

AVALIAÇÃO DE pH E COMPOSIÇÃO IÔNICA DAS ÁGUAS DE CHUVA EM PAULÍNIA-SP

Ana Claudia C. de Lima Tresmondi¹; Edson Tomaz²; Alex V. Krusche³

RESUMO

No período de março de 2000 a abril de 2002 realizou-se o monitoramento do pH da água de chuva em 4 locais na região de Paulínia: campus da UNICAMP (Campinas), Bairro João Aranha, CPQBA e Parque Brasil 500 (estes 3 últimos em Paulínia). O objetivo principal foi verificar a característica da precipitação nestes locais, que estão predominantemente sob influência das indústrias locais. Um sistema automático para coleta de água de chuva foi utilizado e as medidas de pH foram obtidas continuamente. O pH da água de chuva na região estava na faixa de 4,6 a 4,8, o que indica a ocorrência de chuva ácida. Amostras de água de chuva de dois locais foram analisadas por cromatografia iônica e foi observada uma elevada concentração de nitrogênio na atmosfera da região, presente na forma de NO_3^- e NH_4^+ . Resultados do monitoramento dos poluentes gasosos, analisados em conjunto com os resultados da especiação, sugerem que a característica ácida seja devida predominantemente às emissões de óxidos de nitrogênio na região.

Palavras-chave: chuva ácida, Paulínia, monitoramento, qualidade do ar, análise iônica.

pH EVALUATION AND IONIC COMPOSITION OF RAINWATER IN PAULÍNIA-SP

ABSTRACT

From March 2000 to April 2002, rain water pH was monitored in four areas in Paulínia and the surrounding region: University of Campinas (UNICAMP) campus, João Aranha neighborhood, CPQBA and Parque Brasil 500. The main objective was to verify rain characteristics in these areas, which are predominantly under local industries influence. An automated rain water collector was used to continuously register pH. Rain water pH in the area varied from 4.6 to 4.8, indicating the occurrence of acid rain. Rain water samples from two of the four areas were also analyzed by liquid chromatography and high concentrations of nitrogen, in the form NO_3^- and NH_4^+ , were encountered. Results from gaseous pollutants monitoring analyzed together with the ionic species distribution suggest that the acidic characteristics of these rains are probably a result of nitrogen oxides emissions in the region.

Key words: acid rain, Paulínia, monitoring, air quality, ion analysis.

¹ Docente dos cursos de Engenharia Ambiental, Engenharia de Alimentos e Farmácia do Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal; Pesquisador colaborador voluntário da FEQ – UNICAMP anatres@directnet.com.br

² Docente do Departamento de Processos Químicos – Faculdade de Engenharia Química (FEQ) – UNICAMP etomaz@feq.unicamp.br

³ Pesquisador do CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura – USP - Campus de Piracicaba - alex@cena.usp.br

1. INTRODUÇÃO

É de suma importância o conhecimento da qualidade do ar de uma região, assim como os impactos decorrentes de sua deterioração, de forma a evitar danos a meio ambiente e permitir o gerenciamento das fontes poluidoras. No estado de São Paulo a CETESB monitora continuamente a qualidade do ar por meio de 29 estações, que estão situadas na Grande São Paulo e no interior; porém não há no estado, tampouco no Brasil, uma rede de monitoramento de águas de chuva, que vise sua caracterização quanto ao pH e à composição química. Dados sobre a qualidade das águas de chuva são em geral obtidos a partir de pesquisas de curta duração de grupos de universidade (LARA *et al.*, 2001; MELLO, 2001; LEAL *et al.*, 2004; MIGLIAVACCA *et al.*, 2004) ou da empresa de fiscalização do meio ambiente (CETESB, 1994).

Nos países asiáticos, há cerca de uma década já se observa uma grande preocupação em relação à acidez da precipitação, uma vez que a industrialização crescente provoca um aumento no consumo de combustíveis fósseis, com subsequente aumento das emissões de poluentes, influenciando diretamente a característica da precipitação (SAXENA *et al.*, 1996; KULSHRESTHA *et al.*, 1996). Nos Estados Unidos, o monitoramento de águas de chuva é realizado por meio de um programa nacional (NADP – National Atmospheric Deposition Program), que coleta e analisa a composição de águas de chuva, simultaneamente, em 200 locais do país.

Paulínia, um município com 51.000 habitantes, localizado a 20 km a noroeste de Campinas possui um expressivo parque industrial em seu território. No município, as emissões de poluentes atmosféricos, em grande maioria, são provenientes das indústrias, porém sua proximidade à Campinas (aproximadamente 1.000.000 de habitantes e 400.000 veículos), implica também no recebimento das emissões veiculares da metrópole. Entre os poluentes emitidos por veículos e indústrias, os que mais impactam na deterioração da qualidade do ar em Paulínia são ozônio e material particulado inalável, porém episódios de elevadas concentrações horárias de SO₂ e NO₂ foram observados em diferentes locais de monitoramento (TRESMONDI; TOMAZ, 2004).

SO₂ e NO_x na atmosfera oxidam-se a sulfato (SO₄²⁻) e nitrato (NO₃⁻); a remoção de nitrato e sulfato pela água de chuva pode resultar na chuva ácida, devido à formação dos ácidos sulfúrico e nítrico (SEINFELD; PANDIS, 1998). A chuva ácida causa efeitos

indesejáveis, tais como danos aos rios e lagos, à vegetação e aos materiais e estruturas. Em cidades históricas, destaca-se ainda o possível dano a esculturas e monumentos.

Uma questão bastante comum é com relação ao estabelecimento do valor de pH abaixo do qual se pode atribuir a denominação “ácida” para as águas de chuva. O pH natural das águas de chuva é considerado como 5,6 em função do equilíbrio com a concentração de CO₂ (350 ppm, em média) na atmosfera (DAVIS; CORNWELL, 1991). Segundo Keene et al. (1983), ácidos orgânicos, principalmente fórmico e acético, apresentam uma função importante no abaixamento do pH em áreas remotas. Segundo Seinfeld e Pandis (1998), é razoável considerar a ocorrência de chuva ácida quando o pH for inferior a 5,0, sendo este o critério adotado no presente trabalho para classificação da água de chuva como ácida.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos no Brasil com foco na precipitação ácida nos últimos anos. Amostras de deposição úmida e deposição mista (úmida e seca) foram coletadas entre maio de 1993 e julho de 1994 pela CETESB (CETESB, 1994), no bairro João Aranha em Paulínia. O pH médio encontrado foi 5,04, indicativo de uma leve acidez, segundo os autores. Os íons encontrados em maiores concentrações foram NH₄⁺ e SO₄²⁻.

Amostras de deposição úmida foram coletadas por Williams et al. (1997) na região central da Amazônia, de 1989 a 1990. O pH médio obtido foi igual a 4,8 e os ácidos orgânicos foram a causa principal da acidez. Segundo os autores, a queima de biomassa não influenciou, significativamente, as concentrações iônicas encontradas. Os aerossóis provenientes de fontes marítimas e biogênicas foram os principais responsáveis pela presença dos elementos nas amostras de chuva na localidade.

Mello (2001) estudou a precipitação química na Região Metropolitana do Rio de Janeiro 1988 e 1989. Os resultados obtidos indicaram que os íons mais abundantes foram Na⁺ e Cl⁻, provenientes do sal marinho. O pH médio encontrado foi igual a 4,77.

Lara et al. (2001) analisaram a composição iônica das águas de chuva na Bacia do Rio Piracicaba entre 1997 e 1998. O pH médio na região esteve na faixa de 4,4 e 4,5. Segundo os autores, o problema da chuva ácida, observado na década de 80, ainda persiste na Bacia do Piracicaba. Há um pequeno número de trabalhos realizados sobre especificação de água de chuva em Campinas e região. No trabalho de Lara (2000), a água de chuva foi coletada em Campinas, no Instituto Agrônomo, que está localizado a cerca de 15 km, na direção sul, das maiores indústrias de Paulínia. Seus resultados podem servir como parâmetro, para comparação com os resultados obtidos no presente trabalho de amostragem em Paulínia. Devido às condições meteorológicas predominantes na região (ventos de sul e sudeste) supõe-

se que haja pouca influência das indústrias de Paulínia em Campinas, mas esta possibilidade não pode ser excluída. Acredita-se que alguns íons sejam comuns a ambas as localidades, tais como os provenientes da queima de biomassa e de ressuspensão de partículas do solo.

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve por objetivo o monitoramento do pH da água de chuva em quatro locais em Paulínia - SP e região, durante o período de março de 2000 a abril de 2002, para determinar a característica da precipitação. Amostras de água de chuva foram coletadas para a análise de íons, com o objetivo de verificar a influência de poluentes e demais elementos, de origem antrópica ou não, na precipitação e assim fornecer subsídios para o gerenciamento ambiental da região.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta de água de chuva e monitoramento de pH

O monitoramento do pH da água de chuva foi realizado por meio de um sistema contínuo de amostragem (*wet only*), medidas de pH, e aquisição de dados. Esse sistema faz parte do Laboratório Móvel de Poluição do Ar da UNICAMP, o qual também monitora continuamente os poluentes do ar (NO_x , SO_2 , CO, partículas inaláveis- MP_{10} , hidrocarbonetos totais e O_3) e obtém informações sobre dados meteorológicos (pressão atmosférica, temperatura e umidade do ar, radiação solar total, velocidade e direção do vento).

O sistema de coleta de água de chuva consiste de um amostrador de deposição úmida e seca, o qual possui uma abertura para coleta da precipitação e uma abertura para coleta de deposição seca; sensor para detectar a presença de chuva; controles eletrônicos e mecanismo que possibilita a movimentação automática da tampa do coletor de precipitação. Conforme é detectada a presença de água de chuva, a tampa do coletor de precipitação se abre e fecha o coletor de deposição seca. Quando a chuva termina, a tampa volta a fechar o coletor de precipitação. No presente trabalho apenas a deposição úmida foi avaliada.

A água coletada é enviada a um recipiente, no qual está localizado o eletrodo para medida de pH. Antes de cada coleta de água de chuva, para posterior medida do pH, há um processo de lavagem automática do eletrodo.

Os dados foram obtidos em quatro diferentes locais na região de influência do pólo industrial de Paulínia, conforme apresentado na figura 1. Na região de Paulínia a direção

predominante do vento é a direção sudeste. Em dois locais o laboratório foi localizado numa posição anterior à Paulínia (“*upwind*”) e em dois locais foi localizado posterior à Paulínia (“*downwind*”), com o objetivo de avaliar a influência das emissões das fontes industriais na atmosfera da região. Amostras de água de chuva foram coletadas em dois dos quatro locais monitorados: no Bairro João Aranha e no Parque Brasil 500, ambos localizados no município de Paulínia. Após a coleta, as amostras foram analisadas no CENA (USP – Piracicaba – SP) por meio de cromatografia iônica, para determinação das concentrações de íons presentes.

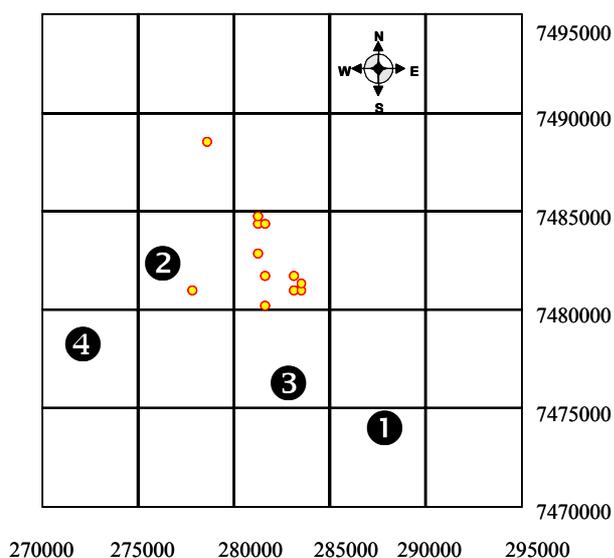


Figura 1. Principais fontes industriais de Paulínia (círculos menores) e locais de monitoramento

1 – UNICAMP 2 – João Aranha 3 – CPQBA 4 – Parque Brasil 500

3.2 Conservação das amostras

Os recipientes utilizados para coleta das amostras enviadas para análise foram frascos de polietileno, previamente lavados com uma solução HCl a 20% e com água ultrapura Milli-Q por diversas vezes seguidas (no mínimo sete vezes). Em cada lote de frascos lavados, um frasco era testado com relação à qualidade da limpeza. Antes de ser utilizado para coleta, água ultrapura era adicionada ao frasco e uma medida de condutividade era feita, de forma a garantir a ausência de íons. Caso o valor de condutividade fosse indicativo de resíduos de solução de lavagem ($> 0,5 \mu\text{S}$), todo o lote era enxaguado seguidas vezes com água ultrapura. Após a verificação do procedimento de limpeza, adicionava-se 20 mg de Timol / 100 ml de volume do frasco, com a finalidade de conservação da amostra. Timol atua como biocida e é

alternativo ao uso de clorofórmio e bromofórmio para conservação de amostras de água de chuva (Gillett e Ayers, 1991).

Após coletada, a amostra era conservada sob refrigeração a 4°C até ser analisada.

3.3 Análise de íons

As análises para determinação de concentração iônica foram realizadas por meio de cromatografia iônica no Laboratório de Ecologia Isotrópica do CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, campus de Piracicaba. Foi utilizado um cromatógrafo iônico, modelo Dionex DX500, composto de bomba GP40, detector eletroquímico ED50, gerador de eluentes EG40 e auto-amostrador AS40. As análises para inorgânicos são isocráticas (não há variação da concentração do eluente – fase móvel – durante a análise).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Concentrações médias volumétricas

Os resultados de pH e íons apresentados neste trabalho foram calculados como concentrações médias volumétricas, CMV. No cálculo da CMV o volume de cada evento de precipitação é levado em consideração, e a média é calculada de maneira ponderada em relação ao volume total de chuva no local. Utiliza-se este cálculo para concentração de íons (H^+ , para o cálculo de pH, ou demais íons) em água de chuva porque devido à diluição na atmosfera, um maior volume de chuva implica em menor concentração de um determinado elemento, e um menor volume implica em maior concentração; por meio da concentração média volumétrica as discrepâncias são atenuadas. A equação 1 apresenta o cálculo da concentração média volumétrica.

$$CMV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n v_i} \quad (1)$$

sendo:

CMV= concentração média volumétrica de um determinado elemento

C_i = concentração do elemento medida no evento i

v_i = volume de precipitação (mm) no evento i

Em relação aos íons presentes nas amostras, os resultados obtidos foram validados com base no critério de balanço iônico apresentado por Lara (2000). O Balaço Iônico (BI) consiste na seguinte relação: a diferença entre a somatória dos cátions (\sum cátions) e somatória dos ânions (\sum ânions) dividida pela soma total da somatória de cátions (\sum cátions) e somatória de ânions (\sum ânions), conforme apresentado na equação 2. .

$$BI(\%) = 100 * \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \quad (2)$$

O balanço iônico é calculado para cada amostra analisada e é relacionado à concentração total de cátions e ânions na amostra. Por exemplo, no presente trabalho a soma de cátions e ânions foi sempre igual ou maior que $100 \mu\text{eq L}^{-1}$ e, segundo o critério do balanço iônico, o mesmo deveria ser menor que 15%. A amostra que não satisfez ao critério não foi considerada, pois indica que uma grande quantidade de íons não foi analisada ou houve algum tipo de problema na análise ou amostragem.

4.2 Monitoramento de pH e poluentes gasosos

4.2.1 Campus da UNICAMP - Campinas

O monitoramento iniciou-se no campus da UNICAMP, em Campinas, localizado a cerca de 10 km, a sudeste da região central de Paulínia. Considerando-se a direção predominante dos ventos (ventos de sudeste), a UNICAMP encontra-se antes de Paulínia (“*upwind*”), o que significa que na maioria das situações o vento sopra da UNICAMP para Paulínia. Em um período de 5 meses o pH médio volumétrico encontrado no local foi igual a 4,63, sendo que na estação seca (abril e agosto de 2000) o pH médio foi igual a 4,59 e na estação úmida (março, setembro e outubro de 2000) foi igual a 4,64, o que indica a presença de chuva ácida na UNICAMP. No período de monitoramento de pH a média das concentrações horárias de NO_x foi igual a 12,5 ppb enquanto a média das concentrações horárias de SO_2 foi igual a 1,9 ppb, o que indica a predominância de óxidos de nitrogênio em relação a dióxido de enxofre. É provável, portanto, que a principal contribuição para o caráter ácido deva-se à formação de ácido nítrico em relação à formação de ácido sulfúrico, comparando-se a disponibilidade de ambos na atmosfera da UNICAMP. Não foi realizada a especiação de íons nas águas de chuva durante o monitoramento nesse local.

4.2.2 Bairro João Aranha – Paulínia

Em novembro de 2000 o laboratório foi localizado no bairro João Aranha, em Paulínia, em um local distante 3 km, na direção noroeste, da região central de Paulínia. Considerando-se a direção predominante dos ventos o bairro João Aranha está localizado “*downwind*” das principais fontes industriais, isto é, o vento sopra das fontes para o bairro.

Observou-se também a ocorrência de chuva ácida no local, uma vez que no período total de monitoramento, novembro de 2000 a setembro de 2001, o pH médio volumétrico foi igual a 4,82. Esta característica independe da estação (seca ou úmida), pois na época de seca (abril a agosto) o pH encontrado foi igual a 4,74, e na época de chuvas o pH foi igual a 4,83. No período de monitoramento de pH as médias das concentrações horárias de NO_x e SO₂, obtidas por meio do Laboratório Móvel de Poluição do Ar foram, respectivamente, 29,4 ppb e 5,9 ppb, indicando novamente predominância de óxidos de nitrogênio em relação a dióxido de enxofre.

4.2.3 CPQBA – Paulínia

No período de outubro de 2001 a fevereiro de 2002 o monitoramento foi realizado no CPQBA, Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas, localizado a cerca de 7 km, na direção sudeste, da região central de Paulínia. O local, portanto, está a uma posição “*upwind*” em relação à direção predominante dos ventos. O período englobou a época de chuvas (estação úmida) e novamente observou-se a ocorrência de chuva ácida, com pH médio volumétrico igual a 4,78. Durante o monitoramento, as médias das concentrações horárias de NO_x e SO₂ foram, respectivamente, iguais a 15,8 e 3,7 ppb, o que confirma o comportamento observado nos locais anteriores.

4.2.4 Parque Brasil 500 - Paulínia

O laboratório móvel monitorou a qualidade do ar no Parque Brasil 500 nos meses de março e abril de 2002, um local distante cerca de 1,5 km da região central de Paulínia, à direção sudoeste. O pH encontrado foi igual a 4,81, o que indica que a chuva também é ácida. No período de dois meses a média das concentrações horárias de NO_x foi igual a 25,5 ppb, enquanto a média das concentrações horárias de SO₂ foi igual a 7,3 ppb.

A tabela 1 apresenta um resumo dos valores de pH médio volumétrico (anteriormente apresentados), obtidos nos diferentes locais, nas estações úmida e seca. Nota-se que o pH é

menor que 5,0 independentemente do local e do período (predominantemente de chuva, de seca, ou misto).

Tabela 1. Período de amostragem e pH médio volumétrico nos locais monitorados.

	2000 estação seca (abr e ago)	2000 estação úmida (mar, set e out)	2000/2001 estação úmida (nov a mar, set)	2001 estação seca (abr a ago)	2001/2002 estação úmida (out a fev)	2002 estações úmida e seca (mar e abr)
UNICAMP	4,59	4,64				
Bairro João Aranha			4,83	4,74		
CPQBA					4,78	
Parque Brasil 500						4,81

Os volumes de precipitação registrados pelo Centro de Pesquisa e Ensino em Agricultura (CEPAGRI - UNICAMP) e pela estação meteorológica da Rhodia Brasil S.A. (Paulínia) no período de monitoramento são apresentados na tabela 2. Os valores de pH médio volumétrico foram calculados a partir dos resultados de monitoramento contínuo de pH das águas de chuva, os quais foram convertidos à concentração de H^+ , calculados como concentração média volumétrica de H^+ , e então ser obtido o pH médio volumétrico. No monitoramento realizado na UNICAMP foram utilizados os dados de precipitação do CEPAGRI (dados obtidos no próprio campus) enquanto no monitoramento realizado em Paulínia foram usados os dados de precipitação da Rhodia.

Tabela 2. Volume de precipitação (mm) monitorado no CEPAGRI e na Rhodia.

Período	Precipitação (mm) - CEPAGRI	Precipitação (mm) – Rhodia
Abr e ago/2000	72,6	-
Mar, set e out/2000	342,8	-
Nov/2000 a mar/2001 e set/2001	-	865,5
Abr a ago/2001	-	214,4
Out/2001 a fev/2002*	-	410,5
Mar e abr/2002	-	155,1

* Dados obtidos até 07/02/2002

4.3 Concentração de íons nas amostras coletadas

A tabela 3 apresenta os resultados das concentrações média, máxima e mínima e concentração média volumétrica dos diferentes íons analisados, obtidos no Bairro João Aranha e no Parque Brasil 500. Convém ressaltar que o monitoramento nos dois locais não foi realizado simultaneamente, mas em diferentes períodos. Apesar de ter sido realizado o monitoramento de pH em todos os eventos de precipitação (tabela 1), não foram todas as amostras de água de chuva que puderem ser analisadas quanto à composição iônica, ou então, por não atenderem ao critério do balanço iônico não foram consideradas nos resultados abaixo. Portanto, os valores apresentados são relativos a um total de 10 amostras no Bairro João Aranha e 4 amostras no Parque Brasil 500.

No Bairro João Aranha, exceto H^+ , NO_3^- foi o íon que apresentou concentrações mais elevadas, diferentemente do observado pela Cetesb (1994), quando SO_4^{2-} foi o principal contaminante da água de chuva. Amônio elevado (comparativamente aos demais íons) foi comum a ambas as campanhas. Uma diminuição da concentração de SO_2 na atmosfera em todo o estado de São Paulo vem sendo observada ao longo dos últimos anos, a qual se deve à redução do teor de enxofre no óleo combustível e óleo diesel, diminuindo, portanto a concentração de sulfato. Por outro lado, fenômenos fotoquímicos de produção e consumo de O_3 têm predominado na atmosfera de Paulínia (TRESMONDI, 2003), os quais envolvem os precursores NO_x e COV, compostos orgânicos voláteis. Dessa forma, a predominância nos teores de NO_3^- na atmosfera pode ser explicada pela emissões industriais locais e transporte de pluma com emissões veiculares de Campinas para Paulínia.

Devido ao menor volume de precipitação durante a amostragem no Parque Brasil verifica-se que as concentrações de íons são mais elevadas. Dessa forma, há um acúmulo de poluentes na atmosfera, uma vez que foram poucos os eventos de remoção pela água de chuva (outras formas de remoção, deposição seca e reações na atmosfera, continuam a ocorrer). Nesse local também foram identificados eventos de elevadas concentrações horárias de NO_2 (ultrapassagem do padrão secundário) e concentrações horárias de SO_2 (padrão da Organização Mundial de Saúde), segundo Tresmondi (2003). Os valores elevados de SO_2 foram atribuídos a emissões de processo de uma indústria local, associados às condições atmosféricas desfavoráveis para dispersão.

Em relação a amônio, presente em ambos os locais, as principais fontes de emissão de amônia são dejetos animais, amonificação de húmus (emitida pelo solo), perdas pelos fertilizantes do solo e emissões industriais. As concentrações na atmosfera são muito

variáveis, em função da proximidade ou não de fontes de emissão (Seinfeld e Pandis, 1998). A região de Paulínia não é caracterizada por grandes áreas com rebanhos, portanto é possível que as emissões de amônia tenham características antrópicas.

Tabela 3. Valores médios, máximos e mínimos das concentrações e concentração média volumétrica CMV ($\mu\text{eq L}^{-1}$) dos principais íons.

Local		H ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
João Aranha	Média	23,34	15,95	4,93	5,98	5,96	7,28	10,11	8,06	19,81
	Mínimo	4,6	8,08	1,12	1,36	1,87	1,17	3,96	1,62	2,73
	Máximo	48,4	21,15	14,11	17,11	19,02	18,71	20,76	13,37	34,88
	CMV	26,3	12,8	4,2	5,1	4,6	6,6	8,1	5,2	22,3
Parque Brasil 500	Média	12,08	64,86	9,59	3,60	11,63	6,86	17,80	23,33	62,25
	Mínimo	5,2	58,33	3,88	2,08	6,96	3,85	13,24	13,02	48,37
	Máximo	16,7	71,67	13,50	5,63	20,0	10,26	24,28	30,48	83,97
	CMV	15,4	68,1	7,9	2,8	9,3	6,0	15,5	24,2	62,8

A tabela 4 apresenta os resultados de concentrações iônicas obtidos neste trabalho (concentrações médias volumétricas), assim como os resultados obtidos por Lara *et al.* (2000) em Campinas, Mello (2001) no Rio de Janeiro e por Williams (1997), na Amazônia Central, para efeitos de comparação de regiões com características diferentes.

Nota-se que os dados do Bairro João Aranha são similares aos de Campinas (LARA, 2000), exceto pela menor concentração de SO₄²⁻. No Parque Brasil 500, o comportamento foi similar a ambos, porém com uma maior influência de indústria local. As fontes de emissão identificadas em Campinas, por meio de análise de íons em água de chuva, foram ressuspensão de partícula do solo, queima de biomassa, emissões industriais e ácidos orgânicos. No Rio de Janeiro, as maiores concentrações de Na⁺ e Cl⁻ se devem à presença do aerossol marinho (MELLO, 2001), enquanto na Amazônia central, os íons analisados estavam

presentes em baixas concentrações, atribuindo-se a acidez a ácidos orgânicos (WILLIAMS *et al.*, 1997).

Tabela 4. Concentrações iônicas ($\mu\text{eq L}^{-1}$) de amostras de águas de chuva analisadas no presente trabalho e em outros realizados no Brasil.

Local e referência	Paulínia Bairro João Aranha (presente trabalho)	Paulínia Parque Brasil 500 (presente trabalho)	Campinas Lara <i>et al.</i> (2000)	Rio de Janeiro Mello (2001)	Amazônia central Williams <i>et al.</i> (1997)
Íon					
NO_3^-	22,3	62,8	17,9	15,8	4,2
NH_4^+	12,8	68,1	14,3	18,8	3,0
SO_4^{2-}	5,2	24,2	19,9	41,3	2,0
Cl^-	8,1	15,5	6,3	66,6	4,6
Ca^{+2}	4,2	7,9	3,6	30,2	2,4
Mg^{+2}	5,1	2,8	1,2	19,5	0,9
Na^+	4,6	9,3	2,7	62,6	2,4
K^+	6,6	6,0	1,6	11,1	0,8
H^+	26,3	15,4	31,1	17,0	17,0
pH	4,58	4,84	4,5	4,77	4,7

4.4 Fontes de contaminantes em águas de chuva em Paulínia

Devido ao número de amostras analisadas não possibilitar o uso de uma técnica estatística de análise multivariada, como Análise de Componentes Principais (JOLLIFFE, 1990), os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os íons foram avaliados para os dados do Bairro João Aranha. Os maiores valores são apresentados na tabela 5, assim como as possíveis fontes de contaminantes. As principais correlações entre concentrações iônicas apresentam como prováveis fontes de emissão a poeira do solo, formação de aerossol secundário sulfato de amônio, queima de biomassa, aerossol marinho e emissões industriais.

A partir desses resultados conclui-se que as emissões antrópicas de SO_2 e NO_x , assim como as emissões de NH_4 impactam.

Tabela 5. Coeficientes de correlação entre íons, p-valor e possíveis fontes – Bairro João Aranha

Associação entre concentrações de íons	Correlação de Pearson	p-valor	Possível fonte
Ca^{2+} e Mg^{2+}	0,999	0,000	Poeira do solo
Ca^{2+} e K^+	0,955	0,000	Poeira do solo
Mg^{2+} e Na^+	0,969	0,000	Aerossol - fração grossa (Mello (2001))
NH_4^+ e SO_4^{2-}	0,934	0,000	Formação de aerossol secundário sulfato de amônio
K^+ e Na^+	0,906	0,000	Aerossol - fração grossa
K^+ e Cl^-	0,738	0,015	Queima de biomassa
Na^+ e Cl^-	0,659	0,038	Aerossol marinho
NO_3^- e SO_4^{2-}	0,644	0,045	Emissões industriais

5. CONCLUSÕES

Com relação ao pH das amostras de água de chuva na região, observa-se que em todos os locais monitorados houve a ocorrência de chuva ácida, com valores variando entre 4,6 e 4,83. É provável que os menores valores encontrados na UNICAMP se devam ao período de estiagem, coincidente com o período de monitoramento, favorecendo o acúmulo de poluentes na atmosfera.

Com base nos resultados de especiação de água de chuva, nota-se uma elevada concentração de nitrogênio na precipitação da região, presente na forma de nitrato e amônio, principalmente no Parque Brasil 500. No caso de amônio, sugere-se a realização de um maior número de análises de água de chuva, acompanhada de monitoramento de amônia. Caso os elevados valores persistam, uma avaliação de impactos ambientais poderia ser realizada, de forma a compreender os efeitos desta deposição na região. A presença de amônio na atmosfera contribui para a formação dos aerossóis secundários, na forma de nitrato de amônio e sulfato de amônio; no presente trabalho foi observada uma correlação entre sulfato e amônio, indicativo da presença de sulfato de amônio na região.

Óxidos de nitrogênio predominam em relação a ácido sulfúrico, conforme monitoramento de poluentes gasosos em quatro diferentes locais, e esta predominância

observa-se também quanto à presença de íons nitrato em relação a íons sulfato, o que indica que ácido nítrico provavelmente é o responsável pela acidez na região.

Resultados de monitoramento de águas de chuva e de poluentes gasosos demonstraram que um controle mais efetivo deve ser feito em relação a NO_x .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CETESB, Chuva ácida em Paulínia – Avaliação da deposição úmida e mista. In: 18^o Congresso ABES, 1994.
- DAVIS, M.L.; CORNWELL, D.A. **Introduction to Environmental Engineering**, 2^a ed. New York: Mc Graw-Hill, 822 p., 1991.
- GILLET, R.W.; AYERS, G.P. The use of thymol as a biocide in rainwater samples. **Atmospheric Environment**, v. 25A, n^o 12, p. 2677-2681, 1991.
- JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis: A beginner's guide – I. Introduction and application. **Weather**, v. 45, p. 375-382, 1990.
- KEENE, W.C., GALLOWAY, J.N., HOLDEN, J.D. JR. Measurements of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. **Journal of Geophysical Research**, vol.88, p. 5122-5130, 1983.
- KULSHRESTHA, U.C.; SARKAR, A.K.; SRIVASTAVA, S.S. *et al.* Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). *Atmospheric Environment*, v. 30, n^o 24, p. 4149-4154, 1996.
- LARA, L.B.L.S. **Caracterização química da precipitação na Bacia do Rio Piracicaba: variabilidade espacial e temporal**. Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 80 p. Tese (Doutorado), 2000.
- LARA, L.B.L.S. et al., Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brasil. **Atmospheric Environment**, v.35, p.4937-4945, 2001.
- LEAL, T.F.M. et al., Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n^o 6, p. 855-861, 2004
- MIGLIAVACCA, D. et al. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v.38, p.1641-1656, 2004.

- MELLO, W.Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 235-242, 2001.
- SAXENA, A. Characterization of precipitation at Agra. **Atmospheric Environment**, v. 30, nº 20, p. 3405-3412, 1996.
- SEINFELD, J. H; PANDIS, S.N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes**. New York: John Wiley & Sons, 1326 p. 1998.
- TRESMONDI, A.C.C.L. **Avaliação da qualidade do ar na região de influência do pólo industrial de Paulínia-SP: 2000 – 2002**. 303 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- TRESMONDI, A. C. C. L.; TOMAZ, E. Air pollution and the influence of sources on Paulínia (Brazil) and surroundings. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 22, nº4, p. 490 – 506, 2004.
- WILLIAMS, M.R; FISHER, T.R; MELACK, J.M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, nº2, p.207-217, 1997.