

# DETERMINACION DE ESPECIES IONICAS EN AGUA DE LLUVIA DE LA CIUDAD DE SÃO PAULO

*Sepulveda Munita, C. J. A.*

M.A.F. Pires<sup>1</sup>, C.S. Munita<sup>1</sup>, R.P. Paiva<sup>1</sup>, M.F. Andrade<sup>2</sup>, F.L.T. Gonçalves<sup>2</sup>, O. Massambani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP,  
C.P. 11049, CEP 05422-970, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto Astronômico e Geofísico - USP

El pH y las especies iónicas  $\text{SO}_4^{+2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  fueron determinadas por cromatografía iónica en agua de lluvia de São Paulo. Fueron estudiadas las correlaciones entre las especies analizadas. Los resultados fueron comparados con los obtenidos en otras ciudades.

## INTRODUCCION

La precipitación húmeda constituye uno de los procesos de mayor eficiencia en la remoción de los contaminantes de la atmósfera. Los contaminantes pueden ser incorporados en las nubes y por el paso de la lluvia por la atmósfera siendo depositados durante la precipitación.

La precipitación ácida en algunas regiones del planeta es una consecuencia de la contaminación atmosférica debido, principalmente, a la actividad antropogénica<sup>(1)</sup>.

En la ciudad de São Paulo existen un grande número de industrias pesadas, tales como siderúrgicas, metalúrgicas, cemento, celulose y papel, refinarias de petróleo, una frota automovilística de 4.5 millones de vehículos y una población de 16 millones de personas que en sus actividades liberan compuestos que contaminan la atmósfera.

La composición de la agua de lluvia depende, no solamente, de la carga poluidora, sino que también de las condiciones meteorológicas como vientos, intensidad, duración y tipo de lluvia, estación del año, etc..

La ciudad de São Paulo está localizada a 80 Km de la costa del Océano Atlántico, a una altitud de 700 a 900 m del nivel del mar. De Septiembre a Abril el área es dominada por vientos húmedos del sur y ocurrencia de frecuentes precipitaciones. Durante el invierno las precipitaciones son poco frecuentes y

predominan vientos de poca intensidad provenientes de la costa. Las temperaturas medias son 24°C en verano y 12°C en invierno.

La topografía de la ciudad es compleja y el flujo de aire es fuertemente influenciado por las condiciones locales.

En este estudio, muestras de agua de lluvia están siendo colectadas por eventos y analizadas por cromatografía iónica para las especies  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y pH.

## EXPERIMENTAL

### Muestreo y tratamiento de las muestras

Las muestras están siendo colectadas desde Septiembre de 1993 en la parte superior del edificio del Instituto Astronómico y Geofísico de la Universidad de São Paulo, región oeste de la ciudad, en colector automático de marca Thies-Clima, que colecta solamente la fracción húmeda.

Al final de cada evento las muestras son filtradas en filtro Nuclepore 0,4  $\mu\text{m}$  y medido el pH. Una fracción de las muestras es acidificada a pH 1.5 con ácido nítrico y almacenada a 4°C para posterior análisis de los metales y otra parte es almacenada a 4°C sin adición de reactivos para los análisis de los iones por cromatografía iónica.

### Método Analítico

El equipo cromatográfico usado es de marca Dionex modelo 10, con una bomba de 110A y 1000 psi, y "loop" de inyección de muestras de 100  $\mu\text{l}$ . Las separaciones cromatográficas de los aniones son realizadas usando una columna separadora aniónica (Dionex AS1, 250 mm x 3 mm DI) y una columna supresora (forma R-II, 100 mm x 6 mm DI). Para los cationes mono y bivalentes son usadas columnas separadora catiónica (Dionex CS1, 200 mm x 3 mm DI) y supresora (forma R-OH, 100 mm x 6 mm DI). La fase móvil es bombeada con flujo de 2.3 ml/min a la temperatura ambiente. Todos los reactivos son de grado analítico y preparados con agua destilada y desmineralizada (Milli-Q). Detalles del procedimiento analítico están descritos en la referencia 2.

## Comprobación del método analítico

El método fue comprobado por medio del análisis del material de referencia "NIST-SRM-2694II - Simulated Rain Water". Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1.

Resultados obtenidos y certificados para el material de referencia NIST-SRM-2694II, en  $\text{mg L}^{-1}$

Especie	Media $\pm$ Desviación Estándar	Valor Certificado	Desviación Estándar Relativa	Exactitud
$\text{Na}^+$	$0,420 \pm 0,007$	$0,423 \pm 0,012$	1,7	0,7
$\text{NH}_4^+$	$1,07 \pm 0,03$	(1,06)	2,7	0,6
$\text{K}^+$	$0,106 \pm 0,005$	$0,108 \pm 0,003$	4,8	2,2
$\text{Mg}^+$	$0,049 \pm 0,002$	$0,0484 \pm 0,0010$	3,2	0,1
$\text{Ca}^{+2}$	$0,036 \pm 0,002$	$0,0364 \pm 0,0006$	5,8	2,0
$\text{F}^-$	$0,103 \pm 0,006$	$0,108 \pm 0,004$	5,6	4,3
$\text{Cl}^-$	$0,96 \pm 0,03$	(0,94)	3,4	1,8
$\text{NO}_3^-$	$7,12 \pm 0,15$	$7,19 \pm 0,16$	2,2	1,0
$\text{SO}_4^{-2}$	$0,55 \pm 0,055$	$10,6 \pm 0,1$	0,5	0,5

Los resultados obtenidos son concordantes con los valores certificados. La precisión y la exactitud fueron inferiores a 5,8%.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El método fue aplicado en los análisis de 26 muestras colectadas en el periodo de Septiembre/93 a Mayo/94.

En la Tabla 2 son presentados los valores máximo, mínimo, la media aritmética con su desviación estándar y la media ponderada por el volume (MPV), para cada especie analizada, en  $\mu\text{eq L}^{-1}$ .

Tabla 2

Valores máximo, mínimo, media aritmética y media ponderada por el volume (MPV), en  $\mu\text{eq L}^{-1}$

Especie	Valor Mínimo	Valor Máximo	Media $\pm$ Desviación Estándar	MPV
pH	4,05	6,28	4,54 $\pm$ 0,50	4,47
Na <sup>+</sup>	0,35	56,11	11,47 $\pm$ 13,48	10,45
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,22	409,65	34,85 $\pm$ 78,70	26,13
K <sup>+</sup>	0,13	65,73	10,74 $\pm$ 14,19	8,51
Mg <sup>2+</sup>	0,08	34,56	6,75 $\pm$ 10,00	4,83
Ca <sup>2+</sup>	0,30	270,96	22,44 $\pm$ 54,23	12,06
F <sup>-</sup>	0,53	22,11	3,65 $\pm$ 4,68	2,44
Cl <sup>-</sup>	0,56	188,98	21,85 $\pm$ 47,40	17,07
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,15	61,45	28,37 $\pm$ 16,67	26,14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,0	89,32	38,73 $\pm$ 21,32	34,59

El término "lluvia ácida" es aplicado a las lluvias que tienen pH menor que lo del agua en equilibrio con el dióxido de carbono en concentraciones atmosféricas, cuyo pH es 5,6. El pH medio ponderado por el volume para el periodo fue 4,47, correspondiente a una concentración de hidrógeno de 33,9  $\mu\text{eq L}^{-1}$ .

Los principales aniones en la lluvia de São Paulo son  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , y  $\text{Cl}^-$ . Los dos primeros se encuentran correlacionados con los iones hidrógeno, siendo los mayores responsables por la acidez de la lluvia.

En algunos eventos se verificó que mismo con una alta concentración de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  el pH no es ácido, esto se debe, probablemente, a las altas concentraciones de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{NH}_4^+$  que neutralizan la precipitación.

Los iones cloruro no presentan correlación con los iones hidrógeno, por este motivo no contribuyen para la acidez de la lluvia.

En estudio anterior<sup>(3)</sup> se verificó que  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en el aerosol de São Paulo es de origen marino, sin embargo, esto no fue confirmado en la precipitación. Se observó en un grande número de eventos un exceso de iones cloruro, tal vez proveniente de una planta de producción de HCl, localizada próxima a la ciudad. Se verificó, también, una alta correlación entre  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

Las principales especies iónicas de origen marino son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Cl}^-$ . Los iones sodio se encuentran fuertemente correlacionados con los iones magnesio por esto se considera que sean de origen marino.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron comparados con los obtenidos en algunas ciudades de EEUU<sup>(4)</sup> y también con otro estudio realizado en la ciudad de São Paulo<sup>(5)</sup>. Esta comparación puede ser vista en la Figura 1.

Las concentraciones de las especies iónicas en la ciudad de São Paulo son, en general, menores que las determinadas en 4 ciudades americanas (Nueva York, Chicago, Detroit y Los Angeles), principalmente las especies que contribuyen para la acidez (sulfato y nitrato), tal vez esto pueda ser debido a las medidas preventivas que están siendo tomadas por las industrias para evitar la emisión de contaminantes en la atmósfera.

Forti y colaboradores<sup>(5)</sup> encontraron un pH más alto para la ciudad de São Paulo que el obtenido en este estudio. Esto puede ser debido a los diferentes tipos de colectores utilizado, una vez que esos autores utilizaron colector que no separa la fracción seca de la precipitación. Segundo Hanscy y Hidy<sup>(6)</sup>, especies alcalinas como  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{K}^+$ , que son normalmente encontradas en partículas mayores del suelo resuspendido, son colectadas con mayor eficiencia en este tipo de colector que las partículas ácidas del aerosol conteniendo  $\text{SO}_4^{+2}$  y  $\text{NO}_3^-$ , lo que tiende a aumentar el pH de la lluvia.

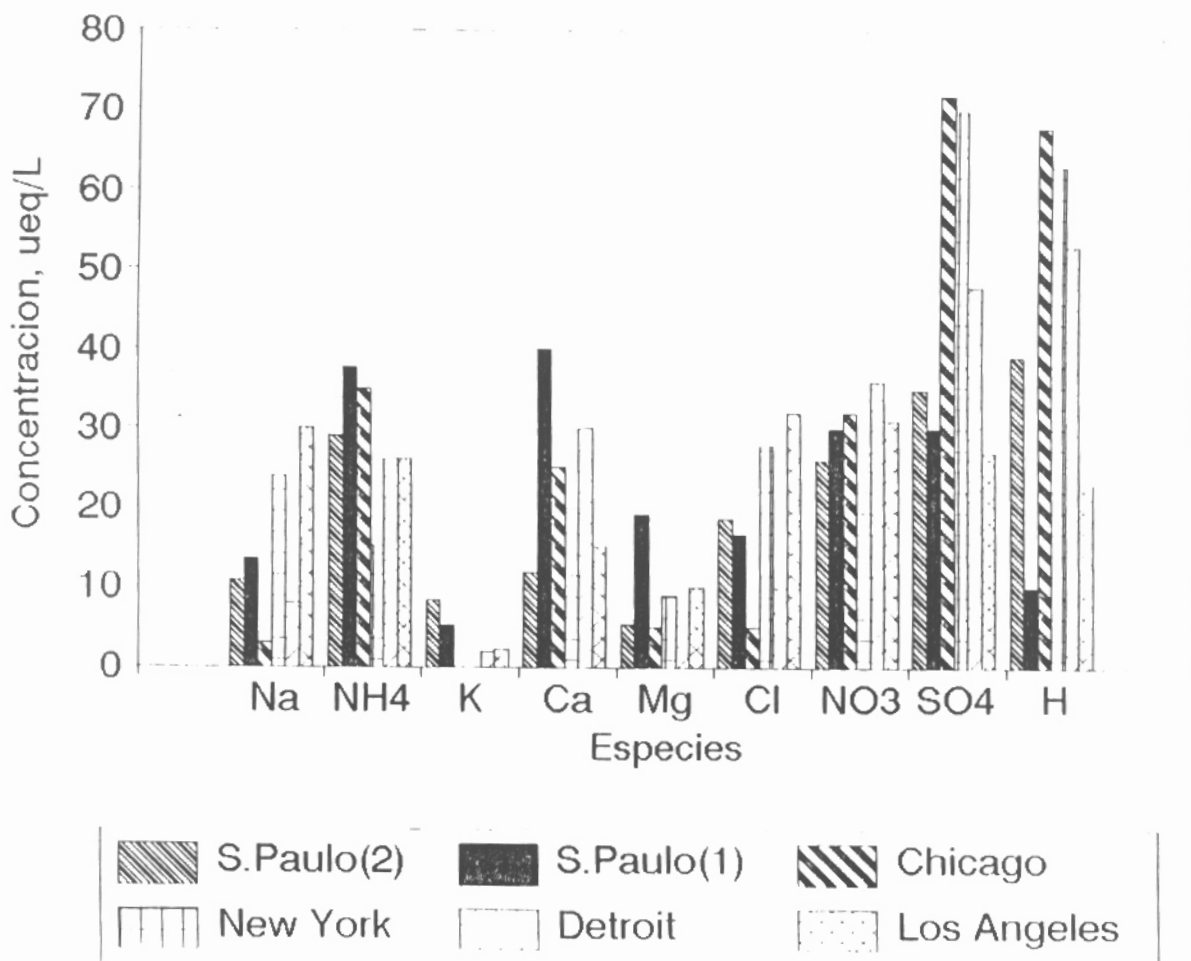


Figura 1

Media ponderada por el volumen para varias especies iónica en São Paulo y algunas ciudades de EEUU. São Paulo(2) 1993-1994 (Este trabajo), São Paulo(1) 1983-1985<sup>(5)</sup>, Chicago 1981-1982<sup>(4)</sup>, Nueva York 1981-1984<sup>(4)</sup>, Detroit 1981-1983<sup>(4)</sup>, Los Angeles 1979-1983<sup>(4)</sup>.

No obstante se disponga de varios datos meteorológicos no fue posible, hasta el momento, obtener conclusiones definitivas sobre el origen de los constituyentes de la precipitación en São Paulo. Esto se debe en parte al pequeño

numero de muestras colectadas en estos 8 meses de investigación, lo que imposibilita la aplicación de la mayoría de los tratamientos estadísticos normalmente utilizados en este tipo de estudio.

Se observó, entretanto, una predominancia de eventos con vientos del sudeste (Fig. 2) y una cierta correlación de esta dirección con las concentraciones más altas de  $\text{SO}_4^{-2}$ .

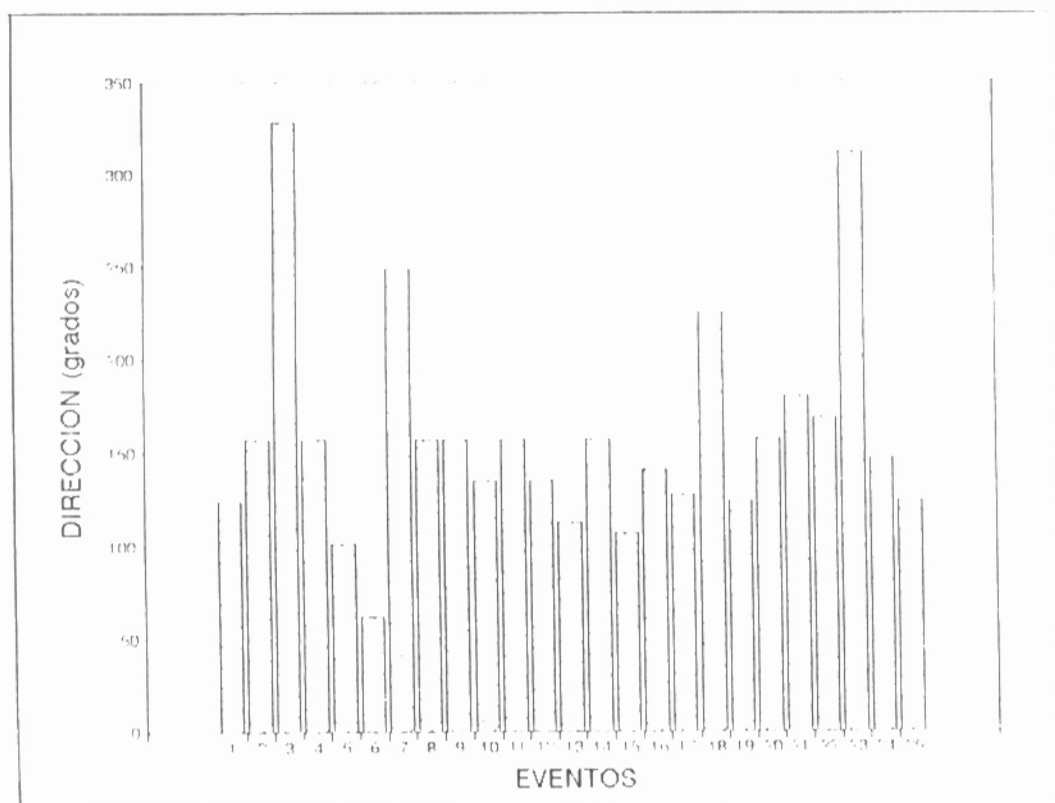


Figura 2.  
Dirección media del viento para cada evento

Precipitaciones con concentraciones más altas de las especies parecen estar asociadas a lluvias convectivas, lo que ya fue observado por otros autores(4,7).

Como la composición de la precipitación depende, no solamente, de la composición del aerosol presente en el local de la lluvia, sino que también de lo que es transportado por la masa de aire que originó la precipitación. Imágenes obtenidas por un Radar Meteorológico, localizado a 50 km de la ciudad y que

proporciona la cantidad de agua que está siendo precipitada en una área de 180 km de radio, de 10 en 10 minutos, están siendo procesadas para obtener informaciones sobre la trayectoria de la masa de aire hasta el momento de la precipitación. Estos datos irán ayudar en la interpretación del origen del aerosol.

Además de esto, espectros de gotas obtenidos a través de un disdrómetro, instalado junto al colector de lluvia, permitirán el cálculo de los coeficientes de remoción y la evaluación de la cantidad de contaminantes que está siendo removida por la lluvia.

Los resultados obtenidos hasta el momento no permiten obtener conclusiones definitivas sobre el origen de las especies iónicas en la lluvia de la ciudad, siendo considerados preliminares. Las colectas proseguirán por más 2 años, al final de los quais espérase tener una visualización mejor de las especies que componen la lluvia.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Kasina, S. On precipitation acidity in southeastern Poland. *Atm. Env.*, 14, 1217-1221, 1980.
2. Pires, M.A.; Dantas, E.S.K., Munita, C.S. Determination of chemical species in drinking water by ion chromatography. A ser publicado en la revista *Química & Industria de la Sociedad Chilena de Química*.
3. Paiva, R.P.; Munita, C.S.; Cunha, I.L.; Alonso, C.D.; Romano, J.; Martins, M.H.R. A contribution to the characterization of aerosol sources in São Paulo. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 167, 295-307, 1993.
4. Gatz, D.F. Urban precipitation chemistry: a review and synthesis. *Atm. Env.*, 25B, 1-15, 1991.
5. Forti, M.C.; Moreira-Nordemann, L.M.; Andrade, M.F.; Orsini, C.Q. Elements in the precipitation of São Paulo city (Brazil). *Atm. Env.*, 24B(2), 355-360, 1990.
6. Hansen, D.A.; Hidy, G.m. Review of questions regarding rain acidity data. *Atmos. Environ.*, 16(9), 2107-2126, 1982.
7. Wolff, G.T.; Lioy, P.S.; Golub, H.; Hawkins, J.S. Acid precipitation in the New York Metropolitan area: Its relationship to meteorological factors. *Environ. Sci. Techn.*, 13(2), 209-212, 1979.