


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

BR99H0670

ETDE-BR--0136

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

MASTER

**CHUVA ÁCIDA:
ESTUDO DE CASO NO CAMPUS USP / SP**

Patricia Galvão

Orientador: Prof. Dr. Uriel Duarte

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

**SÃO PAULO
1996**

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

AGRADECIMENTOS

A confecção deste trabalho só foi possível graças à ajuda e cooperação de diversas pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esta dissertação estivesse sendo apresentada. Entre muitas pessoas gostaria de agradecer especialmente:

Às minhas amigas Jamile Dehaine, Malva Mancuso Cavalcanti e Célia Surita, por estes anos de convivência, onde compartilhamos muito mais que as alegrias e dificuldades do convívio profissional.

Ao Prof. Dr. Raphael Hypólito e Prof^a Dr^a A. Aurélia Kimmelman e Silva, pela análise e conselhos que me deram e, principalmente, pela presença no meu Exame de Qualificação.

Ao técnico Sr. Antônio Alves da Silva, pela construção do coletor de água de chuva.

À Lúcia Helena da Silva, pela realização das análises químicas e pela ajuda prestada durante a fase de coleta da água de chuva.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado que recebi durante o programa de pós-graduação.

Aos professores, pós-graduandos e funcionários do Departamento de Recursos Minerais e Hidrogeologia.

E, principalmente, ao meu marido, Celso Morandini, pelo apoio e compreensão, aos meus pais, Clóvis e Araceles, pelo incentivo aos estudos durante toda a minha vida e às minhas irmãs, Cássia e Renata, pela grande amizade.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. TRABALHOS ANTERIORES	4
4. A QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA	7
4.1. Mecanismos de remoção de poluentes da atmosfera	14
4.1.1. Deposição seca	14
4.1.2. Deposição úmida	16
5. FONTES EMISSORAS DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	18
5.1. Classificação das fontes emissoras de poluentes atmosféricos	19
5.2. Classificação dos poluentes atmosféricos	22
5.3. Locais propícios à acidificação da água de chuva	24
5.4. Ocorrência de chuva ácida no Brasil	27
6. EFEITOS DA CHUVA ÁCIDA	31
6.1. Conseqüências da chuva ácida	32
6.1.1. Em lagos	32
6.1.2. Na vegetação	34
6.1.3. Em animais	36
6.1.4. À saúde humana	37
6.1.5. Em bens materiais	38

7. CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	40
7.1. Controle de entrada de poluentes atmosféricos no meio ambiente	44
7.2. Controle de retirada de poluentes atmosféricos do meio ambiente	45
7.3. Redução de poluentes atmosféricos	46
 8. MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE CHUVA ÁCIDA	 48
8.1. Intervalo de amostragem de chuva	49
8.2. Equipamentos de amostragem de água de chuva	50
8.2.1. Coletor manual	51
8.2.2. Coletor automático	52
 9. PARTE EXPERIMENTAL: ESTUDO DA ÁGUA DE CHUVA	 54
9.1. Localização da área de estudo	54
9.1.1. Contexto geográfico	55
9.1.2. Contexto climático	55
9.1.3. Contexto geológico	58
9.2. Metodologia	59
9.2.1. Parâmetros físicos	61
9.2.2. Parâmetros químicos	62
9.3. Resultados	63
 10. CONCLUSÕES	 81
 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 84
11.1. Outras bibliografias de interesse ao estudo	91

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Ciclo da deposição ácida (Miller, 1990).</i>	7
<i>Figura 2 - Poluentes atmosféricos primários e secundários (Miller, 1990).</i>	20
<i>Figura 3 - Concentrações de alguns gases na atmosfera (Miller, 1990).</i>	24
<i>Figura 4 - Efeitos prejudiciais dos poluentes atmosféricos à vegetação (Miller, 1990).</i>	34
<i>Figura 5 - Amostrador automático para coleta de água de chuva (Fornaro, 1991).</i>	52
<i>Figura 6 - Mapa de localização da área de estudo.</i>	54
<i>Figura 7 - Mapas do Brasil, mostrando: a) Clima; b) Pluviosidade anual; c) Temperatura média anual (Pauwels, 1990).</i>	56
<i>Figura 8 - Distribuição das chuvas na RMSP (1981 - 1990) (Atlas, s.d.).</i>	57
<i>Figura 9 - Coletor manual de água de chuva</i>	60
<i>Figura 10 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a variação pluviométrica.</i>	64
<i>Figura 11 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a variação do pH.</i>	65
<i>Figura 12 - Gráfico de linha, mostrando a variação do pH em relação à pluviosidade.</i>	67
<i>Figura 13 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a variação da condutividade elétrica (CE).</i>	68
<i>Figura 14 - Gráfico de linha, mostrando a variação da CE em relação à pluviosidade.</i>	69
<i>Figura 15 - Gráficos de dispersão (xy), mostrando a linha de tendência, fator de correlação e fórmula.</i>	71
<i>Figura 16 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a concentração de ânions.</i>	72
<i>Figura 17 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a concentração de cátions.</i>	74

LISTA DE QUADROS

<i>Quadro 1 - Associação de componentes químicos na água de chuva</i>	
<i>(Berner & Berner, 1987).</i>	8
<i>Quadro 2 - Variação nas concentrações dos principais componentes na água de chuva (ppm) (Berner & Berner, 1987).</i>	9
<i>Quadro 3 - Concentrações máximas e mínimas dos íons na água de chuva (modificado de Forti et al., 1990).</i>	13
<i>Quadro 4 - Exemplos de fatores que influenciam a deposição seca em vegetais (Sehmel 1980; in Davidson, 1990).</i>	15
<i>Quadro 5 - Relação entre poluente e suas fontes de emissões (Miller, 1990).</i>	21
<i>Quadro 6 - Variação na concentração de elementos químicos na água de chuva de acordo com a região (modificado de Schoeller, 1962; In Szikszay, 1993).</i>	25
<i>Quadro 7 - Composição química média (mg/L) da água de chuva (Szikszay, 1993).</i>	30
<i>Quadro 8 - Efeitos negativos da poluição atmosférica sobre os bens materiais (Miller, 1990).</i>	39
<i>Quadro 9 - Regulamento sobre a prevenção e o controle da poluição do Meio Ambiente (modificado de CETESB, 1995).</i>	40
<i>Quadro 10 - Critério para episódios agudos de poluição do ar para o Estado de São Paulo (CETESB, 1995).</i>	41
<i>Quadro 11 - Qualificação do ar de acordo com o índice de concentração de poluentes (CETESB, 1995).</i>	42

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Concentração total anual (em ppm) dos cátions e ânions estudados.</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 2 - Concentração média (em ppm) dos íons no período.</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 3 - Comparação da concentração média dos íons da água de chuva.</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 4 - Relação entre a concentração de íons estudados e a origem da água de chuva.</i>	<i>79</i>

RESUMO

O fenômeno denominado de “chuva ácida” é considerado, entre diversos pesquisadores, como um dos mais sérios problemas ambientais.

Este trabalho tem como objetivo mostrar, através de um estudo teórico e prático, os problemas advindos da emissão de poluentes na atmosfera, seja por fonte natural ou antrópica, que propiciam a ocorrência de chuva ácida.

Para a realização do trabalho prático, foi confeccionado um coletor manual, a partir do qual obteve-se, durante o período de 1 ano (nov/94 a nov/95), na Cidade Universitária (USP/ SP), coletas bisemanais de água de chuva, com o propósito de caracterizá-la quanto à sua acidez, condutividade elétrica, qualidade química, além de sua quantificação volumétrica.

Após o período de coleta, foi possível obter uma pluviosidade de 1.236,71 mm/ano, caracterizada por verão chuvoso e inverno seco. Através da concentração dos elementos químicos observa-se origem continental para a água analisada, sendo os íons predominantes, sulfato e cálcio.

É importante ressaltar que para a caracterização da água de chuva deve-se estar atento à todas as aspectos da região, como o clima, urbanização, industrialização, características geográficas, entre outros, uma vez que estes fatores influenciam, direta ou indiretamente, a composição química da água analisada.

A Região Metropolitana de São Paulo (local deste estudo), por exemplo, está situada entre os maiores conglomerados humanos do mundo, com uma população de aproximadamente 18 milhões de pessoas, um grande parque industrial, além de uma grande frota veicular, fatores estes que não devem ser descartados quando da análise da qualidade da água de chuva num contexto ambiental.

ABSTRACT

The phenomena called "acid rain" is considered, by many researchers, one of the most serious environmental problem.

This work has the aim of showing, in a theoretical and practical study, the problems caused by the atmospheric-pollutant emission, through natural or antropogenic sources.

In a period of 1 year (nov/94 - nov/95), it was realized a practical work on rainwater, which consisted of collecting and, afterwards, analysing some physical and chemical parameters of this water, such as acidity, ionic concentrations, etc, with the purpose of characterizing the rainwater in Cidade Universitária (SP, Brazil).

After ending the practical part, it was possible to observe a 1,236.71 mm/y pluviosity, characterized by rainy summer and dry winter. The chemical-constituent-concentration analysis show us the predominance of SO_4^{2-} and Ca^{2+} , and a continental-origin water.

It is necessary to emphasize the importance of sticking out every regional aspect, like climate, urbanization, geographic characteristics, etc that influences, directly or indirectly, the chemical composition of the water (specially when dealing with rain water).

The Region of São Paulo (Brazil), site of this study, is one of the largest metropolitan and industrialized areas of the world, which includes 18 million people, beside to an enormous industrial and vehicular complex.

The acidity in the rain water is a complex problem and it must be treated by a range of disciplines to have a better comprehension of the causes/ effects of the acid rain.

1. INTRODUÇÃO

Os efeitos da poluição decorrentes da atividade humana nos ecossistemas de diferentes regiões da Terra são reconhecidamente problemáticos para a própria humanidade.

Fenômenos interrelacionados, como ilha de calor, poluição do ar, chuvas intensas e inundações, passam a fazer parte do cotidiano da sociedade, fazendo com que a população se defronte com essa natureza alterada e conviva diariamente com os problemas decorrentes. Porém, os problemas atingem maior amplitude no espaço metropolitano, onde nota-se concentração de poluentes no ar e na água, e degradação do solo e subsolo, em consequência do uso intensivo do território pelas atividades urbanas (Lombardo, 1984).

Embora a água seja um recurso natural renovável, sua contaminação por atividades humanas torna-a inútil para muitos propósitos, uma vez que sua qualidade depende de sua finalidade. Água imprópria para beber pode ser satisfatória para lavagem de carros, produzir eletricidade em hidroelétricas etc.; água imprópria para nadar pode não ser tão poluída para pescar ou passear de barco.

A chuva, importante fonte de água natural, apresenta impurezas originadas, sobretudo, da presença de sais marinhos, emanções vulcânicas, processos biológicos (microorganismos, plantas, etc.), além de gases e fuligens que resultam de atividades humanas, que interferem no processo de formação das nuvens, causando um aumento na acidez da água de chuva, a qual foi denominada de *chuva ácida*.

Nas últimas décadas o aumento da acidez da água de chuva em várias partes do planeta passou a preocupar estudiosos da área, sendo que diversas perguntas têm sido feitas para tentar entender este fenômeno, tais como: Quais os fatores responsáveis pela acidez na da água de chuva? Quais são as fontes emissoras destes elementos? Em quais locais do planeta este fenômeno ocorre? Existem constatações de danos na Terra causados pela acidez na água de chuva?

2. OBJETIVOS

Com o objetivo de tentar esclarecer algumas dúvidas sobre o problema da chuva ácida, este trabalho visa:

1. Um estudo atual do fenômeno denominado de chuva ácida, enfatizando:
 - as principais fontes de emissão;
 - locais mais propícios para sua ocorrência;
 - danos causados ao meio ambiente; e
 - métodos de controle.
2. Trabalho com aplicação prática, para o qual foi realizado:
 - confecção de um coletor manual de água de chuva, para medidas integradas;
 - coleta da água de chuva a cada duas semanas; e
 - caracterização dos principais parâmetros físico-químicos da água coletada.
3. Interpretação dos resultados.

3. TRABALHOS ANTERIORES

O termo *chuva ácida* foi usado pela primeira vez por Smith (1872), o qual observou que a composição química da chuva era influenciada pela combustão de carvão, decomposição de matéria orgânica, direção dos ventos, proximidade do mar, quantidade e frequência de chuva, constatando a presença de ácido sulfúrico nas precipitações, a qual causava prejuízos às plantas e materiais.

Chandler (1965), constatou a modificação do clima das cidades industrializadas, as quais apresentam aumento de calor e de precipitação atmosférica. Destacou também as mudanças na ventilação, umidade e composição da atmosfera, abordando o problema da concentração de poluentes nestas regiões.

Likens (1974) constatou o problema de transporte e deposição dos poluentes atmosféricos (ex. SO_2), os quais podem ser transportados por mais de 1000 km para então serem depositados, explicando assim como regiões rurais, bastante afastadas de centros industriais, apresentam os problemas de *chuva ácida*.

Kerr (1982) exemplifica, através de um do problema de transporte de poluentes atmosféricos, um conflito ambiental entre o Meio-Oeste e Nordeste dos EUA.

Cowling (1982) mostra, através de uma revisão bibliográfica histórica, a evolução dos problemas causados pela *chuva ácida*, desde as primeiras constatações do aumento da acidez das águas de chuva, rios, lagos, até os danos causados às populações aquáticas, solos, florestas, saúde humana etc.

Hoyle (1982) alerta quanto aos problemas da chuva ácida, a qual considera um fenômeno pós-industrial, e um dos mais sérios danos ambientais, com conseqüências trágicas para a humanidade.

O fenômeno da *chuva ácida* como agente causador de acidificação de lagos e rios, bem como aceleração no processo de mobilização de alumínio e outros metais tóxicos do solo foi tratado por Krug & Frink (1983), os quais consideram os processos naturais de lixiviação do solo mais efetivos para a mobilização de alumínio e metais tóxicos.

Discordando de Krug & Frink (1983), Johnson *et al.* (1984) explicam que alguns elementos (ex. alumínio) são essencialmente insolúveis em pH 5,6 e solúveis em pH 4,6. Segundo estes autores, o aspecto mais importante da chuva ácida não é sua acidez total mais sim seu pH, ou seja, a intensidade da acidez.

Sun (1988) estudando a Baía Chesapeake (USA), concluiu que 25% de nitrato presente no local é proveniente da água de chuva. Para o autor, isto representa uma contribuição de poluente igual à de fontes emissoras, como plantas industriais, esgotos etc.

Schindler (1988) constatou que áreas vulneráveis à *chuva ácida* são mais numerosas do que se acreditava há 7 anos atrás. O autor explica, através deste fenômeno, o problema ambiental de algumas regiões estudadas. Lagos e rios localizados em áreas propícias à precipitação de *chuva ácida* têm sofrido um declínio substancial na capacidade de neutralizar os ácidos, resultando em danos ecológicos; muitos invertebrados, sensíveis à taxa de acidificação, morrem quando valores de pH chegam a 5,0.

Barth (1988) questiona a reversibilidade da acidificação e recuperação de ecossistemas aquáticos caso a deposição de elementos ácidos (sulfato, nitrato) seja reduzida.

Literathy (1992) estudou o impacto ambiental causado pela Guerra do Golfo no Kuwait, a qual resultou numa derramamento de 6 a 8 milhões de barris de óleo cru no ambiente marinho, sendo que 2 a 3 milhões de barris de óleo cru queimaram durante 300 dias consecutivos. O autor cita o problema do transporte e deposição de poluentes por meio da chuva e atenta para o fato de um problema ambiental de longa duração.

Adachi *et al.* (1992) fizeram um estudo do problema de nitrato através de 3 estações experimentais localizadas no Japão. As distâncias dos experimentos em relação à uma determinada rodovia foram: A - 50 metros; B - 1500 metros; C - 2.900 metros. Após análises de pH, condutividade elétrica e íons aniônicos e catiônicos, os autores observaram importantes correlações na água de chuva das estações A e B, concluindo que a presença de nitrato na água de chuva é principalmente derivada da frota automotiva.

Paulina (1994) mostra o problema da poluição atmosférica na cidade de São Paulo, principalmente devido a falta de chuva e ventos fortes. Segunda a autora, a frota de 4,4 milhões de veículos de São Paulo, é responsável por 90% dos poluentes jogados diariamente no ar paulistano.

4. A QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA

A dinâmica da atmosfera é complexa e engloba processos de emissão, transporte, transformação química e imissão de poluentes (figura 1), de modo que a composição química de um evento deve ser analisado de uma maneira ampla (Fornaro, 1991).

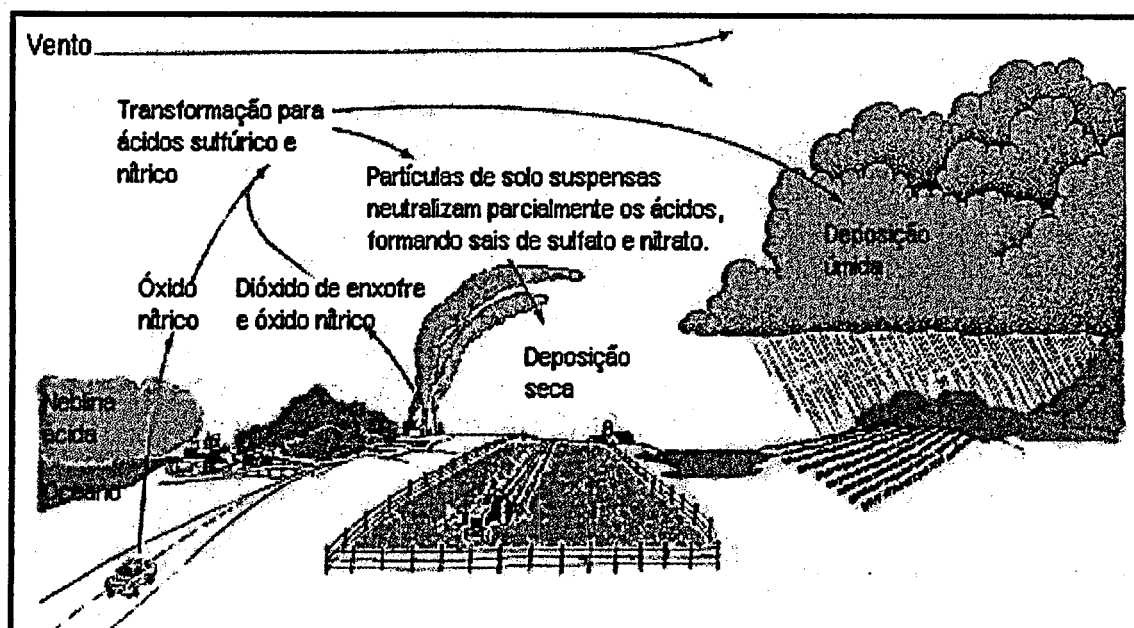


Figura 1 - Ciclo da deposição ácida (Miller, 1990).

As características da água de chuva podem variar de acordo com os componentes adquiridos da atmosfera, biosfera e litosfera, os quais estão subdivididos em gases, aerossóis e íons em solução.

- gases atmosféricos: O_2 , O_3 , CO_2 , CO , N_2 , N_2O , SO_2 , NH_3 , entre outros.
- aerossóis: partículas vulcânicas (silicato de minerais e aerossóis de ácido sulfúrico, provenientes da oxidação do SO_2), partículas de sal marinho (formada a partir do borbulhamento da água do mar), poeira de rochas, solo, origem antrópica (ex. fumaça), ou através de reações entre partículas e gases na atmosfera (ex. SO_2 , NH_3 etc. com O_2 e O_3) (Chesselet & Buat-Medard, 1971; in Szikszay, 1993). Segundo Berner & Berner (1987), 80% dos aerossóis são de origem natural e 20%, de origem antrópica.
- íons em solução: os principais íons em solução encontrados na água de chuva são: sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), amônio (NH_4^+), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e hidrogênio carbonato (HCO_3^-).

Segundo Berner & Berner (1987), é possível fazer uma associação entre os componentes químicos encontrados na água de chuva e suas fontes de origem (quadro 1).

Quadro 1 - Associação de componentes químicos na água de chuva (Berner & Berner, 1987).

<i>Origem da água de chuva</i>	<i>Associação</i>
Marinho	Cl - Na - Mg - SO_4
Solo	Al - Fe - Si - Ca - (K, Mg, Na)
Biológico	NO_3 - NH_4 - SO_4 - K
Queimada de florestas	NO_3 - NH_4 - P - K - Ca - Na - Mg - SO_4
Poluição industrial	SO_4 - NO_3 - Cl
Fertilizantes	K - PO_4 - NH_4 - NO_3

Quadro 2 - Variação nas concentrações dos principais componentes na água de chuva (ppm) (Berner & Berner, 1987).

a) Em áreas continentais rurais:	$K^+ = 0,02 - 0,07$;	$Ca^{2+} = 0,02 - 0,2$;	$SO_4^{2-} = 0,2 - 0,8$.
b) Em áreas poluídas:	$NH_4^+ = 1,0 - 2,0$;	$SO_4^{2-} = 3,0 - 8,0$;	$NO_3^- = 1,0 - 3,0$.

$$\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- = \text{NH}_4^+$$

(marinho)
(continental)

O pH, parâmetro que mede o índice de acidez ou alcalinidade de uma solução, representa, numa escala logarítmica¹ de aproximadamente 0 a 14, a quantidade de íons de hidrogênio (H^+) da solução.

Convencionalmente é considerada chuva ácida quando a água da chuva apresenta valores de pH menores que 5,6. Este valor expressa o equilíbrio químico estabelecido principalmente entre o dióxido de carbono (CO_2) atmosférico e sua forma ácida solúvel, o íon hidrogênio carbonato (HCO_3^-), em água pura.

Na água da chuva, porém, outras espécies químicas atmosféricas determinam acidez, como os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3), os quais, em fase aquosa, encontram-se dissociados, isto é, sob a forma de íons de oxônio (H_3O^+), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) (Mello & Motta, 1987).

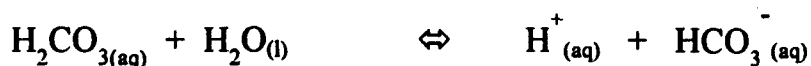
A seguir são mostradas algumas características destes constituintes químicos:

1. Dióxido de carbono:

O dióxido de carbono existe normalmente na atmosfera, como resultado da respiração dos seres vivos e da queima de materiais orgânicos, e incorpora-se nas nuvens ou mesmo nas gotas de chuva, transformando-se em ácido carbônico. Este processo provoca liberação do íon de oxônio (H_3O^+)², imprimindo à precipitação um caráter ácido, como é mostrado a seguir:

¹ Pequenas mudanças de pH apresentam grandes variações; ex: pH 4,0 é 10 vezes mais ácido que o pH 5,0 e 100 vezes mais ácido que o pH 6,0.

² Para facilidade, neste trabalho o íon oxônio, H_3O^+ , será escrito simplesmente como H^+ .

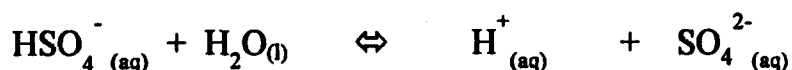
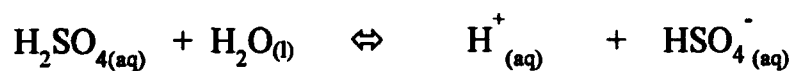


2. Dióxido de enxofre:

O dióxido de enxofre reage com a água de chuva formando o ácido sulfuroso (ácido fraco) ou oxida-se para SO_3 que reage com a água da chuva produzindo o ácido sulfúrico (ácido forte), como é mostrado abaixo:



É possível observar, nas reações abaixo, a liberação do íon de oxônio que vai imprimir à água da chuva um caráter ácido.



O SO_2 existente na atmosfera pode ser tanto de origem natural como artificial:

- SO_2 natural: proveniente de erupções vulcânicas e da decomposição de vegetais e animais no solo, nos pântanos e nos oceanos, quando ocorre liberação de H_2S , que por sua vez sofre a seguinte transformação:



- SO₂ artificial: é proveniente da queima de carvão mineral e dos derivados de petróleo através da oxidação do enxofre. Também originário em indústrias metalúrgicas; ex:

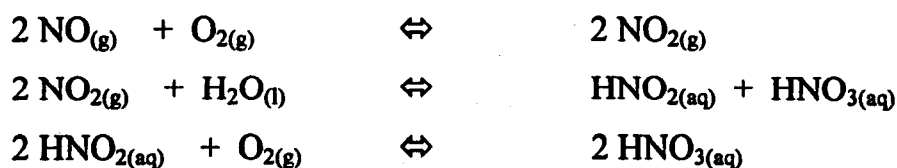


3. Óxidos de nitrogênio:

Outros compostos importantes no processo de acidificação da água de chuva são óxidos de nitrogênio (NO e NO₂).

O NO_x está naturalmente na atmosfera, mas a decomposição de vegetais e animais, por bactérias do solo, também produz óxidos de nitrogênio, bem como a combustão de derivados de petróleo.

Na atmosfera, o NO é facilmente oxidado para NO₂, o qual reage com a água de chuva produzindo HNO₃ (ácido nítrico, forte) e HNO₂ (ácido nitroso, fraco), sendo que este último também se oxida para HNO₃.



Segundo Dawson (1978), para a caracterização química da precipitação atmosférica deve-se obter principalmente medidas de pH, SO₄²⁻ e NO₃⁻, além de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ e NH₄⁺.

Um estudo realizado por Johnsson & Reddy (1990) na região de Adirondack (Nova York/ USA) mostrou a variação do pH durante um evento de chuva. Segundo os autores, o evento inicia-se com pH baixo, elevando-se com o aumento da intensidade da chuva, permanecendo, então, estável em valores altos. A condutividade elétrica mostrou-se oposta ao pH.

Forti *et al.* (1990), através de um estudo na Cidade Universitária (USP/ SP), entre 1983 e 1984, obtiveram valores máximos e mínimos das concentrações de íons na água de chuva da região, os quais são mostrados no quadro 3.

Quadro 3 - Concentrações máximas e mínimas dos íons na água de chuva (modificado de Forti *et al.*, 1990).

<i>Íons</i>	<i>Concentração mínima (mg/L)</i>	<i>Concentração máxima (mg/L)</i>
NO_3^-	0,27	18,0
Cl^-	0,02	7,76
SO_4^{2-}	< 2,0	20,0
NH_4^+	0,04	2,58
Na^+	< 0,01	5,86
K^+	0,004	1,57
Ca^{2+}	0,07	3,52
Mg^{2+}	0,01	3,41
pH	2,67	5,73

4.1. Mecanismos de remoção de poluentes da atmosfera

Basicamente, a remoção de poluentes da atmosfera é resultante da combinação de dois mecanismos: deposição seca e deposição úmida, esta última caracterizada por dois processos - "rainout" e "washout" (Gaffney *et al.*, 1987 e Mohen, 1988), os quais serão descritos a seguir.

4.1.1. Deposição seca

De um modo geral, pode-se definir deposição seca como a sedimentação gravitacional e interceptação de material particulado ou adsorção de gases por superfícies como solo, água, vegetação e edificações. Deve-se ressaltar que os gases são algumas vezes reemitidos para a atmosfera, enquanto as partículas podem ser depositadas e subseqüentemente suspensas novamente (Davidson, 1990).

Os fatores mais importantes que influenciam a deposição seca (quadro 4) são:

- características da atmosfera: propriedades atmosféricas influenciam a taxa de contaminantes liberados na superfície;
- características da superfície: as características físicas e químicas da superfície favorecem ou não a taxa de deposição, e
- características dos contaminantes depositados: influenciam em seu transporte para a superfície e seu destino depois de alcançá-la.

Quadro 4 - Exemplos de fatores que influenciam a deposição seca em vegetais (Sehmel 1980; in Davidson, 1990).

<i>Propriedades atmosféricas</i>	<i>Propriedades da superfície</i>	<i>Propriedades dos contaminantes</i>
• Umidade relativa. • Temperatura. • Estabilidade.	• Estrutura da superfície da folha. • Propriedades eletrostática. • Geometria da superfície rugosa.	• <u>Gases</u>: reatividade química, pressão parcial em equilíbrio com a superfície etc. • <u>Partículas</u>: reatividade química, densidade, diâmetro, tamanho, forma, solubilidade etc.
• Intensidade de turbulência. • Velocidade do vento. • Radiação solar.	• Efeitos de pH. • Característica do terreno. • Propriedades termais.	

As principais espécies gasosas depositadas são o SO₂, NO₂ e HNO₃; também pode-se incluir amônia e ozônio. A velocidade e extensão da deposição de gases depende da espécie química, das condições meteorológicas e do ambiente receptor (Graham & Trotman, 1983; in Fornaro, 1991).

O processo de deposição seca tende a predominar em relação à deposição úmida nas proximidades das fontes poluidoras, especialmente em regiões secas (Graham & Trotman, 1983; in Fornaro, 1991). Esta afirmação é também relatada por Young *et al.* (1987; in Davidson, 1990), os quais estimam que a deposição seca e úmida da acidez atmosférica é grosseiramente igual em regiões montanhosas dos Estados Unidos, sendo que a deposição seca pode ser dominante em regiões áridas.

Segundo Lindberg *et al.* (1986; in Davidson, 1990) a deposição seca representa mais que a metade do total de SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca⁺, K⁺ da acidez introduzidos numa floresta no Tennessee (USA).

4.1.2. Deposição úmida

A deposição úmida corresponde aos processos de adsorção de poluentes gasosos (SO_2 , NH_3 etc.) e partículas por gotas na nuvem (*rainout*) e de remoção dos poluentes por arraste durante queda das gotas da nuvem (*washout*) na forma de neblina, chuva ou neve.

Segundo Schroder *et al.* (1989), “rainout” é o processo que ocorre dentro da nuvem, como condensação, nucleação e dissolução de gases, enquanto que “washout” ocorre entre a base da nuvem e a superfície de deposição.

Provavelmente, ambos os processos (rainout e washout) ocorram continuamente durante uma chuva porque muitas delas apresentam movimento convectivo de contaminantes por correntes de ar. Esta combinação de washout, rainout e movimento convectivo pode causar grandes variações quanto à concentrações de contaminantes em precipitações de intensidade similares (Schroder & Hedley, 1986; in Schroder, 1989).

Segundo Fornaro (1991) no rainout, o material particulado contendo sulfato e nitrato é capturado pelas gotas de nuvens por impactação e interceptação. Não há certeza se predomina a absorção de SO_2 por gotas das nuvens, seguida de oxidação a sulfato antes da precipitação, ou se o principal processo é nucleação de gotas de nuvens por partículas de sulfato já produzidas durante transporte em condições de tempo seco. Da mesma forma, outros aerossóis nos quais predomina, por exemplo, o nitrato ao invés de sulfato, também podem agir como núcleos de condensação de nuvens.

No processo de washout, a eficiência da remoção de SO_2 depende da intensidade da chuva, do tamanho das gotas, do pH da chuva e da concentração

de SO₂ no ar, como é descrito a seguir (Marsh, 1978 e Graham & Trotman, 1983; in Fornaro, 1991):

- para uma mesma massa de água, gotas grandes são menos efetivas na capturas e dissolução do SO₂ atmosférico do que gotas pequenas;
- considerando uma mesma atmosfera, chuvas pesadas, caracterizadas por gotas grandes, têm concentração de SO₂ menor do que chuvas leves, e
- partículas de aerossol com 2 µm são removidas com aproximadamente o dobro de eficiência que partículas de 1 µm, tanto por gotas de chuva grandes quanto pequenas.

Andrade (1986; In Fornaro, 1991) observou um comportamento sazonal (verão-inverno) da matéria particulada grossa (2,5 a 15 µm), a qual apresenta uma concentração duas vezes menor na época de chuvas (verão) do que no inverno.

Segundo Marsh (1978) e Kleinman (1984) o aerossol é mais rapidamente removido do ar por processos de rainout, como condensação, do que por washout, como arraste durante queda das gotas. Esta afirmação foi também concluída por Charlson *et al.* (1983), os quais estudaram seis regiões diferentes, de industrializadas a remotas, marítimas a continentais, e observaram que a remoção de sulfatos da atmosfera não ultrapassa a 4% por processo de washout.

Lim *et al.* (1991) apresentou um estudo sobre amostragem sequencial de partículas, íons maiores e traços totais de metal em deposição úmida, em uma região costeira na Irlanda. Através deste trabalho, Lim constatou que, à exceção de NH₄⁺ e SO₄²⁻, todos os íons maiores mostraram uma rápida diminuição na concentração com o tempo, durante um evento; a concentração de traços totais de metais (Al, Cd, Pb, Mn, Fe, Cu e Zn) apresentou uma diminuição mais lenta que a dos íons maiores.

5. FONTES EMISSORAS DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Juntamente com o aparecimento da espécie humana na superfície da Terra, houve o início da modificação do equilíbrio primitivo entre o meio ambiente e os seres vivos.

Desde os primórdios da história formaram-se, pela ação do homem, produtos de despejo e resíduos que, levados aos rios ou ao ar atmosférico, mostraram-se tóxicos ou pelo menos incômodos. Vários decretos e normas foram feitos, mesmo em séculos passados, tentando controlar e/ou minimizar estas ações, como mostrados por Fellenberg, 1977:

- “na antiga Grécia, os curtumes só podiam ser construídos com autorização especial, devido a produção de gases mau cheirosos. As fundições de prata eram obrigadas a ter chaminés particularmente altas, para que os gases tóxicos (continham SO₂) pudessem se distribuir melhor pela atmosfera;
- na antiga Roma existia um decreto segundo o qual as atividades dos matadouros, curtumes, fabricantes de azeite e lavanderias, que provocavam desprendimento de cheiros desagradáveis, eram permitidos somente além do rio Tibre, ou seja, em locais desabitados, e
- na cidade de Zwickau, na Saxônia, em 1348, o emprego de carvão de pedra nas forjas foi proibido na área urbana. Mais tarde, em 1407, moradores de Goslar conseguiram proibir a calcinação de minérios nas vizinhanças da cidade, devido à fumaça causada pelas fundições.”

De um modo geral, os problemas resultantes da poluição atmosférica estão diretamente relacionados ao tempo de exposição à cada poluente. Isto pode ser exemplificado pelo incidente que ocorreu em dezembro de 1952, em Londres, na Inglaterra, fazendo com que a cidade ficasse coberta durante vários dias por uma nuvem de fumaça (*smoke*) e neblina (*fog*), conhecida como *smog*; aproximadamente 4.000 pessoas, principalmente crianças e idosos, morreram por causa desta forte poluição.

Muitas pessoas associam poluição atmosférica com áreas urbanas de países industrializados, porém as mais graves exposições à esta poluição, especialmente de material particulado, ocorrem em casas de pessoas pobres, em áreas rurais de países subdesenvolvidos. Nestes locais, os fogões à lenha em locais pouco ventilados expõe, principalmente mulheres e crianças, à um alto nível de poluição atmosférica, em contraste com fogões e lareiras usados em países desenvolvidos, os quais têm chaminé, como fonte de escape de poluentes.

5.1. Classificação das fontes emissoras de poluentes atmosféricos

As fontes emissoras de poluentes atmosféricos (figura 2) podem ser classificadas, basicamente, de acordo com sua origem.

1. **de origem natural**: sais marinhos, erupções vulcânicas, processos biológicos (microorganismos, plantas etc.), material particulado do solo, reações químicas na atmosfera etc., e
2. **de origem antrópica (móvel ou estacionária)**: combustão (carvão, gás natural, gasolina, óleos, etc.), processo industrial (refinarias de petróleo, fertilizantes, papel, fundições, etc.), entre outros.

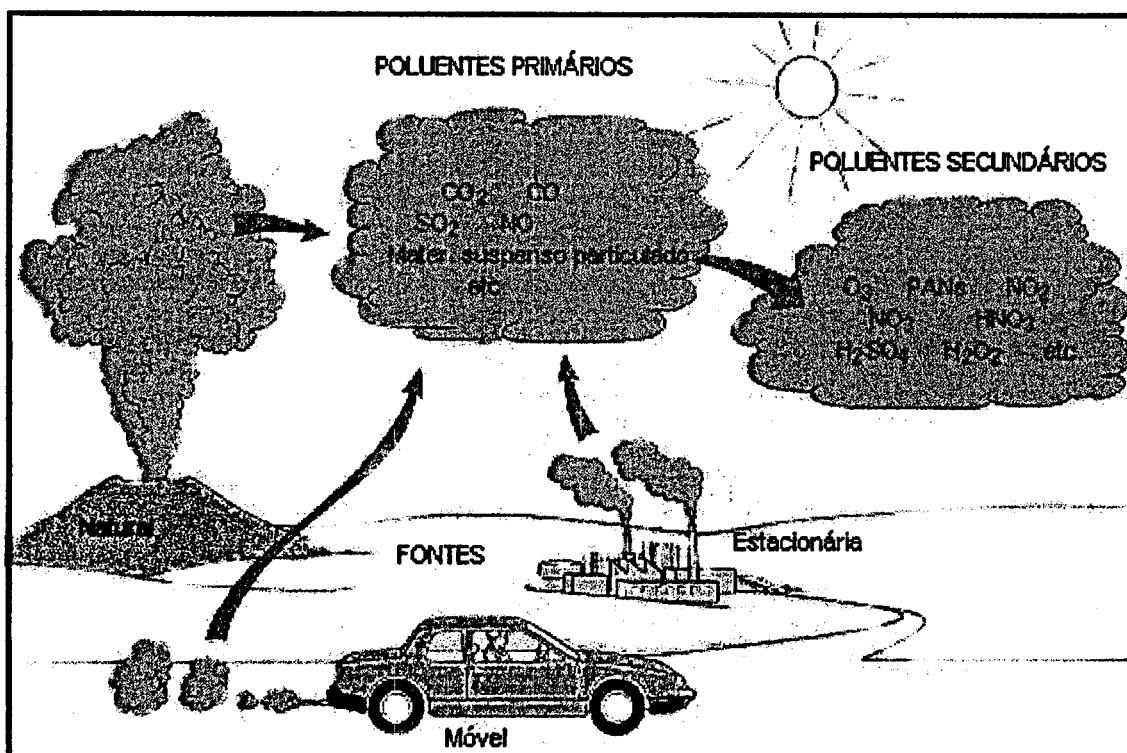


Figura 2 - Poluentes atmosféricos primários e secundários (Miller, 1990).

Existem diversas fontes antrópicas de poluentes, porém muito se discute onde termina a influência da fonte natural e onde começa a antrópica.

Douglas (1991) acredita que as emissões de dióxido de enxofre se devem unicamente às explosões vulcânicas, às quais mandariam milhões de toneladas deste material para a estratosfera, que combinariam com a umidade, formando gotículas de ácido; estas gotículas levariam em torno de 7 anos para retornar à superfície da Terra. Esta teoria, porém, foi radicalmente criticada por Matschullat (1992), uma vez que este autor acredita que a acidez na chuva é resultado de

emissões de $\text{NO}_{x(x=1 \text{ e } 2)}$ e SO_2 causadas por veículos (principalmente o NO_x) e por combustão de materiais fósseis, sendo que as emissões vulcânicas contribuiriam com uma pequena parcela nas emissão de SO_2 . Segundo este mesmo autor, o pH natural da chuva (5,6) é nitidamente reduzido para 4,0 em regiões dos Estados Unidos, Europa e em outros locais do nosso planeta, como sul da China.

Em março de 1991, a erupção do vulcão Pinatubo, nas Filipinas, lançou ao ar 100.000 t de SO_2 .

Calcula-se que as fontes naturais lancem ao ar cerca de 20 milhões de toneladas de SO_2 por ano, enquanto que as fontes artificiais lancem cerca de 220 milhões de toneladas de SO_2 por ano.

As fontes de emissões (quadro 5) são distribuídas no espaço em escala local, regional e global. Como exemplo, pode-se comparar a longa distância de dispersão de emissões de chaminés industriais, às quais acompanham o fluxo do vento sem que os poluentes se precipitem, e as emissões próximas à superfície terrestre, nos quais os poluentes precipitam-se rapidamente.

Quadro 5 - Relação entre poluente e suas fontes de emissões (Miller, 1990).

<i>Poluentes</i>	<i>Fontes de emissões</i>
Benzeno	Indústrias, automóveis
Tetracloroetileno	Lavanderias (à seco)
Clorofórmio	Tratamento de esgotos
p-Diclorobenzeno	Desinfetantes e outros
Material Particulado	Indústrias, automóveis, aquecedores
Monóxido de carbono	Automóveis
Dióxido de carbono	Indústrias, automóveis

É importante ressaltar que, em alguns casos, o valor do pH da chuva pode ser 5,6 mesmo em atmosferas fortemente poluídas, devido a presença de componentes básicos (amônia, compostos de cálcio, potássio, magnésio, etc.) ao lado dos ácidos.

Quando os componentes básicos predominam, o pH pode ser superior a 7,0 e, ao contrário de chuva ácida, tem-se chuva alcalina (Piccolo *et al.*, 1988).

Como exemplo de fonte natural de espécies alcalinas temos os desertos, podendo suas partículas alcançar grandes distâncias, após severas tempestades.

Indústrias de cimento, fertilizantes agrícolas e diversas atividades mineiras são algumas fontes de emissões de poluentes alcalinos de origem antrópica.

5.2. Classificação dos poluentes atmosféricos

Os poluentes atmosféricos (figura 2) também apresentam uma classificação (Fornaro, 1991):

1. **poluentes primários**: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão, como dióxido de enxofre, monóxido de carbono, óxido nítrico etc.
2. **poluentes secundários**: aqueles formados na atmosfera através de reação química entre poluentes primários e constituintes naturais da atmosfera.

Segundo Miller (1990) existem centenas de poluentes atmosféricos, porém, nove classes de poluentes causam os maiores danos. São eles:

- compostos orgânicos voláteis: inclui centenas de compostos, como metano (CH_4), benzeno (C_6H_6), clorofluorcarbonos (CFC) etc;
- material particulado suspenso: poeira, asbesto, sais de arsênico, chumbo, cádmio, nitrato, sulfato, pesticidas, entre outros;
- óxidos de carbono e de enxofre: CO , CO_2 e SO_2 , SO_3 ;
- óxidos de nitrogênio: NO , NO_2 , N_2O ;
- oxidantes fotoquímicos: ozônio (O_3), PAN (nitrato peroxilacil), aldeídos, etc;
- substâncias radioativas: diversos radioisótopos (ex: radônio-222);
- aquecimento: é produzido quando algum tipo de energia é transformada, como é o caso da queima de combustíveis por carros, indústrias, etc, e
- ruído: produzido por veículos, aviões, sirenes, maquinários, televisores, etc.

A figura 3 mostra o aumento das concentrações de alguns gases na atmosfera durante as últimas décadas.

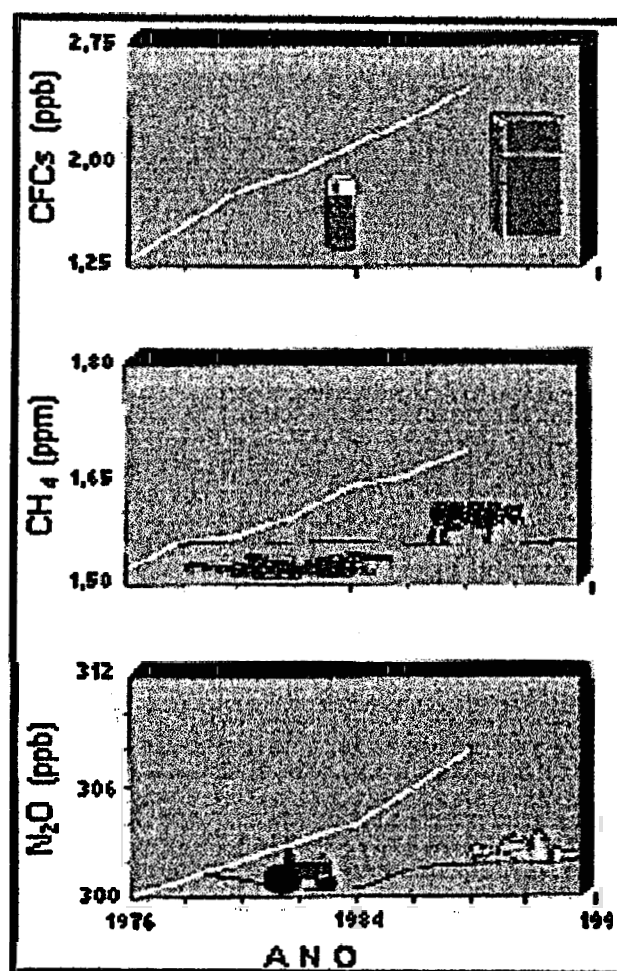


Figura 3 - Concentrações de alguns gases na atmosfera (Miller, 1990).

5.3. Locais propícios à acidificação da água de chuva

Diversos trabalhos têm sido publicados mostrando o problema da chuva ácida, principalmente em regiões industrializadas, onde os valores de pH chegam a ser inferiores a 3,0. Porém é possível observar uma discordância entre vários autores, uma vez que o pH natural das chuvas de determinada região tem sido

alterado desde o início da atividade humana, não tendo, portanto, um valor de pH padrão.

A composição química das precipitações varia com as condições meteorológicas, localização geográfica (quadro 6) e presença de cargas poluidoras e de vegetação.

Quadro 6 - Variação na concentração de elementos químicos na água de chuva de acordo com a região (modificado de Schoeller, 1962; In Sziksay, 1993).

<i>Espécies químicas</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>	<i>Locais com maiores concentrações</i>
NO_2^-	$< 2,5 \cdot 10^{-4}$	• regiões tropicais e no começo de chuva
NO_3^-	0,03 a 12,0	• regiões tropicais e no começo de chuva
Cl^-	0,1 a 40,0	• próximo ao mar e no começo de chuva.
I^-	$2 \cdot 10^{-5}$ a $5,5 \cdot 10^{-5}$	• emanações do solo (vegetais) mais que do mar.
SO_4^{2-}	1,0 a 3,0	• regiões habitadas (especialmente industriais) e à beira mar, onde pode chegar a 15 mg/L.
NH_4^+	0,2 a 4,0	• mais em trópicos que em regiões temperadas; • mais nas cidades que nos campos.
Na^+	0,1 a 9,0	• próximo ao mar, podendo alcançar 30 mg/L.
K^+	0,1 a 5,5	• regiões continentais.
Ca^{2+}	0,8 a 10,0	• regiões continentais.
Mg^{2+}	0,4 a 1,6	• próximo ao mar.

Gatz (1991) através de um estudo sobre a composição química da precipitação urbana, caracterizou os elementos predominantes para áreas urbanas e rurais:

- Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- : maiores concentrações em áreas urbanas;
- K^+ : maior concentração em áreas rurais (a depender do tipo de vegetação e solo); e
- H^+ , NO_3^- : mostraram-se semelhantes nas duas áreas, urbana e rural.

É importante ressaltar o problema da dispersão dos poluentes atmosféricos, uma vez que emissões de poluentes em determinada região podem ser sentidas em áreas muito distantes, como é o caso do principal ponto das questões ambientais entre os Estados Unidos e Canadá. Expressivas emissões de dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio que são produzidos nos Estados Unidos chegam ao Canadá através de ventos de elevadas altitudes que transportam os poluentes migrantes durante o ano todo.

Na Suécia, mais de 70% do dióxido de enxofre presente na sua troposfera correspondem a emissões de origem antrópica e destas, 77% têm suas fontes emissoras fora do país (Castro, 1993).

Baines (1992) afirma que os poluentes gerados no Pólo Petroquímico de Cubatão (SP) freqüentemente são levados para o litoral norte de São Paulo, onde ocorre a chuva ácida.

O Uruguai questionou o governo brasileiro quanto aos possíveis danos nas pastagens de gado, causados pelo dióxido de enxofre liberado da Termelétrica de Candiota (RS).

No Rio de Janeiro, aproximadamente 90% das chuvas são originárias de frentes frias, as quais transportam poluentes de indústrias no Vale do Paraíba (SP) (Mariani *et al.*, 1993).

Chang *et al.* (1990) estudaram a deposição ácida em uma região montanhosa do Japão, enfatizando o problema do transporte de poluentes.

Segundo dos autores, é possível observar atmosfera altamente poluída nas tardes de verões claros, em regiões montanhosas, resultante de transporte de poluentes provenientes da área metropolitana de Tóquio (Japão).

Poluentes, como material particulado suspenso, permanecem na atmosfera por diferentes períodos de tempo, a depender do tamanho relativo das partículas e do clima. Partículas grandes (diâmetros maiores que 10 μm) normalmente permanecem na troposfera por apenas 1 ou 2 dias, sendo trazidas de volta à terra por gravidade ou precipitação. Partículas média (1 a 10 μm) são mais leves e tendem a permanecer suspensas no ar por vários dias. Partículas finas (menor que 1 μm) permanecem suspensas na troposfera de 1 a 2 semanas e na estratosfera de 1 a 5 anos. Estas partículas são as mais maléficas à saúde humana, uma vez que são pequenas o suficiente para penetrar pelas defesas naturais do pulmão.

Mesmo um vento fraco de 16 km/h pode transportar os poluentes atmosféricos para além de 1600 km em cinco dias, sendo que quanto maior a permanência da poluição na atmosfera, maior será a alteração na sua composição química (Baines, 1992).

Segundo Mariani *et al.* (1993), o tempo de residência dos óxidos de enxofre na atmosfera varia de um a três dias, e para os óxidos de nitrogênio, este período chega a cinco dias.

5.4. Ocorrência de chuva ácida no Brasil

A cada ano são lançadas na atmosfera 24 bilhões de toneladas de gás carbônico. A América Latina e o Brasil contribuem com uma parte ainda insignificante, ou seja, 3,5 bilhões. Quatro quintos do total provém da queima de petróleo e o restante da queima de florestas (Atlas, 1994).

Na América do Sul, valores de $\text{pH} = 4,7$ para água da chuva têm sido observados tanto em regiões remotas quanto em áreas urbanizadas e industrializadas, como é o caso da floresta amazônica e as cidades do Rio de Janeiro e São Paulo, que mostram valores de pH similares.

Na floresta amazônica, dois fatores têm contribuído para a acidez na chuva: formação de ácido sulfúrico proveniente da oxidação do sulfeto de hidrogênio que se volatiliza dos alagados da região, e a formação de ácidos orgânicos (fórmicos e acéticos) resultante da queima da biomassa.

Nas áreas de São Paulo e Rio de Janeiro, a acidez da chuva é provocada por processos industriais (fundições, refinarias de petróleo, etc.), combustão (carvão, gás natural, óleos combustíveis, etc.), entre outros.

No Brasil, as regiões mais atingidas pela poluição ácida da atmosfera são as *grandes cidades* (como São Paulo, Rio de Janeiro, etc.) e as *regiões altamente industrializadas*, como as regiões com indústrias do petróleo (Cubatão, Paulínia, Recôncavo Baiano, etc.), com extrações de carvão (Paraná e Santa Catarina) e com indústrias metalúrgicas (Itapira, Volta Redonda, etc.).

A RMSP e Cubatão são áreas críticas quanto à poluição atmosférica e, portanto, são consideradas prioritárias pela CETESB. O interior do Estado de São Paulo caracteriza-se pela existência de problemas isolados.

A região de Cubatão, no estado de São Paulo, é um grande pólo industrial; localizada a 10 km do mar e encostada à Serra do Mar, esta região apresenta uma ventilação imprópria, uma vez que a Serra do Mar forma um paredão de 700 metros de altitude. Entre 1912 e 1918 foram instaladas, na região, uma indústria de adubo, um curtume e uma fábrica de papel; em 1933, foi terminada a obra de instalação da Usina Hidroelétrica da Light, sendo que em 1950 esse complexo hidroelétrico foi ampliado com a reversão do rio Pinheiros e Tietê; em 1949 foi decidida a construção da Refinaria Presidente Bernardes e mais 23 indústrias químicas e petroquímicas; em 1964, a siderúrgica Cosipa começou a sua produção. Somente em 1984, após o crescente número de mortandade de crianças

e idosos na região, além de diversas deformações genéticas em recém-nascidos, causados pela grande quantidade de poluentes químicos e partículas em suspensão no ar, foi firmado um compromisso das indústrias com o Governo do Estado para a instalação de equipamentos antipoluidores, visando reduzir em 90% a poluição até 1988 (até 1987, a redução da poluição já ultrapassava 70%).

Um estudo realizado por Alves (1988) mostra que plantas cultivadas no solo de Cubatão (SP) apresentaram-se 30% mais baixas, com 30% a menos de folhas e com as raízes 38% menores, com reduções correspondentes a 50% nas matérias secas das diferentes partes. Contudo, quando procedeu-se a correção deste solo, foi constatado que as plantas igualaram-se ou até superaram o padrão (plantas cultivadas em condições de acidez corrigida).

Segundo a CETESB (1995), cerca de 3,5 milhões de veículos automotores e 47 mil indústrias na RMSP (Região Metropolitana de São Paulo) são responsáveis por um ar atmosférico rico em dióxido de enxofre, material particulado, monóxido e dióxido de carbono, óxido de nitrogênio, entre outros. Na cidade de São Paulo, a concentração de poluentes é agravada devido a topografia rebaixada e circundada por um conjunto de serras que desfavorece a dispersão dos poluentes.

Em Paulínia, no interior do estado de São Paulo, estudos mostraram chuvas levemente ácidas ($\text{pH} = 5,04$), ocasionadas principalmente pela presença de fontes emissoras de SO_2 na região. Também foi constatado presença de fluoreto na atmosfera, poluente responsável pelos danos causados às culturas agrícolas, uma vez que foram observados altas concentrações de fluoreto também nas espécies vegetais (CETESB, 1995).

No município de Alumínio (S.P.), alta concentração de fluoreto na atmosfera foi detectado, como resultado do processo de fabricação de alumínio de uma empresa de grande porte. Os níveis mostraram-se bastante elevados, superando aos encontrados no Vale do Mogi (Cubatão) (CETESB, 1995).

Um trabalho realizado por Mello & Motta (1987), nas cidades do Rio de Janeiro (Parque Nacional da Floresta da Tijuca) e de Niterói, mostra que o pH médio da chuva neste locais é de 4,7, sendo que em Niterói houve uma diminuição deste valor nos momentos finais da precipitação. Duas possibilidades foram levantadas pelos autores para esta mudança de pH:

1. mudança na direção de vento, trazendo poluentes da área metropolitana do Rio de Janeiro, e
2. maior eficiência da chuva em remover materiais suspensos no final da chuva, quando as gotículas de água teriam diâmetro menor e um tempo de residência na troposfera maior do que aquelas do início da precipitação.

Szikszay (1993) apresenta exemplos de composição química das águas das chuvas de Salvador e de algumas regiões do Estado de São Paulo (quadro 7).

Quadro 7 - Composição química média (mg/L) da água de chuva (Szikszay, 1993).

<i>Local</i>	<i>Precip. (mm)</i>	<i>pH</i>	<i>Na⁺</i>	<i>K⁺</i>	<i>Ca²⁺</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>Cl</i>	<i>SO₄²⁻</i>	<i>NO₃⁻</i>
Cidade Universit. (SP) (1985-6)	----	4,99	0,51	0,29	1,47	0,35	1,25	4,44	2,75
S.José dos Campos (SP)	1100	4,40	1,00	0,64	2,37	0,11	0,65	2,27	---
Campos de Jordão (SP)	1692	4,97	0,07	0,32	0,27	0,08	0,05	1,27	---
Cubatão [#] (SP)	2414	4,20	3,35	0,40	1,14	0,72	1,70	5,00	0,67
Ubatuba [#] (SP)	2124	4,50	0,35	0,19	0,25	0,17	2,32	1,14	---
Salvador [#] (BA)	1900	6,65	0,28	3,33	15,75	0,66	9,43	---	---

* região continental # região litorânea

6. EFEITOS DA CHUVA ÁCIDA

Os efeitos da chuva ácida têm sido amplamente discutido no meio científico, onde diversos trabalhos mostram desastres ecológicos resultantes da acidez da água de chuva. Embora este fenômeno também tenha origem natural (ex: vulcões), pesquisas revelam que a ação antrópica, atualmente, é a maior causadora deste problema.

LaBastille (1981) constatou que a primeira chuva ácida aconteceu quando as primeiras gotas de chuva caíram no planeta, uma vez que erupções vulcânicas, fogo em florestas e mesmo a decomposição bacteriológica de matéria orgânica, já produziam compostos de enxofre e nitrogênio como fonte de acidez à água de chuva. Porém, este ciclo natural foi sendo modificado principalmente nos últimos dois séculos quando o Homem entrou na era industrial e trouxe consigo enormes prejuízos ambientais, como o constatado no lago Andirondack (USA) e lagos da Escandinávia, onde diversos peixes são mortos asfixiados devido a poluição da água por ácidos sulfúrico e nítrico proveniente da água de chuva e degelo (LaBastille, 1981).

Alguns exemplos dos efeitos da deposição ácida foi citado por Fornaro (1991):

- **lagos**: impacto negativo sobre espécies sensíveis de peixes, como salmão e truta;
- **vegetação**: amarelamento e queda das folhas e broto de árvores, destruição das pequenas raízes pela ação de bactérias, perda de vitalidade e diminuição do crescimento e produtividade. No solo pode causar aceleração do processo de substituição e lixiviação de cátions fundamentais como cálcio, magnésio, sódio, potássio, com conseqüente solubilização de alumínio, manganês, ferro, zinco, silício, ferro e metais pesados;

- animais: baixa reprodutividade dos animais, aumento da mortandade embrionária;
- saúde humana: asma, bronquite, pneumonia, gripe, resfriado, e
- bens materiais: danos incalculáveis às obras arquitetônicas metálicas e de alvenaria, assim como monumentos históricos e frota veicular.

6.1. Conseqüências da chuva ácida

6.1.1. Em lagos

A acidificação de ambientes aquáticos é um processo lento e contínuo, causando alterações bioquímicas na complexa cadeia alimentar e favorecendo o aparecimento de espécies tóxicas, que propiciam a mortandade de peixes que se alimentam diretamente de fito e zooplâncton. No Rio de Janeiro, espécies tóxicas foram detectadas nas barragens que armazenam água para tratamento e abastecimento da cidade. O mesmo fenômeno ocorreu pouco antes da mortandade de peixes na Lagoa da Barra, em novembro de 1990 e fevereiro de 1991 (Mariani *et al.*, 1993).

Nos lagos de água doce localizados em latitudes temperadas, a maior mortandade dos peixes ocorre durante a primavera, no primeiro degelo. Durante o inverno, os poluentes são acumulados na neve alterando o pH; no degelo, o nível de acidez da água aumenta de cinco a dez vezes mais do que na fase sólida (gelo).

O choque ácido em conjunto com a quantidade de alumínio livre no fundo do lago produz mudança drásticas na química da água do lago, bem como em todo o ciclo biológico, uma vez que os insetos desenvolvem-se por falta de peixes tolerantes à acidez e os fitoplânctons diminuem, permitindo que a luz

penetre na água, dando aspecto claro e azulado. As flores aquáticas diminuem, mas os musgos e algas crescem prodigiosamente, retardando a deteriorização do resíduo acumulado no fundo do lago, com plantas ainda não decompostas. Nos lagos acidificados ocorre a diminuição do número de espécies e a alteração radical da cadeia alimentar (LaBastille, 1981).

Charles (1993) e Renberg *et al.* (1993) atentam para o fato que diversos fatores influenciam a composição da água do lago, como o tipo de vegetação e solo próximos ao lago, proximidade com área de atividade agrícola e pecuária, etc., citando como exemplo lagos suecos, onde o pH aumentou quando a floresta próxima a ele foi substituída por atividade agrícola e diminuiu quando a agricultura foi abandonada.

Estudos realizados na Finlândia por Kauppi *et al.* (1990) mostram que nos 800 lagos pesquisados, 150 (localizados na região sudeste) apresentam águas limpas com valor de pH menor que 5,0; estes lagos, entretanto, localizam-se em áreas de rochas ácidas e solos arenosos. Na região sudoeste, porém, lagos com problemas de acidez têm sido mais estudados, uma vez que esta acidez, causada por problemas atmosféricos, tem causado efeitos drásticos quanto à densidade e variedade de populações aquáticas (peixes). Estas pesquisas mostraram que em águas com pH baixo (4,0), a fertilização de ovos de peixes ocorreram, mas o período de desova foi atrasado.

Alguns dados sobre os efeitos da acidificação dos lagos são apresentados por Baines (1992):

- 90% das trutas terão desaparecido na região sul da Noruega ainda na década de 90;
- até 80% dos 700 mil lagos a leste do Canadá são ou estão se tornando ácidos; e
- os peixes desapareceram de mais de 200 lagos nas montanha de Adirondak, em New York (USA).

6.1.2. Na vegetação

Muitas pesquisas têm mostrado a importância da poluição atmosférica como fator de degradação da vegetação (figura 4).

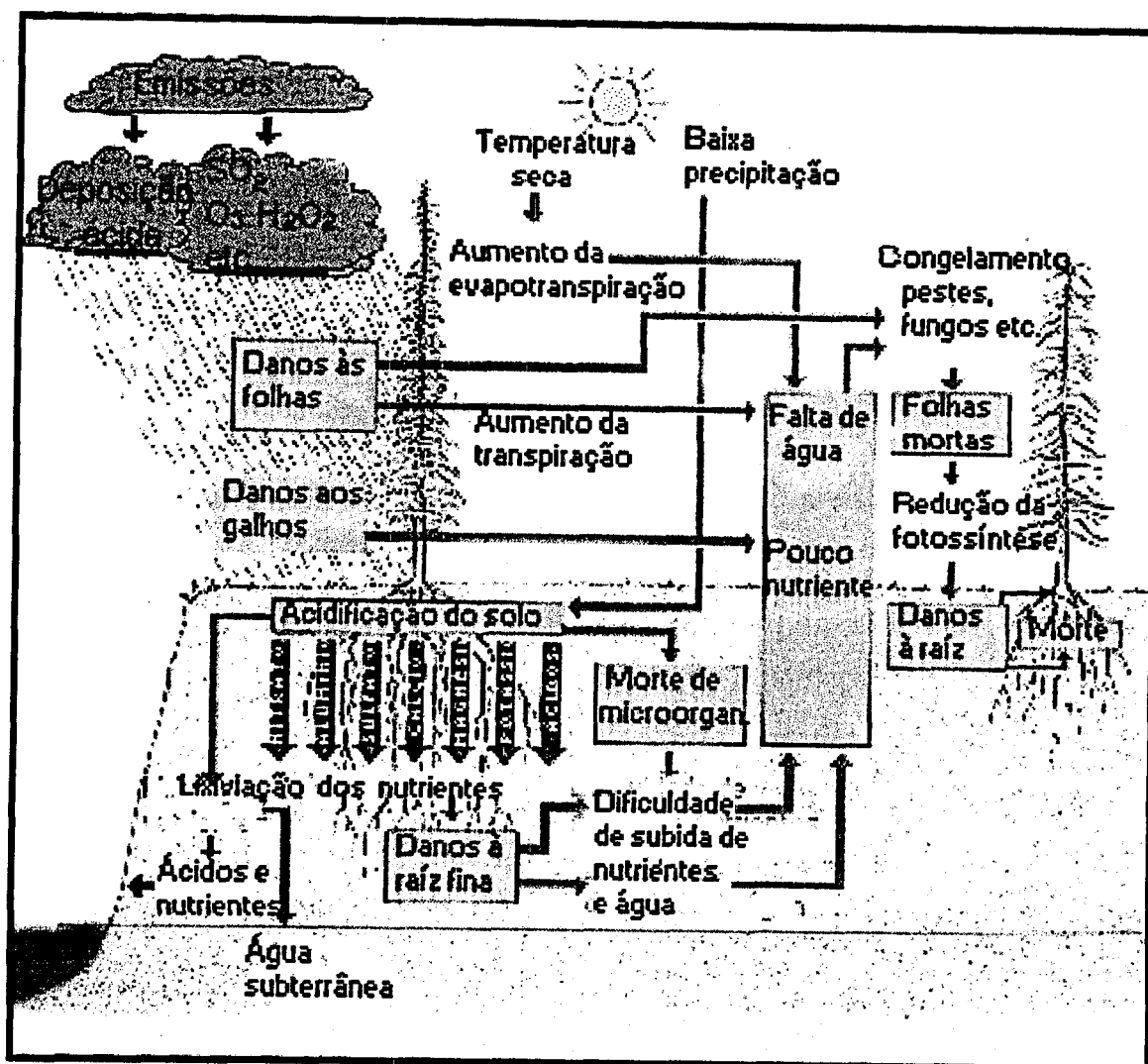


Figura 4 - Efeitos prejudiciais dos poluentes atmosféricos à vegetação (Miller, 1990).

As florestas desempenham um papel importante no ciclo ambiental: quando vivas, ajudam a atenuar o problema da acidez, pois absorvem gás carbônico no processo de fotossíntese. Porém, com as queimadas, liberam gás carbônico (Baines, 1992).

Em 1986, um estudo realizado por Gagnon et al. (1986; in Keith *et al.*, 1990) mostrou que durante um período de 15 anos a composição do solo de uma determinada área (onde localizavam-se 53 árvores de uma mesma espécie) apresentou uma diminuição de muitos nutrientes. Bernier *et al.* (1985; in Keith *et al.*, 1990) mostrou, num estudo das folhagens, que as concentrações médias de nitrogênio e fósforo eram baixas e de potássio e cálcio muito baixas. Tanto a análise do solo como das folhagens indicaram que o ciclo nutricional destas árvores têm sido interrompido por vários anos. Diversas hipóteses foram postuladas, como infestações de insetos e mudanças climáticas mas, recentemente, a precipitação ácida e poluição atmosférica têm sido sugeridas como explicação para tal fato, uma vez que a região afetada recebe uma carga anual de sulfato (úmido) de 40 kg/ha.

Segundo Haag (1985) é possível observar nas florestas um amarelamento e queda de folhas e broto das árvores, com redução ou desaparecimento das copas, até que as árvores morram. As que aparentemente não sofrem danos, freqüentemente diminuem seu crescimento e sua produtividade. Também, a liberação de alumínio no solo facilita a destruição das pequenas raízes das árvores pelas bactérias. Assim, as árvores perdem a vitalidade, tornando-se vulneráveis às doenças e tempestades.

Além das florestas, as culturas agrícolas também sofrem danos com a deposição ácida. Estes danos podem ser: aumento da lixiviação de elementos como potássio, cálcio, sódio e magnésio das folhas, erosão da cutícula foliar, necrose das folhas, decréscimo da taxa respiratória e fotossintética, decréscimo na produção, etc. (Alves, 1988).

A deposição de metais tóxicos pode afetar o solo e, conseqüentemente, impedir o crescimento de vegetação. A deposição de enxofre pode acidificar solos, resultando na perda de nutrientes (substituição e lixiviação de cátions fundamentais, como cálcio, magnésio, sódio e potássio) e mobilização de alumínio, manganês, ferro, zinco, cobre, etc., limitando o crescimento da vegetação.

6.1.3. Em animais

Apesar da fauna ser menos sensível que a flora, as mudanças ocasionadas pela poluição atmosférica afeta direta ou indiretamente os animais.

Keith *et al.* (1990) mostraram alguns estudos realizados no Canadá com anfíbios, sendo apresentados os seguintes resultados:

- baixa reprodutividade em populações convivendo em ambientes ácidos;
- aumento da mortalidade embrionária em $\text{pH} < 5,0$;
- elevada concentração de alumínio em águas naturais ácidas são tóxicas e podem reduzir o tempo de sobrevivência do embrião, e
- a fonte de alimentação no estágio larval consiste de invertebrados bentônicos e plânctons, cuja estrutura da comunidade e composição da espécie pode ser alterada em $\text{pH} < 5,6$.

Para os peixes e aves, principalmente os dependentes de ambientes aquáticos (patos, etc.), a acidificação do meio ambiente (no caso, a água) traz sérias implicações à sua saúde.

Ross *et al.* (1985; in Keith, 1990) compararam aves de duas localidades diferentes de Ontário, e concluíram que a produtividade era significativamente

menor nos lagos onde a deposição de SO_2 era maior. A sobrevivência nestas áreas pode ser afetada pela competição destas aves com os peixes, uma vez que ambos se alimentam de insetos aquáticos, e estes estão sujeitos a alteração em sua comunidade em área com $\text{pH} < 5,6$.

6.1.4. À saúde humana

Segundo Miller (1990), a Organização Mundial de Saúde estima que 1 bilhão de cidadãos urbanos (quase 1/5 da população mundial) estejam sendo expostos diariamente aos problemas da poluição atmosférica. Entre as cidades com os mais altos níveis de poluição estão: Milão (Itália), Paris (França), Seoul (Coreia do Sul), Nova Delhi e Calcutá (Índia), Cidade do México (México), Atenas (Grécia) e Rio de Janeiro, São Paulo, Cubatão (Brasil).

Um estudo estima que 60% da população de Calcutá sofre de doenças respiratórias e, em Atenas, 6 pessoas morrem diariamente pelos mesmos problemas. Respirar na Cidade do México equivale a fumar dois maços de cigarros por dia.

No ano de 1980, quarenta em cada mil crianças nasceram mortas no município de Cubatão (SP), enquanto outras quarenta - a maioria com deformação genética - morreram antes de completar uma semana, provavelmente devido à influências da poluição atmosférica. O índice de crianças que nascem deformadas em Cubatão é o mais alto da América Latina.

Efeitos diretos à saúde ocorrem devido aumento dos níveis de poluentes durante períodos de inversão térmica, ocorrendo estagnação de massas de ar altamente poluídas e produção fotoquímica de oxidantes PAN (nitratos de peroxiacil), O_3 , SO_2 , SO_3 e NO_x . Essas espécies químicas atacam as camadas sensíveis de células expostas ao ar, como a conjuntiva ocular e, especialmente, o

revestimento epitelial dos alvéolo pulmonares, provocando deficiência das funções pulmonares (Ottoway, 1982). Em áreas poluídas, observa-se aumento dos casos de asma, bronquite, pneumonias, gripes e resfriados (Spengler *et al.*, 1990).

Efeitos indiretos à saúde estão relacionados ao fato de chuvas ácidas serem capazes de dissolver metais tóxicos, como alumínio, chumbo e mercúrio a partir dos solos e rochas, chegando até as águas para consumo através de sistemas de distribuição (Haag, 1985).

6.1.5. Em bens materiais

Todos os anos milhões de dólares são gastos para reparação aos bens materiais, como monumentos históricos, frota automotiva, pontes etc., causados pela exposição destes aos poluentes atmosféricos.

Entre os monumentos, os mais atingidos são os de mármore e outras pedras calcárias. A chuva age nestes materiais pela dissolução dos carbonato de cálcio e magnésio, criando uma crosta de sulfato de cálcio e/ou magnésio (substâncias solúveis em água), a qual, com a continuidade da chuva, é lavada lentamente, dissolvendo a estrutura.

Este fenômeno é possível de ser observado em diversos locais do mundo, como ocorre com o *Cristo Redentor*, no Rio de Janeiro; com os *Profetas*, do Aleijadinho, em Minas Gerais; em monumentos e catedrais, na Europa; com o *Taj Mahal*, na Índia, entre outros. O *Partenon*, em Atenas, na Grécia, foi mais corroído nos últimos vinte anos do que nos vinte séculos de sua existência.

A chuva ácida também promove corrosão de metais, como ferro e ligas, uma vez que os íons de H^+ , provenientes da precipitação ácida, agem como receptores dos elétrons liberados pelo metais.

Em 1991, a Eletropaulo (Companhia de Eletricidade de São Paulo) calculou um prejuízo de US\$ 2,2 milhões por ano devido a corrosão em seus equipamentos causada pelos ácidos sulfúrico e nítrico da atmosfera (Mariani *et al.*, 1993).

O quadro 8 mostra alguns danos causados em bens materiais pela poluição atmosférica.

Quadro 8 - Efeitos negativos da poluição atmosférica sobre os bens materiais (Miller, 1990).

<i>Bens materiais</i>	<i>Efeitos negativos</i>	<i>Principais poluentes responsáveis pelos danos</i>
Concreto e mármore	Erosão na superfície, descoloração, manchas	SO ₂ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , material particulado
Metal	Corrosão, perda de resistência e de brilho	SO ₂ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , material particulado
Cerâmica e vidro	Erosão na superfície	Material particulado ³
Pinturas	Erosão na superfície, descoloração, manchas	SO ₂ , material particulado, ozônio
Papel	Descoloração, rachadura	SO ₂
Borracha, couro	Perda de resistência, rachadura	Ozônio, SO ₂
Tecido	Deterioração, manchas	SO ₂ , NO ₂ , ozônio

³ Material particulado: poeira, asbesto, sais de arsênio, nitrato, sulfato, pesticidas etc.

7. CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição atmosférica ou qualquer outro tipo de poluição pode ser controlada através da tecnologia, a qual determina os padrões desejados para a humanidade, e por leis que regulamentem e façam cumprir este controle (quadro 9).

Quadro 9 - Regulamento sobre a prevenção e o controle da poluição do Meio Ambiente (modificado de CETESB, 1995).

<i>Data</i>	<i>Regulamento</i>	<i>Atribuições</i>
31/05/76	Lei nº 997	Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.
08/09/76	Decreto nº 8468	Aprova a regulamentação da Lei nº 997 (31/05/76) que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.
	Título I	Da proteção do Meio Ambiente.
	Título II	Da proteção das Águas.
	Título III	Da proteção da Poluição do Ar.
	• Capítulo I Seção I Seção II	Das normas para utilização e preservação do ar. Das regiões de controle de qualidade. Das proibições e exigências gerais.
	• Capítulo II Seção I Seção II Seção III	Dos padrões. Dos padrões de qualidade. Dos padrões de emissão. Dos padrões de condicionamento e projeto para fontes estacionárias.
	• Capítulo III	Do Plano de Emergência para episódios críticos de poluição do ar.
	Título IV	Da poluição do Solo.
	Título V	Das licenças e do Registro.
	Título VI	Da fiscalização e das Sanções.
	Título VII	Das disposições finais.

No Brasil são regulamentados quatro poluentes atmosféricos em nível nacional: material particulado (partículas totais em suspensão - PTS), dióxido de enxofre, monóxido de carbono e oxidantes fotoquímicos⁴.

A legislação do Estado de São Paulo estabelece critérios de episódios para o plano de prevenção de "Episódios Agudos" do ar, como é mostrado no quadro 10.

Quadro 10 - Critério para episódios agudos de poluição do ar para o Estado de São Paulo (CETESB, 1995).

<i>Poluente</i>	<i>Nível de Atenção</i>	<i>Nível de Alerta</i>	<i>Nível de Emergência</i>
SO ₂ (µg/m ³) - 24h	800	1.600	2.100
PTS (µg/m ³) - 24h	375	625	875
CO (ppm) - 8h	15	30	40
Oxidantes fotoquímicos (µg/m ³) - 24h	200	800	1.200

A CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, apresenta diariamente através da imprensa, o índice de qualidade (quadro 11) do ar da região, conforme Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90, o qual baseia-se nos seguintes parâmetros: dióxido de enxofre, PTS, partículas inaláveis, fumaça, monóxido e carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio.

⁴ Mistura de poluentes secundários formados pela reação dos hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio na presença da luz.

Quadro 11 - Qualificação do ar de acordo com o índice de concentração de poluentes (CETESB, 1995).

<i>Índice⁵</i>	<i>Qualidade do ar</i>
0 - 50	Boa
51 - 100	Regular
101 - 199	Inadequada
200 - 299	Má
300 - 399	Péssima
> 400	Crítica

Uma vez determinado o padrão a ser adotado, duas medidas devem ser tomadas para prevenir que o nível do padrão se exceda:

- controle de entrada (prevenção): prevenir e reduzir o problema, e
- controle de retirada: tratar o problema.

Miller (1990) sugere alguns métodos de prevenção e controle de poluentes atmosféricos, como é mostrado a seguir.

⁵ O índice é obtido através de uma função segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar. Desta função, que relaciona a concentração do poluente com o valor índice, resulta um número adimensional referido a uma escala com base em padrões de qualidade do ar.

Dióxido de Enxofre

Prevenção	Controle
• Queima de carvão com baixo conteúdo de enxofre.	• Utilização de chaminés altas o suficiente para ultrapassarem a camada de inversão termal.
• Remoção de enxofre do carvão.	• Remoção dos poluentes após a combustão.
• Conversão de carvão em gás ou combustível líquido.	• Aumentar a taxa (custo) por cada unidade poluidora emitida.
• Remoção do enxofre durante a combustão.	

Óxidos de nitrogênio

Prevenção	Controle
• Remoção de óxidos de nitrogênio durante a combustão.	• Utilização de chaminés altas o suficiente para ultrapassarem a camada de inversão termal.
• Redução de NO_x pela diminuição da temperatura de combustão.	• Aumentar a taxa (custo) por cada unidade poluidora emitida.
	• Remoção de NO_x depois da combustão por requeima ou por reação com ácido isocianico (HCNO).

Material particulado

Prevenção	Controle
• Conversão de carvão em gás ou líquido.	• Utilização de chaminés altas o suficiente para ultrapassarem a camada de inversão termal.
	• Remoção de material particulado dos gases liberados nas chaminés.
	• Aumentar a taxa (custo) por cada unidade poluidora emitida.

Óxidos de carbono

<i>Prevenção</i>	<i>Controle</i>
• Incentivo ao uso de bicicletas, caminhada, ônibus, metrô etc.	• Utilização de equipamentos que controlem a emissão de poluentes.
• Mudança para combustível menos poluidor.	• Inspeção dos carros duas vezes ao ano.
• Modificação do motor para que haja redução nas emissões.	• Estabelecimento de padrões de poluentes para caminhões.
• Aumentar taxa de licenciamento para carros velhos e/ou poluidores.	
• Aumentar a taxa para carros que apresentem emissões de poluentes.	
• Melhoria na eficiência do combustível.	

7.1. Controle de entrada de poluentes atmosféricos no meio ambiente

O controle de entrada de poluentes atmosféricos no meio ambiente é, geralmente, barato e fácil de ser aplicado.

Miller (1990) sugere cinco principais métodos de controle para reduzir a entrada de todos os tipos de poluição no meio ambiente:

- redução de perdas de materiais, como papéis, metais etc. através da reciclagem e reutilização dos mesmos, além de reformulação de produtos com o objetivo de durarem mais e serem mais fáceis de reparos;
- controle do crescimento da população;
- mudança de carvão para gás natural, o qual diminui a poluição e dióxido de carbono quando queimado;

- redução no uso de energia, e
- mudança de combustível fóssil para energia solar, do vento e da água.

Infelizmente, os métodos de controle de entrada de poluentes atmosféricos não apresentam interesse para a estratégia nacional e internacional de controle de poluição.

7.2. Controle de retirada de poluentes atmosféricos do meio ambiente

Métodos para controle de retirada, especialmente aqueles com o objetivo de remover os poluentes que já entraram no meio ambiente, tendem a ser difíceis e custosos.

O controle efetivo da poluição do ar requer a colaboração de uma equipe multidisciplinar. Decidir onde, quando e como medir os poluentes exige noção de sociologia combinada com os recursos técnicos que existem entre químicos, estatísticos, meteorologistas e, usualmente, vários tipos de engenheiros. Projetos de remoção destes poluentes pode exigir, também, conhecimento profissional que vai dos artigos têxteis aos de eletrônica. Devido à variedade, natureza e predomínio das fontes, os problemas são potencialmente diversos.

Sewell (1975) sugere alguns dispositivos de controle de retirada de poluição atmosférica (material particulado e gases):

- no caso de combustão, as partículas devem ser controladas através de equipamentos, como: requeimadores, câmaras de decantação, separadores centrífugos, filtros, lavadores e precipitadores eletrostáticos.
- para o controle de poluentes gasosos utiliza-se as técnicas de absorção ou adsorção.

7.3. Redução de poluentes atmosféricos

Para Fellenberg (1977), uma limpeza completa do ar atmosférico não é possível, mas o autor sugere procedimentos recomendáveis para reduzir a concentração dos compostos nocivos à atmosfera:

1. Planejamento de instalações industriais e de estradas:

- evitar a concentração de indústrias em vales fechados e vales de rios, onde a velocidade do vento é reduzida;
- localizar indústrias e as principais vias de transporte em locais favoráveis em função da direção do vento;
- conservar áreas verdes de lazer próximas a centros urbanos;
- proteger as zonas de cultivo agrícola.

2. Importância de plantas para a qualidade do ar:

- as plantas tornam-se importantes nas vizinhanças de cidades, estradas e indústrias pois elas podem contribuir para purificar o ar, tanto pela eliminação da propagação de poeiras como pela assimilação de certas emissões tóxicas;
- plantações de 10 a 30 metros de largura, com espaçamento entre as árvores maior do que o observado em florestas, para permitir a passagem do vento.
- determinadas espécies de plantas são mais ou menos resistentes a diferentes emissões. O sabugueiro, salgueiro e tulipeiro são resistentes à fumaça, ao contrário do pinheiro.

3. Purificação das emissões gasosas:

- purificação a seco;
- purificação por via úmida;
- pós-combustão dos gases;
- dessulfurização do petróleo;
- purificação dos gases de escape de veículos.

A introdução do álcool como combustível automotivo causa algumas alterações importantes nas emissões de poluentes dos veículos. A utilização do álcool causa uma diminuição nas emissões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, partículas e óxidos de enxofre, aumenta as emissões de aldeídos, elimina a emissão de chumbo e modifica a composição dos combustíveis não queimados emitidos (CETESB, 1995).

8. MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE CHUVA ÁCIDA

O objetivo da coleta e análise de águas de chuva é, principalmente, o estudo de processos atmosféricos, como reações químicas, processos de "rainout" e "washout", formação de nuvens e problemas climatológicos e meteorológicos. Dados sobre a composição da chuva também é importante na hidrogeologia, geoquímica, agricultura, biologia etc.

Um fator importante na locação e funcionamento de equipamentos de medida e amostragem de água de chuva é a condição climática, a qual inclui intensidade e tipo de precipitação, umidade do ar, temperatura, pressão e direção e velocidade do vento. Uma precipitação intensa pode, por exemplo, afetar a composição de uma amostra através do contato direto com a água a ser amostrada, resultando em sua diluição e/ou contaminação; em caso de temperaturas negativas, o congelamento pode impossibilitar a amostragem de água superficial. Altas temperaturas e baixa umidade podem causar problemas que incluem alta taxa de evaporação das amostras, causando mudanças na composição química, perda de gases e líquidos dissolvidos e desenvolvimento de microorganismos.

A quantidade de precipitação é medida em milímetros (equivalente à espessura/quantidade de água precipitada na superfície da terra) e sua determinação precisa depende de diversos parâmetros que não podem ser padronizados, como: força, característica e direção do vento, umidade, tipo de precipitação (neve, chuva, granizo, etc.), tamanho das gotas, característica das superfície topográfica, cobertura das folhas (em áreas de vegetação fechada, as folhas interceptam uma parte de precipitação que alcançariam a superfície terrestre), etc.

A Organização Meteorológica Mundial (World Meteorological Organization - WMO) propõe que se faça uma densa rede de aparelhos para medir a quantidade de precipitação vertical. Este local deve ser o mais representativo, protegido de fatores intervenientes como, vegetação alta, prédios, declives no terreno, etc. A melhor locação deve ser em uma área aberta, plana, sendo que a distância dos fatores acima citados seja, no mínimo, quatro vezes a altura do aparelho coletor (altura da base até a boca do coletor). Locais desfavoráveis são vales profundos, topos de montanhas e lugares expostos a severos ventos (Fornaro, 1991).

A quantidade de precipitação horizontal (orvalho, neblina, etc.) não é usualmente medida, sendo considerada insignificante em comparação com a precipitação vertical (chuva, tempestade, etc.).

8.1. Intervalo de amostragem de chuva

O intervalo de tempo para a coleta de amostra de água de chuva depende diretamente do que se pretende estudar.

Pode-se tomar dois tipo de medidas (Fornaro, 1991):

- **medidas integradas**: neste caso, o período de amostragem pode variar entre dias, semanas ou meses e obtêm-se a composição química média, e
- **medidas seqüenciais**: neste caso, o período de amostragem pode chegar a até mesmo alguns minutos (amostragens intra-eventos) e obtêm-se uma composição química detalhada de um único evento de chuva no tempo.

Nas coletas integradas, as águas de um evento completo ou de diferentes eventos são misturadas (podendo ocorrer reações entre o material depositado) e as medidas obtidas serão da deposição total (úmida mais seca).

Nas coletas sequenciais, as medidas de água são mais detalhadas que nas amostras integradas, mostrando a variabilidade da composição química num único evento de precipitação, sendo possível conhecer características das diferentes fases da chuva.

Segundo Krajca (1989) do ponto de vista físico-químico, eventos de precipitação estão longe de ser homogêneos. Durante um simples evento a água é mais mineralizada na primeira fase, sendo que após um período a concentração de material solúvel decresce (talvez à metade do valor inicial) e, próximo ao final, pode aumentar ligeiramente. Isto pode ser explicado pelo fato que, durante a fase inicial do evento as camadas atmosféricas abaixo das nuvens são arrastadas, enquanto na fase final as gotas evaporam parcialmente. A composição química da água na nuvem também varia bastante, ocorrendo de forma irregular, sendo dependente de sua microestrutura.

8.2. Equipamentos de amostragem de água de chuva

Quando se realiza um programa de estudo de água de chuva, deve-se prestar o máximo de atenção no tipo de equipamento que será utilizado. É importante observar o clima local, fontes de poluição (chaminés, lixões, etc.), vegetação alta próxima e atividades temporárias, como construção de prédios, agricultura, quando da locação do equipamento, uma vez que estes fatores podem comprometer o resultado da análise ou mesmo danificar o equipamento.

T225-1

É impossível definir o modelo ideal de equipamento, pois este depende diretamente do local de amostragem, clima, etc. As propriedades aerodinâmicas do equipamento deve ser tal que consiga a maior eficiência com relação à qualidade da coleta da água. Por exemplo: plásticos vivamente coloridos, especialmente amarelos, tendem a atrair insetos; o coletor de água deve ser grande o suficiente para permitir fazer a coleta do evento sem que haja transbordamento de água. Em caso de um estudo detalhado dos processos atmosféricos, deve-se analisar as gotas de chuva (tamanho, número de gotas, etc.) ou mesmo formação de gelo, utilizando-se de equipamentos especiais.

Os materiais mais apropriados para coletor são os de plásticos, como polietileno e polipropileno, apesar de algumas desvantagens, como: podem liberar contaminantes orgânicos e existe a possibilidade de absorção de traços de metais. O aço inoxidável apresenta a vantagem da durabilidade, porém apresenta problema com a limpeza, liberação de traços de metais e eventual atividade catalítica. Os coletores de vidro são os menos indicados pois, além de frágeis, quando não utilizados em meio relativamente ácido, podem reter traços de metais.

8.2.1. Coletor manual

O coletor manual é constituído basicamente por um coletor (frasco) preso por um suporte a um frasco.

Segundo Fornaro (1991), a operação oferece as seguintes vantagens:

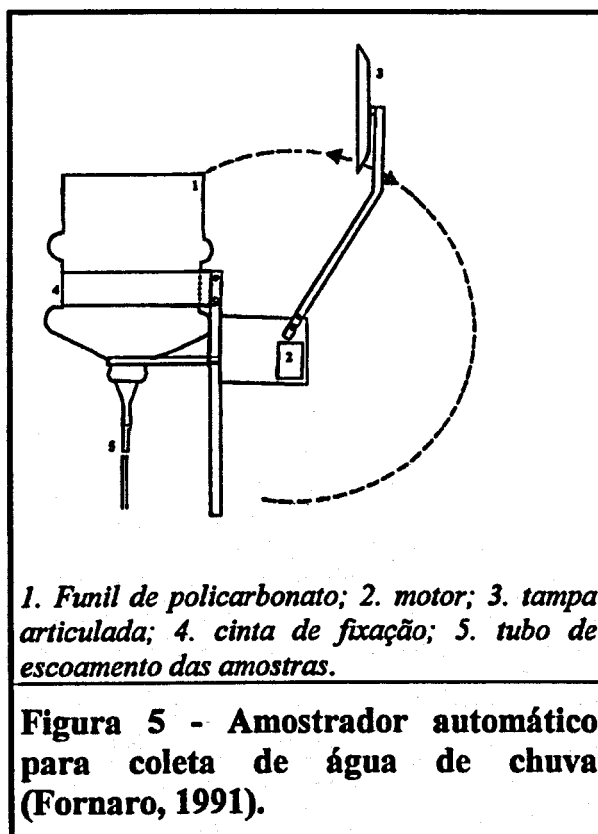
- é econômica, se no local de amostragem estejam pessoas que possam expor o coletor no início da chuva;
- não requer disponibilidade de baterias ou eletricidade;
- a manutenção é simples e os reparos praticamente inexistentes;

- os efeitos de respingos são limitados em chuvas muito fortes;
- é mais adequada para amostragem de um evento; e
- possui boa eficiência de coleta.

8.2.2. Coletor automático

O coletor automático é utilizado para que as partículas secas sejam excluídas. Este equipamento possui uma tampa articulada, removível por um dispositivo mecânico, provido por um sensor capaz de detectar o início e término de cada evento de chuva.

A figura 5 mostra o coletor automático construído na Cidade Universitária por Fornaro (1991), o qual apresenta as seguintes características de um coletor:



- construção robusta, operação mecânica e elétrica (especialmente o sensor de chuva) confiáveis para resistir a longos períodos de operação no campo com mínimo de perda de amostras devido ao mau funcionamento;
- alta eficiência de coleta, estrutura aerodinâmica apropriada (formato regular) com tampa retrátil ou escamoteável a ponto de evitar respingos para o interior do coletor;
- possuir uma tampa que feche firmemente, prevenindo contaminação e evaporação da amostra durante períodos secos, e
- construção com materiais que não contaminem a amostra.

Segundo a World Meteorological Organization (1978; in Fornaro 1991), a operação automática oferece as seguintes vantagens:

- pode ser usada com mais flexibilidade (não é necessária a presença de pessoas por 24 horas no local);
- elimina erros humanos;
- reduz a possibilidade de contaminação humana, e
- as amostras são quimicamente mais uniformes.

9. PARTE EXPERIMENTAL: ESTUDO DA ÁGUA DE CHUVA

9.1. Localização da área de estudo

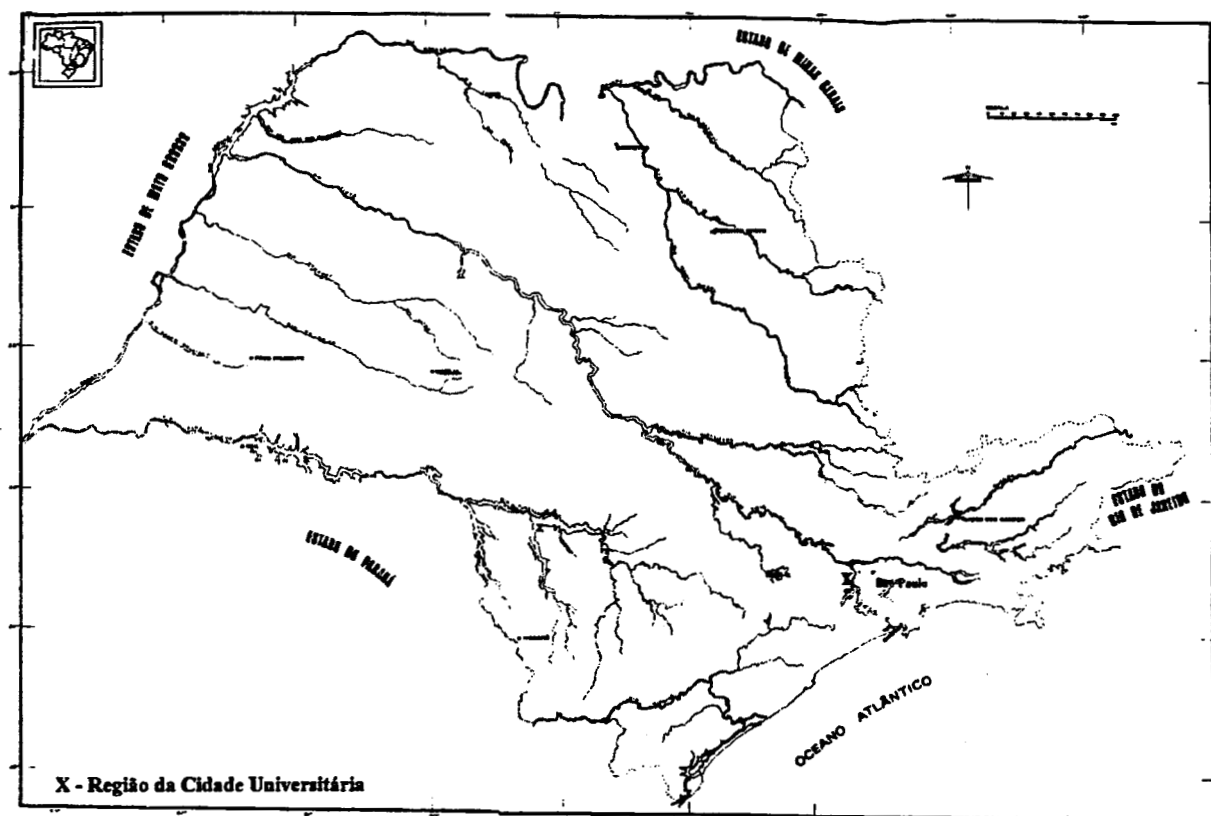


Figura 6 - Mapa de localização da área de estudo.

Para a realização da parte experimental deste estudo, optou-se pela locação do coletor manual de água de chuva na Região Metropolitana de São Paulo, S.P., mais especificamente na Cidade Universitária (USP), a qual localiza-se entre as coordenadas UTM 7.392 Km e 7.395 Km Norte, e 322 Km e 326 Km Leste (figura 6).

9.1.1. Contexto geográfico

A RMSP localiza-se no Planalto Atlântico, mais especificamente no compartimento conhecido como Bacia Sedimentar de São Paulo.

A unidade de relevo no qual encontra-se a área urbana denomina-se Planalto Paulistano e apresenta elevações que variam de 715 a 900 metros, suavizado por morros e espigões de altitudes modestas, e contornados por unidades topográficas que apresentam altitudes em torno de 1100 metros, como a Serra do Mar e Paranapiacaba.

A região é drenada pela Bacia do rio Tietê (sentido leste-oeste), tendo como seus principais afluentes, os rios Pinheiros e Tamanduateí, ao longo dos quais localizam-se várzeas com altitudes variando de 720 a 725 metros. No interflúvio dos rios Tietê e Pinheiros, localiza-se o Espigão Central (Espigão da Paulista) com altitudes superiores a 800 metros (CETESB, 1995).

9.1.2. Contexto climático

O Brasil, de modo geral, apresenta uma grande variedade de tipos climáticos, principalmente devido sua extensão, como é observado na figura 7.

O clima da RMSP pode ser classificado como tropical de altitude, com inverno seco e frio, e verão quente e úmido.

As temperaturas variam entre 8° C (média das mínimas) no mês mais frio e 30° C (média das máximas) no mês mais quente, sendo que a temperatura média anual é de 19° C.

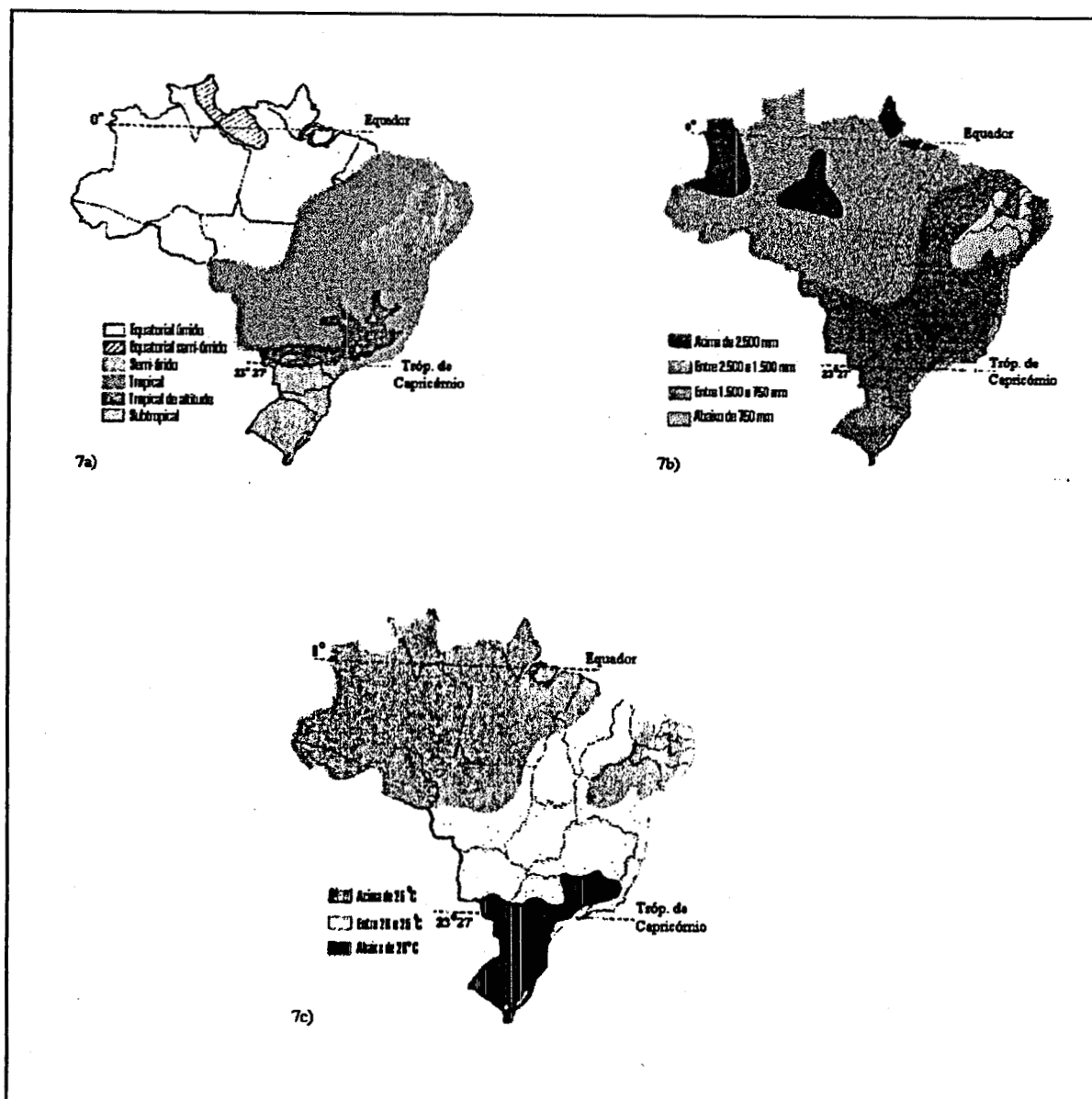


Figura 7 - Mapas do Brasil, mostrando: a) Clima; b) Pluviosidade anual; c) Temperatura média anual (Pauwels, 1990).

A precipitação é em torno de 1.500 mm (figura 8), sendo que a maior parte ocorre nos meses de outubro a março; a umidade relativa anual é acima de 80. O mês mais quente é janeiro ou fevereiro e o mês mais frio, julho ou agosto. O número de dias de chuva anual varia de 70 a 130 (CETESB, 1995).

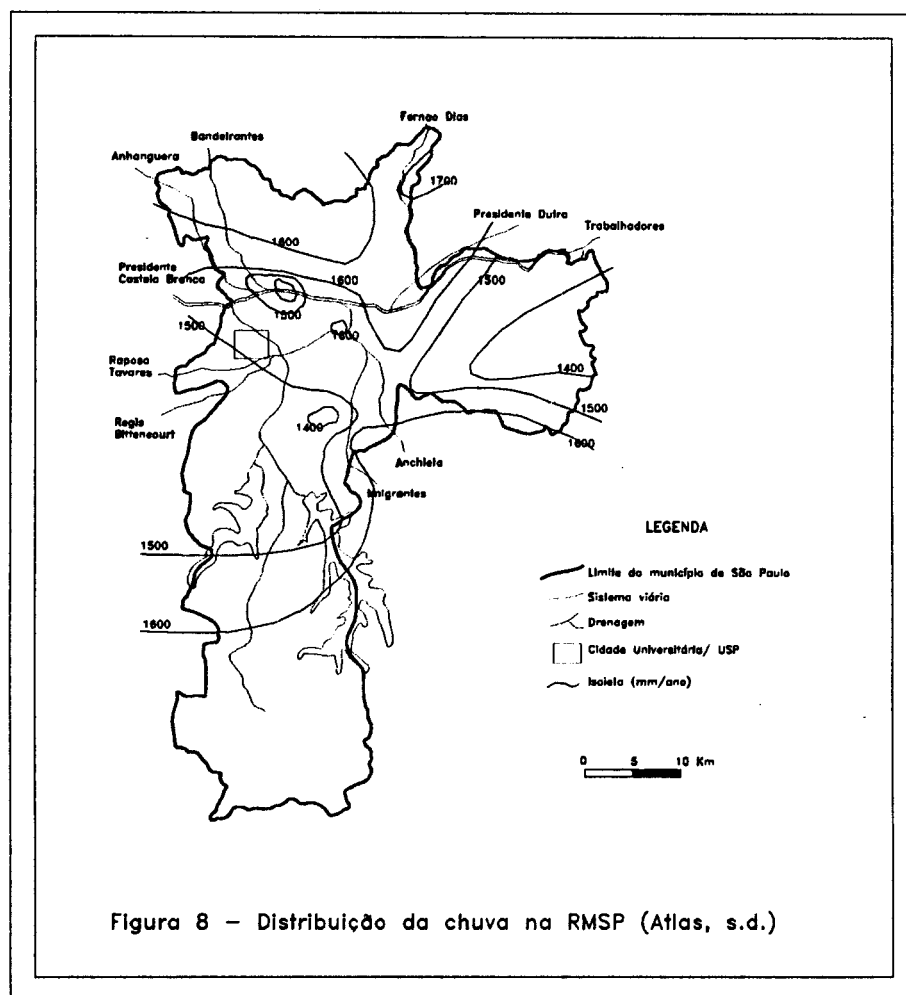


Figura 8 - Distribuição das chuvas na RMSP (1981 - 1990) (Atlas, s.d.).

O clima da RMSP é fortemente influenciado pela localização geográfica, uma vez que apresenta uma complexidade topográfica associada à proximidade no oceano e à intensa urbanização, os quais influenciam o padrão de circulação atmosférica da região. Um estudo sobre o clima e o tempo da região permitiram determinar dois padrões em relação a este problema, segundo CETESB (1995):

- setembro a abril: favorável à dispersão de poluentes devido a grande instabilidade atmosférica, bem como atuação de sistemas de mesoescala, principalmente a brisa marítima, e
- maio a agosto: formação de inversões térmicas nos baixos níveis da atmosfera, dificultando a dispersão dos poluentes (estabilidade atmosférica).

9.1.3. Contexto geológico

Geologicamente, a área em estudo, mais especificamente, a Cidade Universitária, pode ser subdividida basicamente em duas porções (segundo Iritani, 1993):

1. Porção norte:

Caracterizada por uma topografia plana e coberta por uma vegetação rala (gramíneas); pertence à planície de inundação do rio Pinheiros.

Esta área é representada pela Formação Itaquaquecetuba, a qual pode ser subdividida em cinco litofácies: 1) arenitos médios a grossos, mal selecionados; 2) conglomerados sustentados por clastos; 3) arenitos maciços de granulação média a fina; 4) lamitos maciços, siltico-arenosos de coloração esverdeada; 5) blocos subangulosos de rochas do embasamento.

2. Porção sul:

Caracterizada por uma cobertura vegetal mais densa (testemunho da Mata Atlântica), apresenta topografia íngreme, chegando a ultrapassar 790 metros de altitude.

Esta área é representada pela Formação São Paulo e pelo substrato cristalino. A Formação São Paulo é constituída por depósitos de sistema fluvial meandrante, representados por duas litofácies: 1) arenitos grossos, conglomeráticos com granodecrescência ascendente para siltitos e argilitos; 2) composta por arenitos médios a grossos com granodecrescência ascendente para siltitos e argilitos. O embasamento cristalino, constituído por gnaisses graníticos e migmatitos, ocorre onde a topografia é mais elevada (porção sul e sudeste da área), suportando um divisor de águas.

9.2. Metodologia

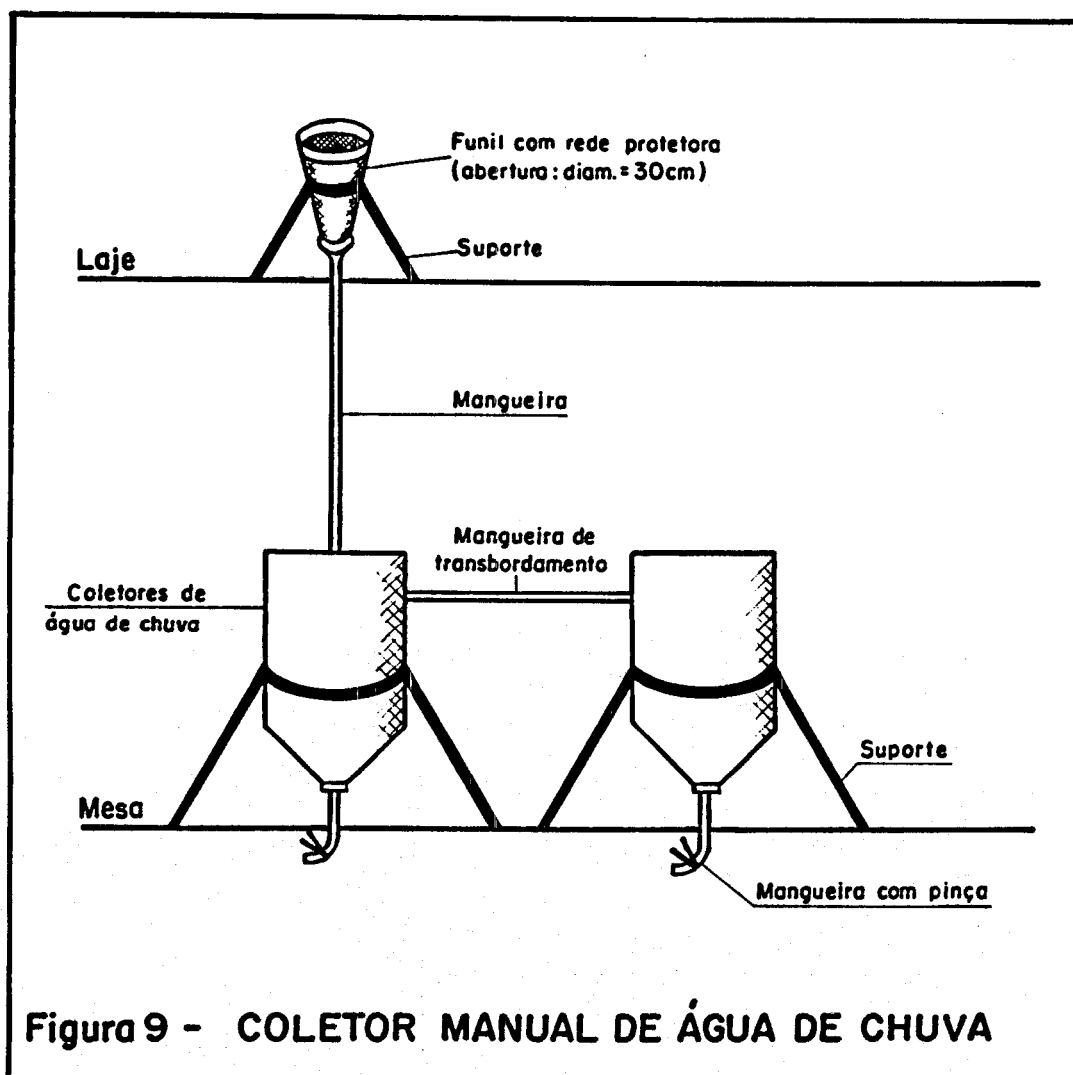
No período de novembro de 1994 a novembro de 1995 foram realizadas coletas de água de chuva na Cidade Universitária (USP/ SP) com o objetivo de caracterizar, através de parâmetros físicos e químicos, o problema da chuva ácida nesta região.

As amostras de água de chuva foram obtidas por meio de um coletor manual (figura 9), o qual foi construído especialmente para este trabalho.

Este aparelho consta de um funil de polietileno (de 30 cm de diâmetro) ligado a uma corpo coletor através de uma mangueira de material inerte. Na parte lateral superior deste corpo foi colocado uma saída para outro corpo coletor. Na parte inferior dos mesmos foram colocadas mangueiras com pinças.

Para a localização precisa do coletor foi realizado um estudo na área previamente escolhida, para que o mesmo ficasse longe da interferência de vegetação (árvores de copas altas) durante a chuva ou ação direta do homem, além da facilidade de armazenamento e coleta da água captada.

A água de chuva foi amostrada a cada 2 semanas e, imediatamente após a retirada de toda a água do frasco coletor, foram realizadas medidas de pH, condutividade elétrica e volume. Parte da água foi armazenada para análise química.



9.2.1. Parâmetros físicos

Medidas de pH

O pH das amostras de água de chuva foi determinado por medida direta através de um pHmetro e um eletrodo de vidro combinado (ORION Research - EA 920).

As medições de pH foram realizadas logo após a retirada da água do coletor de chuva, evitando, assim, qualquer possível interferência do meio externo com a água.

Medidas de Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica das amostras de água de chuva foi determinada por medida direta, utilizando-se de um condutivímetro e uma célula de condutividade (DIGIMED CD - 21).

Assim como o pH, as medidas de condutividade elétrica foram tomadas logo após a retirada da água do coletor de chuva.

Volume/ precipitação

A cada duas semanas o coletor de chuva era esvaziado, sendo parte da água devidamente armazenada para análise e outra parte separada para a tomada de medidas de pH e CE.

O volume total de água de chuva das duas semanas foram medidos, sendo que, a partir daí, calculada a precipitação média destes dias.

Para o cálculo da precipitação⁶ são necessários o volume (L) e a área de coleta (no caso, da circunferência), como é mostrado abaixo:

$$\text{Precipitação (mm)} = \frac{\text{volume total (m}^3\text{)}}{\text{área da circunferência (m}^2\text{)}} \times 1000$$

sendo que,

$$\text{Área da circunferência (m}^2\text{)} = \pi \times r^2 = 0.70686 \text{ m}^2$$

9.2.2. Parâmetros químicos

Para a análise dos ânions F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} foi utilizado um cromatógrafo de íons Dionex - 2010i.

A cromatografia iônica é uma técnica de cromatografia líquida que se baseia em mecanismos de troca e supressão de íons com detecção condutométrica para a separação e determinação de ânions e cátions (Weiss, 1985). Por ser um método versátil, seletivo e sensível, a cromatografia tem sido aplicada em diversos setores de pesquisa, como farmacêuticos, alimentares, ambientais, entre outros.

Para a análise de cátions utilizou-se dois métodos diferentes: sódio e potássio foram analisados por fotometria de chama e para análise de cálcio e magnésio utilizou-se a absorção atômica (espectrofotometria).

⁶ 1000L = 1m³; 1000mm = 1m; $\pi = 3,1416$; $r = 0,15\text{m}$

9.3. Resultados

Para a realização da parte prática do estudo da água de chuva na região da Cidade Universitária (USP/ SP), optou-se pela utilização de um coletor manual, o qual foi construído especialmente para esta pesquisa.

Durante o período de 1 ano foram coletadas, e posteriormente analisadas, 29 amostras de água de chuva, as quais foram obtidas de modo integrado, ou seja, retiradas a cada duas semanas obtendo-se, então, uma composição média.

Após o esvaziamento do coletor, o mesmo não era lavado, evitando-se qualquer tipo de entrada de outro material que não o de água de chuva. Somente em dezembro/1995 foi trocado o coletor para a última medida de pH.

A pluviometria observada durante o período deste estudo foi de 1.236,73 mm/ano, mostrando-se abaixo ao apresentado pelo mapa de distribuição das chuvas da RMSP (figura 8), onde pode-se observar, na região da Cidade Universitária, a isoietas de 1500,00 mm/ano.

A sazonalidade pluviométrica na área de estudo (figura 10) apresenta-se semelhante ao apresentado pelo DAEE (Fornaro, 1991), o qual mostra a média da pluviometria anual ao longo de 43 anos (1940 a 1983) na cidade de São Paulo, ou seja, uma maior intensidade de chuva no período de outubro a março (verão), com diminuição nos meses entre abril e setembro (inverno).

O pH da água amostrada (figura 11) apresentou valores crescentes durante o período de estudo, com duas elevações diferenciadas, nos meses de março e agosto. Em dezembro/95, o pH foi medido a partir de um frasco novo, quando obteve-se pH 4,68, diminuindo ao nível do valor da primeira tomada de pH (nov/94).

Gráfico colunar

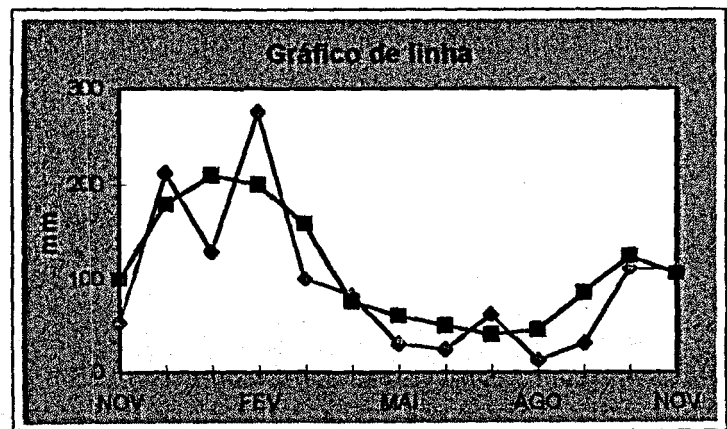
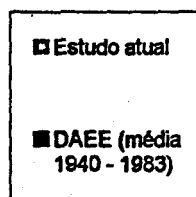
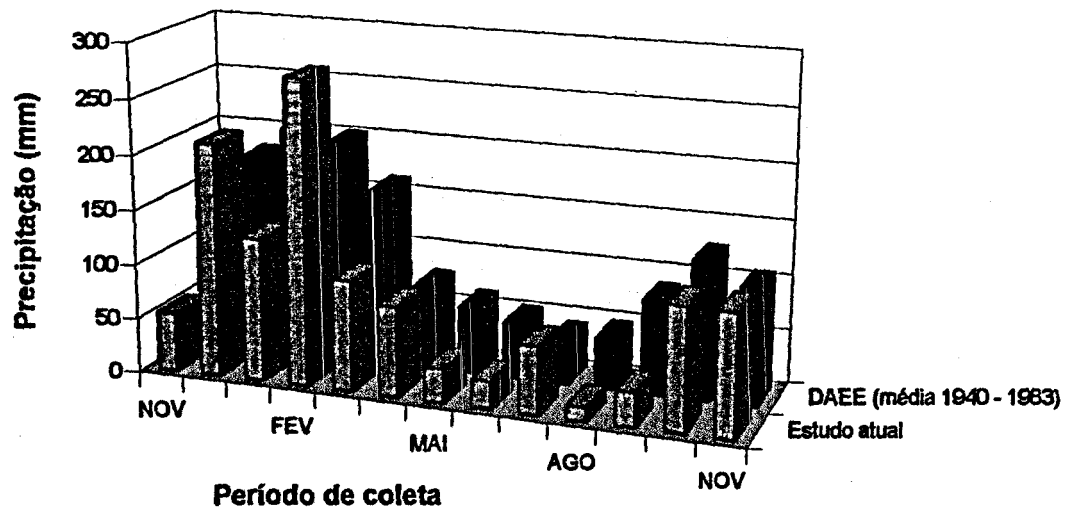
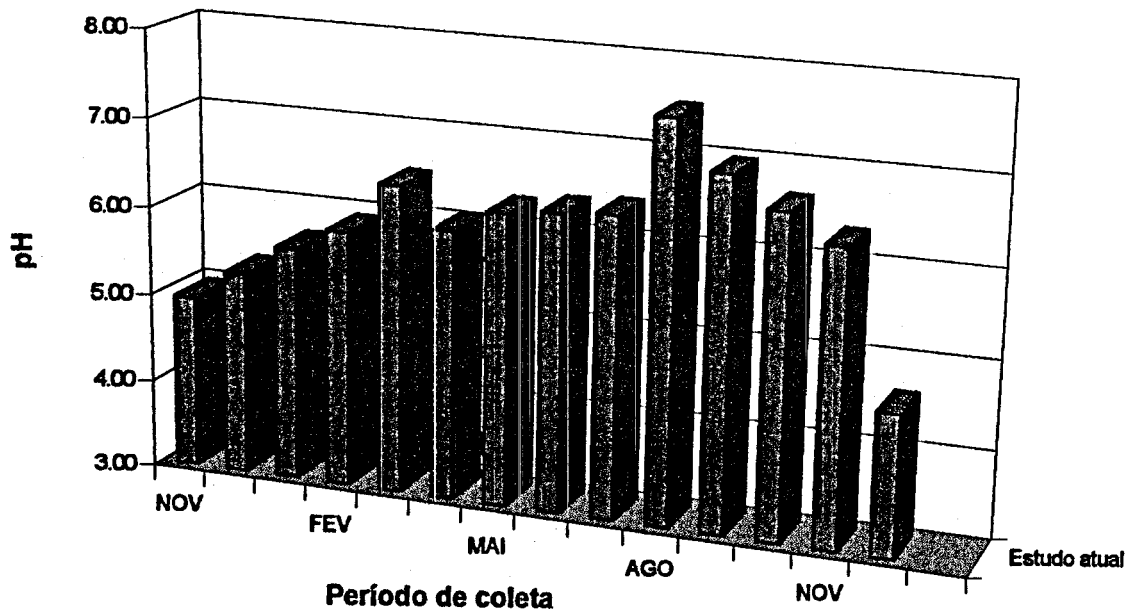


Figura 10 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a variação pluviométrica.

Gráfico colunar



■ Estudo atual

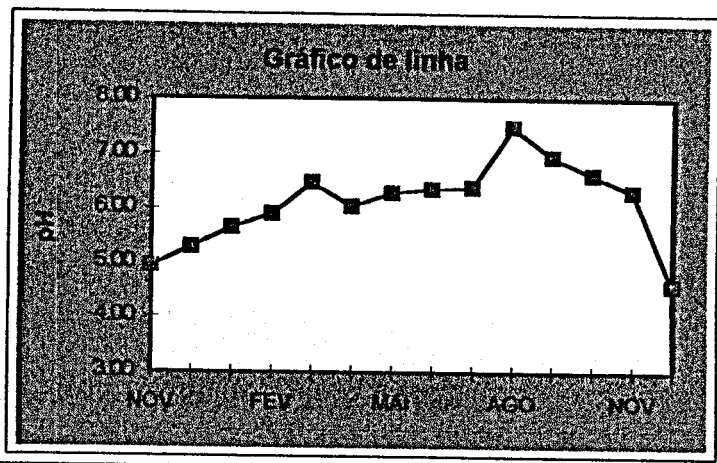


Figura 11 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a variação do pH.

Não foi possível estabelecer uma relação entre o aumento de pH nos meses de março e agosto com a pluviosidade (figura 12), mas observa-se que as elevações nos valores de pH ocorrem nos meses em que houve diminuição “brusca” na quantidade de precipitação de água de chuva.

O pH mínimo (média mensal), 4,95, ocorreu no mês de novembro/94, ou seja, mês chuvoso e do pH máximo (média mensal), 7,49, no mês de agosto/95, mês pouco chuvoso.

Ao examinar a figura 12, observa-se que o pH está relacionado com a precipitação, ou seja, o pH aumenta em época pouca chuvosa. Esta relação também foi constatada pelo estudo realizado por Forti *et al.* (1990), os quais mostraram que pH 4,9 ocorreu em épocas chuvosas e pH 5,3 em épocas de pouca precipitação.

Em agosto/ 1995, ocorreu o período de menor pluviosidade e o de maior valor de pH.

Ao examinar a figura 13, pode-se observar que a condutividade elétrica (CE) apresenta valores mais elevados no período entre os meses de julho a setembro e menos elevados entre os meses de outubro a junho.

A CE mínima, 16 us/cm, ocorreu no mês de nov/94 e a máxima, 58 us/cm, ocorreu no mês de agosto, igualmente ao ocorrido para os valores máximo e mínimo de pH.

Na figura 14 pode ser observado três picos nos valores de CE, referentes aos meses de janeiro, março e agosto. Este fato, igualmente observado para os valores de pH (para os meses de março e agosto), mostra que ocorreu diminuição “brusca” na quantidade de precipitação de água de chuva no período.

O período com valores elevados de condutividade elétrica ocorreram nos meses de baixa pluviosidade. No mês de agosto, o qual observa-se um valor mais elevado na condutividade elétrica, equivale ao mês de menor precipitação (figura 14).

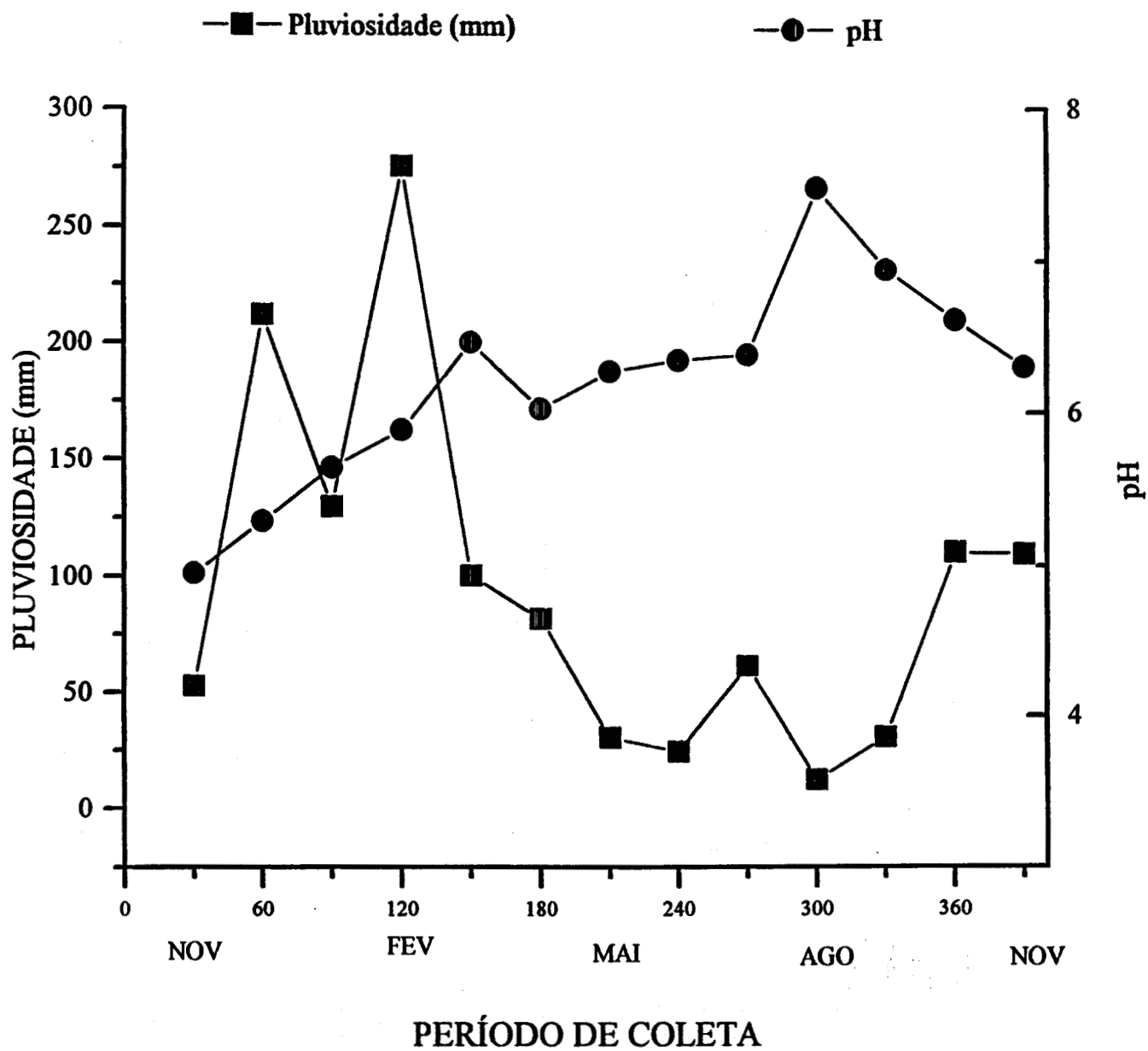
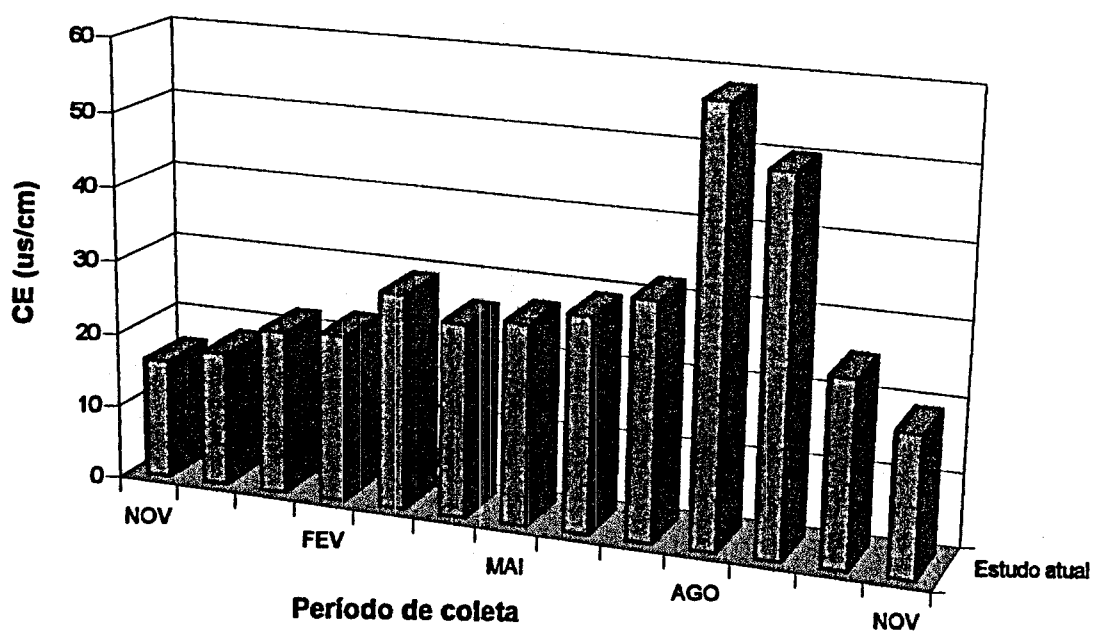


Figura 12 - Gráfico de linha, mostrando a variação do pH em relação à pluviosidade.

Gráfico colunar



Estudo atual

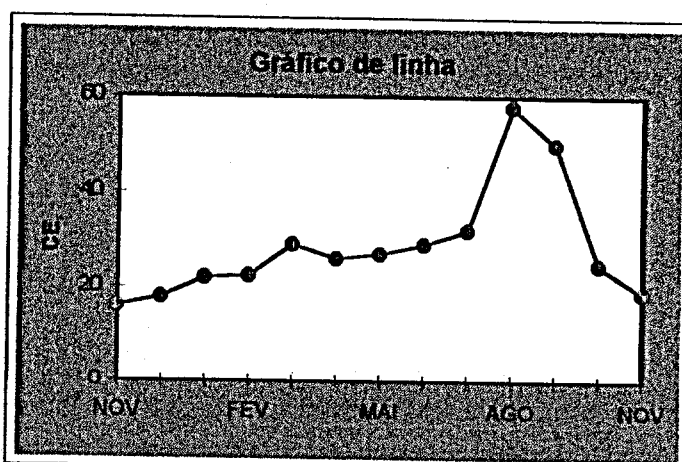


Figura 13 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a variação da condutividade elétrica (CE).

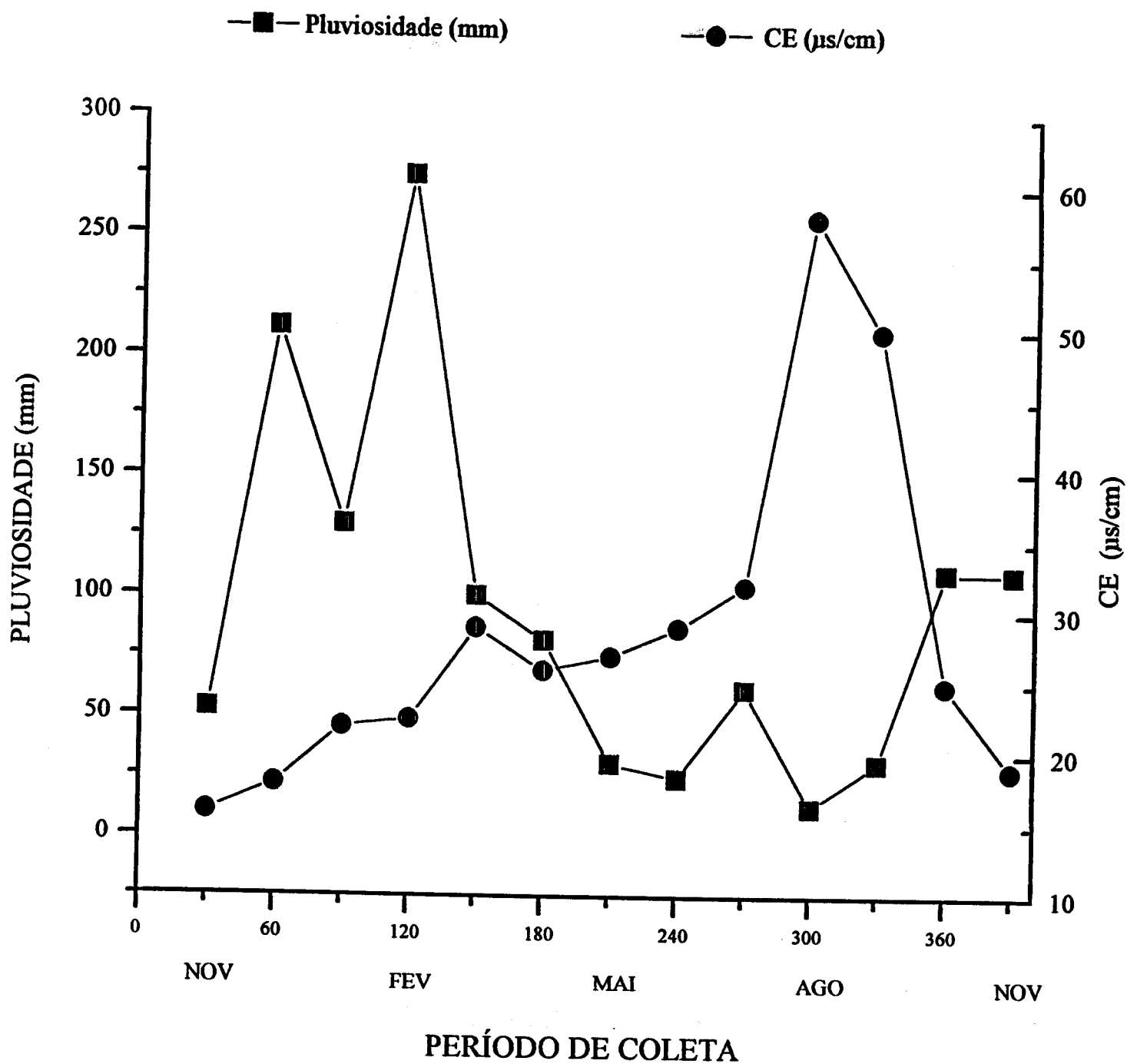


Figura 14 - Gráfico de linha, mostrando a variação da CE em relação à pluviosidade.

A relação entre o pH e a CE pode ser observada através do gráfico de dispersão xy ($x = CE_{(\mu/cm)}$ e $y = pH$) (figura 15-a), o qual mostra uma tendência positiva entre os dois parâmetros. Através da regressão logarítmica, obtém-se fator de correlação $R^2 = 0,79$ e fórmula $y = 1,6034\ln(x) + 0,9308$, observando uma boa correlação entre os mesmos.

Em chuvas ácidas, seria de esperar uma andamento inverso entre o pH e a CE (baixo pH e alta CE), indicando a importância dos ácidos fortes na condução iônica. Neste trabalho, porém, não é possível estabelecer relação oposta entre os dois parâmetros, indicando a presença de outras espécies iônicas que não ácidos fortes.

Os valores das concentrações de ânions são apresentados na figura 16, através do qual é possível tecer as seguintes comparações:

- valores de sulfato são superiores aos demais elementos em todo o período de coleta;
- em períodos chuvosos, os valores de sulfato e cloreto são menores, aumentando em períodos menos chuvosos;
- é possível estabelecer uma relação entre sulfato e a pluviosidade. Em janeiro, quando nota-se um aumento no valor de sulfato, observa-se uma diminuição na precipitação da água de chuva; o oposto ocorre nos meses de julho e outubro, quando a diminuição nos valores de sulfato mostram aumento na pluviosidade;
- valores de fluoreto foram detectados em somente três meses do ano, correspondentes a meses de pouco chuvosos (maio, junho e setembro);
- a variação nos valores de nitrato assemelha-se à variação na pluviosidade (alto em época chuvosa e baixo em época de pouca chuva);

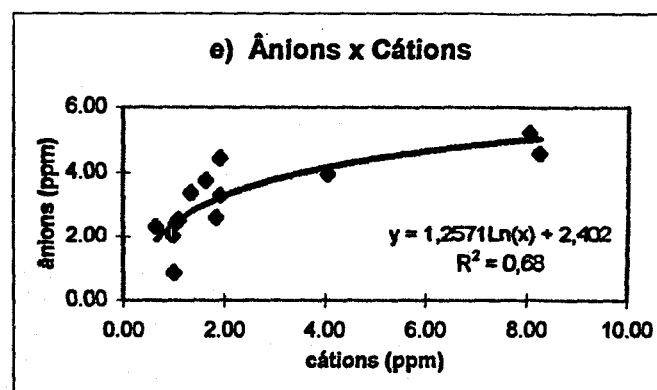
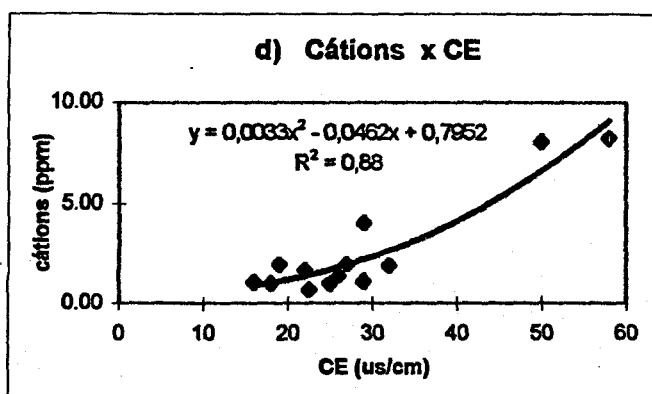
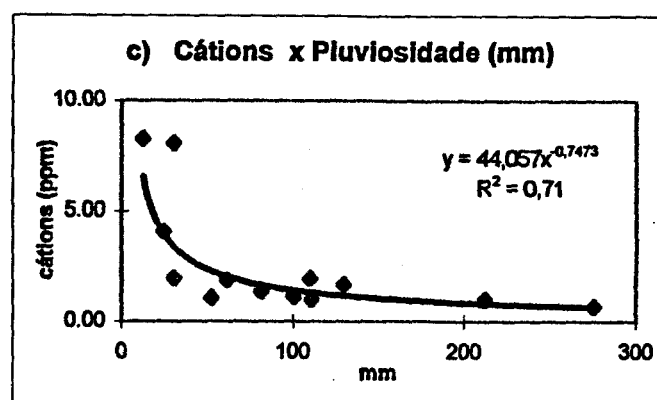
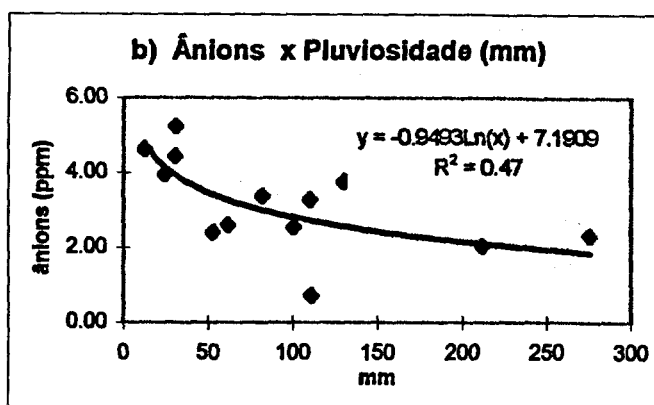
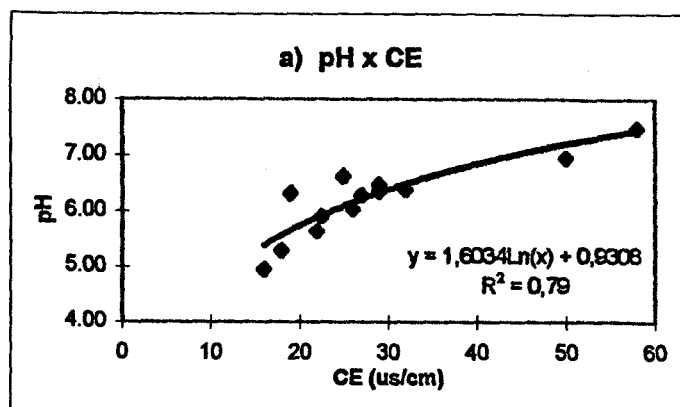


Figura 15 - Gráficos de dispersão (xy), mostrando a linha de tendência, fator de correlação e fórmula.

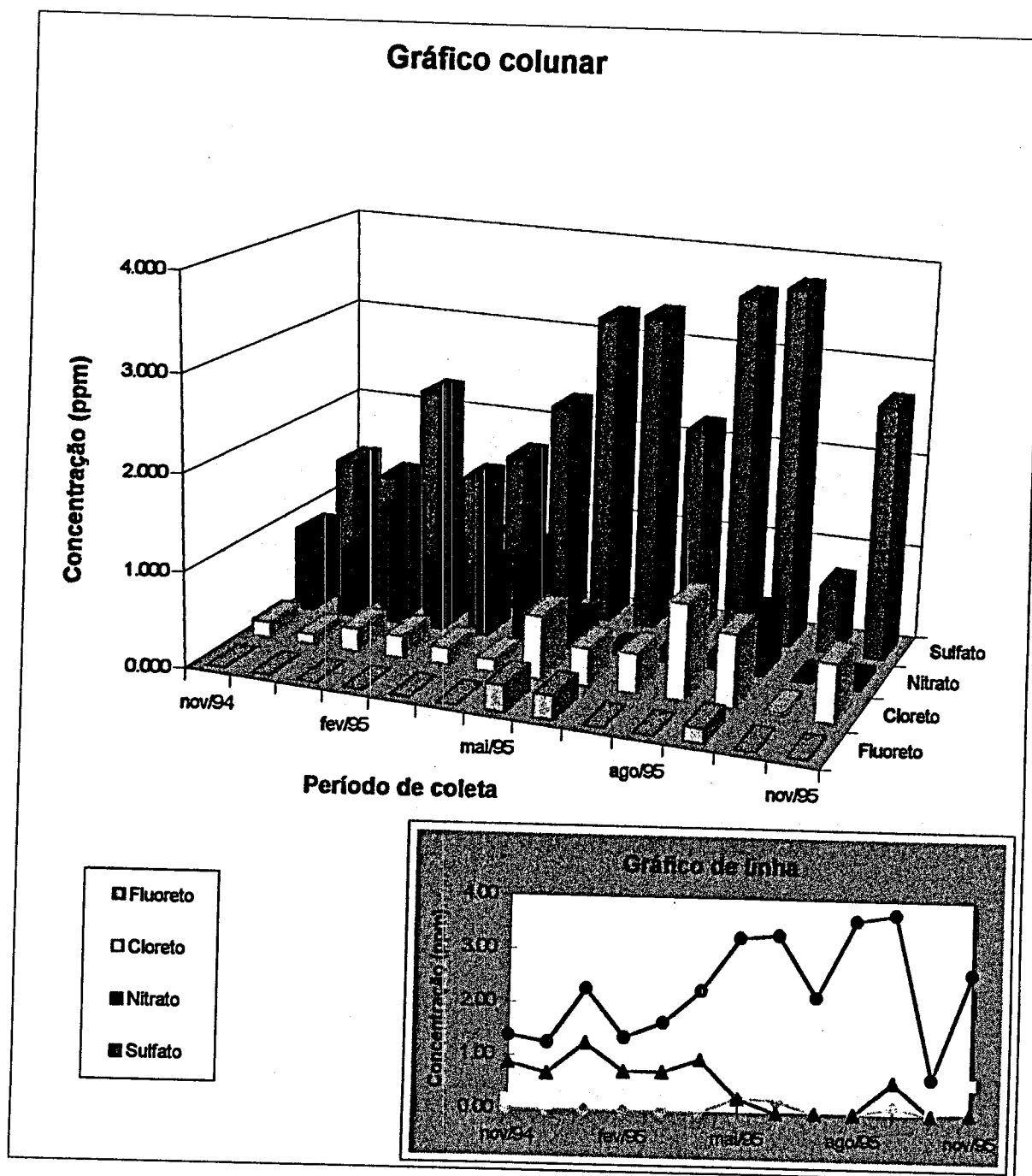


Figura 16 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a concentração de ânions.

- valores de nitrato são superiores aos de cloreto no período chuvoso (verão), havendo uma inversão em período de pouca chuva (inverno), quando valores de nitrato não foram detectados em alguns meses (junho, julho e agosto); e valores baixos de nitrato nos meses de out/95 e nov/95 mostram um comportamento atípico, uma vez que este elemento apresentou valores de concentração acima de 0,50 ppm em períodos chuvosos (nov/94 a abril/95).

Através do gráfico de dispersão xy ($x = \text{precipitação}_{(\text{mm})}$ e $y = \text{ânions totais}_{(\text{ppm})}$) foi possível determinar uma correlação muito baixa (regressão logarítmica) entre os dois parâmetros, com $R^2 = 0,47$ (figura 15-b). Substituindo $y = \text{ânions totais}$ pelos ânions individualmente (cloreto, nitrato ou sulfato), obteve-se como resultado de melhor correlação, o sulfato, apresentando $R^2 = 0,6$ (com tendência negativa), seguido pelo cloreto e nitrato, respectivamente, cujos fatores de correlação são inferiores a 0,5; e

O ânions apresentam fator de correlação muito baixa com o pH e a CE, ou seja, $R^2 = 0,4$ e $R^2 = 0,5$, respectivamente, através da regressão polinomial.

Os valores de cátions maiores são mostrados na figura 17, através da qual é possível estabelecer as seguintes observações:

- os meses que apresentam as maiores concentrações de cátions são: junho, agosto e setembro;
- o cálcio é o elemento predominante, seguido pelo potássio, magnésio e sódio, respectivamente;
- o sódio e o magnésio mostram um comportamento semelhante, apresentando aumento em quatro meses: junho, agosto, setembro e novembro;

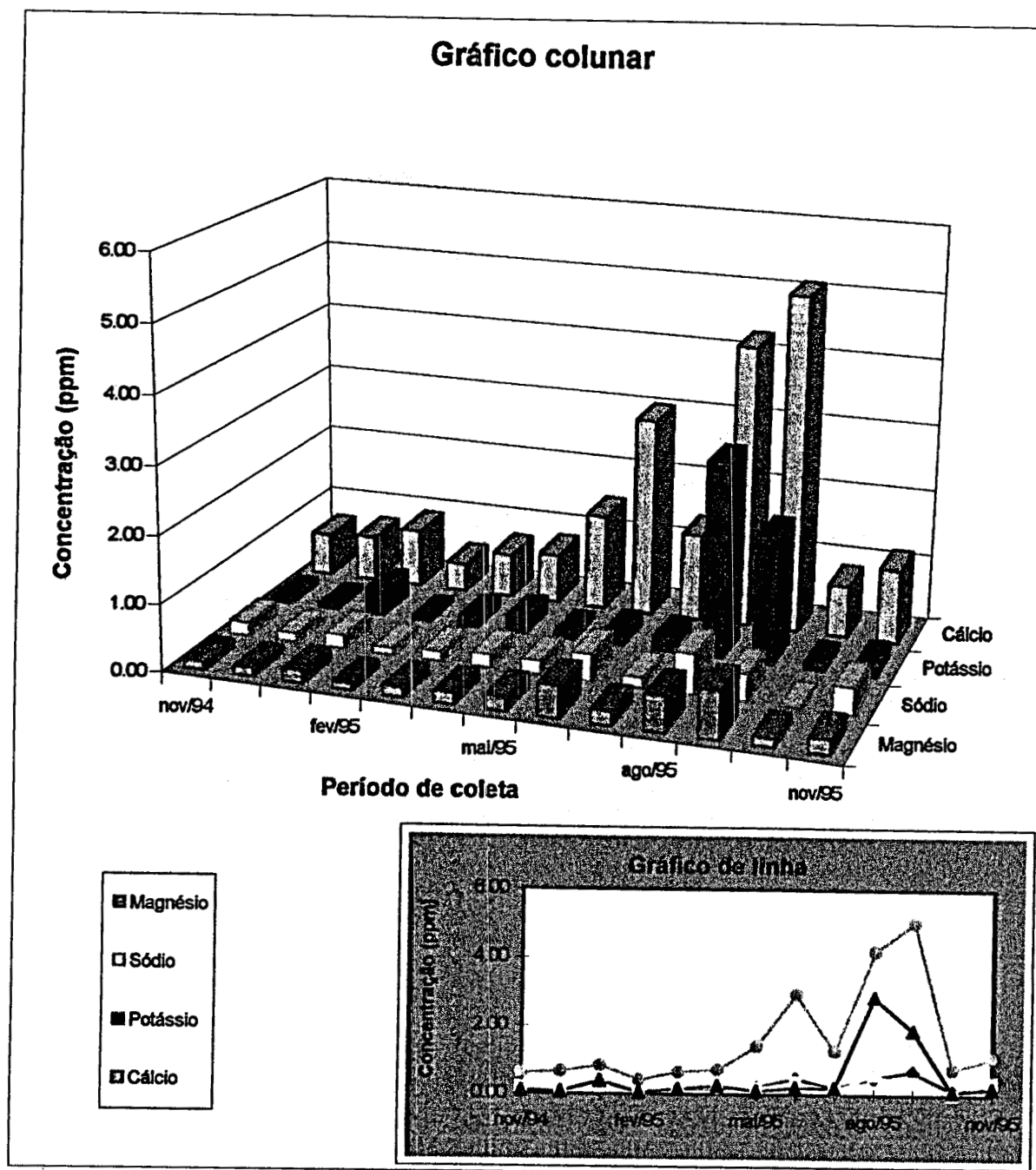


Figura 17 - Gráficos colunar e de linha, mostrando a concentração de cátions.

- de modo geral, os valores de cálcio e potássio são mais elevados no período entre maio e setembro, equivalente à época de menor precipitação, com exceção de julho, quando observa-se uma queda na concentração destes cátions e respectivo aumento na precipitação da água de chuva. Esta relação pode ser visualizada através do gráfico de dispersão xy ($x = \text{pluviosidade}_{(\text{mm})}$ e $y = \text{cátions totais}_{(\text{ppm})}$) (figura 15-c), onde observa-se uma boa correlação entre os dois parâmetros, apresentando tendência negativa através da regressão potencial, cujo fator de correlação é $R^2 = 0,70$ e a fórmula é $y = 44,057x^{-0,7473}$;
- dentre os cátions, o cálcio é o elemento que apresenta melhor correlação com a pluviosidade, seguido pelo magnésio, sódio e potássio. Através do gráfico de dispersão xy ($x = \text{pluviosidade}_{(\text{mm})}$ e $y = \text{elemento}_{(\text{ppm})}$), obtém-se os seguintes fatores de correlação (regressão potencial): cálcio $R^2 = 0,72$, magnésio $R^2 = 0,64$, sódio $R^2 = 0,53$ e potássio $R^2 = 0,45$;
- não é possível obter boa correlação entre os cátions totais e o pH; e
- através do gráfico de dispersão xy ($x = \text{cátions totais}_{(\text{ppm})}$ e $y = \text{CE}_{(\mu\text{s}/\text{cm})}$), observa-se uma correlação muito boa entre os dois parâmetros (figura 15-d), apresentando tendência positiva através da regressão polinomial, cujo fator de correlação é $R^2 = 0,87$ e a fórmula é $y = 0,0033x^2 - 0,0462x + 0,7952$.

Os ânions e os cátions apresentam uma correlação boa entre si (figura 15-e). Através do gráfico de dispersão xy ($x = \text{cátions totais}_{(\text{ppm})}$ e $y = \text{ânions totais}_{(\text{ppm})}$), observa-se uma tendência positiva (regressão logarítmica) entre estes dois parâmetros, cujo fator de correlação é $R^2 = 0,67$ e a fórmula é $y = 1,2571 \ln(x) + 2,402$.

A concentração total anual dos ânions e cátions estudados neste trabalho é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Concentração total anual (em ppm) dos cátions e ânions estudados.

<i>Ânions</i>	<i>Concentração (ppm)</i>	<i>Cátions</i>	<i>Concentração (ppm)</i>
Cloreto	4,66	Magnésio	3,21
Sulfato	28,27	Sódio	2,93
Nitrato	5,27	Potássio	5,88
Fluoreto	0,66	Cálcio	20,24

Através da tabela 1, obtém-se a concentração média dos íons (tabela 2) durante o período de estudo.

Tabela 2 - Concentração média (em ppm) dos íons no período.

<i>Ânions</i>	<i>Concentração (ppm)</i>	<i>Cátions</i>	<i>Concentração (ppm)</i>
Cloreto	0,39	Magnésio	0,27
Sulfato	2,36	Sódio	0,24
Nitrato	0,44	Potássio	0,49
Fluoreto	0,06	Cálcio	1,69

A tabela 2 mostra que o sulfato é o ânion predominante, assim como o cálcio em relação aos cátions. Esta predominância também foi mostrada no trabalho de Sziksay *et al.* (1990), em um estudo na Cidade Universitária entre 1985 e 1986 (quadro 6).

Comparando os dados da tabela 2 ao trabalho de Forti *et al.* (1990) e Sziksay *et al.* (1990), obtém-se a tabela 3, a qual mostra a concentração média dos íons da água de chuva estudados pelos autores entre 1983 e 1984 (quadro 3) e os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 3 - Comparação da concentração média dos íons da água de chuva.

<i>Íons</i>	<i>Concentração mínima (mg/L) Forti et al. (1990)</i>	<i>Concentração máxima (mg/L) Forti et al. (1990)</i>	<i>Concentração média (mg/L) Sziksay et al. (1990)</i>	<i>Concentração média dos íons estudados (ppm)</i>
NO_3^-	0,27	18,0	2,75	0,44
Cl^-	0,02	7,76	1,25	0,39
SO_4^{2-}	< 2,0	20,0	4,44	2,36
Na^+	< 0,01	5,86	0,51	0,24
K^+	0,004	1,57	0,29	0,49
Ca^{2+}	0,07	3,52	1,47	1,69
Mg^{2+}	0,01	3,41	0,35	0,27
<i>pH</i>	2,67	6,3	4,99	6,0

Pela tabela 3, é possível observar que os valores das concentrações dos íons estudados neste trabalho apresentam-se próximos à concentração mínima obtida por Forti *et al.* (1990), com exceção do Ca^{2+} , cujo valor está exatamente entre o máximo e mínimo.

Comparando os resultados deste estudo ao trabalho de Sziksay *et al.* (1990), observa-se que tanto os ânions como os cátions mostram valores bastante diferenciados, com exceção do Ca^{2+} e Mg^{2+} , os quais apresentam concentrações semelhantes. O pH médio obtido neste estudo mostra-se mais elevado.

Apesar da área em estudo localizar-se em uma região industrializada, o pH estudado apresentou valor médio elevado (6,0). Conforme mostrado no cap. 4, a água de chuva apresenta, como valor padrão, pH 5,6.

Valor alto de pH na região pode ser explicado pelo efeito de neutralização atribuído principalmente ao Ca^{2+} e outros cátions (Forti *et al.*, 1990). Este fenômeno também foi observado em regiões industrializadas por Marquadt & Ihle (1988).

Segundo Forti *et al.* (1990) em período chuvoso, quando a concentração de Ca^{2+} apresenta valores baixos, o valor de pH também é baixo (mais ácido), ao contrário do que ocorre em período pouco chuvoso, quando o Ca^{2+} , apresentando maiores concentrações, age como agente neutralizante, aumentando o valor de pH.

A origem da água de chuva é um aspecto importante para se obter uma interpretação mais detalhada da composição da água estudada.

Comparando a tabela 2 com o quadro 2, é possível estabelecer uma relação entre a concentração média dos íons e origem (continental ou marinha) da água de chuva estudada (tabela 4).

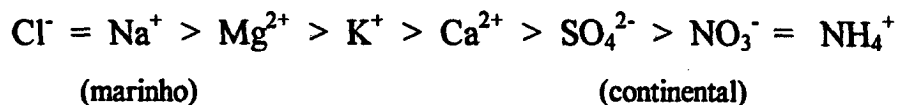
Tabela 4 - Relação entre a concentração de íons estudados e a origem da água de chuva.

<i>Íons principais</i>	<i>Concentração (ppm)</i>	<i>Origem (ver quadro 2)</i>
Cloreto	0,39	continental
Sulfato	2,36	continental/ marinho
Nitrato	0,44	continental/ marinho
Fluoreto	0,06	-----
Magnésio	0,27	continental
Sódio	0,24	continental
Potássio	0,49	continental/ marinho
Cálcio	1,69	continental
<i>pH (média anual)</i>	<i>6,0</i>	continental/ marinho

A partir da tabela 4, observa-se que a água de chuva deste estudo é de origem continental, não apresentando características de áreas poluídas ou áreas continentais rurais (ver quadro 2).

A “hierarquia iônica” (cap. 4) apresentada entre os principais íons da água de chuva, enfatiza a origem continental da água estudada, como é mostrado a seguir.

Hierarquia iônica (Berner & Berner, 1987):



Hierarquia iônica (água de chuva estudada):

Cátions: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$

Ânions: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

É importante ressaltar que uma interpretação mais detalhada, indicando as possíveis fontes de emissão do sulfato e nitrato, é extremamente difícil, uma vez que diversos fatores apresentam-se atuantes na atmosfera, como direção e intensidade do vento, tipo de formação do evento da chuva, entre outros.

10. CONCLUSÕES

Um grande número de trabalhos tem mostrado a importância do estudo da água de chuva, identificando, assim, o fenômeno da *chuva ácida*.

A presente dissertação insere-se numa linha ampla sobre o estudo da água de chuva, mais especificamente sobre as questões relacionadas ao problema da acidez na água de chuva.

Através do estudo bibliográfico apresentado neste trabalho, foi possível esclarecer as questões vitais sobre o fenômeno da chuva ácida, como fontes de emissão, locais propícios para a sua ocorrência, danos ao meio ambiente, métodos de controle, entre outros.

Para a caracterização da água de chuva é necessário uma aplicação sistemática de amostragem, através de uma coletor (manual ou automático), da qual deve-se optar por uma das diversas metodologias existentes.

Para este trabalho, foi confeccionado um coletor manual, o qual apresentou-se eficiente para a finalidade desta pesquisa. Apesar do aparelho não apresentar problemas quanto a rachaduras, mudança de coloração ou ressecamento, duas observações devem ser apontadas para a melhoria do mesmo:

1) utilização de um aparelho escuro (coletor, mangueira e funil) evitando a entrada de luz solar, a qual pode propiciar o desenvolvimento de material biológico;

2) confecção de um artifício que não permita a entrada e saída de ar do coletor, a qual pode modificar os parâmetros físico-químicos da água coletada.

É importante ressaltar a importância da localização do coletor, o qual deve permanecer longe da interferência de vegetação (árvores de copas altas) durante a chuva ou ação direta do homem, além da facilidade de armazenamento e coleta da água captada.

A metodologia escolhida para este estudo foi a obtenção de medidas integradas da água de chuva, sem separação de deposição seca e úmida. A água foi coletada a cada duas semanas obtendo-se, então, os parâmetros físico-químicos para futura interpretação.

A pluviosidade obtida durante este estudo foi de 1.236,73 mm/ano, caracterizada por verão chuvoso e inverno seco.

Através do pH não foi possível caracterizar acidez na água de chuva estudada, uma vez que o mesmo apresentou-se com média 6,0. Porém, isto não significa que o ar atmosférico esteja sem impurezas, uma vez que o pH é apenas um dos elementos utilizados na caracterização da água de chuva. A análise química nos proporciona uma visão dos outros elementos presentes e, com eles, a possibilidade de estimarmos a qualidade da água e sua origem.

Foi possível observar uma relação oposta entre a precipitação e o pH, ou seja, valores de pH apresentaram-se elevados em períodos pouco chuvosos, diminuindo em períodos chuvosos; o mesmo fato pôde ser observado entre a pluviosidade e a condutividade elétrica (CE).

O pH e a CE apresentaram comportamento semelhante, com aumento em período mais chuvoso, indicando a presença de outras espécies iônicas que não ácidos fortes. Os dois parâmetros apresentaram boa correlação entre si ($R^2 = 0,78$).

A partir da análise química da água de chuva, observa-se que a mesma é de origem continental, não apresentando características de áreas poluídas ou áreas continentais rurais.

É importante ressaltar que uma interpretação mais detalhada, indicando as possíveis fontes de emissão do sulfato e nitrato, é extremamente difícil, uma vez que existe uma grande número de fatores atuantes na atmosfera, como direção e intensidade do vento, tipo de formação do evento da chuva, entre outros. Não

devem ser descartados todos os aspectos da região, como clima, urbanização, industrialização, entre outros.

Os resultados obtidos com nosso amostrador apresentaram-se diferentes de diversos autores, como Fornaro (1991) e Sziksay *et al.* (1990), demonstrando que a metodologia utilizada na amostragem não foi padronizada para todos. Sugerimos, então, para maior confiabilidade de resultados futuros, a homogeneização do sistema de coleta (aparelhos, períodos, entre outros) que possam ser facilmente reproduzidos em outras pesquisas do gênero.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, A. & KOBAYASHI, T. - 1992 - Influence of motor vehicle exhausts on chemical components in rainwater. *Water quality Internat.* Washington., USA, vol. 26 (1-12): 2563 - 2566.

ALVES, P.L.C.A. - 1988 - Efeitos nutricionais, fisiológicos e bioquímicos da chuva ácida simulada e do latossolo vermelho-amarelo de Cubatão (SP), em soja. Dissertação em Mestrado/ Viçosa, UFV. 144p.

ATLAS - S.D. - Diagnóstico cartográfico ambiental do município de São Paulo/ 1. Prefeitura do Município de SP. 34p.

ATLAS - 1994 - Atlas do Meio Ambiente do Brasil. Ed. Terra Viva. 138p.

BAINES, J. - 1992 - Chuva Ácida. Ed. Scipione. 47p.

BARTH, H. - 1988 - Reversibility of acidification. *Air Pollution. RSER Programme.* NY, USA, nº 8, 175p.

BERNER, E.K. & BERNER, R.A. - 1987 - The global water cycle - geochemistry and environment. Prentice-Hall, Inc. 397p.

CASTRO, M.G.S. -1993- A chuva ácida na cidade de São Paulo. São Paulo, Instituto de Geografia/USP. 159 p.

- CETESB - 1994 - Legislação Estadual. Controle de Poluição ambiental do Estado de São Paulo. Série Documentos. CETESB. 315p.
- CETESB - 1995 - Relatório de qualidade do Ar no Estado de São Paulo: 1994. CETESB/ SMA. 87p.
- CHANG, Y.S.; RAVISHANKER, B.S.; CARMICHAEL, G.R. - 1990 - Acid deposition in Central Japan. *Atmosph. Environ.*, 24A (8): 2035 - 2049.
- CHARLES, D. - 1993- Acid rain not only to blame. *Nature*. vol. 361, abril/1993.
- CHARLSON, R.J.; VONG, R.; HEGG, D.A. - 1983 - The sources of sulfate in precipitation. *J. Geoph. Res.*, 88 (C2): 1375 - 1377.
- COWLING, E. - 1982 - Acid precipitation in historical perspective. *Envir. Science Technol.*, 16 (2): 110A - 123A.
- CHANDLER, T. J. - 1991 - The change forma of London's heat - island. *Geography*, vol. 46/ nov., parte 4, nº 213.
- DAVIDSON, C.I. & WU, Y. - 1990 - Dry deposition of particles and vapors. In: *Acidic Precipitation: Sources, deposition and canopy interactions*. 1990. Springer-Verlag New York Inc.; Vol. 3: 103-216 p.
- DAWSON, G.A. - 1978 - Ionic composition of rain during sixteen showers. *Atmosph. Environ.*, 12: 1991 - 1999.
- DOUGLAS, H. -1991- Does acid rain really kill trees?. *AGID news*, nº 67/68.

FELLENBERG, G. - 1977 - **Introdução aos problemas da poluição ambiental.**
EDUSP. 196 p.

FORNARO, A. -1991- **Chuva ácida em São Paulo: caracterização química de amostras integradas e sequenciais de deposição úmida.** (Dissertação de Mestrado) Instituto de Química/USP. 110 p.

FORTI, M.C.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; ANDRADE, M.F.; ORSINI, C.Q. - 1990 - Elements in the precipitation in São Paulo city (Brazil). *Atmosph. Environ.*, 24B: 355 - 360.

GAFFNEY, J.S.; STREIT, G.E.; SPALL, W.D.; HALL, J.H. - 1987 - Beyond acid rain. *Environ. Sci. Techn.* 21 (6): 519 - 524.

GATZ, D.F. - 1991 - Urban precipitation chemistry: a review and synthesis. *Atmosph. Environ.*, 25B (1): 1 - 15.

HAAG, H.P. - 1985 - **Chuvas Ácidas.** Fund. Cargill, Campinas. 77 p.

HOYLE, R. - 1982 - The silent scourge. *Time*. 8/Novembro. pag. 44 - 50.

IRITANI, M.A. - 1993 - **Potencial hidrogeológico da cidade universitária de São Paulo.** (Dissertação de Mestrado) IG/USP. 94p.

JOHNSON, N.M.; LIKENS G.E.; FELLER, M.C.; DRISCOLL, C.T. - 1984 - Acid rain and soil chemistry. *Science*, vol. 225: 1424 - 1425.

JOHNSSON, P.A. & REDDY, M.M. - 1990 - A monitor for continuous measurement of temperature, pH and conductance of wet precipitation: preliminary results from Adirondack Mountains, New York. *Atmosph. Environ.*, 24A (1): 233 - 236.

KAUPPI, P.; ANTILL, A.; KENTTÄMIES, K. - 1990 - Acidic precipitation research in Finland. In: *Acidic Precipitation: International Overview and Assessment*. Springer-Verlag New York Inc.; vol. 5: 281 - 306.

KEITH, J.C.; DILLON, P.J. - 1990 - Acidic precipitation research in Canada. In *Acidic Precipitation: International Overview and Assessment*. Springer-Verlag N.Y., Inc., vol. 5: 1 - 40.

KERR, R.A. - 1982- Tracing sources of acid rain causes big stir. *Science*, vol. 215: 881.

KLEINMAN, K.G. - 1984 - Oxidant requirements for the acidification of precipitation. *Atm. Environment*. 18 (7): 1453 - 1457.

KRAJCA, J.M. (ed.) -1989- Water sampling. Reserch Institute of Geological Engineering, Brno, Checoslováquia. 212 p.

KRUG, E.C. & FRINK, C.R. - 1983 - Acid rain on acid soil: a new perspective. *Science*, vol. 221: 520 - 525.

LABASTILLE, A. -1981- Acid rain: how great a menace?. *National Geographic*, nov/1981: 653 - 680.

- LIKENS, G.E. & BORMANN, F.H. - 1974 - Acid rain: a serious regional environmental problem. *Science*, vol. 184: 1176 - 1179.
- LIM, B.; JICKELLS, T.D.; DAVIES, T.D. - 1991 - Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition. *Atmosph. Environ.*, 25A (3 - 4): 745 - 762.
- LITERATHY, P. - 1992 - Environmental consequences of the Gulf War on Kuwait: Impact on water resources. *Water quality Internat. Washington., USA*, vol. 26 (1-12): 21 - 30.
- LOMBARDO, M.A. - 1984 - A ilha de calor da metrópole paulistana. (Tese de Doutorado) FFLCH - USP. 210p.
- MANFREDINI, L.M. - 1989 - Condições meteorológicas para a previsão de situações críticas de poluição da Grande São Paulo. (Dissertação de Mestrado) IAG - USP. 137p.
- MARIANI, R.L.C.; SILVA, E.V.F.; MADDOCK, J.E.L. - 1993 - Chove chuva...ácida! *Ciência Hoje*. Vol. 16, nº 91: 20 - 26.
- MARQUADT, W. & IHLE, P. - 1988 - Acidic and alkaline precipitation compounds in the mesoscale range under the aspect of meteorological factors and the emissions. *Atmosph. Environ.*, 22: 2707 - 2713.
- MARSH, A.R.W. - 1978 - Sulphur and nitrogen contributions to the acidity of rain. *Atm. Environment.*, vol. 12: 401 - 406.

MATSCHULLAT, J. -1992- Acid rain: don't just blame the vulcanoes. **AGID news**, nº 71.

MELLO, W.Z. & MOTTA, J.S.T. -1987- Acidez na chuva. **Ciência Hoje**. vol. 6/ nº 34.

MILLER, G.T. JR - 1990 - **Living in the environment**. Wadsworth, Inc. 620p.

MOHEN, V.A. - 1988 - The chalenge of acid rain. **Science Amb**. August, 259 (2): 14 - 22.

MONTEIRO, C.A.F. - 1976 - **Teoria e clima urbano**. Série Teses e Monografias, nº 25. IGEOG/ USP, São Paulo, p.

OTTAWAY, J.H. - 1982 - **Bioquímica da poluição**. Coleção temas de Biologia, vol. 29; E.P.U. e EDUSP.

PAULINA, I. -1994 - Sorte que o inverno está acabando. **Veja S.P.** (14/ 09/ 94). p. 10 - 16.

PAUWELS, G.J. - 1990 - **Atlas geográfico**. Ed. Melhoramentos. 100p.

PICCOLO, M.C.; PERILLO, G.M.E.; VARELA, P. -1988 - Alkaline precipitation in Bahia Blanca, Argentina. **Envir. Scien. Technol.**, vol. 22 (2): 216 - 219.

RENBORG, I.; KOISMAN, T.; BIRKS, H.J.B. - 1993- Prehistoric increases en the pH of acidic-sensitive Swedish lakes caused by land-use changes. **Nature**, vol. 362: abril/1993.

SCHINDLER, D.W. - 1988 - Effects of acid rain on freshwater ecosystems. *Science*, vol. 239: 149 - 155.

SCHRODER, L.J.; WILLOUGHBY, T.C.; SEE, R.B.; MALO, B.A. - 1989 - The chemical composition of precipitation, dew and frost, and fog in Denver, Colorado. In: *Atmospheric Deposition*. 1989. IAHS Publication, n° 179: 83 - 90 p.

SEWELL, G.H. - 1975 - *Administração e controle da qualidade ambiental*. EDUSP/ CETESB. 295p.

SMITH, R.A. - 1872 - *Air and rain: the beginnings of a climatology*. Longmans, Green; London. Apud Cowling, E. - 1982 - Acid precipitation in historical perspective. *Envir. Science Technol.*, 16 (2): 110A - 123A.

SPENGLER, J.D.; BRAUER, M.; KOUTRAKIS, P. - 1990 - Acid air and health. *Environ. Science Technol.*, vol. 24 (7): 946 - 956.

SUN, M. - 1988 - Acid rain said to threaten bay. *Science*. vol. 240, n° 4852. 601p.

SZIKSZAY, M. - 1993 - *Geoquímica das águas*. Boletim IG/ USP. Série didática n° 5. 165p.

WEISS, J. - 1985 - *Handbuch der Ionenchromatographie*. VCH, Weinheim. 288p. (In: Fornaro, 1991).

11.1. Outras bibliografias de interesse ao estudo

ANDRADE, M.F. - 1986 - Propriedades da matéria particulada inalável do aerossol atmosférico de São Paulo. (Dissertação de Mestrado). Inst. de Física/USP - SP.

B.D.I. -1992- Inter-National environmental policy - perspectives 2000. Federation of German Industries. 80p.

BARRY, R.G. & CHORLEY, R.J. - 1976 - Atmosphere, weather and climate. Methuen & Co Ltda. 432 p.

BEIKE, S. & GRAVENHORST, G. - 1978 - Heterogeneous SO₂-oxidation in the droplet phase. Atmosph. Environ., 12: 231 - 239.

BRESSER, A.H.M & SALOMONS, W. - 1990- International Overview and Assessment. Acidic Precipitation/ vol. 5. Springer-Verlag New York Inc.; 332p.

CHARLSON, R.J. & RODHE, H. - 1982 - Factors controlling the acidity of natural rainwater. Nature, 295: 693 - 685.

CETESB -1988- Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo, CETESB. 150 p.

CUSTODIO, E. & LLAMAS, M.R. -1976- Hidrogeologia subterrânea. Ediciones Omega S.A., vol.1; 1157 p.

ESTEVEES, F.A. - 1988 - **Fundamentos de limnologia**. Ed. Interciencia/ FINEP. 575p.

FANNING, K.A. - 1989 - Influence of atmospheric pollution on nutrient limitation in the ocean. *Nature*, vol. 339: 460 - 463.

FORTI, M.C.; MOREIRA-NORDMANN, L.M. - 1989 - Estudo da interação chuva/ particulado atmosférico em São José dos Campos, SP. *Ciência e Cultura*, 41 (6): 583 - 589.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. -1979- **Groundwater**. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, EUA. 604 p.

GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; EDGERTON, E.S. - 1976 - Acid precipitation in the Northeastern United States: pH and acidity. *Science*, vol. 194: 722 - 724.

GUNN J.M. & KELLER W. - 1990 - Biological recovery of an acid lake after reductions in industrial emissions of sulphur. *Nature*, vol. 345: 431 - 433.

HENRIKSEN, A. - 1979 - A simple approach for identifying measuring acidification of freshwater. *Nature*, vol. 278: 542 - 545.

KLEINMAN, K.G.; ELLENSON, W.D.; BAUMGARDNER, R.E.; STEVENS, R.K.; PAUR, R.J. - 1990 - Development and evaluation of an acid precipitation monitor for fractional event sampling with capability for real-time pH and conductivity measurement. *Atm Environ.*, 24 (3): 525 - 536.

KRUG, E.C. - 1988 - Acidification of Norwegian lakes. *Nature*, vol. 334: 571.

- LAQUER, F.C. - 1990 - Sequential precipitation samplers: a literature review. Atmosph. Environ., 9: 2289 - 2297.**
- LOCKHART, G. - 1988 - The weather companion: an album of metereological history, science, legend, and folklore. Wiley Science Ed., 216 p.**
- MATTHESS, G. (1982) - The properties of groundwater. New York, Jon Wiley & Sons. 406 p.**
- MCEWAN, M.J. & PHILLIPS, L.F. - 1975 - Chemestry of the atmosphere. Edward Arnold Ltda., 301 p.**
- MEIRE, D. -1989- A tracer test for detecting cross contamination along a monitoring well column. Spring, GWMR. Ebasco Services Inc. 78 - 81 p.**
- MORAES, M. - 1979 - Variabilidade da precipitação no Estado de São Paulo. (Tese de Doutorado) POLI - USP. 178p.**
- NETO, A.M. -1993- Políticas para água. Relatório da Seminário Europeu- Brasileiro da água. MBES/SNS/CDU/CETESB, SP.**
- PAINTER, D.E. - 1974 - Air pollution technology. Reston Publ. Company. 283 p.**
- PAULINA, I. - 1994 - Sorte que o inverno está acabando. Veja SP (Reportagem de capa): 10 - 16.**

PSENNER R. & SCHMIDT R. - 1992 - Climate-driven pH control of remote alpine lakes and effects of acid deposition. *Nature*, vol. 356: 781 - 782.

RADOJEVIC M. - 1992 - Disposal of SO₂ in sea water. *Nature*, vol. 357: 547 - 548.

SEINFELD, J.H. - 1975 - **Air pollution: physical and chemical fundaments.** McGraw-Hill Inc., 523 p.

STARKMAN, E.S. - 1971 - **Combustion-generated air pollution.** Plenum Press, 335p.

STUMM, W.; SIGG, L.; SCHNOOR, J.L. - 1987 - Aquatic chemistry of acid deposition. *Environ. Science Technol.* vol. 21 (1): 8 -13.

SZE, P. - 1986 - **A biology of the algae.** Wm. C. Brown Publishers. 251p.

VARMA, G.S. - 1990 - Cation deficiency in the atmosphere as a probable cause of acid rains in North America. *Atmosph. Environ.*, 12: 3091.

VIEIRA, B.M.; FORTI, M.C.; TAVARES, M.F.M.; MOREIRA-NORDMANN, L.M. - 1988 - Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região leste do Estado de São Paulo. *Rev.Bras.Geof.* vol 6 (1): 17 - 23.

WARNECK, P. - 1988 - **Chemestry of the natural atmosphere.** Academic Press, 757 p.