

IX-087 - ESTUDO DA ESPECIAÇÃO IÔNICA DA PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA TOTAL DA REGIÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS – RS

Ezequiele Backes⁽¹⁾

Graduanda de engenharia química da Universidade Feevale

Daniela Montanari Migliavacca Osório

Química e Mestre em Engenharia Elétrica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e Doutora em Ecologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Professora da Universidade Feevale e Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Aline Cattaneo

Gestora Ambiental pela Universidade Feevale

Liane Bianchin

Química pela Universidade Luterana do Brasil, Mestrado em Química Analítica e Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Doutorado em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Professora da Universidade Feevale.

Carlos Augusto do Nascimento

Engenheiro Industrial Químico, Mestre em Qualidade Ambiental e Doutor em Qualidade Ambiental pela Universidade Feevale. Professor e coordenador do curso de Tecnologia em Gestão Ambiental da Universidade Feevale.

Endereço⁽¹⁾: Rua Arlindo Pasqualini, 752 - Vila Nova – Novo Hamburgo – RS – CEP: 93525-070 - Brasil - Tel: (51)9127-3969 - e-mail: ezequielebackes@hotmail.com

RESUMO

O aumento da emissão de poluentes provenientes de fontes antrópicas acarreta na redução de pH da precipitação atmosférica em muitos locais do mundo. Esta redução nos valores de pH causa um fenômeno conhecido como chuva ácida. A especiação iônica permite identificar sob que forma um elemento se encontra em uma amostra, considerando as interações entre os demais componentes desta solução. O objetivo desta pesquisa foi determinar pH, condutividade, alcalinidade, concentração de íons maiores e elementos metálicos presentes na precipitação atmosférica do local estudado. A partir dos resultados das concentrações dos íons e metais pode-se tratar os dados com o uso de software de especiação iônica – o MINTEQ. O estudo foi realizado nos trechos superior (Caraá), médio (Taquara) e inferior (Campo Bom) da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos entre o período de outubro de 2012 a fevereiro de 2013. As amostras foram coletadas em um amostrador de precipitação total, o qual permaneceu aberto durante o período da coleta. As amostras de precipitação total foram separadas em alíquotas não filtradas, sendo determinado pH, condutividade e alcalinidade; e nas alíquotas filtradas em membrana éster celulose com 0,22 µm de poro e 47 mm de diâmetro foram analisados íons maiores, através da cromatografia iônica, e elementos metálicos através da espectrometria de absorção atômica ou forno de grafite. Os resultados encontrados indicam que em 19,5% dos eventos houve ocorrência de precipitação atmosférica ácida (pH<5,65). Quanto aos resultados dos íons, Cl⁻ e Na⁺ têm provável origem marinha; Ca²⁺ e K⁺ têm provável origem do solo; SO₄²⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺, com provável origem antrópica. As maiores concentrações de metais foram de Al e Fe indicando a ressuspensão da poeira do solo e Zn com provável origem é antrópica. Para os resultados tratados no MINTEQ verificou-se que os íons ocorreram majoritariamente na sua forma livre nos três pontos de coleta e os metais, em sua maioria, estavam na forma de sulfatos, pois foi o íon predominante nas amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Especiação iônica, Chuva ácida, Íons maiores, Elementos metálicos.

INTRODUÇÃO

A composição da atmosfera tem sofrido alterações na composição química principalmente a grande emissão de poluentes provenientes principalmente de veículos automotores e processos industriais. Entre os principais poluentes estão os compostos de carbono, enxofre e nitrogênio, que ao se dissolverem na água de chuva

incorporam-se ao ciclo hidrológico acarretando mudanças no ecossistema local, tais como uma redução significativa dos valores de pH (MIGLIAVACCA et al., 2012; MC CORMICK, 1997). Essa redução, denominada chuva ácida, ocorre quando a precipitação atmosférica atinge valores de pH inferiores a 5,65 (BAIRD, 2011 e JESUS, 1996).

Uma vez que a precipitação atmosférica contribui de forma significativa para a remoção de poluentes da atmosfera, sua composição está diretamente relacionada com as emissões antrópicas de centros urbanos, com as características naturais e condições meteorológicas do local (COELHO, 2005).

Os impactos antrópicos na Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS) podem ser identificados pela alta concentração urbana e industrial, ocasionando a poluição dos recursos hídricos. E o impacto rural está associado aos problemas com o uso do solo, como por exemplo, erosão e a contaminação por agrotóxicos (SPILKI e TUNDISI, 2010).

O processo que permite identificar sob que forma uma substância ou elemento se encontra em dada amostra, considerando as interações existentes com os demais componentes presentes na solução é chamado de especiação iônica. É uma ferramenta que auxilia no entendimento da influência da presença de ácidos como H_2SO_4 e HNO_3 na química da atmosfera, uma vez que permite quantificar as concentrações das espécies em equilíbrio em uma solução (RODELLA, 2006).

O objetivo desta pesquisa foi determinar pH, condutividade, alcalinidade, concentração de íons maiores (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+) e elementos metálicos (Cu, Ni, Cr total, Pb, Fe, Cd e Zn) presentes na precipitação atmosférica da BHRS. Posteriormente tratou-se os resultados de íons e metais em um software de especiação iônica – o Visual MINTEQ.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende pontos localizados nos trechos superior, médio e inferior da BHRS, nos municípios de Caraá, Taquara e Campo Bom, respectivamente. O município de Caraá ($29^{\circ}42'25,0''$ S e $50^{\circ}17'27,8''$ O, 560 m alt.) está localizado na região das nascentes do Rio dos Sinos e o ponto de coleta é um local com vegetação densa e pouca interferência antrópica. Taquara ($29^{\circ}40'46,8''$ S e $50^{\circ}45'57,0''$ O, 57 m alt.) possui um ponto de coleta com vegetação próxima, baixo fluxo veicular, caracterizando-se pela presença de indústrias, pecuária e produção agrícola. Campo Bom ($29^{\circ}40'54''$ S e $51^{\circ}3'35''$ O, 29 m alt.) tem o ponto de coleta inserido em uma matriz urbana e industrial, possuindo vegetação próxima e fluxo veicular médio.

METODOLOGIA

A precipitação atmosférica total foi coletada quinzenalmente em um amostrador bulk (precipitação total) – 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 1). A fim de impedir a contaminação da água de chuva por folhas e insetos, utilizou-se tela de nylon para recobrir o funil. O coletor permaneceu aberto tanto em eventos chuvosos quanto em períodos secos para a coleta dos componentes atmosféricos da deposição úmida (chuva) e seca (gases dispersos e partícula em suspensão) (MIGLIAVACCA et al., 2005 e CAMPOS et al., 1998). O período de coleta das amostras foi de outubro de 2012 a setembro de 2013.



Figura 1. Amostrador de precipitação total

Após a coleta, as amostras de precipitação total foram separadas em alíquotas não filtradas, em que foi determinado pH, condutividade e alcalinidade; e em alíquotas filtradas, que foram separadas em duas vias de 100 mL para a determinação de íons maiores, através da cromatografia iônica e metais por espectrometria de absorção atômica em chama ou forno de grafite. 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 metais foi feita com solução de ácido clorídrico 50%, e para determinação de íons foi feita com água deionizada com condutividade inferior a 2 μScm^{-1} . A preservação das amostras para determinação de metais foi feita com ácido nítrico (P. A. Merk) até pH inferior a 2,0. Para determinação de íons maiores, preservou-se com 2 μL de clorofórmio (P. A. Merk).

RESULTADOS OBTIDOS

Nos pontos monitorados verificou-se que o valor de pH variou de 5,25 a 6,77 em Caraá, de 5,52 a 7,08 em Taquara e de 5,27 a 7,04 em Campo Bom. O pH médio em Caraá, Taquara e Campo Bom foi de 6,16, 6,26 e 6,14, respectivamente. O pH médio não ácido pode 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_3 e carbonatos, auxilia no processo de neutralização da água de chuva.

Do ponto de vista da análise química, a chuva ácida corresponde àquela em que o pH se apresenta inferior a 5,65 (MIGLIAVACCA, 2012). Os resultados encontrados para pH indicam ocorrência de chuva ácida em 25% dos eventos estudados em Caraá, 16,8% em Taquara e 16,6% em Campo Bom. A figura 2 mostra a variação dos valores de pH nos três pontos. A marcação em vermelho no gráfico delimita o valor de chuva ácida ($\text{pH} < 5,65$).

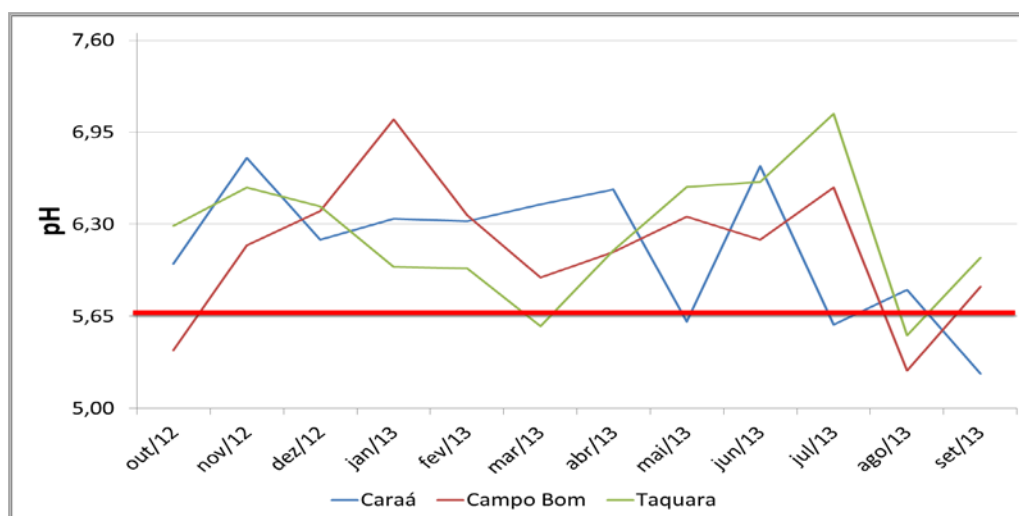


Figura 2. Valores de pH nos três locais de coleta da BHRS

A condutividade variou de 6,41 a 71,35 μScm^{-1} em Caraá, de 6,43 a 36,39 μScm^{-1} em Taquara e de 4,21 a 12,23 μScm^{-1} , sendo o valor médio de 19,23, 14,24 e 7,99 μScm^{-1} , respectivamente. A condutividade média dos três pontos de coleta foi de 13,82 μScm^{-1} . A variação da condutividade está representada na figura 3.

A diferença na condutividade das amostras foi devida à presença de espécies químicas (íons e metais) dissolvidas nas amostras de precipitação total (MIGLIAVACCA et al., 2012).

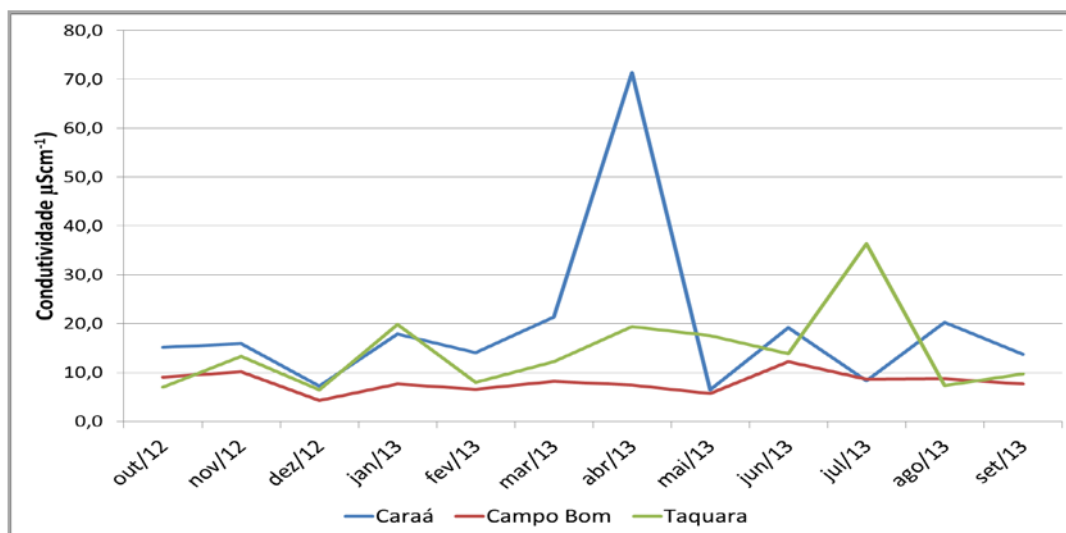


Figura 3. Média da condutividade nos três locais de coleta

Quanto à alcalinidade, que avalia a capacidade da água de neutralizar espécies ácidas, obteve-se uma variação de 1,16 a 7,42 $\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ em Caraá, de 0,87 a 10,97 $\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ em Taquara e de 0,87 a 2,31 $\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ em Campo Bom, com valores médios de 2,83, 3,59 e 1,74 $\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$, respectivamente. A alcalinidade média para os três trechos analisados foi de 2,72 $\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$, indicando a presença de bicarbonato nas amostras de precipitação total (MIGLIAVACCA et al., 2012). A variação pode ser observada na figura 4.

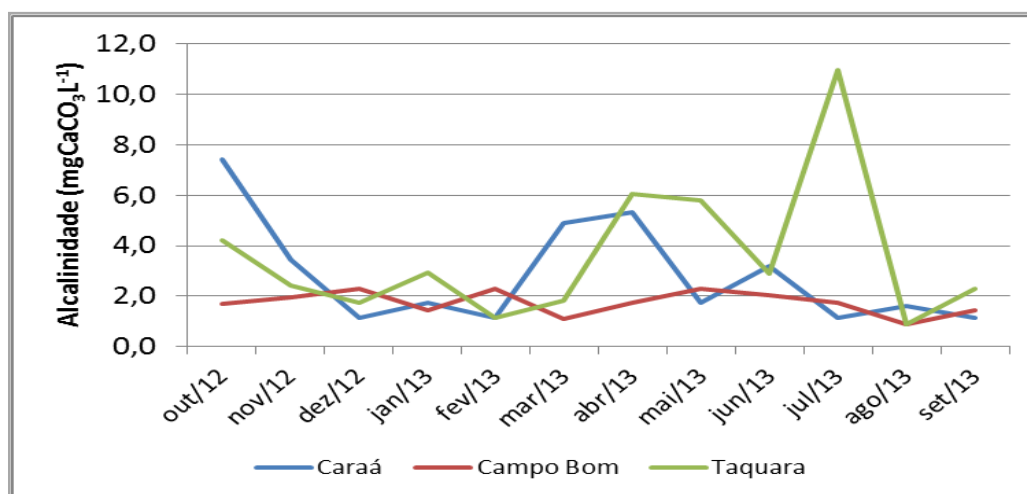


Figura 4. Média da alcalinidade nos três locais de coleta

As concentrações médias de íons encontradas nas amostras para o período analisado são apresentadas na figura 5.

O magnésio não foi detectado, sendo o limite de detecção do método 0,05 mgL^{-1} . A concentração média de cloreto na área de estudo foi de 0,42 μeqL^{-1} em Caraá, 0,82 μeqL^{-1} em Taquara e 0,88 μeqL^{-1} em Campo Bom.

Estes valores se mostraram inferiores do que a concentração média de $18,6 \mu\text{eqL}^{-1}$ de cloreto, encontrada na região metropolitana de Porto Alegre, segundo um estudo de Migliavacca (2012).

As concentrações de Cl^- e Na^+ têm provável origem marinha (MIGLIAVACCA et al., 2005); Ca^{2+} e K^+ têm provável origem do solo (MIGLIAVACCA et al., 2005); SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ , com provável origem antrópica (MIGLIAVACCA et al., 2012; ARAUJO, 2011).

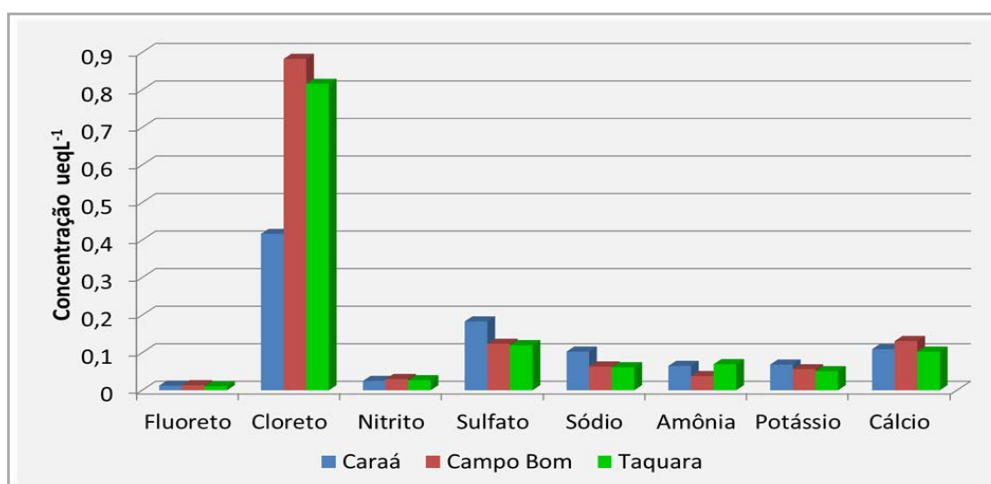


Figura 5. Concentrações de íons dos três locais de coleta

As concentrações de metais encontradas nas amostras estão na figura 6. Cádmio, chumbo, cromo total e níquel ficaram abaixo do limite de detecção do método, sendo $0,002 \mu\text{gL}^{-1}$, $0,020 \mu\text{gL}^{-1}$, $0,023 \mu\text{gL}^{-1}$, $0,076 \mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente. As concentrações encontradas de Al, Fe e Mn têm como origem a ressuspensão da poeira do solo (MIGLIAVACCA et al., 2012; PAULA et al., 2010). 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 (ESPINOSA et al., 2004). Cu pode indicar origem antrópica, como queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, etc (MIGLIAVACCA et al., 2012; ROCHA et al., 2013).

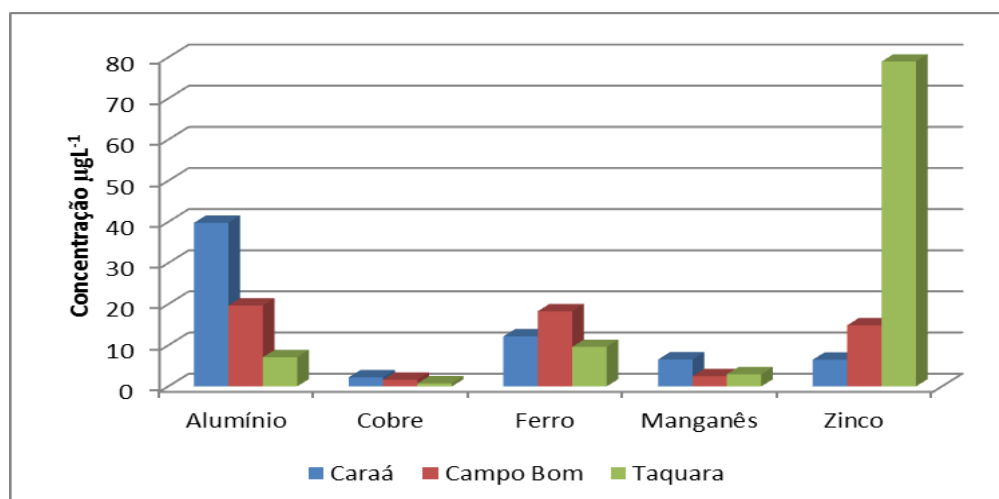


Figura 6. Concentrações de metais nos três locais de coleta

Os resultados de íons e metais foram tratados pelo programa Visual MINTEQ versão 3.0, que é um modelo de equilíbrio geoquímico para sistemas aquosos diluídos, que estima a composição das espécies com base em dados termodinâmicos, a partir dos resultados das análises químicas das amostras analisadas. Os resultados obtidos estão na tabela 1. Observa-se que as espécies iônicas Cl^- , Fe^{3+} , NO_3^- , Na^+ , K^+ e NH_4^+ encontraram-se

livres nas amostras de precipitação total dos locais avaliados. Já os cátions Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} apresentaram-se associados ao SO_4^{2-} , que foi o ânion com maior concentração identificada nas amostras de precipitação total. Os metais, em sua maioria, estavam, conforme predito pelo software, na forma de sulfatos, pois é o íon predominante nas amostras (RODELLA, 2006).

Tabela 1. Resultados obtidos a partir do MINTEQ

Componente	% total concentração			Espécies
	Caraá	Taquara	Campo Bom	
Cl^-	99,9	99,6	99,8	Cl^-
Fe^{3+}	99,9	99,9	99,9	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
NO_3^-	99,8	99,6	99,7	NO_3^-
Na^+	99,2	99,6	99,6	Na^+
K^+	99,0	99,6	99,5	K^+
NH_4^+	98,6	99,6	99,5	NH_4^+
Ca^{2+}	92,9	73,2	77,6	$\text{CaSO}_4(\text{aq})$
Zn^{2+}	92,4	70,7	75,7	$\text{ZnSO}_4(\text{aq})$
Mn^{2+}	91,3	72,5	76,5	$\text{MnSO}_4(\text{aq})$
Cu^{2+}	88,1	60,7	70,5	$\text{CuSO}_4(\text{aq})$
Al^{3+}	84,1	82,1	83,7	AlF_2^+
SO_4^{2-}	74,0	83,4	89,7	$\text{CaSO}_4(\text{aq})$
F^-	51,7	87,1	72,9	AlF_2^+

CONCLUSÕES

Os resultados encontrados para pH indicaram que, em média, 19,5% dos eventos houve ocorrência de precipitação atmosférica ácida ($\text{pH} < 5,65$). Porém, o resultado de pH médio (6,19) revelou precipitação atmosférica não ácida nos pontos avaliados da BHRS. A condutividade média nas amostras de precipitação total, nos locais amostrados da BHRS, foi de $13,82 \mu\text{Scm}^{-1}$.

A alcalinidade média para os três trechos analisados foi de $2,72 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$. Quanto aos resultados dos íons, Cl^- e Na^+ têm provável origem marinha; Ca^{2+} e K^+ têm provável origem do solo; SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ , com provável origem antrópica. As maiores concentrações de metais foram de Al e Fe indicando a ressuspensão da poeira do solo e Zn com provável origem é antrópica.

Para os resultados tratados no MINTEQ pode-se concluir que os íons ocorreram majoritariamente na sua forma livre nos três pontos de coleta. Em sua maioria não complexados, pois não foram estabelecidos equilíbrios importantes que dão origem a concentrações apreciáveis de outras espécies em solução. Os metais, em sua maioria, estavam na forma de sulfatos, pois é o íon predominante nas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAUJO, T. G. Deposição atmosférica total de nitrogênio e íons maiores no trecho inferior do rio Cachoeira, sul da Bahia – Brasil. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Santa Cruz. Ilhéus, Bahia, 2011.
2. BAIRD, C., CANN, M. Química Ambiental. 4ª ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2011.
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, L. H. G. Aperfeiçoamento de métodos para a determinação de componentes ácidos e básicos em amostras de água de chuva. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo: São Paulo, 2005.

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. JESUS, E. F. R. A importância do estudo das chuvas ácidas no contexto da abordagem climatológica. *Sitientibus*, Feira de Santana, n. 14, p. 143-153, 1996.
7. MC CORMICK, J. *Acid Earth: The Politics of Acid Pollution*, 3^a ed., London, 1997
8. 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.
9. 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, n^o. 6, p. 1075-1083, 2012.
10. 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, n^o1, São Paulo, 2010.
11. ROCHA, L. D., BACKES, E., OSORIO, D. M. M., SCHMITT, L. L. Riqueza de samambaias e licófitas epifíticas e qualidade da água de chuva na mata ciliar do Rio dos Sinos, RS. *Seminário de pós graduação*. Universidade Feevale, 2013.
12. RODELLA, A. A. *Introdução à especiação iônica em solução aquosa*. Piracicaba: FEALQ, 2006.
13. SPILKI, FR. e TUNDISI, JG. Priority targets for environmental research in the Sinos River basin. *Brazilian Journal of Biology*, vol. 70, no. 4 (suppl.), p. 1245-1247, 2010.