

A GEOQUÍMICA E O MEIO AMBIENTE

L. M. Moreira-Nordemann

ABSTRACT

Geochemistry in Brazil is being investigated and many scientific papers have been presented about several subjects related to soils, water, rocks and atmosphere. But studies about environmental conditions in this country have just been started.

In this paper, an overview on some geochemistry and environmental problems is presented, focussing on atmospheric chemistry, hydrogeochemistry and soil pollution.

RESUMO

Estudos de geoquímica estão sendo desenvolvidos no Brasil e muitos artigos científicos têm sido elaborados relativos a solos, água, rochas e atmosfera. No entanto, estudos sobre o meio ambiente em nosso País apenas começam a ser efetuados.

Neste artigo é feita uma apreciação sobre trabalhos em geoquímica e meio ambiente, assim como são descritos alguns problemas ambientais focalizando química da atmosfera, hidrogeoquímica e poluição dos solos.

INTRODUÇÃO

Até período relativamente recente, estudos científicos desenvolvidos na área de geoquímica tinham como objetivo a reciclagem natural dos elementos, seu tempo de residência, balanços geoquímicos, a interação oceano-atmosfera-continente, além da prospecção geoquímica propriamente dita. Visava-se essencialmente "conhecer a distribuição e migração natural dos elementos químicos na terra, em relação ao espaço e ao tempo" (Mason, 1971). Procurava-se, enfim, determinar o comportamento natural dos elementos químicos no nosso planeta, em função do contexto natural apresentado pelos diferentes ecossistemas, e das características ambientais próprias de cada região.

O intenso desenvolvimento das atividades humanas em geral, e em particular as de caráter industrial, trouxe como consequência a alteração do meio ambiente, incluindo modificações na composição química da atmosfera, da hidrosfera, e a poluição dos solos. Uma ligação direta entre o conceito de ruptura ecológica e meio ambiente começou a ser efetuada, e os domínios da geoquímica foram largamente ampliados: surgiu assim uma área hoje altamente em desenvolvimento que é a Geoquímica Ambiental. Deste modo, além dos estudos geoquímicos até então classicamente desenvolvidos, passou-se também a efetuar trabalhos relativos à detecção e controle da poluição, e às modificações decorridas no meio ambiente em consequência de interferências de caráter antrópico.

Paralelamente aos esforços dos homens de ciência, vários segmentos da sociedade começaram também a se preocupar e a colaborar, visando à proteção de um patrimônio que pertence a toda a humanidade, e que é imprescindível a mesma, que é o meio ambiente do planeta em que vivemos. Assim, foram criados órgãos estatais, com a finalidade de monitorar de modo sistemático e contínuo as condições ambientais, fornecendo subsídios para uma ação de proteção ao meio ambiente e aos recursos naturais. Cursos de ecologia foram surgindo, nasceram associações conservacionistas, e os "partidos verdes" proliferaram.

Um alerta geral foi lançado contra a incidência de chuvas ácidas, os excessos de compostos gasosos e material particulado injetados na atmosfera, a evacuação de detritos de origem industrial e doméstica nos cursos d'água, a contaminação do ambiente por resíduos radioativos, a poluição dos solos por vários tipos de detritos, depositados ou infiltrados de modo inadequado ou, até mesmo, pelo uso excessivo de insumos agrícolas.

Constatou-se que a poluição gera um círculo vicioso, porque grande parte do material injetado na atmosfera é precipitado, e contamina solos, rios e lagos. A chuva poluída também precipita, e causa o mesmo efeito, além de lixiviar os detritos superficiais e soterrados que encontra em seu caminho, onde o exutório natural são rios, lagos, aquíferos subterrâneos e o oceano. Afinal, os fenômenos da natureza são geralmente cíclicos... Assim, contaminada uma parte do ecossistema, gera o perigo de contaminar grande parte, senão todo o contexto...

Por outro lado, constatou-se também, e infelizmente, que muitos dos ecossistemas terrestres começam a ser estudados e conhecidos, já completamente alterados por interferências de origem antropogênica. Torna-se assim difícil, na maioria dos casos, determinar com exatidão as condições naturalmente vigentes, anteriores às modificações sofridas. O desconhecimento das condições naturais iniciais impossibilita muitas vezes a comparação com a situação atual. A falta de arquivos, ou seja, de dados existentes sobre um determinado ecossistema, antes da ocupação humana, geralmente efetuada de modo aleatório, conduz à falta de um ponto de referência, à falta de um dado *padrão*. Tristemente, quando a humanidade começou a se preocupar com o meio ambiente, ela já havia interferido bastante no mesmo. Estava revogado o tempo em que o homem se preocupava com o solo apenas porque dele retirava o alimento para a sua subsistência. Da chuva vinha a irrigação para o plantio, e de certo modo, também o adubo, através dos elementos dissolvidos que ela continha. E nos cursos d'água explorava-se a água. Atualmente

te, o homem irriga e aduba o solo para aumentar a produção de alimentos, polui os solos, os rios, o oceano, e recebe chuva suja. E quando escava a terra para tirar água, descobre que o aquífero subterrâneo, muitas vezes, também já está contaminado.

A situação acima descrita é generalizada em países que já atingiram alto grau de industrialização, mas ocorre também, em algumas regiões, nos países que estão ainda em fase de desenvolvimento como o Brasil. Tais países foram incitados à competição, por força de problemas e natureza ambiental, antes mesmo de atingirem esse tão almejado grau de desenvolvimento. Assim sendo, enquanto a comunidade européia iniciou uma "disputa ecológica", dividindo-se em países importadores e exportadores de poluição, e os canadenses acusam os americanos de serem poluídos pelas indústrias destes, nós, no Brasil, criamos pólos industriais capazes de competir em níveis de poluição com os apresentados pelos nossos vizinhos do norte. O Brasil continua, portanto, a ser um país de contrastes: em meio a regiões cujo ecossistema se encontra em equilíbrio, estão disseminadas cidades cujo nível de urbanização e industrialização comprometeram definitivamente o meio ambiente.

Um diagnóstico completo para todo o país, em termos de meio ambiente, assim como um resumo de todos os trabalhos de geoquímica realizados, ou mesmo de Geoquímica Ambiental, torna-se difícil de ser apresentado senão impossível, devido à complexidade e amplitude dos assuntos envolvidos. Por outro lado, há alguns aspectos a considerar: inúmeros trabalhos têm sido produzidos visando apenas o monitoramento do meio ambiente, a realização sistemática de medidas, sem que o objetivo específico seja o de efetuar pesquisa em geoquímica. Esses trabalhos, muito importantes para a comunidade, são sobretudo desenvolvidos em órgãos estatais, onde a obtenção sistemática de dados tanto se destina a estabelecer normas e programas de controle da poluição, quanto, muitas vezes, fornecer subsídios às pesquisas. No Brasil, muitos desses órgãos só recentemente foram criados e tornaram-se operacionais, como, por exemplo, a CETESB (São Paulo), a FEEMA (Rio de Janeiro) e o CETEC (Minas Gerais), entre outros. São instituições que prestam relevantes serviços à comunidade, embora lutando com dificuldades de recursos humanos e financeiros.

A pesquisa em Geoquímica propriamente dita, no Brasil, apresenta alto nível científico, recaindo sobre as mais variadas áreas dessa ciência. Conta a seu favor alguns decênios, os mesmos que contam os recursos de especialização na matéria, embora tenha começado com esforços pioneiros, e lute igualmente com dificuldades na obtenção de verbas, o que é uma constante no desenvolvimento científico deste País. É esta comunidade, essencialmente, que forneceu o contingente que hoje desenvolve trabalhos em Geoquímica Ambi-

ental. Nesses trabalhos, paralelamente à pesquisa fundamental, são apresentados resultados referentes ao meio ambiente, sem contudo delinear fronteiras ou estabelecer limites. São trabalhos de interface, onde os resultados de uma pesquisa de base podem ser aplicados diretamente, ou fornecer a solução para determinado problema a nível de meio ambiente.

Neste artigo serão focalizados, embora de modo sucinto, alguns assuntos referentes à Geoquímica da Atmosfera e à Hidrogeoquímica, correlacionando-os aos problemas de poluição do ar e dos aquíferos, e aos impactos decorrentes desta mesma poluição sobre os solos. Ainda assim, o número de tópicos que necessitam ser abordados é vastíssimo, não só devido à complexidade dos temas propostos como ao alto grau de especialização já atingido. Deste modo, para cada um dos tópicos aqui discutidos serão apresentadas informações de caráter geral, absolutamente necessárias, mas sem a preocupação nem a pretensão de exaurir o tema proposto. Mas com a preocupação de, sempre que possível, analisar e traçar um paralelo entre aspectos encontrados em nosso País e em outras regiões do globo, em termos de Geoquímica Ambiental.

A GEOQUÍMICA DA ATMOSFERA E A POLUIÇÃO DO AR

A atmosfera terrestre é composta por uma mistura de gases, cuja composição química varia com a altitude, assim como variam a temperatura e a densidade. Esta composição química também variou com o tempo, sofrendo perdas e adições durante o tempo geológico, sendo, no entanto, perfeitamente conhecida atualmente.

A porção inferior da atmosfera, até uma altura de aproximadamente 15 km, é denominada troposfera, e é a mais interessante do ponto de vista geoquímico. Nela, a mistura de gases é praticamente constante, e predomina a difusão turbulenta. A Tabela 1 dá a composição química da troposfera não poluída, segundo Stern *et al.* (1984), ou pelo menos o que deveria ter sido antes que o homem interferisse. Isto porque quando foi obtida a metodologia que permitiu determinar tal composição com alta precisão, as interferências de ordem antropogênica já estavam atuando há alguns séculos. Na Tabela 1 observa-se que a proporção volumétrica na troposfera é de 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio, com o restante correspondendo ao argônio, dióxido de carbono, gases nobres e outros elementos ainda menos abundantes. Os gases majoritários, de concentração elevada, possuem pouca atividade química (O₂, N₂) e os minoritários, de concentrações muito baixas, apresentam, por outro lado, grande atividade química (O₃, OH, NO, NO₂).

Na realidade, a composição da troposfera é mais complexa que a simples mistura seca de gases fornecida na Tabela 1. Outros constituintes, tais

Tabela 1 — Composição gasosa da atmosfera não poluída, segundo Stein *et al.* (1984) em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nitrogênio	$8,95 \times 10^8$
Oxigênio	$2,74 \times 10^8$
Água*	
Argônio	$1,52 \times 10^7$
Dióxido de carbono	$5,67 \times 10^5$
Neon	$1,49 \times 10^4$
Hélio	$8,50 \times 10^2$
Metano	$6,56 - 7,87 \times 10^2$
Criptônio	$3,43 \times 10^3$
Óxido de nitrogênio	$9,00 \times 10^2$
Hidrogênio	$4,13 \times 10^1$
Xenônio	$4,29 \times 10^2$
Vapores orgânicos	

* Para a água pode ser acrescentado $5-20 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$

como vapor d'água, líquidos orgânicos e material particulado, encontram-se em suspensão nessa mistura gasosa, que inclui também a presença de outros gases menos abundantes. Estes constituintes, ditos minoritários, são importantíssimos. Esta importância é devido primeiramente à interferência desses gases e partículas no balanço radioativo terrestre por serem capazes de absorver radiação no infravermelho. Esses mesmos gases interferem na físico-química da atmosfera de um modo geral, como será visto nos exemplos a seguir. Em segundo lugar, porque as emissões de caráter antrópico, especialmente através das indústrias e da queima de biomassa, já igualaram por vezes as emissões naturais desse material na atmosfera. Mais uma vez, quando medidas começaram a ser efetuadas, para se determinar com precisão o teor natural dos mesmos, já atividades de origem antropogênica estavam sendo desenvolvidas. Deste modo, talvez nunca se saberá com exatidão qual a concentração natural desses gases e partículas na atmosfera no período pré-industrial. Devido a tais fatores, são justamente os componentes minoritários da atmosfera (gases, aerossóis) que são os mais estudados atualmente por geoquímicos, geofísicos e pela comunidade envolvida com o meio ambiente.

Gases

Como vapor, a água é sem dúvida um dos mais importantes, mantendo-se sob a forma de molécula gasosa acima de sua temperatura de condensação, e passando para a forma líquida abaixo dessa temperatura. Quimicamente é muito importante, porque ao reagir com o átomo O (¹D) produz o radical OH, que juntamente com o ozônio representam as moléculas mais reativas da troposfera: $\text{O}(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$. Praticamente a diferença entre ar seco e úmido corresponde à concentração de vapor d'água, uma vez que as concentrações de vapores orgânicos são muito baixas em relação à da água. A concentração de vapor d'água na atmosfera é extremamente variável e tem sido há muito tempo estudada e observada pelo homem.

Em se tratando de gases minoritários é imprescindível citar o ozônio, um dos mais importantes. Uma camada desse gás, situada na estratosfera, envolve o nosso planeta, atuando como verdadeiro filtro, absorvendo as radiações ultravioletas emanadas do sol, protegendo assim a vida na terra. Uma alteração nessa camada se traduziria sobretudo numa mudança climática catastrófica, além de outras conseqüências diretas sobre os seres vivos. Admite-se atualmente (Fishman & Crutzer, 1978) que o aumento de CO e NO de origem industrial, na atmosfera, conduzirá a um aumento de ozônio troposférico.

Uma outra importante fonte desse gás, embora secundária e importante apenas na troposfera, é a queima de biomassa (Crutzen *et al.*, 1979). Estudos realizados em Natal, no Brasil (Kirchhoff & Motta, 1983; Logan e Kirchhoff, 1986), demonstraram a possibilidade de existência de correlação entre variações sazonais detectadas na camada de ozônio e a queima de biomassa.

Esta camada de ozônio varia em relação ao tempo e ao espaço. Observou-se recentemente (setembro-outubro/1983) uma redução de 50% na camada de ozônio na Antártica. Em termos de química da atmosfera, é o fenômeno mais extraordinário dos últimos dez anos (Kirchhoff, 1986). Este fenômeno tem sido discutido por especialistas de várias instituições, e até o momento admite-se que é um efeito causado pelo acúmulo de substâncias contendo carbono, cloro e fluorados, produzidos artificialmente pelo homem. O acúmulo de tais substâncias na atmosfera polar, durante o inverno, induziria ao processamento de reações químicas com a chegada dos primeiros raios solares, causando assim essa enorme redução de ozônio.

Em particular, grande parte dos gases minoritários da atmosfera, chamados "gases traços", têm efeito decisivo no balanço radioativo terrestre, contribuindo no "efeito estufa" (green-house effect), através da absorção da radiação térmica, ou seja: parte da energia solar emitida é absorvida pela superfície da terra, que por sua vez reemite ener-

gia. Esta é absorvida e em parte devolvida pela atmosfera, sendo então reabsorvida pela superfície sólida, e assim por diante. O "efeito estufa" é justamente caracterizado pelo aprisionamento de energia em comprimentos de onda longos, e a parte inferior da atmosfera vai então atuar como uma fonte secundária de energia, resultando uma temperatura de superfície superior à temperatura efetiva. Gases como CO_2 , N_2O e CH_4 contribuem justamente, através da absorção da radiação térmica terrestre, para incrementar esse "efeito estufa". Atualmente, admite-se (Crutzen *et al.*, 1979) que a queima de biomassa atua como importante fonte de CO , H_2 , N_2O , NO , CH_3Cl e COS na atmosfera, contribuindo assim para alterar a sua composição química. Estimativas feitas por esses autores avaliam emissões anuais da ordem de 10^8 toneladas de gases na atmosfera, e que grande parte desse material provém da queima de biomassa, devido às atividades humanas, sendo mais frequentes em regiões tropicais, e durante a estação seca.

No Brasil, não existem dados concretos sobre a quantidade de matéria injetada na atmosfera, através da queima de biomassa, porém, é sabido que essa prática é corrente. Não só é utilizada no deflorestamento, como também no período que antecede o plantio na lavoura. Durante a estação seca, o Brasil se transforma numa grande fogueira, independentemente dos festejos juninos. Esta prática não só polui a atmosfera como, em certos casos, prejudica o solo, podendo destruir microorganismos que normalmente fazem parte do ciclo de troca de gases entre a terra sólida e a atmosfera.

Uma outra importante fonte emissora de gases é representada pela atividade industrial, onde especial atenção é dada atualmente às emissões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e enxofre, e gases orgânicos. Medidas sistemáticas das concentrações desses gases estão efetuadas em todos os países industrializados do mundo, com a finalidade de estabelecer programas de controle de tais emissões. No Brasil, a CETESB pode ser citada como exemplo, onde 24 medidas diárias de concentrações de SO_2 , NO_2 , NO_x , O_3 e CO são efetuadas durante todo o ano, a fim de monitorar a qualidade do ar na cidade de São Paulo.

A problemática da emissão de gases de origem antropogênica na atmosfera pode ser melhor esclarecida através da rápida discussão do ciclo do enxofre na natureza, apresentada como exemplo: os compostos de enxofre presentes na atmosfera podem ter origem natural ou antropogênica. As fontes naturais são essencialmente as erupções vulcânicas, o oceano, a degradação da matéria orgânica (marinha e continental) e a erosão dos solos. Nestes casos, os compostos formados podem ser gasosos, sob a forma de SO_2 , H_2S ou $\text{CH}_3\text{S-CH}_3$. Sob a forma sólida e líquida o SO_4^{2-} predomina.

A principal fonte de origem antropogênica é a combustão de matéria orgânica, introduzindo

enxofre sob a forma de SO_2 . O H_2S , sob forma gasosa, é um subproduto de refinação de petróleo e é um gás extremamente venenoso. O ciclo do enxofre pode então ser resumido conforme mostra a Figura 1, segundo Nguyen (1976) e baseada no modelo fornecido por Kellogg *et al.*, (1972) e Friend (1973): na baixa troposfera, e em questão de horas, o gás sulfídrico é oxidado devido à presença das moléculas de oxigênio (incluindo o ozônio) e se transforma em SO_2 . Do mesmo modo que H_2S , o gás SO_2 é particularmente solúvel em água. Este também vai se oxidar em questão de horas ou dias, em presença de oxigênio dissolvido, de íons de amônio, ou de íons metálicos (que também podem atuar como catalisadores) e passa à forma de SO_3 , que por sua vez também se oxida produzindo ácido sulfúrico. Este ácido pode por sua vez reagir em presença de moléculas de sais e produzir sulfatos. As gotas de ácido sulfúrico e os aerossóis de sulfato transitam então na atmosfera e se depositam no oceano e nos continentes. Sob a ação de bactérias reductoras e da vegetação, os sulfatos contidos nos solos e dissolvidos na água se transformam em compostos orgânicos (através de um mecanismo ainda pouco conhecido), que por sua vez são oxidados. Com a decomposição da matéria orgânica é de novo liberado H_2S e o ciclo recomeça.

O tempo de residência dos compostos de enxofre nos diferentes meios está sendo estudado e os resultados são ainda divergentes. Este tempo é função de vários parâmetros, tais como condições meteorológicas, maior ou menor presença de elementos catalisadores, composição química, etc., podendo então variar de alguns minutos a alguns dias.

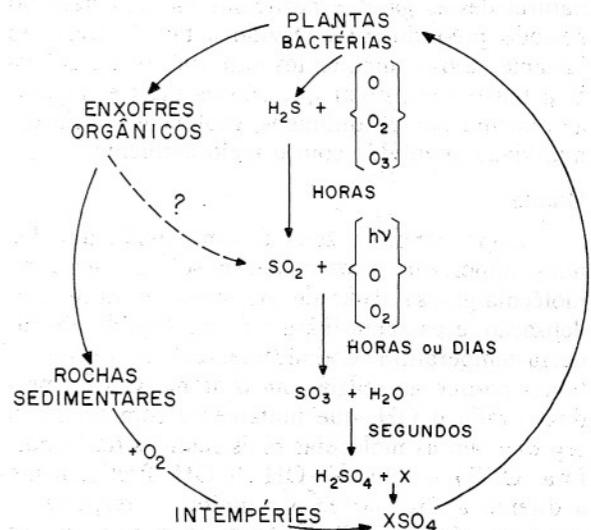


Figura 1 — Ciclo do Enxofre, segundo Nguyen (1976) adaptado de Friend (1973) e Kellogg *et al.* (1972).

O balanço total dos compostos de enxofre na atmosfera tem sido efetuado com base em dados obtidos em várias regiões do globo por diferentes autores. Sabe-se que a emissão e a taxa de deposição do enxofre sofre importantes variações temporais e espaciais: as taxas de deposição variam entre o inverno e o verão, e regiões biologicamente mais produtivas são responsáveis por emissões mais importantes que outras menos produtivas. Desse modo, torna-se muito difícil estabelecer com precisão, em escala global, a quantidade de enxofre injetada na atmosfera, sobretudo separando a contribuição natural da contribuição antrópica. Assim é que atenção especial tem sido dispensada atualmente às regiões remotas do globo, isto é, àquelas regiões onde se supõe que a interferência humana é nula, ou tão insignificante que pode ser considerada desprezível. Estudos recentes (NATO ASI Series, 1985) admitem que as emissões de enxofre em áreas continentais remotas podem variar entre 0,16 e 0,44 t/km².ano (com um valor médio de 0,3 t/km².ano), e em área marinha o valor médio estimado é 0,11 t/km².ano. Estes dados correspondem às emissões de enxofre sob a forma de gás, e de origem absolutamente natural.

Sabendo-se que essas emissões naturais de enxofre correspondem apenas a valores inferiores a uma dezena de microgramas por m³, pode-se até considerá-las como desprezíveis, sobretudo quando comparadas aos teores de outros gases mostrados na Tabela 1. Em todo caso, mesmo que não seja desprezível, é absolutamente natural, e a atmosfera do nosso planeta parece adequar-se facilmente à situação. No entanto, considerando-se a superfície total do globo terrestre, e as respectivas porcentagens das áreas ocupadas pelos oceanos e continentes, é fácil chegar ao valor total de 80x10⁶t/ano de enxofre natural emitido em áreas remotas do globo, baseando-se nos valores acima citados. Como pode ser notado, este total não é negligenciável... Mas um outro aspecto deve ser considerado: a emissão natural de enxofre é maior ou menor que a emissão atual oriunda das atividades hu-

manas? Uma comparação torna-se então necessária...

Pelos dados apresentados na Tabela 2, fornecidos pelo Comitê Sueco do Meio Ambiente e Agricultura (SMAE'82 Committee, 1982), percebe-se que as emissões de enxofre oriundas da queima de combustíveis fósseis, sob a forma de SO₂, perfazem já um total de 50x10⁶t/ano, apenas na Europa e Estados Unidos. Este resultado não inclui as emissões de enxofre sob a forma de outros compostos, e que não são negligenciáveis

Estes dados são alarmantes se considerarmos que a Europa e os Estados Unidos, embora consideradas as regiões mais poluidoras, não são as únicas a injetarem enxofre oriundo da queima de combustíveis na atmosfera. No Brasil, por exemplo, a situação já é crítica em algumas regiões industrializadas do País.

Baseando-se em dados obtidos em relatórios da CETESB (1985) e da FEEMA (1984) foi possível estimar as quantidades de SO₂ emitidas anualmente em centros industriais (Tabela 3) da região sudeste e em zonas rurais do Estado de São Paulo. Observa-se que todos os valores obtidos em áreas urbanas e industrializadas ultrapassam o valor máximo alcançado na Europa. Apenas zonas rurais e regiões naturais apresentam valores aceitáveis.

Comparando-se as concentrações européias (0,5 - 25 µg SO₂/m³) com as obtidas em algumas regiões brasileiras (Tabela 3) é fácil notar que a contribuição do nosso País em enxofre na atmosfera não é negligenciável... Apenas, a densidade de tais emissões é mais regularmente distribuída no continente europeu, devido à superfície relativamente pequena do mesmo e ao seu grau de industrialização. Já no Brasil essas emissões estão localizadas em áreas altamente urbanizadas e industrializadas. Não há dados suficientes para que se possa estimar a contribuição total do Brasil no balanço global do enxofre atmosférico. Mas a comparação entre os dados das Tabelas 2 e 3 fornece indícios sobre a situação atual...

Tabela 2 — Emissões de enxofre sob forma de SO₂, oriundas da queima de combustíveis fósseis, segundo o SMAE'82 Committee (1982). Dados obtidos em 1978. As emissões naturais de enxofre total, sob forma de gás, em áreas remotas estão estimadas em 80 t/ano.

Local	S (× 10 ⁶ t/ano)
Europa (nordeste)	6,4
Europa (sudeste)	8,5
Europa (leste)	6,3
URSS	12,3
EUA	16,2
Total	49,2
Regiões remotas:	
(S natural)	
Marinha	35,0
Continental	45,0

Tabela 3 — Taxa de emissão de SO₂ em µg/m³.

Local	µg SO ₂ /m ³	Observações
Europa	0,5 - 25	SMAE'82 Com., 1982
São Paulo*	44,3	CETESB, 1985
Rio de Janeiro (cidade) e Volta Redonda	60 - 80	FEEMA, 1984
Áreas Rurais do Estado de São Paulo*	3,0	CETESB, 1985
Vila Parisi (1984)*	36	CETESB, 1985
Cubatão (1984)*	50	CETESB, 1985
Campinas*	53	CETESB, 1985
Brasil, Regiões Naturais	0,15	Lawson e Winchester, 1978

* Valor médio

De um modo geral, estima-se hoje que a emissão de enxofre de origem antropogênica na superfície do globo é já superior a 50% do total da emissão natural, se já não igualou, e deverá ultrapassar esta última no ano 2000.

O enxofre atmosférico foi aqui discutido apenas como um exemplo para elucidar a importância dos gases minoritários e justificar os estudos científicos atualmente especializados em tais assuntos. Outros gases, também considerados poluentes, poderiam ter sido apresentados como exemplo e teriam, provavelmente, conduzido a resultados similares.

Os aerossóis

Estes fazem também parte dos constituintes minoritários da atmosfera, tendo adquirido notoriedade apenas recentemente, e sendo agora estudados intensamente. O termo aerossol é usado para designar um conjunto de partículas sólidas e/ou líquidas em suspensão no meio gasoso. Quanto aos aerossóis atmosféricos, estes eram praticamente ignorados há dezenas de anos. Ironicamente, foram as explosões nucleares e a utilização dos produtos químicos em época de guerra, assim como a propagação dos efeitos de materiais naturalmente radioativos na atmosfera, que atraíram a atenção para essas pequenas partículas. Como disse Labeyrie (1978) se alguém resolvesse defender uma tese na Universidade de Paris em 1952 sobre tal assunto, a idéia seria considerada como uma fantasia original e inútil, embora que felizmente pouco dispendiosa. No entanto, nas últimas décadas, a importância dos aerossóis passou a ser reconhecida e eles foram elevados à categoria dos assuntos nobres a serem estudados. Esta súbita importância deve-se ao fato de que só recentemente começaram a ser elucidados seus mecanismos de formação, de transporte, de sedimentação, e sobretudo a importância dos mesmos no equilíbrio físico-químico da atmosfera, além do efeitos produzidos sobre a saúde humana.

Apenas como exemplo três casos podem ser citados: os aerossóis servem de núcleo de condensação de nuvens, e sem eles não há formação de nuvens e, portanto, não haverá chuva. Como segundo exemplo pode ser citado o efeito dos aeros-

sóis na visibilidade, uma vez que as partículas em suspensão no ar atuam como centros absorvedores e espalhadores da radiação luminosa. Conseqüentemente, há também a influência dos mesmos no balanço radioativo terrestre. Por fim, há o efeito relacionado com a saúde humana, através da retenção pelo aparelho respiratório dos particulados inalados via inspiração do ar.

Os aerossóis se concentram inicialmente em torno de suas fontes, sendo depois transportados pelas correntes atmosféricas, verticais e horizontais. Eles podem ser naturais, artificiais, e também estáveis ou radioativos.

Os aerossóis naturais de origem terrestre são continentais (partículas do solo, provenientes da erosão dos mesmos, poeiras vulcânicas, etc.), marinhos, partículas orgânicas (microorganismos, por exemplo). O oceano e as atividades vulcânicas são aliás consideradas as maiores fontes naturais de aerossóis. Como radioativos temos os produtos de espalhamento ou ativação, sob a ação da radiação cósmica e os produtos de desintegração das famílias radioativas. Os aerossóis naturais de origem extraterrestre são essencialmente representados pelas poeiras cósmicas.

Entre os aerossóis de origem artificial destacam-se os produtos da poluição industrial e humana: cinzas resultantes da combustão da vegetação e da matéria orgânica em geral, spray artificial. Eles podem também ser radioativos, resultantes de efluentes dos reatores nucleares, e de produtos de ativação e fissão de explosões nucleares.

Os aerossóis são mantidos em suspensão e também em agitação constante pelo movimento browniano do gás atmosférico. Se o número dessas partículas por unidade de volume for bastante grande, elas tendem a se aglutinar por fenômeno de coalescência. Tratando-se de gotas, elas tendem a aumentar de volume e a sua densidade numérica irá diminuir. De um modo geral essas partículas permanecem na atmosfera por períodos de tempos variáveis, até a sua remoção pela chuva (processo de nucleação ou lavagem), por sedimentação ou por impactos com diferentes obstáculos. Na estratosfera, porém, seus tempos de residência são muito mais longos.

A físico-química dos aerossóis tem sido amplamente pesquisada. Do ponto de vista físico, estuda-se a distribuição do particulado em função do diâmetro, da densidade, a estatística dessa distribuição, tempo de residência e sedimentação, estado físico, etc. Quanto à composição química, está intimamente ligada à origem dos aerossóis. Assim, o estudo físico-químico dos aerossóis permite determinar suas propriedades, que são características de cada ecossistema, e uma vez conhecidas fornecerão dados sobre a geoquímica e o meio ambiente.

A determinação da concentração de elementos naturais nos aerossóis, tais como Cl, Na, Ca, K, etc., fornece dados sobre a interação oceano-atmosfera-continente, sobre movimento de massas de ar, etc. Este é o objetivo da geoquímica. Como exemplo, pode ser citado o cloro, elemento de origem essencialmente marinha, cuja presença na atmosfera continental serve para indicar a contribuição oceânica nos fenômenos climáticos (Delmas & Servant, 1974; Gordon *et al.*, 1977). Trocas e ciclo de nutrientes em regiões florestais (relação atmosfera-vegetação), onde os aerossóis desempenham papel fundamental, têm sido estudados inclusive no Brasil (Artaxo Netto, 1985; Lawson & Winchester, 1979), assim como o comportamento geoquímico de íons em regiões naturais (Tavares *et al.*, 1983). Como outro exemplo tem-se a detecção, em pleno oceano Atlântico equatorial norte, de areias provenientes do deserto de Saara, em período de seca intensa, registrado no mesmo (Prospero & Carlson, 1977; Prospero & Nees, 1977). Um fenômeno natural que pôde ser detectado a mais de 500 km de distância, e alterou a quantidade de partículas em suspensão no ar, nesse local, até uma altitude de 6 km.

Também no caso dos aerossóis, paralelamente às investigações de geoquímica de atmosfera, começaram a ser desenvolvidos os estudos de meio ambiente, onde o enfoque especial é dado aos aerossóis artificiais. Paralelamente é um termo que exprime bem o contexto no qual nos encontramos porque, uma vez mais, não dispomos da medida padrão. As pesquisas sobre aerossóis desenvolvidas atualmente mostram resultados sobre um conjunto misto de partículas, tanto de origem natural quanto artificial. Tal como ocorreu no caso dos gases atmosféricos, quando se começou a desenvolver o estudo sobre aerossóis, não se tinha conhecimento da quantidade exata de material particulado em suspensão no ar, de origem absolutamente natural. Infelizmente, uma vez mais, a história se repete. O mesmo expediente foi então utilizado: procurar regiões remotas do globo em busca de um padrão. E uma vez mais este padrão torna-se difícil de ser obtido porque, como nos outros casos, a emissão natural de partículas é característica de cada região. Ela é função dos parâmetros climáticos, da geologia, da vegetação, enfim de todo o conjunto exibido pela região. Deste modo, os aerossóis encontrados na floresta ama-

zônica diferirão essencialmente dos obtidos na Antártica, embora estas sejam duas regiões ainda consideradas não perturbadas pelas atividades humanas...

Em todo caso, nada impede que na falta do ponto zero da escala, ou seja, nada impede que na ausência de medida absoluta, seja possível a realização de medidas relativas. Assim é que a determinação da densidade de aerossóis (massa de particulado por unidade de volume de ar) está intimamente ligada ao conceito de poluição do ar. Os aerossóis tornaram-se assim excelentes indicadores do padrão de qualidade da atmosfera. No momento, medidas de particulado total em suspensão (PTS) são efetuadas tanto em regiões remotas, quanto rurais, urbanas, industrializadas e até mesmo em pleno oceano. Uma grande vantagem de tal tipo de estudo deve-se à sua simplicidade: facilidade de coleta, e determinação da massa por pesagem (método gravimétrico). Já a determinação da composição química desse material particulado, assim como dos parâmetros físicos, requer métodos mais sofisticados. Mas, se por um lado tais resultados são imprescindíveis para o conhecimento da geoquímica da atmosfera, e para estudos mais completos sobre o meio ambiente, apenas a simples determinação do PTS fornece subsídios importantes para detectar níveis de poluição do ar.

Adota-se hoje em dia como padrão anual de partículas em suspensão no ar o valor de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Este é o valor médio anual, admitido internacionalmente e também no Brasil. Regiões que contiverem PTS médio superior a esse valor já podem ser consideradas poluídas ou em processo de poluição. O padrão diário acumulado é $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de 24 horas), não devendo porém ser violado mais de uma vez ao ano.

Alguns resultados de PTS obtidos em diferentes regiões, e por diferentes autores, são fornecidos na Tabela 4. Observa-se que locais como a Amazônia e Campos do Jordão, no interior do continente, mostram baixos teores de PTS, enquanto que localidades situadas à beira mar, como Juréia e Ubatuba, apresentam concentrações duas vezes superiores às determinadas para os dois lugares citados. Estes resultados são explicáveis, pois sabe-se que o oceano é uma das maiores, senão a maior, fonte de *aerossóis naturais* na superfície do planeta. É portanto normal que cidades à beira mar exibam concentrações em aerossóis mais elevadas que as regiões continentais. E é forçoso admitir que essas quatro localidades contêm níveis de PTS baixíssimos, entre os mais baixos já registrados em regiões habitadas do mundo.

Por outro lado, é fácil verificar a correlação que existe entre urbanização-industrialização-degradação da qualidade do ar. Os números são eloqüentes, falam por si mesmos.

Esforços têm sido desprezados no sentido de conter tais emissões, tanto a nível internacional quanto em nosso País. Mas a solução não é fácil...

Por exemplo, apesar de todo empenho da CETESB e de órgãos governamentais, apenas conseguiu-se reduzir os níveis de PTS de 89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em Cubatão Centro, entre 1982 e 1984 (Orsini *et al.*, 1982; Miller *et al.*, 1984). Em Vila Parisi, a redução foi de 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 164 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, no mesmo período acima citado e segundo as mesmas fontes.

A composição química observada nos aerossóis, atualmente, confirma a delicadeza da situa-

ção. De um modo geral, os resultados obtidos mostram que os aerossóis possuem uma composição que pode ser classificada em três categorias: elementos de origem natural; o "excesso" desses mesmos elementos, mas provenientes de atividades humanas em geral; e por fim os elementos cuja presença na atmosfera é absolutamente artificial.

Assim é que teores (concentrações) de Na, Ca, K, Mg, Cl, SO_4 , etc., determinados no material

Tabela 4 — Particulado total em suspensão no ar em diferentes regiões. Data de amostragem.

Local	PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Data	Autores
Antártica	4,52	dez 84 fev 85	Setzer, 1986
Amazônia	≤ 10	ago-set 80	Artaxo Netto, 1985
Juréia	22	set 82 ago 83	Orsini <i>et al.</i> , 1983
Campos do Jordão	9	set 82 ago 83	Tavares <i>et al.</i> , 1983
Ubatuba	20	jul a nov 82	Tavares <i>et al.</i> , 1983
São Paulo	60-90	ago a out 85	Andrade, 1986
Vila Parisi	260	jul 82	Orsini <i>et al.</i> , 1982
Cubatão Centro	89	jul 82	Orsini <i>et al.</i> , 1982
Rio de Janeiro	104	abr 76 a mar 78	Trindade <i>et al.</i> , 1981
Porto Alegre	63	abr 76 a mar 78	Orsini <i>et al.</i> , 1983
Copenhagen	40-80	jun 73 a jul 74	Flyger <i>et al.</i> , 1976
Nova Iorque	52		Kleinman, 1977
Tel-Aviv	260		Donagi <i>et al.</i> , 1979

particulado da atmosfera, são em parte provenientes de fontes continentais (Na, Ca, K, Mg...) ou devido à contribuição marinha (Cl, Na, Mg, SO_4 ...), sendo portanto de origem absolutamente natural. Mas, por outro lado, excesso de alguns desses mesmos elementos tem sido detectado na composição química dos aerossóis, e tais excessos comprovadamente resultam de interferências antrópicas. Como exemplo, é possível o "excesso" de sulfato, registrado até mesmo em regiões remotas do globo (Nguyen *et al.*, 1974) e, obviamente, em todas as áreas urbanizadas e industrializadas do planeta terra. Este excesso é resultado dos processos de combustão que geram SO_2 , e a conseqüente formação de sulfatos faz parte do "ciclo nicas, usadas como padrão; ou pela comparação

do enxofre", já discutido anteriormente. Também um excesso de cálcio tem sido notado, geralmente em cidades onde a densidade de construções civis é elevada (e conseqüentemente o uso de cimento é intensivo) ou onde há alta exploração de pedreiras, ou devido à presença de fábricas de papel, ou enfim, devido a estes três fatores. Vila Parisi é um bom exemplo para ilustrar o excesso de Ca na composição dos aerossóis, como pode ser visto na Tabela 5. Outros locais, como São Paulo e Cubatão Centro, também demonstram esse excesso.

É necessário salientar que o "excesso" de elementos naturais encontrados na atmosfera de determinadas regiões é calculado tomando-se como referência, em geral, a composição das águas oceânicas entre regiões que apresentam características aná-

logas, uma vez que as "concentrações padrões" ainda não foram determinadas. Daí o interesse em se obter o maior número possível de dados sobre a atmosfera de regiões remotas, onde um conjunto de resultados numerosos e consistentes permitirá talvez a obtenção de um "valor padrão".

Enfim, metais pesados como cromo, manganês, cobre, zinco, chumbo e outros estão também presentes na composição química dos aerossóis (na Tabela 5 estão citados alguns exemplos. Dados referentes a elementos de origem natural podem ser obtidos na literatura citada). Estes elementos deveriam ser naturalmente encontrados na atmosfera em concentrações baixíssimas, como ocorre por exemplo na região Amazônica e na Antártica. Acontece, porém, que uma cidade como São Paulo é absolutamente detentora de níveis elevados de manganês, vanádio, cromo, ferro, cobre e zinco em suspensão na atmosfera. A competição é claro, é de nível internacional. Sem contar que elementos pesados e danosos foram já detectados em cabelos de habitantes de Camaçari (Carvalho *et al.*, 1985); assim como foram diagnosticadas intoxicações por chumbo e outros metais pesados em outras regiões da Bahia (Carvalho *et al.*, 1985; Silvany-Neto, 1985). Estes e outros problemas ultrapassam as fronteiras da geoquímica, e até mesmo da geoquímica ambiental, e vão bater às portas da bioquímica. Mas, felizmente, a ciência não está sujeita a limites estratégicos, nem mesmo geográficos... E assim sendo, qualquer contribuição é, e será sempre válida. A única coisa importante é que o ser humano consiga se integrar no meio ambiente que ele herdou, e no qual foi gerado, e que ele use seus conhecimentos em busca de um equilíbrio entre a vida e o planeta em que vive. Afinal de contas, até agora, não descobrimos nenhum outro que possa nos abrigar.

As chuvas ácidas

Até período relativamente recente o homem se preocupava essencialmente com a quantidade de chuva e com o período da precipitação, isto é, com a intensidade da chuva e sua distribuição sazonal/temporal. Ou seja, quanto e quando. O que caía, não importava. O agricultor, por exemplo, não analisava o que cai sobre sua plantação, muito menos sobre a cabeça. Sendo chuva e no tempo certo, é sempre chuva... O único problema é que nos nossos dias existem chuvas... e chuvas.

No entanto, algumas perguntas devem ser feitas: será que a chuva ácida é resultado da poluição? Ou melhor: será que toda chuva ácida é poluída? Qual a causa? Quais os efeitos? Estas são algumas das questões que têm agitado ultimamente a comunidade científica que trabalha em geoquímica da atmosfera e em geoquímica ambiental. Mas as respostas, como será visto, ainda não foram encontradas.

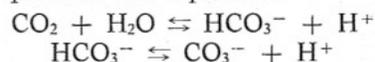
Tudo começou quando os suecos notaram que havia acidez na precipitação, assim como seus lagos e rios estavam se tornando mais ácidos. E

acusaram então a França e a Alemanha, como principais responsáveis e mais prováveis "exportadoras" de poluição atmosférica de origem industrial. A partir de então começou-se a procurar vestígios de acidez em regiões tanto remotas como industrializadas. Começou-se também a buscar as causas e prever as possíveis conseqüências de tal acidificação.

Sem dúvida que uma acidificação global acarretaria como resultado a modificação da fauna e da flora do planeta. Também afetaria os solos, modificando as soluções químicas neles contidas, e que servem de nutrientes às plantas. Por outro lado, facilitaria a dissolução de metais pesados, geralmente letais, que em geral se precipitam, mas que são solubilizados em meio ácido. Aceleraria os processos de corrosão. Enfim, seria difícil encontrar um meio que não fosse afetado por tal acidificação... (Glass *et al.*, 1982).

O artigo de Cowling (1982) apresenta um bom relato da retrospectiva histórica da precipitação ácida. Tal como nos casos anteriores, saiu-se à procura de "arquivos", ou seja, de dados sobre a composição química das chuvas anteriormente à revolução industrial. Começou a procura da "chuva padrão". Mas, esta vez, os cientistas tiveram mais sorte. Um "arquivo natural" foi encontrado: obteve-se amostras de neve, no Ártico, datadas de 1.800, antes portanto de qualquer possível poluição generalizada. E essas neves apresentaram um pH = 5,6. E este valor foi considerado como padrão; e era o que se esperava obter em chuvas de regiões não poluídas (Le Sage, 1982).

A acidez de uma solução é quantificada pela determinação de seu pH, que mede a concentração e íons H^+ ou OH^- da solução: $pH = -\log |H^+|$ (ou $= -\log |OH^-|$). A escala usual de pH é definida entre 0 e 14, desde meios bem ácidos onde $|H^+| = 1$ a meios básicos onde $|H^+| = 10^{-14}$. Uma água neutra apresentaria $pH = 7$. Na verdade, uma "chuva pura" não pode ser neutra: ela corresponde à uma solução aquosa, em equilíbrio com o gás atmosférico, particularmente o gás carbônico, que fornece duas reações químicas em equilíbrio:



Em condições usuais, a primeira reação, que predomina, fixa o pH da água de chuva em 5,6. Exatamente o valor determinado nos arquivos glaciais árticos!

Mas, por outro lado, regiões ainda consideradas naturais, como a floresta amazônica, recebem chuvas com $pH = 4,84$ (Moreira-Nordemann *et al.*, 1986) tanto perto de Manaus como na região venezuelana (Ishizaki, 1986). E outras regiões, como as ilhas havaianas, apresentam chuvas com valores de pH inferiores a 5,6 coletadas a altitudes que variam entre 0 a 3400 m (Kerr, 1981). Regiões remotas do globo mostram varia-

Tabela 5 — Concentração de alguns elementos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) do particulado em suspensão no ar em diferentes localidades.

Local	Ca	Mn	V	Cr	Fe	Cu	Zn	Pb	Autores
Antártica	490×10^{-6}	13×10^{-6}	$1,33 \times 10^{-6}$	$<40 \times 10^{-6}$	620×10^{-6}	29×10^{-6}	33×10^{-6}		Maenhaut <i>et al.</i> , 1977
Amazônia	0,031	0,0003	0,011	0,00001	0,013	0,0005	0,002	0,002	Artaxo Netto, 1985
Vila Parisi	26,058	0,201	0,263	0,019	6,523	0,137	0,118		Orsini <i>et al.</i> , 1982
Cubatão Centro	2,125	0,055	0,117	0,033	1,858	0,078	0,087		Orsini <i>et al.</i> , 1982
São Paulo	2,24	0,161	0,046	0,043	3,683	0,082	1,096	1,081	Orsini e Bueres, 1981
Rio de Janeiro		0,023	0,012	0,014	1,231	0,018	0,145	0,499	Trindade <i>et al.</i> , 1981
Porto Alegre	1,12	0,007	0,021	0,15	1,31	0,039	0,099		Orsini <i>et al.</i> , 1983
Copenhagen	1,6	0,037	0,029	0,0075	1,2	0,025	0,36	1,7	Flyger <i>et al.</i> , 1981
Nova Iorque	0,099	0,0197	0,039	0,0085	1,012	0,044	0,293	1,074	Kleinmann, 1977

Tabela 6 — Valores médios (mg/l) das concentrações iônicas e de pH obtidos em águas de chuva de diferentes regiões, por diferentes autores. Datas de coletas das amostras.

Local	pH	Na	Ca	K	Mg	Cl	SO ₄	NO ₃	NH ₄	Data	Autores
Oceano Índico	4,92	4,07	0,15	0,14	0,46	7,28	1,47	0,11	0,04	dez 79- abr 81	Galloway <i>et al.</i> , 1982
Alaska	4,96	0,02	0,002	0,02	<0,01	0,09	0,35	0,12	0,02	dez 79- abr 81	Galloway <i>et al.</i> , 1982
Amazônia	4,84	0,07	0,05	0,04	0,02		0,25	0,30	0,09	jul-ago 1985	Moreira-Nordemann <i>et al.</i> , 1986
Minnesota	5,82	0,95	1,06	1,49	0,33		2,69	2,07	0,90	1977-1980	Pratt <i>et al.</i> , 1983
Delhi	7,4	2,76	2,11	0,74	1,25	5,47	58,34			jul-ago 1978	Subramanian e Saxena, 1980
São Paulo	4,9	0,27	0,68	0,21	0,23	0,60	1,67	1,86	0,85	out 83- nov 84	Moreira-Nordemann <i>et al.</i> , 1986
Santos	6,4	3,13	1,73	0,34	0,65	6,60	1,92	0,65	0,18	abr 84- out 85	Moreira-Nordemann <i>et al.</i> , 1986

ção de pH entre 4,5 e 5 (Galloway *et al.*, 1982). Ao lado desses resultados, chuvas com pH próximos a 5,5 foram registradas na França, país altamente industrializado. E em Vila Parisi, foram obtidos valores de até 7; em Santos, SP, o valor médio do pH é 6,4 (Moreira-Nordemann *et al.*, 1985). Acrescente-se a tudo isto chuvas com pH = 6,8 determinadas também em neves de 1800 na Groenlândia. A Figura 2 ilustra bem tais resultados, e fornece alguns "valores padrão".

Na realidade, apenas a medida do pH, ou a acidez observada, não parece ser o único critério passível de indicar se a chuva está poluída ou não. Além do mais, não se conhece com precisão as causas de tal acidez, salvo em alguns casos, que constituem exceções. Como exemplo,

CHUVAS

é possível citar chuvas isoladas com pH inferior à unidade, ocorrendo a distâncias de 25 km do local de lançamento de veículos espaciais (Madsen, 1981). Acontece que, segundo dados fornecidos pela NASA, o lançamento de uma nave tipo "shuttle" pode gerar e descarregar (em consequência do combustível usado pelo veículo lançador) até 100 toneladas de HCl, a uma altitude superior a 4 km. Contudo, neste caso em particular, não deveria ser o pH = 1 da chuva o principal motivo de preocupação, mas sim o simples fato de estar chovendo ácido clorídrico!

Segundo vários autores, é o excesso de NHO_3 e H_2SO_4 , injetados na atmosfera, que seria o fator responsável pela acidez das águas de chuva. No entanto, é fácil verificar, pela própria definição

pH

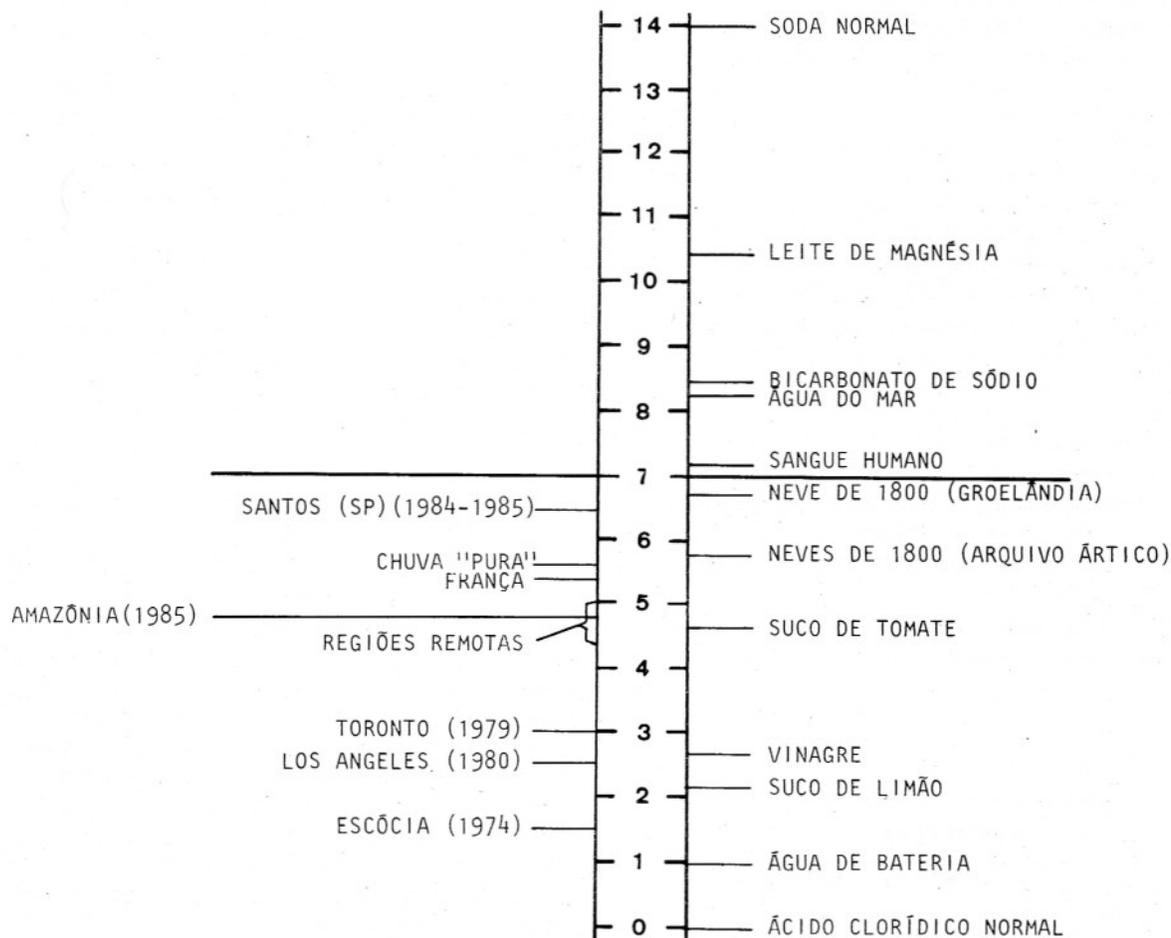


Figura 2 — Alguns exemplos de valores de pH.

de pH, que qualquer injeção de compostos, ou qualquer fenômeno físico-químico provocando a liberação ou excesso de H^+ ou de OH^- , poderá alterar o pH de uma solução. Não é obrigatoriamente necessário injetar ácido sulfúrico ou nítrico para obter tal resultado.

Por outro lado, admite-se que a reserva ácida constituída pelo gás carbônico dissolvido na água de chuva contribue para neutralizar os compostos alcalinos de origem terrestre (Ca^{2+} , Mg^{2+} ,

Na^+ , K^+ , etc.) ou antropogênicos (NH_4^+), o que poderia explicar que, em geral, anomalias observadas no pH das águas de chuva deveriam em princípio se traduzir por uma acidificação. Segundo Pratt *et al.* (1983), regiões onde as águas de chuva contêm excessos de SO_4^{2-} e NO_3^- , mostram também, em princípio, maior acidez; enquanto que, havendo excesso de Ca^{2+} , K^+ e NH_4^+ , a tendência seria a obtenção de pH mais alcalino (pelo menos superior ao valor admitido como pa-

drão). Esta tendência tem sido observada, mas o conjunto de resultados até agora obtidos, em diferentes regiões, não tem permitido uma conclusão definitiva.

A Tabela 6 reúne dados relativos à composição química de águas de chuva, obtidas em várias regiões, tanto remotas quanto industrializadas, e por diferentes autores. Observando esses resultados é fácil verificar que os valores de pH coligidos em áreas remotas estão abaixo do valor considerado como padrão. E que os teores de SO_4^{2-} e NO_3^- são baixos, exceto o teor de SO_4^{2-} no Oceano Índico que é um pouco mais elevado. Também são baixas as concentrações de Ca^{2+} , K^+ e NH_4^+ . Por outro lado, conteúdos mais elevados de todos os elementos acima citados foram determinados em Minnesota (Pratt *et al.*, 1983), onde o pH médio é 5,82 (com valores entre 3,7 e 7,9) indicando justamente uma maior tendência à neutralidade. Já São Paulo, com pH mais ácido, apresenta concentrações superiores às de Santos em NH_4^+ e NO_3^- e inferiores em Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} ; o pH da chuva de Santos é superior ao da de São Paulo. Em Nova Delhi, o pH das chuvas oscilou entre 7,0 e 8,4, embora seja o local onde a concentração de SO_4^{2-} é a mais alta entre as assinaladas (não foram infelizmente determinados os teores de NH_4^+ e NO_3^-).

Em resumo, as causas determinantes da acidez das chuvas são ainda objeto de discussão. Também é discutível se tal acidez é natural ou não. Até agora é possível apenas concluir que chuvas limpas ou poluídas tanto podem ser mais ácidas ou menos ácidas. E que chuvas de regiões urbanizadas possuem em geral concentrações iônicas mais elevadas que as obtidas em áreas remotas, sendo este resultado sem dúvida devido à interferência humana.

É sabido, através de estudos geoquímicos realizados, que as águas de chuva exibem natu-

ralmente variações espaciais e temporais em sua composição. Estas variações são função do clima, vegetação, litologia, enfim, de todos os fatores que determinam as características de um dado ecossistema. Assim é que chuvas de regiões costeiras mostram em sua composição características que refletem a composição iônica da água do mar: a razão entre as concentrações de Cl^- e Na^+ obtidas, por exemplo, é em torno de 1,8, com excelente precisão. E a razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ \cong 0,25$, e assim por diante. Exatamente as proporções encontradas nas águas oceânicas. As razões iônicas determinadas na água do mar são, aliás, utilizadas como padrão de referência na fixação da composição química das águas de chuva.

À medida em que a distância da costa aumenta, a composição química das chuvas vai adquirindo outras características, tanto devido a influências continentais, quanto devido à interferência de fatores físico-químicos relativos ao transporte desse mesmo material na atmosfera. Deste modo, cada um dos íons exibe um comportamento distinto em relação ao tempo e ao espaço. Aliás, o estudo dessas distribuições é muito importante do ponto de vista geoquímico, fornecendo dados relativos à interação oceano-atmosfera-continente. Por outro lado, é fácil perceber que os excessos nos teores iônicos obtidos em águas de chuva de regiões industrializadas não podem ser explicados pela simples ocorrência de fenômenos naturais... Há um compromisso obrigatório entre as concentrações de íons determinadas nas águas pluviais e na atmosfera em geral, e as fontes que as originam. Anomalias de concentração, para qualquer que seja o elemento considerado, correspondem necessariamente a fontes anômalas.

O estudo da composição química da atmosfera, como um todo, tornou-se atualmente um dos tópicos mais abordados e desenvolvidos em Geoquímica. Afinal, a atmosfera interage com todos os meios do ecossistema terrestre, como ilustra bem a Figura 3. E as diferentes partes desse ecossistema interagem entre si, de modo que uma alteração efetuada em uma dessas partes irá, cedo ou tarde, refletir nas outras. E, infelizmente, do ponto de vista ambiental, é a atmosfera que está dando sinais mais alarmantes, pois é através dela que estão sendo detectadas as mais amplas modificações resultantes da poluição. Ou seja, é esta a parte do ecossistema que está sendo mais rapidamente afetada e, conseqüentemente, é onde as anomalias estão também mais rapidamente assinaladas.

A HIDROGEOQUÍMICA E A CONTAMINAÇÃO DOS AQUÍFEROS

Em relação à massa total da hidrosfera, a quantidade de água continental é relativamente pequena. Mas ela é imprescindível à vida. Nesta categoria estão incluídos os rios, lagos, águas subterrâneas, assim como as calotas e gelos polares.

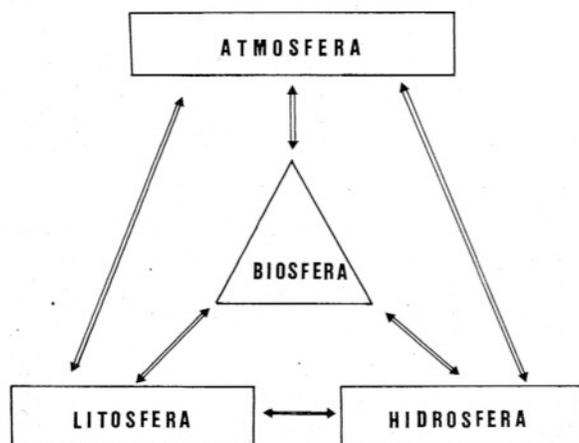


Figura 3 — Associações interativas entre os diferentes meios de um ecossistema.

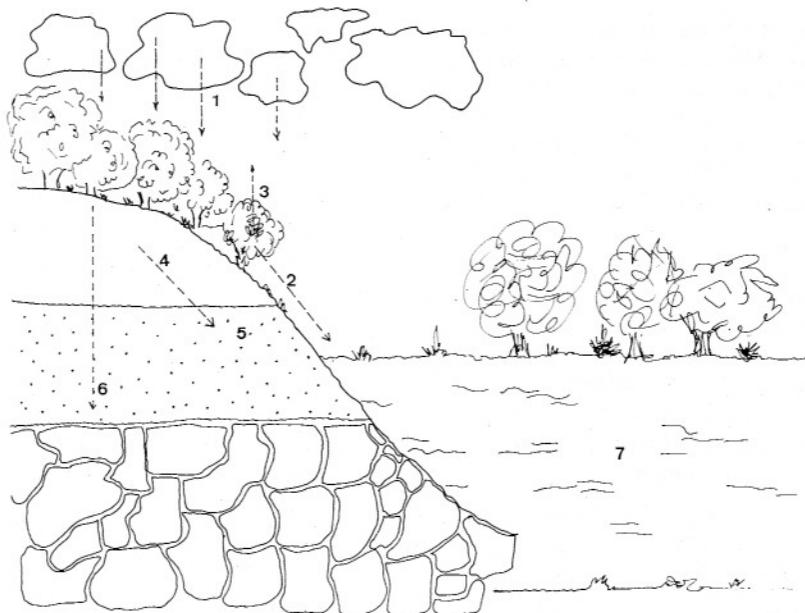


Figura 4 — 1. Os elementos químicos naturais são injetados em permanência numa bacia hidrográfica pelas águas de chuva. Uma fração desta água evapora e retorna à atmosfera; 2. Outra parte é lixiviada, alimentando lagos, como também atingindo os rios; levando com ela os elementos em solução nela contidos, assim como a contribuição devida à erosão; 3. A vegetação absorve a quantidade de elementos necessários à sua subsistência. Estes elementos são também absorvidos e reciclados pela fauna e microorganismos; 4. A água enriquecida em matéria orgânica e mineral dos solos percola os diferentes horizontes de alteração, efetuando trocas, e atacando minerais primários e/ou neoformados, nos diferentes níveis; 5. Os aquíferos subterrâneos são alimentados. Mas existe também uma reciclagem natural dos mesmos, de modo que um exutório natural dessas águas é também o rio; 6. As águas de percolação atingem a rocha sã, atacando-a e enriquecendo-se em elementos minerais, que serão também em seguida evacuados pelos rios; 7. Os rios são o exutório natural das águas continentais, assim como dos elementos nela dissolvidos e em suspensão. Esses elementos poderão atingir o oceano através dos rios, aí ficarem um certo tempo (tempo de residência), e serem novamente injetados na atmosfera, precipitados na bacia pelas chuvas e... o ciclo recomeça.

É sobretudo a reserva de água potável, passível de exploração, que interessa ao ser humano.

A maior fonte de água continental é a chuva, embora sem dúvida alguma água magmática seja adicionada, através de fontes termais. Mas essa mesma chuva vai percorrer um longo caminho, assim como os elementos nela contidos em solução, e passará por vários estágios até se tornar chuva de novo. E no final, vai-se verificar que toda a água continental é reciclada.

A Figura 4 esquematiza de modo simplificado o ciclo hidrológico, e o ciclo dos elementos naturais encontrados em solução nas águas continentais. Esses elementos são precipitados, sofrem trocas nos diferentes meios, são reemitidos e evaporados voltando então à atmosfera, atingem o oceano...

Assim, as águas continentais sofrem também variação na composição química, em relação ao tempo e ao espaço. E essa variação vai ser essencialmente função dos parâmetros envolvidos: alteração química das rochas, contribuição da biomassa, do manto de intemperismo, do clima, etc. Enfim, a cada estágio do percurso a água sofre adições, perdas e trocas de elementos químicos, de modo que a sua composição, a cada instante, refletirá a "sua história geoquímica".

Assim sendo, a determinação da composição química das águas de um rio fornece em princípio dados referentes às diversas fontes de elementos,

que condicionam esta mesma composição. E cada elemento natural poderá ser usado como "traçador" de determinado fenômeno. A concentração de Na^+ , por exemplo, de água do rio deve, em princípio, ser proveniente em parte da contribuição da litologia, em parte da contribuição das chuvas, sendo a primeira superior à segunda. Já no caso do Cl^- , a contribuição maior será das chuvas. Isto porque as rochas são geralmente muito mais ricas em sódio que em cloro, ao passo que nas chuvas ocorre o contrário. Conseqüentemente, a alteração das rochas atua como maior fonte de sódio para as águas continentais, enquanto que a chuva é a fonte mais importante de cloro. Já o cálcio e o potássio procedem em menor parte das chuvas, enquanto que as rochas e a biomassa atuam como fontes principais. O amônio provém essencialmente da degradação da biomassa e, em muito menor quantidade, o nitrato. Os sulfatos das águas dos rios têm em geral a mesma origem que o amônio, salvo exceções, como por exemplo em regiões sedimentares ricas em gipsita. As chuvas também contribuem com sulfatos, mas em pequena quantidade.

De um modo geral, determina-se a composição química de rios, lagos e aquíferos subterrâneos e reúnem-se informações sobre os diferentes processos geoquímicos: a velocidade de alteração das rochas, a maior ou menor absorção de elementos pelos solos, a troca de nutrientes em

florestas, ou pela biomassa em geral. Até mesmo a prospecção geoquímica pode ser auxiliada por tal método. Inúmeros trabalhos de Hidrogeoquímica têm sido desenvolvidos no Brasil (Anjos e Bastos, 1968; Cruz e Melo, 1969; Szikszay, 1973; Moreira-Nordemann, 1977; Szikszay *et al.*, 1981; Silva, 1983; Santiago, 1984; Silva, 1984, só para citar alguns).

Por outro lado, os balanços geoquímicos efetuados atualmente em determinadas regiões têm demonstrado que alguns elementos estão também sendo encontrados "em excesso" nos aquíferos. E estes "excessos" não estão podendo ser explicados em função de parâmetros geológicos, pedológicos ou climatológicos. Eles derivam, visivelmente, da interferência humana.

A título de exemplo, constam da Tabela 7 os valores de NO_3^- e NH_4^+ em cinco pontos de coleta no rio Paraíba do Sul, no seu trecho paulista, desde o alto curso (Santa Branca) até Queluz, extremo nordeste do estado de São Paulo. Estes dados foram fornecidos pela CETESB (1984). Observa-se que há uma nítida progressão nos teores de NO_3^- que iniciam como 0,44 mg/l, aumentando até 1,20 mg/l. Esta variação da concentração progride à medida em que o rio atravessa a região industrializada do seu vale. Embora a vazão do rio cresça à medida que o seu curso se desenvolve, os teores de NH_4^+ também aumentam, embora diminuam nos dois últimos

pontos de coleta. Admite-se atualmente que são os esgotos domésticos a maior fonte de poluição neste trecho do rio. Tal contribuição parece mesmo superar as provenientes de dejetos industriais, segundo fontes da CETESB. Também os teores de Cl^- aumentam significativamente, sendo que essa contribuição não pode ser imputada sequer às chuvas, sequer aos sedimentos. Os valores de pH variam entre 6,2 e 6,5 no trecho citado.

Já o rio Tietê contém altos teores de NO_3^- , NH_4^+ e Cl^- ao atravessar a zona metropolitana de São Paulo, sem dúvida devido à contribuição de esgotos, indústrias e poluição atmosférica. Suas águas voltam a ser diluídas, com a contribuição de afluentes menos poluídos, e a concentração de NO_3^- chega a 0,49 mg/l no seu baixo curso. Os teores de NH_4^+ e Cl^- também sofrem nítida diminuição. Os valores médios de pH se situam entre 6,4 e 7,5.

Os dados de NO_3^- não são disponíveis para o rio São Francisco. Mas é fácil verificar a influência da zona metropolitana (e industrializada) de Belo Horizonte nas concentrações de SO_4^{2-} , NH_4^+ e Cl^- determinadas no seu trecho em Minas Gerais, conforme demonstrado na Tabela 7. Os teores de SO_4^{2-} são inferiores a mg/l, no alto curso, mas podem alcançar até 16,15 mg/l na fronteira do estado de Minas Gerais. Já o seu afluente, o rio das Velhas, apresenta um teor de $\text{SO}_4^{2-} < 1$ na nascente, mas, após atravessar a

Tabela 7 — Teores de NO_3^- , NH_4^+ e Cl^- em pontos dos rios Paraíba do Sul e Tietê (São Paulo). Fonte: CETESB, 1984. Teores de SO_4^{2-} , NH_4^+ e Cl^- em cinco pontos do rio São Francisco (Minas Gerais). Fonte: CETEC, 1984. Valores em mg/l.

	NO_3^-	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}
<i>Rio Paraíba do Sul</i>				
Santa Branca	0,44	0,19	1,7	
São José dos Campos	0,53	0,21	3,9	
Caçapava	0,62	0,39	4,6	
Aparecida do Norte	0,87	0,27	4,1	
Queluz	1,20	0,23	3,9	
<i>Rio Tietê</i>				
Alto Curso — Cabeceira	0,27	0,25	4,04	
Alto Curso — Cabeceira	0,80	0,14	4,6	
Zona Metropolitana	0,13	8,20	41,2	
Médio Superior	1,73	8,23	42,0	
Médio Superior	3,81	3,96	32,1	
Médio Superior	4,52	1,96	28,6	
Médio Inferior	1,68	0,15	10,32	
Médio Inferior	1,02	0,08	8,38	
Baixo Curso	0,58	1,04	5,78	
Baixo Curso	0,49	0,15	5,68	
<i>Rio São Francisco</i>				
Alto Curso (antes de 3 Marias)		0,52	0,7	<1
Alto Curso (antes de 3 Marias)		n.d.		<1
Belo Horizonte		0,06		3,6
São Romão		0,32	1,5	1,7
Manga		0,39	0,2	16,15

região metropolitana de Belo Horizonte, mostra teores de SO_4^{2-} de até 55 mg/l (CETEC, 1983, 1984). Valores de pH estão entre 4,8 e 7,5.

Outros rios poderiam ter sido também citados como exemplo, embora seja necessário admitir que análises sistemáticas da composição química de águas fluviais sejam raras, e na maior parte incompletas, em outros estados do Brasil. Análises bacteriológicas também são feitas periodicamente, porém só em alguns estados.

As águas de superfície estão sendo poluídas por dejetos industriais, lixões, esgotos domésticos e excesso de adubos. Sem contar que a chuva poluída, também polui. O maior problema é que esses mesmos cursos d'água são freqüentemente também usados para abastecimento, como o Paraíba do Sul, o rio das Velhas, etc. (também os aquíferos subterrâneos devem estar sendo poluídos, porém existem pouquíssimos dados sobre o assunto: Cruz e Melo, 1979; Parisot e Rebouças, 1983; Rebouças *et al.*, 1986, são alguns exemplos).

Em todo caso é necessário admitir que os teores iônicos obtidos em rios brasileiros, mesmo nos exemplos citados, não são críticos, pois ainda são inferiores aos determinados em outros rios do mundo. Na Venezuela, por exemplo, os teores em NO_3^- dos rios, em alguns casos, são superiores aos determinados no Tietê (Ishizaki, 1986). Os rios da Índia (Subramanian, 1979) possuem teores de Cl^- entre 5,7 e 104,9 mg/l; e teores de SO_4^{2-} entre 7,3 e 72,05 mg/l. Também teores mais elevados foram obtidos nos rios da União Soviética, Estados Unidos e África (Livingstone, 1963) já há algum tempo. Mas é necessário que aqui no Brasil evitemos chegar a esses extremos... E é indispensável não esquecer que rios poluídos fatalmente poluirão o oceano...

Por outro lado, não é só a composição química das águas que se altera quando o homem interfere. Outros tipos de interferência podem ocorrer, não necessariamente poluidores como as barragens, usadas para abastecimento e/ou produção de energia elétrica. Nota-se que o aumento da superfície de água exposta tende a aumentar a quantidade de evaporação, modificando o microclima da região. Outro exemplo tristemente célebre vem do Egito (Labeyrie, 1985). As cheias do Nilo fertilizavam o seu vale, pois a descida das águas deixava um depósito que era a mistura de matéria orgânica, vinda do lago Vitória, e de sais minerais provenientes das regiões vulcânicas da Etiópia. A barragem de Assuã inundou esse vale, e agora esses nutrientes decantam no lago Nasser. A fertilidade natural do Nilo foi perdida para o Egito.

A poluição dos solos

Após a atmosfera e as águas continentais, são os solos que mais rapidamente podem se degradar em decorrência de atividades de caráter antropogênico.

Os países de clima quente e úmido, como o Brasil, possuem em geral solos profundos, e contam também com um acelerado processo de formação dos mesmos, essencialmente por influência de dois fatores: temperatura e umidade. A temperatura age favorecendo as reações químicas, ao passo que a quantidade de água disponível facilita as hidrólises. Desse modo, a alteração química das rochas e a formação dos solos se processam mais rapidamente que nas regiões temperadas. No entanto, solos de países tropicais são altamente lixiviados e em geral pobres em nutrientes. Acrescente-se a isto a acidez natural e a baixa capacidade de troca catiônica apresentadas pelos solos de nosso país.

Investigação sobre geoquímica e pedoquímica têm sido efetuadas há muito tempo no Brasil (Oliveira, 1975, 1983; Melfi e Pedro, 1977, 1978; só para citar alguns). No entanto, estudos sobre erosão e sobretudo degradação dos solos, no Brasil, são recentíssimos. Mas alguns problemas já começam a despertar a atenção da comunidade científica. Um excelente trabalho foi publicado recentemente (Beck *et al.*, 1986) onde são feitas considerações sobre a degradação dos solos brasileiros.

A exploração excessiva dos solos, com a necessidade de aumento da exportação, e em consequência uma demanda cada vez mais de produção de alimentos, tem trazido como resultado a deterioração da terra. Afinal, essa superexploração implica no também excessivo uso de fertilizantes, corretivos de acidez e venenos utilizados na agricultura, que são acumulados nos solos e também lixiviados, contaminando os aquíferos. Por outro lado, a tecnologia empregada é quase sempre importada, e nem sempre adaptada às características dos solos aqui encontrados. Os efeitos decorrentes das "queimadas" nos solos, por exemplo, só recentemente começaram a ser investigados e ainda não se dispõem de resultados conclusivos.

Os solos atuam freqüentemente como filtro, exercendo um poder tampão, e absorvendo grande parte de impurezas precipitadas. Isto foi notado recentemente em Cubatão (Moreira-Nordemann *et al.*, 1986). Mas esse poder tampão deve ser necessariamente limitado: ele não pode ser infinito. Assim, o efeito cumulativo devido à poluição atmosférica, uso de defensivos agrícolas, fertilizantes, dejetos industriais, lixões, materiais tóxicos e radioativos soterrados, assim como dejetos industriais, fatalmente conduzirão à degradação dos solos.

Mesmo regiões naturais, intocadas, podem apresentar um equilíbrio precário, que necessita ser conhecido, antes que a região seja explorada. Como exemplo, pode ser citada a floresta amazônica. Na reserva Ducke, nos arredores de Manaus, as chuvas estão ácidas (Moreira-Nordemann *et al.*, 1986). Ora, admite-se atualmente que pH

menor que 5 e capacidade de troca catiônica inferior a 6 mEq%, no topo de perfis de solos, e em regiões com alto nível de precipitação pluviométrica, são critérios indicativos de sensibilidade dos solos às chuvas ácidas. Nesse quadro não só se inserem solos da região amazônica como a maior parte dos solos encontrados em território brasileiro.

Em resumo, o aumento de população gera maior demanda de alimentos e de bens de consumo. A obtenção desses, por sua vez, gera poluição. É um ciclo vicioso... Pode-se conter a poluição, diminuí-la e atenuar sensivelmente os seus efeitos, mas é impossível erradicá-la completamente. Afinal, Lavoisier ainda está com razão: nada se perde, nada cria, tudo se transforma. A queima de resíduos polui a atmosfera, que, por sua vez, polui solos e aquíferos. Soterrar dejetos polui solos e águas subterrâneas. E usar rios para a evacuação de resíduos domésticos e industriais, polui estes mesmos rios e o oceano. A natureza é, às vezes, perversa. Não deve ser tratada com uma criança indefesa. Afinal, de vez em quando ela apresenta a humanidade de maneira catastrófica: erupções vulcânicas, terremotos, maremotos, secas, enchentes, etc. Mas também não se deve provocá-la nem atrair a sua ira...

AGRADECIMENTOS

Os nossos agradecimentos ao Dr. V. W. J. H. Kirchoff pela leitura do manuscrito e pelas valiosas sugestões apresentadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M.F. (1986) Propriedades da matéria particulada inalável do aerossol atmosférico de São Paulo. Instituto de Física, Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, 97p. [inédito].
- ANJOS, N.F.R. & BASTOS, C.A.M. (1968) Estudo das possibilidades hidrogeológicas de Feira de Santana-Bahia. SUDENE, Recife, PE, Série Hidrogeológica n.º 20, 216p.
- ARTAXO NETTO, P.E. (1985) Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos. Tese de Doutorado. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 188p. [inédito].
- BECK, F.L.; BOHNEN, H.; CABEDA, M.S.V.; KLAMT, E.; SCHNEIDER, P. (1986) Relação solo-sociedade. Bol. Inform. Soc. Bras. de Ciência do Solo, 11(2): 41-44.
- CARVALHO, F.M.; SILVANY, A.M.; TAVARES, T.M.; GRICKEN, R.V.; TOROK, S. (1985) Traços de elementos em cabelos de habitantes de Camaçari, Brasil. In: 1.º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA AMBIENTAL, Salvador, BA, UFBA, Resumos.
- CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (1983) Diagnóstico Ambiental do Estado de Minas Gerais. CETEC/SPT-010, ISSV-0100-9540.
- CETEC (1984) Dados de arquivo.
- CETESB - Companhia de Saneamento Ambiental (1984) Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, 134p.
- CETESB - Companhia de Saneamento Ambiental (1985) Avaliação da qualidade do ar da Região da Grande São Paulo e Cubatão, 39p.
- COWLING, E.B. (1982) Acid precipitation in historical perspective. Environ. Sci. Technol., 16(2):110A-123A.
- CRUTZEN, P.J.; HEIDT, L.E.; KRASNEC, J.P.; POLLOCK, W.H.; SEILER, W. (1979) Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS. Nature, 282:253-256.
- CRUZ, W.B. & MELO, F.A.C.F. (1969) Zoneamento e salinização de águas subterrâneas do Nordeste do Brasil - SUDENE, Recife, PE. B. Rec. Nat., 7(1-4): 7-40.
- DELMAS, R. & SERVANT, J. (1973). Quelques aspects de l'apport océanique de matière au continent. Influence sur les cycles des éléments dans la biosphère. J. Rech. Atmo., VII:1074.
- DONAGI, A.; GANOR, E.; SHENAR, A.; CEMBER, H. (1979) Some metallic trace elements in the atmospheric aerosol of the Tel-Aviv urban area. Journ. Air Poll., 29:53-54.
- FEEMA (1984) Dados de Arquivo.
- FISHMANN, J. & CRUTZEN, P.J. (1978) The origin of ozone in the troposphere. Nature, 274:855-858.
- FLYGER, H.; PALMGREN, J.; KEMP, K. (1976) Air pollution in Copenhagen. Part I. Danish At. Energy Commission. Riso Rep., 388, 70p.
- FRIEND, J.P. (1973) The global sulfur cycle. Chemistry of the lower atmosphere. Plenum Publishing Corporation, New York.
- GALLOWAY, J.N.; LITENS, G.E.; KEENE, W.C.; MILLER, J.M. (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world. J.G.R., 87(11): 8771-8786.
- GLASS, N.R.; ARNOLD, D.E.; GALLOWAY, J.N.; HENDREY, G.R.; LEE, J.J.; McFEE, W.W.; NORTON, S.A.; POWERS, C.F.; RAMBO, D.L.; SCHOFIELD, C.L. (1982) Effects of acid precipitation. Environ. Sci. Technol., 16(3):162A-169A.
- GORDON, C.M.; JONES, E.C.; LARSON, R.E. (1977) The vertical distribution of particulate Na and Cl in a marine atmosphere. J.G.R., 82(6):988-990.
- ISHIZAKI, C.; MARTI, I.; GOMEZ, M.J. (1986) Preliminary characterization of Venezuelan environment with emphasis in possible acidification problems. Part III. Aquatic Ecosystems. Caracas, Venezuela. SCOPE Meeting.
- KELLOG, W.W.; CADLE, R.D.; ALLEN, E.R.; LAZRUS, A.L.; MARTELL, E.A. (1972). The sulphur cycle. Science, 175(4022):587-596.
- KERR, R.A. (1981) Pollution of the arctic atmosphere confirmed. Science, 212:1013-1014.
- KLEINMANN, M.T.; KNEIP, T.J.; EISENBUND, M. (1976) Seasonal patterns of airborne particulate concentrations in New York City. Atmosph. Environ., 10:9-11.
- KIRCHHOFF, V.W.J. H. (1986) Comunicação Pessoal.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H. & MOTTA, A.G. (1983) Medidas de ozônio na troposfera e estratosfera de Natal. Rev. Bras. Geof., 2:25-30.
- LABEYRIE, J. (1978) Les aérosols. Le Recherche, 9(87): 209-218.
- LABEYRIE, J. (1985) L'homme et le climat. Paris, Ed. Denoël, 2020p.
- LAWSON, D.R. & WINCHESTER, J.W. (1979) Sulphur, potassium, and phosphorus associations in aerosols from South American tropical rain forest. J.G.R.V., 94(C7):3723-3727.
- LE SAGE, F.V. (1982) Le pluies acides: um holocauste ecológico? Le Recherche, 13(131):394-396.
- LIVINGSTONE, D.A. (1963) Chemical composition of rivers and lakes. Geol. Surv. Professional Paper, 440H:G1-G61.
- MADSEN, B.C. (1981) Acid rain at Kennedy Space Center, Florida: recent observations. Atm. Env., 15(5): 853-862.
- MAENHAUT, W. & ZOLLER, W.H. (1977) Determination of the chemical composition of the South Pole Aerosol by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanalytical Chem., 37:637-650.

- MASON, B.H. (1971) *Princípios de Geoquímica*. São Paulo, Ed. Polígono S.A., 403p.
- MELFI, A.J. & PEDRO, G. (1977) Estudo geoquímico dos solos e formação superficiais do Brasil. Parte I — Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedoquímica. *Rev. Bras. Geoc.*, **7**(4): 271-286.
- MELFI, A.J. & PEDRO, G. (1978) Estudo geoquímico dos solos e formação superficiais do Brasil. Parte II — Considerações sobre os mecanismos geoquímicos envolvidos na alteração superficial e sua repartição no Brasil. *Rev. Bras. Geoc.*, **8**(1):11-22.
- MILLER, E.A.; COOPER, J.A.; FRAZIER, C.A.; PRITCHETT, L.C. (1985) Cubatão aerosol source apportionment study. Final Report. Prepared for CETESB, **1**, 1377p.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1977) Etude de la vitesse d'alteration des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application a deux bassins du nord-est du Brésil. Thèse Doct. État., Univ. Paris VI, França, 162p.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; DANELON, O.M. FORTI, M.C.; ESPÍRITO SANTO, C.M.; SARDELLA, D.D.; LOPEZ, J.C.; MASET FILHO, B.M.; ABBAS, M.M. (1985) Caracterização química das águas de chuva de Cubatão. Relatório Interno, INPE-3965-RPE/515.
- LOGAN, J.A. & KIRCHHOFF, V.W.J.H. (1986) Seasonal variations of tropospheric ozone at Natal, Brasil. *J.G.R.*, **91**(D7):7875-7881.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; FORTI, M.C.; ESPÍRITO SANTO, C.M. (1986) The rain water chemistry of central Amazonia. *EOS, Transactions, Amer. Geophys. Union*, **67**(16):249.
- NATO ASI SERIES (1984) The biogeochemical cycle of sulfur and nitrogen in the remote atmosphere. In: SERIES C. MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES, **159**, 249p. D. Reidel Publishing Co. Dordrecht/Boston, Lancaster/Tokyo.
- NGUYEN, B.C. (1976) Le cycle du soufre. XIV^{es} Journées de L'hydraulique, Paris, Rapport **13** (C.N.R.S. — C.E.A.):1-6.
- NGUYEN, B.C.; BONSANG, G.; LAMBERT, G. (1974) The atmospheric concentration of sulfure dioxide and sulfate aerosols over Antarctic, subantarctic areas and oceans. *Tellus*, **XXVI**(1-2):241-248.
- OLIVEIRA, J.J. (1975) Implicações paleoclimáticas e pedogenéticas no estudo da alteração incipiente das rochas granito-gnáissicas na região centro-ocidental da Bahia An. Acad. brasil. Ciênc., **47**:243-247.
- OLIVEIRA, J.J. (1983) Laterite soil profile in semiarid environment: pedological, geochemical and mineralogical data. II International Seminar on Lateritisation Processes, IGCP-129, p. 499-506.
- ORSINI, C.M.Q. & BOUERES, L.C.S. (1980) Proc. 5th Clean Air Congress, IUAPPA, Buenos Aires, Argentina, **1**:247-255.
- ORSINI, C.M.Q.; ARTAXO NETTO, P.; TABACNIKS, M.H.; SOARES, V.L.; GERMANO, T.M. (1982) Avaliação preliminar da qualidade do ar de Cubatão. Relatório Final, USP, São Paulo, 79p.
- ORSINI, C.M.Q.; KERR, A.; ANDRADE, F.; TABAC Clean Air Congress, IUAPPA, Buenos Aires, Argentina, **1**:247-255.
- ORSINI, C.M.Q.; KERR, A.; ANDREDE, F.; TABACNIKS, M.H.; ARTAXO NETTO, P.E.; GERMANO, T.; SOARES, V.L. (1983) Avaliação de qualidade do ar de áreas críticas e naturais brasileiras. Grupo GEPA. Relatório FINEP 33.82.0331.00, 106p.
- PARISOT, E.H. & REBOUÇAS, A.C. (1983) Geoquímica de Aquíferos do Município de São Paulo. Bol. IG-USP, **14**:55-64.
- PRATT, G.C.; COSCIO, M.; GARDNER, D.W.; CHEVONI, B.I.; KRUPA, S.V. (1983) An analysis of the chemical properties of rain in Minnesota. *Atm. Env.*, **17**(2):347-365.
- PROSPERO, J.M. & CARLSON, T.N. (1977) Vertical and areal distribution of Saharian dust over the Western Equatorial North Atlantic Ocean. *J.G.R.*, **77**(27):5255-5265.
- PROSPERO, J.M. & NEES, R.T. (1977) Dust concentration in the atmosphere of the Equatorial North Atlantic: possible relationship to the Sahelian Drought. *Science C.*, **196**:1196-1198.
- REBOUÇAS, A.C.; BATISTA, R.P.; HASSUDA, S.; CUNHA, R.C.A.; POPPE, L.P. (1986) Efeitos da infiltração de vinhoto de cana no aquífero Bauru — Resultados Preliminares. 4.º Cong. Bras. de Águas Subterrâneas, Brasília, DF, Anais, p.184-195.
- SANTIAGO, M.M.F. (1984) Mecanismos de salinização em regiões semi-áridas. Estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré no Ceará. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 176p. [inédito].
- SETZER, A.W. (1986) Comunicação Pessoal.
- SILVA, A.B. (1984) Análise morfoestrutural, hidrogeológica e hidroquímica no estudo do aquífero cárstico do Jaíba, Norte de Minas Gerais. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 190p. [inédito].
- SILVA, R.B.G. (1983) Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 135p. [inédito].
- SILVANY NETO, A.M.; CARVALHO, F.M.; LIMA, M.E.C.; TAVARES, T.M. (1985) Intoxicação por chumbo em crianças de Santo Amaro da Purificação: estudo prospectivo. 1.º Cong. Brasil. de Química Ambiental, Salvador, BA, UFBA, Resumos.
- SMAE'82 COMMITTEE (1982) Acidification today and tomorrow. Conferência sobre acidificação, Estocolmo, Suécia, 232p.
- STEIN, A.C.; BOUDEL, R.W.; TURNER, D.B.; FOX, D.L. (1984) The natural versus the polluted atmosphere. In: Fundamentals of air pollution, New York. Academic Press, 530p.
- SUBRAMANIAN, V. (1979) Chemical and suspended-sediment characteristics of rivers of India. *J. Hydrol.*, **44**:37-55.
- SUBRAMANIAN, V. & SAXENA, K.K. (1980) Chemistry of monsoon rain water at Delhi. *Tellus*, **32**(6): 558-561.
- SZIKSZAY, M. (1973) Dados hidrogeoquímicos de rios da Bacia do Paraná, São Paulo. *Bol. IG-USP*, **4**: 97-108.
- SZIKSZAY, M.; TEISSEDE, J.M.; BARNER, U.; MATSUI, E. (1981) Geochemical and isotopic characteristic of spring and groundwater in the state of São Paulo, Brazil. *J. Hydrol.*, **54**:23-32.
- TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1983) Análise química de fons em águas de chuva de regiões naturais. Correlações com aerossóis atmosféricos. V Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos, Blumenau, SC, Anais, p.351-376.
- TRINDADE, H.A.; PFEIFFER, W.E.; OLIVEIRA, A. E.; LONDRES, H.; COSTA RIBEIRO, C. (1981) Concentrações atmosféricas de total partículas em suspensão e metais na cidade do Rio de Janeiro. *Ciênc. Cultura*, **33**(7):996-1005.