

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CHUVA E APORTE ATMOSFÉRICO NA ILHA GRANDE, RJ

Patricia Alexandre de Souza, William Zamboni de Mello* e Juan Maldonado

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-007 Niterói - RJ, Brasil

Heitor Evangelista

Departamento de Biofísica e Biometria, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Av. São Francisco Xavier, 524, 20550-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 8/3/05; aceito em 24/8/05; publicado na web em 16/2/06

RAINWATER CHEMISTRY AND ATMOSPHERIC DEPOSITION AT ILHA GRANDE, RJ. Wet ($n = 21$) and dry ($n = 23$) deposition samples were collected from March to September 2002 at the southern coast of Ilha Grande. Rainwater pH varied from 4.3 to 6.3 and ionic concentrations (in $\mu\text{mol L}^{-1}$) decreased in the order $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \sim \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ \sim \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+}$. Scavenging of sea-salt aerosols was the major source of Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} . Half of total SO_4^{2-} was non-sea-salt SO_4^{2-} . Total deposition fluxes of NH_4^+ , NO_3^- , and non-sea-salt SO_4^{2-} were respectively 9.3, 17.8, and 16.0 $\text{mol ha}^{-1} \text{ month}^{-1}$.

Keywords: wet deposition; dry deposition; air pollution.

INTRODUÇÃO

A composição química da água da chuva é uma combinação da composição química das gotículas que formam as nuvens e das substâncias que se incorporam às gotas de chuva durante a precipitação. Sendo assim, a água da chuva, de certa forma, retrata as características da massa de ar, no que diz respeito ao conteúdo de partículas e gases solúveis em água, através da qual atravessam as gotas de chuva durante a precipitação^{1,2}. Evidência disso é a variação da composição química da água da chuva em relação ao tempo, que se observa no decorrer de um evento de precipitação³. Outra evidência é a relação inversa que há entre o total de íons dissolvidos e a quantidade de chuva precipitada, sugerindo que a maior parte dos íons presentes na água da chuva se incorpora a ela durante a precipitação, processo conhecido como remoção abaixo da nuvem ("below-cloud removal")³⁻⁶.

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo, portanto, um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. O conhecimento quantitativo e qualitativo das deposições atmosféricas é relevante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos de elementos e da influência das atividades antrópicas nestes processos. As águas costeiras, um dos mais valiosos e vulneráveis *habitats* da Terra, estão sujeitas à influência do aporte de nutrientes não só através dos rios e águas subterrâneas, mas também da atmosfera. Por ex., o elevado aporte de nutrientes via atmosfera pode trazer como consequência o aumento da população fitoplanctônica, bem como alteração na distribuição das diferentes espécies destes organismos⁷. Estudos recentes apontam para potenciais consequências do aumento do aporte atmosférico de nitrogênio (N) em ecossistemas tropicais terrestres. No caso, se o aporte atmosférico de N superar sua demanda biológica (produção primária), o sistema passa a perder a capacidade de reter N, provocando o aumento da transferência de N para águas subterrâneas e rios, bem como o aumento das emissões para a atmosfera de óxidos de

N, tais como óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N_2O)⁸. Outra consequência é o aumento da acidez do solo provocada pelo aumento da taxa de nitrificação, ou seja, oxidação do íon amônio (NH_4^+) pelas bactérias nitrificantes, visto que para cada NH_4^+ oxidado formam-se dois íons H^+ ($\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$).

O presente estudo foi realizado na costa sul da Ilha Grande (RJ) e teve os seguintes objetivos: conhecer a composição química da água da chuva, identificar alguns dos fatores atuantes no controle da composição química da água da chuva, e estimar os fluxos atmosféricos dos íons majoritários sob as formas de deposição úmida e deposição seca, individualmente. Estudos anteriores sobre os aportes atmosféricos de nutrientes e de alguns metais na costa sul do estado do Rio de Janeiro abordaram somente a deposição total, i.e., a deposição úmida e deposição seca combinadas⁹.

ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado próximo ao Centro de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Sustentável (CEADS) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), localizado na Vila Dois Rios, na costa sul da Ilha Grande. O coletor foi instalado a aproximadamente 80 m a leste do CEADS e 100 m de distância do mar ($23^\circ 10' 51,0''$ S; $44^\circ 11' 39,1''$ W). A Ilha Grande está situada na baía da Ilha Grande e integra o município de Angra dos Reis. É a terceira maior ilha brasileira, possui uma área de quase 190 km^2 e está a aproximadamente 100 km do centro da cidade do Rio de Janeiro e 250 km do centro da cidade de São Paulo. Possui diversos ecossistemas, predominando a floresta ombrófila densa (das terras baixas, submontanas e montanas), mas também restingas e manguezais. A precipitação anual é de aproximadamente 1500 mm e a temperatura média anual é de 22,5 $^\circ\text{C}$ ¹⁰. A face norte da ilha é voltada para o continente enquanto a sul para o oceano, ambas separadas por uma cadeia de montanhas, onde se destacam os Picos da Pedra d'Água e do Papagaio, com 1035 e 982 m de altitude, respectivamente. O maior distrito da Ilha Grande é a Vila Abraão (população ~ 2.200 habitantes), situada na costa norte da ilha, e constitui o maior porto de chegada de moradores e turistas.

A Ilha Grande está sujeita à influência de poluentes atmosféri-

*e-mail: zamboni@geoq.uff.br

cos gerados nos grandes centros urbanos e industriais dos estados do Rio de Janeiro e, possivelmente, São Paulo. Em estudo realizado na Vila Dois Rios, Maldonado¹⁰ observou que as concentrações de carbono elementar foram, em média, de 4 a 5 vezes maiores quando os ventos sopravam do continente que quando sopravam do quadrante sul (oceânico). Além disso, observou incrementos anômalos nas concentrações de carbono elementar durante os meses de queimadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta de amostras

O período de amostragem foi de 17/3 a 25/9/2002, quando foram coletadas 21 amostras de deposição úmida e 23 amostras de deposição seca. As coletas foram efetuadas por meio de um coletor automático Graseby/GMW modelo APS 78-100. O coletor consiste de dois compartimentos, um para coleta da deposição úmida (água de chuva exclusivamente) e outro para coleta da deposição seca (predominantemente partículas depositadas pela ação gravitacional). O equipamento contém um sensor para controle de abertura e fechamento destes compartimentos.

Em menos de 24 h após o término dos eventos de precipitação, as amostras de água de chuva foram transferidas para frascos de polietileno (Nalgon) de 500 mL e o volume total de chuva foi registrado para posterior cálculo da precipitação acumulada no período. Para recolhimento da deposição seca, efetuada uma vez a cada sete dias, uma alíquota de aproximadamente 80 mL de água destilada (Fisatom, modelo 525) e desionizada (Permuton) (resistividade 1-2 M Ω cm) foi adicionada ao interior do compartimento de deposição seca. Após cuidadosa agitação manual, a solução foi vertida para o frasco de polietileno de 500 mL. Esse procedimento foi repetido por mais 2 vezes, com iguais volumes, de forma a garantir total remoção do material solúvel. Em seguida, as amostras de água de chuva e de deposição seca (dissolvida em água) foram armazenadas em freezer no CEADS-UERJ, onde foram mantidas congeladas por cerca de 4 semanas e em seguida transferidas para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais, do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF), onde foram efetuadas as análises químicas.

É importante ressaltar que, pela falta de equipamentos disponíveis, o pH e a condutividade não foram medidos logo após o recolhimento das amostras na Ilha Grande. Não foram feitos testes de estabilidade das amostras (sob condições de congelamento) no que tange a possíveis alterações na composição química da água da chuva enquanto armazenadas. Quanto a isso, a literatura apresenta resultados de testes, de certa forma, controversos. Galloway e Likens¹¹ mostraram que amostras de água de chuva preservadas à 25 °C durante 7 meses, tanto na presença quanto na ausência de luz, não apresentaram alterações nas concentrações dos íons majoritários, entretanto, em uma amostra armazenada à -10 °C houve diminuição na concentração de NH₄⁺. Galloway e Likens¹¹ mostraram que o uso de biocidas, como formaldeído, metanol, clorofórmio, tolueno e outros, levaram, de alguma forma, a alterações na composição química da água da chuva. Karlson *et al.*¹² mostraram que, em amostras de deposição total (úmida + seca) não filtradas e armazenadas em refrigerador à 4 °C, as concentrações dos íons Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ se mantiveram inalteradas por 7 semanas, ao passo que pH, condutividade e NH₄⁺ se mantiveram estáveis nos 6-7 primeiros dias que se seguiram à coleta; em 7 semanas, em média, o pH aumentou 0,15 unidades de pH, e a condutividade e NH₄⁺ diminuíram, respectivamente, 12 e 25%. Galloway e Likens¹¹ sugeriram que, se ácidos orgânicos não forem analisados, amostras de água de chuva e

deposição total devem ser coletadas por evento ou no máximo semanalmente; períodos superiores a uma semana aumentam as chances de alteração de sua composição química.

Análises químicas

Ao chegarem no laboratório na UFF, as amostras foram descongeladas naturalmente até atingirem temperatura ambiente e, em seguida, filtradas em membranas de acetato de celulose (Millipore) com diâmetro de poro de 0,22 μ m. Alíquotas de amostras filtradas foram imediatamente congeladas (~ -22 °C) para posterior análise dos íons dissolvidos. Medidas de pH e condutividade foram efetuadas, em alíquotas não filtradas, com equipamentos WTW ("Wissenschaftlich Technische Werkstätten"), modelos pH330 e LF330, respectivamente. O eletrodo de pH é do tipo combinado e os padrões utilizados para calibração foram de pH 4,00 e 6,86, preparados de acordo com Eaton *et al.*¹³. As concentrações de H⁺ foram calculadas a partir dos valores de pH. O condutivímetro foi calibrado com solução de 1,0 mmol L⁻¹ de KCl, cuja condutividade é de 147 μ S cm⁻¹ à 25 °C¹³. Também em alíquotas não filtradas, foi determinado o íon NH₄⁺ pelo método de azul de indofenol, um complexo que se forma a partir da reação da amônia com ácido isocianúrico e fenol. A absorvância foi medida em um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-1100.

Os ânions Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ foram analisados por cromatografia líquida (Shimadzu, modelo LC-10AD) equipada com detector de condutividade (CDD-6A), cuja fase móvel consiste de uma solução de biftalato de potássio 2,4 mmol L⁻¹, a uma vazão de 1,4 mL min⁻¹ e sem sistema de supressão. A coluna cromatográfica utilizada foi do tipo Shim-pack IC-A1 (4,6 mm x 10 cm), com pré-coluna Shim-pack IC-GA1. O volume (de amostras e padrões) injetado foi de 200 ou 1000 μ L, dependendo das concentrações esperadas com base nos valores das condutividades medidas das amostras. A temperatura de operação da coluna foi de 40 °C. Os cátions Na⁺ e K⁺ foram analisados por espectrofotometria de emissão de chama e Mg²⁺ e Ca²⁺, por absorção atômica, em um equipamento Baird Atomic, modelo 4200. Os limites de detecção dos íons analisados foram (em μ mol L⁻¹): Na⁺ (1,0), K⁺ (1,4), Mg²⁺ (1,0), Ca²⁺ (0,2), NH₄⁺ (0,2), Cl⁻ (1,7), NO₃⁻ (0,2) e SO₄²⁻ (0,2).

A precisão das análises químicas foi de $\pm 5\%$. A qualidade dos resultados dos íons Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ e K⁺ foi verificada também por meio de diluições 1:500 e 1:2000 de água do mar padrão (IAPSO Standard Seawater; salinidade = 34,996; Ocean Scientific International Ltd., UK) em água destilada e desionizada (resistividade 1-2 M Ω cm). Os resultados obtidos deste teste encontraram-se na faixa de $\pm 5\%$ em relação aos valores esperados para concentrações destes íons em água do mar¹⁴.

Cálculo da condutividade

A condutividade calculada (k_{calc}) de cada amostra de água de chuva foi obtida de acordo com a Equação 1¹³

$$k_{calc} = k^o y^2 \quad (1)$$

onde k^o é a condutividade calculada para uma diluição infinita e y , o coeficiente de atividade para íon monovalente.

A condutividade calculada para uma diluição infinita é obtida através da Equação 2

$$k^o = \sum |z_i| (\lambda_{+i}^o) c_i 10 + \sum |z_i| (\lambda_{-i}^o) c_i 10 \quad (2)$$

onde $|z_i|$ é o valor relativo da carga do íon i , λ_{+i}^o e λ_{-i}^o são as

condutâncias equivalentes (em $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$) de um cátion $+i$ e um ânion $-i$, e c_i é a concentração do íon i (em $\mu\text{mol L}^{-1}$). Os valores das condutâncias equivalentes acham-se compilados em West *et al.*¹⁵, expressas na unidade apresentada acima. Na Equação (2), com os valores de c_i e λ_i° expressos respectivamente em $\mu\text{mol L}^{-1}$ e $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$, o resultado de k° é obtido em $\mu\text{S cm}^{-1}$.

O coeficiente de atividade para íon monovalente pode ser calculado pela Equação de Davies¹⁶

$$\log \gamma = -Az_i^2 \left\{ \left[\frac{I^{0.5}}{1+I^{0.5}} \right] - 0,3I \right\} \quad (3)$$

onde $A \sim 0,5$ e I (em mol L^{-1}) é a força iônica, calculada pela Equação 4

$$I = 0,5(\sum c_i z_i^2) / 10^6 \quad (4)$$

onde c_i é expresso em $\mu\text{mol L}^{-1}$ e I é obtido em mol L^{-1} .

Qualidade analítica

A avaliação da qualidade dos resultados das análises das amostras de água de chuva foi feita com base na comparação da condutividade medida (k_{med}) e a condutividade calculada (k_{calc}) e no balanço de massa iônica equivalente (ΔIon), através das Equações 5 e 6¹⁷:

$$\Delta k \text{ (em \%)} = [(k_{calc} - k_{med}) \times 100] / (k_{med}) \quad (5)$$

$$\Delta\text{Ion (em \%)} = [(\sum \text{ânions} - \sum \text{cátions}) \times 100] / (\sum \text{ânions} + \sum \text{cátions}) \quad (6)$$

onde $\sum \text{ânions}$ e $\sum \text{cátions}$ representam as somas das concentrações dos ânions e dos cátions.

De acordo com os critérios apresentados por Campos *et al.*¹⁷, deverão ser rejeitadas amostras com $k_{med} \leq 30 \mu\text{S cm}^{-1}$ cujos Δk excederem a faixa de $\pm 30\%$, bem como aquelas com $k_{med} > 30 \mu\text{S cm}^{-1}$ cujos Δk excederem a faixa de $\pm 50\%$. Da mesma forma, deverão ser rejeitadas amostras com $I \leq 100 \mu\text{eq L}^{-1}$ cujos $\Delta\text{Ion} > \pm 50\%$, bem como aquelas com $I > 100 \mu\text{eq L}^{-1}$ cujos $\Delta\text{Ion} > \pm 25\%$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química da água da chuva

A condutividade elétrica medida nas amostras variou de 12,6 a 222 $\mu\text{S cm}^{-1}$, com média ponderada pelo volume (MPV) de 29,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (média aritmética = 41,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$; mediana = 20,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Os valores dos coeficientes de atividade (γ) variaram de 0,951 a 0,990, atribuídos às amostras de água de chuva com maior e menor valor de condutividade, respectivamente. A Figura 1 mostra a relação entre os valores da condutividade medida (k_{med}) e a condutividade calculada (k_{calc}), onde se verifica que a distribuição dos pontos foi bastante próxima à razão 1:1. O coeficiente de correlação linear (r) obtido para a relação condutividade medida vs. condutividade calculada (para $n = 21$) foi de 1,00. A média aritmética e a mediana dos valores de Δk foram, respectivamente, -2 e -6% ($n = 21$). Das 21 amostras de água de chuva analisadas, 20 apresentaram valor de Δk na faixa de -20 a 12%. Uma única amostra apresentou $\Delta k = -43\%$, cuja k_{med} foi de 14,3 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A média aritmética e a mediana dos valores de ΔIon foram respectivamente 4 e 5% ($n = 21$). Vinte amostras apresentaram ΔIon entre -13 e 22%. Uma única amostra (a mesma com $\Delta k = -43\%$) apresentou $\Delta\text{Ion} = -38\%$, cuja força iônica (I) foi 224 $\mu\text{eq L}^{-1}$. Com base nos critérios apresentados por Campos *et al.*¹⁷, esta amos-

tra foi excluída do conjunto dos dados que serão tratados daqui para frente.

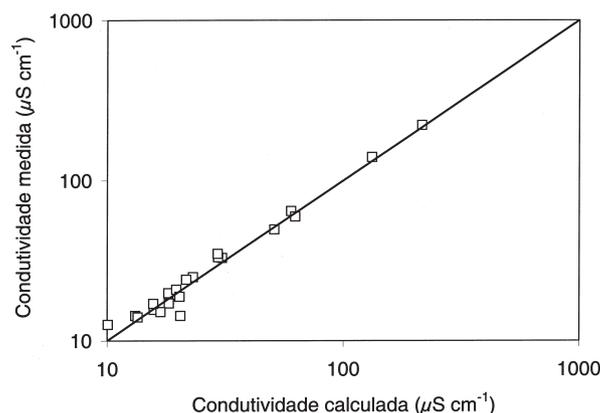


Figura 1. Correlação entre os valores de condutividade medida e calculada para 21 amostras de água de chuva coletadas na Ilha Grande, no período de março a setembro de 2002. A linha contínua representa a relação 1:1

Com base nas concentrações MPV, as somas de cátions ($\sum \text{cátions}$) e de ânions ($\sum \text{ânions}$) analisados foram respectivamente 214,8 e 225,0 $\mu\text{eq L}^{-1}$, apresentando, portanto, um déficit de cátions de 10,2 $\mu\text{eq L}^{-1}$. Em geral, quando somente os íons inorgânicos são analisados, o que se verifica é que $\sum \text{cátions}$ é maior que $\sum \text{ânions}$, e a explicação para o déficit de ânions é atribuída principalmente aos carboxilatos não analisados. Acetato (CH_3COO^-) e formiato (HCOO^-) estão presentes na água da chuva de florestas tropicais úmidas, apresentando individualmente concentrações médias na faixa de 3 a 9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ^{4,18}, e em regiões oceânicas remotas, apresentando individualmente concentrações médias inferiores a 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ¹⁹. Na Região Metropolitana de São Paulo, as concentrações médias de CH_3COO^- e HCOO^- estão na faixa de 5 a 17 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ²⁰. O déficit médio de cátions de 10,2 $\mu\text{eq L}^{-1}$ verificado nos resultados da Ilha Grande representa 4,5 e 4,7% da soma dos cátions e soma dos ânions, respectivamente, valores que se encontram na faixa de incerteza dos nossos resultados ($\pm 5\%$). Sendo assim, pelo balanço iônico não foi possível se obter uma estimativa do total de carboxilatos presentes nas amostras de água de chuva da Ilha Grande.

A Tabela 1 apresenta a estatística descritiva referente às concentrações dos íons inorgânicos majoritários presentes na água da chuva da Ilha Grande. Os valores de pH variaram de 4,34 a 6,30. O pH médio, calculado a partir da concentração MPV de H^+ , foi de 5,22,

Tabela 1. Composição química da água da chuva (concentrações em $\mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 20$) na Vila Dois Rios, costa sul da Ilha Grande, RJ

	MPV	MA	Mediana	Mínimo	Máximo
pH	5,22	5,05	5,29	4,34	6,30
H^+	6,0	8,9	5,1	0,5	45,7
Na^+	142,2	205,3	85,8	22,2	1435,9
K^+	7,1	9,8	6,0	1,3	40,0
Mg^{2+}	20,2	28,7	15,8	3,4	172,1
Ca^{2+}	4,6	6,3	4,0	1,8	30,5
NH_4^+	9,9	12,9	10,8	0,2	58,3
NO_3^-	12,0	16,8	16,4	2,4	39,6
SO_4^{2-}	17,4	24,2	13,9	7,4	104,1
Cl^-	178,2	254,4	133,3	33,3	1501,6

MPV - média ponderada pelo volume; MA - média aritmética.

que corresponde a uma acidez livre de $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Em geral, são chamadas de chuvas ácidas aquelas que possuem valores de pH inferiores a 5,6, valor resultante da ionização parcial do ácido carbônico (H_2CO_3) em água pura, formado a partir da dissolução do dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera, cuja pressão parcial atualmente é $3,7 \times 10^{-4} \text{ atm}$ (370 ppm). Na Ilha Grande 65% dos valores de pH foram inferiores a 5,6. Entretanto, Galloway *et al.*²¹ atribuíram o valor 5,0 como o limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por substâncias originárias de processos naturais. Na Ilha Grande, quase 30% dos valores de pH foram inferiores a 5,0.

As concentrações iônicas apresentaram grandes variações, atingindo valores superiores a uma ordem de grandeza nas razões entre máximos e mínimos. O íon NH_4^+ foi aquele que apresentou a maior variabilidade. As menores variabilidades ocorreram para os íons SO_4^{2-} e NO_3^- . Na maior parte dos casos, as médias aritméticas foram superiores às medianas, indicando que as curvas de frequência dos dados apresentam distribuição assimétrica positiva, o que se deve à influência de valores muito elevados em relação à maioria. As concentrações MPV, em unidade molar, decresceram na seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \sim \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ \sim \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+}$ (Figura 2). Em média, 80% da concentração (molar) total de íons inorgânicos dissolvidos na água da chuva da Ilha Grande foram atribuídos aos íons Cl^- e Na^+ . Com base nas concentrações MPV, a razão molar Cl^-/Na^+ foi 1,25, ligeiramente superior (7,6%) à razão Cl^-/Na^+ na água do mar¹⁴.

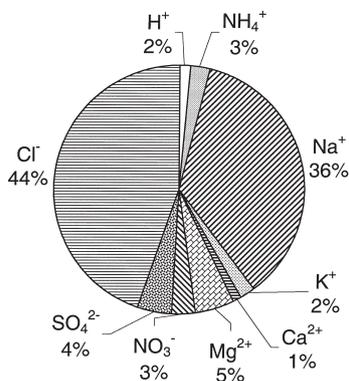


Figura 2. Distribuição percentual dos íons inorgânicos majoritários presentes na água da chuva da Ilha Grande. Valores calculados com base nas concentrações médias ponderadas pelo volume e em unidade molar

Relações binárias entre os íons Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} foram altamente significativas ($p < 0,01$; $n = 20$), apresentando valores de r na faixa de 0,94 a 1,00. Estes resultados sugerem a forte influência dos aerossóis de sal marinho (“sea-salt aerosols”) na composição química da água da chuva, uma vez que estes íons representam os principais constituintes iônicos da água do mar¹⁴. Os ventos do quadrante sul, predominantes na região²², são responsáveis pelo transporte, em direção ao continente, dos aerossóis de sal marinho.

Partindo-se da premissa que, em áreas costeiras, todo o Na^+ presente na água da chuva tem como origem exclusiva a água do mar^{3,23,24}, é possível estimar a parcela de origem marinha dos íons Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} por meio da Equação 7

$$[\text{X}]_{\text{mar}} = \left\{ \frac{[\text{X}]}{[\text{Na}^+]} \right\}_{\text{mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{analisado}} \quad (7)$$

onde X representa o íon Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ ou SO_4^{2-} , $[\text{X}]_{\text{mar}}$ é a concentração de um desses íons determinada na água da chuva e cuja origem é atribuída à água do mar, $\left\{ \frac{[\text{X}]}{[\text{Na}^+]} \right\}_{\text{mar}}$ é a razão entre as

concentrações dos íons X e Na^+ na água do mar¹⁴, e $[\text{Na}^+]_{\text{analisado}}$ corresponde à concentração do íon Na^+ determinada na água da chuva. Vale ressaltar que os valores de $\left\{ \frac{[\text{X}]}{[\text{Na}^+]} \right\}_{\text{mar}}$ dependem da unidade utilizada para expressar as concentrações dos íons em questão.

A diferença entre a concentração do íon X determinada na água da chuva, designada por $[\text{X}]_{\text{total}}$, e a concentração atribuída à água do mar, $[\text{X}]_{\text{mar}}$, fornece a concentração do íon X oriunda de outras fontes (naturais e/ou antrópicas), representada na Equação 8 por $[\text{X}]_{\text{excesso}}$:

$$[\text{X}]_{\text{excesso}} = [\text{X}]_{\text{total}} - [\text{X}]_{\text{mar}} \quad (8)$$

As estimativas dos excessos dos íons Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} na água da chuva da Ilha Grande foram, em média, respectivamente 7, 20, 32, 56 e 51%. Portanto, os três primeiros íons tiveram como fonte principal os aerossóis de sal marinho. Os excessos de Mg^{2+} , Ca^{2+} e principalmente K^+ devem ter como origem os aerossóis solúveis procedentes da vegetação abundante na Ilha Grande e na serra do Mar, nos arredores das baías da Ilha Grande e Sepetiba. Metade do SO_4^{2-} total presente na água da chuva da Ilha Grande representa excesso de sulfato (doravante abreviado por exc- SO_4^{2-}). A parcela de exc- SO_4^{2-} estimada em águas de chuva de algumas localidades do Brasil, litorâneas ou não, encontra-se, em geral, na faixa de 65 a quase 100% do SO_4^{2-} total^{3,5,6,17,24,25}. Pela localização de nossa área de estudo, as possíveis origens do exc- SO_4^{2-} seriam a queima de combustíveis fósseis e o sulfeto de dimetila (CH_3SCH_3) emitido da superfície do mar. Entretanto, verifica-se que o limite superior das concentrações MPV de exc- SO_4^{2-} em águas de chuva de regiões remotas (oceânicas e continentais) é de aproximadamente $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ^{4,21,26}. Portanto, acredita-se que o exc- SO_4^{2-} na água da chuva da Ilha Grande, cuja concentração MPV corresponde a $8,8 \mu\text{mol L}^{-1}$, origine-se predominantemente de fontes antrópicas, em especial os processos que envolvem queima de combustíveis fósseis.

Uma característica interessante da composição química da água da chuva na Ilha Grande é a razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, que, com base nas concentrações MPV, é 0,8. Este valor difere do que tem sido verificado para a razão $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ em águas de chuva nas regiões metropolitanas do Rio de Janeiro (RMRJ) e de São Paulo (RMSP), onde os valores encontram-se na faixa de 1,2 a 2,2^{20,24,27,28}. Isso pode ser atribuído a uma combinação de fatores, tais como, a característica insular da área de estudo, a predominância de ventos do quadrante sul e, principalmente, a ausência de fontes significativas de NH_3 nas proximidades. A NH_3 não participa expressivamente de reações fotoquímicas² e seu principal papel na atmosfera urbana é a neutralização dos ácidos H_2SO_4 e HNO_3 , produtos da oxidação dos gases SO_2 e NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), dando origem a sais de amônio [NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3] que ocorrem predominantemente associados à faixa de partículas finas (diâmetro aerodinâmico $< 2,5 \mu\text{m}$) e podem ser transportadas a longas distâncias². Portanto, estas partículas podem ter como procedência as emissões antrópicas de áreas situadas a centenas ou milhares de quilômetros de distância²⁹⁻³¹.

No caso da RMRJ, localizada a nordeste da Ilha Grande, as potenciais fontes antrópicas emissoras de amônia (NH_3) para a atmosfera são os sistemas de esgotamentos sanitários, rios e canais receptores de grandes quantidades de esgotos não tratados, depósitos de lixo e aterros sanitários, veículos³² e queima de biomassa no período de estiagem³³. No Brasil, não há inventários de fontes emissoras de NH_3 , tanto para o ambiente urbano quanto rural. Recentemente, Guimarães e de Mello³⁴ mostraram que as concentrações de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_x = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) nas águas superficiais da baía de Guanabara, em especial as do setor noroeste da baía,

são suficientemente elevadas para promoverem a emissão de NH_3 para a atmosfera. No caso da baía de Sepetiba, localizada a nordeste da Ilha Grande, Tenório³⁵ encontrou concentrações médias mensais de NH_x (0,1 e 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) muito inferiores às verificadas por Guimarães e de Mello³⁴ na baía de Guanabara (2 e 143 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Sendo assim, na condição de ventos de nordeste, a baía de Sepetiba muito pouco ou nada contribuiria em termos de emissão de NH_3 para a atmosfera. Para ventos oriundos do quadrante sul, o mesmo se espera no que diz respeito às águas superficiais do Atlântico, visto que as concentrações de NH_x em águas oceânicas tendem a ser inferiores a 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$.³⁶

Fluxos de deposições úmida, seca e total

A Tabela 2 apresenta as matrizes dos fatores de carga após a rotação VARIMAX para as amostras de deposição úmida e seca. Os resultados da análise de componentes principais para as amostras de deposição úmida mostram 3 fatores e para deposição seca 2 fatores que explicam, respectivamente, 88 e 77% da variabilidade total dos dados. Para a deposição úmida, o fator 1 apresenta cargas significativas na faixa de 0,94 a 0,98 para as variáveis condutividade, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- . Sessenta e sete por cento da variância do sistema são explicadas neste fator, que claramente está relacionado aos aerossóis de sal marinho como origem principal destes íons. O fator 2 apresenta carga (negativa) significativa para H^+ , explicando quase 12% da variância do sistema. O fator 3 apresenta cargas significativas, com sinais inversos, para a precipitação acumulada e NO_3^- , correspondendo a 10% da variância do sistema.

Tabela 2. Fatores de carga após a rotação VARIMAX para as amostras de deposição úmida (n = 20) e deposição seca (n = 23)

	Deposição Úmida			Deposição Seca	
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 1	Fator 2
Precipitação (mm)	-0,03	0,31	-0,83	-	-
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	0,97	0,01	0,22	0,98	0,02
H^+	0,10	-0,90	0,14	-0,24	0,70
NH_4^+	0,45	0,55	0,55	0,22	0,59
Na^+	0,98	-0,00	0,14	0,94	0,12
K^+	0,82	-0,07	0,12	0,83	0,37
Ca^{2+}	0,96	0,09	0,23	0,92	0,14
Mg^{2+}	0,97	0,10	0,18	0,93	0,01
NO_3^-	0,50	0,20	0,72	0,42	0,62
SO_4^{2-}	0,94	-0,05	0,24	0,86	0,24
Cl^-	0,97	0,08	0,18	0,98	0,09
Altovalor	7,40	1,26	1,13	6,44	1,21
Variância explicada (%)	67,0	11,5	10,0	64,5	12,1

Para a deposição seca, o fator 1 mostra cargas significativas na faixa de 0,92 a 0,98 para condutividade, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^- . Cerca de 65% da variância desse sistema é explicada neste fator, sugerindo a forte influência dos aerossóis de sal marinho. O fator 2 também apresenta carga significativa para H^+ , sugerindo uma possibilidade de controle pelos íons NO_3^- e NH_4^+ , cujos fatores de carga foram, respectivamente, 0,62 e 0,59.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos fluxos de deposição úmida e deposição seca, juntamente com os valores relativos desta distribuição para os diferentes íons. Vale ressaltar que os fluxos de deposição (úmida e seca) foram calculados com base em 192 dias, período no qual todos os eventos de chuva foram coletados, o que

corresponde a cerca de 53% do total de dias do ano. Neste período o total de chuva acumulada foi de 535 mm, o que corresponde a 37% da precipitação média anual na Ilha Grande. O período estudado correspondeu predominantemente às estações de outono e inverno. Sendo assim, optou-se pela apresentação dos fluxos em $\text{mol ha}^{-1} \text{mês}^{-1}$. Tanto na deposição úmida quanto na seca, os 5 íons mais abundantes decresceram na seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$.

Tabela 3. Fluxos de deposição úmida e seca (em $\text{mol ha}^{-1} \text{mês}^{-1}$)* na costa sul da Ilha Grande - valores em parênteses expressam os percentuais da contribuição para a deposição total

	Deposição Úmida	Deposição Seca	Deposição Total
H^+	5,1 (97%)	0,2 (3%)	5,3
Na^+	120,6 (53%)	106,4 (47%)	226,0
K^+	6,0 (59%)	4,1 (42%)	10,1
Mg^{2+}	17,1 (56%)	13,5 (44%)	30,6
Ca^{2+}	3,9 (48%)	4,3 (52%)	8,2
NH_4^+	8,4 (90%)	0,9 (10%)	9,3
NO_3^-	10,1 (57%)	7,7 (43%)	17,8
SO_4^{2-}	14,8 (50%)	14,9 (50%)	29,7
Cl^-	151,1 (53%)	133,8 (47%)	284,9

* 1 ha = 10^4 m^2 .

Os fluxos de deposição úmida foram, em geral, superiores aos de deposição seca. A deposição úmida representou de 48 a 97% da deposição total. Os íons predominantemente associados à deposição úmida foram NH_4^+ (90%) e H^+ (97%). No caso do íon NH_4^+ isto se explica em virtude da alta solubilidade do gás NH_3 ($K_H = 57,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 25 °C)¹⁶ e de sua capacidade de ionização em meio aquoso [$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$; $k_a = 3,2 \times 10^{10} \text{ mol L}^{-1}$]¹⁶. Na faixa de pH normalmente verificada para águas de chuva (pH = 4,0-6,0), a maior parte do NH_x encontra-se ionizado, i.e., como NH_4^+ . O íon H^+ é resultante do equilíbrio ácido-base na água da chuva. Nas regiões continentais tropicais e subtropicais, naturais ou sob influência das atividades antrópicas, as principais substâncias responsáveis pelo controle das concentrações do íon H^+ na água da chuva são H_2SO_4 , HNO_3 , HCOOH , CH_3COOH e NH_3 .^{4,18,20,26} No caso da deposição seca na Ilha Grande, as soluções obtidas de sua solubilização em água forneceram valores de pH entre 5,7 e 6,8.

É importante salientar que valores de deposição seca medidos através da técnica aplicada neste trabalho não necessariamente expressam a totalidade transferida dos íons estudados da atmosfera para a superfície. A razão disso é que a deposição seca, além de outros fatores, depende muito das características da superfície de deposição (água, vegetação, solo ou rocha)^{37,38}. De Mello *et al.*³⁹ mostram que os fluxos de deposição seca sobre superfícies de materiais secos e sobre a superfície de água pura variaram de íon para íon, sendo que, em todos os casos, os fluxos foram superiores sobre a superfície de água, ou seja, a razão (fluxo sobre água)/(fluxo sobre superfícies secas) variou de 1,1 a 1,3 para os íons Cl^- e Na^+ , de 1,7 a 2,5 para os íons NO_3^- , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , e foi 6,0 para os íons SO_4^{2-} .

CONCLUSÕES

Durante o período de estudo na Ilha Grande, o pH da água de chuva variou de 4,34 a 6,30, com MPV de 5,22, correspondendo a uma acidez livre de 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A condutividade variou de 12,6 a 222 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e em média as concentrações iônicas, em unidade molar, decresceram na seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$.

$\sim \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ \sim \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+}$. Na água da chuva, as estimativas dos excessos, em relação às parcelas procedentes do aerossol de sal marinho, foram: Cl^- (7%), Mg^{2+} (20%), Ca^{2+} (32%), K^+ (56%) e SO_4^{2-} (51%).

O fluxo de deposição de NO_3^- foi superior ao de NH_4^+ , o inverso do que se verifica em outras localidades do estado do Rio de Janeiro e Sudeste do Brasil, o que possivelmente se deve às baixas emissões de NH_3 do oceano e também das baías de Sepetiba e da Ilha Grande. No período estudado, os fluxos de deposição total (úmida + seca) de NH_4^+ , NO_3^- e exc- SO_4^{2-} na Ilha Grande foram estimados em $9,3 \text{ mol ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$ ($130 \text{ g NH}_4^+\text{-N ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$), $17,8 \text{ mol ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$ ($249 \text{ g NO}_3^-\text{-N ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$) e $16,0 \text{ mol ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$ ($512 \text{ g S ha}^{-1} \text{ mês}^{-1}$).

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro concedido aos projetos 521907/96-9 e 474113/2003-5, e ao Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA), pelo apoio financeiro concedido ao projeto “Deposições Atmosféricas” (nº 1108/94). Os agradecimentos se estendem a G. Sette, pela imprescindível colaboração na coleta, estocagem e no transporte das amostras.

REFERÊNCIAS

- Seinfeld, J. H.; *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons: New York, 1986.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N.; *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press: New York, 2000.
- de Mello, W. Z.; *Ciência e Cultura* **1988**, *40*, 1008.
- Williams, M. R.; Fisher, T. R.; Melack, J. M.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 207.
- Almeida, M. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2001.
- de Mello, W. Z.; Almeida, M. D.; *Environ. Pollut.* **2004**, *129*, 63.
- Jickells, T. D.; *Science* **1998**, *281*, 217.
- Matson, P. A.; McDowell, W. H.; Townsend, A. R.; Vitousek, P. M.; *Biogeochemistry* **1999**, *46*, 67.
- Pedlowisky, M. A.; Lacerda, L. D.; Ovalle, A. R. C.; Watts, P. P.; Silva Filho, E. V.; *Ciência e Cultura* **1991**, *43*, 380; Pedlowisky, M. A.; Lacerda, L. D.; Ovalle, A. R. C.; Silva Filho, E. V.; Grille, F. S. S.; *VII Congresso Brasileiro de Meteorologia*, São Paulo, Brasil, 1992; de Mello, W. Z.; *Proceedings of the International Symposium on Perspective for Environmental Geochemistry in Tropical Countries*, Niterói, Brasil, 1993; Silva Filho, E. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 1997; Oliveira, R. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- Maldonado, J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- Galloway, J. N.; Likens, G. E.; *Tellus* **1978**, *30*, 71.
- Karlsson, V.; Laurén, M.; Peltoniemi, S.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4859.
- Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association: Washington, 1995.
- Riley, J. P.; Chester, R.; *Introduction to Marine Chemistry*, Academic Press: London, 1971, p. 465.
- Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H.; *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Boca Raton, 1985.
- Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons: New York, 1981.
- Campos, V. P.; Costa, A. C. A.; Tavares, T. M.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 418.
- Andreae, M. O.; Talbot, R. W.; Berresheim, H.; Beecher, K. M.; *J. Geophys. Res.* **1990**, *95*, 16987; Lacaux, J. P.; Delmas, R.; Kouadio, G.; Cros, B.; Andreae, M. O.; *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 6195.
- Kieber, R. J.; Peake, B.; Willey, J. D.; Avery, G. B.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 3557.
- Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 117; Leal, T. F. M.; Fontenele, A. P. G.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 855.
- Galloway, J. N.; Likens, G. E.; Keene, W. C.; Miller, J. M.; *J. Geophys. Res.* **1982**, *87*, 8771.
- FIDERJ - Fundação Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social do Rio de Janeiro; *Indicadores Climatológicos*, Governadoria do Estado do Rio de Janeiro/Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral, Rio de Janeiro, 1978.
- Keene, W. C.; Pszenny, A. A. P.; Galloway, J. N.; Hawley, M. E.; *J. Geophys. Res.* **1986**, *91*, 6647.
- de Mello, W. Z.; *Environ. Pollut.* **2001**, *114*, 235.
- Migliavacca, D. M.; Teixeira, E. C.; Machado, A. C. M.; Pires, M. R.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 371.
- Galloway, J. N.; Keene, W. C.; Likens, G. E.; *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 6883.
- de Mello, W. Z.; *Resumos do IX Congresso Brasileira de Geoquímica*, Belém, Brasil, 2003.
- Rocha, F. R.; Fracassi da Silva, J. A.; Lago, C. L.; Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 105.
- Tanner, R. L.; Parkhurst, W. J.; Valente, M. L.; Humes, K. L.; Jones, K.; Gilbert, J.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 6539.
- Zunckel, M.; Saizar, C.; Zarauz, J.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 1601.
- http://www.cptec.inpe.br/meio_ambiente, acessada em Junho 2005.
- Fraser, M. P.; Cass, G. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1053; Kean, A. J.; Harley, R. A.; Littlejohn, D.; Kendall, G. R.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3535; Perrino, C.; Catrambone, M.; Di Menno Di Bucchianico, A.; Allegrini, I.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 5385.
- Heqq, D. A.; Radke, L. F.; Hobbs, P. V.; Riggan, P. J.; *Geophys. Res. Lett.* **1988**, *15*, 335; Heqq, D. A.; Radke, L. F.; Hobbs, P. V.; Rasmussen, R. A.; Riggan, P. J.; *J. Geophys. Res.* **1990**, *95*, 569; Akeredolu, F.; Isichei, A. O. Em *Global Biomass Burning – Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, Levine, J. S., ed.; The MIT Press: Cambridge, 1991, cap. 21, p. 162; Lacaux, J. P.; Delmas, R. A.; Cros, B.; Lefreive, B.; Andreae, M. O. Em *Global Biomass Burning – Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, Levine, J. S., ed.; The MIT Press: Cambridge, 1991, cap. 22, p. 167; Olivier, J. G. J.; Bouwman, A. F.; Van der Hoek, K. W.; Berdowski, J. J. M.; *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 135.
- Guimarães, G. P.; de Mello, W. Z.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 54.
- Tenório, M. M. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Santa Úrsula, Brasil, 1999.
- Quinn, P. K.; Barret, K. J.; Dentener, F. J.; Lipschultz, F.; Six, K. D.; *Biogeochemistry* **1996**, *35*, 275.
- Sehmel, G. A.; *Atmos. Environ.* **1980**, *14*, 983.
- McMurry, P. H.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 1959; Wesely, M. L.; Hicks, B. B.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2261.
- de Mello, W. Z.; Souza, M. P.; Motta, J. S. T.; *Ciência e Cultura* **1987**, *39*, 1075.