

## IDENTIFICAÇÃO DE FONTES EMISSORAS DE POLUENTES EM AMOSTRAS DE PRECIPITAÇÃO TOTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS ATRAVÉS DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Ezequiele Backes (\*), Daniela Montanari Migliavacca Osorio, Liane Bianchin, Aline Cattaneo, Thais Helena Macedo

\* Universidade Feevale, ezequielebackes@hotmail.com

### RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo identificar as diferentes fontes emissoras de poluentes em amostras de precipitação atmosférica total através do estudo do fator de enriquecimento (FE). A área de estudo compreendeu os municípios de Cará, Taquara e Campo Bom, localizados na bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul. Para a coleta de água de chuva foi utilizado um amostrador *bulk* – composto por 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. Após a coleta, as amostras de água de chuva foram separadas em duas vias de 100 mL: alíquotas não filtradas foi determinado pH; e alíquotas filtradas em membrana de éster celulose com 0,22 µm de poro, para a determinação de íons maiores por cromatografia iônica. Conclui-se que em 23,7% dos eventos estudados houve ocorrência de chuva ácida. Quanto ao FE, conclui-se que Cl<sup>-</sup> teve maior contribuição marinha; Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> tiveram maior contribuição continental, como a ressuspensão de poeira do solo; K<sup>+</sup> teve maior contribuição antrópica, como a queima de biomassa; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pode ser atribuído a possível origem antrópica, como a queima de combustível fóssil.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fator de enriquecimento, precipitação atmosférica, bacia hidrográfica, íons maiores, chuva ácida.

### INTRODUÇÃO

A precipitação atmosférica desempenha uma atividade fundamental ao remover substâncias solúveis e insolúveis da atmosfera. Ao determinar a composição da água de chuva torna-se possível entender a dispersão local e regional dos contaminantes presentes na atmosfera, bem como o potencial impacto em seu ecossistema (COELHO, 2007).

Um possível impacto é a precipitação atmosférica ácida. A acidez da água de chuva está relacionada, principalmente, pela presença de ácidos fortes, como sulfúrico e nítrico, originados a partir da oxidação de compostos de enxofre e nitrogênio, lançados à atmosfera através das emissões industriais e pela queima de combustíveis fósseis (ROCHA *et al.*, 2003).

Para estimar o fator de enriquecimento (FE) calculam-se as razões entre os íons a fim de comparar a composição da água de chuva com aquela de sais marinhos ou da crosta terrestre. Determina-se a contribuição de íons provenientes de sais marinhos para a água de chuva assumindo que o sódio, usado como referência, e a quantidade proporcional de outros íons, são derivados de sais marinhos (COELHO, 2007).

Os íons dissolvidos na água de chuva provêm de fontes naturais e antrópicas. As naturais incluem fonte marinha, como aerossóis de sais marinhos; ou terrestre, como poeira, solo e emissões biológicas. Já as fontes antrópicas podem ser de emissões industriais e queima de biomassa (BERNER; BERNER, 1996).

Estudos realizados na região de Candiota, situada no sudoeste do Rio Grande do Sul, revelaram a ocorrência de precipitação ácida em 42% das amostras de precipitação atmosférica. O valor médio de pH foi de 5,54, com variação de 4,32 a 7,49. Neste mesmo estudo também foi realizado o estudo do FE, que indicou os íons Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> com maior contribuição de sais marinhos, enquanto que SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> evidenciaram maior influência antropogênica, influenciados pela queima da biomassa, termoeletrônica e agricultura da região de estudo (MIGLIAVACCA *et al.*, 2005).

Segundo um estudo realizado no município de Rio Grande, situado na Planície Costeira do Rio Grande do Sul, o valor de pH médio foi de 5,73, com variação de 4,24 a 8,61. O estudo ainda revelou que os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> indicaram influência predominantemente antrópica, sendo influenciados pelas indústrias de fertilizantes e atividades industriais locais. Mg<sup>2+</sup> apresentou-se com pouca influência antrópica, enquanto que Cl<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> apresentaram pouca ou nenhuma influência antrópica, indicando uma contribuição essencialmente marinha (SÁ, 2005).

Quantificou-se a composição química da precipitação atmosférica através da determinação de pH e concentração de íons maiores (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>) com o objetivo de identificar fontes emissoras de poluentes através do estudo do fator de enriquecimento (FE) em amostras de água de chuva da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, entre o período de outubro de 2012 a setembro de 2013.

## ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreendeu os trechos superior, médio e inferior da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS), nos municípios de Carará, Taquara e Campo Bom, Rio Grande do Sul, respectivamente. O município de Carará (29°42'25,0" S e 50°17'27,8" O, 560 m alt.) está situado na nascente do Rio dos Sinos e o ponto de coleta possui vegetação densa e pouca interferência antrópica. O ponto de coleta em Taquara (29°40'46,8" S e 50°45'57,0" O, 57 m alt.) possui vegetação próxima, baixo fluxo veicular e presença de indústrias, pecuária e produção agrícola. O ponto de coleta no município de Campo Bom (29°40'54" S e 51°3'35" O, 29 m alt.), inserido em uma matriz urbana e industrial, possui fluxo veicular médio e vegetação próxima. Na figura 1, as áreas destacadas em verde são os três pontos de estudo.



Figura 1: Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. Fonte: [www.projetogisa.wordpress.com/objetivo-geral/](http://www.projetogisa.wordpress.com/objetivo-geral/)

## METODOLOGIA

Para a coleta de água de chuva foi utilizado um amostrador *bulk* – composto por 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 (figura 2). O amostrador *bulk* caracteriza-se por permanecer aberto durante todo o período de amostragem a fim de coletar os componentes atmosféricos da deposição úmida (chuva) e seca (gases dispersos e partícula em suspensão) (MIGLIAVACCA *et al.*, 2005 e CAMPOS *et al.*, 1998). Com o objetivo de impedir a contaminação da precipitação por folhas e insetos, foi utilizada uma tela de *nylon* para recobrir o funil. A coleta das amostras foi realizada quinzenalmente no período de outubro de 2012 a setembro de 2013, totalizando 57 eventos.



Figura 2: Amostrador de precipitação total. Fonte: Autora do trabalho.

Após a coleta, as amostras de água de chuva foram separadas em duas vias de 100 mL: alíquotas não filtradas, nas quais foi determinado o pH; e alíquotas filtradas, nas quais foram determinadas as concentrações de íons maiores por cromatografia iônica. O cromatógrafo iônico utilizado foi o modelo Dionese ICS-5000<sup>+</sup> DC, da marca Thermo Scientific. O procedimento de filtração foi realizado em membrana de éster celulose com 0,22 µm de poro e 47 mm de diâmetro, com o auxílio de *holders* de filtração. A lavagem dos frascos de armazenamento das amostras para determinação de íons foi feita com água deionizada com condutividade inferior a 2 µScm<sup>-1</sup> e a preservação das amostras foi feita com clorofórmio (P. A. Merk).

Para estimar a contribuição marinha para os íons Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presentes na água de chuva nas amostras calculou-se o Fator de Enriquecimento (FE) marinho, utilizando o Na<sup>+</sup> como íon de referência marinho conforme equação 1 (MIGLIAVACCA *et al.*, 2012), onde X é a concentração do íon de interesse e C é a concentração do íon de referência. Neste estudo utilizou-se o Na<sup>+</sup> como elemento de referência.

$$FE = \frac{(X/C)_{amostra}}{(X/C)_{referencia}} \quad \text{equação (1)}$$

Segundo ARÉVALO (2012), as razões das concentrações do íon analisado pelo sódio são: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Na<sup>+</sup> = 0,12; Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> = 1,17; K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> = 0,02; Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> = 0,04; Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> = 0,22. Ou seja, se o FE for menor do que esta razão, a contribuição será marinha.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de pH nas amostras de precipitação total em Caraá são apresentados na figura 3. Em 15 eventos observou-se seis ocorrências de chuva ácida no período de outubro de 2012 a setembro de 2013, com os valores de pH variando de 5,22 a 6,81.

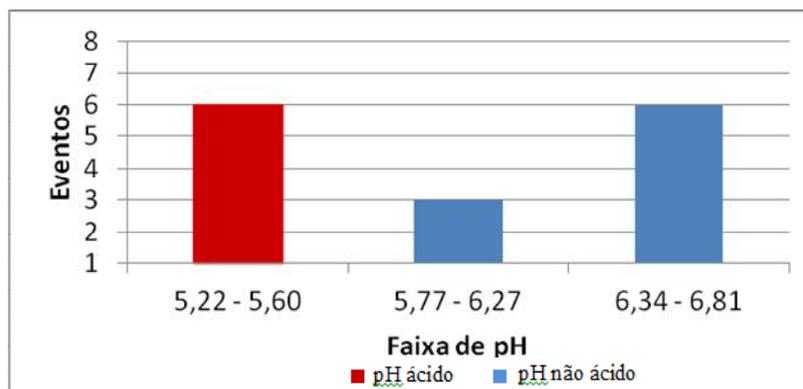


Figura 3: pH em Caraá. Fonte: Autora do trabalho.

Para as amostras de água de chuva em Taquara, em 21 eventos, houve três ocorrências de chuva ácida no mesmo período, com os valores de pH variando de 5,32 a 6,90, conforme mostra a figura 4. Os maiores valores de pH ocorreram na faixa de 6,05 a 6,34.

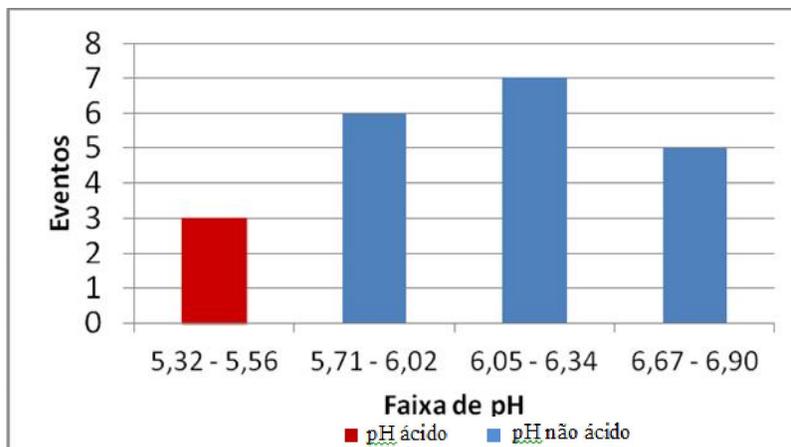


Figura 4: pH em Taquara. Fonte: Autora do trabalho.

Em Campo Bom, com 21 eventos, houve cinco ocorrências de chuva ácida neste período, com os valores de pH variando de 5,22 a 7,10. Os maiores valores de pH ocorreram na faixa de 6,20 a 6,41, de acordo com a figura 5.

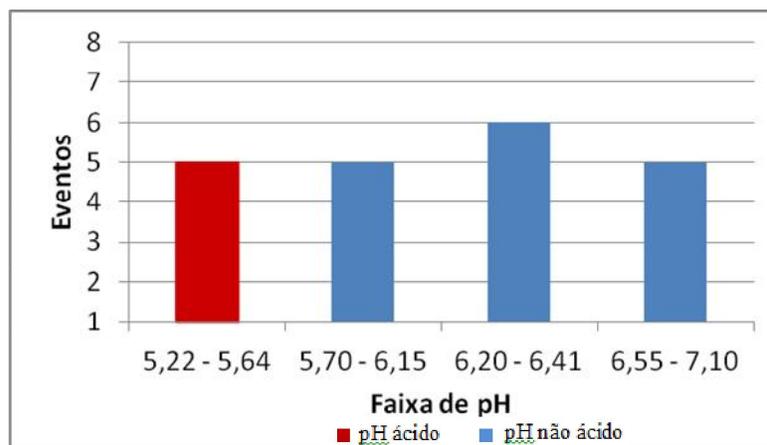


Figura 5: pH em Campo Bom. Fonte: Autora do trabalho.

Com as médias de pH de 6,19, 6,20 e 6,08 para Caraá, Campo Bom e Taquara, respectivamente, tem-se um pH médio não ácido. Este pH médio alcalino não está relacionado com a falta de acidez da água de chuva, mas sim, com seu processo de neutralização, devido a presença de espécies alcalinas como  $\text{NH}_3$  e carbonatos (MIGLIAVACCA *et al.*, 2012).

De acordo com a figura 6, o FE teve os maiores valores nas amostras com pH ácido. Isto pode ser explicado, pois quanto menor o valor de pH, maior o fator de enriquecimento, uma vez que o pH ácido propicia uma maior liberação das frações iônicas presentes na água de chuva (CUNHA, 2009).

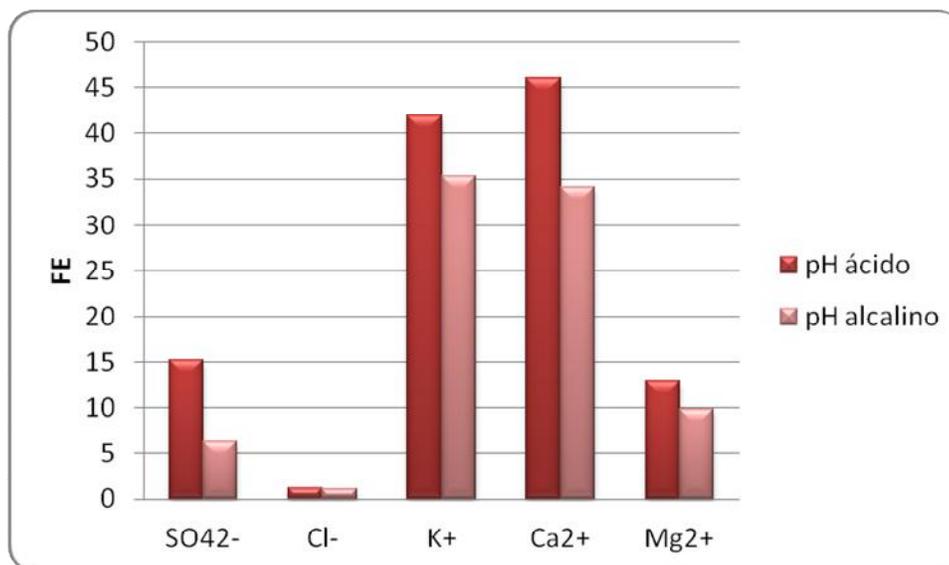


Figura 6: FE X pH - BHRS. Fonte: Autora do trabalho.

A figura 7 apresenta o valor médio o FE para os três locais de coleta da precipitação total. O elevado FE de Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> sugerem uma menor influência marinha e uma maior contribuição continental e antrópica. O alto valor de K<sup>+</sup>, principalmente em Taquara, pode estar associado ao uso de fertilizantes, por ser um local rural, ou ainda por queima de biomassa, madeira. Ca<sup>2+</sup> pode estar relacionado com a dissolução do CaCO<sub>3</sub> presente na poeira do solo em suspensão (ARÉVALO, 2012; MIGLIAVACCA *et al.*, 2005; MIGLIAVACCA *et al.*, 2012).

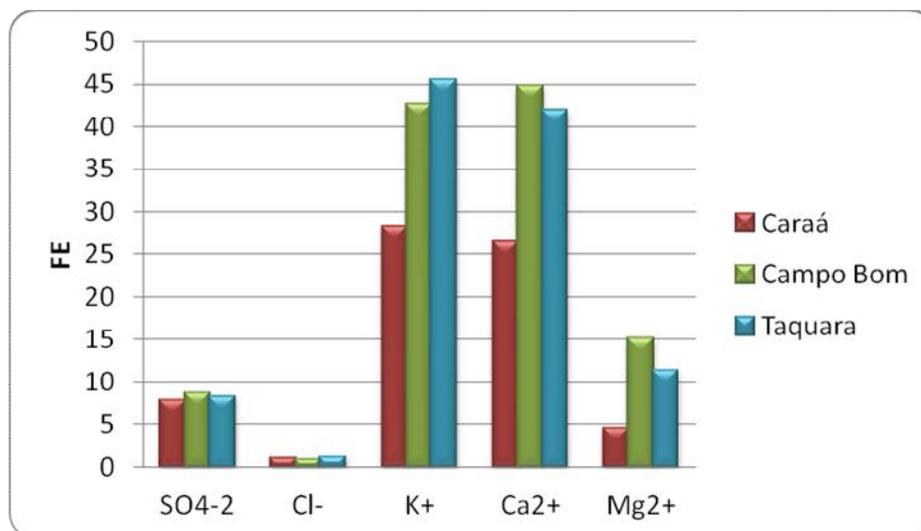


Figura 7: Fator de enriquecimento. Fonte: Autora do trabalho.

O enriquecimento do íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pode ser atribuído a uma possível origem antrópica, como queima de combustíveis fósseis pela frota veicular e atividades industriais. Também pode estar associado à transformação (oxidação) do SO<sub>2</sub> em SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na atmosfera durante o deslocamento das massas de ar enriquecidas antes de chegar aos locais de estudo (MIGLIAVACCA, *et al.*, 2012; ARÉVALO, 2012).

O enriquecimento de Mg<sup>2+</sup> indica uma baixa contribuição marinha e maior continental. Pode estar relacionado com a influência de partículas provenientes do solo presentes na precipitação total (MIGLIAVACCA *et al.*, 2012).

Cl<sup>-</sup> apresentou em média baixo FE, indicando uma contribuição marinha. Indica uma relação deste íon com aerossóis marinhos, os quais podem ter sido levados até os locais de estudo por meio da brisa proveniente do Oceano Atlântico (ARÉVALO, 2012; MIGLIAVACCA *et al.*, 2005; MIGLIAVACCA *et al.*, 2012).

Futuramente espera-se relacionar os resultados encontrados com os dados meteorológicos no período de estudo.

## CONCLUSÕES

A composição química da água de chuva variou de local para local devido à influência de fontes locais. Conclui-se que 23,7% dos eventos estudados houve ocorrência de chuva ácida nos três locais de estudos. O valor médio de pH da BHRS foi de 6,16, indicando precipitação atmosférica não ácida.

A análise do FE possibilitou a identificação das diferentes fontes emissoras de poluentes nas amostras de água de chuva. Pode-se concluir que Cl<sup>-</sup> teve maior contribuição marinha; Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> tiveram maior contribuição continental, como a ressuspensão de poeira do solo; K<sup>+</sup> teve maior contribuição antrópica, como a queima de biomassa; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pode ser atribuído a possível origem antrópica, como a queima de combustível fóssil.

O valor de pH médio da BHRS de 6,16 mostrou-se superior se comparado com os valores de pH médio de 5,54 e 5,73 obtidos nos estudos de MIGLIAVACCA (2005) e SÁ (2005), respectivamente. Quanto ao fator de enriquecimento, as contribuições encontradas pelos outros autores foram semelhantes às encontradas na precipitação atmosférica total da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARÉVALO, P. R. Composição atmosférica de elementos traços e majoritários no Complexo Estuarino de Paranaguá e na Baía de Guaratuba – Paraná. Dissertação de mestrado do Programa de Pós Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná, 2012.
2. BERNER, E. K.; BERNER, R. A. Rainwater and atmospheric chemistry. In: \_\_\_\_\_. Global Environment: water, air and geochemical cycles. New Jersey: Prentice Hall, 1996.
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, n.º. 4, p. 418-423, 1998.
4. COELHO, C. H. Deposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto, uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo. Dissertação de mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto: SP, 2007.
5. CUNHA, G. R. da.; SANTI, A.; DAMALGO, G. A.; PIRES, J. L. F.; PASINATO, A. Dinâmica do pH da água das chuvas em Passo Fundo, RS. Pesquisa agropecuária brasileira. Vol. 44 n.º.4, Brasília, 2009.
6. 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, n.º. 3, p. 371-379, 2005.
7. 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, vol.35 n.º.6, São Paulo, 2012.
8. ROCHA, F. R.; da SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part I. Major inorganic ions in Rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. Atmospheric Environment, v. 37, p. 105-115, 2003.
9. SÁ, S. S. de. Caracterização geoquímica das precipitações atmosféricas do município de Rio Grande, RS. Dissertação de mestrado do curso de pós-graduação em oceanografia física, química e geológica da Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, 2005.