mg/l em São José dos Campos, região altamente industrializada.

Na região do Córrego Salto Grande pode-se deduzir que as atividades agrícolas são uma importante fonte de cálcio pois os teores registrados na água da chuva (mediana 2,42 mg/l e máximo 3,23 mg/l) (Tab. I) foram superiores àqueles acima mencionados.

TAVARES et alii (1983) trabalhando em São José dos Campos e em outras áreas menos populosas como Campos do Jordão e Ubatuba, observou uma relação inversa entre a concentração de cálcio e os índices pluviométricos. Essa relação também foi observada por SILVA FILHO (1985) próximo à grande metrópole do Rio de Janeiro. Na área do Córrego Salto Grande, a concentração de cálcio não apresentou um padrão definido de variação mas apenas uma tendência à relação inversa à intensidade pluviométrica.

Enquanto os componentes solúveis de cálcio são fortemente lixiviados pelas gotas de chuvas, os de magnésio são removidos de forma equilibrada por solubilização pela água da chuva no período mais úmido e mecanicamente na estação seca.

Na região de Tefê (Bacia Amazônica), GIBBS (1970), cita que o magnésio é encontrado em concentrações ao redor de 0,50 mg/l. SILVA FILHO & OVALLE (1984) encontraram um enriquecimento de magnésio em amostras de chuvas coletadas no interior da reserva florestal do Parque Nacional da Tijuca-Rj. Esse aumento foi atribuído a materiais provenientes da crosta terrestre.

A água de chuva coletada na bacia do Córrego do Salto Grande, apresentou valores relativamente altos de magnésio. Sua mediana, 1,43 mg/l, é bastante superior àquela encontrada em região coberta por floresta. Nas regiões agrícolas, pode ocorrer elevação da concentração de magnésio pois em zonas abertas, a exposição da crosta terrestre é maior do que em zonas cobertas por florestas.

Campos de Jordão (22°44'S), é um município não industrializado localizado à 1630m de altitude e, dentre as regiões que TAVARES et alii (1983) trabalharam, é o que situa-se a latitude mais próxima a da área estudada.

Comparando-se os valores de magnésio que encontraram (0,15, 0,05 e 0,02 mg/l) com os registrados na área do Córrego do Salto Grande (22°08'S e 700m), veremos que à exceção de outubro/87 quando o Mg estava ausente, suas concentrações sempre foram bem mais elevadas (máximo 3,53).

O teor relativamente alto de magnésio registrado em outubro, não foi suficiente para a neutralização da chuva que cai sobre a bacia do Córrego Salto Grande pois nesse mês, o pH apresentou um valor de 5,5. As altas concentrações de magnésio podem indicar que os processos antropogênicos tem, na região estudada, papel importante na contribuição desse íon para a atmosfera.

Outros íons provenientes da crosta terrestre podem não apresentar o mesmo comportamento a silica por exemplo, ocorre em concentrações baixas. Em regiões cobertas por floresta, GIBBS (1970) encontrou teores ao redor de 0,04 mg/l, valores estes próximos aos registrados na região do Córrego Salto Grande (mediana 0,04 mg/l). O ferro que em corpos d'água geralmente segue o comportamento da silica, na chuva, ocorreu em concentração mais elevada (mediana de 0,1 mg/l) (Tab. I).

PEDROZO & BONETTO (1985/86), estudando a composição da água da chuva observada que em Corrientes (Argentina), a condutividade elétrica varia bastante (2,7 a 21,0 $\mu\text{S/cm}$) apresentando um valor médio de 11,5 $\mu\text{S/cm}$. Comparando-se tal valor aos registrados na bacia do Córrego Salto Grande (8,2 a 78,5, mediana 20,9 $\mu\text{S/cm}$), veremos que esta também apresenta grande amplitude de variações e que seu conteúdo iônico é mais elevado (Tab. I).

GREEN (1970), analisando a condutividade elétrica constatou que no Brasil Central (Mato Grosso), as chuvas fortes do início da estação chuvosa, provocam aumento do conteúdo iônico na água de rios (condutividade elétrica elevou-se de 6 para 110 $\mu\text{S/cm}$). Na região do Córrego do Salto Grande, o tipo de variação da condutividade elétrica, não obedeceu o mesmo padrão não sendo portanto capaz de sugerir um comportamento elétrico, não obedeceu o mesmo padrão não sendo portanto capaz de sugerir um comportamento similar ao observado por Green.

De um modo geral, a chuva que cai sobre a Bacia do Córrego Salto Grande é pobre, o que sugere que sua contribuição direta, como fonte iônica para aquele corpo d'água, seja pequena.

Referências bibliográficas

- ABBAS, M.Z.M. (1989). Técnicas Quimiométricas na Avaliação da água das chuvas em Cubatão-SP. Piracicaba. Escola Superior de Agricultura de São Paulo, 122 p. (Dissertação de Mestrado).
- APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1975). Standard methods for the examination of water and wastewater. 14. ed. New York. 1193P.
- FORTI, M.C.C. & NORDEMANN, L.M.M. (1989). Estudo da interação chuva/particulado atmosférico em São José dos Campos SP. Ciência e Cultura. 41:583-590.

- ≡GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KEENE, W.C.; MILLER, J.M. (1982). The compositions of precipitation in remote areas of the world. Journal of Geophysical Research, Washington. 87:8771-86.
- ≡GIBBS, R.J. (1970). Mechanisms controlling word water chemistry. Science. New York. 170:1088-90.
- ≡GREEN, J. (1970). Freswater ecology in the Mato Grosso, Central Brasil. The conductivity of some natural waters. J.Nat. Hist.4:289-99.
- ≡MACKERETH, F.J.H.; HERON, J.; TALLING, J.F. (1978). Water analysis: some revised methods for limnologists Freswater Biological Association Scientific Publication 36 Titus Wilson & Son Ltda. Kendal. cap. 2:24-46.
- ≡MELLO, W.Z. (1988). Variabilidade na composição química da água da chuva durante a precipitação. Ciência e Cultura 40:1008-1011.
- & MOTTA, J.S.T. (1987). Chuva ácida. Revista Ciência Hoje:41-43.
- ≡NIMER, E. (1977). Clima. In IBGE. Geografia do Brasil. Rio de Janeiro. Centro Editorial do IBGE. p.:51-89.
- ≡PEDROZO, F.L. & BONETTO, C.A. (1985/86). Concentracion de Nitrogenio y fosforo en el agua de lluvia de Corrientes (Argentina). Ecosur 12/13 (23/24):101-110.
- ≡SILVA FILHO, E.V. (1985). Estudos de chuva ácida e entradas atmosféricas de Na, K, Ca, Mg e Cl na bacia do alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca - RJ. Niteroi. UFF. (Dissertação de Mestrado).
- ≡SILVA FILHO, E.V. & OVALLE, A.C. (1984). O papel da vegetação na neutralização da chuva ácida no Parque Nacional da Tijuca Rj. Sem. Reg. Ecol.4:353-373.
- ≡TAVARES, M.F.; VIEIRA, B.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1983). Análise química de ions em águas de chuva de regiões naturais: correlações com aerosóis atmosféricos. In: Simpósio Brasileiro de Hidrobiologia e Recursos Hídricos 5, Blumenau. Anais. Florianópolis ABHRH 3:351-76.
- VISSER, S.A. (1974) . Composition of waters of lakes and rivers in east and West Africa. Tropical hidrobiology and fisheries, 3:43-60.

Endereço dos autores

MAIER, M.H.; TAKINO, M.
 INSTITUTO DE PESCA, AV. FRANCISCO MATARAZZO, 455 CEP 05001
 SÃO PAULO - SP
 MIYAMARU, L.L.
 INSTITUTO ADOLFO LUTZ