

## ESTUDO DAS RAZÕES Mg/Na, Ca/Na E K/Na NAS ÁGUAS DE CHUVA DA BACIA DO PARAGUAÇU, BRASIL\*

AURINO RIBEIRO FILHO\*\* e HUMBERTO S.R. TANURE\*\*

**ABSTRACT** Sodium, Magnesium, Calcium and Potassium were determined by Atomic Absorption Spectrophotometry on atmospheric precipitation samples in the State of Bahia — Brazil. The samples were collected from May 1972 to June 1974 at the meteorological stations in Salvador, Cruz das Almas, Serrinha, Jaguaquara, Itaberaba, Jacobina and Lençóis. The obtained variations in the ratios Mg/Na, Ca/Na, K/Na were plotted as function of the distance to the shore and of the samples period. The analysis of the data showed a decrease in concentration with distance for the stations near the shore. The ratios remained almost constant in time, except for the few months in which the continental air masses occur. For the other stations the ratios increase with distance, and show bigger variations in amplitude in the periods of big perturbations of wind direction. The results suggest a main contribution from the *marine aerosols* because of the constancy of the SE trade-winds that blow equally at all meteorological stations. Beside these contributions account must be taken of the terrigenous dusts originat in air motion perturbations ocurring at times.

**INTRODUÇÃO** Apesar da grande importância que tem sido dada, nos últimos anos, ao estudo da composição química das precipitações, poucas são as referências destas análises nas regiões do Hemisfério Sul, particularmente no Brasil.

Entre os mais abundantes elementos químicos presentes na atmosfera, destacam-se Na, Mg, K e Ca, que são trazidos ao solo em forma de *aerossóis* (finas partículas sólidas ou líquidas de dimensões inferiores a 100 micras). Tais partículas participam da circulação atmosférica, constituindo os núcleos de condensação, importantes na formação das nuvens.

Muitos dos problemas de interesse na Meteorologia, Ecologia, Geofísica e ciências afins dependem fundamentalmente do comportamento físico-químico dos aerossóis. Um desses é a determinação da quantidade de materiais poluentes na atmosfera, transportados sobre as superfícies oceânicas e ali depositados. Para a sua elucidação, esforços têm sido feitos na procura de se caracterizar o típico aerossol marinho, e para isto as melhores regiões do globo estão situadas no Hemisfério Sul (Duce *et al.*, 1972), onde existem fracas contaminações terrígenas nas massas de ar oceânicas.

As amostras de precipitações foram coletadas em sete estações meteorológicas do Estado da Bahia — Brasil: Salvador, Cruz das Almas, Serrinha, Jaguaquara, Itaberaba, Jacobina e Lençóis, conforme Fig. 1.

Esses pontos limitam ou fazem parte da Bacia do Rio Paraguaçu, que abrange a porção centro-oriental do Estado da Bahia — Brasil, e ocupa uma área de aproximadamente 56.500 km<sup>2</sup>. Está localizada ao norte da Bacia de Contas, ao sul da Ba-

\* Trabalho realizado com auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

\*\* Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Ba, Brasil.

cia do Rio Itapicuru, a leste da Chapada Diamantina e a oeste de bacias de rios que desembocam diretamente no Oceano Atlântico. As sete estações escolhidas estão situadas entre as coordenadas geográficas  $38^{\circ}31'21''\text{W}$  a  $41^{\circ}23'17''\text{W}$  e  $11^{\circ}11'08''\text{S}$  a  $13^{\circ}22'\text{S}$ .

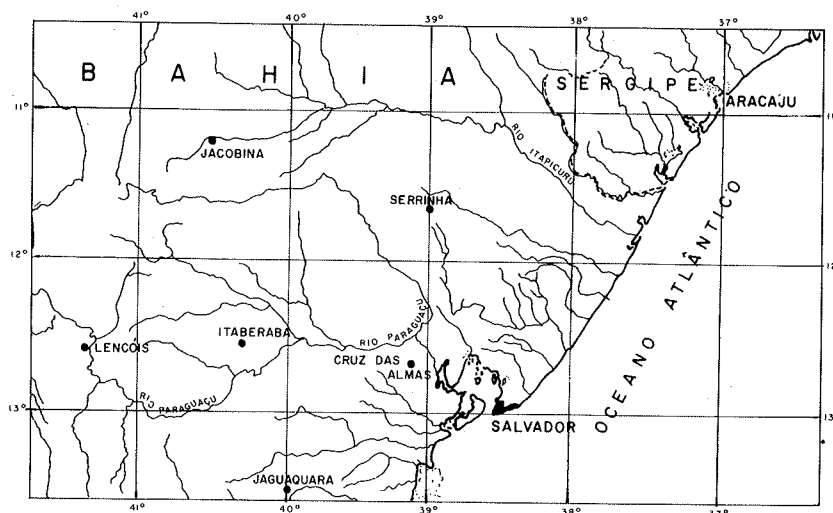


Figura 1 — Bacia do Rio Paraguaçu. Estações meteorológicas

A escolha dessa região foi baseada nos seguintes aspectos: (I) Baixo índice de poluição industrial; (II) Largo conhecimento dos caracteres geomorfológicos e climáticos; (III) Constância na direção dos ventos que ali chegam.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento dos aerossóis trazidos pelas precipitações secas e úmidas na Bacia do Paraguaçu. Analisaremos concentrações do Na, Mg, K e Ca, presentes, calculando seus fluxos ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ ) e razões iônicas nos diversos locais escolhidos, correlacionando-os com as direções dos ventos e com as distâncias da costa.

**MÉTODO EXPERIMENTAL** Foram instalados oito coletores (pluviômetros de  $0,165 \text{ m}^2$  de superfície) na região, sendo dois na estação meteorológica da cidade de Salvador (para fins de controle), e um nas estações meteorológicas das localidades de Cruz das Almas, Serrinha, Jaguaquara, Itaberaba, Jacobina e Lencóis.

O período de amostragem se estendeu por dois anos, a partir de maio de 1972.

Os coletores utilizados apresentaram as seguintes características:

- Um hemisfério de acrílico, superposto por uma coroa cilíndrica do mesmo material e de igual diâmetro, com 10cm de altura.
- Entre o hemisfério e a coroa, era colocada mensalmente uma gaze cirúrgica de dupla espessura.
- O conjunto acima era mantido a uma distância de um metro do solo, por um tripé metálico, revestido por pintura antioxidante.

— Um tubo de polietileno com um centímetro de diâmetro, ligava a base do hemisfério a um garrafão de polietileno, com capacidade de 11 litros, que recolhia as águas de chuva.

Para medir as concentrações do Na, Mg, Ca e K, foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica, bastante conhecido (Slavin, 1968; Pinta, 1971).

De cada litro de amostra recolhido, foram retiradas várias alíquotas de 25ml para análise. Tais alíquotas foram preparadas e medidas isoladamente, assegurando-se com isto controle e segurança nos nossos trabalhos de laboratório. As concentrações medidas mensalmente, durante os dois anos de amostragem, não apresentaram qualquer efeito de envelhecimento.

Essas amostras foram estocadas em frascos de um litro, de polietileno rígido e mantidos em ambiente escuro, à temperatura ambiente.

O aparelho e acessórios utilizados foi um espectrofotômetro de absorção atômica "Perkin Elmer" modelo 403.

**RESULTADOS EXPERIMENTAIS** *Análise dos dados* Os resultados das medições obtidas por espectrofotometria de absorção atômica foram tabelados e lançados, relacionando: (I) Comportamento sazonal das regiões Mg/Na, Ca/Na e K/Na em função da distância da costa; (II) Comparação do comportamento sazonal das razões com o da pluviosidade e direção predominante dos ventos, para cada estação meteorológica.

**COMPORTAMENTO DOS VENTOS** A Tab. I apresenta o "n.º de observações" da direção dos ventos durante os dois anos de amostragem.

Verificamos que, em quase todas as estações, os ventos sopram durante o ano inteiro, com mais freqüência numa só direção (Ex.: ventos de SE para Salvador, Cruz das Almas, Itaberaba, Jacobina; SE-E em Serrinha; S em Lençóis e somente em Jaguaquara é que existem algumas inversões em determinados períodos). Esse

Tabela I — Direção do vento

PERÍODO	SALVADOR				CRUZ DAS ALMAS				SERRINHA				JAGUAQUARA				ITABERABA				JACOBINA				LENÇÓIS																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
	C	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	C	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	C	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	C	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	C	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW	C	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1972	9	0	2	3	45	28	3	3	0	0	3	3	12	57	35	2	0	1	30	1	4	4	59	12	3	0	0	1	4	12	14	41	18	1	1	1	25	0	16	9	53	2	8	0	0	14	0	0	4	75	0	0	0	0	58	9	5	3	0	15	0	0	3	14	0	7	9	46	11	3	0	0	0	4	3	20	40	19	3	0	1	35	0	9	5	31	7	3	0	0	0	4	14	7	52	9	3	0	1	35	0	11	5	31	0	8	0	0	15	0	3	72	0	0	0	0	0	45	8	7	2	3	0	0	1	2	26	0	5	3	43	14	1	0	1	0	2	5	19	42	19	5	0	1	19	0	15	18	40	1	0	0	0	0	9	14	22	36	10	1	1	0	30	0	11	9	53	0	10	0	0	6	0	1	11	73	1	1	0	0	41	1	7	21	8	3	3	0	0	10	1	9	25	42	3	1	1	0	0	3	4	24	44	15	1	0	2	0	4	23	21	29	13	2	1	0	29	0	14	4	38	0	8	0	0	2	0	0	19	58	1	10	1	2	58	1	6	1	0	14	0	0	0	7	0	16	8	49	0	0	0	0	0	0	8	24	47	11	0	0	0	3	0	4	12	33	6	0	0	0	0	1	28	16	32	11	2	0	0	14	0	6	4	28	0	3	0	0	3	0	0	11	76	0	0	0	0	53	15	0	0	12	0	0	0	0	4	0	28	10	55	12	1	0	0	0	5	7	30	57	14	0	0	0	0	0	17	48	26	2	0	0	0	0	7	58	22	15	8	1	2	2	15	1	18	0	21	1	2	0	0	11	0	0	16	66	0	0	0	0	44	16	3	0	7	0	0	0	0	5	2	4	4	11	25	1	3	0	0	17	16	3	8	59	10	3	3	0	7	16	30	4	2	0	1	0	0	2	8	7	21	13	7	0	0	0	13	4	3	17	8	2	3	3	4	3	22	5	4	6	2	2	2	13	4	3	24	44	0	1	0	1	0	14	10	3	8	59	10	3	3	7	1	24	14	55	18	3	0	1	0	7	12	35	51	7	1	0	0	2	10	21	42	12	5	0	1	0	14	35	12	10	9	0	0	1	24	0	26	5	35	1	1	0	1	12	5	0	10	63	2	0	0	1	0	4	9	9	16	33	16	5	1
1973	7	1	16	10	40	9	1	0	0	0	3	10	27	47	5	0	1	0	0	7	12	58	8	6	1	0	1	0	10	4	18	13	0	2	4	2	21	0	23	5	40	0	4	0	0	11	0	2	19	60	1	0	0	0	0	14	16	7	24	25	2	4	1	4	0	26	8	36	8	2	0	0	0	0	9	28	42	4	1	0	0	0	1	14	57	10	2	0	0	0	0	11	51	25	12	3	2	0	0	23	0	16	2	33	1	9	0	0	14	0	1	18	50	1	0	0	0	0	9	14	12	12	25	5	1	0	4	3	34	6	54	5	0	2	0	0	14	9	28	30	4	3	0	5	0	5	14	43	11	14	4	0	2	0	9	16	5	10	1	2	0	6	29	0	10	3	37	2	12	0	0	14	2	1	14	51	7	2	1	1	0	22	11	5	11	39	3	1	1	7	1	1	3	83	14	8	2	1	0	1	3	9	50	25	1	0	0	0	0	4	47	30	9	0	0	0	0	0	8	14	53	32	0	0	1	21	0	11	6	43	1	8	0	0	6	0	0	18	62	4	0	0	0	0	9	13	0	19	42	6	0	1	9	0	7	2	38	18	0	1	0	0	0	3	3	40	38	7	0	2	0	2	5	24	34	26	0	0	2	0	2	7	5	35	42	1	0	1	25	0	16	2	41	1	7	0	1	5	0	0	13	69	6	0	0	0	0	7	7	17	53	5	0	3	0	6	1	8	3	48	10	9	3	2	0	1	2	8	26	25	1	0	0	2	0	6	22	41	17	2	0	0	0	0	15	9	35	29	2	0	0	21	0	18	6	40	2	3	0	0	0	4	13	0	25	30	0	0	6	4	2	8	4	50	1	11	0	3	0	3	6	14	41	23	3	0	3	0	1	6	31	41	13	1	0	0	0	4	7	15	39	26	2	0	0	1	14	18	6	12	23	4	1	0	2	0	1	12	77	1	0	0	0	0	3	8	0	22	4	0	4	0																																																																							
1974	6	3	17	10	45	3	7	1	1	0	6	10	14	53	6	1	1	2	0	3	4	45	29	2	9	2	1	0	3	27	21	24	13	3	1	1	2	12	11	22	34	4	3	2	3	7	1	0	15	65	2	2	0	1	0	3	20	1	25	54	9	0	1	9	0	9	6	52	4	4	0	0	0	3	4	10	61	6	0	0	0	0	0	4	30	41	5	3	0	1	0	1	8	23	63	6	3	0	0	0	9	10	19	26	11	5	1	3	9	0	1	8	65	0	0	0	0	0	2	11	0	22	24	0	0	5	6	1	15	11	48	3	1	7	0	0	7	12	59	21	6	3	2	0	10	6	19	21	4	5	2	0	1	11	10	31	17	16	3	1	3	20	2	3	9	57	1	1	0	0	0	7	20	0	54	15	13	0	4	6	0	8	2	50	17	6	0	1	0	1	3	23	37	7	5	0	0	0	1	3	23	37	7	5	0	0	0	1	6	8	58	37	3	0	0	7	6	11	17	24	16	6	1	5	11	0	2	7	73	0	0	0	0	0	3	14	0	17	45	11	0	3	9	0	9	8	45	17	15	0	0	0	0	2	24	48	17	2	0	0	0	1	6	8	58	37	3	0	0	7	6	11	17	24	16	6	1	5	11	0	2	7	73	0	0	0	0	0	3	14	0	17	45	11	0	3	10	0	2	6	51	11	9	0	1	0	0	2	14	41	8	5	0	0	0	0	11	3	44	23	8	0	1	6	7	13	13	24	19	5	0	4	13	0	1	3	73	0	0	0	0	0	5	17	1	19	38	7	1	2																																																																																																																																																									

aspecto faz admitirmos que tais ventos são os responsáveis pelos teores médios dos elementos nas precipitações, estando a oscilação destes valores ligada às perturbações de ventos de outras direções, que sopram esporadicamente (Fig. 7).

**PLUVIOSIDADE** Os dados lançados na Fig. 6 nos dão as alturas pluviométricas em função do período de cada amostra.

A correlação com os dados experimentais indica não haver influência deste parâmetro com as oscilações dos valores das razões Mg/Na, Ca/Na e K/Na; apesar de influenciar a quantidade de massa dos elementos precipitados (Junge, 1963).

**CÁLCULO DOS FLUXOS MÉDIOS** ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) Os fluxos médios ( $\Phi'$ ) do Na, Mg, Ca e K, foram estimados a partir dos volumes medidos em cada estação.

Esses valores mostram, aproximadamente, como se comportam tais cátions com o afastamento da costa. Para as amostras que apresentaram extravasamento, foi computado o volume de 11 litros.

Tabela II — Fluxos médios ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) do Na, Mg, Ca e K por estação

Nº	Estação	$\Phi'$ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ )			
		Na	Mg	Ca	K
1	Salvador	9.44	1.18	1.31	1.04
2	Cruz das Almas	2.24	0.33	0.34	0.28
3	Serrinha	1.44	0.24	0.46	0.22
4	Jaguaquara	0.60	0.14	0.35	0.23
5	Itaberaba	0.83	0.16	0.44	0.20
6	Jacobina	1.47	0.38	1.99	0.38
7	Lençóis	0.78	0.16	0.50	0.34

**COMPORTAMENTO SAZONAL DAS RAZÕES COM A DISTÂNCIA** As Figs. 3 a 5 mostram os valores das razões, em função do período de amostragem para todas as estações meteorológicas, de acordo com os dados experimentais.

**Razão Mg/Na** De acordo com a Fig. 3, observa-se que os valores encontrados nas estações costeiras se aproximam bastante da proporção existente na água do mar (Tab. III). Na estação de Salvador, em quase todas as amostras, mesmo naquelas que apresentaram as mais altas ou mais baixas concentrações, a razão marinha se mantém (0,11 a 0,13), com pequenos afastamentos nos meses de janeiro a março. Em Cruz das Almas (0,11 a 0,15), apesar do pequeno acréscimo, os resultados se aproximam bastante do de Salvador. Em Serrinha (0,13 a 0,22), os valores ainda mostram uma certa identificação com o ambiente marinho, apesar de outros componentes estarem bem evidenciados.

Para as estações mais afastadas essa razão cresce lentamente, indicando presença de magnésio não-marinho.

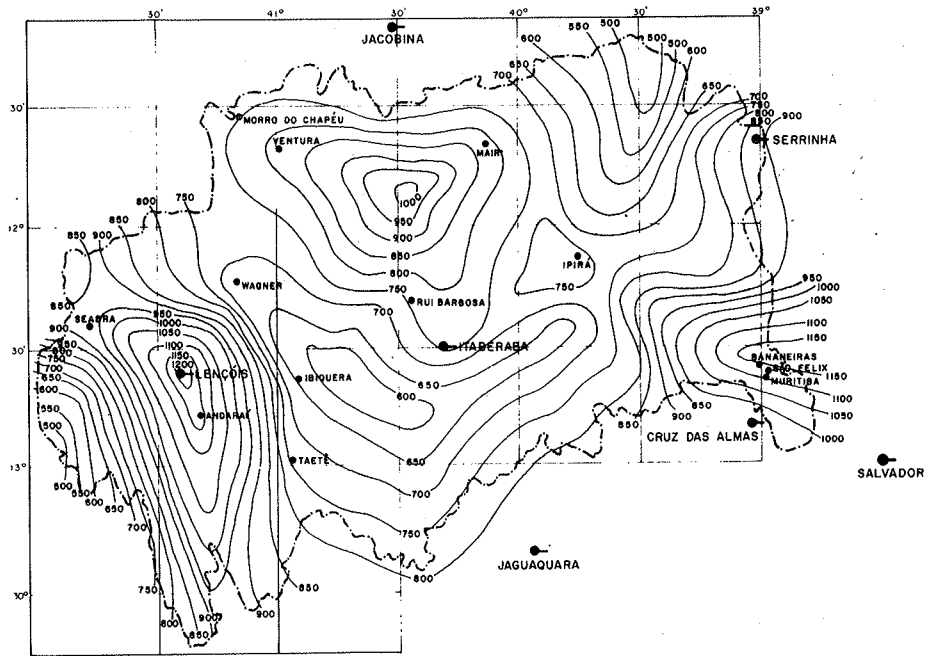


Figura 2 — Isoietas médias anuais na Bacia do Paraguaçu (1934-1960), em milímetros (Andrea, 1963)

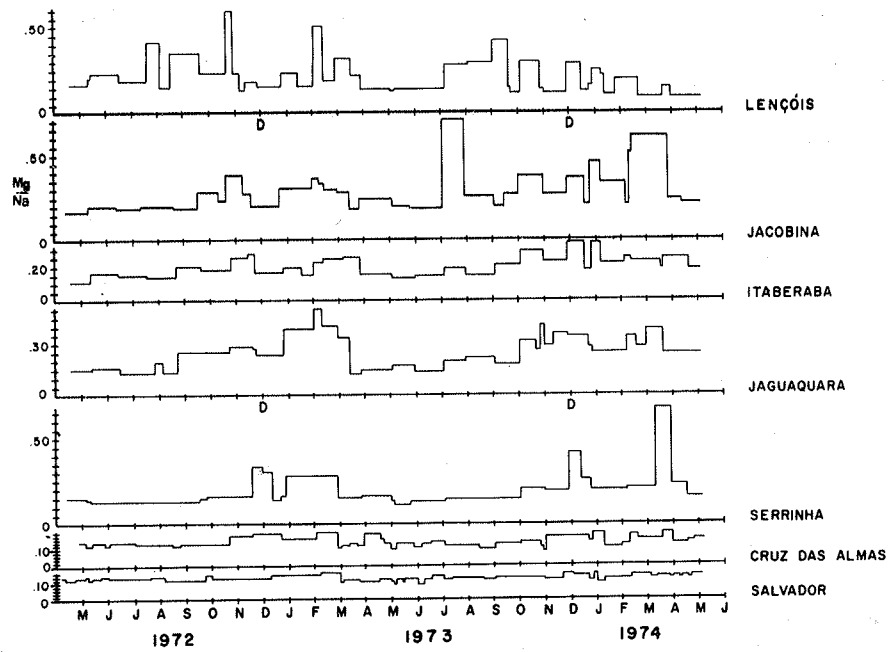


Figura 3 — Comportamento sazonal da razão Mg/Na em função da distância à costa

A pequena oscilação em torno dos valores médios dessa razão, para as estações de Salvador, Cruz das Almas, Serrinha, Itaberaba e Lençóis, indica a preponderância de uma única fonte para os aerossóis precipitados, estando a elevação dos valores médios ligada ao afastamento da costa (Salvador-0,12; Cruz das Almas-0,13; Serrinha-0,17; Itaberaba-0,19 e Lençóis-0,20).

Em Jaguaquara, a oscilação em torno do valor médio (0,25) é bem grande, o que indica influências de outras fontes.

Em Jacobina, o valor médio (0,45) se afasta bastante daqueles encontrados nas demais estações.

**Razão Ca/Na** Na Fig. 4, nota-se um crescimento bastante pronunciado dessa razão para o interior.

Verifica-se um crescimento dos valores médios com o afastamento da costa. Tais resultados são bem superiores aos encontrados na água do mar (Salvador-0,15; Cruz das Almas-0,19; Serrinha-0,35), apesar de muitas amostras se identificarem com esse ambiente.

Nas demais estações, observa-se uma grande oscilação em torno dos valores médios estimados (Jaguaquara-0,65; Itaberaba-0,54; Jacobina-1,62; Lençóis-0,57), o que indica, além da presença de aerossóis marinhos fracionados, a existência de cálcio proveniente possivelmente de poeiras terrígenas.

Os altos valores encontrados durante todo o período de amostragem, para a estação de Jacobina, nos garante a hipótese de admitir uma contribuição local para o cálcio ali precipitado.

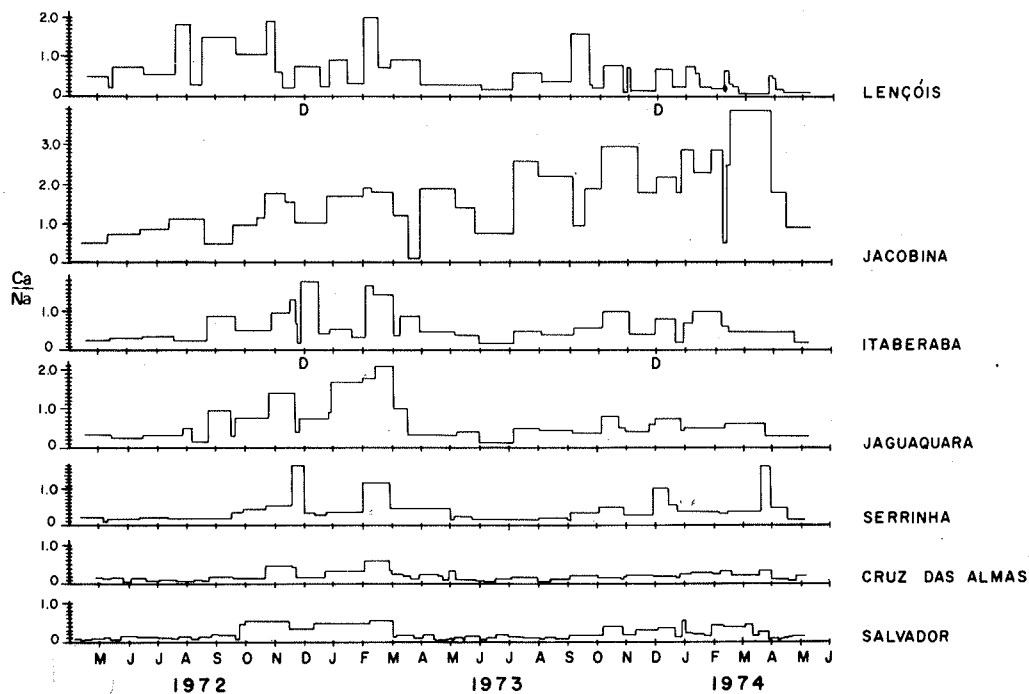


Figura 4 — Comportamento sazonal da razão Ca/Na em função da distância à costa

**Razão K/Na** Na Fig. 5, observa-se um crescimento dessa razão para o interior. Os valores médios estimados (Salvador-0,12; Cruz das Almas-0,14; Serrinha-0,17; Jaguaquara-0,47; Itaberaba-0,31; Jacobina-0,30; Lençóis-0,41), afastam-se bastante do valor marinho.

Os afastamentos em torno desses valores são menores para as estações costeiras, enquanto as demais estações indicam possivelmente outras fontes para o K precipitado.

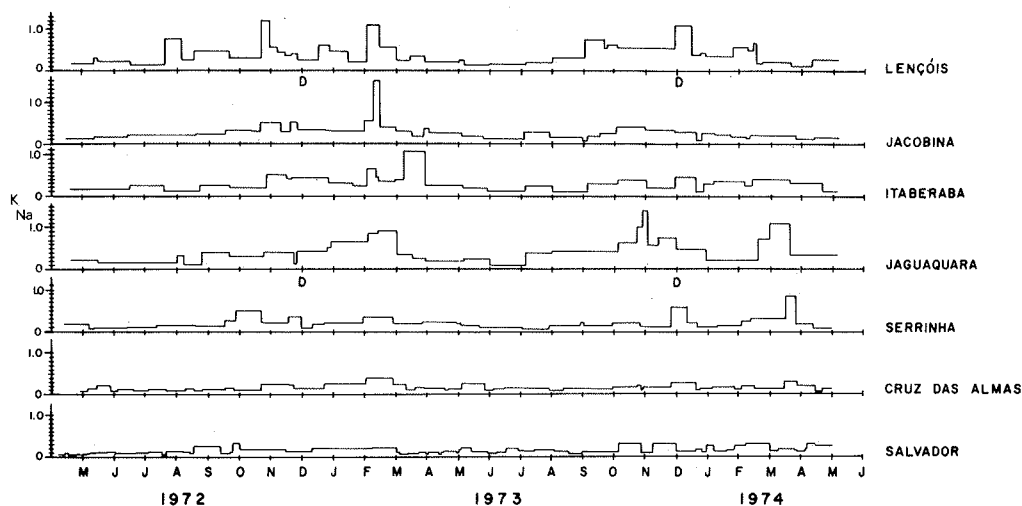


Figura 5 — Comportamento sazonal da razão K/Na em função da distância à costa

Tabela III — Concentrações do Na, Mg, Ca e K na água do mar (Goldberg, 1963)

X	ppm	% Sal total	X/Na
Na <sup>+</sup>	10.556	30.61	
Mg <sup>++</sup>	1.272	3.69	0.12
Ca <sup>++</sup>	400	1.16	0.038
K <sup>+</sup>	380	1.10	0.036

**CONCLUSÕES** A estimativa dos fluxos do Na, Mg, Ca e K para todas as estações serviu para apresentar o comportamento “estranho” nas estações de Jacobina e Jaguaquara. Na segunda estação, a oscilação dos ventos que ali chegam pode justificar um não-paralelismo com os valores das outras estações. Em Jacobina, entretanto, cuja regularidade dos ventos (SE predominantemente, sem quase nenhuma interferência, conforme Tab. I), não justifica o afastamento brusco em todas as razões para os demais pontos. O alto teor de cálcio, encontrado em todas as amostras de precipitações, indica possivelmente, além das poeiras terrígenas, alguma contribuição local.

Para as estações mais próximas da costa, as concentrações médias diminuem rapidamente com o afastamento do litoral, enquanto que as razões Mg/Na, K/Na e Ca/Na permanecem praticamente constantes, com oscilações no período

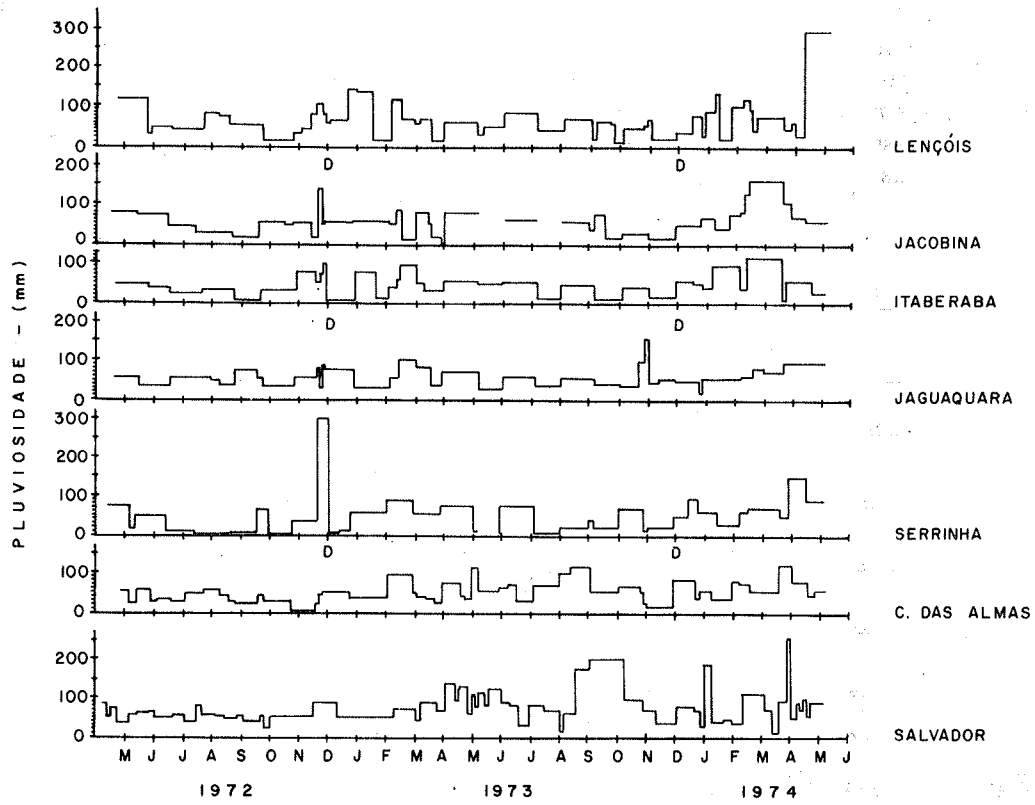


Figura 6 — Pluviosidade em função do período de amostragem

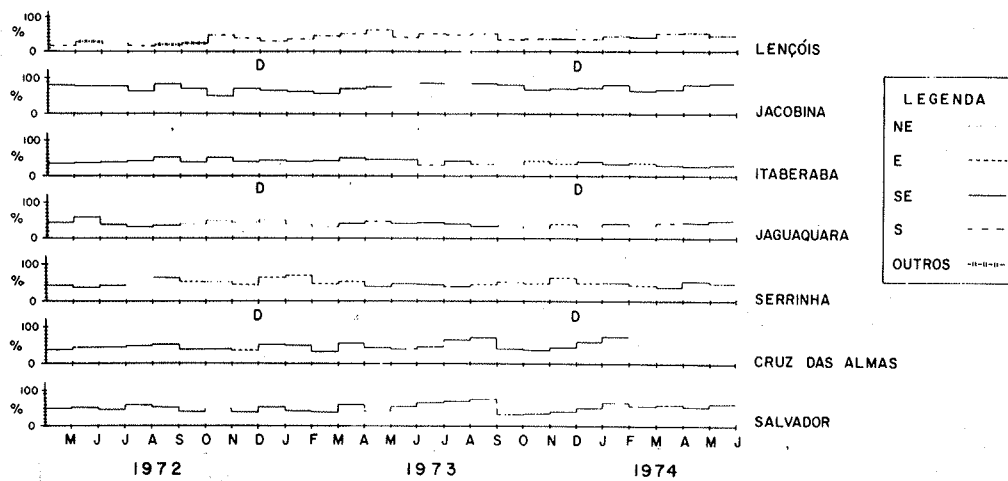


Figura 7 — Direção predominante dos ventos (% de observações) por estação



outubro/maio. Mg/Na é bem próxima do valor marinho (0,11 a 0,13), K/Na (0,10 a 0,17) e Ca/Na (0,15 a 0,35).

Nas outras estações as concentrações variam lentamente enquanto as bruscas variações (Jacobina) devem estar ligadas à influência geográfica. Mg/Na, Ca/Na e K/Na crescem gradualmente com a distância à costa (Mg/Na: 0,13 a 0,45; Ca/Na: 0,40 a 1,60; K/Na: 0,20 a 0,47). Esses acréscimos indicam uma forte influência de fontes locais de elementos solúveis trazidos pelas precipitações.

Levando-se em conta o comportamento da razão Mg/Na, podemos admitir uma fonte marinha predominante para o sódio. Em decorrência disso, podemos associar os aumentos de todas as razões em relação aos valores marinhos ao excesso de Mg, Ca e K, devido às poeiras continentais ou contribuição local. Essa hipótese é bastante reforçada pelo fato de que, os maiores afastamentos verificados das razões marinhas se deram nos períodos em que os ventos marinhos de SE mais sofreram a interferência dos ventos de origem continental ou cujos percursos eram bem diferentes.

Os excessos, encontrados nas estações mais afastadas para Mg, Ca e K podem ser explicados pela fração permutável de partículas argilosas, ou de outras poeiras terrígenas; entretanto, os acréscimos encontrados nas estações costeiras, fazem-nos também admitir a presença de aerossóis mais finos e fracionados sobre toda a região.

Os maiores acréscimos das razões para o interior, no período setembro/abril, podem ser explicados a partir da hipótese do sódio ser eminentemente marinho, ou seja, o decréscimo da concentração do sódio com o afastamento da costa; e a presença do magnésio, cálcio e potássio, trazidos de outras fontes, implicam no aumento das três razões para os locais mais afastados do litoral.

Os resultados obtidos nas estações de Salvador, Cruz das Almas, Serrinha, Itaberaba e Lençóis indicam uma maior contribuição de aerossóis de origem marinha em todas as precipitações da região. Essa conclusão é justificada por: (I) Comportamento da razão Mg/Na; (II) Presença constante dos ventos marinhos de E-SE; (III) Valores marinhos das outras razões, encontrados em alguns períodos do ano; (IV) Decréscimo do teor de Na com o afastamento da costa.

**Agradecimentos** À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (CAPES); Ao Departamento Nacional de Meteorologia-IV Distrito e ao Programa de Pesquisa e Pósgraduação em Geofísica da UFBA (PPPG).

#### BIBLIOGRAFIA

- DUCE, R.A., STRUMM, W. e PROSPERO, J.M. — 1972 — Summary and recommendations, Working Symp. On Sea-air Chemistry. *J. Geophys. Res.* **77**: 5161.
- JUNGE, C.E. — 1963 — Air chemistry and radioactivity. Academic Press, New York, pp. 111-208.
- GOLDBERG, E.D. — 1963 — The ocean as a chemical system; The sea, John Wiley and Sons, New York, 2: 3-25.
- PINTA, M. — 1971 — Spectrométrie d'Absorption Atomique, Masson et Cie. Edit., Paris, Vols. I, II, pp. 409-429.
- SLAVIN, W. — 1968 — Atomic Absorption Spectroscopy — John Wiley, New York.