



Fator de enriquecimento: diferenciando a origem de íons presentes na precipitação atmosférica total e úmida da BHRS - RS

Ezequiele Backes¹, Daniela Montanari Migliavacca Osório², Darlan Daniel Alves³

¹ Universidade Feevale (ezequielebackes@hotmail.com)

² Universidade Feevale (danielaosorio@hotmail.com)

³ Universidade Feevale (darlandaniel@gmail.com)

Resumo

O objetivo deste trabalho foi identificar as fontes emissoras de poluentes em amostras de precipitação atmosférica total e úmida de dois municípios da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS) por meio do fator de enriquecimento (FE). As amostras foram coletadas em amostradores *Bulk* e Automático e então, separadas em alíquotas filtradas e não filtradas. Nas alíquotas não filtradas, determinou-se o pH e nas alíquotas filtradas, determinou-se a concentração de íons SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} por cromatografia iônica. Em 15% dos eventos estudados houve ocorrência de chuva ácida. Quanto ao FE, o Cl^- teve maior contribuição marinha, Ca^{2+} teve maior contribuição continental e K^+ e SO_4^{2-} tiveram maiores contribuições antrópicas. No amostrador *Bulk*, foram observadas correlações positivas fortes entre os íons SO_4^{2-} e Cl^- e entre K^+ e Na^+ , e no amostrador Automático foi observada correlação positiva forte unicamente entre os íons SO_4^{2-} e Cl^- . As correlações lineares entre os íons dos dois amostradores apresentaram R^2 entre 0,0175 a 0,2569.

Palavras-chave: Fator de enriquecimento (FE). Precipitação atmosférica. Chuva ácida.

Área Temática: Poluição atmosférica.

Enrichment factor: differentiating the source of ions present in full and wet precipitation of BHRS - RS

Abstract

The aim of this work was to identify the pollutant emission sources in samples of full and wet precipitation in two municipalities of the Hydrographic Basin of the Rio dos Sinos (BHRS) through the enrichment factor (EF). The samples were collected in bulk and automatic samplers and then, separated into filtered and unfiltered aliquots. In the unfiltered aliquots, pH was determined and in the filtered aliquots, the concentration of ions SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were determined by ion chromatography. In 15% of the studied cases, occurrence of acid rain was identified. As for the FE, Cl^- had the largest marine contribution, Ca^{2+} had most continental contribution and K^+ and SO_4^{2-} had higher anthropogenic contributions. In bulk sampler, strong positive correlations were observed between the ions SO_4^{2-} and Cl^- and between K^+ and Na^+ , and in the automatic sampler, strong positive correlation was only observed between ions SO_4^{2-} and Cl^- . Linear correlation between the ions of the two samplers showed R^2 between 0.0175 to 0.2569.

Keywords: Enrichment Factor (EF). Rainfall. Acid rain.

Theme Area: Atmospheric pollution.



1 Introdução

O crescimento acelerado da industrialização e dos centros urbanos acarretou no aumento da demanda de energia, causando uma maior emissão de poluentes na atmosfera, como o dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio (FORNARO, 2006). Neste sentido, a água de chuva realiza uma atividade fundamental ao remover substâncias solúveis e insolúveis presentes na atmosfera (COELHO, 2007).

Um potencial impacto causado pelo aumento das emissões de poluentes é a chuva ácida. A acidez da precipitação atmosférica está relacionada, principalmente, com a presença de ácidos fortes, como os ácidos sulfúrico e nítrico. Estes ácidos são lançados à atmosfera através das emissões industriais e queima de combustíveis fósseis e se originam a partir da oxidação de compostos de enxofre e nitrogênio (ROCHA et al., 2003).

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

Os íons dissolvidos na precipitação atmosférica 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).

Segundo um estudo realizado no município de Rio Grande (SÁ, 2005), 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 indicou que Mg^{2+} apresentou pouca influência antrópica, enquanto que Cl^- e Na^+ apresentaram pouca ou nenhuma influência antrópica, indicando uma contribuição essencialmente marinha. Já os íons SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ indicaram influência predominantemente antrópica, sendo influenciados pelas indústrias de fertilizantes e atividades industriais locais.

Outro estudo realizado na região de Candiota (MIGLIAVACCA et al., 2005), situada no sudoeste do Rio Grande do Sul, revelou 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. Este estudo indicou, por meio das análises do FE, os íons Cl^- , Mg^{2+} e Na^+ como maior contribuição de sais marinhos, enquanto que SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ evidenciaram maior influência antropogênica influenciados pela queima da biomassa, termoeletrônica e agricultura da região de estudo.

Neste estudo, quantificou-se a composição química da precipitação atmosférica através da determinação de pH e concentração de íons maiores (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) 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.

2 Metodologia

2.1 Área de estudo

A área de estudo compreendeu os municípios de Taquara e Campo Bom, localizados na bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS), no Rio Grande do Sul. O município de Taquara (29°40'46,8" S e 50°45'57,0" O, 57 m alt.) possui vegetação próxima ao ponto de coleta, baixo fluxo veicular e presença de indústrias, pecuária e produção agrícola. O ponto de coleta em Campo Bom (29°40'54" S e 51°3'35" O, 29 m alt.), está inserido em uma matriz semiurbana e industrial, com fluxo veicular médio e vegetação próxima.



2.2 Coleta

A coleta das amostras foi realizada quinzenalmente no período de outubro de 2012 a setembro de 2013, totalizando 40 eventos. A metodologia compreendeu análises laboratoriais para os parâmetros físico-químicos pH e concentração dos íons Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , coletados em dois tipos de amostradores: amostrador de precipitação total (amostrador *Bulk*) e amostrador de precipitação úmida (amostrador Automático).

O amostrador *Bulk* (Figura 1 a) é composto por um funil de 19 cm de diâmetro, acoplado a um frasco coletor com capacidade de 5 L, ambos de polietileno. O amostrador foi fixado em uma estrutura metálica a cerca de 2 m de altura do nível do solo. O funil foi recoberto com tela de nylon a fim de se evitar a contaminação das amostras por agentes externos, como folhas e insetos. Este amostrador permaneceu aberto durante todo o período da coleta, isto é, durante eventos chuvosos e períodos secos, para a coleta tanto da deposição úmida (chuva) quanto da deposição seca (gases dispersos e partículas em suspensão) (MIGLIAVACCA et al., 2005 e CAMPOS et al., 1998).

O amostrador Automático (Figura 1 b) é constituído por uma caixa metálica de proteção e um frasco coletor de polietileno com capacidade de 5 L, acoplado a um funil de acrílico com tampa. A abertura da tampa ocorreu apenas na presença de 0,6 mm de precipitação, 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 (MIGLIAVACCA et al., 2005).

Figura 1 – Amostrador *Bulk* (a) e amostrador Automático (b)



Fonte: Os Autores, 2015.

Após as coletas, 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 dos íons Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , por cromatografia iônica. O cromatógrafo iônico utilizado foi o modelo Dionex ICS-5000⁺ 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 realizada com água deionizada com condutividade inferior a 2 μScm^{-1} e a preservação das amostras foi feita com clorofórmio (P. A. Merk).

A fim de estimar a contribuição marinha para os íons Cl^- , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} presentes na água de chuva nas amostras, calculou-se o Fator de Enriquecimento (FE) marinho, utilizando o Na^+ 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.



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

Segundo Arévalo (2012), as razões das concentrações do íon analisado pelo sódio são: $SO_4^{2-}/Na^+ = 0,12$; $Cl^-/Na^+ = 1,17$; $K^+/Na^+ = 0,02$; $Ca^{2+}/Na^+ = 0,04$. Ou seja, se o FE for menor do que esta razão, a contribuição será marinha.

2.3 Análises estatísticas

Foram realizadas análises estatísticas a fim de se identificar possíveis correlações entre os íons analisados nos dois pontos de coleta, considerando-se tanto o *Bulk* quanto o amostrador Automático. Além das correlações, buscou-se comparar os dois amostradores, por meio da análise dos resultados obtidos para cada um deles, em uma correlação linear. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o *software* IBM SPSS Statistics 20.

3 Resultados e discussões

A Tabela 1 apresenta as estatísticas descritivas para dos íons analisados, com exceção do Mg^{2+} , cujos valores ficaram abaixo do limite de detecção.

Tabela 1 – Média, desvio padrão (DP) e mediana dos íons analisados em Taquara e Campo Bom nos dois tipos de amostradores (*Bulk* e Automático) no período de outubro/2012 a setembro/2013

Íon	Amostrador	Município					
		Taquara			Campo Bom		
		Média	DP	Mediana	Média	DP	Mediana
SO_4^{2-}	<i>Bulk</i>	51,13	54,70	29,12	47,89	48,29	32,44
	Auto	76,99	82,95	41,50	69,76	57,11	42,49
Cl^-	<i>Bulk</i>	497,34	1979,21	39,53	420,13	1669,28	35,53
	Auto	478,52	1923,00	37,20	419,41	1606,46	38,79
K^+	<i>Bulk</i>	29,39	14,96	28,43	24,92	12,90	27,17
	Auto	26,82	1,98	26,11	30,60	26,48	25,76
Ca^{2+}	<i>Bulk</i>	64,29	55,42	63,94	61,10	24,32	66,35
	Auto	60,18	15,63	56,03	69,42	55,46	61,64
Na^+	<i>Bulk</i>	42,07	42,39	30,89	30,79	16,09	27,44
	Auto	37,15	29,49	25,23	42,43	45,52	24,60

Fonte: Os Autores, 2015.

O teste de Kruskal-Wallis indicou que o conjunto de dados não apresenta distribuição normal (paramétrica) e, portanto, o método estatístico aplicado para se obter as correlações entre as concentrações dos íons foi a correlação de Spearman (ρ). Conforme Tabela 2, no amostrador *Bulk*, foram observadas correlações positivas fortes (coeficiente de correlação $\geq 0,7$) entre os íons SO_4^{2-} e Cl^- (0,706**) e entre K^+ e Na^+ (0,743**), o que indica que a medida que as concentrações de um dos íons aumenta, a concentração do íon correlacionado tende a aumentar proporcionalmente. No amostrador Automático, foi observada correlação positiva forte unicamente entre os íons SO_4^{2-} e Cl^- (0,684**). Correlações moderadas e fracas também foram observadas entre os íons, em ambos os sistemas de coleta.



Tabela 2 – Correlação de Spearman entre os íons analisados nos amostradores *Bulk* e Automático, no período de outubro/2012 a setembro/2013 (**indicam correlações significativas ao nível de 1% e *indicam correlações significativas ao nível de 5%)

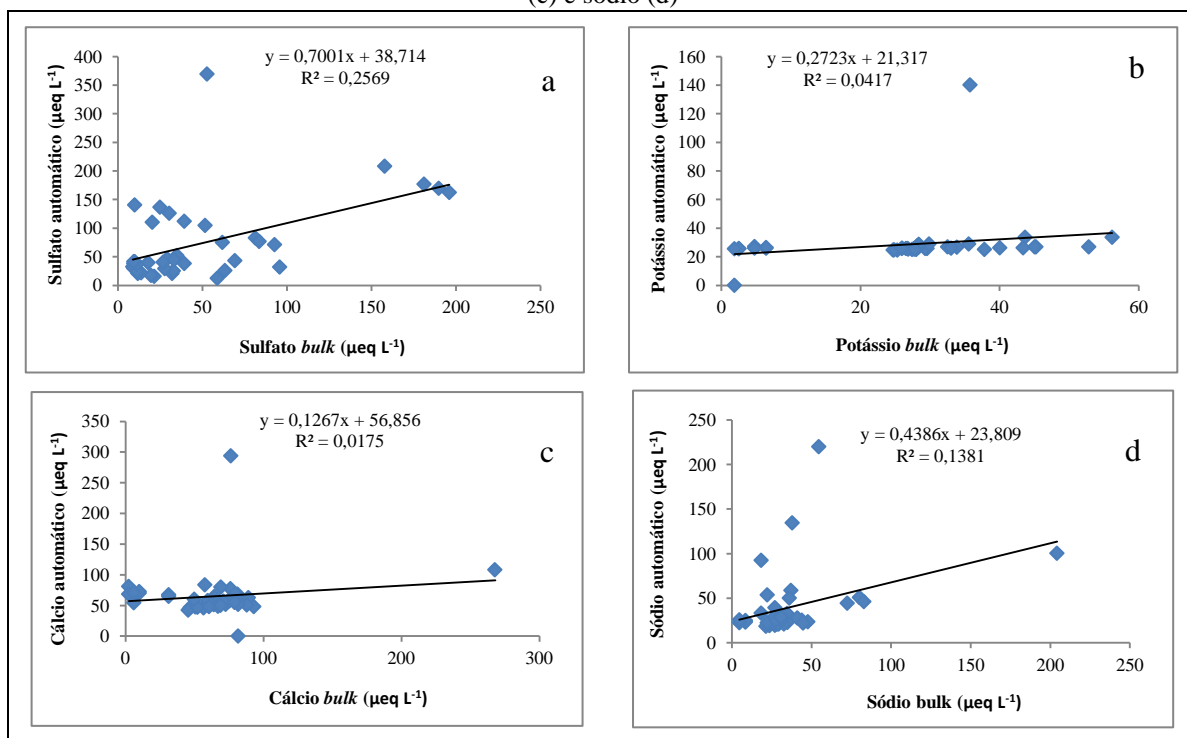
	Amostrador <i>Bulk</i>					Amostrador Automático				
	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺
SO ₄ ²⁻	1,000					1,000				
Cl ⁻	0,706**	1,000				0,684**	1,000			
K ⁺	0,377*	0,314*	1,000			0,113	-0,026	1,000		
Ca ²⁺	0,267	0,188	0,571**	1,000		-0,131	-0,180	0,130	1,000	
Na ⁺	0,609**	0,550**	0,743**	0,602**	1,000	0,482**	0,451**	0,353*	0,509**	1,000

Fonte: Os Autores, 2015.

Correlações distintas entre os íons analisados nos diferentes amostradores são esperadas, uma vez que no amostrador *Bulk*, além de se amostrar a precipitação (deposição úmida), são amostrados também outras espécies químicas (deposição seca), pois o sistema de coleta permanece exposto durante todo o período de amostragem, o que propicia o acúmulo de material particulado no sistema de coleta (MIGLIAVACCA *et al.*, 2005). Os íons cloretos apresentaram *outliers*, mas não foram excluídos das análises de correlação de Spearman, pois os valores foram similares entre os amostradores *Bulk* e Automático.

A fim de comparar os dois sistemas de coleta da precipitação atmosférica, a base de dados foi submetida ao teste estatístico de correlação linear, verificando-se que o R^2 oscilou entre 0,0175 a 0,2569, conforme observa-se na Figura 2, onde são apresentados os gráficos da correlação linear entre os íons analisados (Automático *versus Bulk*).

Figura 2 – Correlação linear entre as concentrações (Automático e *Bulk*) dos íons sulfato (a), potássio (b), cálcio (c) e sódio (d)



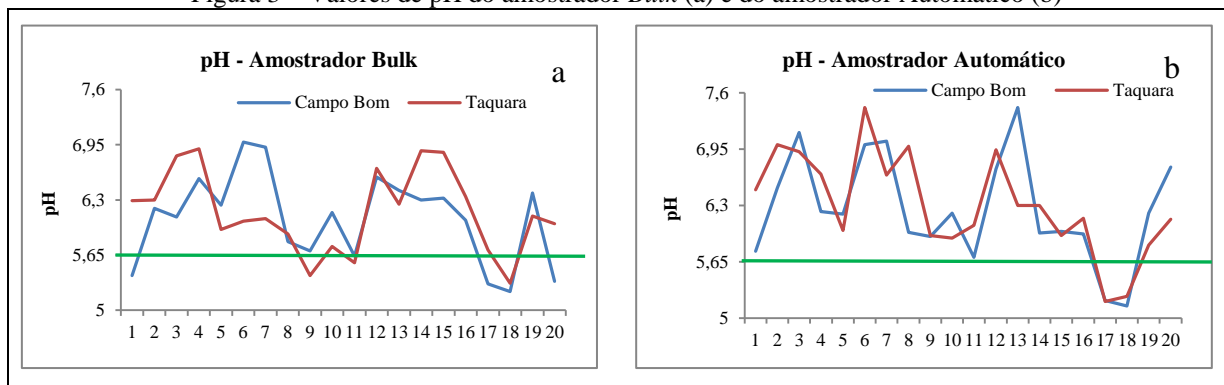
Fonte: Os Autores, 2015.

Durante o período de estudo, para as amostras de precipitação total, coletadas no amostrador *Bulk*, em vinte eventos, evidenciou-se três ocorrências de chuva ácida em Taquara



e cinco ocorrências em Campo Bom. Em Taquara, os valores de pH oscilaram entre 5,32 a 6,90 e em Campo Bom, entre 5,22 a 6,98. Os eventos de chuva ácida, com valores inferiores a 5,65, estão destacados abaixo da linha verde do gráfico, conforme mostra a Figura 3 (a). Já no amostrador Automático, em que foram coletadas amostras de precipitação úmida, evidenciou-se duas ocorrências de chuva ácida em Taquara e duas em Campo Bom. Em Campo Bom os valores de pH oscilaram entre 5,14 a 7,43 e em Taquara, entre 5,19 a 7,43. Os eventos de precipitação atmosférica ácida (pH inferior a 5,65), estão destacados abaixo da linha verde do gráfico, de acordo com a Figura 3 (b).

Figura 3 – Valores de pH do amostrador *Bulk* (a) e do amostrador Automático (b)

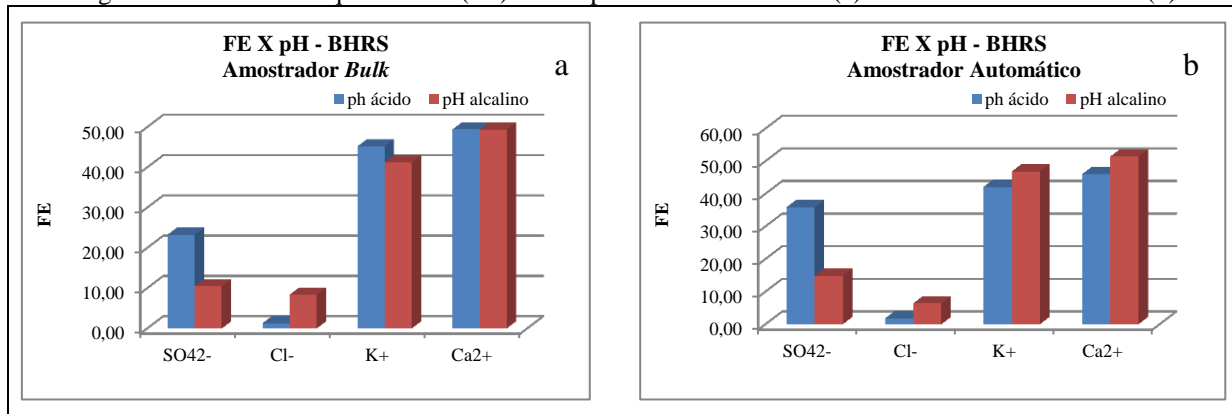


Fonte: Os Autores, 2015.

Com as médias de 6,16 em Taquara e 6,08 em Campo Bom, para as amostras coletadas no amostrador *Bulk*, e de 6,26 em Campo Bom e 6,31 em Taquara, para as amostras coletadas no amostrador Automático, tem-se um pH médio alcalino, de 6,20 para a BHRS. 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 NH_3 e carbonatos (MIGLIAVACCA et al., 2012).

De acordo com a Figura 4 (a), o FE teve os maiores valores nas amostras com pH ácido. Isto pode ter ocorrido em função de que quanto menor o valor de pH, maiores são as liberações das frações iônicas presentes na água de chuva e, consequentemente, mais alto se torna o FE. (CUNHA, 2009). Um comportamento diferente ocorreu nas amostras de água de chuva úmida. Conforme Figura 4 (b), o FE teve os maiores valores nas amostras com pH alcalino (vou explicar melhor). Neste caso, quanto maior o valor de pH das amostras, menor o fator de enriquecimento, haja vista que o pH alcalino propiciou uma menor liberação das frações iônicas presentes na precipitação atmosférica úmida (CUNHA, 2009).

Figura 4 – Fator de enriquecimento (FE) versus pH – amostrador *Bulk* (a) e amostrador Automático (b)

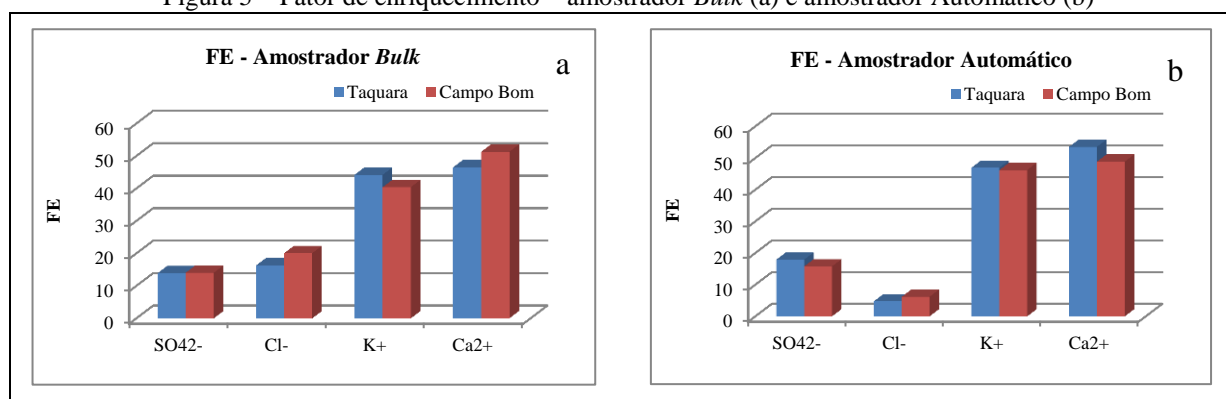


Fonte: Os Autores, 2015.



A Figura 5 (a) apresenta o valor médio do FE para os dois locais de coleta da precipitação total e a Figura 5 (b) o valor médio da precipitação atmosférica úmida. O elevado FE de Ca^{2+} e K^{+} , em ambos os amostradores, sugerem uma menor influência marinha e uma maior contribuição continental e antrópica. O alto valor de K^{+} , superior em Taquara nos dois métodos, pode estar associado ao uso de fertilizantes, por ser um local rural, ou ainda por queima de biomassa e madeira. Ca^{2+} pode estar relacionado com a dissolução do CaCO_3 presente na poeira do solo em suspensão (ARÉVALO, 2012; MIGLIAVACCA et al., 2005; MIGLIAVACCA et al., 2012).

Figura 5 – Fator de enriquecimento – amostrador *Bulk* (a) e amostrador Automático (b)



Fonte: Os Autores, 2015.

O enriquecimento do íon SO_4^{2-} 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_2 em SO_4^{2-} (H_2SO_4) na atmosfera durante o deslocamento das massas de ar enriquecidas antes de chegar aos locais de estudo (MIGLIAVACCA, et al., 2012; ARÉVALO, 2012).

Os íons Cl^{-} apresentaram, em média, baixo FE, indicando uma contribuição marinha, o que sugere 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). O íon Mg^{2+} ficou abaixo do limite de detecção nos dois tipos de amostradores.

4 Conclusões

A composição química da água de chuva variou de local para local devido à influência de fontes locais. Conclui-se que 15% dos eventos estudados houve ocorrência de chuva ácida nos três locais de estudos. O valor médio de pH da BHRS foi de 6,20, 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^{-} teve maior contribuição marinha; Ca^{2+} teve maior contribuição continental, como a ressuspensão de poeira do solo; K^{+} teve maior contribuição antrópica, como a queima de biomassa; SO_4^{2-} pode ser atribuído a possível origem antrópica, como a queima de combustível fóssil.

O valor de pH médio da BHRS de 6,20 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.



No amostrador *Bulk*, foram observadas correlações positivas fortes entre os íons SO_4^{2-} e Cl^- e entre K^+ e Na^+ , e no amostrador Automático foi observada correlação positiva forte unicamente entre os íons SO_4^{2-} e Cl^- . As correlações lineares entre os íons dos dois amostradores apresentaram R^2 entre 0,0175 a 0,2569, o que indica que os dois amostradores não são equivalentes, resultado coerente, visto que o sistema de captação de água influi diretamente nos resultados encontrados.

5 Referências

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, nº. 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 nº.4, Brasília, 2009.
6. FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? REVISTA USP, São Paulo, n.70, p. 78-87, junho/agosto 2006.
7. 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.
8. 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 nº.6, São Paulo, 2012.
9. 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 1. Major inorganic ions in Rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. Atmospheric Environment, v. 37, p. 105-115, 2003.
10. 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.