

**COMPARAÇÃO DE DOIS TIPOS DE AMOSTRAGEM DE CHUVA: DEPOSIÇÃO TOTAL E DEPOSIÇÃO APENAS ÚMIDA EM ÁREA COSTEIRA TROPICAL**

Vânia P. Campos, Angela C. A. Costa e Tania M. Tavares

Departamento de Química Analítica - Universidade Federal da Bahia - Campus Universitário de Ondina - 40170-290 - Salvador - BA

Recebido em 16/5/97; aceito em 7/11/97

**COMPARISON OF TWO TYPES OF RAIN SAMPLING: TOTAL DEPOSITION AND WET ONLY DEPOSITION** In a tropical coastal area. During 6 months the composition of rain samples collected simultaneously over 24h with an open collector and with an automatic opened collector (KFA - Jülich Type) at 500m of the Atlantic coastline of Salvador were compared. All average concentrations were higher for the "total" samples than for the "wet only" samples, except for hydrogen ions, nitrate and ammonium.

**Keywords:** total deposition; wet only deposition; rain sampling.

**INTRODUÇÃO**

Amostras de precipitação podem ser coletadas usando-se coletores de deposição total ou de deposição apenas úmida. Sabe-se que para garantir a representatividade de um evento chuvoso são igualmente necessários cuidados quanto à coleta da precipitação, estocagem da amostra e análise dos seus constituintes. Existem na literatura inúmeros trabalhos publicados sobre estudos de caracterização da deposição úmida em diversas partes do mundo e muitos outros com diferentes objetivos. No entanto, a escolha da metodologia amostral, que é influenciada pelos objetivos do estudo, assim como por aspectos econômicos e logísticos é quase sempre apontada sem maiores justificativas e pouquíssimo se encontra sobre a comparação entre os dados obtidos com os dois tipos de amostragem. Adicionalmente, a maioria dos trabalhos publicados que se referem a dados desse tipo, devido a objetivos específicos do estudo, comparam concentrações, médias de componentes da precipitação amostrada das duas formas, mas não simultaneamente<sup>1-3</sup>, ou comparam as amostras analisadas por laboratórios diferentes e até mesmo usando metodologias analíticas diferentes para alguns componentes<sup>4</sup>. Por outro lado, esses dados encontrados na literatura são para áreas com diferentes características da área onde foi efetuado este estudo. Obviamente, espera-se *a priori* diferenciação na composição da chuva amostrada simultaneamente com os dois tipos de coletores, uma vez que a amostragem da deposição total (coletor aberto permanentemente, durante eventos chuvosos e períodos secos) refere-se à coleta dos componentes atmosféricos da deposição úmida (chuva) e seca (gases dispersos e partículas em suspensão), enquanto que a amostragem da deposição apenas úmida (coletor aberto exclusivamente durante o evento chuvoso) inclui em termos de deposição seca somente a fração que é retirada da atmosfera durante a chuva. Além disso, os coletores de deposição total são susceptíveis à evaporação de água e de componentes voláteis da amostra, particularmente sob condições de temperaturas elevadas ou longos períodos de exposição. Estes coletores têm sido usados quando o interesse do estudo focaliza a estimativa do aporte total atmosférico. Coletores de deposição apenas úmida minimizam a coleta da deposição seca e a evaporação através de uma tampa sobre o funil, que abre e fecha automaticamente no início e no fim do evento chuvoso, por um mecanismo eletrônico comandado por um sensor de condutividade. A estabilidade de amostras assim coletadas aumenta também para determinadas espécies, pela exclusão de compo-

nentes terrestres trazidos pela poeira<sup>1</sup>. A combinação dos dois coletores de deposição total e apenas úmida, em paralelo, permite uma estimativa da deposição seca no local de amostragem.

Este trabalho visou caracterizar, para uma região costeira tropical, as diferenças que ocorrem entre as concentrações de diversos componentes inorgânicos da chuva em função do tipo de amostrador usado.

**PARTE EXPERIMENTAL****Metodologia Amostral**

Durante 6 meses, comparou-se a composição de uma série de amostras coletadas por 24 horas nos dois tipos de coletores instalados em um morro, à 500m da costa de Salvador, ao lado da estação do Serviço de Meteorologia, INMET. O coletor de deposição total era composto de um funil de polietileno (frasco de 60L invertido, 907,5 cm<sup>2</sup>) conectado a um frasco coletor de 10L, de mesmo material. Este último era revestido com papel alumínio para minimizar reações mediadas por microorganismos e mudanças fotoquímicas possíveis de ocorrer durante o período de estocagem da chuva no coletor. Internamente, na conexão funil-frasco coletor, era mantida uma espiral de vidro ( $\phi=1\text{cm}$ ) para evitar a passagem de grandes insetos e folhas para a amostra durante aquele período. O conjunto era apoiado em poste de metal, ficando a entrada do coletor a 2m do solo. O coletor de deposição apenas úmida usado simultaneamente, do tipo KFA-Jülich era composto de funil (598cm<sup>2</sup>) e frasco coletor (6L), ambos de polietileno, protegidos em uma caixa metálica com uma tampa que abria sob o comando de um sensor de condutividade, quando o evento chuvoso iniciava, fechando quando este cessava.

Amostras integradas de 24h eram coletadas, o volume total da chuva coletada determinado por pesagem no local e convertido a "mm de precipitação", dividindo-o pela área da abertura do funil. Três porções de cada amostra eram transferidas para frascos de polietileno (cap.  $\approx 20\text{mL}$ ) e estocadas em refrigerador (4°C) por um período mais curto possível.

**Metodologia Analítica****Medidas de pH**

As medidas de pH das amostras de chuva eram feitas com um potenciômetro Metrohm E 516 (precisão de 0,02 unidades

**Tabela 1.** Metodologia analítica usada na determinação de cátions e ânions nas amostras de chuva e limites de detecção.

| Íon                           | Técnica Analítica                         | Método Analítico e/ou Condições Operacionais                           | Limite de Detecção µg/mL |
|-------------------------------|---|--|--------------------------|
| Cl <sup>-</sup>               |   | Coluna de sep.: BT AN 5311102 (220 x 6mm)                              | 0,070                    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | Cromatografia Iônica (Biotronik, IC 1000) | Eluente: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,4mM/ NaHCO <sub>3</sub> 3mM | 0,020                    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |   | Fluxo: 1,8mL/min<br>Regeneração: Fibra Supressora                      | 0,12                     |
| Na <sup>+</sup>               | Fotometria de Chama (Corning, 400)        | -  | 0,060                    |
| K <sup>+</sup>                |   | -  | 0,0096                   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | Espectrofotometria (Varian, DMS 80)       | Azul de Indofenol<br>cubeta de 1cm, de baixo volume<br>λ= 630nm        | 0,0017                   |
| Ca <sup>2+</sup>              | Absorção Atômica (Perkin Elmer, 703)      | Chama Ar-Acetileno<br>λ= 422,7nm                                       | 0,068                    |
| Mg <sup>2+</sup>              |   | λ = 285,2nm  | 0,0061                   |

de pH), usando um microeletrodo de vidro combinado calibrado com soluções de pH 4,0 e 7,0. A cada amostra de chuva (1500 µL), eram adicionados 5 µL de solução saturada de KCl, para aumentar a força iônica e melhorar a rapidez e reprodutibilidade das medidas. As medidas eram feitas sem agitação, aguardando-se até leitura estável (≅ 1 minuto).

#### Medidas de Condutividade

Essas medidas eram feitas com um condutímetro Metrohm E 518 (precisão 1% da escala usada), usando-se uma micro célula termostatizada a 25°C ± 0,1 através de um banho Haake D8. As leituras eram feitas após 2 minutos, para garantir a temperatura da solução medida.

#### Análise de Cátions e Ânions

A tabela 1 apresenta as técnicas analíticas usadas, condições metodológicas e limites de detecção relativos aos íons: Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. O controle de qualidade das análises era feito através de amostras de água de chuva artificial<sup>5</sup>, através de intercalibração com a Universidade de Dortmund e através do balanço massa iônica equivalente e comparação da condutividade calculada e condutividade medida<sup>6</sup>. As principais variáveis no controle de qualidade eram:

$$\Delta \text{ on } \% = \frac{\sum \hat{\text{ânions}} - \sum \hat{\text{cátions}}}{\sum \hat{\text{ânions}} + \sum \hat{\text{cátions}}} \times 100$$

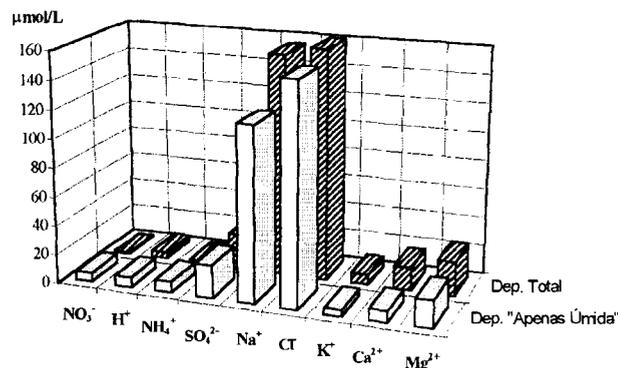
$$\Delta \text{ Cond } \% = \frac{\text{Cond. calc.} - \text{cond. med.}}{\text{Cond. med.}} \times 100$$

Estas variáveis eram analisadas para cada amostra pelo critério US.NADP<sup>7</sup> e pelo critério da Universidade de Dortmund. Este último rejeita amostras de força iônica até 100 µequiv/L quando o correspondente ΔIon > 50 % e amostras de força iônica > 100 µequiv/L quando ΔIon > 25 %; da mesma forma o critério rejeita amostras de condutividade medida até 30 µS/cm se o ΔCond > 50 % e amostras de condutividade > 30 µS/cm se o ΔCond > 30 %. Ambos os critérios decidiam sobre a consistência dos dados e/ou orientavam no sentido de rejeitá-los.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Composição da Chuva Amostrada nos Dois Tipos de Coletores

A figura 1 mostra uma comparação gráfica das concentrações médias ponderadas (em relação ao volume de chuva amostrada) dos cátions e ânions na precipitação amostrada com os dois tipos de coletores.



**Figura 1.** Comparação das concentrações médias ponderadas de cátions e ânions na deposição total e apenas úmida, amostradas simultaneamente em Ondina, Salvador.

A tabela 2 apresenta as medianas e diferenças entre médias ponderadas de valores de pH, condutividade e concentrações de cátions e ânions naquelas amostras. Como os valores de pH da chuva amostrada eram relativamente altos (faixa de 4,85 - 6,74), as concentrações de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> foram calculadas via equilíbrio de dissolução CO<sub>2</sub>/água de chuva segundo o modelo de Granat<sup>8</sup>, para serem levados em conta no tratamento e controle da qualidade dos dados. Este modelo assume: 1º, que a água de chuva representa uma solução ideal, já que desvios da idealidade só se tornam significantes para concentrações maiores do que 10<sup>-2</sup> mol/L, ou seja, para gotas de chuva que tenham sofrido evaporação<sup>9</sup>, o que não é o caso de Salvador, onde a umidade relativa durante os eventos chuvosos é maior do que 99%; 2º, que o equilíbrio é atingido para o sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o que é plausível em termos de velocidade de reações envolvidas com

**Tabela 2.** Médias ponderadas, medianas e diferenças entre médias ponderadas de valores de pH, condutividade e concentrações de cátions e ânions na deposição total e apenas úmida em Ondina, Salvador.

| Parâmetro Chuva                | µmol/L                  |                         |                        |                         | Diferença Média Ponderada |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|
|                                | Deposição Total         |                         | Deposição Apenas Úmida |                         |                           |
|                                | Média Pond.             | Mediana                 | Média Pond.            | Mediana                 |                           |
| ph                             | 5,51                    | 5,65                    |                        | 5,28                    | 0,28±0,34                 |
| Condutividade (µS/cm)          | 30,7                    | 27,4                    | 23,2                   | 24,0                    | 7,6 ± 19                  |
| H <sup>+</sup>                 | 4,18                    | 2,24                    | 6,77                   | 5,25                    | 2,8 ± 2,9                 |
| Cl <sup>-</sup>                | 203                     | 153                     | 152                    | 150                     | 76 ± 132                  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1,12                    | 0,32                    | 6,12                   | 8,63                    | 5,1 ± 5,1                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | 25,0                    | 26,0                    | 22,6                   | 21,6                    | 10 ± 17                   |
| Na <sup>+</sup>                | 154                     | 161                     | 110                    | 108                     | 42±93                     |
| K <sup>+</sup>                 | 6,96                    | 7,16                    | 4,50                   | 3,8                     | 3,2±11                    |
| Ca <sup>2+</sup>               | 15,6                    | 12,6                    | 7,80                   | 6,49                    | 9,0±18                    |
| Mg <sup>2+</sup>               | 23,4                    | 26,8                    | 18,9                   | 15,9                    | 6,3±14                    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 0,98                    | 0,09                    | 7,40                   | 5,04                    | 7,10±18                   |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-*</sup> | 1,77                    | 1,90                    | 0,99                   | 0,90                    | 0,82±1,8                  |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-*</sup> | 8,81 . 10 <sup>-5</sup> | 3.20 . 10 <sup>-5</sup> | 2,44.10 <sup>-5</sup>  | 1,01 . 10 <sup>-5</sup> | 7,0±54 . 10 <sup>-5</sup> |

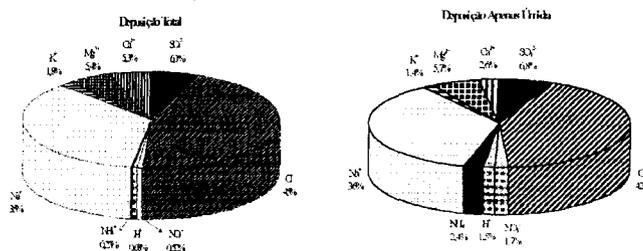
\* Calculadas segundo modelo de Granat<sup>8</sup> (vide texto)

constantes cinéticas da ordem de milisegundos<sup>9</sup>; 3º, que a concentração de ácidos orgânicos é desprezível em relação à de equilíbrio CO<sub>2</sub>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Naturalmente que outros fatores tais como o coeficiente de incorporação ("sticking coefficient") como fator de afastamento do equilíbrio não são levados em consideração, pelas dificuldades envolvidas nas determinações experimentais. No entanto, para fins de controle de qualidade de dados via balanço de cargas, estes cálculos são adotados pela Organização Mundial de Meteorologia<sup>10</sup>, desprezada a contribuição do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

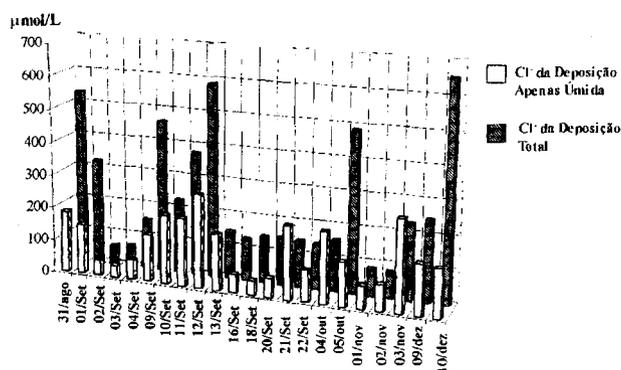
Todas as concentrações são mais altas nas amostras de deposição total do que nas amostras de deposição apenas úmida, exceto para os íons H<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Resultados semelhantes foram encontrados por McDowell, et al.<sup>4</sup>, os quais utilizaram os dois tipos de amostradores em uma área florestal de Porto Rico e embora as amostras dos dois tipos de deposição tenham sido coletadas em intervalos semanais e analisadas em laboratórios diferentes para a maioria dos componentes, os resultados reportados por aqueles autores para estas três espécies, foram de análises feitas em um único laboratório, o que nos permite utilizar a informação para comparação com nossos dados, além da semelhança entre as áreas de ambos os estudos (costeira tropical). Concentrações mais altas eram esperadas para as amostras de deposição total, uma vez que durante os períodos secos (sem precipitação), ocorre a deposição seca de gases e material particulado no coletor de deposição total, o qual permanece aberto durante todo tempo. No entanto, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> são os íons mais sensíveis de todos os estudados, com relação ao tipo e tempo de estocagem<sup>5,11</sup>. No caso do coletor de deposição total usado, o frasco de 10L, onde a chuva pode ficar estocada 24 horas (dependendo do horário em que ocorreu a deposição), representa uma alta razão superfície do frasco coletor/volume da água de chuva coletada, o que favorece maiores perdas de nitrato e amônio para suas paredes do que no caso do coletor de deposição apenas úmida. Além disso, o fato do coletor de deposição total ficar diretamente sob a luz solar e sob o efeito de temperaturas relativamente altas (entre ≈19 e 32°C), pode também causar perdas de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por ocorrência de atividade microbiana.

A figura 2 apresenta as porcentagens de cada íon na composição da deposição total e na composição da deposição apenas úmida. As maiores diferenças são encontradas para o íon amônio, cuja perda é cerca de dez vezes maior na deposição total. Peden & Skowron<sup>1</sup> consideraram NH<sub>4</sub><sup>+</sup> um dos íons estáveis em

amostras de precipitação que permaneceram no coletor 24 horas, justificando tal estabilidade por baixos valores de pH das amostras e baixas temperaturas às quais eram coletadas (0 - 10°C), condições estas bastante diferentes das do nosso ambiente. Os percentuais de perda de íons H<sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> são também menores por um fator de ≈2 e 3 respectivamente, nesse tipo de deposição. O Ca<sup>2+</sup> se apresentou em dobro na deposição total, enquanto que para os outros íons não há diferenças significativas. A figura 3 apresenta os níveis de Cl<sup>-</sup>, mostrando a predominância de concentrações mais altas no coletor aberto (82% dos casos). Ela será mais discutida adiante, no estudo das correlações entre diferentes parâmetros.



**Figura 2.** Representação gráfica das distribuições dos diferentes íons, para a deposição total e apenas úmida. Ondina, Salvador.



**Figura 3.** Concentrações de cloreto na deposição total e apenas úmida amostradas simultaneamente em Ondina, Salvador.

## pH da Chuva Amostrada nos Dois Tipos de Coletores

A figura 4 mostra os valores de pH para cada evento estudado, coletado dos dois modos. Em 86% dos eventos o pH era maior na deposição total do que na deposição apenas úmida, em 9% dos casos ambos tinham aproximadamente o mesmo valor de pH ( $\pm 0,05$ ) e em apenas um dos eventos amostrados o pH era menor na deposição total. A diferença, no entanto era muito pequena (0,18 unidades de pH). Uma possível explicação para os valores de pH mais altos para a deposição total seria: o aerossol atmosférico da região, muito rico em "spray" marinho<sup>12</sup>, aliado ao fato do coletor de deposição total ficar aberto todo o tempo, resultaria na amostragem de uma quantidade adicional de "spray" marinho durante os períodos secos. Isso pode ser visto na figura 1, pelas concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  (representando aquelas partículas) aumentadas na deposição total. Esta quantidade adicional de "spray" marinho poderia tamponar a "solução", uma vez que, sendo estas partículas emitidas da superfície do mar (ação dos ventos e consequente quebra de bolhas de ar<sup>3</sup>) poderiam manter até certo ponto sua capacidade tamponante. Esta ocorre no mar devido a reações solvolíticas de ânions de ácidos fracos ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , etc.), formando sistemas tampão<sup>13</sup>. A quantificação da parcela de neutralização da acidez da chuva pelo "spray" marinho foi proposta por Galloway et al.<sup>14</sup>, definindo a acidez total da precipitação como a soma da concentração de  $\text{H}^+$  medido na chuva e a sua fração de alcalinidade originada pelo "spray".

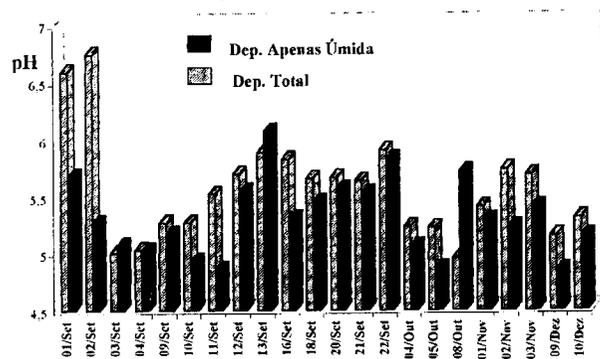


Figura 4. Valores de pH da deposição total e apenas úmida amostradas simultaneamente em Ondina, Salvador.

## Tratamento dos Dados do Estudo Comparativo dos Dois Coletores

### Estudo de Correlação

Foi feito um estudo utilizando o método estatístico ANOVA, voltada para o teste de linearidade, a fim de verificar se havia ou não correlações entre as diferenças dos dados obtidos através das amostragens com os dois coletores e parâmetros meteorológicos. Nenhuma correlação foi encontrada entre as diferenças nos valores de pH,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{HCO}_3^-$  e aqueles dados meteorológicos. No entanto, as diferenças entre os valores de condutividade e as concentrações de todos os outros ânions e cátions se correlacionaram com a quantidade de precipitação, sendo no caso de  $\text{NO}_3^-$  uma correlação inversa. Diferenças entre as concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  também foram correlacionadas com a velocidade do vento, o que seria de esperar, uma vez que ventos mais fortes propiciam a geração de maiores quantidades de spray marinho costeiro e o transporte de longa distância daquele produzido no Oceano Atlântico. Diferenças na concentração de  $\text{Na}^+$  se correlacionaram ainda com temperatura e umidade relativa e as de  $\text{Ca}^{2+}$ , também com este último parâmetro.

Comparando as figuras 3 e 4, pode-se ver uma associação entre valores de concentrações de  $\text{Cl}^-$  e pH, respectivamente, para a maioria das amostras tomadas nos dois tipos de coletores. Na maioria dos casos, maiores valores de pH correspondem a maiores concentrações de  $\text{Cl}^-$ , consequentemente maior concentração de "spray" marinho. Isso foi confirmado aplicando-se o mesmo estudo estatístico aos valores de pH "versus" concentração de  $\text{Cl}^-$ . Tanto para as amostras de deposição total como para as de deposição apenas úmida há correlação entre os valores de pH e as concentrações de  $\text{Cl}^-$ .

No entanto, alguns eventos isolados especificamente de 1-2/9, 10-11/9 e 15-16/9, não se mostram adequadamente dentro desses padrões gerais e nenhuma razão específica foi encontrada para explicar esses resultados. Embora a série de dados estudada envolva períodos secos, um gráfico contínuo de pH e quantidade de precipitação, excluindo aqueles três períodos é representado pela figura 5, para melhor visualização das correlações existentes.

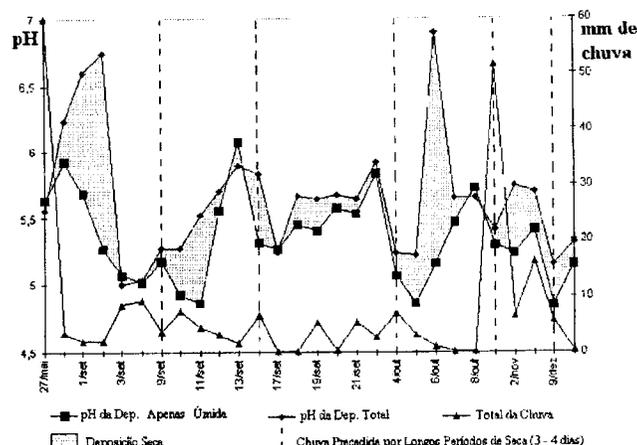


Figura 5. Gráfico contínuo das quantidades de chuva e valores de pH na deposição total e apenas úmida amostrada simultaneamente em Ondina, Salvador.

Aí pode-se observar que, em geral, precipitação de pequenas quantidades de chuva ( $< 3,5$  mm/dia) leva a valores de pH mais altos. Se a Figura 3 e a Figura 5 são comparadas, a associação vale também para  $\text{Cl}^-$  na maior parte de período estudado, indicando uma significativa quantidade de deposição de "spray" marinho na costa Atlântica nesta parte da Bahia e uma forte evidência de que os valores altos de pH obtidos para a chuva ao longo da costa Atlântica de Salvador, são devido ao efeito tamponante do "spray" marinho, anteriormente referido e já quantificado na deposição apenas úmida em quatro estações de amostragem no Recôncavo baiano<sup>12</sup>.

## Sulfato Total e em Excesso na Chuva Amostrada nos Dois Coletores

As séries de valores das concentrações totais de sulfato obtidas através de análises químicas da chuva amostrada simultaneamente com os dois tipos de coletores, foram investigadas com relação à parcela de sulfato proveniente de outras fontes que não o "spray" marinho. Esta parcela denominada "excesso de sulfato",  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{exc}}$ , ou  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{nss}}$  ("non sea salt") é normalmente calculada utilizando-se o  $\text{Na}^+$  como espécie de referência<sup>15-18</sup>, de acordo com a seguinte equação:

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{nss}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} - 0,06[\text{Na}^+],$$

onde  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}}$  e  $[\text{Na}^+]$  = concentrações desses íons na amostra de chuva  
0,06 = razão molar  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  na água do mar

A figura 6 mostra tanto a  $[SO_4^{2-}]_T$  como a  $[SO_4^{2-}]_{NS}$  na deposição total e na deposição apenas úmida para cada evento chuvoso estudado. Observa-se que existem outras fontes de sulfato na chuva além do "spray" marinho, as quais representam em média 60 e 66% do sulfato total na deposição total e apenas úmida, respectivamente.

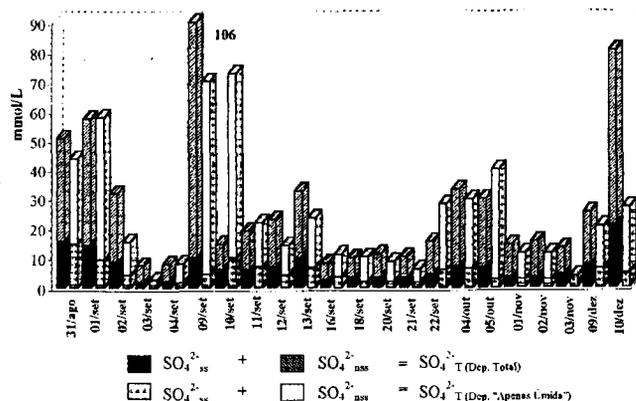


Figura 6. Valores de sulfato total e sulfato em excesso na deposição total e apenas úmida amostradas simultaneamente em Ondina, Salvador.

A ocorrência, embora baixa (3 eventos dos 22 estudados), de concentrações de  $SO_4^{2-}_{NS}$  anômalas, ou seja, muito mais altas na coletor de deposição apenas úmida do que no coletor de deposição total, indica uma perda de sulfato significativa neste último coletor. Isso foi confirmado calculando-se a média ponderada (em relação à quantidade de precipitação) dos percentuais de  $SO_4^{2-}$  nos dois coletores (67 e 89% na deposição total e apenas úmida, respectivamente), o que mostra uma perda de 22% (antes 6%), considerando-se o efeito da diluição do  $SO_4^{2-}$  na amostra de chuva. Acompanhando-se o comportamento geral das outras amostras, os valores anômalos de  $SO_4^{2-}_{NS}$  não foram associados com baixa quantidade de precipitação, nem causaram diminuição do valor de pH. Isso leva à especulação sobre a possibilidade de que pelo menos parte desse sulfato em excesso provenha de sais, por exemplo originados da neutralização de  $H_2SO_4$  na atmosfera quando  $NH_3$  está presente em quantidade suficiente, ou ainda diretamente pela oxidação de  $SO_2$  em gotículas de chuva intensificada por amônia.

#### Condutividade da Chuva Amostrada nos Dois Coletores

A condutividade das amostras de deposição total, como seria esperado, apresentou sempre valores mais altos do que para a deposição apenas úmida amostrada simultaneamente. Para ambas as séries de resultados a condutividade correlaciona bem com sulfato e pobremente com pH e quantidade de chuva.

Era de se esperar que as maiores diferenças de condutividade fossem entre as coletas de deposição total e deposição apenas úmida após os períodos de maior estiagem. No entanto isto não ocorreu. Se a parcela da condutividade associada ao excesso de sulfato fosse maior do que aquela associada ao "spray" marinho, como ocorre em áreas continentais, os dados observados poderiam ser explicados. No entanto, pelos valores obtidos neste estudo, a parcela de condutividade causada pelo "spray" marinho supera a do excesso de sulfato e não há explicação para o fato observado.

#### Razão Cl/Na<sup>+</sup> na Chuva Amostrada nos Dois Tipos de Coletores

Em 68% dos casos, Cl/Na<sup>+</sup> é maior nas amostras da deposição apenas úmida e este mesmo percentual representa a parcela dessas

amostras cuja relação Cl/Na<sup>+</sup> é mais próxima do valor na água do mar (1,165, para água do mar de salinidade 34%)<sup>13</sup>. Não eram esperados os baixos valores da relação acima nas amostras da deposição total, uma vez que a influência da deposição seca é maior nesse tipo de coletor, o qual amostra-a continuamente, independente do evento chuvoso. Quanto menores são os valores da razão Cl/Na<sup>+</sup> e mais afastados do valor dessa razão na água do mar, maior é o déficit de Cl<sup>-</sup> na amostra de chuva.

#### Deposição Seca (Calculada Através de Amostragens de Chuva com os Dois Tipos de Coletores)

Considerando-se as concentrações das espécies determinadas nas amostras de chuva em  $\mu g/mL$ , o volume coletado durante as 24 horas e a área dos coletores, é possível calcular a deposição de cada espécie em  $mg/m^2.d$  na região onde os eventos chuvosos foram amostrados.

Excluindo-se  $H^+$ ,  $NO_3^-$  e  $NH_4^+$  cuja deposição, por razões já discutidas, era maior no coletor de deposição apenas úmida, calculou-se, por subtração, a parcela correspondente à deposição seca, para cada uma das outras 7 espécies, cujas concentrações eram conhecidas nos eventos amostrados. A Figura 7 permite visualizar a contribuição percentual de cada espécie nesse tipo de deposição. Por ela, observa-se que a contribuição de Cl<sup>-</sup> na deposição seca em termos de  $mg/m^2.d$  é o dobro da contribuição de Na<sup>+</sup>. No entanto, em base molar, a relação Cl/Na<sup>+</sup> é de apenas 1,3. Esse valor, muito próximo daquele na água do mar (1,2), se mantém como fator de diferenças entre as concentrações de Cl<sup>-</sup> e de Na<sup>+</sup> em ambos os tipos de coletores usados. Isso assegura a validade de se considerar a origem de Na<sup>+</sup> nos eventos estudados, como uma espécie de referência, de fonte puramente marinha.

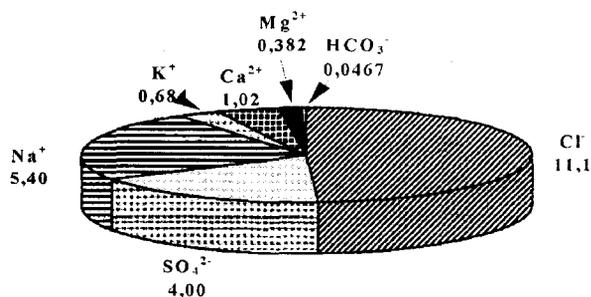


Figura 7. Contribuição de íons para a deposição seca (calculada) em  $mg/m^2.d$ , nas amostras de chuva de 24 horas coletadas simultaneamente com dois tipos de coletores. Ondina, Salvador.

#### CONCLUSÕES

Há predominância de concentrações mais altas nas amostras do coletor de deposição total. 82% das amostras da série estudada apresentam concentrações mais altas de Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> na deposição total e 77% delas apresentam  $SO_4^{2-}$  mais alto neste mesmo tipo de deposição. Essa diferença é atribuída à deposição seca do "spray" marinho. As concentrações de K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> são também mais altas na deposição total (77, 95 e 86% dos eventos, respectivamente), também podendo ser atribuída à deposição seca, principalmente do material do solo. Entretanto, as concentrações de H<sup>+</sup>,  $NO_3^-$  e  $NH_4^+$  são menores na chuva amostrada no coletor aberto (em 86%, 100% e 96% dos casos, respectivamente) provavelmente devido ao tamponamento da deposição total amostrada, pelo "spray" marinho, no caso de H<sup>+</sup> e maior adsorção de  $NO_3^-$  e  $NH_4^+$  nas paredes do coletor, além de perdas por atividade microbiológica.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CNPq, Fundação Volkswagen e DAAD pelo apoio financeiro, ao Prof. Dieter Klockow, pela

construção do coletor de deposição total na Universidade de Dortmund e ao INMET, pelo apoio logístico.

#### REFERÊNCIAS

1. Peden, M. E. & Skowron, L. M.; *Atmos. Environ.* **1978**, *12*, 2343.
2. Galloway, J. N.; Likens, G. E.; Keene, W. C. & Miller, J. M.; *J. Geophys. Res.* **1982**, *87*, 8771.
3. Roekens, E.; Komy, Z.; Leysen, L.; Veny, P. & Van Grieken, R.; *Water, Air, Soil Pollut* **1988**, *38*, 273.
4. McDowell, W. H.; Sánchez, C. G.; Asbury, C. E. & Pérez, C. R. R.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24A*, 2813.
5. VDI Komm.; *Reinhaltung der Luft*, VDI: Düsseldorf, 1983, p. 65
6. Klockow, D.; Denziger, H. & Rönicke, G.; *VDI-Berichte*: Düsseldorf, 1978, p. 21.
7. US-NADP (National Atmospheric Deposition Program); Central Analytical Laboratory, Illinois Institute of Natural Resources, State Water Survey Division, Champaign, USA, 1978.
8. Granat, L.; *Tellus* **1972**, *24*, 550.
9. Warneck, P.; *Chemistry of the Natural Atmosphere*; Academic Press, Inc. N.Y. 1988.
10. WMO, Report of the Workshop on Precipitation Chemistry Laboratory Techniques, **1994**, N° 102.
11. Ridder, T. B.; Buishand, T.<sup>a</sup>; Reijnders, H. F. R.; Hart, M. J. & Slanina, J.; *Atmos. Environ.* **1985**, *19*, 759.
12. Campos, V. P.; Tese de Doutorado, IQ-UFBA, 1995.
13. Riley, S.; *Chemical Oceanography*; Academic Press, London, 1975.
14. Galloway, J. N.; Knap, <sup>a</sup>H. & Church, J.; *Geophys. Res.* **1983**, *88*, C 15, 859.
15. Bonsang, B., Nguyen, B. C., Gaudry, A. & Lambert, G.; *J. Geophys. Res.* **1980**, *85*, C12, 7410.
16. Galloway J. N. & Gaudry, A.; *Atmos. Environ.* **1984**, *18*, 2649.
17. Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Galloway, J. N. & Hawley, M. E.; *J. Geophys. Res.* **1986**, *91*, D6, 6647.
18. Sievering, H., Ennis, G. & Gorman, E.; *Global Biogeochem. Cycles* **1990**, *4*, 395.