

## AVALIAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS

Ezequiele Backes (\*), Daniela Montanari Migliavacca Osório, Ledyane Dalgallo Rocha

\* Universidade Feevale, ezequielebackes@hotmail.com

### RESUMO

O crescente desenvolvimento de indústrias e áreas urbanas contribui para o aumento da poluição atmosférica devido às emissões antrópicas. A água de chuva é um importante processo de remoção de poluentes da atmosfera, e ao analisá-la determina-se a presença de espécies inorgânicas advindas de fontes naturais e antrópicas de uma região. O principal objetivo deste projeto foi determinar a concentração de íons maiores e elementos metálicos presentes na água de chuva nos trechos superior (Caraá), médio (Taquara) e inferior (Campo Bom) da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos. A metodologia compreendeu análises de íons maiores e elementos metálicos entre o período de outubro de 2012 a fevereiro de 2013, e as amostras foram coletadas em dois tipos de amostradores: Amostrador de precipitação total, o qual permaneceu aberto durante o período da coleta; Amostrador de precipitação úmida, cuja tampa do amostrador abriu-se apenas na presença de certa quantidade de precipitação, fechando-se após o término da mesma. As amostras de precipitação úmida e total foram separadas em alíquotas não filtradas, sendo determinado pH, condutividade e alcalinidade; e nas alíquotas filtradas em membrana éster celulose com 0,22  $\mu\text{m}$  de poro e 47 mm de diâmetro foram analisados íons maiores, através da cromatografia iônica, e elementos metálicos através da espectrometria de absorção atômica. Os resultados encontrados de pH indicaram que em 5,6% dos eventos estudados houve precipitação atmosférica ácida. Quanto aos resultados de metais, as maiores concentrações foram encontradas para Al, Mn, Cu e Fe na precipitação total, tendo como origem a ressuspensão da poeira do solo e possível origem antrópica do Cu. Para Pb, Cr total e Ni os valores podem indicar origem antrópica. Para os íons as concentrações médias foram de 1,85  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^{-}$  e 0,054  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de  $\text{Na}^{+}$ , como provável origem marinha; 0,10  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  e 0,054  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de  $\text{K}^{+}$ , com provável origem o solo; 0,11  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ , 0,035  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^{-}$  e 0,065  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4^{+}$ , com provável origem antrópica; F<sup>-</sup> teve concentração média de 0,006  $\mu\text{eq L}^{-1}$ .  $\text{Mg}^{2+}$  não foi detectado. Obteve-se 19,87% de  $\text{HNO}_3$ , 44,36% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 34,01% de HCl e 1,75% de HF na precipitação atmosférica da região.

**PALAVRAS-CHAVE:** Água de chuva, Chuva ácida, Elementos metálicos, Íons maiores, Poluição atmosférica

### INTRODUÇÃO

Em decorrência do rápido desenvolvimento das indústrias e centros urbanos ocorre um aumento significativo na poluição atmosférica relacionado a grande emissão proveniente de veículos e processos industriais. Dentre os principais poluentes podem-se citar compostos de enxofre, carbono e nitrogênio, geralmente agregados ao material particulado atmosférico na forma de aerossóis ou de precipitação úmida e seca. Porém, em regiões em que haja indústrias, podem-se ainda encontrar outros poluentes, produtos da queima incompleta de combustíveis fósseis e emissões industriais típicas, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , metais pesados e óxidos de metais. Tais substâncias podem se dissolver na água de chuva e se incorporarem nos ciclos elementares ocasionando mudanças permanentes nos processos geoquímicos dos ecossistemas locais. (MIGLIAVACCA et. al, 2005)

Um importante processo de remoção de espécies inorgânicas e orgânicas da atmosfera é a precipitação atmosférica, úmida ou seca. E ao analisá-la, pode-se determinar a presença de espécies inorgânicas, proveniente de fontes naturais e antrópicas em uma determinada região. O processo de formação dos poluentes atmosféricos pode ocorrer de duas formas: primários quando os poluentes são emitidos à atmosfera diretamente pelas fontes emissoras; e secundários, quando formados através de reações dos poluentes primários na atmosfera. Estes são constituídos principalmente pelas reações de oxidação de  $\text{NO}_x$  ou  $\text{SO}_2$  emitidos à atmosfera. Podem ainda, ser depositados na superfície terrestre através de formas úmidas e secas. Portanto, são esses dois processos, primários e secundários, os principais contribuintes na formação da precipitação ácida (WELLBURN,1988).

A chuva ácida é considerada aquela com pH inferior a 6,65 (WELLBURN,1988). O processo de formação da precipitação ácida ocorre a partir da liberação de poluentes de chaminés de indústrias e de veículos que lançam gás carbônico, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre na atmosfera terrestre. Esses poluentes se misturam ao vapor d'água, formando ácidos e essa combinação de água com o trióxido de enxofre forma o ácido sulfúrico. Com a precipitação, as gotas de chuva levam esses ácidos que estão suspensos na atmosfera para a terra. A chuva ácida é

responsável por destruir florestas, contaminar lençóis freáticos e solos, corroer monumentos e construções e afetar a saúde do ser humano (NEDEL, 2003).

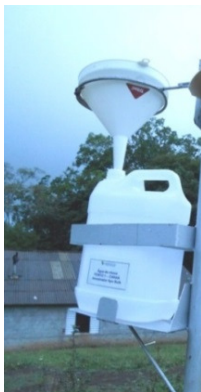
O principal objetivo deste projeto foi determinar o pH, a condutividade, a alcalinidade e a concentração de íons maiores e elementos metálicos presentes na água de chuva nos trechos superior (Caraá), médio (Taquara) e inferior (Campo Bom) da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos.

## **METODOLOGIA UTILIZADA**

A área de estudo compreendeu três municípios da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos: localizado no trecho inferior do Rio dos Sinos, o município de Campo Bom (29°40'54''S e 51°3'35''O, 29 m alt.) é um local com vegetação próxima e fluxo veicular médio, inserido em uma matriz urbana e industrial. O município de Taquara (29°40'46,8''S e 50°45'57,0''O, 57 m alt.), localizado no trecho médio, trata-se de um local com vegetação próxima, baixo fluxo veicular, cujo entorno é caracterizado pela presença de indústrias, pecuária e produção agrícola. A mata ciliar é frequentemente inundada pelas cheias do Rio dos Sinos. O município de Caraá (29°42'25,0'' S e 50°17'27,8'' O, 560 m alt.), localizado na região das nascentes do Rio dos Sinos, compreende o trecho superior. Trata-se de um local com vegetação densa, com grau mínimo de interferência antrópica.

As amostras foram coletadas aproximadamente a cada 15 dias. A metodologia compreendeu análises laboratoriais para parâmetros químicos, como pH, condutividade, alcalinidade, íons maiores e elementos metálicos, coletados em dois tipos de amostradores:

Amostrador bulk (precipitação total) – composto de um funil de polietileno de 19 cm de diâmetro, acoplado a um frasco coletor de 5 L do mesmo material, ambos suportados por uma estrutura metálica a 2 m do solo. O funil foi recoberto com tela de nylon para impedir a contaminação das amostras por agentes externos, tais como folhas e insetos. O coletor permaneceu aberto permanentemente, durante eventos chuvosos e períodos secos para a coleta dos componentes atmosféricos da deposição úmida (chuva) e seca (gases dispersos e partículas em suspensão) (Figura 1) (Migliavacca et al., 2005 e Campos et al., 1998);



**Figura 1. Coletor de precipitação total**

Amostrador de precipitação úmida – constituído por uma caixa metálica de proteção e um frasco coletor de polietileno com capacidade de 5 L, acoplada a um funil de acrílico com tampa do mesmo material. A abertura da tampa ocorreu apenas na presença de certa quantidade de precipitação (cerca de 0,6 mm), fechando-se após o término da mesma. O funil foi recoberto com tela de nylon para impedir a contaminação das amostras por agentes externos, tais como folhas e insetos (Figura 2) (Migliavacca et al., 2005).



Figura 2. Coletor de precipitação úmida

O procedimento de lavagem dos frascos de armazenamento das amostras foi realizado em duas etapas: o frasco para a amostra de metais recebeu lavagem com ácido clorídrico 50%, e o frasco para amostra de íons foi lavado com água deionizada.

As amostras de precipitação úmida e total são separadas em alíquotas não filtradas, em que é determinado o pH e a condutividade, através do método potenciométrico, e alcalinidade através do método titulométrico utilizando indicadores; e nas alíquotas filtradas, separadas em duas vias de 100 mL, são analisados íons maiores, através da cromatografia iônica, e elementos metálicos através da espectrometria de absorção atômica ou forno de grafite. As amostras são filtradas em membrana éster celulose com 0,22  $\mu\text{m}$  de poro e 47mm de diâmetro, com o auxílio de holders de filtração. A preservação das amostras é feita da seguinte forma: para análise de metais preserva-se com ácido nítrico (Supra Puro Merk) até pH inferior a 2. Para análise de íons maiores, preserva-se com clorofórmio. As amostras são refrigeradas em frascos de polietileno até a sua posterior análise.

Para a comparação estatística dos dados, os mesmos foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Como apresentaram distribuição não normal, foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (H), seguido pelo teste de Dunn a 5% de probabilidade. Os dados referentes aos amostradores tipo Bulk e automático obtidos em Taquara e Campo Bom foram comparados entre si por meio do teste de Mann-Whitney a 5% de probabilidade. Essas análises foram conduzidas no software Statistic, versão 10.0. Os valores obtidos em ambos os amostradores para os três locais foram correlacionados entre si por meio do teste de Spearman, no software SPSS, versão 20.0.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Do ponto de vista da análise química, a chuva ácida corresponde àquela em que o pH se apresenta inferior a 5,65 (Baird, 2002). Para o amostrador de precipitação total nos três trechos analisados verificou-se que o valor de pH variou de 5,41 a 7,10 Campo Bom; de 5,41 a 8,05 em Taquara e de 5,69 a 7,85 em Caraá.

A condutividade foi significativamente mais elevada em Caraá em relação à Campo Bom. As concentrações de Pb, Cu e Ni foram significativamente maiores em Caraá quando comparadas à Taquara. A concentração de Zn foi significativamente maior em Taquara quando comparada a Campo Bom e Caraá. Para os demais parâmetros não foi observada diferença estatística entre os locais estudados (Tabela 1).

**Tabela 1: Média (mín; máx) para a precipitação total da água da chuva mensurados nos três municípios.**

Parâmetros	N	Caraá	Taquara	Campo Bom	H	P
pH	47	6,39 (5,69; 7,85)	6,42 (5,41; 8,05)	6,26 (5,41; 7,1)	0,40	0,82
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	45	15,12 <sup>a</sup> (5,79; 27)	14,35 <sup>ab</sup> (4,28; 47,2)	8,32 <sup>b</sup> (3,45; 14,42)	8,06	0,02
Alcalinidade mgCaCO <sub>3</sub> /L	43	4,28 (1,155; 8,09)	3,32 (1,15; 10,4)	2,33 (1; 6,6)	4,52	0,10
Al	45	2571,45 (0,01; 21925)	220,92 (0,01; 2182)	624,69 (0,01; 8347,68)	0,55	0,76
Cd	45	0,006 (0,001; 0,01)	0,004 (0,001; 0,01)	0,004 (0,0007; 0,01)	3,87	0,14
Pb	45	0,77 <sup>a</sup> (0,04; 2,53)	0,42 <sup>b</sup> (0,01; 4,55)	0,26 <sup>ab</sup> (0,02; 1,94)	8,52	0,01
Cu	45	3,41 <sup>a</sup> (0,1; 28,78)	2,09 <sup>b</sup> (0,01; 34,15)	1,86 <sup>ab</sup> (0,02; 19,85)	8,34	0,02
Cr total	45	0,08 (0,02; 0,13)	0,05 (0,01; 0,13)	0,14 (0,01; 1,57)	3,63	0,16
Fe	45	1,95(0,01; 9,56)	2,27 (0,01;23,53)	0,14 (0,01; 2,09)	3,50	0,17
Mn	45	4,44 (0,01; 20,5)	2,841 (0,01; 10,61)	1,56 (0,01; 13,78)	4,50	0,11
Ni	45	1,30 <sup>a</sup> (0,07; 6,89)	0,16 <sup>b</sup> (0,02; 0,42)	4,17 <sup>ab</sup> (0,03; 37,18)	7,34	0,03
Zn	45	35,82 <sup>b</sup> (4,4; 105)	211,31 <sup>a</sup> (3,2; 896)	29,37 <sup>b</sup> (3,1; 63)	14,53	<0,01

Médias seguidas por letras diferentes na mesma linha diferem significativamente pelo teste de Dunn ( $P < 0,05$ ); H: teste de Kruskal-Wallis; P: significância; VMP: volume médio ponderado; N: número de mensurações.

Os valores de pH indicaram a presença de pH ácido para o amostrador de precipitação total em Taquara e Campo Bom. Em Caraá (precipitação total) não detectou-se pH ácido. Os valores de pH acima de 5,65 (alcalinos) podem não estar relacionado à falta de acidez da precipitação, mas sim, ao processo de neutralização da mesma. A presença de espécies alcalinas na precipitação, como NH<sub>3</sub> e carbonatos, auxilia no processo de neutralização da água de chuva (Migliavacca et al., 2012; Migliavacca et al., 2005 e Campos et al., 1998). Os valores de pH abaixo de 5,65 podem caracterizar a precipitação atmosférica como ácida, devido à dissolução do CO<sub>2</sub> atmosférico nas diferentes formas da precipitação, o principal responsável pelo caráter ácido da chuva, além de outros gases como os óxidos de nitrogênio ou de enxofre, que também reagem com a água, formando substâncias ácidas (Baird, 2002), o que tende a baixar o pH dos hidrometeoros.

Quanto à condutividade, em Taquara obteve-se variação de 4,28 a 47,20  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , em Campo Bom de 3,45 a 14,42  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , e em Caraá de 5,79 a 27,60  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ . As medidas de condutividade para as amostras de água coletadas variaram devido à diluição que ocorre na presença de espécies químicas (íons e metais) presentes na precipitação atmosférica total e úmida. Observou-se que os valores de pH aumentam de acordo com o aumento da condutividade, ou seja, ocorre um aumento na concentração de íons dissolvidos nas amostras (Beló et al., 2009).

Quanto a alcalinidade, que avalia a capacidade da água de neutralizar espécies ácidas, os valores apresentaram-se de 1,16 a 8,09 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> em Caraá, de 1,16 a 10,40 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> em Taquara e de 1,00 a 6,60 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> em Campo Bom, indicando a presença de bicarbonato nas amostras de precipitação total.

Não houve diferença estatística entre os parâmetros obtidos por meio dos amostradores de precipitação úmida e total. A ausência de diferença pode ser atribuída ao fato de que os valores superiores e inferiores mostraram uma distribuição semelhante entre os dois amostradores de precipitação atmosférica (total e úmida). Assim, verificou-se a correlação entre esses dados, onde todos os elementos metálicos mostraram-se significativamente correlacionados. Observou-se correlação direta entre Cr total e Al, Cd, Pb e Cu, e correlação inversa entre a condutividade e Al, Cr total e Zn. A alcalinidade está diretamente correlacionada com pH e condutividade (Tabela 2).

**Tabela 2: Correlações de Spearman entre os parâmetros da água da chuva avaliados nos três municípios.**

	pH	Condutividade	Alcalinidade	Al	Cd	Pb	Cu	Cr total	Fe	Mn	Ni	Zn
pH												
Condutividade	0,06											
Alcalinidade	0,29*	0,31*										
Al	0,01	-0,05	0,24*									
Cd	-0,132	-0,32**	-0,14	0,33**								
Pb	0,07	-0,14	-0,12	-0,13	0,31**							
Cu	-0,09	-0,13	0,12	0,11	0,35**	0,14						
Cr total	-0,12	-0,38**	-0,13	0,31**	1,00**	0,32**	0,35**					
Fe	-0,02	-0,06	0,01	0,29*	0,29*	0,16	0,15	0,29*				
Mn	-0,24	0,05	-0,12	0,05	0,26*	0,11	0,11	0,24*	0,24*			
Ni	-0,21	-0,16	0,06	0,30**	0,66**	0,27*	0,46**	0,66**	0,12	0,12		
Zn	-0,16	-0,24*	-0,18	0,08	0,19	0,09	0,02	0,18	-0,01	0,15	0,31**	

\*Correlação significativa a 0,05 de probabilidade

\*\*Correlação significativa a 0,01 de probabilidade

Para os resultados de metais, nas amostras de precipitação total e úmida nos locais estudados foi observada correlação entre Al, Fe e Mn, tendo como origem a ressuspensão da poeira do solo. (Migliavacca et al. 2012; Paula et al., 2010). As concentrações de Ni, Cu e Pb podem ter origem antropogênica e, provavelmente, provenientes de atividades do refino de petróleo, emissões de termoeletricas e veiculares, a queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, respectivamente (Perry, 2007; Migliavacca et al., 2012). A presença de Cd nas amostras de precipitação atmosférica nos locais estudados podem estar relacionada a poluição difusa causada por fertilizantes utilizados na agricultura (CETESB, 2013). Concentrações de Cr total podem ser provenientes de processos de combustão, incluindo as queimadas de florestas e através da poluição do ar local de fontes industriais dos locais estudados, uma vez que a região de estudo se apresenta maior concentração de indústrias do setor coureiro calçadista (WHO, 2000). Para o Zn a provável origem é antrópica, principalmente oriundo das emissões dos processos de combustão a altas temperaturas, queima de combustíveis fósseis e emissões veiculares (Mihajlidi-Zelic et al. 2006; Espinosa et al. 2004).

## CONCLUSÕES

Em 5,6% dos eventos estudados foi detectada a ocorrência de precipitação atmosférica ácida em Taquara e Campo Bom. Caraá apresentou pH acima de 5,65 em todos os eventos.

As características de cada evento chuvoso (intervalo de tempo entre as precipitações atmosféricas, duração e intensidade) e a influência do acúmulo da deposição seca no sistema de coleta do coletor de precipitação total foram responsáveis pela diferença entre as amostras provenientes de cada coleta.

Quanto aos resultados de metais, as maiores concentrações foram encontradas para Al, Mn e Zn na precipitação total, tendo como origem a ressuspensão da poeira do solo e possível origem antrópica do Zn. As concentrações de Fe podem indicar origem natural (solo). Já para Pb, Cu, Cr total e Ni os valores podem indicar origem antrópica, como queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, etc. As amostras para análise de íons estão em andamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Tradução: Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos. Marques Carrera. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BELÓ, A., QUINÁIA, S. P., OLIVEIRA, N. K. de., WATZLAWICK, L. F. **Caracterização de metais em precipitação atmosférica em uma floresta ombrófila mista**. Universidade de Taubaté, Brasil, vol. 4, nº. 2, pp. 200-211, 2009.



3. CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C. A.; TAVARES T. M. **Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical.** Química Nova, São Paulo, vol. 21, nº. 4, p. 418-423, 1998.
4. CETESB - **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, 2013, disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas#cadmio>
5. ESPINOSA, A. J. F.; RODRÍGUEZ, M. T.; ÁLVAREZ, F. F. **Source characterisation of fine urban particles by multivariate analysis of trace metals speciation.** Atmospheric Environment, vol. 38, p. 873–886, 2004.
6. PAULA, F. C. F. de; LACERDA, L. D. de; MARTINS, R. V.; AGUIAR, J. E.; OVALLE, A. R. C.; FALCÃO, C. A. T. **Emissões naturais e antrópicas de metais e nutrientes para a bacia inferior do rio de contas, Bahia.** Química Nova, vol. 33, nº1, São Paulo, 2010.
7. PERRY, C. T. **Avaliação do potencial bioindicador de Psidium guajava e Psidium cattleianum para avaliação da qualidade do ar em área industrial.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Biociências. Programa de Pós-Graduação em Ecologia. Dissertação de mestrado, 2007.
8. MIHAJLIDI-ZELIĆ, A.; DERSEK-TIMOTIĆ, I.; RELIĆ, D., POPOVIĆ, A.; DORDEVIĆ, D. **Contribution of marine and continental aerosols to the content of major ions in the precipitation of the central Mediterranean.** Science of the Total Environment , vol. 370, p. 441–451, 2006.
9. MIGLIAVACCA, D. M.; TEIXEIRA, E. C.; MACHADO, A. C.; PIRES, M. R. **Composição química da precipitação atmosférica no sul do Brasil: estudo preliminar.** Química Nova, São Paulo, vol. 28, nº. 3, p. 371-379, 2005.
10. MIGLIAVACCA, D. M., TEIXEIRA, E. C., RODRIGUEZ, M. T. R. **Composição química da precipitação úmida da região metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005-2007.** Química Nova, São Paulo, vol. 35, nº. 6, p. 1075-1083, 2012.
11. NEDEL, A. S. Aplicação de um Modelo de Dispersão de Poluentes na Região de Candiota-RS e sua Relação com as Condições Meteorológicas, 2003. Dissertação de mestrado, disponível em: [http://www.ufrgs.br/srm/ppgsr/publicacoes/Dissert\\_AndersonNedel.pdf](http://www.ufrgs.br/srm/ppgsr/publicacoes/Dissert_AndersonNedel.pdf)
12. WELLBURN, A. Air pollution and acid rain: the biological impact. New York, 274p. 1988.
13. WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION; **Guidelines for air quality.** Geneva, 2000.