

X-001 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA E DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NA CIDADE DE SOROCABA (S.P)**Maria Lúcia Pereira Antunes⁽¹⁾**

Física pelo Instituto de Física da USP – S.P. Mestre em Física Nuclear pelo Instituto de Física da USP/SP. Doutora em Ciências pelo Instituto de Física da USP. Professora Assistente Doutora do curso de graduação em Engenharia Ambiental e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP de Sorocaba.

Rodrigo Henrique Antunes⁽¹⁾

Aluno do Curso de graduação em Engenharia Ambiental da UNESP de Sorocaba

Rosana Astolfo

Mestre em Geociências pela Universidade de São Paulo USP/SP. Especialista em laboratório do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - IAG - USP/S.P.

Adalgiza Fornaro

Química pela Universidade Estadual de Londrina – PR Mestre em Química Analítica pelo Instituto de Química da USP/SP. Doutora em Química analítica pelo Instituto de Química da USP. Coordenadora do curso de graduação em Meteorologia do IAG - USP/S.P..

Endereço⁽¹⁾: Av. Três de Março, 511 – Alto da Boa Vista - Sorocaba – SP - CEP: 18087-180 - Brasil - Tel: (15) 3238-3409 ramal 3460 - e-mail: malu@sorocaba.unesp.br

RESUMO

A poluição do ar é um fenômeno associado aos grandes centros urbanos e regiões industrializadas, onde a concentração dos poluentes atinge valores de várias ordens de magnitude, bem maior que a concentração ambiental natural. Em áreas urbanas, além dos componentes naturais presentes na troposfera, são lançados na atmosfera gases e material particulado (aerossóis), que sob determinadas condições meteorológicas, sofrem reações, formando poluentes adicionais aos já emitidos, o que contribui para o agravamento da poluição de certas regiões. O excesso de poluentes na atmosfera traz inúmeras consequências danosas à saúde, que vão desde problemas respiratórios até o desenvolvimento de câncer no pulmão. Além disso, outra preocupação existente é a de que os constituintes da atmosfera acabam, através da precipitação das chuvas, influenciando aquíferos e solos, consequentemente podendo contaminar outros compartimentos do ecossistema geral.

A contribuição das diferentes fontes de poluição atmosférica pode ser investigada através da análise da composição química da água de chuva, sendo assim, este trabalho teve como objetivo coletar e analisar a composição química da água de chuva de Sorocaba, cidade do interior do estado de São Paulo. E desta forma foi possível identificar como as principais fontes geradoras de poluição da região: as fontes de mineração e poeira de solo, veicular, aerossol marinho e a queima de cana de açúcar. Foi obtida também a deposição atmosférica anual na região: o potássio contribui com a maior deposição úmida anual 1,66 ton/km² ano, seguido pelo NO₃ com 1,29 ton/km² ano. Os valores de pH médio da água de chuva de Sorocaba (MPV 6,55) não caracterizam as chuvas da região como ácidas.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição Atmosférica, Água de chuva, Íons Majoritários, Análise de Fatores.

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico da humanidade e o surgimento de grandes centros urbanos, os problemas de poluição atmosférica foram constantemente se agravando.

No Princípio da era industrial, pensava-se que a atmosfera era suficientemente grande e que os problemas de poluição do ar gerados pelas ações antropogênicas ficariam restritos aos ambientes fechados ou às áreas muito próximas das fontes de poluição. Hoje se sabe que sua escala de influência vai desde a regional até contaminação em escala global, contribuindo para importantes alterações climáticas do planeta (1).

Em áreas urbanas, além dos componentes naturais presentes na troposfera, são lançados gases e material particulado (aerossóis), que sob algumas condições meteorológicas, sofrem reações, formando poluentes adicionais aos já emitidos, contribuindo para o agravamento da poluição de certas regiões (1).

O excesso de poluentes na atmosfera traz inúmeras consequências danosas à saúde, que vão desde problemas respiratórios até o desenvolvimento de câncer no pulmão (2). Além disso, outra preocupação existente é a de que os constituintes da atmosfera acabam, através da precipitação das chuvas, influenciando aquíferos e solos, conseqüentemente contaminando outros compartimentos do ecossistema geral (3).

A América Latina apresenta um dos piores índices de poluição atmosférica do mundo, perdendo apenas para o sudeste asiático (4). A cidade do México, Santiago do Chile, São Paulo e Cubatão são conhecidas mundialmente pela péssima qualidade do ar (5). A grande emissão de poluentes aliada à dificuldade de dispersão faz com que qualidade de vida nestas cidades se deteriore cada vez mais.

Outro problema bastante preocupante é que diversas cidades com mais de 100 mil habitantes, começam a apresentar valores qualidade do ar acima do padrão recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (6), devido, principalmente, à queima de combustíveis fósseis que deixam o ar cada vez mais poluído.

Procurando contribuir com a melhoria da qualidade do ar do Estado de São Paulo, a legislação estadual definiu áreas de saturação para determinados poluentes (DECRETO N. 48.523 – 02/03/2004). Foi estabelecido que para a implantação de novas indústrias ou renovação de licenças de operação, devem ser realizadas medidas de compensação de emissão. Assim, torna-se necessário estudar as condições dos poluentes atmosféricos nas diversas regiões do Estado, contribuindo com mais informações a respeito da poluição atmosférica nas cidades que vêm apresentando crescimento mais acelerado.

A contribuição das diferentes fontes de poluição atmosférica pode ser investigada através da análise da composição química da água de chuva, sendo assim, este trabalho tem como objetivo coletar e analisar a composição química da água de chuva de Sorocaba, cidade do interior do estado de São Paulo. Serão apresentados resultados de pH, bem como da concentração dos íons majoritários presentes na água de chuva, permitindo que se identifique as principais fontes geradoras de poluição e para que se possa calcular a deposição atmosférica anual na região.

MATERIAIS E MÉTODOS

A região de estudo deste trabalho é a cidade de Sorocaba (23°30'S e 47°27'W). Esta cidade localiza-se a 90 quilômetros a oeste da capital do estado de São Paulo (figura 1). Possui uma população com mais de 600 mil habitantes, uma grande frota de veículos automotores e conta atualmente com cerca de 2000 indústrias de médio e grande porte. Nas cidades vizinhas a Sorocaba (Votorantim e Salto de Pirapora) se localiza importantes indústrias cimenteiras que exploram jazidas calcílicas da região.

As amostras de água de chuva foram coletadas de janeiro a dezembro de 2009 e foram obtidas utilizando-se um coletor tipo “bulk” (coletor de deposição total). Após cada coleta, o coletor era lavado três vezes com água destilada e deionizada. Em menos de 12 horas após o término dos eventos de precipitação, as amostras de água de chuva foram acondicionadas em frascos de polietileno de 500 mL (Nalgon) e o volume de chuva foi registrado para posterior cálculo das concentrações médias ponderadas pelo volume (MPV).

Foram realizadas, após a coleta, medidas do pH e condutividade, utilizando-se equipamentos de leitura direta (YSI, modelo YSI 85 e YSI pH100).

A composição química das amostras de água de chuva coletadas foram analisadas por cromatografia iônica, junto ao Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (Lapat) do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG/USP, onde foi utilizado um cromatógrafo iônico Metrohm modelo 850 Professional IC, com detecção condutométrica. Foram quantificados através dessa técnica os teores: dos ânions: Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalato), C_2O_5^- (glicolato) e HCOO^- (formiato) e dos cátions: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Conhecida a composição química da água de chuva, puderam ser identificadas as principais fontes geradoras desses poluentes através da análise de Fatores (AF), utilizando-se o software SPSS 11.0 para o tratamento de dados.

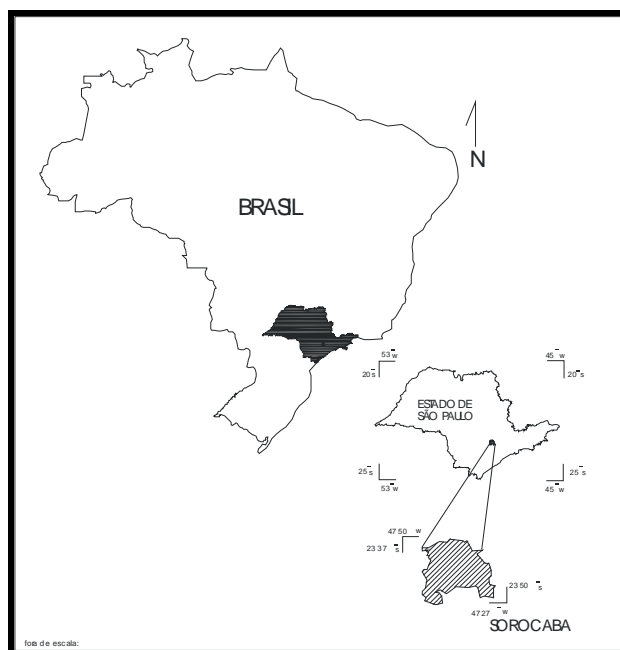


Figura 1: Localização do Município de Sorocaba no Estado de São Paulo (Brasil)

RESULTADOS

A precipitação mensal do período de coleta obtida com o coletor tipo “bulk” utilizado neste experimento é apresentada na figura 2. O ano de 2009 foi bastante atípico, apresentando chuvas no período de inverno. A média mensal foi de 123,4mm, sendo janeiro o mês mais chuvoso. O valor de pH médio para o período foi de $6,7 \pm 0,4$ e a média ponderada pelo volume de 6,5. Os valores medidos são sempre superiores a 5, o que caracteriza a chuva na região como não ácida.

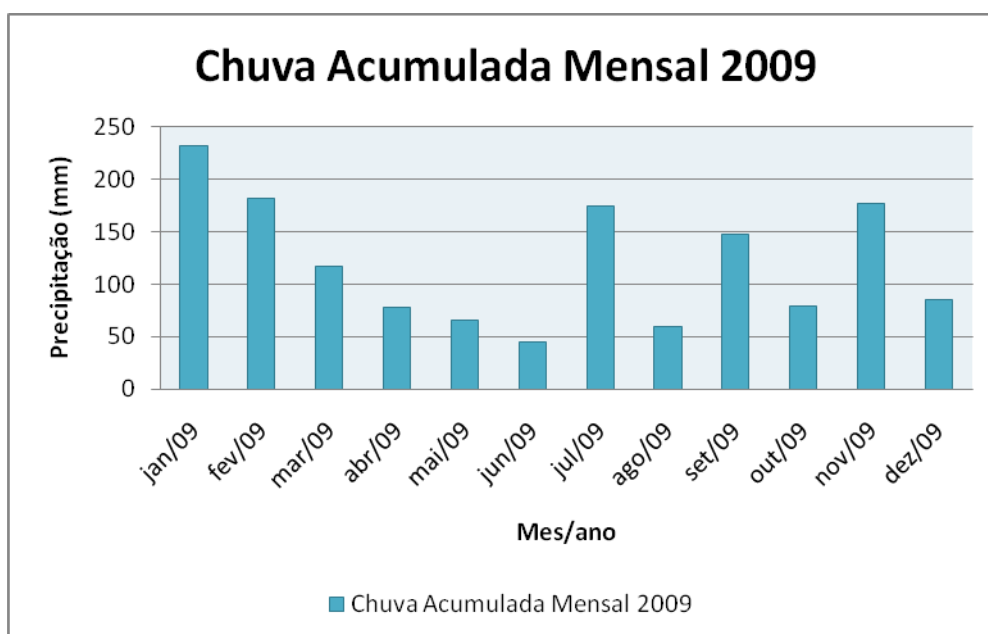


Figura 2 – Chuva acumulada mensalmente no ano de 2009.

A tabela 1 apresenta as concentrações dos cátions e ânions inorgânicos e ânions orgânicos medidos no período por cromatografia iônica.

As maiores concentrações foram encontradas para o ânion NO_3^- e para o cátions K^+ . Para os cátions medidos, os valores médios ponderados (em $\mu\text{eq/L}$) indicam a seguinte tendência: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$. Para os ânions inorgânicos a tendência é: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$ e para os orgânicos: Glicolato > Oxalato > Formiato. A alta concentração de NH_4^+ pode justificar o alto valor de pH da chuva de Sorocaba, uma vez que altas concentrações desse cátion estão relacionadas à neutralização da acidez das chuvas.

Tabela 1 – Composição química das águas de chuva coletadas na cidade de Sorocaba, em 2009.

Parâmetro	VMP ¹ ($\mu\text{mol/L}$)	Mínimo	Máximo	VMP ¹ ($\mu\text{eq/L}$)
Condu²	29,15	1,00	67,00	----
pH	6,55	5,23	7,42	----
Ca^{2+}	27,12	9,83	178,74	13,56
Na^+	8,04	1,25	25,38	8,04
K^+	83,46	26,28	200,08	83,46
Mg^{2+}	7,40	3,41	32,91	3,7
NH_4^+	23,54	6,38	110,73	23,54
Cl^-	13,67	4,77	34,72	13,67
F^-	9,60	2,37	50,57	9,60
NO_3^-	14,43	2,37	87,33	14,43
SO_4^{2-}	7,43	2,86	27,29	3,71
Glicolato	2,20	1,32	2,85	2,20
Formiato	1,83	0,91	3,19	1,83
Oxalato	3,93	1,28	9,48	1,96

Comparando-se essas medidas com dados da literatura relacionados às cidades de São Paulo (7) e Piracicaba (S.P.) (8), nota-se que a concentração de Ca^{2+} medida em Sorocaba (em $\mu\text{eq/L}$) é próxima do valor encontrado para Piracicaba. Para Na^+ , a concentração de Sorocaba é inferior à encontrada em São Paulo (cidade com grande influência de aerosol marinho). E as concentrações dos íons de Cl^- tem valor próximo ao medido na cidade de Piracicaba. A concentração de oxalato medido em São Paulo é inferior à de Sorocaba, e a concentração de formiato é muito superior, mas deve-se destacar que esse valor, para São Paulo, corresponde apenas ao material particulado úmido, pois os coletores utilizados em São Paulo eram do tipo “wet only”.

Para identificar as principais fontes geradoras de poluição, foi feita também a análise de fatores (AF) das concentrações obtidas a partir das amostras de água de chuva coletadas. Para essa análise foram utilizados 9 variáveis (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e 49 observações. O melhor ajuste foi obtido com 4 fatores que explicaram 92% da variabilidade da amostra. A tabela 2 apresenta o resultado dessa análise de fatores.

Tabela 2 – Pesos e comunalidades obtidas na AF para as amostras de água de chuva coletadas em 2009 em Sorocaba.

Elemento Químico	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Comunalidades
F^-	0,949				0,930
Ca^{2+}	0,914				0,937
Mg^{2+}	0,861				0,935
SO_4^{2+}	0,785				0,937
NO_3^-	0,626		0,530		0,912
Cl^-		0,908		0,409	0,947
Na^+	0,439	0,790			0,835
NH_4^+			0,955		0,950
K^+				0,798	0,945

O primeiro fator apresentou altos pesos para Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , NO_3^- e SO_4^{2+} . Estes elementos podem ser associados à influência de constituintes do solo, em especial por ser uma região de jazidas de calcário com a

presença de fábricas de cimento. Também apresenta NO_3^- e SO_4^{2+} , relacionados às influências antropogênicas veicular (9). O fator 2 está associado aos elementos Cl^- e Na^+ , que identificam a contribuição marinha. O fator 3 apresenta alto peso para NH_4^+ associado a NO_3^- . Em áreas urbanas e industrializadas a água de chuva tem contribuição de dissolução de partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 (7), sendo assim, esta componente parece representar bem essa influência. E o último fator está associado a K^+ e Cl^- elementos associados à queima de cana de açúcar (8).

Utilizando-se informações da composição de água de chuva foi possível calcular a deposição anual de cada um dos compostos químicos identificados, esses resultados estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Deposição anual em Sorocaba (em ton/Km² ano)

Parâmetros	Deposição anual (t/km ² ano)
Ca²⁺	0,39
Na⁺	0,27
K⁺	1,66
Mg²⁺	0,06
NH₄⁺	0,61
Cl⁻	0,70
F⁻	0,27
NO₃⁻	1,29
SO₄²⁻	0,26
Glicolato	0,33
Formiato	0,118722
Oxalato	0,124386

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O pH médio da água de chuva de Sorocaba, foi de 6,55 (MPV 6,55), o que caracteriza as chuvas da região como não ácidas.

A análise de fatores da composição da água de chuva identificou as fontes geradoras do poluente material particulado na região, destacando-se, entre elas, as fontes de mineração e poeira de solo, veicular, aerossol marinho e a queima de cana de açúcar como fontes de deposição de material particulado na região.

O potássio contribui com a maior deposição úmida anual 1,66 ton/km² ano, seguido pelo NO_3^- com 1,29 ton/km² ano. A deposição para o NH_4^+ é de 0,61 ton/km² ano, o que justifica o pH alto de Sorocaba, fazendo com que não se observem chuvas ácidas na região apesar da influência antropogênica.

AGRADECIMENTOS

FUNDUNESP

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change. New York: Wiley, 1998.
- LIN, C. A. Efeitos da poluição atmosférica sobre a morbidade respiratória aguda na população infantil de São Paulo. 1997. Tese (Doutorado)-Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M., GIRARD, P., RE POPPI, N. 1997. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS. Revista Brasileira de Geofísica, 15(1):35-44, 1997.
- GERAQUE, E. Respiração perigosa. Agência FAPESP, São Paulo, 29 nov. 2005.

5. HERNANDEZ, M. Environmental protection and development: air quality. Mexico: Pan American Health Organization, 2002.
6. WORLD HEALTH ORGANIZATION. WHO air quality guidelines global update 2005. Bonn, Germany, 2005.
7. LEAL, T.F.M., FONTENELE, A.P.G., PEDROTTI, J.J., FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. Química Nova, vol. 27, nº 6, 855-861, 2004.
8. LARA, L. B. L. S., ARTAXO, P., MARTINELLI, L. A., VICTORIA, R. L., CAMARGO, P. B., KRUSCHE, A., AYRES, G. P., FERRAZ, E. S. B. & BALLESTER, M. V. - Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, southeast Brazil. Atmospheric Environment. v.35, p. 4937-4945, 2001.
9. FONTENELE, A.P. G, PEDROTTI, J.J., FORNARO. A. Avaliação de metais e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. Química Nova, vol. 32, Nº4, 839-844, 2009.