

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA COLETADA NO CAMPUS DA USP, SÃO PAULO.

F.L.T. Gonçalves¹, F. Andrade¹, O. Massambani¹,
M.A.F. Pires², C.S. Munita², R.P. Paiva².

¹ Departamento de Ciências Atmosféricas, IAG-USP,
Caixa Postal 9638, CEP 01065-904, fax 011-818 4714

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP,
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP.

Abstract. Rainwater samples, collected in the Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo campus, in the western part of São Paulo city, were analyzed on an event basis from September 1993 to April 1994. The samples were collected in a wet-only sampler, immediately after the rain event, and were submitted to the pH analysis, filtered, acidified and stored in a refrigerator. During the events, raindrop size distribution were also evaluated by a disdrometer RD-69, in order to determine the washout scavenging coefficient. The qualitative information about the rain systems were obtained by a meteorological radar operated by DAEE (Electrical Energy and Water Department), located at Ponte Nova. Surface meteorological parameters were obtained from the IAG climatological station (Instituto Astronômico e Geofísico). The arithmetic mean pH value was 4.5 ± 0.5 . The results showed significant correlations among chemical species and meteorological parameters, such as wind directions and precipitation amounts.

1. Introdução

Vários artigos têm sido publicados descrevendo a variação do pH, composição química da água de chuva e natureza dos sistemas precipitantes com intuito de obter-se uma melhor avaliação dos processos de remoção e conseqüente deposição dos poluentes atmosféricos. No entanto, a maioria destes trabalhos baseia-se em um grupo limitado de eventos de chuva, ou tão somente na análise química da água de chuva.

Os processos de remoção de poluentes por sistemas precipitantes possuem uma participação relevante na deposição de poluentes atmosféricos, especialmente, em regiões altamente urbanizadas. Tendo-se em vista a importância deste estudo, está-se efetuando na região metropolitana de São Paulo uma análise desses processos de remoção, a partir de coleta e análise de amostras de água de chuva e do levantamento da distribuição do tamanho das gotas de chuva. Coleta esta, efetuada no terraço técnico do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto Astronômico e Geofísico no Campus da Universidade de São Paulo, localizado na zona oeste da cidade. Os dados apresentados neste trabalho referem-se a eventos de setembro de 1993 até abril de 1994.

2. Metodologia

2.1 Amostragem e Análise química da água de chuva:

As amostras foram coletadas com um amostrador tipo “wet-only” com um sistema automático de abertura no início da precipitação. As coletas foram realizadas após cada evento de precipitação, sendo as amostras, em seguida, submetidas à análise de pH e posterior filtragem em um sistema com filtro Nuclepore de 0,4 μm . Parte do filtrado era acidificado para um pH em torno de 2,0, e as duas amostras eram armazenadas sob refrigeração para posterior análise química.

As amostras foram submetidas à análise por cromatografia iônica (Dionex-10) para determinação das espécies: Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- ; e por ativação neutrônica instrumental: Na, Cl, Al, Mn, V, Sm, La, As, Zn, K, Sb, Th, Cr, Ba, Fe, Eu, Se, Cs no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

2.2 Análise meteorológica:

Durante os eventos foram, também, coletados dados da distribuição de tamanho de gotas precipitantes efetuadas por um disdrômetro RD-69. As informações qualitativas sobre os tipos de sistemas de precipitação foram obtidas pelo radar meteorológico do DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica) localizado em Ponte Nova. A estação climatológica do Instituto Astronômico e Geofísico, baseada na Água Funda, forneceu os dados meteorológicos de superfície, tais como temperatura, precipitação acumulada, insolação e direção do vento.

Foram considerados como eventos precipitantes convectivos aqueles eventos que apresentaram taxas de precipitação superior a 10 mm/h, sendo subdivididos em forte, acima de 30 mm/h e fraco entre os dois valores (10 e 30 mm/h). Abaixo de 10 mm/h, o evento foi considerado estratiforme. Para essa classificação foram utilizados tanto dados de radar como do disdrômetro.

Os dados obtidos pelo disdrômetro, fornecendo a quantidade de gotas que precipitam em diferentes classes de tamanho (por minuto), subsidiam o cálculo do coeficiente de remoção de poluentes atmosféricos, utilizando a metodologia desenvolvida por Seinfeld (1986). O coeficiente de remoção de gases e particulados pode ser considerado proporcional a:

$$\Lambda \propto \int \pi D_g^2 N(D_g) dD_g \quad (1)$$

onde D_g é o diâmetro da gota precipitante e $N(D_g)$ é a distribuição de tamanho da gota.

Esta equação 1 é dependente tão somente do tamanho e distribuição das gotas, não se referindo a nenhum poluente específico, sendo, portanto, normalizado pelo coeficiente de transferência de massa, utilizado no coeficiente de remoção de gases e pela eficiência de coleta, utilizada no coeficiente de remoção de particulados.

2.3 Análise estatística:

A análise estatística multivariada foi realizada calculando-se tanto o coeficiente de correlação entre as variáveis encontradas na água de chuva como a análise combinatória entre as mesmas. O *software* utilizado foi o STATGRAPHICS para microcomputadores.

3. Resultados

A média aritmética encontrada para o pH foi $4,5 \pm 0,5$ indicando a acidificação da precipitação. Na figura 1 observamos a variabilidade dos dados por eventos. Os valores ficam entre pH 4 e pH 6.

As espécies químicas majoritárias presentes nas amostras foram o SO_4^{2-} , o NH_4^+ e o NO_3^- .

Essas espécies apresentaram ainda, alta correlação entre si, como usualmente encontrado para atmosferas urbanas poluídas. A alta correlação pode ser observada na figura 2.

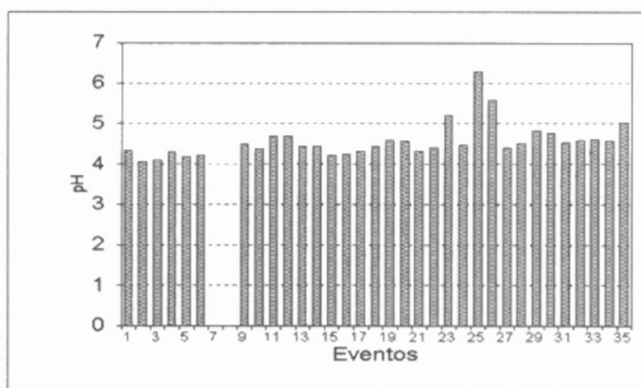


Figura 1. Variação do pH.

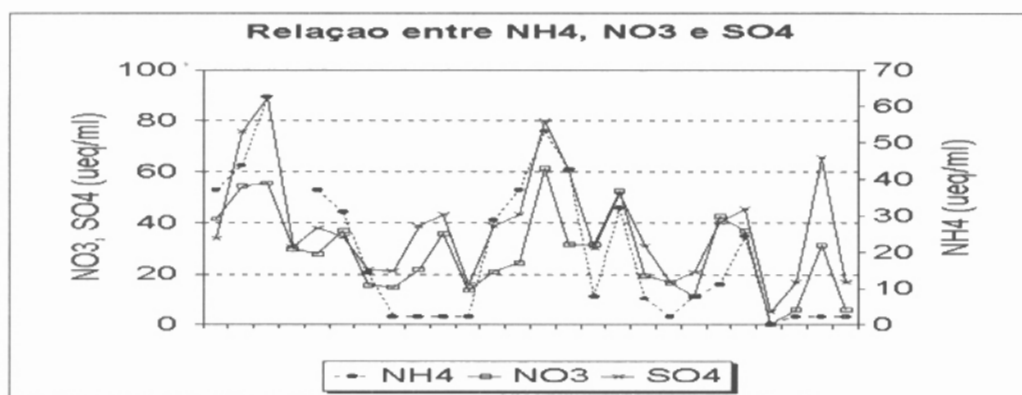


Figura 2. Variação das concentrações de amônio, nitrato e sulfato.

Os parâmetros meteorológicos foram relacionados com as concentrações das espécies químicas, através da correlação entre eventos estratiformes e convectivos e a composição e concentração da precipitação.



Na figura 3 apresentamos a relação entre o cloro e a direção e velocidade do vento. As concentrações mais elevadas de cloro estão em geral associadas com a direção sudeste, o que indica a contribuição do aerossol marinho.

Figura 3. Relação entre o cloro e a direção do vento

Na figura 4, relacionamos a precipitação e o sulfato, e observamos uma tendência de correlação negativa, isto é, as menores concentrações de sulfato são encontradas nos eventos de maior precipitação acumulada.

Apesar do pequeno número de amostras para uma análise multivariada com confiabilidade estatística, com o objetivo de estudar a tendência de

agrupamento dos dados, realizamos uma análise de componentes principais com as seguintes variáveis: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , temperatura e precipitação. O resultado com três componentes após rotação VARIMAX pode ser observado na Tabela 1.

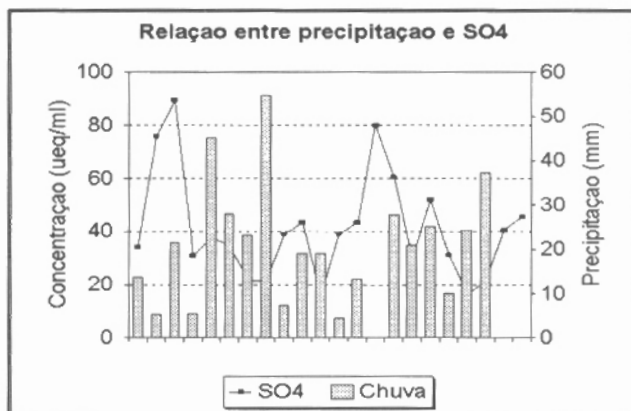


Figura 4. Relação entre sulfato e precipitação

Tabela 1. Resultados da Análise de Componentes Principais.

Variável	comp. 1	comp. 2	comp. 3	comunalidade
Na^+	0,4905	0,5671	0,0925	0,7076
NH_4^+	0,7541	0,0522	0,3473	0,8399
K^+	0,3425	0,0908	0,7670	0,8234
Mg^{2+}	0,5600	0,5122	-0,0683	0,6551
Ca^{2+}	0,0393	0,8438	0,0445	0,7627
F^-	-0,0110	0,8030	-0,2292	0,8009
Cl^-	0,2511	-0,0510	0,8589	0,8416
NO_3^-	0,8330	0,2369	0,3291	0,9269
SO_4^{2-}	0,8702	0,2228	0,1336	0,9353
Temperatura	0,2521	0,3449	-0,6063	0,6932
Precipitacao	-0,5738	0,0774	0,0364	0,6040
autovalor λ	4,1140	2,2734	0,9559	

O primeiro componente apresenta altos pesos para os compostos sulfato, nitrato e amônio indicando que provavelmente estão presentes na forma de sulfato de amônio e nitrato de amônio, o que pode ser comprovado pela estequiometria desses compostos. A precipitação apresenta um peso negativo nesse componente o que era esperado em função da alta solubilidade desses compostos.

O segundo componente apresenta altos pesos para os elementos cálcio e flúor, o que pode estar relacionado com a origem desses compostos ou com a solubilidade. No terceiro componente temos pesos altos para o potássio e cloro e peso negativo para a temperatura. Este componente precisa ser melhor investigado em termos da química desses compostos.

Em Forti et al. (1990) é apresentado um estudo de amostras de precipitação e aerossol coletados no campus da USP em São Paulo e os resultados são coerentes com os encontrados nesta análise. Na figura 5 apresentamos os valores do coeficiente de remoção de gases para cada evento.

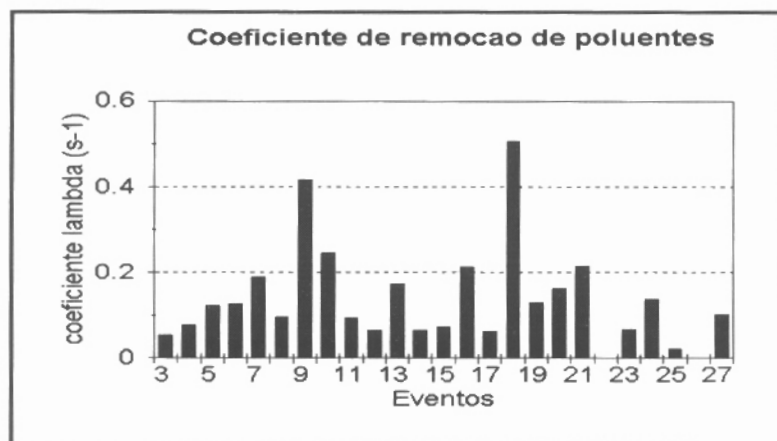


Figura 5. Variação do coeficiente de remoção de poluentes atmosféricos por evento.

O coeficiente de remoção é função da distribuição do tamanho de gotas medida com o disdrômetro, que está relacionada com o tipo de precipitação: convectiva ou estratiforme. Os eventos 9 e 18, correspondentes aos dias 18 de outubro de 1993 e 20 de janeiro de 1994 foram os que apresentaram maiores valores para o coeficiente de remoção e o tipo de sistema precipitante. Entretanto a correlação com a composição química não foi significativa já que a composição da água da chuva depende, por sua vez, da composição da atmosfera. Este estudo está em prosseguimento, visando um aumento do número de amostras coletadas, bem como a obtenção de mais tipos de sistemas precipitantes.

4. Conclusões

Primeiramente, observou-se uma tendência à acidificação da precipitação, além de uma correlação entre as espécies químicas majoritárias, indicando a provável composição de equilíbrio como sulfato de amônio e nitrato de amônio. Também observou-se correlação positiva entre as variáveis meteorológicas e algumas espécies químicas, como o cloro, o nitrato e o sulfato. A análise estatística multivariada por componentes principais apresenta indicativo de que pode-se obter informações valiosas sobre o agrupamento de todas as variáveis estudadas, mas necessita-se de um número maior de amostras. Esse projeto continua em desenvolvimento.

5. Referências

Forti, M.C., Moreira-Nördemann L.M., Andrade M.F., Orsini, C. Q. 1990, "Elements in the precipitation of S. Paulo City (Brazil)." *Atm. Environm.* vol. **24B**, págs.: 355-360.

Seinfeld J.H. (1986). *Atmospheric and physics of air pollution*. Ed.: J. Wiley & Sons, 730 págs..