OCORRÊNCIA NATURAL E ANTROPOGÊNICA DE Cl^- , Na^+ , NO_3^- , NH_4^+ E SO_4^{2-} NA BACIA DO RIO QUILOMBO – (CUBATÃO – SP)

OLGA M. DANELON* e LYCIA M. MOREIRA-NORDEMANN*

ABSTRACT NATURAL AND ANTHROPOGENIC OCCURRENCE OF Cl^- , Na^+ , NO_3^- , NH_4^+ , AND SO_4^{2-} IN THE QUILOMBO RIVER BASIN (CUBATÃO - SP). From April 1984 to October 1985 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ and Cl^- concentrations were measured in both rain and river water in the Quilombo River Valley, Cubatão region (São Paulo State - Brazil), in order to establish a general budget of these ions in that catchment. The results obtained were interpreted as a function of natural and anthropogenic contributions. Ion balances for Na^+ and NO_3^- only showed that total input (dry + wet deposition) is lower than total output in river water, that is a positive balance. Ion balances were negative for SO_4^{2-} and Cl^- , and $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ in river waters ratio is greater than one. A lab experience of lixiviation of Cubatão soils showed that SO_4^{2-} and Cl^- are absorbed by them. Thus absorption, followed by retention in the mangrove, also explains the low level concentration of these ions in the Quilombo River waters, although its input in the Quilombo Valley through the atmosphere is very high.

Keywords: Pollution, ionic balance, Quilombo River, Cubatão.

RESUMO De abril de 1984 a outubro de 1985 foram medidas as concentrações de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ e Cl^- nas águas pluviais e fluviais no vale do Rio Quilombo, região de Cubatão (Estado de São Paulo - Brasil), a fim de estabelecer um balanço geral desses íons na bacia. Os resultados obtidos foram interpretados em função da contribuição natural e antrópica. Os balanços para Na^+ e NO_3^- mostraram que a entrada total (deposição seca + úmida) é menor do que a saída total na água do rio, sendo obtido assim um balanço positivo. O balanço iônico foi negativo para SO_4^{2-} e Cl^- , e a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ é maior do que um. Uma experiência de lixiviação dos solos de Cubatão, em laboratório, mostrou que SO_4^{2-} e Cl^- são adsorvidos e/ou absorvidos por eles. Esta absorção, seguida pela retenção no mangue, explica a baixa concentração destes íons nas águas do Rio Quilombo, embora a entrada iônica no vale do Quilombo através da atmosfera seja muito alta.

Palavras-chaves: Poluição, balanço iônico, Rio Quilombo, Cubatão.

INTRODUÇÃO Em regiões industrializadas, a injeção de poluentes gasosos e particulados na atmosfera modifica e altera a composição química da água de chuva e, conseqüentemente, influi na composição das águas superficiais, além de poluir os solos e degradar a vegetação. Na região de Cubatão, onde se efetuou este estudo, os poluentes emitidos pelas indústrias aí instaladas ficam concentrados na própria cidade de Cubatão, uma vez que os ventos sopram preferencialmente do mar para o continente e encontram uma barreira natural que é a serra, o que impede a dispersão dos poluentes.

São poucos os estudos de variação da composição química das águas dos rios, em conseqüência da injeção de poluentes via atmosfera, por ações antrópicas; podem ser citados, entre outros, Feller & Kimmins (1979), Christophersen & Wright (1981), Galloway (1988) e Sanhueza *et al* (1988). No Brasil, tais estudos só agora começam a ser realizados.

Este trabalho foi desenvolvido na bacia hidrográfica do Rio Quilombo em Cubatão, com o objetivo de efetuar o balanço de massa de Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ . Neste trabalho foi utilizado um modelo simplificado para efetuar um balanço geoquímico. Como entrada do sistema foi considerada a chuva, principal agente de "lavagem" da atmosfera, e como saída do sistema, o rio, exutório natural das águas da bacia. O balanço iônico foi efetuado pela medida dos teores dos elementos nas águas de chuva e do rio, considerando a pluvio-metria da bacia e a descarga do rio. Desse modo, por meio do balanço hidrográfico e da concentração dos elementos, foi obtido, também, o balanço de massa. O estudo do comportamento desses íons no meio ambiente estudado evidenciou também as origens das contribuições de fontes naturais e antropogênicas da bacia.

METODOLOGIA As amostragens de água de chuva e de rio foram realizadas no vale do Rio Quilombo, uma área verde localizada no município de Cubatão, entre a Serra do Quilombo e a Serra do Morrão, na Baixada Santista, Estado de São Paulo. A figura 1 mostra a localização da região estudada, bem como as indústrias aí existentes. Os dados gerais sobre a bacia do Rio Quilombo estão resumidos na tabela 1.

As amostras de água do Rio Quilombo foram coletadas a aproximadamente 11 km da sua foz, a cada 15 dias, de abril de 1984 a outubro de 1985, num total de 40 amostras. Os valores de vazões do Rio Quilombo, anotados no momento da coleta e usados para os cálculos da média ponderada, foram obtidos pela leitura da altura do nível do rio em uma régua linimétrica. Esta altura medida (DAEE 1983) relaciona-se com a vazão do rio através de uma curva-chave, que, para o Rio Quilombo, pode ser expressa pelas equações:

$$Q = 7,30 (H - 0,80)^{1,74} \text{ para } H \leq 1,74 \quad (1)$$

$$Q = 13,60 (H - 1,00)^{2,41} \text{ para } H > 1,74 \quad (2)$$

onde:

Q = vazão

H = altura observada na régua linimétrica.

As amostras de água de chuva foram coletadas semanalmente, com um hemisfério de acrílico com 54 cm de diâmetro. Estas amostras corresponderam, portanto, a uma média semanal da precipitação ocorrida, sendo obtidas, assim, amostras representativas médias da deposição total (deposição seca +

Figura 1 - Mapa da localização da bacia estudada e da região industrial de Cubatão (Δ - indústrias) (adaptado de Miller et al. 1985)

Figure 1 - Localization map of the studied basin and of the industrial region of Cubatão (Δ - industries) (adapted from Miller et al. 1985)

Tabela 1 - Dados gerais sobre a bacia do Rio Quilombo
Table 1 - General data of the Quilombo River Basin

Área	66,7 km ²
Localização	entre 46°17' e 46°21' long W 28° lat. S
Altitude	até 1.000 m
Clima	Af (tropical úmido)
Precipitação média	2.400 mm
Temperatura média	~ 20°C
Vegetação	floresta tropical úmida, vegetação de mangue
Vazão média do rio	4 m ³ /s
Regime do rio	torrencial
Geologia	rochas metamórficas, sedimentares e mangue
Solos	latossolo vermelho-amarelo, podzols

úmida). Estas amostras correspondem também a 208 eventos ocorridos durante o período total de amostragem.

Foi coletado, na região de Cubatão, um total de 26 amostras de solos do tipo latossolo vermelho-amarelo, podzólico e de aluvião. A amostragem do solo foi distribuída da seguinte forma: cinco amostras de superfície, cinco perfis de solo com

amostras de terra em profundidades variadas e três amostras de terra de superfície no manguezal.

Maiores detalhes sobre a coleta e o tratamento dado às amostras de terra, água de chuva e rio foram previamente discutidos (Danelon 1988).

As amostras de águas de chuva e de rio eram trazidas ao laboratório e acondicionadas em geladeira, a 4°C, até o momento da análise. O pH era medido imediatamente após a coleta, no caso das amostras de rio. Quanto às amostras de chuva, isto nem sempre se verificou por falta de pessoal disponível no local de amostragem. Por outro lado, a distância entre o local de coleta e o laboratório impediu que as coletas de chuva fossem efetuadas por evento e que o pH fosse medido logo após a precipitação.

Os métodos utilizados para as análises químicas foram concentrações de Na⁺ por espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer. 603). Para determinação de Cl⁻ e NO₃⁻ - N foi utilizado um auto-analisador Technicon CSM e, para o NH₄⁺, um auto-analisador Technicon MT Et Water. O SO₄²⁻ foi determinado por turbidimetria e as medidas de pH foram realizadas com um potenciômetro de marca Imbracrios e eletrodo Analion. A precisão das medidas foi superior a 5%, exceto no caso do SO₄²⁻, que foi de 10%. Esse método, único disponível na época do estudo, apresenta o inconveniente de possuir limite de detecção superior a 2 ppm, o que significa que só amostras com concentrações superiores a este valor podem ser analisadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO As concentrações dos elementos naturais ou antrópicos encontradas nas águas de chuva e rio estão relacionadas com o volume de água precipitada e com a descarga, respectivamente. Para minimizar o efeito destes sobre as concentrações dos elementos solúveis nas águas de chuva e de rio, elas são ponderadas com as pluviometrias correspondentes, no caso da chuva, e com as vazões, no caso do rio, sendo obtidos valores médios ponderados.

Foram efetuados cálculos da média ponderada para todas as amostras disponíveis de chuva e de rio e para todos os íons analisados. Os intervalos de confiança para as médias das concentrações foram estimados pelo teste t-Student, e para os desvios pelo teste Qui-quadrado, com 90% de confiança. O número de elementos coletados para a amostragem da chuva e do rio é suficiente, aceitando-se como precisão, para as médias, o intervalo de confiança obtido.

Para o cálculo dos valores médios ponderados, no caso de amostras com concentrações abaixo do limite de detecção do aparelho, os resultados foram considerados como sendo metade deste limite. Para todos os íons analisados, com exceção do SO₄²⁻, os limites são baixos, e poucas amostras apresentaram tais valores; para o SO₄²⁻, foi considerado como teor zero todas as amostras que apresentaram valores abaixo do limite de detecção. Esses valores, embora subestimados, são mais representativos por corresponderem a valores mínimos definidos.

ÁGUAS DE CHUVA Os valores máximos, mínimos, médios, desvios padrão e os intervalos de confiança estão apresentados na tabela 2; é possível observar que a água de chuva do vale do Quilombo apresenta valores médios elevados, comparados com os encontrados por Moreira-Nordemann et al (1986) em outros pontos na própria região de Cubatão.

Os íons Na⁺ e Cl⁻ encontrados na atmosfera são de origem predominantemente marinha. O teor em Cl⁻ do oceano é de 19.000 ppm, contra 300 e 144 ppm em rochas ígneas e sedimentares, respectivamente. No caso do Na⁺, têm-se 10.500 ppm no oceano contra 28.300 ppm em rochas ígneas (Mason 1971). No entanto, o Na⁺ é liberado das rochas apenas quando se dá a alteração delas. Esta liberação é também função da solubilidade, restando o oceano como a maior fonte natural

de Na^+ , sobretudo em regiões costeiras. Deste modo, o Na^+ (ou também o Mg^{2+}) é sempre utilizado como elemento de referência na assinatura de pontos naturais e em balanços geoquímicos.

Tabela 2 - Valores máximos e mínimos, média e desvio padrão dos íons Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ (mg.l^{-1}), e intervalos de confiança de 90% para águas de chuva do Vale do Quilombo

Table 2 - Maximum and minimum, mean and standard deviation values for the ion Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ (mg.l^{-1}), and confidence intervals in the 90% level for the rainwater in the Quilombo Valley

	Maximo	Mínimo	Média	Intervalo de Confiança	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança
Na^+	17,00	0,20	1,88	0,79	2,11	1,68 - 2,86
Cl^-	35,00	1,00	4,60	2,04	5,42	4,32 - 7,36
SO_4^{2-}	10,00	0,00	2,91	1,82	4,70	3,73 - 6,44
NO_3^-	2,04	0,09	0,74	0,56	1,49	1,19 - 2,02
NH_4^+	0,54	0,01	0,09	0,06	0,17	0,14 - 0,24

Os íons Na^+ e Cl^- , no entanto, sofrem um enriquecimento antrópico no Vale do Quilombo - o mesmo acontece com o SO_4^{2-} . Calculando, por meio das médias ponderadas, as razões iônicas Cl^-/Na^+ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ nas águas de chuva, são encontrados os valores 2,45 e 1,49, respectivamente; ao serem comparados com estes mesmos valores típicos encontrados na água do mar, que são 1,77 e 0,25 (Wilson 1975), verifica-se que as águas de chuva do Vale do Quilombo apresentam Cl^-/Na^+ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 1,4 e 6,0 vezes, respectivamente mais altos do que as razões encontradas na água do mar.

É possível calcular o fator de enriquecimento (E) (Warburton *et al* 1980) dos íons Cl^- e SO_4^{2-} nas chuvas pela equação:

$$E = \frac{(X/\text{Na}^+) \text{ chuva}}{(Y/\text{Na}^+) \text{ mar}}$$

onde:

X = concentração de Cl^- ou SO_4^{2-} medida nas amostras de águas de chuva;

Y = concentração de Cl^- ou SO_4^{2-} medida na água do mar.

O Na^+ normalmente é utilizado como elemento de referência. No entanto, é impossível calcular o fator de enriquecimento para o Vale do Quilombo utilizando o teor médio de Na^+ obtido na região como elemento de referência, uma vez que este também sofre enriquecimento antrópico (Orsini *et al* 1982 e Miller *et al* 1985) pela injeção deste elemento na atmosfera sob forma de particulado sólido.

Nesse caso, foi utilizado o teor em Na^+ (0,8 mg.l^{-1}) obtido por Vieira *et al.* (1987) em Ubatuba, também região costeira, mas não industrializada, que apresenta as mesmas condições geoclimáticas que as encontradas no Quilombo. Em Ubatuba, foi obtido o valor de 1,84 para a razão Cl^-/Na^+ , valor este bastante próximo da razão encontrada na água do mar (1,77).

Por meio desse cálculo, é obtido um enriquecimento de 3,29 de Cl^- e 14,5 de SO_4^{2-} na água de chuva do Vale do Quilombo. Tais resultados podem ser comparados com os obtidos por Orsini *et al* (1982) e Miller *et al.* (1985), que denotaram a existência de fontes de Cl^- e SO_4^{2-} de origem antropogênica na atmosfera de Cubatão e de Vila Parisi.

Este elevado enriquecimento de Cl^- e Na^+ , obtido nas águas de chuvas do vale do Quilombo, é também evidenciado quando comparado com os resultados obtidos nas águas de chuva em Salvador, Bahia, por Ferreira & Moreira-Nordemann (1985): 1,22 e 2,36 mg.l^{-1} para o Na^+ e Cl^- , respectivamente.

ENTRADA TOTAL DOS ÍONS NA BACIA Os cálculos da contribuição efetiva dos elementos foram efetuados multiplicando-se os valores das médias ponderadas na tabela 2 pela pluviometria média de longo período (1980 a 1985) para a região do Vale do Quilombo. A contribuição efetiva está expressa em unidades de massa por unidade de área por ano ($\text{t.Km}^{-2}.\text{ano}^{-1}$).

Os valores obtidos são mostrados na tabela 3; quando comparados com os valores encontrados por Moreira-Nordemann *et al* (1986) em locais próximos ao Vale do Quilombo, no centro das cidades de Santos e Cubatão, é possível observar que a região do Vale do Quilombo recebe uma quantidade de Cl^- , Na^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} bastante alta. Essa alta entrada de elementos na bacia é consequência dos altos teores médios obtidos, devido ao enriquecimento de origem antropogênica, como foi visto anteriormente.

Tabela 3 - Contribuição efetiva dos íons Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ da água de chuva em $\text{t.km}^{-2}.\text{ano}^{-1}$

Table 3 - Rainwater input for the ions Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ in $\text{t.km}^{-2}.\text{yr}^{-1}$

	Vale do Quilombo**	Cubatão*	Santos*
Na^+	5,06	4,75	7,09
Cl^-	12,39	11,34	14,95
SO_4^{2-}	7,54	8,63	4,35
NO_3^-	1,99	2,66	1,47
NH_4^+	0,24	1,19	0,41

* Moreira-Nordemann *et al.* (1986)

** Este trabalho

Por outro lado, os teores iônicos obtidos nas águas de chuva do Vale do Quilombo são, na verdade, o resultado da deposição seca e úmida, uma vez que as telas de náilon utilizadas não evitaram totalmente a contribuição das partículas finas nas amostras de águas pluviais. Também não é possível fazer uma correção para eliminar a influência da deposição seca, por não serem tais dados disponíveis no Vale do Quilombo. Desse modo, os resultados aqui obtidos representam a deposição total (*bulk deposition*) dos elementos na bacia.

ÁGUA DO RIO QUILOMBO A composição química da água de chuva da região do vale do Rio Quilombo está alterada devido à injeção de grandes quantidades de poluentes na atmosfera; a deposição desses elementos pela chuva possivelmente vem alterando a composição química das águas dos rios da região de Cubatão.

A tabela 4 apresenta os valores máximos, mínimos, média ponderada e desvio padrão e intervalos de confiança, com probabilidade de 90% para as médias e para os desvios padrão, obtidos nas amostras de água do Rio Quilombo. Quando se observam os resultados apresentados na tabela 4, nota-se que os desvios obtidos para os elementos são relativamente altos, devido à larga faixa de variação encontrada nos teores medidos. Isto se agrava em particular no caso do SO_4^{2-} , porque foi grande (86,5%) a quantidade de amostras medidas cujos resultados estavam abaixo do limite de detecção, em consequência do método utilizado.

Os valores de pH encontrados na bacia estão entre 6,10 e 7,20. Tais valores estão dentro da faixa observada em águas superficiais por diversos autores (Feller & Kimmins 1979, Sziksay 1973 e Qvale 1985). É possível observar que, embora a entrada de SO_4^{2-} e NO_3^- na bacia, pela atmosfera, seja importante, não ocorreu acidificação na água do rio.

Tabela 4 - Valores máximos, mínimos, médios e desvio padrão, e intervalos de confiança de 90% do pH, da vazão ($m^3.s^{-1}$) e dos íons Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ; e NH_4^+ ($mg.l^{-1}$) para as águas do Rio Quilombo

Table 4 - Maximum, minimum, mean, standard deviation values and confidence intervals in the 90% level for the pH, discharge ($m^3.s^{-1}$) and for the ions Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ ($mg.l^{-1}$) for the Quilombo River Waters

	Máximo	Mínimo	Média	Intervalo de Confiança	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança
pH	7,20	6,10	6,61	0,11	0,36	0,30 - 0,46
Vazão	6,55	0,44	2,07	0,69	2,57	2,15 - 3,12
Na^+	4,50	0,60	2,71	0,52	1,94	1,64 - 2,40
Cl^-	6,50	2,50	4,13	1,01	3,80	3,18 - 4,60
SO_4^{2-}	11,00	0,00	0,32	0,26	0,92	0,77 - 1,14
NH_4^+	0,39	0,01	0,06	0,06	0,21	0,17 - 0,26
NO_3^-	4,83	1,19	2,38	0,59	2,17	1,83 - 2,69

Entre os íons analisados, o Cl^- apresenta a mais alta concentração e o Na^+ aparece em segundo lugar, o que é esperado, pois o Rio Quilombo recebe forte influência marinha. Não deve ser desprezada a contribuição de Na^+ nas águas do rio pela alteração das rochas e conseqüente solubilização dos minerais; a contribuição de origem antropogênica também não é descartada. Ainda na tabela 4, a concentração média do NH_4^+ é baixa em relação à de NO_3^- . A hipótese de contribuição de fonte antropogênica de NO_3^- nas águas do citado rio, talvez pela injeção de dejetos em um de seus afluentes, não é descartada.

O valor de SO_4^{2-} nas águas do Rio Quilombo é inferior ao encontrado em outros rios. No entanto, é necessário não esquecer que este valor está subestimado; corresponde, na verdade, ao limite mínimo de teor de SO_4^{2-} que realmente apresenta o Rio Quilombo, devido, como já foi dito, ao alto limite de detecção do método utilizado. Se forem considerados como $2 mg.l^{-1}$ (limite de detecção do método) todos os resultados abaixo do limite, será obtido um valor médio de SO_4^{2-} de 2,14 ppm. Pelo que foi exposto, pode ser afirmado que o teor médio de SO_4^{2-} do Rio Quilombo está num intervalo de 0,32 a 2,14 ppm.

A resposta do Rio Quilombo à precipitação é bastante rápida, assim como é rápida a sua volta ao nível de base. A figura 2 apresenta os valores de precipitação e as cotas diárias durante os meses de fevereiro, março e abril de 1985.

Com a finalidade de verificar se o Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ; e NH_4^+ , assim como a pluviometria, correlacionaram-se com a vazão no momento da coleta, foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson. Estes cálculos foram efetuados para o período total de coleta, e os resultados mostram que existe uma correlação de 85% entre a vazão e a precipitação. Porém, estes mesmos resultados não apresentam correlação entre as concentrações dos elementos e a vazão do rio no momento da amostragem. Segundo Livingstone (1963), esta concentração nas águas do rio tem uma relação inversa à da descarga, o mesmo tendo sido observado por Borman & Likens (1970) e Feller & Kimmins (1979) em relação ao elemento Na^+ . Por outro lado, Feller & Kimmins (1979) também não encontraram correlação entre as concentrações de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ; e NH_4^+ com a descarga do rio, realizado na Columbia Britânica. Para o Rio Quilombo, somente SO_4^{2-} e Na^+ apresentaram correlações de -0,24 e -0,37, respectivamente. Foi calculado, também, o coeficiente de correlação de Pearson entre as concentrações iônicas encontradas nas águas de chuva coletadas na região do Quilombo e as concentrações iônicas obtidas nas águas de chuva, e do rio, durante o período de janeiro a outubro de 1985. Os resultados mostraram que os teores encontrados nas águas do Rio Quilombo não se correlacionam

Figura 2 - Pluviometria (mm) em função da vazão ($m^3.s^{-1}$) no Rio Quilombo, para fevereiro, março e abril de 1985 (dados de pluviometria fornecidos pelo DAEE)

Figure 2 - Rainfall (mm) as a function of the discharge ($m^3.s^{-1}$) in the Quilombo river during February, March and April 1985 (rainfall data provided by DAEE)

com os encontrados nas águas de chuva do Vale Quilombo. Este resultado era esperado, uma vez que o rio responde rapidamente à quantidade de água precipitada. O ideal teria sido coletar as amostras de água do rio, no máximo até duas horas, após um evento de chuva, o que não foi feito por falta de infra-estrutura. Em conseqüência, a água de chuva coletada não corresponde à água imediatamente evacuada no rio logo após a precipitação; neste caso, fica explicada a baixa correlação entre os teores dos elementos no rio e na chuva.

BALANÇO IÔNICO Relacionando os dados da área drenada pelo rio e por seus afluentes, da nascente até o local de coleta, com a vazão média do rio (de 1980 a 1985) e com as concentrações média e ponderada para cada íon, pode-se estimar a quantidade total evacuada pelo rio em $t.km^{-2}.ano^{-1}$ (Tab. 5). Na mesma tabela, é indicado o valor estimado da contribuição efetiva da água de chuva em $t.km^{-2}.ano^{-1}$ na bacia, obtido anteriormente (Tab. 3). Também nesta tabela, em função da entrada e saída dos elementos, é mostrado o balanço iônico obtido - estes são positivos (massa do elemento maior na saída que na entrada) apenas para o Na^+ e o NO_3^- .

Tabela 5 – Balanço iônico ($t.km^{-2}.ano^{-1}$) na bacia do Rio Quilombo

Table 5 – Ionic balance ($t.km^{-2}.yr^{-1}$) for Quilombo River Basin

	Entrada	Saída	Balanço
Na ⁺	5,06	5,62	+ 0,56
Cl ⁻	12,39	8,81	- 3,58
SO ₄ ²⁻ *(Ld=0)	7,44	0,42	- 7,02
SO ₄ ²⁻ *(Ld=2)	9,27	4,85	- 4,42
NO ₃ ⁻	1,99	4,74	+ 2,75
NH ₄ ⁺	0,24	0,15	- 0,09

* Ld = Limite de detecção

No caso específico do SO₄²⁻, foram obtidos dois valores para a quantidade deste íon evacuada na bacia. Estes valores resultaram dos teores médios, máximos e mínimos de SO₄²⁻, respectivamente, nas águas do rio, conforme discutido anteriormente.

A quantidade de SO₄²⁻ evacuada pela bacia é inferior à entrada atmosférica deste íon, tanto no caso do valor máximo obtido, como no mínimo (Tab. 5). Embora o limite de detecção do método empregado seja alto, como já foi amplamente discutido, não é possível admitir que o resultado encontrado seja devido a tal fator: se a saída de SO₄²⁻ na bacia fosse igual ou superior à entrada atmosférica, tal valor seria detectado, do mesmo modo como o foi nas águas pluviais. Assim sendo, é necessário admitir que o SO₄²⁻ precipitado pela atmosfera está se acumulando no meio. A entrada pela atmosfera pode ser considerada como única fonte de SO₄²⁻ na bacia, uma vez que a região não está sendo cultivada (descartando a possibilidade de adubação) e que as rochas são pobres em enxofre. Assim sendo, o rio não está evacuando o SO₄²⁻ injetado, conforme visto. Uma vez comprovado tal fato, tentou-se detectar em que parte do sistema estava havendo acumulação e/ou adsorção de SO₄²⁻. Para isso, foi feita a experiência de lixiviação dos solos em laboratório, utilizando somente água deionizada.

Spencer & Freney (1960) compararam uma série de dados de extração e descobriram que a quantidade de sulfato extraída aumentava na seguinte ordem: solúvel em água quente > solúvel sob ação do calor > fosfato > água > acetato de amônia. No entanto, como a maior parte do enxofre presente na atmosfera da região parece estar sendo precipitada pela chuva (Moreira-Nordemann *et al* 1983 e 1986), há grande probabilidade de que o método de lavagem adotado para detectar se existe adsorção do SO₄²⁻ pelo solo seja suficiente para retirar a maior parte do sulfato adsorvido nesse meio.

Os resultados obtidos mostraram que há altas concentrações de SO₄²⁻ nos solos da região (média = 0,28 mg.l⁻¹), especialmente no mangue (7,44 mg.l⁻¹).

Segundo Talbot & Elzeman (1985), a razão Cl⁻/SO₄²⁻, superior à unidade em águas de superfície, evidencia a retenção de SO₄²⁻ pelos solos. A relação Cl⁻/SO₄²⁻ nas águas do Rio Quilombo é maior que um (utilizando as médias ponderadas da tabela 4), o que comprova realmente a retenção de SO₄²⁻ nos solos da região.

Neste estudo, não se efetuou uma análise da composição dos sedimentos do rio. Portanto, não se pode descartar a hipótese do SO₄²⁻ estar sendo retido neles.

Como pode ser visto na tabela 5, o Cl⁻ e o NH₄⁺, do mesmo modo que o SO₄²⁻, apresentam balanços negativos. O cloreto é um íon extremamente solúvel, de origem preponderantemente marinha; não é elemento de eleição para a biomassa, tampouco há indícios de que seja fortemente absorvido pelas argilas.

O Cl⁻ apresentou teores elevados nas águas de lavagem do solo (0,06 mg.l⁻¹ nos solos e 2,03 mg.l⁻¹ no mangue), sendo

possível admitir que esteja havendo retenção de Cl⁻ nos solos e sobretudo no mangue, tal como ocorre com o SO₄²⁻. Apesar da forte influência marinha no mangue, é possível verificar o excesso de Cl⁻ aí encontrado, quando se considera a razão Cl⁻/Na⁺. Em todos os casos estudados, as águas de lavagem apresentam teores muito superiores ao valor de 1,8, característico do meio marinho, o qual deveria ser mantido nas águas de lavagem, se o Cl⁻ determinado fosse resultante apenas da contribuição oceânica.

O Na⁺ é, também, um elemento muito solúvel, mas não é elemento de eleição para a biomassa; embora possa ser retido pelas argilas de alteração, há evidência de que seja facilmente lixiviado, conforme verificado em trabalhos anteriores (Tardy 1969, Moreira-Nordemann 1977, Buell & Peters 1988). As águas de lavagem de solos do Rio Quilombo não apresentaram teores elevados em Na⁺. Este elemento, além de ser adicionado aos solos por meio da precipitação, é abundante nas rochas e liberado por elas no momento da alteração. Desse modo, era esperado um valor mais elevado para a saída de Na⁺ na bacia, o que não ocorre. Não há dados sobre a velocidade de alteração das rochas na região. Mas, mesmo que a alteração não seja tão importante, ela sempre ocorre, e os valores de Na⁺ normalmente encontrados nos rios são superiores aos determinados na precipitação. No caso do Vale do Quilombo, parece ocorrer que a entrada (seca e úmida) pela atmosfera é tão elevada, e ao mesmo tempo tão variável, que a influência devido à alteração na composição da água do rio não é facilmente evidenciada. Soma-se a isso o problema do método de coleta utilizado e já discutido: falta de amostras obtidas no momento de "picos" de descarga.

A entrada de NH₄⁺ na bacia do Rio Quilombo pela atmosfera é superior à saída observada nas medidas realizadas no rio, enquanto se verifica um comportamento inverso para NO₃⁻. Medidas efetuadas nas águas do Rio Mogi (Moreira-Nordemann *et al* 1986), no mesmo período em que foram realizadas no Rio Quilombo, mostraram comportamento semelhante para NO₃⁻ e para NH₄⁺ naquela bacia. O balanço demonstrou que há uma entrada maior que a saída para o NH₄⁺, mas, para o NO₃⁻, a situação é inversa.

Somando os valores de (NO₃⁻ + NH₄⁺) em $\mu eq.l^{-1}$, tanto para a chuva (16,93 $\mu eq.l^{-1}$) como para o rio (40,10 $\mu eq.l^{-1}$), verifica-se que a quantidade de N evacuada pelo rio é 137% superior à introduzida pela chuva. Esse valor tão elevado nas águas do rio pode ser atribuído à contribuição antrópica, devido ao despejo industrial diretamente em algum afluente do Rio Quilombo, uma vez que os teores de N nas rochas são baixos. Valores médios de NO₃⁻ em águas superficiais foram anteriormente encontrados, tanto superiores (Likens *et al* 1977 e Swank & Douglass 1977) quanto inferiores (Feller & Kimmins 1979, Talbot & Enzeman 1985 e Buell & Peters 1988) aos obtidos na precipitação.

Por outro lado, todo o nitrogênio introduzido nos solos, na forma amoniacal, é transformado em NO₃⁻ em dias ou semanas. Como não se pode esperar que as cargas positivas do solo evitem a lixiviação do NO₃⁻, uma chuva mais intensa pode levá-lo ao lençol freático, aos rios e ao mar (Boyer 1971, Ferraz 1974). Segundo Malavolta & Neptune (1983), o NH₄⁺ "é retido temporária e superficialmente pelo complexo de troca; difunde-se depois para a solução do solo e é então nitrificado".

CONCLUSÃO Com base nos resultados obtidos, foi concluído que os elementos químicos nas águas de chuva no Vale do Quilombo provêm do oceano, além de refletir as condições de poluição atmosférica vigentes no local. O cálculo do fator de enriquecimento mostrou que a chuva do Vale do Quilombo apresenta enriquecimento de 3,29 de Cl⁻ e 14,5 de SO₄²⁻, não esquecendo a contribuição da deposição seca, uma vez que os coletores de chuva usados não eliminam a influência das partículas finas nas amostras de águas pluviais. Apesar da alta concentração de SO₄²⁻ e NO₃⁻ encontrada na

atmosfera, as águas de chuva e rio não mostraram evidência de acidez.

Por meio dos cálculos de correlação linear, foi verificado que as concentrações iônicas encontradas no Rio Quilombo não se correlacionam com as entradas nas águas de chuva do Vale do Quilombo; isto se deve à pronta resposta do rio à precipitação, em decorrência do seu regime torrencial, que por sua vez decorre da topografia acidentada da região.

Também não se verificou uma correlação significativa entre os teores dos íons analisados e a descarga do rio, certamente devido à mesma causa enunciada no parágrafo anterior.

O balanço iônico efetuado mostrou que apenas Na^+ e NO_3^- apresentam resultados positivos, enquanto Cl^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ apresentam balanço negativo.

A experiência de lixiviação dos solos mostrou que há retenção de SO_4^{2-} e Cl^- nesse meio. Também o SO_4^{2-} está sendo

altamente depositado no meio ácido do mangue, o que explica o valor negativo obtido no balanço deste íon. A mesma experiência comprova a não-retenção de NH_4^+ nesse meio.

Os balanços positivo de NO_3^- e ligeiramente negativo para o NH_4^+ determinados na bacia podem, em parte, ser explicados pela alta lixiviação do NO_3^- , embora a hipótese de sua injeção direta nas águas do rio não tenha sido descartada.

Agradecimentos As autoras agradecem à Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento (CETESB) o apoio logístico e a elaboração das análises químicas; ao Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), o fornecimento dos dados pluviométricos e fluviométricos; à Dra. Maria Cristina Forti; e a Clóvis Monteiro do Espírito Santo e a Domingos Donizeti Sardela pela cooperação nos trabalhos de campo e de laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORMANN, R.H. & LIKENS, G.E. 1970. The nutrient cycles of an ecosystem. *Scientific American*, **223**(4):92-101.
- BOYER, J. 1971. *Propriedades dos solos e fertilidades*. Salvador, UFBa. 196 p. (Programa de Textos Didáticos XL).
- BUELL, G.R. & PETERS, N.E. 1988. Atmospheric deposition effects on the chemistry of a stream in Northeastern Georgia. *Water, Air, and Soil Pol.*, **39**(3-4):275-291.
- CHRISTOPHERSEN, N. & WRIGHT, R.F. 1981. Sulfate budget and a model for sulfate concentrations in stream water at Birkenes, a small forested catchment in southernmost Norway. *Water Res.*, **17**(2):377-389.
- DANELON, O.M. 1988. *Influências antropogênicas na hidroquímica da Bacia do Rio Quilombo (Cubatão-SP)*. São Paulo. 77 p. (Dissertação de Mestrado, ESALQ/USP).
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA 1983. *Sistemática para análise de consistência de dados fluviométricos*. Brasília, DAEE. 127 p.
- FELLER, M.C. & KIMMINS, J.P. 1979. Chemical characteristics of small streams near Haney Southwestern British Columbia. *Water Res. Res.*, **15**(2):247-258.
- FERRAZ, E.C. 1974. *Poluição e agricultura. Fatos do nosso meio ambiente*. São Paulo, Editora Agronômica Ceres Ltda. 62 p.
- FERREIRA, C. & MOREIRA-NORDEMANN, L.M. 1985. Ocorrência de íons nas precipitações pluviais de Salvador - BA. *Rev. Bras. Geof.*, **3**:9-13.
- GALLOWAY, J.N. 1988. Effects of acid deposition on tropical aquatic ecosystems. In: RODHE, H. & HERRERA, R. eds. *Acidification in tropical countries*. New York, Wiley & Sons. p. 141-194.
- LIKENS, G.E.; BORMANN, F.H.; PIERCE, R.S.; EATON, J.S.; JOHNSON, N.M. 1977. *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. New York, Springer-Verlag. 146 p.
- LIVINGSTONE, D.A. 1963. Chemical composition of rivers and lakes. In: *Data of Geochemistry*. 6 ed. Washington, US Geological Survey. 652 p. (Paper 440G).
- MALAVOLTA, E. & NEPTUNE, A.M.L. 1983. *Características e eficiência dos adubos nitrogenados*. São Paulo, SN Centro de Pesquisa e Promoção do Sulfato de Amônia. 45 p. (Bol. Técn. 1).
- MASON, B.H. 1971. *Princípios de Geoquímica*. São Paulo, Polígono/USP. 403 p.
- MILLER, E.A.; COOPER, J.A.; FRAZIER, C.A.; PRITCHETT, L.C. 1985. *Cubatão aerosol source apportionment study*. São Paulo, CETESB. 137 p. (Rel. Final 1).
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M. 1977. *Étude de la vitesse d'alteration des roches ou moyen de l'uranium, utilisé comme traceur naturel Application a deux bassins du nord-est du Brésil*. França, 162 p. (These de Doctorat d'État, Université Paris VI).
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; BERTOLI, J.L.R.; CUNHA, R.C. DE A.; PALOMBO, C.R. 1983. *Análise química preliminar das águas de chuva de Cubatão - Impactos ambientais*. São Paulo, INPE. 13 p. (Rel. Final 2857 - PRE/396).
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; DANELON, O.M.; FORTI, M.C.; ESPÍRITO SANTO, C.M.; SARDELA, D.D.; LOPES, J.C.; MASET, B.; ABBAS, M.M. 1986. *Caracterização química das águas de chuva de Cubatão*. São Paulo, INPE. 63 p. (Rel. INPE-3965 - RPE/515).
- ORSINI, C.M.Q.; ARTAXO, P. NETO; TABAENIKS, M.H.; SOARES, V.L.; GERMANO, T.M. 1982. *Avaliação preliminar da qualidade do ar de Cubatão*. São Paulo, IFUSP. 79 p. (Rel.).
- OUALLE, A.R.C. 1985. *Estudo geoquímico de águas fluviais da Bacia do Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca - RJ. Niterói*. Rio de Janeiro. 85 p. (Dissertação de Mestrado, UFF).
- SANHUEZA, E.; CUENCA, G.; GÓMEZ, M.Z.; HERRERA, R.; ISHIZAKI, C.; MARTI, J.; PAOLINI, J. 1988. Characterization of the Venezuela environment and its potential for acidification. In: RODHE, H. & HERRERA, R. eds. *Acidification in tropical countries*. New York, Wiley and Sons. p. 197-255.
- SPENCER, K. & FRENEY, J.R. 1960. A comparison of several procedures for estimating the sulphur status of soil. *Australian Agr. Res.*, **2**(6):948-959.
- SWANK, W.T. & DOUGLASS, J.E. 1977. Nutrient Budgets for Undisturbed and Manipulated Hardwood Forest Ecosystems in the Mountains of North Carolina. In: CORREL, D.L. ed. *Watershed Research in Eastern North America. A Workshop to Compare Results*. Washington, Smithsonian Institution, v. 1, 343 p.
- SZIKSAY, M. 1973. Dados hidrogeoquímicos de íons na Bacia do Paraná. *Bol. IG-USP*, **4**:97-108.
- TALBOT, R.W. & ELZEMAN, A.W. 1985. Acidification of southern Appalachian Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **19**:552-557.
- TARDY, Y. 1969. *Geochimie des alterations. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique*. (Tese Fac. Sci. Strasbourg). Mem. Serv. Carte Geol. Als., n° 31. 199 p.
- VIEIRA, B.M.; FORTI, C.M.; TAVARES, M.F.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. 1987. Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região leste do Estado de São Paulo. *Res. Bras. Geof.*, **6**:17-23.
- WARBURTON, J.A.; MOLENAR, J.V.; OSWENS, M.S.; ANDERSON, A. 1980. Heavy metal enrichment in Antarctic precipitation and near surface snow. *Pageoph.*, **118**:1130-1144.
- WILSON, T.R.S. 1975. Salinity and the major elements of sea water. 2 ed. In: RIELY, J.R. & SKIRROW, G.S. eds. *Chemical Oceanography*. Orlando, Acad. Press, p. 365-413.

MANUSCRITO A654

Recebido em 17 de abril de 1990

Revisão do autor em 21 de setembro de 1990

Revisão aceita em 05 de outubro de 1990