INFLUÊNCIAS ANTROPOGÊNICAS NA HIDROQUÍMICA DA BACIA DO RIO QUILOMBO (CUBATÃO - SP)

OLGA MARIA DANELON

Orientadora: Dra. LYCIA M. MOREIRA - NORDEMANN

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Dezembro - 1988

Aos meus pais,
meus irmãos e familiares
DEDICO

AGRADECIMENTOS

- À Dra. Lycia M. Moreira-Nordemann, orientadora e amiga, que com paciência e segurança me conduziu na elaboração deste trabalho.
- À Diretoria do INPE, que permitiu e incentivou a realização deste trabalho.
- Ao CENA por ter me concedido a oportunidade de iniciar minha carreira, na pessoa do Dr. Enéas Salati, Diretor naquela época.
- À CETESB, pelo apoio logístico e, em especial ao químico Ivan Ronaldo Horal com quem sempre pude contar nas análises químicas.
- À CNEN, pelo suporte financeiro durante o período que cursei as disciplinas.
- Ao DAEE, pela presteza com que foram cedidos os dados pluviométricos e fluviométricos.
- Aos Amigos do Grupo de Geoquímica Ambiental, M. Cristina Forti, Clóvis M. do Espírito Santo e Domingos D. Sardela, pela grande cooperação nos trabalhos de campo e laboratório, incentivo, críticas e sugestões apresentadas, que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho.

- Ao Dr. Daniel Nordemann, Dra. M. Marlúcia Santiago, Dr. Jesus Marden dos Santos e Dr. Elias A.G. Zagatto pela amizade, críticas e sugestões apresentadas.
- Aos amigos João C. Lopez e Bruno Maset Filho pela amizade e colaboração nas coletas das amostras.
- Ao Dr. Eichii Matsui e em especial a M. Antonia Zambetta Perez pelas análises de δO_{18} realizadas na Seção de Isótopos Estáveis e Hidrologia no CENA.
- Ao amigo Joaquim Godoi Filho que executou os desenhos com paciência e perfeição.
- À Neide Cavalcanti pela eficiência e carinho com que datilografou este trabalho.
- Aos motoristas do INPE, pela dedicação com que participaram nos trabalhos de campo.
- Aos amigos Waldemar Tornisielo e Marilda Z. Abbas pelo incentivo.
- À todas as pessoas aqui não citadas, mas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

Í N D I C E

	<u>página</u>
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xi
SUMMARY	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DA REGIÃO	8
2.1. Clima	11
2.2. Geologia	14
2.3. Solos	17
2.4. Vegetação	18
2.5. Hidrologia	18
3. METODOLOGIA	20
3.1. Amostragem de águas do rio	23
3.2. Coleta de águas de chuvas	25
3.3. Coleta de amostras de solos	27
3.4. Métodos analíticos	28
3.5. Tratamento Estatístico	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Águas de chuva	35
4.1.1. Contribuição iônica efetiva das águas de chuva	41
4.2. Água do Rio Quilombo	42
4.2.1. Determinação de δO_{18}	49

	<u>página</u>
4.2.2. Balanço iônico	54
5. CONCLUSÕES	64
6. LITERATURA CITADA	68

LISTA DE FIGURAS

página

Figura 1. Ciclo do enxofre, segundo	Nguyen	
(1976), adaptado de Friend (1973) e Kellog		
et alii (1972)		5
Figura 2. Localização da bacia estudada em	relação	
ao estado de São Paulo, vendo-se ainda	a	
região industrial de Cubatão (V	assinala	
as indústrias aí existentes)		9
Figura 3. Bacia do Quilombo mostrando o local de co-		
leta das amostras		10
Figura 4. Fluxo do vento entre a brisa terrestre e o		
vento catabático (resfriamento da montanha)		
observado sob condições de anticiclone (al		
ta pressão), durante a noite (adaptado de		
Oliveira, 1985)		12
Figura 5. Fluxo do vento combinado entre a brisa ma-		
rítima e o vento anabático (aquecimento da		
montanha), observado sob condições de anti		
ciclone (alta pressão durante o dia (adap-		
tado de Oliveira, 1985)		13
Figura 6. Precipitação mensal no Vale do Quilombo e		
Cubatão		15

Figura 7. Frequência de vazão para o período de 21. 10.71 - 31.12.83	21
Figura 8. Curva chave (vazão x cota) do Rio Quilombo segundo dados fornecidos pelo DAEE, de 1979 a 1983	22
Figura 9. Relação pluviometria versus vazão observada no Rio Quilombo	24

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 1. Valores máximos, mínimos, média e desvio padrão do pH e ions Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ (em mg.l^{-1}) e intervalos de confiança de 90% para águas de chuva no Vale do Quilombo	36
Tabela 2. Contribuição efetiva dos ions Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ das águas de chuva em $\text{t.km}^{-2}.\text{ano}^{-1}$	41
Tabela 3. Valores máximos, mínimos, médios e desvio padrão do pH, vazão (m^3/s), sais totais e ions Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- (mg.l^{-1}) e os intervalos de confiança ao nível de 90% para as águas do Rio Quilombo	44
Tabela 4. Comparação entre os valores iônicos médios obtidos para o Rio Quilombo com vários dos rios do Brasil e do Globo (mg.l^{-1})	46
Tabela 5. Valores de δO_{18} , Cl^- e Na^+ em amostras de água do Rio Quilombo e as vazões correspondentes às datas de coleta	53
Tabela 6. Balanço iônico ($\text{t.km}^{-2}.\text{ano}^{-1}$) na bacia do Rio Quilombo	55

Tabela 7. Médias das três "lavagens" (mg.l^{-1}) dos	
perfis de solos coletados no Vale do Mogi,	
no Quilombo e no mangue	58

INFLUÊNCIAS ANTROPOGÊNICAS NA HIDROQUÍMICA DA
BACIA DO RIO QUILOMBO (CUBATÃO - SP)

Autora: OLGA MARIA DANELON

Orientadora: Dra. LYCIA M. MOREIRA-NORDEMANN

RESUMO

No período de abril de 1984 a outubro de 1985, estudou-se a concentração de SO_4^{2-} nas águas do Rio Quilombo, em função das contribuições de origem natural e antropogênica.

Além do SO_4^{2-} , foram dosados os íons: Na^+ , Cl^- , NO_3^- e NH_4^+ nas águas de chuva e do rio com a finalidade de possibilitar comparações, estabelecer possíveis correlações e fornecer subsídios para o balanço de massa.

A lixiviação dos solos da região, avaliada em laboratório demonstrou que há adsorção de SO_4^{2-} e Cl^- . Para o SO_4^{2-} em especial, a adsorção pelo solo e sobretudo a retenção no mangue, justifica os baixos teores do mesmo nas águas do Rio Quilombo, embora a introdução deste íon na bacia, via atmosfera, seja bastante significativa.

ANTHROPOGENIC INFLUENCES IN THE HIDROCHEMICAL
OF QUILOMBO RIVER BASIN (CUBATÃO - SP)

Author: OLGA MARIA DANELON

Adviser: Dra. LYCIA M. MOREIRA-NORDEMANN

SUMMARY

From April 1984 through October 1985 the concentration of SO_4^{2-} in the Quilombo River water as a function of natural and anthropogenic contributions was studied.

Na^+ , Cl^- , NO_3^- and NH_4^+ ions were also measured, both in rain and river water, in order to study possible correlations and to establish a general budget of these ions in the basin.

The lixiviation of this region soils was performed in laboratory and showed that SO_4^{2-} and Cl^- ions are adsorbed by them. Specially for SO_4^{2-} this adsorption by soils and mainly the retention by the mangrove, explains the low level concentration found in the Quilombo River waters, although its input in the Quilombo Valley through the atmosphere is very high.

1. INTRODUÇÃO

A atividade humana em geral, a progressiva industrialização em particular, provocam uma crescente injeção de substâncias poluentes na atmosfera, alterando a sua composição química, e conseqüentemente influenciando na composição das águas superficiais, poluindo os solos e degradando a vegetação. Os estudos de variação da composição química das águas dos rios, como consequência de poluentes via atmosfera, por ações antrópicas, são ainda relativamente raros. Alguns no entanto podem ser citados tais como os de CHRISTOPHERSEN et alii (1981), FELLER e KIMMINS (1979); GALLOWAY (1988) e SANHUEZA et alii (1988), sendo que todas estes mesmos trabalhos foram realizados em países estrangeiros. No Brasil, estudos científicos sobre poluição atmosférica surgiram a partir da década de 70 e dentre eles podem ser citados ORSINI (1977, 1982, 1983), FORTI (1985), de MELLO (1987, 1988), ESPÍRITO SANTO (1987) e MOREIRA-NORDEMANN (1987).

Estudos considerando a influência atmosférica

no comportamento geoquímico de águas superficiais, por exemplo, que considerem a interação atmosfera e águas fluviais são ainda mais raros: recentemente um trabalho deste gênero foi efetuado na Floresta da Tijuca, RJ (OVALLE, 1985, SILVA FILHO, 1985) e anteriormente um outro trabalho foi realizado na Bacia do Rio Preto, Bahia (MOREIRA-NORDEMANN, 1978). Em ambos os estudos citados, apenas foram estudados o sódio, cálcio, potássio, magnésio e cloreto nas águas atmosféricas e superficiais das bacias. Por outro lado, ainda mais raros e recentes em nosso país são os estudos considerando poluição atmosférica e suas consequências em bacias fluviais, pois os mesmos só agora começam a ser realizados.

Uma preocupação recente no meio científico, tem sido o estudo do comportamento dos compostos de enxofre e nitrogênio na biosfera. Estes compostos têm sido apontados como agentes principais da acidez das águas de chuva. Por sua vez, a acidificação das águas pluviais pode não só acarretar as mudanças acima especificadas (alteração na composição das águas superficiais, acidificação dos solos) mas também proporciona prejuízos sensíveis para a fauna e a flora.

A injeção de compostos de nitrogênio e enxofre na atmosfera vem sendo verificada desde o início da era industrial e intensificando-se à medida em que a industrialização progride, podendo trazer sérias consequências e alterar o ambiente. O comportamento destes compostos na nature-

za, a médio e longo prazo, não é conhecido, pois somente agora também tais estudos começam a ser realizados, embora o ciclo do enxofre na atmosfera esteja, relativamente, bem determinado (NGUYEN, 1976; KELLOG et alii, 1972).

O objetivo deste trabalho é efetuar o balanço de massa do sulfato na bacia hidrográfica do rio Quilombo, e a partir deste balanço, tentar estabelecer o comportamento do sulfato tanto de origem natural quanto antropogênica nesta bacia. Paralelamente objetiva-se também obter o balanço de massa de sódio, cloreto, nitrato e amônio nesta mesma bacia, à fim de se obter informações suplementares e estabelecer possíveis correlações entre os resultados obtidos.

A justificativa da escolha do enxofre (sob forma de sulfato) como elemento a ser estudado, o método adotado na realização do trabalho, assim como a bacia hidrográfica selecionada serão discutidos a seguir.

Os principais compostos de enxofre, de origem antropogênica, injetado na atmosfera são o SO_2 produzido sobretudo pela combustão de matéria orgânica e queima da biomassa, e o H_2S , originado principalmente da refinação de petróleo. Outras fontes de origem natural, tais como o oceano, os solos, as erupções vulcânicas e a decomposição da matéria orgânica também apresentam uma contribuição em SO_2 e em H_2S .

O ciclo do enxofre é apresentado de forma esquemática na Figura 1 (NGUYEN, 1976; KELLOG et alii, 1972; FRIEND, 1973). Oxidações sucessivas do SO_2 e H_2S , em meio aquoso e em presença de oxigênio dissolvido e de agentes catalisadores, conduzem rapidamente à formação do SO_4^{2-} , e (H_2SO_4). Este ácido pode se dissociar em presença de água e produzir SO_4^{2-} . As gotas de H_2SO_4 e os aerossóis contendo SO_4^{2-} transitam na atmosfera e se depositam no oceano e nos continentes. Os sulfatos contidos na água e no solo, absorvidos pelas plantas, transformam-se em sulfatos orgânicos pela ação das bactérias redutoras (NGUYEN, 1976). Estes compostos oxidam-se no ar segundo mecanismos e uma cinética ainda mal conhecidos. No momento da sua decomposição, as plantas liberam H_2S por redução e assim recomeça o ciclo.

Um estudo do comportamento de um determinado composto químico no ambiente deve compreender a entrada atmosférica, o exutório natural, passando pelos seguintes compartimentos: 1. vegetação; 2. solo, subdividido em zona de raízes, zona não-saturada e zona saturada e; 3. substrato rochoso.

Tal estudo seria completo e abrangente, porém de difícil execução, além de requerer um longo período para ser realizado. Por outro lado, um balanço geoquímico é exequível, aplicando-se um modelo simplificado, numa bacia hidrográfica. Como entrada do sistema considera-se a chuva,

Figura 1. Ciclo do enxofre, segundo Nguyen (1976) adaptado de Friend (1973) e Kellog et alii (1972).

principal agente de "lavagem" e precipitação na atmosfera, assim como uma das principais fontes de elementos químicos nas águas superficiais. O rio, exutório natural das águas da bacia é considerado como saída do sistema. Efetua-se o balanço pela medida dos teores dos elementos nas águas de chuva e do rio, considerando-se a pluviometria da bacia e a descarga do rio. Deste modo, através do balanço hidrológico e da concentração dos elementos obtém-se também o balanço de massa. Conforme o resultado seja positivo ou negativo, e haja ou não equilíbrio no sistema, e em função do grau de detalhamento que se planeja investigar, efetua-se se possível um estudo nos outros compartimentos do sistema, a fim de determinar o ciclo completo do elemento no ambiente.

Este modelo simplificado foi adotado na realização do presente trabalho. O enxofre foi escolhido por ser um excelente parâmetro indicador da existência de poluição num determinado meio. Por outro lado, como foi visto anteriormente (NGUYEN, 1976; KELLOG et alii, 1972), compostos de enxofre são transformados rapidamente em sulfatos, num ciclo conhecido. Procurou-se dosar sulfato nas águas de chuva e do rio e efetuou-se o balanço. Com a finalidade de possibilitar comparações e estabelecer possíveis correlações, os teores de outros íons foram medidos tanto na entrada como na saída do sistema: Na^+ , Cl^- , NH_4^+ e NO_3^- .

A pequena bacia do Rio Quilombo, na região de

Cubatão, foi selecionada para a realização deste estudo. Nesta área, está instalado um polo industrial do qual fazem parte siderúrgicas, indústrias químicas, de fertilizantes, refinarias etc., situado em área geograficamente muito limitada. A presença deste polo industrial é responsável pela injeção de gases e materiais particulados na atmosfera, poluindo-a. Essa poluição atmosférica foi anteriormente determinada por ORSINI et alii (1982) e MILLER et alii (1985) que demonstraram existir um alto teor de material particulado em suspensão na atmosfera com elevadas taxas de enxofre. MOREIRA-NORDEMANN et alii (1983) efetuaram medidas preliminares nas águas de chuva da região de Cubatão, encontrando altos teores de SO_4^{2-} e NH_4^+ , sobretudo nas coletas realizadas em Vila Parisi, o que sugere que existe $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ incorporado à chuva, sendo possivelmente evacuado pelas águas de drenagem. Por outro lado, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) mantém uma rede de monitoramento da qualidade do ar constante na região, e os resultados obtidos revelam que altos teores de SO_2 são frequentemente aí detectados. Os resultados obtidos nos trabalhos anteriormente citados, a existência de medidas de descarga durante longo período e a facilidade de acesso ao local, determinaram a escolha da bacia do Rio Quilombo para realização do presente estudo.

2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DA REGIÃO

O município de Cubatão está localizado na Baixada Santista, litoral do Estado de São Paulo, entre $28^{\circ}27'20''$ e $29^{\circ}56'25''$ de latitude sul e $46^{\circ}18'00''$ e $46^{\circ}29'30''$ de longitude, oeste, formando uma área de 160 km^2 . Na Figura 2 está mostrada a região estudada, sua localização, assim como estão assinaladas as indústrias aí existentes. O Vale do Quilombo, local onde foi realizado este estudo, é uma área verde de $66,7 \text{ km}^2$, incluída no município, situada na altura do quilômetro 66 da estrada Piaçaguera-Guarujá, entre a Serra do Quilombo e a Serra do Morrão. A configuração da bacia está mostrada na Figura 3.

A Serra do Mar na região estudada, apresenta altitudes de até 1000 m, sendo que a área urbanizada e industrializada situa-se em partes planas (aproximadamente 40 km^2), algumas das quais correspondem a aterros de antigos mangues, entrecortados por alguns morros cujas altitudes em média não ultrapassam 200 m.

Figura 2. Localização da Bacia estudada em relação ao Estado de São Paulo, vendo-se ainda a região industrial de Cubatão (∇ assinala as indústrias aí existentes).

Figura 3. Bacia do Rio Quilombo mostrando o local de coleta das amostras.

2.1. Clima

O clima, no litoral paulista é tropical úmido, do tipo "Af" na classificação de Köppen (clima sempre úmido; com temperatura média do mês mais frio superior ou igual a 18°C) e, nos pontos mais altos, "Cfa" (clima sempre úmido, onde o mês mais frio registra temperatura inferior a 18°C e no mês mais quente superior a 22°C) (SANTOS, 1965).

Segundo OLIVEIRA (1985), toda a região tropical do Atlântico Sul é dominada por um anticiclone sub-tropical marítimo com centro entre as latitudes de 20°S e 30°S . No inverno, oscila para o norte e intensifica-se dominando completamente o continente; o avanço do anticiclone é caracterizado pelo aumento da pressão atmosférica de abril a setembro, cuja média é 1013,2 mb.

Em uma análise detalhada da direção dos ventos na região de Cubatão e Vila Parisi, OLIVEIRA (1985) mostra que, com exceção dos meses de setembro a dezembro quando se observa um forte domínio dos fluxos de oeste-sudoeste durante grande parte do tempo, o fluxo de nordeste predomina à noite (Figura 4) e está associado ao vento de drenagem da Serra do Mar, enquanto o fluxo de sudoeste ocorre com maior frequência durante o dia (Figura 5), coincidindo com a maior intensidade da brisa marítima.

Figura 4. Fluxo do vento entre a brisa terrestre e o vento catabático (resfriamento da montanha) observado sob condições de anticiclone (alta pressão), durante a noite, (adaptado de Oliveira, 1985).

Figura 5. Fluxo do vento combinado entre a brisa marítima e o vento anabático (aquecimento de montanha) observado sob condições de anticiclone (alta pressão) durante o dia, (adaptado de Oliveira, 1985)

Com relação às faixas de velocidades do vento, OLIVEIRA (1985) verificou que em qualquer época do ano, as faixas mais frequentes se situam entre 0,0 a 1,5 m/s com mais de 50% de ocorrência, e entre 1,6 a 2,5 m/s com 30% de ocorrência. Rajadas máximas podem ocorrer, inclusive nos meses de inverno, atingindo valores superiores à 15 m/s. A distribuição anual das porcentagens de calmaria indicam que estas podem atingir entre 16% e 20%, ocorrendo sobretudo entre a madrugada e o amanhecer, período onde é frequente o fenômeno da inversão térmica, sobretudo no inverno (junho a setembro), com duração média de apenas três horas).

A precipitação pluviométrica total anual da região de Cubatão é superior a 2400 mm (média de 1940 a 1983). No Vale do Quilombo a pluviometria vem sendo registrada pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) desde 1980 e apresenta uma média anual até 1985 de 2694 mm. Observa-se na Figura 6 a distribuição dos valores médios mensais obtidos para os dois locais, e que, mesmo não havendo uma estação seca, os meses de maio, junho e julho apresentam uma diminuição considerável na precipitação.

2.2. Geologia

O trecho da Baixada Santista apresenta uma base geológica muito simples, em que a área é constituída por

Figura 6. Precipitação mensal do Vale do Quilombo e Cubatão.

um embasamento cristalino de idade pré-devoniana e uma cobertura sedimentar (RODRIGUES, 1965).

No embasamento cristalino há predominância de rochas metamórficas, principalmente gnaisses e, em menor proporção, migmatitos, ocorrendo também invasão por emanações de magmas graníticos nas rochas metamórficas. As numerosas ilhas que aparecem além da linha de costa correspondem aos afloramentos do embasamento.

A cobertura sedimentar cenozóica, constituída de sedimentos não-litificados, com grãos soltos ou frouxamente ligados entre si, constituem as planícies (RODRIGUES, 1965), resultantes de processos recentes de sedimentação fluvial e marinha. Estes depósitos sedimentares quaternários constituem uma pequena faixa que tem largura máxima de 24 km. Apresentam-se praticamente sem declividade, o que dificulta o escoamento das águas.

Observa-se, portanto, a presença de trechos planos na área de sedimentação onde estão instaladas as indústrias, e trechos mais acidentados na região da serra, correspondentes ao embasamento.

2.3. Solos

De acordo com QUEIROZ-NETO e KÜPPER (1965), o gnaiss foi progressivamente agredido nas superfícies expostas por uma série de agentes de intemperismo, originando assim o solo "terra", que vem a formar sobre o gnaiss o manto do intemperismo. Esse manto de intemperismo escorrega e se acumula nos sopés ou nas regiões de baixa declividade na forma de argilas, areias, seixos e solo orgânico. Os solos dos grupos latossolo vermelho-amarelo e litossol, formados diretamente da decomposição da rocha cristalina primária só são encontrados nas encostas da serra e nos morros (BRANCO, 1984), formando portanto os limites da Baixada. QUEIROZ NETO e KÜPPER (1965) relataram que na planície, junto às encostas, são encontrados "aluviões", solos mais férteis da planície, que recebem a denominação regional de "barro-boi". O solo predominante nas partes secas da Baixada é do tipo podsol hidromórfico, solo arenoso, muito ácido e pouco fértil.

Ocupando largas extensões junto às embocaduras dos rios, em terrenos baixos atingidos pela água das marés estão os manguezais, um solo lodoso, semi-líquido (QUEIROZ NETO e KÜPPER, 1965).

2.4. Vegetação

Ao observar a região do Vale do Quilombo num raio de 30 km, tendo como centro o rio, percebe-se que esta é a única área ainda recoberta por vegetação nativa na quase totalidade de sua bacia hidrográfica (HIDROBRASILEIRA S.A., 1985). A exuberância da antiga Mata Tropical Atlântica ou floresta latifoliada úmida de encosta, com folhas perenes e hidrófilas, caracteriza-se por uma vegetação densa, na qual destacam-se árvores de grande porte, apresentando 20 ou 25 metros de altura. COUTINHO (1962) relaciona como ocorrência comum, entre outras espécies, as sinúsias: arbória, arbustiva, das lianas, das epífitas e herbácea.

Outras formações vegetais ocorrem condicionadas a fatores especiais do meio ambiente, como por exemplo a invasão de marés, que determina a ocorrência de vegetação de mangue em alguns pontos da região.

Observa-se também a existência de pequenas áreas de culturas de subsistência e de bananais e seringais.

2.5. Hidrologia

A bacia hidrográfica da região de Santos apresenta rios com dois tipos de escoamento: no primeiro tipo en

contram-se os rios que nascem no alto da serra e são drenados diretamente para o oceano. Devido ao grande desnível - 700 a 1000 m - e à pequena distância entre a nascente e a planície, estes cursos d'água assumem um aspecto torrencial, transportando grandes quantidades de sedimentos que são depositados no estuário. Pertencem a esse tipo os rios Quilombo e Mogi, além dos rios Cubatão, Piaçaguera, Perequê e Jurubatuba.

No segundo tipo, acham-se os rios de cursos pequenos, praticamente de planícies. Duas vezes ao dia, devido ao movimento das marés, entram em contato direto com a água salobra. Os rios Casqueiro, Boturoca ou Branco, Santo Amaro, Cascalho, Saboó etc., constituem exemplos deste tipo.

A vazão do rio Quilombo é medida sistematicamente pelo DAEE desde 1971, e a vazão média obtida até 1985 é de $4 \text{ m}^3/\text{s}$. Detalhes sobre a vazão do rio Quilombo assim como o histograma de frequências das vazões serão apresentadas no capítulo Metodologia.

3. METODOLOGIA

Este capítulo trata dos métodos utilizados na coleta das águas de chuva, rio e solos, assim como os métodos de análise química das amostras e o tratamento estatístico aplicado.

A Figura 7 mostra a frequência de vazão obtida entre 1971 e 1985, a vazão média ($4 \text{ m}^3/\text{s}$) está também assinalada na mesma figura.

Os valores de vazões anotados no momento da coleta e usados para os cálculos da média ponderada, foram obtidos através da leitura da altura do rio em uma régua limétrica.

Segundo dados fornecidos pelo DAEE, esta altura medida relaciona-se à vazão do rio através de uma curva-chave (Figura 8) que, para o Rio Quilombo, pode ser expressa pelas equações:

Figura 7. Frequência de vazão para o período de 21/10/71 a 31/12/83.

Figura 8. Curva-chave (vazão x cota) do Rio Quilombo segundo dados fornecidos pelo DAEE, de 1979 a 1983.

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

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

onde:

Q = vazão

H = altura observada na régua linimétrica

Os valores diários de precipitação na bacia do Rio Quilombo e a altura do rio observados no local durante o período de coleta foram plotados. Observou-se que o tempo de resposta do Rio Quilombo é pequeno. Esta resposta pode se atribuída à topografia acidentada da região e também à pequena área da bacia hidrográfica. Pode-se verificar esta relação na Figura 9, a qual apresenta os valores de precipitação e cota diárias durante os meses de fevereiro-março e abril de 1985.

3.1. Amostragem de águas do rio

As amostras de água do Rio Quilombo foram coletadas aproximadamente a 11 km da sua foz (Figura 3). O acesso ao ponto de coleta é através da estrada municipal de terra, com uma extensão aproximada de 4.500 metros a partir do quilômetro 66 da Via Piaçaguera a esquerda no sentido Cubatão-Guarujá. As coletas das amostras de água no Rio Qui-

Figura 9. Relação pluviométrica versus vazão observada no Rio Quilombo (pluviometria fornecida pelo DAEE, e observações de cotas da autora).

lombo foram realizadas, sempre que possível, a cada 15 dias, iniciando-se em abril de 1984 e estendendo-se até outubro de 1985, num total de 40 coletas.

As amostras foram coletadas em 3 frascos de polietileno de 1 litro, sendo o primeiro conservado em H_2SO_4 (1ml.l^{-1}) para análise de NH_4^+ e NO_3^+ , o segundo com HNO_3 (1ml.l^{-1}) para análise de SO_4^{2-} e o terceiro foi mantido em temperatura baixa, entre 2 e 4°C , para análise dos íons restantes (Cl^- e Na^+) (STANDARD METHODS, 1975). As amostras ficaram armazenadas durante uma semana após as coletas.

Para análise de δO_{18} nas águas do Rio Quilombi, coletaram-se as amostras em frascos de polietileno de 100 ml. Tomaram-se cuidados especiais para evitar evaporação, de forma a manter-se a relação isotópica. As mesmas foram transportadas em caixas de isopor e mantidas sob temperatura baixa (-5°C) até o momento da análise.

3.2. Coleta de águas de chuva

Para amostragens da água de chuva utilizou-se um hemisfério de acrílico com 54 cm de diâmetro, apoiado em um tripé de madeira, protegido por uma tela de "nylon" e ligada a um recipiente de polietileno de 10 litros de capacidade, por uma mangueira do mesmo material. Este coletor pos-

sui $(86 \pm 8)\%$ de rendimento e estava situado a um metro do solo.

A metodologia estudada foi amplamente testada (RIBEIRO FILHO, 1975; FERREIRA e MOREIRA-NORDEMANN, 1984 e TAVARES et alii, 1983). Tomou-se toda precaução para que não houvesse contaminação, sendo todo o sistema previamente lavado, primeiramente com detergente e bastante água de torneira, para completar utilizou-se uma solução 50% de ácido nítrico e, finalmente, água deionizada até completa remoção do ácido.

Os recipientes coletores eram substituídos se manalmente, havendo ou não amostras de chuva. Essas amostras de chuva corresponderam portanto à uma média semanal da precipitação ocorrida, obtendo-se assim amostras representativas médias da deposição total. Estas amostras correspondem também a 208 eventos ocorridos durante o período total de amostragem. Considera-se evento uma precipitação individual, ou seja, uma chuva. Segundo LIKENS et alii (1977) os intervalos de amostragens de uma semana são suficientes para se obter dados acurados na química das precipitações.

Tomou-se uma alíquota de 1 l do total da amostra para as análises químicas. A essas amostras não se adicionou qualquer tipo de preservante, somente foram mantidas em temperatura entre 2 e 4°C e ao abrigo da luz até o momen-

to da análise.

A pluviometria correspondente a cada coleta foi obtida no Posto Quilombo, prefixo E3-252, monitorado pelo DAEE.

3.3. Coleta de amostras de terra

No mês de outubro de 1984, coletou-se um total de 26 amostras de terra em vários pontos da região. Coletaram-se algumas amostras de superfícies e 5 amostras de terra em profundidade variada distribuídas da seguinte forma:

- . um solo na região do Vale do Quilombo em um barranco à margem direita do Rio Quilombo, e
- . 4 solos na região do Vale do Mogi, sendo 3 coletados em barrancos próximos à indústria Copebrás à margem direita do Rio Mogi e um em profundidade na encosta da Serra do Morrão à esquerda do rio.

Os solos coletados são do tipo latossol vermelho, amarelo, podzólico e de aluvião.

Coletaram-se também 3 amostras de terra de superfície no manguezal, sendo uma na área dragada, outra na

região arenosa porém seca e a última a uma distância de aproximadamente 150 metros da área dragada. As amostragens de terra foram efetuadas em outros locais além do vale do Quilombo, o que não afeta a representatividade das amostras uma vez que a região do Vale do Mogi apresenta características similares à do Vale do Quilombo, do ponto de vista geológico, orográfico e climático.

É necessário salientar a dificuldade encontrada na coleta de amostras de solo na região: a maior parte da área plana estando ocupada por indústrias e/ou estando urbanizada torna impossível a obtenção de tais amostras. Os morros também são inacessíveis pois embora não urbanizados são propriedades de indústrias da região, e que dificultam qualquer tentativa de penetração e consequentemente de obtenção das referidas amostras: foi encontrada grande resistência por parte das indústrias, na obtenção da permissão para coleta de amostras nestas áreas.

3.4. Métodos analíticos

As análises químicas foram efetuadas nos laboratórios da CETESB e do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), aproximadamente 10 dias após a coleta e os métodos analíticos empregados para as águas de chuva, rio e solução do solo foram os mesmos.

Para a determinação do Na^+ usou-se o espectro_fotômetro de absorção atômica que apresenta um limite de detecção de $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ para esse elemento.

O NH_4^+ foi determinado pelo método automático do fenato, o Cl^- pelo método do tiocinato férrico e o $(\text{NO}_3^-)\text{N}$ pela redução por cádmio seguida de colorimetria do nitrato resultante, todos utilizando-se de um aparelho de marca Tech_nicon tipo Auto-Analyser CSM6 que possui um limite de detecção de $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ para o Cl^- , $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$ para o NH_4^+ e $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ para o NO_3^- . A precisão dos resultados obtidos através destes métodos é melhor que 10%.

Para se determinar SO_4^{2-} utilizou-se o método turbidimétrico, que possui uma precisão boa, porém o limite de detecção desse método é muito alto (2 mg/l), o que significa que somente concentrações mais altas que este valor puderam ser detectados. Infelizmente este era o único método disponível no decorrer do presente estudo, e é forçoso reconhecer que um resultado mais preciso poderia ter sido obtido caso um método mais sensível fosse disponível.

Para o cálculo dos valores médios ponderados, no caso de amostras com concentrações abaixo do limite de detecção do aparelho, considerou-se os resultados como sendo metade deste limite. Para todos os métodos utilizados, com exceção do SO_4^{2-} , estes limites são baixos e poucas amostras

apresentaram tais valores. Para o SO_4^{2-} , cujo método utilizado para sua determinação apresenta um limite de detecção muito alto (2 ppm), preferiu-se considerar como teor zero todas as amostras que apresentaram valores abaixo do limite de detecção, que embora subestimados são mais representativos por corresponderem a valores mínimos definidos.

As medidas de pH das amostras de água do rio foram todas realizadas, no máximo, até 4 horas após a coleta. Para tal medida utilizou-se um potenciômetro de marca Imbra-crios modelo IA-601 e eletrodo de vidro marca Analion; a precisão das medidas foi melhor que 5%.

As concentrações de sais totais em suspensão na água do rio foram obtidas por gravimetria.

As análises de variações das concentrações de δO^{18} foram realizadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), utilizando-se um espectrômetro de massa Micromass 602E. As amostras foram preparadas segundo o método do equilíbrio isotópico entre a água e o dióxido de carbono, proposto por EPSTEIN & MAYEDA (1953), e o método de análise foi o descrito por MATSUI (1980).

Os solos, após serem secos ao ar (TFSA), foram peneirados, obtendo-se grânulos iguais ou menores que 250 μm . Na tentativa de se determinar os íons solúveis em água, e portanto facilmente lixiviados para os rios, proce-

deu-se a lavagem dos solos homogeneizando 50 g desse solo em 500 ml de água deionizada, durante 30 minutos. Após a lavagem, a mistura foi separada através de centrifugação a uma velocidade de 4500 rpm (rotação limite da centrífuga) durante um tempo de 15 min. A parte líquida foi armazenada em refrigerador a 4°C até a análise química, e a fase sólida foi seca em estufa a 45°C por 24 horas e sofreu todo processo de lavagem, centrifugação e secagem por mais duas vezes. O método de lavagem dos solos foi adotado e pode ser justificado devido ao objetivo deste trabalho. Não houve a intenção de efetuar um estudo pedológico na região, tão pouco caracterizá-los do ponto de vista geoquímico. Deste modo, não se determinaram os íons trocáveis e nem o teor total em elemento nos solos. A finalidade era apenas constatar, se a deposição seca e úmida, via atmosfera, era retida nos solos ou facilmente lixiviada para o rio. Neste caso, apenas uma lavagem seria suficiente. Embora fosse possível obter teores mais elevados, com ataque levemente ácido (ENSMINGER, 1954), foi preferível utilizar apenas água para simular ao máximo possível as condições naturais. O SO_4^{2-} por exemplo, poderia ser mais intensamente lixiviado, se os solos fossem tratados com 0,5 M de acetato de amônia e 0,25 M de ácido acético (OIEN, 1979).

Para as medidas do pH, homogeneizaram-se 20 g de solo em 50 ml de água desmineralizada e obteve-se os valo

res de pH (RAIJ, 1986) com o auxílio de um pHmetro Imbra-
crios.

3.5. Tratamento estatístico

A fim de verificar a representatividade das amostragens efetuadas, empregaram-se tratamentos estatísticos. Foram efetuadas amostragens aleatórias (casuais) simples, isto é, admitindo-se que todos os elementos da amostra têm igual probabilidade de pertencerem à população e todas as possíveis amostras têm também igual probabilidade de ocorrer.

Admitindo-se como hipótese que a distribuição de probabilidade das amostras obtidas (chuva e rio) obedecem a uma distribuição normal, calcularam-se as médias ($\bar{x}$) e os desvios (S_x) para as concentrações através das expressões I e II abaixo:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N P_i C_i}{\sum_{i=1}^N P_i} \quad \text{I}$$

$$S_x = \left\{ \frac{N}{(\sum P_i)^2} \times \left[\frac{N \sum_i (C_i P_i)^2 - (\sum_i C_i P_i)^2}{(N - 1)} \right] \right\} \quad \text{II}$$

onde:

N = número de elementos da amostragem

Ci = concentração

Pi $\left\{ \begin{array}{l} = \text{pluviometria para a chuva} \\ = \text{vazão para o rio} \end{array} \right.$

As médias ($\bar{y}$) e os desvios-padrão para a pluviometria (S_y), para a vazão e pH foram estimadas a partir das expressões III e IV:

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y_i}{N} \quad \text{III}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_i - \mu)^2}{N - 1}} \quad \text{IV}$$

onde:

N = número de elementos da amostragem

y_i = pluviometria ou vazão, conforme a amostra tratada

μ = média da série histórica obtida para a pluviometria (5 anos) e vazão (14 anos).

Os intervalos de confiança para as médias das concentrações foram estimados através do teste t-Student, e para os desvios através do teste Qui-quadrado, ao nível de 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.

Aplicando-se o teste de igualdade entre a média para uma série de 5 anos de medidas de pluviometria (1980-1984), e a média obtida durante o período da amostragem, verificou-se que, a um nível de 95% de confiança, a hipótese de igualdade entre as mesmas deve ser aceita. Portanto, pode-se afirmar que o período de amostragem da chuva é representativo. Este mesmo teste foi aplicado para a vazão do rio, considerando uma série de 14 anos de medidas e este mostrou que a um nível de 95% de confiança deve-se rejeitar a hipótese de igualdade entre elas.

Considerando-se que no caso específico da Baía do Quilombo, o período de 14 anos é muito longo, e pode ter havido modificações no quadro natural em decorrência de influências de caráter antropogênico, aplicou-se o mesmo teste de igualdade, porém utilizando-se a média de uma série de vazão de 5 anos (1980-1984), coincidente com o utilizado para a pluviometria. O teste mostrou que a um nível de 99% de confiança as médias são iguais, donde conclui-se que o período de amostragem do rio é representativo.

A fim de verificar a existência de alguma relação entre os vários parâmetros estudados, utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson. Os resultados decorrentes do tratamento estatístico empregado serão discutidos no Capítulo 4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as águas de chuva, rio e solução do solo serão representados neste capítulo, juntamente com as discussões dos mesmos apoiadas na literatura encontrada.

4.1. Águas de chuva

A água de chuva desempenha um papel fundamental na lavagem da atmosfera, levando consigo praticamente todos os elementos solúveis nela contidos. Observaram-se através de estudos científicos recentes, alterações na composição química da água de chuva decorrentes sobretudo das atividades humanas (LIKENS e BORMANN, 1974; FROHLIGER e KANE, 1975; GALLOWAY, 1988; McDOWELL, 1988; DIANWU e JILLING, 1988). As concentrações dos elementos naturais ou artificiais encontrados na chuva estão relacionados à frequência e ao volume de água precipitada. Para minimizar o efeito destes sobre

as concentrações de íons, pondera-se as mesmas com as pluvio metrias correspondentes, obtendo-se assim valores médios ponderado (equação I, item 3.5). Efetuaram-se estes cálculos para todas as amostras de chuva disponíveis e para todos os íons analisados, gerando assim a Tabela 1, onde também são mostrados os valores máximos, mínimos, médias, desvios padrão, e os intervalos de confiança para as mesmas.

Tabela 1. Valores máximos, mínimos, médias e desvios padrão do pH e íons Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ (em mg.l^{-1}) e intervalos de confiança de 90% para águas de chuva no Vale do Quilombo.

	Máximo	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
pH	7,20	4,52	6,01	0,36	0,94	0,77-1,32

Observando-se a Tabela 1 vê-se que a água de

chuva do Vale do Quilombo apresenta uma tendência à neutralidade. Não se registrou nenhuma amostra com pH inferior a 4,5, e o valor médio apresentado foi 6,0. Estes valores são apenas indicativos, uma vez que a maioria das determinações foi feita num tempo superior a 48 horas após a coleta. No entanto, em outros pontos da mesma região, determinações de pH foram feitas logo após a coleta das amostras, e os valores obtidos apresentando médias em torno de 6 (MOREIRA-NORDEMANN et alii, 1986). A área de Cubatão pode ser comparada a um grande cadinho, onde processam reações químicas e onde não faltam temperaturas elevadas, elementos catalizadores e água para acelerar essas reações e o Vale do Quilombo não escapa a esta observação.

Os valores médios de Cl^- e Na^+ nas águas de chuva são elevados (Tabela 1). Os íons Na^+ e Cl^- encontrados na atmosfera são de origem predominantemente marinha. O teor em cloro do oceano é 19000 ppm, contra 300 e 140 ppm em rochas ígneas e sedimentares respectivamente. No caso do Na^+ , temos 10500 ppm no oceano contra 28300 ppm em rochas ígneas (MASON, 1971). No entanto, o Na^+ é liberado das rochas apenas quando se dá a alteração das mesmas, e 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 ou

em balanços geoquímicos.

Os íons Na^+ e Cl^- no entanto sofrem um enriquecimento antrópico no Vale do Quilombo, e o mesmo acontecendo com o SO_4^{2-} . Calculando-se através das médias ponderadas as razões iônicas Cl^-/Na^+ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ nas águas de chuva, encontramos os valores 2,45 e 1,49 respectivamente, e ao compará-los com os valores típicos encontrados na água do mar 1,77 e 0,25 respectivamente (WILSON, 1985), verifica-se que as águas da chuva do Vale do Quilombo apresentam Cl^-/Na^+ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 1,4 a 6,0 vezes mais altos do que as razões encontradas na água do mar.

A título de ilustração pode ser citado o valor da razão Cl^-/Na^+ observado em Ubatuba (VIEIRA et alii, 1987), também região costeira, mas não poluída, onde se obtve o valor de 1,84, bastante próximo da razão encontrada na água do mar. Neste caso, devido a influência antrópica na região estudada utilizou-se como referência o teor em Na^+ obtido por VIEIRA et alii (1987), que foi $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$, para o cálculo do fator de enriquecimento de Cl^- e SO_4^{2-} na região. Este valor foi considerado por ser Ubatuba uma região litorânea e próxima a região estudada, possuindo as mesmas características climáticas e geológicas do Vale do Quilombo, além de não apresentar sinais de influência de origem antropogênica.

Pode-se calcular o fator de enriquecimento (E) (WARBURTAN et alii, 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-} nas amostras de água de chuva

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

Através deste cálculo, obteve-se um enriquecimento de 3,29 de Cl^- e 14,5 de SO_4^{2-} na água de chuva do Vale Quilombo. Tais resultados podem ser comprovados quando comparados aos obtidos por MILLER et alii (1985), que denotaram a existência de fontes de Cl^- de origem antropogênica, e aos de ORSINI et alii (1982), que demonstraram enriquecimento de mesma origem de Na^+ na atmosfera de Cubatão e Vila Parisi.

A título de exemplo, e para salientar o alto enriquecimento em Cl^- e Na^+ obtido nas águas de chuva do Vale do Quilombo, podem ser citados os resultados obtidos nas águas de chuva em Salvador, Bahia, por FERREIRA e MOREIRA-NORDEMANN (1985): 1,22 e 2,36 mg/l para o Na^+ e Cl^- respectivamente. Os altos teores observados nas chuvas do Quilombo, dificultam a realização de um balanço iônico na região,

como será visto posteriormente.

Com a finalidade de verificar se a poluição de Vila Parisi e Cubatão exerce alguma influência sobre a chuva do Vale do Quilombo, fez-se uma análise de regressão linear para os íons Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ encontrados nas chuvas de Vila Parisi e Cubatão com os encontrados nas chuvas do Vale do Quilombo. Observou-se uma melhor correlação para o Cl^- e o Na^+ entre Cubatão e o Vale do Quilombo, o que pode ser explicado pela direção preferencial dos ventos, como foi demonstrado no item 2.1. e pode ser observado na Figura 5: a chuva do Quilombo sofre então influência maior de Cubatão que de Vila Parisi, embora este último local esteja mais próximo ao Quilombo. Do mesmo modo a concentração de SO_4^{2-} não apresenta correlação entre as chuvas de Vila Parisi e Quilombo, porém, foi obtida uma melhor correlação entre as chuvas de Cubatão e Quilombo, pelas razões acima discutidas.

Não foram obtidas boas correlações para os valores de NO_3^- e NH_4^+ nas águas de chuva nem entre Vila Parisi e Quilombo nem entre Cubatão e Quilombo, 0,41; 0,46 e 0,04; 0,21, respectivamente, o que parece indicar que, além de uma possível contribuição que deve existir no Quilombo devido a Vila Parisi e Cubatão, existem fontes destes compostos bem distintas e bem localizadas para os três locais em questão.

4.1.1. Contribuição iônica efetiva das águas de chuva

Os cálculos da contribuição efetiva dos elementos foram efetuados multiplicando-se os valores das médias ponderadas apresentados na Tabela 1 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 ($t.km^{-2}.ano^{-1}$).

Os valores obtidos são mostrados na Tabela 2 e, comparando-os com os encontrados em locais próximos ao Vale do Quilombo por MOREIRA-NORDEMANN et alii (1986), no centro das cidades de Santos e Cubatão, pode-se observar que a região do Vale do Quilombo recebe uma quantidade de Cl^{-} , Na^{+} e SO_4^{2-} bastante alta.

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

Ions	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 alii (1986)

** Este trabalho.

Os teores iônicos obtidos nas águas de chuva do Vale do Quilombo, na verdade, são o resultado da deposição seca e úmida, uma vez que as telas de "nylon" utilizadas não evitaram totalmente a contribuição das partículas finas nas amostras de águas pluviais. Não foi possível obter apenas a deposição úmida por falta de coletores adequados para este tipo de coleta (não disponível no INPE ou CETESB). Também não é possível fazer uma correção tentando eliminar a influência da deposição seca por não serem disponíveis tais dados no Vale do Quilombo. Medidas de material particulado foram apenas realizadas em Cubatão e Vila Parisi (ORSINI et alii, 1982; MILLER et alii, 1985) não possibilitando portanto tal correção para o Vale do Quilombo.

4.2. Água do Rio Quilombo

A precipitação atmosférica é a principal responsável pela alimentação dos aquíferos continentais (superficiais e subterrâneos) assim como pela drenagem dos solos e, portanto, essa mesma precipitação é uma das principais fontes de substâncias químicas nas águas continentais.

No item anterior foi mostrado que 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 também alterando a composição química das águas dos rios da região de Cubatão. A Tabela 3 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 comparamos os resultados apresentados na Tabela 3, observamos que os desvios obtidos para os elementos são relativamente altos, devido à larga faixa de variação encontrada nos teores medidos. Em particular no caso do SO_4^{2-} , isto se agrava, porque foi grande (86,5%) a quantidade de amostras medidas cujos resultados estavam abaixo do limite de detecção, em consequência do método utilizado.

Observa-se que os valores de pH encontrados na bacia estão entre 6,10 e 7,20; estes valores estão dentro da faixa observada em águas superficiais por diversos autores (FELLER et alii, 1979; SZIKSAY, 1973 e OVALLE, 1985). Pode-se observar também que, embora a entrada de SO_4^{2-} e NO_3^- na bacia, via atmosfera, seja importante, não está ocorrendo acidificação na água do rio, pelo menos até agora.

Dentre 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 a forte influência marinha. Não deve ser desprezada também a contribuição de

Tabela 3. Valores máximos, mínimos, médios e desvio padrão do pH, vazão (m^3/s), sais totais e íons Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- (mg.l^{-1}) e os intervalos de confiança ao nível de 90% para as águas do Rio Quilombo.

Valores Parâmetros	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
Sais totais	50,00	15,00	37,06	10,23	34,66	28,90-43,74
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

Na^+ nas águas do rio devido à alteração das rochas, e consequente solubilização dos minerais.

Ainda na Tabela 3 verifica-se que a concentração média do NH_4^+ é baixa em relação às de NO_3^- que por sua vez são relativamente altas em relação à média mundial (LIVINGSTONE, 1963). Este resultado pode ser explicado em parte, considerando que o Rio Quilombo é um rio de montanha, possuindo portanto um aspecto torrencial e como tal, bastante oxigenado, conforme descrito anteriormente. Não se descarta, porém a hipótese da contribuição de fonte antropogênica de NO_3^- nas águas do citado rio, talvez através de um de seus afluentes.

Ao compararmos os valores médios obtidos para o Rio Quilombo com alguns rios do Brasil, e com a média dos rios do globo apresentados na Tabela 4, verifica-se que as concentrações dos elementos analisados no Quilombo são baixas, com exceção do NO_3^- que mostrou-se relativamente alta, sendo ultrapassado somente pelo Rio Tietê (SZIKSZAY, 1973) e Mogi (MOREIRA-NORDEMANN et alii, 1986), altamente poluídos. O Rio Mogi, também situado na região de Cubatão, é separado do Rio Quilombo somente pela Serra do Morrão, recebendo despejos industriais diretamente em seu leito, o que faz com que apresente teores elevados em todos os elementos.

Tabela 4. Comparação entre os valores iônicos médios obtidos para o Rio Quilombo com vários dos rios do Brasil e do Globo (mg/l).

Rios	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	pH	Autores
Rio Quilombo	2,7	4,1	0,3	0,1	2,2	6,5	Este estudo
Rio Mogi	16,0	26,0	5,9	0,1	17,5	6,5	MOREIRA-NORDEMANN (1986)
Rio Tietê	4,5	2,4	4,3	-	6,4	6,5	SZIKSZAY (1973)
Rio Paranapanema	3,2	-	3,4	-	0,3	6,6	SZIKSZAY (1973)
Rio Cachoeira	5,5	8,9	-	-	-	6,3	OVALLE (1985)
Rio Amazonas	3,1	3,9	3,0	-	0,2	-	GIBBS (1972)
A. Columbia	1,2	0,9	1,9	0,0	0,4	6,8	FELLER e KIMMINS (1979)
Rios do Mundo	6,3	7,8	11,2	-	1,0	-	LIVINGSTONE (1963)

O valor de SO_4^{2-} nas águas do Rio Quilombo é muito inferior ao encontrado em outros rios: no entanto é necessário não esquecer que este valor está subestimado, correspondendo 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 considerarmos como 2 mg.l^{-1} (limite de detecção do método) todos os resultados abaixo do limite, obteremos um valor médio de SO_4^{2-} de 2,14 ppm. Em vista do que foi exposto, o que pode ser afirmado é que o teor médio de SO_4^{2-} do Rio está num intervalo de 0,32 a 2,14 ppm (Tabela 3).

A resposta do Rio Quilombo à precipitação é bastante rápida, assim como é rápida a sua volta ao nível de base (Figura 9). Por outro lado, foi demonstrado também (item 3.5) que a amostragem em termos de vazão foi bem representativa. Baseando-se em tais fatos, foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson com a finalidade de verificar se os íons Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , e NH_4^+ bem como os sais totais e a precipitação se correlacionam com a vazão no momento da coleta. 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 (1962), esta concentração nas

águas do rio tem uma relação inversa à descarga, o mesmo tendo sido observado por FELLER e KIMMINS (1979) e BORMANN e LIKENS (1970) em relação ao elemento Na^+ . Por outro lado, FELLER e KIMMINS (1979) também não encontraram correlação entre as concentrações de NO_3^- e NH_4^+ , SO_4^{2-} e Cl^- com a descarga do rio em estudo realizado na Columbia Britânica. Para o Rio Quilombo somente o SO_4^{2-} e o Na^+ apresentaram correlações de -0,24 e -0,37 respectivamente.

Calculou-se também o coeficiente de correlação de Pearson entre as concentrações iônicas encontradas nas águas da chuva coletada na região do Quilombo, e as concentrações iônicas obtidas nas águas do rio, durante o período de janeiro a outubro de 1985. Os resultados obtidos mostraram que os teores encontrados nas águas do Rio Quilombo não se correlacionam com os encontrados nas águas de chuva do Vale do Quilombo. Este resultado era esperado uma vez que, conforme mostrado anteriormente, 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 não dispormos absolutamente de infra-estrutura para tal. Em consequência, a água de chuva coletada não corresponde a água imediatamente evacuada no rio logo após a precipitação, e neste caso, fica explicada a baixa correlação entre os teores dos elementos no rio e na chuva.

4.2.1. Determinações de δO_{18}

O elemento oxigênio apresenta três isótopos estáveis na natureza ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , o que determina que as possíveis espécies isotópicas da água sejam $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ e $H_2^{18}O$.

Em relação ao elemento oxigênio, as águas naturais terrestres apresentam em média 420 moléculas de $H_2^{17}O$ e 2.000 moléculas de $H_2^{18}O$ para cada 10^6 moléculas de $H_2^{16}O$. A relação de abundância isotópica $^{18}O/^{16}O$ é então 0,002 (0,2%) (FERRONSKY e POLYAKOV, 1982). Esta proporção sofre variações quando a água é submetida a mudanças de fase. No caso da evaporação, as moléculas de $H_2^{16}O$ por serem relativamente mais leves tendem a se evaporar mais facilmente que as moléculas de $H_2^{18}O$, produzindo-se um enriquecimento da água remanescente em isótopos mais pesados. Como a abundância isotópica exata em cada caso é determinada pela origem e história de uma água, a relação $^{18}O/^{16}O$, usada como traçador, é utilizada em inúmeros estudos de hidrologia isotópica. Como exemplo, podemos citar a sua utilização na determinação das perdas por evaporação direta do espelho líquido em águas superficiais ou em perdas ocasionadas em fluxos subterrâneos (SANTIAGO, 1984). Outro exemplo é a possibilidade

de permitir a identificação dos componentes precipitação e água de rolamento num determinado reservatório, o que não seria distinguível com outro método.

No caso da precipitação em particular, o processo mais importante envolvido na formação da composição isotópica é a condensação do vapor d'água, e o fracionamento isotópico é pois função da temperatura. Consequentemente, a composição isotópica da precipitação é também função do clima de uma determinada região. Além disto, observou-se que outros fatores tais como altitude, latitude, quantidade de precipitação e distância à costa oceânica influem na composição isotópica da precipitação (FRISCHKORN, 1984; SANTIAGO, 1984).

No caso de reservatórios superficiais vários fatores intervêm na composição isotópica: (1) a própria composição isotópica da precipitação que alimenta o reservatório; (2) a composição isotópica da água superficial e subterrânea de recarga do reservatório; (3) a composição isotópica do vapor d'água atmosférico e também a umidade do ar; (4) a descarga; (5) o processo de evaporação do reservatório. Os resultados das análises de δO_{18} são expressos em (‰) e definidos pela equação:

$$\delta O_{18} \text{ (‰)} = \frac{\left(\frac{18O}{16O}\right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{18O}{16O}\right)_{\text{SMOW}}}{\left(\frac{18O}{16O}\right)_{\text{SMOW}}} \times 10^3$$

O SMOW (Standard Mean Ocean Water), definido por CRAIG (1961), é o padrão internacional mais utilizado. Na determinação da relação $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ utilizam-se padrões secundários, corrigindo-se os resultados em relação ao SMOW. No CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) utilizam-se os padrões secundários denominados CENA I e CENA II.

Na bacia do Rio Quilombo, aqui estudada, foram feitas determinações de δO_{18} na água do rio e foi feita também uma tentativa de realização destas medidas na precipitação.

Infelizmente apenas foram obtidos dois resultados de δO_{18} em águas de chuva no Vale do Quilombo, em 01.02.85 ($\delta\text{O}_{18} = -6,1 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$) e em 30.04.85 ($\delta\text{O}_{18} = -2,6 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$). Os poucos resultados obtidos para as águas de chuva podem ser justificados pela impossibilidade de se coletar amostras com os requisitos necessários para que fossem determinados valores de δO_{18} ou seja, amostras sem sofrer processo de evaporação, embora mínimo que fosse. Embora tivessem sido tomadas precauções para minimizar e até mesmo evitar evaporação da amostra após a coleta, não se dispunha de infra-estrutura para coletar logo após a precipitação, que é condição absolutamente necessária para que os valores de δO_{18} obtidos sejam confiáveis. Um outro fator intervindo na impossibilidade de obtenção de tais resultados, e sem dúvida o mais importante, é o fato de que apenas resultados a longo prazo seriam repre

sentativas para caracterizar a composição isotópica das águas durante vários anos consecutivos, o que foge evidentemente ao contexto deste trabalho.

Por outro lado, foram efetuadas determinações de δO_{18} em 15 amostras de água de rio (Tabela 5). O fato de serem as amostras coletadas in loco e transportadas logo em seguida ao laboratório, evitando-se qualquer risco de evaporação, permitiu que fossem obtidos resultados confiáveis. Pelos resultados apresentados na Tabela 5 fica evidenciado que provavelmente é o fluxo de base o responsável pelos resultados obtidos para as amostras do dia 23.05 a 10.10.85, cujos δO_{18} variam entre -4,1 e -4,7^o/oo. Este conjunto de amostras corresponde justamente ao período de estiagem e consequentemente foram registradas vazões mais baixas. É lamentável a ausência de poços subterrâneos no local, pois a comparação entre os resultados obtidos eventualmente na água do poço e água do rio, permitiria a verificação de tal hipótese. Os resultados obtidos para as amostras do dia 21.11.84 a 30.04.85 parecem indicar contribuição das águas de chuva ou das águas de percolação na composição isotópica das águas do rio. Este conjunto de amostras corresponde justamente a registros de vazões mais elevadas.

Tabela 5. Valores de δO_{18} , Cl^- e Na^+ em amostras de água do Rio Quilombo e as vazões correspondentes às datas de coleta.

Data	Vazão (m ³ /s)	δO_{18} (‰)	Cl^- (ppm)	Na^+ (ppm)
21.11.84	4,02	-4,7	5,0	2,5
11.12.84	2,26	-5,1	3,5	2,8
15.01.85	3,63	-5,0	5,0	2,9
29.01.85	5,17	-5,3	5,1	2,5
14.02.85	3,36	-5,5	4,5	2,8
08.03.85	3,17	-5,2	4,5	2,7
03.04.85	3,45	-5,1	5,0	2,6
18.04.85	3,17	-5,0	4,5	3,6
30.04.85	2,66	-5,1	4,5	2,5
23.05.85	1,96	-4,4	2,5	2,4
14.06.85	1,61	-4,6	2,5	0,6
27.06.85	1,23	-4,1	4,0	3,0
10.07.85	0,89	-4,7	4,0	3,4
18.07.85	0,85	-4,4	3,5	2,8
10.10.85	0,37	-4,4	3,0	4,3

Baseando-se nos dados apresentados na Tabela 5 foi feita uma correlação linear, a fim de verificar se os

valores de δO_{18} obtidos se correlacionam com os teores de Cl^- , Na^+ e descarga. Observou-se que não há correlação com o Na^+ (0,07), e no caso de δO_{18} versus descarga, onde obteve-se um melhor resultados (-0,73). Isto provavelmente porque baixas vazões correlacionam-se com valores de δO_{18} determinados principalmente pelos fluxos de base, enquanto que altas vazões refletem este mesmo fluxo e mais a entrada atmosférica, conforme discutido anteriormente. Por outro lado, o regime torrencial do rio explica estas fracas correlações obtidas, no total, assim como para os íons. Do mesmo modo, como foi mostrado no Capítulo anterior que as correlações entre íons e vazão eram igualmente pobres. Os resultados descritos neste item e no anterior são pois concordantes.

4.2.2. Balanço iônico

Relacionando-se os dados da área drenada pelo rio e seus afluentes, da nascente até o local de coleta, com a vazão média do rio (de 1980 a 1985) e as concentrações média e ponderada para cada íon, pode-se estimar a quantidade total evacuada pelo rio em $t.km^{-2}.ano^{-1}$ (Tabela 6). Na mesma tabela é mostrado o valor estimado da contribuição efetiva da água de chuva em $t.km^{-2}.ano^{-1}$ na bacia, obtido multiplicando-se os teores iônicos médios (Tabela 1) pela pluviometria média da bacia (1980-1985).

Tabela 6. Balanço iônico ($t.km^{-2}.ano^{-1}$) na Bacia do Rio Quilombo.

Ions	Entrada	Saída
Na^{+}	5,06	5,62
Cl^{-}	12,39	8,81
SO_4^{2-} * (Ld = 0)	7,44	0,42
* (Ld = 2)	9,27	4,85
NO_3^{-}	1,99	4,74
NH_4^{+}	0,24	0,15

* Ld = limite de detecção do método.

No caso específico do SO_4^{2-} foram obtidos dois valores para a quantidade deste íon evacuada na bacia. Estes valores resultaram considerando-se os teores médios máximo e mínimo de SO_4^{2-} respectivamente nas águas do rio, conforme apresentados na Tabela 5 e discutidos no item 4.2.

Observa-se que a quantidade de SO_4^{2-} evacuada pela bacia é inferior à entrada atmosférica deste íon, tanto no caso do valor máximo obtido, como no mínimo (Tabela 6). 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 SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} precipitado via atmosfera está se acumulando no meio, e não está sendo evacuado pelo rio. A entrada via atmosfera pode ser considerada como a única fonte de SO_4^{2-} na bacia, uma vez que a região não está sendo cultivada (descartando-se a possibilidade de adubação) e que as rochas são pobres em enxofre. No entanto o rio, embora exutório natural desta entrada, não está evacuando o SO_4^{2-} injetado, conforme visto. Uma vez comprovado tal fato, tentou-se detectar em que parte do sistema estava havendo acumulação e/ou adsorção de SO_4^{2-} .

CHRISTOPHERSON e WRIGHT (1981) efetuaram balanço de sulfato em região natural florestada da Noruega (clima temperado). Este balanço foi negativo para o primeiro ano de medida e ligeiramente positivo nos anos seguintes. Segundo tais autores, estes resultados podem ser explicados devido à variação sazonal do SO_4^{2-} em regiões temperadas: acumulação no inverno devido à neve, no verão devido à evaporação, e com saída de SO_4^{2-} na primavera e outono. No caso do Rio Quilombo, tal variação não foi observada, possivelmente devido às diferentes e mais homogêneas características climáticas da região.

Concentrações de SO_4^{2-} mais elevadas na precipitação que em lagos, foram obtidas no Sudeste dos Estados

Unidos (TALBOT e ELZEMAN, 1985). Estes autores justificam tal resultado pela acumulação de SO_4^{2-} nos solos. Também segundo SMITH e ALEXANDER (1986) uma fração variável da deposição seca e úmida de enxofre é retida nos solos e não contribui para a acidificação das águas superficiais.

No caso do Quilombo, como foi descrito anteriormente (item 3.3) foi feita a experiência de lixiviação dos solos, a fim de verificar se havia ou não retenção de SO_4^{2-} neste meio.

SPENCER e FRENEY (1960) compararam uma série de dados de extração e descobriram que a quantidade de sulfato extraído aumentava na seguinte ordem: solúvel em água quente > solúvel em calor > fosfato > água > acetato de amônia. No entanto, como a maioria do enxofre presente na atmosfera da região parece estar sendo precipitado pela chuva (MOREIRA-NORDEMANN et alii, 1983 e 1986), há grande probabilidade de que o método adotado seja suficiente para retirar a maior parte de sulfato adsorvida pelo solo. Os resultados obtidos na lixiviação dos solos do Vale do Quilombo são mostrados na Tabela 7. Observa-se então altas concentrações de SO_4^{2-} em todos os solos da região, e especialmente no Vale do Rio Mogi e no mangue.

Segundo BOYER (1971) a drenagem dos mangues provoca a eliminação do Na^+ e a oxidação dos compostos de en

Tabela 7. Média das três "lavagens" (mg.l^{-1}) dos perfis de solos coletados no Vale do Mogi, no Quilombo e no mangue.

Vale do Rio Mogi						
	Cl^-	Na^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	pH
Superfície	0,014	0,006	0,61	0,064	0,044	4,2
20 - 30 cm	0,027	0,004	0,74	0,081	0,012	4,5
50 - 55 cm	0,031	0,006	0,30	0,079	0,010	4,6
90 cm	0,029	0,006	0,20	0,062	0,012	5,3
150 cm	0,056	0,004	0,03	0,113	0,008	5,8
180 cm	0,034	0,004	0,00	0,091	0,002	5,1
Superfície	0,020	0,007	0,66	0,066	0,024	4,4
30 - 40 cm	0,035	0,005	0,29	0,043	0,005	4,6
65 - 75 cm	0,033	0,003	0,30	0,045	0,009	4,8
60 - 70 cm	0,027	0,004	0,40	0,055	0,008	5,1
95 - 110 cm	0,044	0,006	0,13	0,202	0,006	5,1
Superfície	0,072	0,006	0,06	0,264	0,045	4,4
20 cm	0,062	0,003	0,32	0,010	0,018	4,7
31 cm	0,105	0,003	0,37	0,075	0,014	4,8
54 cm	0,128	0,004	0,31	0,086	0,009	4,8
Vale do Quilombo						
Superfície	0,117	0,004	0,14	0,038	0,024	5,4
30 - 40 cm	0,151	0,006	0,06	0,015	0,012	5,4
100 - 110 cm	0,104	0,012	0,14	0,001	0,002	5,7
Mangue						
Areia	1,644	0,554	6,72	0,009	0,008	3,5
Dragada	4,376	1,601	15,56	0,018	0,055	3,4
Terra	0,075	0,012	0,03	0,020	0,030	4,5

xofre, que por falta de cátions gera o ácido sulfúrico, e o pH nestes solos pode descer a 2 ou 3. No caso da região estudada obteve-se um pH de 3,8.

Segundo os resultados mostrados nas Tabelas 6 e 7, é possível concluir que está havendo retenção de SO_4^{2-} nos solos, mas provavelmente este íon está sendo intensamente retido no mangue. Neste estudo não se efetuou uma análise da composição dos sedimentos no rio, portanto, não podemos descartar a hipótese do SO_4^{2-} estar sendo retido nos mesmos. Por outro lado, embora o número de perfis seja reduzido, por razões já discutidas, não se observa acumulação de SO_4^{2-} com a profundidade.

Segundo BRADY (1983) a maioria dos solos retém SO_4^{2-} , e via de regra a capacidade de retenção é maior no subsolo do que nas camadas de superfície. JOHNSON et alii (1982) e SINGH (1986) também verificaram uma quantidade de SO_4^{2-} solúvel em água mais alto no horizonte superficial, e uma das causas pode ser a mineralização do enxofre pela matéria orgânica. No presente estudo, não foi feita uma verificação para determinar se há ou não grande absorção de SO_4^{2-} pela vegetação. Sabe-se porém (MALAVOLTA e NEPTUNE, 1983) através de experiências feitas com adubação que o SO_4^{2-} não absorvido pela planta é lixiviado, e que tão pouco se conhece tal taxa de absorção pela vegetação natural. Algumas experiências têm sido realizadas para medir tal absorção em

culturas (cana-de-açúcar, por exemplo), com o fim de se determinar a quantidade de um melhor rendimento na adubação. No presente estudo, pode-se admitir absorção de SO_4^{2-} pela vegetação, mas esta parece ser inferior às quantidades retidas pelo solo e sobretudo pelo mangue.

Segundo TALBOT e ELZEMAN (1985) a razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ superior à unidade em águas de superfície, evidencia a retenção de SO_4^{2-} pelos solos. A relação $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ nas águas do Rio Quilombo é maior que 1 (utilizando-se as médias ponderadas da Tabela 3) o que comprova realmente a retenção de SO_4^{2-} nos solos da região.

Como pode também ser visto na Tabela 6, apenas o Na^+ e NO_3^- apresentam balanços positivos, enquanto que o Cl^- e o NH_4^+ , do mesmo modo que o SO_4^{2-} , apresentam balanços negativos.

O cloreto é um íon extremamente solúvel, de origem preponderantemente marinha. Não é elemento de eleição para a biomassa, tão pouco há indícios de que seja fortemente absorvido pelas argilas. Pelos resultados da Tabela 7, verifica-se que o Cl^- apresenta teores elevados nas águas de lavagem, é possível pois também admitir que esteja havendo retenção de Cl^- nos solos e sobretudo no mangue, tal como ocorre com o SO_4^{2-} . Apesar da forte influência marinha no mangue, pode-se 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, e que deveria ser mantido nas águas de lavagem se o Cl^- aí determinado, fosse resultante apenas da contribuição oceânica.

O Na^+ é também um elemento muito solúvel, tão pouco é elemento de eleição para a biomassa, e embora possa ser retido pelas argilas de alteração, há evidências de que o mesmo seja facilmente lixiviado, conforme verificado em trabalhos anteriores (TARDY, 1969; MOREIRA-NORDEMANN, 1977). As águas de lavagem de solos do Rio Quilombo não apresentam teores elevados em Na^+ . Este elemento além de ser adicionado aos solos através da precipitação, é abundante nas rochas e liberado pelas mesmas no momento da alteração. Deste modo, esperava-se obter 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. Embora temperatura elevada e abundância pluviométrica, fatores essenciais para acelerar a alteração, aí estejam presentes, é possível supor que a velocidade de alteração não seja muito elevada, não só devido ao relevo montanhoso, favorecendo mais o escoamento rápido que a infiltração, como também observando-se a pequena espessura do manto de intemperismo. 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, o que parece ocorrer é que a entrada (seca e úmida) via atmosfera é tão elevada, e ao mesmo tempo tão variável, que a influência devido a alteração via composição da água não é facilmente evidenciada. Seria necessário um estudo por período mais longo, para que se pudesse caracterizar a alteração das rochas da região. Evidentemente tal estudo não é o objetivo do presente trabalho, e tão pouco seria interessante desenvolver tal estudo em região poluída.

Para o caso de NO_3^- a quantidade evacuada pelo rio mostrou-se 42,5% superior a introduzida pela chuva e pode ser atribuída à contribuição antrópica e/ou também a liberação de NO_3^- no sistema proveniente talvez de alguma outra fonte não determinada, uma vez que os teores de N nas rochas são baixos. TALBOT e ENZEMAN (1985) determinaram menores concentrações de NO_3^- em águas superficiais, em comparação com os valores obtidos na precipitação. Tal fato não ocorre no entanto no Vale do Quilombo.

Por outro lado, todo o nitrogênio introduzido nos solos na forma amoniacal é transformado em NO_3^- em questão de dias ou semanas. Como não se pode esperar que as cargas positivas do solo evitem a lixiviação do NO_3^- , uma chuva mais intensa pode levá-lo ao lençol freático, aos rios e ao mar (BOYER, 1971; FERRAZ, 1974). Segundo MALAVOLTA e NEPTU-

NE (1983) o NH_4^+ "é retido temporariamente e superficialmente pelo complexo de troca; difunde-se depois para a solução do solo e é então nitrificado"; Mikkelsen e Miller (1963) (citados por MALAVOLTA e NEPTUNE, 1983) "relataram que nos solos arrozeiros da California, EUA, 2 semanas são suficientes para que 87% do N.NH_4^+ se converta em N.NO_3^- ; em 3 semanas a transformação é quase completa".

No entanto, no caso do Rio Quilombo, a entrada de NH_4^+ no sistema via atmosfera é superior à saída observada através das medidas realizadas no rio, enquanto que verifica-se um comportamento inverso para o NO_3^- . Medidas efetuadas nas águas do rio Mogi (MOREIRA-NORDEMANN - comunicação pessoal), no mesmo período que foram realizadas no rio Quilombo mostraram um comportamento semelhante para o NO_3^- e NH_4^+ naquela bacia. O balanço demonstrou que há uma entrada maior que a saída para o NH_4^+ e para o NO_3^- a situação é inversa.

5. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho concluiu-se que:

1. Os elementos químicos nas águas de chuva no Vale do Quilombo provem do oceano, além de refletir as condições de poluição atmosférica vigentes no local, sobretudo proveniente de Cubatão, devido principalmente à direção preferencial dos ventos existentes na região. Pode-se verificar através do cálculo do fator de enriquecimento que a chuva do Vale do Quilombo apresenta um enriquecimento de 3,29 de Cl^- e 14,5 de SO_4^{2-} , 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.
2. Também verificou-se altos teores de Na^+ nas águas de chuva. Tal como foi verificado anteriormente na região, do mesmo modo as chuvas do Vale do Quilombo não apresentam índices de acidez.

3. Devido a topografia da região, o Rio Quilombo responde rapidamente à quantidade de água precipitada. Através do cálculo de balanço hídrico, observou-se que 82% do total de água que entra na bacia é escoada para o rio. Através dos cálculos de correlação linear verifica-se que as concentrações iônicas encontradas no Rio Quilombo não se correlacionam com as encontradas nas águas de chuva do Vale do Quilombo, devido a pronta resposta do Rio à precipitação.
4. As determinações isotópicas indicam que durante o período de grande precipitação as águas do Rio Quilombo são alimentadas pelas águas de chuva, percolação e fluxo de base e, durante o período de estiagem pelas águas subterrâneas.
5. Os valores de pH nas águas do Rio encontram-se entre 6,10 e 7,20, denotando que embora haja uma entrada de SO_4^{2-} e NO_3^- importante na bacia, via atmosfera, não está ocorrendo acidificação nas águas do Rio.
6. Dentre os íons analisados é o Cl^- que apresenta maior concentração, seguindo do NO_3^- e Na^+ . Os teores de NH_4^+ e SO_4^{2-} são menos elevados, se considerarmos o valor mínimo obtido para o SO_4^{2-} . Caso seja considerado o valor máximo o teor médio obtido pode ser comparado ao do Na^+ e NO_3^- .

7. Não foi obtida uma correlação significativa entre os teores dos íons analisados e a descarga, o mesmo sendo observado em relação ao δO_{18} com a descarga.
8. O balanço iônico efetuado mostrou que apenas o Na^+ e NO_3^- apresentam resultados positivos, enquanto que o Cl^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ apresentam balanço negativo.
9. A experiência de lixiviação dos solos mostrou que há retenção de SO_4^{2-} e Cl^- neste meio, comprovados pela razão Cl^-/SO_4^{2-} superiores a unidade nas águas do rio. 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. Do mesmo modo observou-se excesso de Cl^- no solo e no mangue.
10. O balanço realizado para o Na^+ mostrou que a entrada (seca e úmida) deste elemento na bacia, via atmosfera, é tão elevada e variável que a influência da alteração das rochas nas águas dos rios é facilmente evidenciada.
11. O balanço altamente positivo de nitrato e ligeiramente negativo para o amônio determinados na bacia, podem talvez ser explicados pela alta lixiviação do nitrato, embora a hipótese de injeção direta de nitrato nas águas do rio não tenha sido descartada. A experiência de lixiviação dos solos comprova a não retenção de NH_4^+ neste meio.

12. Em resumo, o solo e o mangue estão exercendo um efetivo poder tampão, absorvendo em grande parte os polunetes injetados na bacia, impedindo assim que estes sejam evacuados pelo rio.

Algumas sugestões podem ser apresentadas no final deste trabalho: o monitoramento simultâneo de um evento pluviométrico completo, realizado sequencialmente, e das águas do rio, para evidenciar a possível dependência da composição iônica destas águas em relação à composição da precipitação.

Refazer após alguns anos este estudo a fim de verificar a eficiência do poder tampão dos solos, assim como avaliar possíveis mudanças e variações ocorridas no ambiente da região em função do tempo.

A utilização de cromatografia iônica na determinação do sulfato, o que não foi possível no presente caso, permitiria a obtenção de resultados mais precisos e uma melhor quantificação do balanço.

Realização de estudos semelhantes, tanto em regiões naturais quanto poluídas, a fim de conhecer melhor os comportamentos iônicos nestas regiões.

6. LITERATURA CITADA

- BORMANN, F.H. e G.E. LIKENS, 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.
- BRADY, N.C., 1983. Natureza e Propriedades dos Solos. 6ª ed. Rio de Janeiro, Biblioteca Universitária Freitas Bastos, 647 p.
- BRANCO, S.M., 1984. O Fenômeno Cubatão. São Paulo, CETESB/ASCETESB, 112 p.
- CHRISTOPHERSEN, N. e R.F. WRIGHT, 1981. Sulfate budget and a model for sulfate concentrations in stream water at Birkenes, a small forested catchment in southernmost Norway. Water Resources Research, 17(2): 377-389.

- COUTINHO, L.M., 1962. Contribuição ao conhecimento da ecologia da mata pluvial tropical. In: Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, 257, Botanica, 18. São Paulo/USP, 219 p.
- CRAIG, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133: 1702-1703.
- de MELLO, W.Z. e J.S.T. MOTTA, 1987. Acidez na chuva. Ciência Hoje, 34(6): 40-43.
- de MELLO, W.Z., 1988. Variabilidade na composição química da água da chuva durante a precipitação. Ciência e Cultura, 40(10): 1008-1011.
- DIANWU, Z. e X. JILING, 1988. Acidification in Southwestern China. In: Acidification in Tropical Countries. H. Rodhe and R. Herrera, Ed. SCOPE-36: 317-346.
- ENSMINGER, L.E., 1958. Sulphur in relation to soils fertility. Alabama Agricultural. Experiment Stations, Bulletin 312, 19 p.
- EPSTEIN, S. e T. MAYEDA, 1955. Variations of O content of waters from natural sources. Geoquímica et Cosmochimica Acta, 4: 214-224.

- ESPÍRITO SANTO, C.M. do; M.C. FORTI e L.M. MOREIRA-NORDEMANN, 1987. Elementos na precipitação de São José dos Campos - SP. Relatório INPE - 4363 - PRE/1189: 11 p.
- FELLER, M.C. e J.P. KIMMINS, 1979. Chemical characteristics of small streams near Haney in Southwestern British Columbia. Water Resources Research, 15(2): 247-258.
- FERRAZ, E.C., 1974. Poluição e Agricultura. Fatos do nosso meio ambiente. São Paulo. Ed. Agronômica Ceres Ltda.
- FERREIRA, C. e L.M. MOREIRA-NORDEMANN, 1985. Ocorrência de íons nas precipitações pluviais de Salvador-BA. Revista Brasileira de Geofísica, 3: 9-13.
- FERRONSKY, V.I. e V.A. POLYAKOV, 1982. Environmental Isotopes in the Hydrosphere. Norfolk, Inglaterra, John Willey and Sonss. Cap. I.
- FORTI, M.C.; M.F.M. TAVARES; L.M. MOREIRA-NORDEMANN, 1985. Estudo comparativo de aerossóis em Regiões Brasileiras. Relatório INPE - 3517 - RPI/129: 16 p.
- FRIEND, J.P., 1973. The global sulphur cycle. In: Chemistry of the lower atmosphere. New York, S.I. Rasool, Ed. Plenum Press: 177-201.
- FROHLIGER, J.O. e R. KANE, 1975. Precipitation its acidic nature. Science, 189: 455-457.

- GALLOWAY, J.N., 1988. Effects of acid deposition on tropical aquatic ecosystems. In: Acidification in Tropical Countries. H. Rodhe and R. Herrera, Ed. SCOPE-36: 141-194.
- HIDROBRASILEIRA S/A, Engenharia e Consultoria Técnica, 1985. Parque Quilombo - Proposta de Plano de Manejo. São Paulo. Relatório Cosipa RL-14.481-14.001.
- JOHNSON, D.W.; J. TURNER e J.M. KELLY, 1982. The effects of acid rain on forest nutrient status. Water Resources Research, 18 (3): 449-461.
- KELLOG, W.W.; R.D. CADLE; E.R. ALLEN; A.L. LAZRUS e E.A. MARTELL, 1972. The sulfur cycle. Science, 175 (4022): 507-596.
- LIKENS, G.E. e F.h. BORMANN, 1974. Acid rain: a serious regional environmental problem. Science, 184: 1176-1179.
- LIKENS, G.E.; F.H. BORMANN; R.S. PIERCE; J.S. EATON e N.M. JOHNSON, 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. 6ª Ed. Washington, Geological Survey Professional Paper 440G, U.S. Government Printing Office, 61 p.

- MC DOWELL, W.H., 1988. Potential effects of acid deposition on tropical terrestrial ecosystems. In: Acidification in Tropical Countries, H. Rodhe and R. Herrera, Ed. SCOPE-36: 117-139.
- MALAVOLTA, E. e A.M.L. NEPTUNE, 1983. Características e eficiência dos adubos nitrogenados. Boletim Técnico nº 1. São Paulo - SN Centro de Pesquisa e Promoção do Sulfato de Amônia, 45 p.
- MASON, B.H., 1971. Princípios de Geoquímica. São Paulo, Polígono/USP, 403 p.
- MATSUI, E., 1980. A simple method using a disposable syringe to prepare sample for $\Delta_{18}\text{O}$ measurements in water sample. Analytica Chimica Acta, 120: 423-425.
- MILLER, E.A.; J.A. COOPER; C.A. FRAZIER e L.C. PRITCHETT, 1985. Cubatão aerosol source apportionment study. Final Report, Vol. I - Prepared for CETESB. São Paulo, 137 p.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M., 1977. Étude de la vitesse d'altération des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application a deux bassins du nord-est du Brésil. Paris. Univ. Paris VI, França, 162 p. (Thèse Doct. État).

MOREIRA-NORDEMANN, L.M., 1978. Estimation de la vitesse d'altération des roches per l'utilisation de l'uranium comme traceur. Application au bassin de la riviére Preto, Bahia, Brêsil. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 287, Série D: 419-422.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; J.L.R. BERTOLI, R.C. de A. CUNHA e C.R. PALOMBO, 1983. Análise química preliminar das águas de chuva de Cubatão - Impactos ambientais. Relatório INPE 2357-PRE/396: 13 p.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; O.M. DANELON; M.C. FORTI; C.M. ESPIRITO-SANTO; D.D. SARDELA; J.C. LOPES; B. MASET e M.M. ABAS, 1986. Caracterização química das águas de chuva de Cubatão. Relatório INPE-3965-RPE/515: 63 p.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; O.M. DANELON; J.C. LOPES e B. MASET FILHO, 1987. The composition of precipitation in Cubatão region (SP-Brazil). Relatório INPE-4263-PRE/1136: 29 p.

NGUYEN, B.C., 1976. Le cycle du sofre. In: XIV Journées de L'Hydraulique. Paris. Societé Hydrotechnique de France: 6 p.

OLIVEIRA, S., 1985. Caracterização meteorológica e aplicação de modelos de dispersão. São Paulo. CETESB - Subprojeto nº 460812: 55 p.

- OIEN, A., 1979. Determination of easily soluble sulphate and total sulphur in soil by indirect atomic absorption. Acta Agric. Scand., 29: 71-74.
- ORSINI, C.M.Q. e L.C. BOUÈRES, 1977. A Pixe system for air pollution studies in South America. Nuclear Instruments and Methods, 141: 27-32.
- ORSINI, C.M.Q.; P. ARTAXO NETTO, M.H. TABAENIKS; V.L. SOARES e T.M. GERMANO, 1982. Avaliação preliminar de qualidade do ar de Cubatão. Relatório Grupo GEPA-IFUSP. São Paulo.
- ORSINI, C.M.Q.; A. KERR; F. ANDRADE; M.H. TABAENIKS; P.E. ARTAXO NETTO; T. GERMANO e V.L. SOARES, 1983. Avaliação de qualidade do ar de áreas críticas e naturais brasileiras. Grupo GEPA. Relatório FINEP 33.82.0331.00: 106 p.
- OVALLE, A.R.C., 1985. Estudo geoquímico de águas fluviais da Bacia do Alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca - RJ. Niterói, Universidade Federal Fluminense: 85 p. (Dissertação de Mestrado).
- QUEIROZ-NETO, J.P. e A. KÜPPER, 1965. Os solos. In: A Baixada Santista. Aspectos Geográficos. São Paulo, Ed. USP, vol. I, cap. 3: 67-92.

- RAIJ, B. van, 1986. Propriedades eletroquímicas dos solos. Piracicaba. In: Simpósio Avançado de Química e Fertilidade do Solo, 1: 179 p.
- RIBEIRO FILHO, A., 1975. Comportamento do sódio, magnésio, cálcio e potássio nas precipitações atmosféricas na Bacia de Paraguaçu-Bahia. Univ. Fed. da Bahia. (Dissertação de Mestrado).
- RODRIGUES, J.C., 1965. As bases geológicas. In: A Baixada Santista. Aspectos Geográficos. São Paulo, Ed. USP, vol. I, cap. I: 23-48.
- SANTIAGO, M.M.F., 1984. Mecanismos de salinização em regiões semi-áridas. Estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré no Ceará. São Paulo - Inst. Geoc. USP: 176 p. (Tese de Doutorado).
- SANTOS, E.Q., 1965. Características climáticas. In: A Baixada Santista. Aspectos Geográficos. São Paulo, Ed. USP, vol. I, cap. 4: 95-150.
- SANHUEZA, E.; G. CUENCA; M.J. GÓMEZ; R. HERRERA; C. ISHIZAKI; J. MARTÍ e J. PAOLINI, 1988. Characterization of the Venezuela environment and its potential for acidification. In: Acidification in Tropical Countries. H. Rhode and R. Herrera, Ed. SCOPE - 36:197-255.

- SILVA FILHO, E.V. da, 1985. Estudos de chuva ácida e entradas atmosféricas de Na, K, Ca, Mg e Cl na Bacia do alto Rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca - RJ - Univ.Fed. Fluminense - Inst. de Química - Programa de Geoquímica : 92 p. (Dissertação de Mestrado)
- SINGH, B.R. e D.W. JOHNSON, 1986. Sulfate content and adsorption in soils of two forest watersheds in Southern Norway. Water, Air and Soil Pollution, 31: 847-856.
- SMITH, R.A. e R.B. ALEXANDER, 1986. Correlations between stream sulphate and regional SO₂ emissions. Nature, 322 (6081): 722-724.
- SPENCER, K. e J.R. FRENEY, 1960. A comparison of several procedures for estimating the sulphur status of soils. Australian J. Agr. Res., Melbourne, 2(6): 948-959.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1985. 14 th Ed., American Public Health Association, N.Y., 412 p.
- SZIKSAY, M., 1973. Dados hidrogeoquímicos de rios da Bacia do Paraná. In: Boletim IG-USP, 4: 97-108.
- TALBOT, R.W. e A.W. ELZEMAN, 1985. Acidification of Southern Appalachian Lakes. Environ. Sci. Technol., 19: 552-557.

TARDY, Y., 1969. Geochimie des alterations. Études des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et Afrique. Memoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine, nº 31: 199 p. (Tese Fac. Strasbourg).

TAVARES, M.F.M.; B.M. VIEIRA, L.M. MOREIRA-NORDEMANN, 1983. Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais. Correlação com aerossóis atmosféricos. Anais V Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos, 3: 351-376, Blumenau, SC.

VIEIRA, B.M.; M.C. FORTI; M.F.M. TAVARES e L.M. MOREIRA-NORDEMANN, 1987. Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na Região Nordeste do Estado de São Paulo. São José dos Campos. Relatório INPE-4339-PRE/1180: 22 p.

WARBURTON, J.A.; J.V. MOLENAR; M.S. OWENS e A. ANDERSON, 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. In: Chemical Oceanography, 2ª ed. Ed.J.R. Riely e G.S. Skirrow. Academic Press, Orlando, vol. 1: 365-413.