

ENTRADAS ATMOSFÉRICAS-RELAÇÕES DE FUNCIONALIDADE ENTRE A PRECIPITAÇÃO E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Cacilda Nascimento de Carvalho⁽¹⁾
Jean Claude Leprun⁽²⁾

RESUMO

A análise eventual de entradas atmosféricas de sódio, potássio, cálcio e magnésio, realizada sobre coleta da precipitação total, permitiu concluir que a concentração medida na chuva relaciona-se de forma potencial e cadente com a precipitação, e explica as entradas atmosféricas de modo consideravelmente mais significativo que a precipitação. Essa observação levou-nos à criação de um Modelo Linear Inverso que separa, no âmbito da concentração medida, uma composição química da "chuva na nuvem" suposta constante, daquela quantidade de material particulado e sob a forma de aerossóis e gases, produto da lavagem da atmosfera durante o processo da precipitação. Aplicado aos anos civis de 1984 e 1985, o modelo apresentou uma diferença percentual em relação às entradas medidas, em média, de 7%. A contribuição do material particulado e de aerossóis, calculada pelo modelo nas entradas atmosféricas, foi, para os quatro cátions, em média, de 64%. Outra conclusão de âmbito local, necessitando de generalização, é que as funções que explicam as entradas atmosféricas através da concentração medida são estatisticamente iguais para os quatro cátions em análise.

INTRODUÇÃO

A entrada atmosférica calculada como somatório do produto entre a precipitação e a concentração química correspondente, coletada em "i" repetições:

$$EA = \sum P_i \times C_i / \sum C_i$$

deveria, idealmente, ter relações altamente significativas com cada um dos seus fatores. Na realidade, a relação é dominada ponderavelmente pela concentração medida. Desse modo, quando se coleta a precipitação total, a concentração medida incorpora à composição da água originada nas nuvens, a contribuição de partículas com diâmetro em torno de 2 micra que entram no sistema originadas do solo, de pólen de plantas, de aerossóis condensados nas nuvens, e ainda de gases adsorvidos às superfícies expostas. O processo da captura desses materiais pela água contida na nuvem inicia-se com a sua liberação e transporte até os locais propícios ao contato aleatório dentro da própria nuvem, entre os elementos desta e a precipitação ("rainout"); continua abaixo da nuvem, com a lavagem das camadas da atmosfera ("washout"), pela precipitação (Briggs et alii, 1968).

Dentro desses pressupostos, a coleta da precipitação total ("bulk deposition"), além de simples e barata é oportuna em estudos de fluxo, quando se deseja considerar a contribuição de todos esses materiais ao ecossistema. A quantidade desses componentes na atmosfera é aleatória, e sua veiculação no processo da precipitação depende essencialmente de fatores meteorológicos, tais como a direção dos ventos (Raynor & Hayes, 1982), o que faz com que a ocorrência de deposição seja extremamente descontínua e concentrada (Kellman et alii, 1982; Mello, 1988). Por esse motivo, tem sido comumente aconselhada a coleta separada do material particulado e a chuva em si ("wet deposition"), um processo que invariavelmente dificulta as condições operacionais de coleta e análise, e cuja metodologia vem sendo aplicada recentemente em nossa região (Tavares et alii, 1983; Espírito Santo et alii, 1987; Mello et alii, 1987).

O objetivo principal deste trabalho foi quantificar as relações das entradas atmosféricas com seus componentes, identificando tanto as funções que melhor se ajustam aos dados observados, quanto o significado físico de seus coeficientes. Analisou-se o comportamento de sódio, potássio, cálcio e magnésio, em trinta meses de coleta da precipitação total em um agrossistema experimental da EMBRAPA (Carvalho, 1984, 1987). A análise dessas funções permitiu-nos também chegar a um modelo linear inverso entre a precipitação e a concentração medida, o qual permite separar, por análise de regressão (Snedecor & Cochran, 1980), a componente devida à composição da chuva na nuvem, daquela devida aos outros materiais veiculados no processo da lavagem da atmosfera.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área em estudo (22°45'S/41°43'W) localiza-se a 33m de altitude, no Campo Experimental do Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS) da EMBRAPA, onde são testados, quanto a perdas por erosão, os usos agrícolas de maior representatividade regional. O clima da região classifica-se como Aw, segundo Köppen, com verão chuvoso e inver-

¹Departamento de Química-Instituto de Química-UFF
²EMBRAPA-ORSTOM (França)

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

Nº : 30 939 ex 1

Cpte : B

so seco, temperatura máxima de 32,5°C em fevereiro e mínima de 15,0°C em julho, com evaporação média mensal de 104,2mm e precipitação média mensal de 103,9mm (Carvalho, 1987). Cumpre ressaltar que os trinta meses de observação englobam dois anos bastante atípicos, em que 1984 é o mais seco de um período de 40 anos e 1985 tem precipitação anual acima da média. A figura 1 mostra, entretanto, que as distribuições de frequência da precipitação em cada ano são muito semelhantes para alturas menores que 30mm, de modo que

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Matriz Geral de Correlação

A tabela 1 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson de todas as variáveis em estudo, sem transformação, considerando o conjunto de todos os eventos. De sua análise ressaltam, a título ilustrativo, três aspectos notáveis a serem aprofundados neste estudo: 1) a

quantidade média de particulado e aerossóis representada por Q_i seria independente da precipitação; 3) a concentração medida decresce de forma inversamente proporcional com a precipitação.

A tabela 3 apresenta as características da função para os quatro cátions. Os coeficientes de correlação consideravelmente maiores que zero são semelhantes aos da função potencial e demonstram a grande afinidade do modelo proposto com as condições reais observadas. Para testar sua aplicabilidade, os coeficientes do modelo foram aplicados aos dados dos anos de 1984 e 1985, que correspondem a dois subconjuntos dos dados completos. A tabela 4 apresenta a variação percentual entre as entradas medidas e as calculadas pelo modelo; mostra também a contribuição anual de Q_i no total das entradas calculadas: entre os quatro cátions, sódio tem a maior contribuição, lembrando a presença dos aerossóis marinhos, originados a 22km de distância do experimento, sem barreiras físicas ao transporte. Potássio tem a menor contribuição percentual, possivelmente porque seus componentes permanecem no sistema, sendo menos lavados que os demais durante o processo inicial. Note-se ainda que o ano de 1984 contribui sistematicamente mais que o de 1985, uma coerência com o fato de que o primeiro tem maior frequência e maior tamanho de períodos secos que 1985. Como referência, fazendo-se uma comparação entre os fluxos anuais calculados pelo modelo, e a deposição seca medida em Niterói, dentro da cidade, por Mello et alii (op. cit.), vê-se que nossos valores são menores que aqueles. Essa observação pode indicar não só diferentes locais, mas também o fato de que os coletores no experimento foram sistematicamente lavados.

As Funções "Entradas Atmosféricas"

Se as entradas atmosféricas são calculadas como o produto da concentração medida pela precipitação, que relação guarda com cada um desses fatores componentes? Se o modelo da proporcionalidade inversa indica as relações da concentração medida com a concentração da chuva e o conteúdo de aerossóis e particulado, resta analisar as demais informações colhidas da matriz geral de correlação, apresentada no início do capítulo.

As entradas atmosféricas e a precipitação

A tabela 5 mostra que a função que melhor se ajusta, seja linear, ou potencial, como para o potássio, explica significativamente as entradas, mas com coeficientes de correlação muito menores que os até aqui calculados. Para aprofundar a análise desse resultado, a tabela 6 apresenta a estrutura da distribuição das entradas atmosféricas e das precipitações correspondentes. Nela se vê que o número de eventos necessários para ocorrer pequenas porcentagens de entradas é muito alto e corresponde a grandes porcentagens de precipitação, com

chuvas bem expressivas, cuja média no período é maior que a média geral.

As entradas atmosféricas e a concentração medida

A tabela 7 mostra a relação potencial entre as entradas e a concentração medida, significativa a níveis muito menores que 1%, para todos os cátions. Lembrando que na função potencial $dy/y = b dx/x$, conclui-se que variações relativas de 100% na concentração dos cátions causam 60%, 62%, 65% e 68% de variação na entrada de Mg, Ca, K e Na, respectivamente. Esses valores ilustram o fato de que os expoentes da concentração medida de cada cátion pertencem todos ao mesmo intervalo de confiança, se adotado um nível de significância de 5%. Os coeficientes das funções ajustadas não diferem significativamente ($\alpha < 5\%$) para potássio, cálcio e magnésio, e o sódio se insere no intervalo de confiança dos demais com $\alpha < 1\%$. Conclui-se portanto que as funções que explicam as entradas atmosféricas, através da concentração medida na precipitação, são iguais, para os quatro cátions analisados neste trabalho (figuras 6 a 9).

A título de ilustração, pode-se especular sobre a origem desses cátions na precipitação. Supondo origem marinha para o sódio, utilizou-se sua concentração média como referência e as razões iônicas na água do mar (Goldberg, 1963) para a avaliação do fracionamento entre componente marinho e continental na composição dos três outros cátions (Keene et alii, 1986). Conclui-se que 93% do potássio, 87% do cálcio e 67% do magnésio encontrados no agrossistema são de origem não-marinha. Embora esses cálculos reflitam a média das observações e não sejam produto de regressão entre pares específicos, os valores percentuais tão altos indicam a influência da poeira crustal, exsudatos de vegetação e queima de biomassa, característicos dos campos agrícolas.

As entradas atmosféricas e a relação simultânea com a concentração medida e a precipitação.

Após analisar separadamente por regressão simples as relações das entradas com cada componente do seu produto, a regressão dupla explicou completamente as entradas, com coeficientes de correlação e angulares iguais à unidade. Dessa maneira, demonstra-se a analogia funcional entre as duas relações:

$$EA = \sum P_i / \sum P_i \times \sum C_i / \sum C_i = \sum P_i \times C_i / \sum P_i,$$

o que reflete fundamentalmente o fato de que as precipitações foram medidas com pequena variação entre as réplicas.

CONCLUSÕES

O pouco significado do volume da precipitação e o alto significado da concentração medida, como variáveis explicativas das entradas atmosféricas expressam a

grande importância relativa que têm no fenômeno a deposição seca e os aerossóis existentes na atmosfera antes de cada evento de chuva.

Esses aspectos estão refletidos no Modelo Linear Inverso entre a concentração medida x precipitação. Por ele se pode avaliar as entradas atmosféricas segundo uma componente inicial, independente do volume precipitado, e uma componente proporcional a este, que representa, na média, uma concentração constante para os eventos de chuva locais. Os resultados obtidos justificam a adoção desse modelo como ferramenta simples e não-onerosa de se estimarem entradas atmosféricas, fracionando-as pelos seus componentes medidos na precipitação total.

Outro resultado, cuja generalização pode ser investigada, relaciona-se com as funções que explicam as entradas pelas concentrações medidas, e que foram idênticas para os quatro cátions.

Ambas as constatações, se confirmarem um caráter regional, podem economizar recursos e simplificar esforços em pesquisas que envolvam as grandezas abordadas.

Agradecimentos

À Dra. Lúcia Moreira Nordemann pelas discussões e o apoio. Ao Dr. John Maddock pela revisão do manuscrito. Este trabalho faz parte do Projeto EMBRAPA nº 043850015 e contou com o apoio financeiro SUBIN, convênio nº 024/84.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRIGGS, J.A.; HAVEN, I.V. de; ENGELMENN, R.J.; HALITSKY, J. 1968. Meteorology and atomic energy, cap. 5: Processes affecting

ESPÍRITO SANTO, C.M. de; FORTI, M.C.; MORAIS-NORDEMANN, L.M. 1987. Elementos na precipitação de São José dos Campos -- São Paulo. Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1. Anais:143-153.

GALLOWAY, J.N. & LIKENS, G.E. 1976. Calibration of collection procedures for the determination of precipitation chemistry. Water, air and soil pollution, 6:241-258.

GOLDBERG, E.D. 1963. The oceans as a chemical system, in: The composition of sea-water: comparative and descriptive oceanography. The sea, v. 2. HILL, M.N., N. York, John Wiley.

KEENE, W.C.; PSZENNY, A.A.P.; GALLOWAY, J.N.; HAWLEY, M.E. 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. Journal of Geophysical Research, 91 (D6):6647-6658.

KELLMANN, M.; HUDSON, J.; SAMUGADAS, K. 1982. Temporal variability in atmospheric nutrient influx to a tropical ecosystem. Biotropical, 14(1):1-9.

MELLO, W.Z.; SOUZA, M.P.; MOTTA, J.S.T. 1987. Medidas dos fluxos de deposição seca em Niterói, RJ -- nota preliminar. Ciência e Cultura, 39(11):1075-78.

-----, 1988. Variabilidade na composição química da água da chuva durante a precipitação. Ciência e Cultura, 40(10):1008-11.

RAYNOR, G.S. & HAYES, J.V. 1982. Variation in chemical wet deposition with meteorological conditions. Atmospheric Environment, 16(7):1647-1656.

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. UFF, Tese de Mestrado.

SNYDER, G. & COCHRAN, W.C. 1982. Statistical methods. 7th

Tabela 1 - Matriz Geral de Correlação de Pearson (n = 216 e como ilustração: r>0,16 ⇒ α<1%).

	Ppt (mm)	Sódio (mg/l) (g/ha)	Potássio (mg/l) (g/ha)	Cálcio (mg/l) (g/ha)	Magnésio (mg/l) (g/ha)
Ppt (mm)	1				
Sódio (mg/l)	-0,26	1			
(g/ha)	0,28	0,44	1		
Potássio (mg/l)	-0,14	0,32	0,11	1	
(g/ha)	0,16	0,16	0,38	0,81	1
Cálcio (mg/l)	-0,33	0,68	0,21	0,38	0,21
(g/ha)	0,08	0,22	0,59	0,15	0,33
Magnésio (mg/l)	-0,30	0,88	0,38	0,51	0,33
(g/ha)	0,31	0,30	0,89	0,19	0,52
				0,75	0,27
				0,20	0,63
					1
					0,38
					1

Tabela 2 - A Função Potencial entre a Concentração Medida (Cm = mg/l) e a Precipitação (P = mm). (***) r ≠ 0 com α <<< 1%.

Função: Cm = aP ^b	n	a	b	r
Sódio	203	2,80	-1,08	0,58***
Potássio	196	0,70	-0,75	0,51***
Cálcio	205	0,85	-0,93	0,59***
Magnésio	211	1,07	-0,92	0,61***

Tabela 3 - A Função Linear inversa entre a Concentração Medida (Cm = (mg/l) e a Precipitação (P = mm) (como ilustração: (***) r ≠ 0 com α <<< 1%).

Função: Cm = a+bx1/P	n	a	b	r
Sódio	204	0,11	5,06	0,53***
Potássio	196	0,15	1,66	0,31***
Cálcio	205	0,05	1,42	0,62***
Magnésio	212	0,08	1,65	0,56***

Tabela 4 - Aplicação do Modelo Linear Inverso aos anos de 1984 e 1985.

	Sódio		Potássio		Cálcio		Magnésio	
	1984	1985	1984	1985	1984	1985	1984	1985
n	73	88	70	88	77	87	74	88
ΣP (mm)	697	1519	697	1519	697	1519	697	1519
EA calculada*	4,5	6,1	2,2	3,7	1,4	2,9	1,8	2,7
EA medida**	4,8	5,6	1,5	3,8	1,2	1,5	1,9	2,5
EA med/EA calc. (%)	3	4	18	1	7	14	3	3
Qi (%)	83	73	53	39	76	62	69	54
Qi (g/m ² .ano)	0,37	0,44	0,11	0,14	0,11	0,12	0,12	0,14

* EA calculada = n x b + a x ΣP (kg/ha);

** EA medida em kg/ha.

Tabela 5 - A Função Linear de Melhor Ajuste entre as Entradas Atmosféricas (EA = g/ha) e a Precipitação (P = mm) (como ilustração: (***) r ≠ 0 com α <<< 1%).

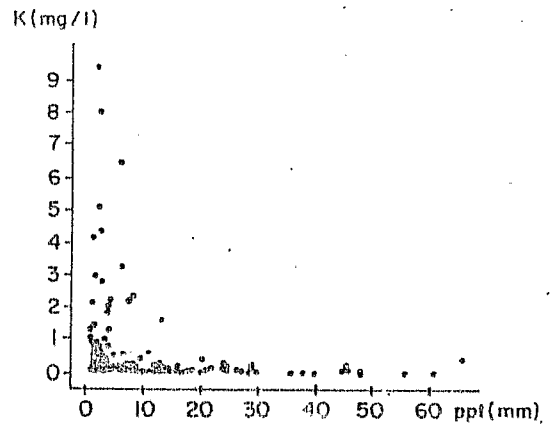
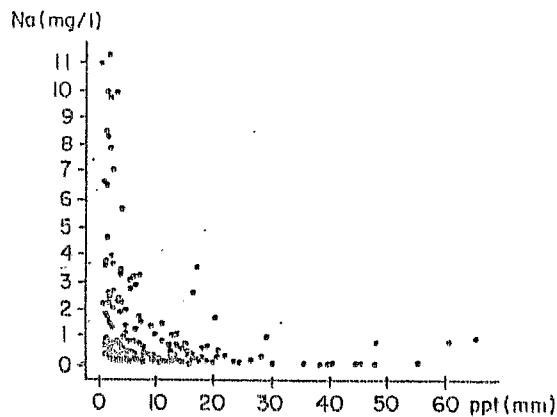
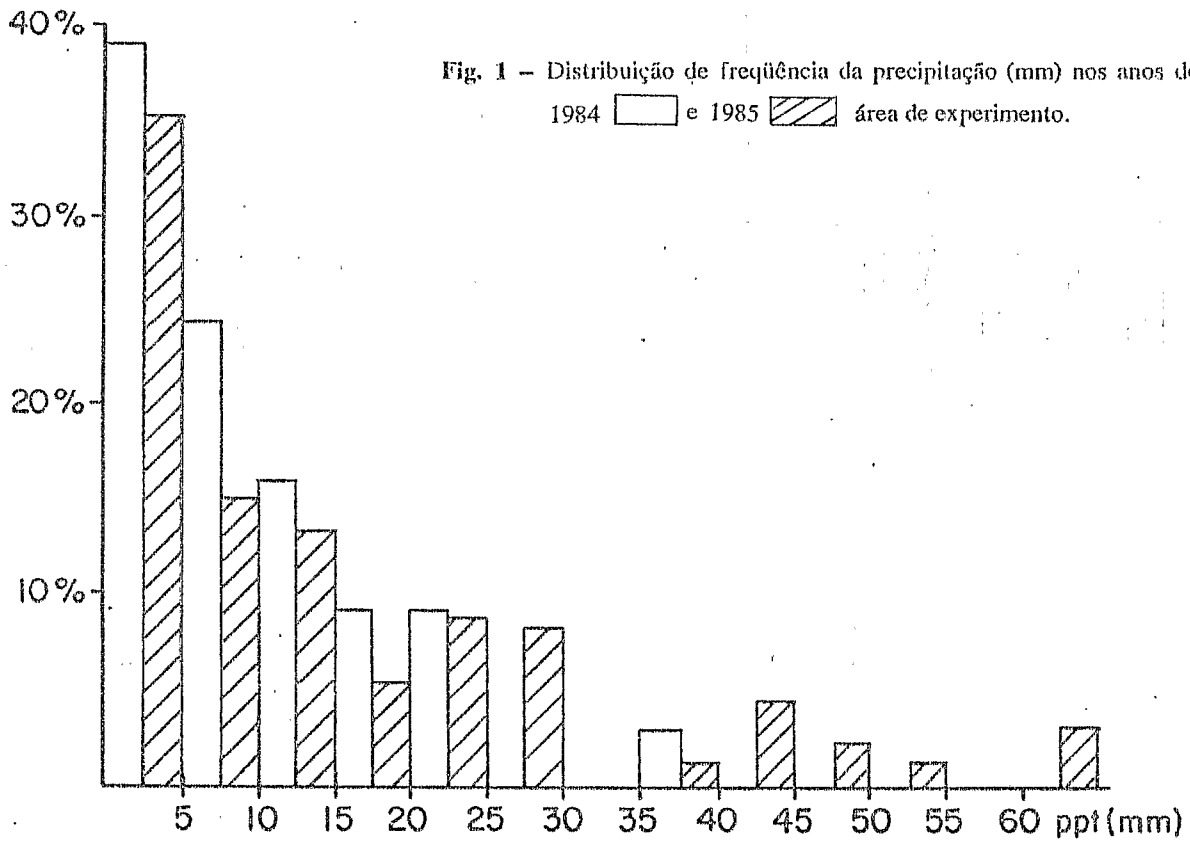
Função	CATION	n	a	b	r
EA = a + bP	Na	203	37,8	2,15	0,26***
EA = aP ^b	K	197	13,5	-0,07	0,39***
EA = a + bP	Ca	205	14,1	0,40	0,22***
EA = a + bP	Mg	211	13,7	0,84	0,30***

Tabela 7 - A Função Potencial entre as Entradas Atmosféricas (EA = g/ha) e a Concentração Medida (Cm = mg/l) (***) r ≠ 0 com α <<< 1%).

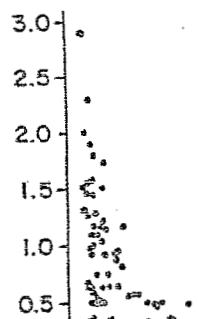
Função EA = aCm ^b	n	a	b	r
Sódio	204	50,1	0,68	0,83***
Potássio	198	37,8	0,65	0,74***
Cálcio	206	32,8	0,62	0,77***
Magnésio	212	34,8	0,60	0,74***

Tabela 6 - Estrutura da Distribuição das Entradas Atmosféricas e das Precipitações Correspondentes.

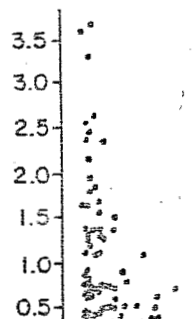
Porcentagem das Entradas		1%	2%	5%	10%	25%	50%	100%
Sódio	nº chuvas	71	88	115	140	177	207	228
	% ppt	40	45	54	62	73	81	100
	ppt média	17	16	14	14	13	12	13
Potássio	nº chuvas	56	71	100	130	180	207	220
	% ppt	29	33	42	53	73	87	100
	ppt média	15	14	13	12	12	12	13
Cálcio	nº chuvas	56	70	96	126	179	197	229
	% ppt	27	35	46	55	76	83	100
	ppt média	15	15	15	13	13	13	13
Magnésio	nº chuvas	45	60	95	115	161	200	228
	% ppt	27	32	45	49	65	70	100
	ppt média	18	16	14	13	12	11	13



Ce (mg/l)



Mg (mg/l)



log Na (g/ha)

