

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO ÚMIDA DA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE, BRASIL, 2005- 2007

**Daniela Montanari Migliavacca\***

Universidade Feevale, RS-239, 2755, 93352-000 Novo Hamburgo – RS / Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91509-900 Porto Alegre - RS, Brasil

**Elba Calesso Teixeira**

Fundação Estadual de Proteção Ambiental Luis Henrique Luiz Roessler, Rua Carlos Chagas, 55, 90030-020 Porto Alegre – RS / Universidade Feevale, RS-239, 2755, 93352-000 Novo Hamburgo - RS, Brasil

**Maria Teresa Raya Rodriguez**

Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91509-900 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 18/2/11; aceito em 27/12/11; publicado na web em 2/3/12

CHEMICAL COMPOSITION OF WET PRECIPITATION AT METROPOLITAN PORTO ALEGRE, BRAZIL, 2005-2007. This work aims to quantify the wet precipitation the Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA), in southern Brazil, through the analysis of major ions (by ion chromatography) and metallic elements (ICP/AES). By principal components analysis and cluster analysis was possible to identify the influence of natural and anthropic sources in wet precipitation. The results indicated of the higher contribution to the ions  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . Thus it was possible to identify the contribution of anthropogenic sources in wet precipitation in the study area, such as power plants, oil refineries, steel and vehicle emissions.

Keywords: wet precipitation; principal components analysis; cluster analysis.

### INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da urbanização e o desenvolvimento acelerado da industrialização contribuíram para que as emissões antrópicas passassem a favorecer significativamente o aumento da poluição atmosférica. Deste modo, paralelo a esta industrialização, o crescimento acelerado de grandes centros urbanos criou demandas, muitas vezes desordenadas, como os meios de transporte. Atualmente, já se reconhece que os principais poluentes presentes na atmosfera da maioria dos países industrializados e em desenvolvimento estão relacionados à grande emissão proveniente, primeiramente, de veículos automotores e, secundariamente, de processos industriais.

Os principais poluentes incluem compostos de enxofre, nitrogênio e carbono, agregados muitas vezes ao material particulado atmosférico, tanto na forma de aerossóis ou de precipitação úmida e seca. Em regiões industrializadas, podem-se encontrar poluentes adicionais, subprodutos industriais gasosos, produtos da queima incompleta de combustíveis fósseis e emissões industriais típicas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , metais pesados, óxidos de metais). Estas substâncias químicas podem ser dissolvidas na precipitação e, então, rapidamente incorporadas nos ciclos elementares podendo ocorrer mudanças permanentes nos processos geoquímicos dos ecossistemas afetados.<sup>1</sup>

A atmosfera em áreas urbanas tem sido foco de muitos estudos que mostram uma maior contribuição da poluição atmosférica proveniente das emissões veiculares. Mas não se pode deixar de salientar as principais atividades industriais, como a geração de energia elétrica e a incineração de resíduos que, juntamente com as emissões veiculares, são fontes potenciais de emissões de material particulado e metais pesados para a atmosfera. A presença de metais, como Ba, Cu, Fe, Mn, Zn e Pb, principalmente no material particulado, pode indicar origem de emissões veiculares em áreas urbanas.<sup>2,3</sup>

A remoção desses poluentes, ou espécies inorgânicas e orgânicas, do ar pode ocorrer através da precipitação atmosférica, úmida ou

seca, tendo sua composição química avaliada por diversos estudos, nas últimas décadas.<sup>4-10</sup>

Este trabalho teve por objetivo quantificar a precipitação úmida em três locais da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) através da análise de íons majoritários e elementos metálicos, bem como identificar as principais fontes de contaminação através da análise estatística multivariada, análise de componentes principais e *cluster*.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Área de estudo

A área de estudo compreendeu os municípios de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, localizados na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) (Figura 1S, material suplementar). A RMPA é formada por 31 municípios distribuídos em uma área de 10 mil  $\text{km}^2$  e uma população de 3.893.841 habitantes, representando aproximadamente 37% da população do estado.<sup>11</sup> A RMPA constitui o eixo mais urbanizado do estado, sendo caracterizada por diferentes tipologias industriais, incluindo diversas fontes estacionárias como indústrias de petróleo, petroquímicas, siderúrgicas, metalúrgicas, curtumes, celulose e termoelétricas.

Além das diferentes tipologias industriais encontradas na RMPA, estima-se que a contribuição mais significativa sejam as fontes móveis, devido ao grande número de veículos em circulação na região, com mais de 1,5 milhões de veículos em 2010, com um acréscimo médio de 5% ano. Aproximadamente 85% da frota de veículos utilizam a gasolina (gasool) como combustível, 11% diesel e 4% álcool. Além disto, tem-se na RMPA um intenso fluxo de veículos como, por exemplo, o eixo inferior da BR-116, onde o fluxo é de aproximadamente 150 mil veículos/dia, o que gera grande liberação de poluição veicular para a atmosfera.<sup>11</sup>

Próximo aos locais estudados, Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, estão localizadas algumas fontes antrópicas que podem contribuir para a poluição atmosférica da RMPA, entre elas podem-se

\*e-mail: danielamigliavacca@hotmail.com

citar: fontes veiculares provenientes da Rodovia Federal (BR-116), refinaria de petróleo, siderúrgica, indústria de cimentos, indústria de alimentos e fábricas de fertilizantes.

Devido a sua localização, a RMPA apresenta clima fortemente influenciado pelas massas de ar frio que migram das regiões polares. As estações do ano são bem definidas e os índices de chuva são bem distribuídos ao longo do ano. A média histórica de precipitação é de 1300-1400 mm ano<sup>-1</sup>. Os ventos predominantes são de SE, primeira direção, e NE, como segunda direção preferencial. Pelo sistema internacional de classificação climática de Köppen, a região se enquadra na zona fundamental temperada, tipo fundamental úmido, variedade específica subtropical, ou seja, clima subtropical úmido (Cfa), com chuva bem distribuída durante o ano (nenhum mês com menos de 60 mm) e temperatura média do mês mais quente superior a 22 °C.<sup>12</sup>

A precipitação registrada na estação meteorológica de Porto Alegre (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET) para o período estudado, julho/2005 a dezembro/2007, pode ser observada na Figura 1, que mostra também a média histórica de precipitação para 1961-1990. Observa-se que as chuvas em 2007 registraram maiores valores, exceto para o mês de outubro. Dentre os meses estudados, pode-se observar que de janeiro a abril são os meses com menor volume de chuvas, e o período chuvoso compreende os meses de maio, agosto, setembro e novembro. O ano de 2006 pode ser considerado um ano atípico, pois os meses de janeiro, maio, novembro e dezembro registraram valores de precipitação acima da média histórica e os meses de junho a outubro mostram valores bem abaixo da média histórica de precipitação (1961-1990).

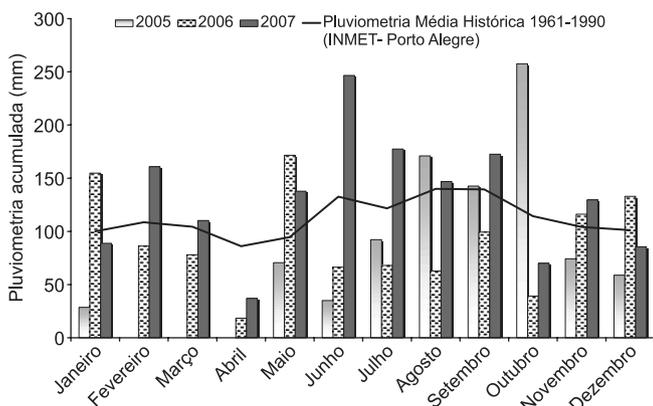


Figura 1. Distribuição da pluviosidade acumulada para o período de julho/2005 a dezembro/2007, Estação Meteorológica de Porto Alegre (INMET)

### Locais de amostragem

As amostras de precipitação úmida foram coletadas por evento chuvoso em três estações de amostragem: Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia, no período de julho de 2005 a dezembro de 2007. Para a localização dos amostradores de precipitação úmida foram seguidas as recomendações da norma ASTM D 5111,<sup>13</sup> localização de amostradores de deposição atmosférica. O amostrador de precipitação úmida foi instalado a uma altura de 1,5 m do nível do solo. Os frascos de coleta e de armazenagem, de polietileno, foram lavados, previamente com uma solução de Extran Neutro (Merck) e, posteriormente, com água Tipo I (Milli-Q-Millipore), com vários enxágues.<sup>14</sup>

As análises de pH foram realizadas *in situ*, utilizando um amostrador de precipitação úmida/seca (Micros - W/D sampler). O equipamento coleta separadamente a precipitação úmida e seca, sendo composto por uma tampa móvel, normalmente, posicionada no recipiente de precipitação úmida e no começo de qualquer precipitação,

aproximadamente 0,6 mm de chuva, o sensor de chuva comanda o movimento de abertura da tampa do recipiente de precipitação úmida. No momento de ausência de precipitação a tampa volta ao recipiente de precipitação úmida. O amostrador W/D possui a análise instantânea de pH na precipitação úmida, armazenando estes dados a cada 2 min, em um sistema de aquisição de dados, memória de 64 Kb. O sensor de pH foi calibrado com solução padrão Merck (pH 4,0 e 7,0) a cada 15 dias.

### Análises químicas da precipitação úmida

Após cada coleta, as amostras foram enviadas imediatamente ao Laboratório de Química da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS (FEPAM/RS), sendo medido o volume. Posteriormente, duas alíquotas, de aproximadamente 100 mL, foram filtradas em membrana éster celulose, com 0,22 µm de poro e 47 mm de diâmetro (Millipore), para determinação de íons majoritários, preservadas com clorofórmio, e de elementos metálicos, preservadas com HNO<sub>3</sub> (Merck) até pH <2. As amostras depois de preservadas foram estocadas a 4 °C até posterior análise química, período este inferior a 30 dias.<sup>8</sup>

Os íons majoritários foram determinados por cromatografia iônica (Dionex DX 500 com detector de condutividade elétrica). As colunas IonPac AS11E e IonPac CS12A (Dionex) foram utilizadas analisando os ânions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e F<sup>-</sup>) e cátions (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), respectivamente. A reprodutibilidade dos dados obtidos, em seis repetições, foi satisfatória e apresentou um coeficiente de variação de 2%. Os limites de detecção foram: 0,05 mg L<sup>-1</sup> para F<sup>-</sup>; 0,03 mg L<sup>-1</sup> para Cl<sup>-</sup>; 0,02 mg L<sup>-1</sup> para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,01 mg L<sup>-1</sup> para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 0,05 mg L<sup>-1</sup> para Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>; 0,01 mg L<sup>-1</sup> para Mg<sup>2+</sup>.<sup>15</sup>

A análise dos elementos metálicos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Pb e Sr foi realizada pelo método de espectrometria de emissão por plasma, equipamento modelo Jobin Yvon, 38-S, com nebulizador ultrassônico acoplado. Foram utilizadas soluções padrão certificadas (PURE). Os limites de detecção foram de 0,5 µg L<sup>-1</sup> para Cd, Cu, Sr, Ni, Co, Cr e Pb, de 1,0 µg L<sup>-1</sup> para Fe e Mn e de 3,0 µg L<sup>-1</sup> para Zn.<sup>8</sup>

Como controle de qualidade foi utilizado balanço iônico, que se baseia na eletroneutralização das amostras de precipitação, sendo que o número total de cargas positivas deve ser igual ao de cargas negativas. Assim, é possível avaliar o equilíbrio iônico presente em cada amostra. Como critério de aceitação foram excluídas amostras com uma diferença percentual entre o somatório de cátions e ânions maior que 25%.<sup>16</sup>

### Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado utilizando-se a metodologia sugerida por Akkoyunlu *et al.*,<sup>17</sup> segundo a Equação 1:

$$FE = \frac{(X/C)_{amostra}}{(X/C)_{referencia}} \quad (1)$$

onde X é a concentração do íon de interesse e C é a concentração do íon de referência. Neste estudo foi utilizado o Na como elemento de referência.<sup>18</sup>

### Análise estatística

A análise descritiva, aplicada ao conjunto de dados da precipitação úmida, determinou os valores médios, máximos, mínimos e desvio padrão. Os dados foram submetidos também à ANOVA, seguida do teste de Tukey, para comparação entre os locais de amostragem, com

diferenças significativas para  $\alpha = 0,05$ . Os softwares utilizados foram o SPSS for Windows V. 16.0 e, para a imputação múltipla (IM), o programa R (pacote Multivariate Imputation by Chained Equations (MICE)).

Como forma de garantir um conjunto de dados robusto para aplicação de técnicas estatísticas multivariadas foi utilizada como ferramenta a substituição de dados faltantes, através da técnica de imputação múltipla (IM), que permite realizar inferências válidas e eficientes em conjunto de dados com uma quantidade significativa de dados faltantes.<sup>19</sup>

Esta técnica foi aplicada ao conjunto de dados dos elementos metálicos da precipitação úmida, para os elementos Zn, Pb e Sr. O método de imputação múltipla aplicado foi o método da média preditiva (PMM - *Predictive Mean Matching*) que calcula os valores preditos para as variáveis observadas e faltantes, sendo que para variável faltante se procura a unidade observada com valor predito mais próximo e, então, se utiliza o valor observado como valor imputado.

Para a integração do conjunto de dados foram paliçadas duas técnicas de análise multivariada, a análise de componentes principais (ACP) e a análise de *cluster* (AC). A ACP trata das relações internas de um conjunto de variáveis, substituindo um conjunto inicial de variáveis correlacionadas por um conjunto menor de variáveis, que podem, ou não, ser correlacionadas, justificando assim a maior parte da variância do conjunto original de dados.<sup>20</sup> As variáveis químicas utilizadas na ACP foram selecionadas a partir da elaboração da matriz de correlação de Pearson, originando um novo conjunto de variáveis sintéticas (componentes principais) baseado nas interrelações dos dados originais. Os componentes principais selecionados foram aqueles que obtiveram raízes características maiores que 1,0, após a aplicação da rotação Varimax.

Já a análise de *cluster*, utilizando o método K-means, foi aplicada ao conjunto de dados de precipitação úmida, a fim de se verificar as possíveis associações dos agrupamentos com a origem da composição química da precipitação úmida da região estudada. O método K-means identifica grupos relativamente homogêneos baseado em características semelhantes entre os casos (observações), podendo ser aplicado a um conjunto numeroso de casos. O número de *clusters* (5) foi determinado com base na associação das principais fontes de origem da precipitação atmosférica identificadas na análise de componentes principais (saís marinhos e antropogênica).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O equilíbrio iônico das amostras analisadas pode ser visualizado na Figura 2, que apresentou uma boa correlação ( $R = 0,81$ ) entre o somatório de cátions e ânions. O balanço iônico para as amostras de precipitação úmida apresentou uma média do  $\Sigma_{\text{cátions}}$  de  $90 \pm 81 \mu\text{eq L}^{-1}$  e  $\Sigma_{\text{ânions}}$  de  $46 \pm 39 \mu\text{eq L}^{-1}$ , com excesso de cátions. Este excesso já foi observado em outros estudos, variando de 29 a  $197 \mu\text{eq L}^{-1}$ .<sup>21</sup> Desta forma, pode sugerir que a ausência das análises de  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$  não comprometeu a qualidade das amostras estudadas. Porém, em se tratando de uma área urbana, sabe-se que a presença de ácidos orgânicos, principalmente acetato e formiato, pode ser responsável por até 80% da contribuição de ânions orgânicos totais, tendo como principais fontes emissões provenientes da queima de biomassa, de veículos automotores e de emissões biogênicas.<sup>22-24</sup>

Os valores de pH, para o período de 2005 a 2007, podem ser observados na Figura 3, que apresenta o histograma de frequência das amostras de precipitação úmida. Nos locais estudados os valores de pH variaram de 4,18 a 7,88, apresentando um valor médio de  $5,97 \pm 0,55$ , e somente 22% apresentaram um pH menor que 5,6, característico de chuva ácida. Valores de pH abaixo de 5,65 podem caracterizar a precipitação atmosférica como ácida, devido à dissolução do  $\text{CO}_2$

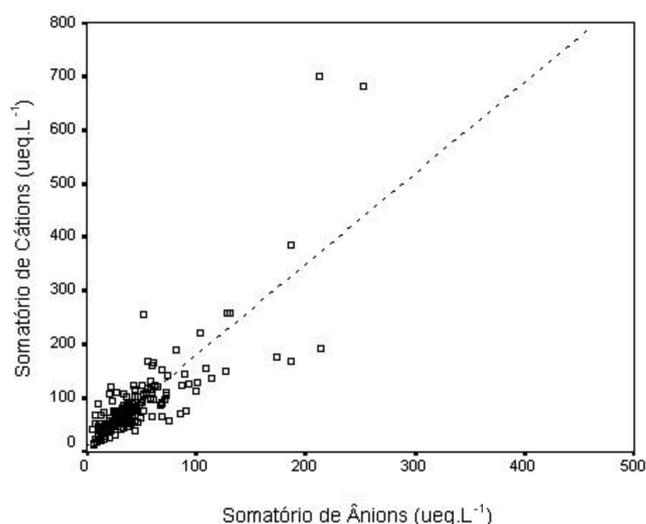


Figura 2. Somatório de cátions e ânions das amostras de precipitação úmida da RMPA, período 2005-2007

atmosférico nas diferentes formas da precipitação úmida, o que tende a baixar o pH dos hidrometeoros.<sup>25</sup> Os valores médios de pH para os locais estudados foram de 5,93; 5,75 e 6,20, para as estações de amostragem Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia, respectivamente. Na estação Sapucaia os eventos de pH menores que 5,65 representaram somente 10% do conjunto total de dados estudados, podendo ser considerado levemente alcalino se comparado com o valor de referência da água de chuva. Isto 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  $\text{NH}_3$  e carbonatos, auxilia no processo de neutralização da água de chuva. Valores de pH considerados alcalinos também foram registrado em outras regiões, como na Índia,<sup>21,26,27</sup> Turquia (Central Antolia)<sup>28</sup> e na região da Bacia Hidrográfica do Guafaba,<sup>8</sup> esta última semelhante à área de estudo.

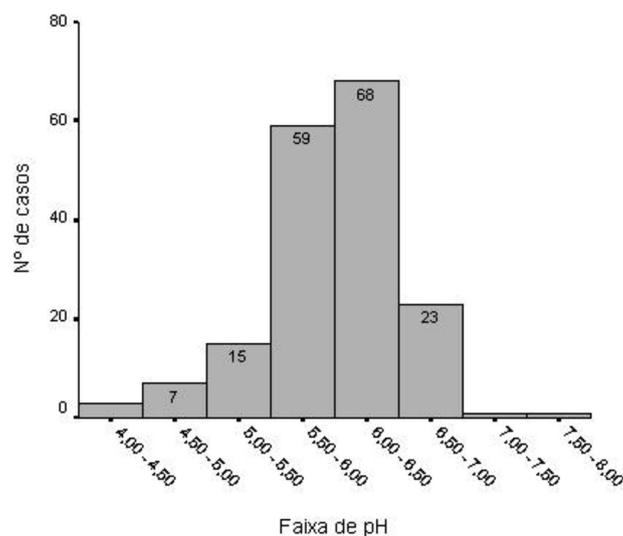


Figura 3. Histograma dos valores de pH na precipitação úmida da RMPA, 2005-2007

A Tabela 1 mostra as concentrações médias ponderadas e o fator de enriquecimento (FE) para os íons majoritários analisados na precipitação úmida da RMPA entre 2005 e 2007. Não foram encontradas diferenças significativas entre os locais e o período de avaliação do presente estudo. Observa-se o predomínio dos íons

**Tabela 1.** Concentrações médias, valores mínimos e máximos, volume médio ponderado,  $\mu\text{eq L}^{-1}$ , fator de enriquecimento (FE) para os íons maiores analisados na precipitação úmida da RMPA, entre 2005 e 2007

	Porto Alegre/FIERGS (n = 57)	Canoas (n = 55)	Sapucaia (n = 65)	Região (n = 177)		
	$\bar{X}$ (min-max)	$\bar{X}$ (min-max)	$\bar{X}$ (min-max)	$\bar{X}$	VMP	FE
H <sup>+</sup>	3,75 <sup>a</sup> (0,00-100)	5,56 <sup>a</sup> (0,180-89,1)	1,46 <sup>a</sup> (0,05-26,3)	3,47	4,98	
F <sup>-</sup>	4,45 <sup>a</sup> (0,00-45,8)	2,62 <sup>a</sup> (0,0-35,1)	2,63 <sup>a</sup> (0,00-12,0)	3,21	3,84	
Cl <sup>-</sup>	18,6 <sup>a</sup> (0,00-64,0)	14,8 <sup>a</sup> (0,0-77,2)	21,8 <sup>a</sup> (0,00-478)	18,6	16,1	0,88
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,97 <sup>a</sup> (0,440-52,2)	3,10 <sup>a</sup> (0,12-18,9)	3,02 <sup>a</sup> (0,14-17,6)	3,67	3,95	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	23,7 <sup>a</sup> (3,11-115)	18,3 <sup>a</sup> (1,44-83,0)	27,3 <sup>a</sup> (3,25-144)	23,3	22,1	15,3
Na <sup>+</sup>	23,3 <sup>a</sup> (1,75-186)	15,1 <sup>a</sup> (2,04-58,7)	19,3 <sup>a</sup> (1,37-137)	19,3	18,4	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	32,0 <sup>a</sup> (4,02-173)	31,5 <sup>a</sup> (3,02-212)	30,4 <sup>a</sup> (1,44-175)	31,3	35,3	
K <sup>+</sup>	8,64 <sup>a</sup> (0,840-112)	4,89 <sup>a</sup> (0,72-25,9)	5,31 <sup>a</sup> (0,39-18,4)	6,25	6,48	26,9
Mg <sup>2+</sup>	7,48 <sup>a</sup> (1,02-56,1)	4,91 <sup>a</sup> (0,49-16,6)	11,4 <sup>a</sup> (0,64-84,1)	8,14	9,28	2,44
Ca <sup>2+</sup>	26,2 <sup>a</sup> (4,43-289)	13,1 <sup>a</sup> (3,30-43,7)	29,4 <sup>a</sup> (4,87-163)	23,3	22,4	42,8

$\bar{X}$  = concentração média ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ); n = número de casos; a e b = médias de cada ponto seguidas por letras diferentes apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey para  $p < 0,05$ ; VMP = volume médio ponderado; FE = fator de enriquecimento

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup>. Para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, as concentrações mais elevadas foram registradas nas estações Porto Alegre/FIERGS e Sapucaia, valores máximos em torno de 100  $\mu\text{eq L}^{-1}$ . O SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pode ser proveniente de atividades antrópicas, como estações de tratamento de esgoto, tráfego de veículos e atividades industriais. A contribuição de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> deve-se a dejetos humanos e animais e o uso com fertilizante na agricultura.<sup>29,30</sup>

O ano de 2006 apresentou-se um ano atípico na distribuição das chuvas ao longo dos meses em relação à média histórica dos últimos 40 anos, como mostra a Figura 2. Isto pode justificar o registro de menores concentrações de íons majoritários, principalmente nas estações Canoas e Sapucaia para este ano. Entretanto, a estação Porto Alegre/FIERGS registrou, para este ano, maiores concentrações para os íons F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>.

Sanusi *et al.*<sup>31</sup> relataram que concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> encontradas em áreas urbanas são, geralmente, mais elevadas que em áreas rurais, indicando uma origem antrópica destes íons mais associada a grandes centros urbanos. Estes íons, geralmente, são íons mais convencionais na precipitação e podem possuir uma contribuição variável na acidez da água de chuva. Estima-se que sua contribuição para amostras de precipitação ácida seja atribuída ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entre 60 e 70%, e ao HNO<sub>3</sub>, entre 30 e 40%.<sup>28</sup> No entanto, a contribuição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na acidez da precipitação atmosférica tem diminuído significativamente em relação ao HNO<sub>3</sub>. Este fato está diretamente relacionado ao controle das fontes emissoras, bem como à redução dos teores de enxofre nos derivados de petróleo, contrapondo-se ao controle menos restritivo nas emissões de NO<sub>x</sub>, particularmente, nos EUA e na Europa no final da década de 90.

A contribuição de ácidos inorgânicos nas amostras de precipitação úmida estudadas na RMPA, para o período de 2005 a 2007, mostraram uma maior contribuição para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e HF, com 80, 9 e 8%, respectivamente. A estação Porto Alegre/FIERGS apresentou os maiores percentuais para HNO<sub>3</sub> e HF, a estação Sapucaia para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com aproximadamente 85%, e a estação Canoas para HCl.

Na RMPA, estudos realizados no início da década de 90,<sup>32</sup> registraram valores da razão entre SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em torno de 17,2. A razão média de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> encontrada no presente estudo foi de 8,6, semelhante ao registrado por Migliavacca *et al.*<sup>8</sup> Na estação Sapucaia foi registrado o maior valor de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, em torno de 10,7, quase três vezes maior que os demais locais estudados, Porto Alegre e Canoas. Este fato pode estar associado a uma maior influência das emissões atmosféricas de várias fontes antrópicas existentes na região,

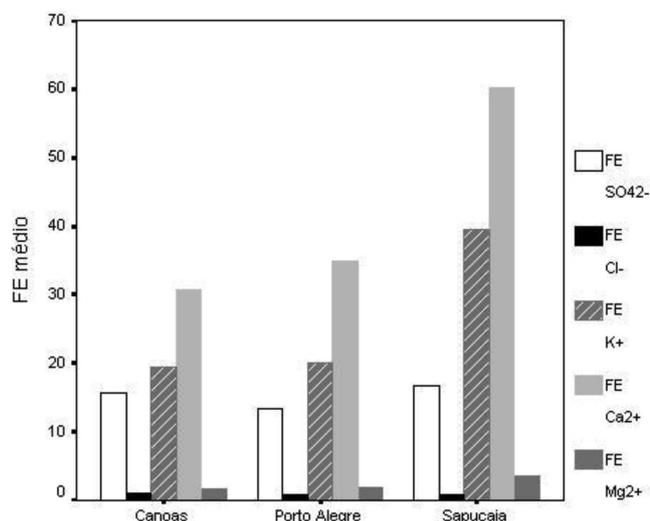
principalmente uma refinaria de petróleo. O decréscimo da razão entre SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em relação à década de 90, pode estar associado à utilização do diesel metropolitano, que reduziu o teor de enxofre no transporte coletivo da RMPA, a partir de 1996, e também ao incentivo do uso de combustíveis renováveis, como álcool e gás natural veicular, em veículos automotores de pequeno porte.

A presença de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na atmosfera pode ser proveniente de fontes como a queima da biomassa, fabricação de fertilizantes, como agente neutralizador na indústria de petróleo, como gás de refrigeração em sistemas industriais, atividades pecuárias e emissões oriundas da combustão de combustíveis fósseis.<sup>30,33</sup> A entrada do íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup> através do uso de fertilizantes ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) pode converter o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em NH<sub>3</sub>, através de reações químicas na atmosfera, e potencializar o processo de neutralização da precipitação, como discutido anteriormente.

A partir do FE foi possível identificar o enriquecimento da composição da precipitação úmida por alguns íons majoritários para Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, como mostra a Figura 4. Para amostras ácidas (pH < 5,65) os ânions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> apresentaram os maiores valores médios do FE, com máximos registrados na estação Canoas, 83 e 4,7, respectivamente. Os cátions K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> mostraram maiores valores em amostras com pH alcalino (pH > 5,65). O elevado enriquecimento de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, 42,8 e 26,9, respectivamente, reforçam, ainda mais, a influência de partículas provenientes do solo presentes na precipitação úmida da região estudada. Mg<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> apresentaram baixo FE nas amostras de precipitação úmida, Tabela 1, indicando uma associação destes íons a aerossóis marinhos, que são transportados até a área de estudo através da brisa da lagoa (proveniente do Oceano Atlântico).

O enriquecimento do íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pode ser explicado pela influência dos processos de combustão, principalmente a queima de carvão e por atividades industriais, como o refino de petróleo. FE para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi menor que aquele encontrado por Akkoyunlu *et al.*,<sup>17</sup> na região de Istambul, Turquia, e por Migliavacca *et al.*<sup>8</sup> na RMPA. Segundo estes autores, uma das origens do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é a existência de uma contribuição densa de áreas industriais e residenciais, corroborando com as fontes antrópicas existentes na região estudada. Na estação Sapucaia foi registrado o maior FE para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, confirmando assim uma maior influência de emissões antrópicas, principalmente provenientes de uma refinaria de petróleo que fica próxima ao local estudado.

A Tabela 2 mostra a concentração média de elementos metálicos analisados na precipitação úmida da RMPA. Zn, Fe e Mn



**Figura 4.** Fator de enriquecimento (FE) para os três locais estudados da RMPA, 2005-2007

apresentaram as concentrações mais elevadas, seguidos por Cu, Pb e Sr, em menor proporção. A estação Sapucaia apresentou a maior média para Zn; isto pode estar relacionado à proximidade de uma siderúrgica ao local de amostragem.

A análise de variância (ANOVA), pelo teste de Tukey, mostrou diferenças significativas em relação aos anos de monitoramento somente para os elementos metálicos Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn. Entretanto, comparando-se os locais de coleta observaram-se diferenças significativas para os elementos Cu ( $p = 0,038$ ), Mn ( $p = 0,00$ ) e Zn ( $p = 0,03$ ) entre as estações Canoas e Sapucaia, e Sr ( $p = 0,00$ ) para os três locais avaliados (Tabela 2).

Os teores de Zn do presente trabalho assemelham-se aos encontrados por Argese *et al.*,<sup>34</sup> Migliavacca *et al.*<sup>35</sup> e Migliavacca *et al.*<sup>8</sup> em regiões da Itália e do sul do Brasil, respectivamente. Por outro lado, para Fe os valores encontrados na RMPA decaíram consideravelmente, aproximadamente 3 vezes, se comparados com os registrados por Migliavacca *et al.*<sup>8</sup> para o ano de 2002 na mesma região.

Teixeira *et al.*,<sup>10</sup> estudando a composição química da precipitação úmida da região de Candiota, no Sul do Brasil, registraram valores mais elevados para Zn, Fe e Mn, porém com valores menores se comparados aos do presente estudo, para o Zn este valor foi aproximadamente 3 vezes maior. Este fato pode ser explicado pela forte influência de emissões veiculares na área estudada, onde o Zn pode estar relacionado ao processo de desgaste de pneus da frota veicular,

além da associação com emissões de termelétricas a carvão e de siderúrgica, também presentes na região de estudo.

A entrada de metais na atmosfera pode ocorrer através de diversos processos, em geral, os metais são adsorvidos no material particulado através de processos em altas temperaturas de diversas fontes antrópicas, já citadas, e então podem ser solubilizados, em maior proporção, na água de chuva através do processo de remoção da fase gás-partícula que ocorre dentro e abaixo da nuvem. Outro processo de remoção é a nucleação, que atua como um papel importante na remoção de partículas da atmosfera; este processo refere-se à ativação seguida de crescimento de uma fração do aerossol para as gotículas de nuvem.

O tamanho das partículas pode estar diretamente relacionado à quantidade de elementos metálicos presentes em amostras de precipitação atmosférica. Por exemplo, elementos metálicos provenientes emissões antrópicas estão comumente associados com partículas menores, de até 1  $\mu\text{m}$ , que possuem um tempo de residência maior na atmosfera e menor velocidade de deposição. Estas partículas são, frequentemente, originárias dos processos a altas temperaturas, tais como a combustão de carvão em usinas termelétricas, fundições e emissões veiculares. Por outro lado, elementos provenientes de emissões naturais, como as oriundas da superfície da crosta terrestre, encontram-se na forma de aluminossilicatos e são considerados menos solúveis na precipitação se comparados com aqueles provenientes de emissões antrópicas ou marinhas.<sup>36</sup> Como exemplos, podemos citar os metais Zn, Cd, Cu e até mesmo Pb, que são elementos que apresentam enriquecimento na superfície das partículas e podem ser considerados de origem predominantemente antropogênica.

A origem de elementos como Fe, Ba, Pb e Cd também pode estar associada às fontes antropogênicas citadas acima, mas pode estar associada tanto nas partículas grossas como finas do material particulado.<sup>37,38</sup>

Estudo realizado por Halstead *et al.*<sup>36</sup> em uma região remota da Nova Zelândia relata que a contribuição da crosta terrestre para as concentrações do volume médio ponderado em amostras de precipitação total é de 11% para Cu e Zn, 5,8% para Pb e 48% para Mn. Este dados sugerem que o Mn seja, predominantemente, de origem da crosta terrestre, e Cu, Zn e Pb tenham importante contribuição antropogênica na região.<sup>39</sup>

#### Análise estatística

Foi aplicada análise de componentes principais (ACP) ao conjunto de dados brutos, íons majoritários e elementos metálicos, das amostras de precipitação úmida da RMPA, com uma variância total de 65%

**Tabela 2.** Concentração média de elementos metálicos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na precipitação úmida da RMPA, 2005-2007

	Canoas $\bar{X} \pm \alpha$	Porto Alegre/FIERGS $\bar{X} \pm \alpha$	Sapucaia $\bar{X} \pm \alpha$	Região $\bar{X} \pm \alpha$
Co	0,162 <sup>a</sup> $\pm$ 0,100	0,149 <sup>a</sup> $\pm$ 0,106	0,156 <sup>a</sup> $\pm$ 0,103	0,155 $\pm$ 0,103
Cr	0,451 <sup>a</sup> $\pm$ 0,423	0,402 <sup>a</sup> $\pm$ 0,351	0,439 <sup>a</sup> $\pm$ 0,387	0,431 $\pm$ 0,385
Cu	2,17 <sup>b</sup> $\pm$ 2,44	2,03 <sup>a,b</sup> $\pm$ 2,96	1,14 <sup>a</sup> $\pm$ 0,720	1,75 $\pm$ 2,24
Fe	7,97 <sup>a</sup> $\pm$ 8,83	8,32 <sup>a</sup> $\pm$ 9,64	7,13 <sup>a</sup> $\pm$ 6,53	7,78 $\pm$ 8,33
Mn	4,83 <sup>a</sup> $\pm$ 4,99	4,92 <sup>a</sup> $\pm$ 6,05	12,8 <sup>b</sup> $\pm$ 8,18	7,78 $\pm$ 7,63
Ni	0,718 <sup>a</sup> $\pm$ 0,392	0,901 <sup>a</sup> $\pm$ 0,769	0,833 <sup>a</sup> $\pm$ 0,390	0,821 $\pm$ 0,548
Zn	17,3 <sup>a</sup> $\pm$ 12,1	22,5 <sup>a,b</sup> $\pm$ 16,4	28,3 <sup>b</sup> $\pm$ 17,3	23,0 $\pm$ 16,1
Pb	1,12 <sup>a</sup> $\pm$ 1,39	1,41 <sup>a</sup> $\pm$ 5,26	0,716 <sup>a</sup> $\pm$ 0,318	1,07 $\pm$ 3,13
Sr	0,743 <sup>a</sup> $\pm$ 0,535	0,899 <sup>a</sup> $\pm$ 0,532	1,53 <sup>b</sup> $\pm$ 0,734	1,08 $\pm$ 0,702

$\bar{X}$  = concentração média em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\alpha$  = desvio padrão; a e b representam as médias de cada ponto que quando seguidas por letras diferentes apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey para  $p < 0,05$

**Tabela 3.** Matriz dos componentes principais, resultante da rotação varimax aplicada às amostras de precipitação úmida da RMPA, 2005-2007

	Componentes principais (CP)				
	1	2	3	4	5
H <sup>+</sup>	-0,058	-0,068	-0,042	-0,008	<b>0,799</b>
F <sup>-</sup>	-0,038	0,355	-0,094	0,039	<b>0,530</b>
Cl <sup>-</sup>	<b>0,923</b>	0,164	-0,044	0,046	-0,024
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,034	<b>0,441</b>	0,034	-0,110	0,199
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,475</b>	<b>0,625</b>	0,203	-0,020	0,007
Na <sup>+</sup>	<b>0,915</b>	0,111	0,053	-0,038	0,006
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,056	<b>0,865</b>	-0,006	-0,039	-0,122
K <sup>+</sup>	0,247	<b>0,708</b>	0,116	0,084	0,073
Mg <sup>2+</sup>	<b>0,754</b>	0,137	<b>0,415</b>	-0,174	-0,150
Ca <sup>2+</sup>	0,315	<b>0,414</b>	<b>0,629</b>	-0,228	-0,172
Cu	-0,041	-0,046	0,006	<b>0,828</b>	-0,055
Fe	-0,218	0,399	0,162	<b>0,569</b>	-0,138
Mn	-0,030	0,020	<b>0,822</b>	0,087	-0,055
Ni	0,072	-0,196	0,230	<b>0,692</b>	0,179
Zn	0,264	-0,167	<b>0,701</b>	0,231	0,207
Sr	0,006	0,284	<b>0,762</b>	0,223	-0,201
<b>Variância total (%)</b>	<b>26</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>6</b>

Valores em negrito CPs > 0,40 foram considerados significativos.

do conjunto de dados (Tabela 3). Foram extraídos 5 componentes principais (CP). O teste de Kolmogorov-Smirnov (KMO) apresentou resultado satisfatório, superior a 0,6. Os elementos metálicos Cd, Co e Pb foram excluídos da ACP por não apresentarem correlação significativa na matriz de correlação de Pearson.

O CP1 apresentou cargas mais elevadas para Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e Mg<sup>2+</sup>, com uma variância total de 26% dos dados brutos, indicando uma contribuição de sais marinhos na região estudada. Vários estudos mostraram a presença desses íons indicando a contribuição de aerossóis marinhos em amostras de precipitação atmosférica.<sup>6,8,10,40-43</sup>

O CP2 apresentou maiores cargas para NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, representando 14% da variância total. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> juntamente com K<sup>+</sup> podem ser provenientes de atividades biogênicas da região. Além disso, a presença de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na atmosfera pode ser atribuída ao uso ou fabricação de fertilizantes, volatilização de resíduos animais, excrementos humanos e também decorrentes de emissões da combustão de combustíveis fósseis.<sup>33,44-46</sup> Os íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> caracterizam influência antrópica, provavelmente contribuição de termoeletricas e, também, de atividade do refino de petróleo. Podem ser neutralizados pelo íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup> formando na atmosfera compostos como (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, que quando se apresentam correlacionados podem sugerir também uma influência da atividade de agricultura.

O terceiro componente (CP3) é responsável por 11% da variância total e tem altas cargas para Ca<sup>2+</sup>, Mn, Zn e Sr. Os dois primeiros elementos, Ca<sup>2+</sup> e Mn, podem indicar origem natural nas amostras de precipitação da RMPA, mais especificamente da superfície da crosta terrestre. Estudos reportam que o Mn presente na água de chuva e na neve se encontra na forma solúvel, Mn<sup>2+</sup>.<sup>47</sup> Outro estudo realizado por Kersten *et al.*<sup>48</sup> sugeriu que a presença de Mn na precipitação atmosférica possa ser originária de minerais da superfície da crosta terrestre, que provavelmente apresentam uma menor solubilidade que os originários de fontes antrópicas. Por outro lado, Zn e Sr indicam origem antrópica na precipitação úmida da região. O Zn já foi citado em diversos estudos de precipitação atmosférica como sendo de origem antrópica, principalmente oriundo das emissões dos processos

de combustão a altas temperaturas, queima de combustíveis fósseis e emissões veiculares.<sup>8,10,45,49</sup>

Os CP4 e CP5 somaram uma variância total de 14%. No CP4, com 8% de variância total, os elementos Fe, Cu e Ni apresentaram elevadas cargas. Cu e Ni são elementos provenientes de emissões atmosféricas de termoeletricas, pois se encontram adsorvidos nas partículas ultrafinas, apresentando moderada solubilização a pH ácido.<sup>50</sup> O Ni também pode estar associado às emissões de atividade do refino de petróleo.<sup>51</sup> Por sua vez, o Fe pode ser originário da crosta terrestre, e apresenta, geralmente, uma solubilidade baixa em relação aos demais elementos. Lim e Jickells<sup>52</sup> sugeriram que a solubilidade de metais de origem antrópica, como Cu, Pb e Zn, é controlada pelos processos de adsorção/dessorção, pois as partículas em água de chuva produzem superfícies ativas para o mecanismo de adsorção.

Já o CP5, com somente 6% de variância, apresentou carga elevada somente para H e F. A associação destes íons pode estar relacionada com a contribuição de HF nas amostras de precipitação atmosféricas da região, que foi de aproximadamente 8%. A correlação destes íons em um mesmo componente já foi sugerida por Migliavacca *et al.*,<sup>35</sup> para a região de Candiota, sob influência de emissões da queima de carvão. No presente estudo a influência de emissões da queima de carvão, neste caso H<sup>+</sup> e F<sup>-</sup>, pode ser proveniente de termoeletricas localizadas na RMPA.

A distribuição dos escores dos componentes principais pode ser visualizada na Figura 5, onde se observam valores médios para os cinco componentes principais em cada local de amostragem. O CP1 apresentou-se mais elevado nas estações Porto Alegre/FIERGS e Canoas, com concentrações de 54,6 e 73,6 µeq L<sup>-1</sup> para Na<sup>+</sup>, 53,5 e 77,2 µeq L<sup>-1</sup> para Cl<sup>-</sup> e de 7,29 e 5,16 µeq L<sup>-1</sup> para K<sup>+</sup>, respectivamente, que representam os maiores valores dos escores, 4,32 e 3,54, no CP1, indicando maior influência de aerossóis marinhos em Porto Alegre e Canoas em relação à Sapucaia. Já o CP2 apresentou valores médios do escore próximos à zero, demonstrando uma homogeneidade dos locais em relação às espécies NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, sugerindo, assim,

uma contribuição antrópica similar da precipitação atmosférica entre os locais estudados da RMPA.

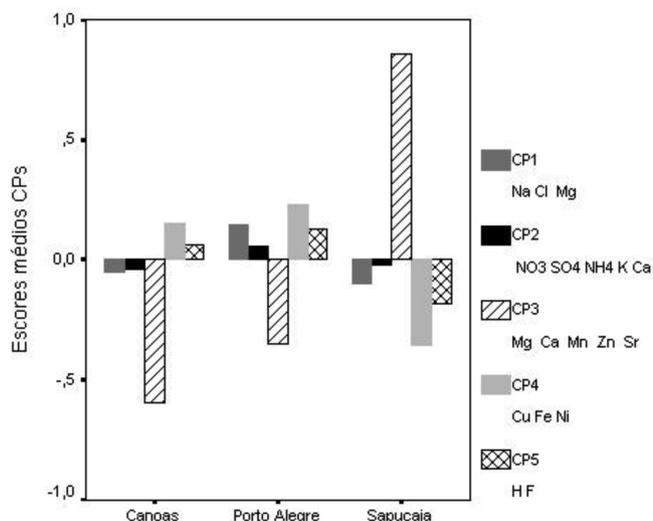


Figura 5. Distribuição dos escores dos componentes principais (CPs) nos locais estudados da RMPA, 2005-2007

Porém, o CP3 apresentou valores mais elevados em Sapucaia, indicando uma forte influência de Zn e Sr neste local, como sugerido anteriormente. Os maiores escores deste componente estão atribuídos às maiores concentrações médias verificadas de Zn ( $28,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Sr ( $1,53 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na estação Sapucaia, conforme Tabela 3. O CP4 e CP5 apresentaram valores inversos entre as estações Canoas e Porto Alegre/FIERGS em relação à estação Sapucaia, indicando que quando aumentam as concentrações de Fe, Cu e Ni na estação Sapucaia, nas estações Canoas e Porto Alegre/FIERGS foram registrados valores menos significativos.

No intuito de tentar relacionar os eventos de precipitação úmida estudados, no período de 2005 a 2007, foi aplicada a análise de *cluster* ao conjunto de dados. Foram selecionados previamente 5 *clusters*, a partir dos 5 componentes principais extraídos da ACP. A Figura 6 mostra o número de eventos de precipitação úmida nos 5 *clusters* para os locais estudados. Observa-se que o *cluster* 4 apresentou o maior número de eventos agrupados, revelando números de eventos semelhantes, em torno de 30, para os locais estudados. Por outro lado,

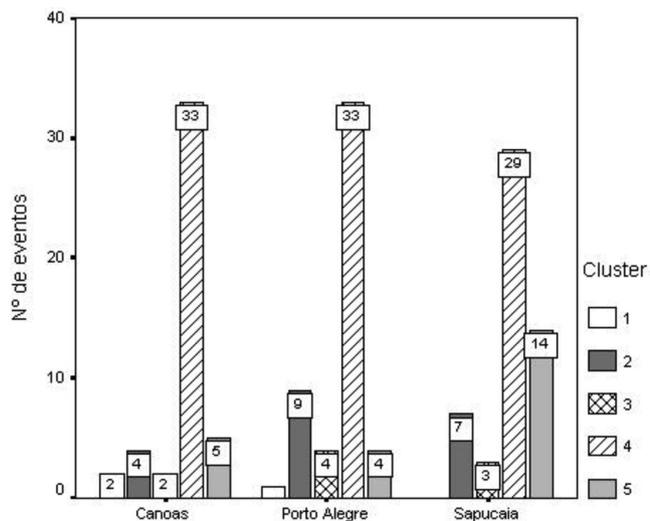


Figura 6. Distribuição do número de eventos em cada cluster para os locais estudados da RMPA

o *cluster* 5 agrupou o maior número de eventos na estação Sapucaia, 14 eventos, e um número bem menor nas estações Canoas e Porto Alegre/FIERGS, 5 e 4, respectivamente.

A Tabela 4 mostra a concentração média de íons majoritários e elementos metálicos agrupados em cada *cluster* e a abundância de eventos para amostras de precipitação úmida estudadas na RMPA, de julho/2005 a dezembro/2007.

Tabela 4. Concentração média de íons maiores ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) e elementos metálicos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em cada *cluster*

	cluster 1	cluster 2	cluster 3	cluster 4	cluster 5
Nº de eventos	3	20	9	95	23
Abundância (%)	2	13	6	63	15
Range pH	4,00-4,16	4,91-6,89	6,12-6,51	4,68-6,86	4,58-6,86
H <sup>+</sup>	<b>86,1</b>	1,33	0,559	2,28	2,72
F <sup>-</sup>	<b>4,35</b>	2,21	3,35	2,72	2,41
Cl <sup>-</sup>	12,2	<b>34,9</b>	13,3	9,44	17,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,53	4,35	<b>5,94</b>	2,81	2,72
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18,4	<b>34,9</b>	<b>32,9</b>	14,0	21,3
Na <sup>+</sup>	10,7	<b>32,5</b>	10,8	11,5	19,7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20,6	35,1	<b>85,9</b>	22,8	25,6
K	4,05	5,12	<b>8,19</b>	3,89	5,33
Mg <sup>2+</sup>	2,56	<b>11,3</b>	7,27	4,36	9,03
Ca <sup>2+</sup>	9,38	<b>26,8</b>	24,3	14,5	23,8
Cu	1,48	1,39	1,76	1,76	<b>1,96</b>
Fe	7,88	8,17	<b>18,1</b>	6,85	7,38
Mn	3,30	6,94	8,01	5,98	<b>14,8</b>
Ni	1,05	0,643	0,467	0,82	<b>1,08</b>
Zn	25,2	19,4	14,8	16,8	<b>52,2</b>
Sr	0,555	1,26	1,44	0,894	<b>1,58</b>

Valores em negrito indicam as maiores médias registradas

O *cluster* 1 apresentou somente 3 eventos, sendo caracterizado pelos eventos que apresentaram valores de pH mais ácidos registrados nas estações Porto Alegre/FIERGS e Canoas, nos meses de janeiro e maio/2007. A associação destes íons pode indicar a influência do HF, que apresentou uma contribuição de somente 8% na precipitação úmida da região considerada. A contribuição de flúor na precipitação atmosférica do Sul do Brasil pode estar relacionada às atividades industriais como fabricação de fertilizantes, porém no presente estudo a contribuição de termoeletricas a carvão para a geração de energia elétrica pode ser mais representativa, como reportado anteriormente.<sup>8,42</sup>

O *cluster* 2 apresentou a maior concentração dos íons Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, conforme mostra a Tabela 4, o agrupamento destes íons apresentou um maior número de eventos na estação Porto Alegre/FIERGS (9), seguido da estação Sapucaia com 7 eventos. Estes eventos não apresentaram uma variação com as estações do ano, porém só não foram observados nos meses de janeiro, fevereiro e junho dos 3 anos avaliados (2005, 2006 e 2007). A precipitação média acumulada observada para os eventos deste agrupamento foi de 26 mm, onde 70% dos eventos foram registrados em uma precipitação acumulada de até 20 mm. Isto corrobora a associação de íons de origem natural, provenientes da crosta terrestre como, por exemplo, CaSO<sub>4</sub>, que apresentaram uma correlação significativa neste trabalho, sugerindo que a presença do material particulado pode ocasionar, muitas vezes, o tamponamento (neutralização) da precipitação atmosférica. Os

íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , conforme mostrado na análise de componentes principais, indicaram a presença de aerossóis marinhos.

O *cluster* 3, com somente 6% de contribuição no conjunto de dados, caracteriza-se pelas elevadas concentrações de  $\text{NH}_4^+$  nos três locais avaliados, sendo registradas somente no inverno, nos meses de agosto de 2005 e 2007, setembro de 2005 e 2007 e outubro de 2006, este último na primavera. Migliavacca *et al.*<sup>8</sup> também verificaram concentrações elevadas de  $\text{NH}_4^+$  associadas às possíveis emissões provenientes do terminal portuário de uma empresa de fertilizantes e às condições meteorológicas no período de amostragem, com ocorrência de frente fria com área de instabilidade sobre o Rio Grande do Sul, provocando precipitação de forte a moderada, que pode auxiliar no processo de solubilização destes íons nas gotas de precipitação. Também foi observada uma elevada concentração média de  $\text{SO}_4^{2-}$  nos eventos deste agrupamento. Isto corrobora os processos de neutralização da precipitação úmida, onde a associação de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  indica a formação do  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nos eventos estudados, além de poder estar relacionada aos valores de pH alcalino registrados nos eventos agrupados neste *cluster*.

O *cluster* 4 apresentou a maior abundância do conjunto de dados, com 63% do total de eventos analisados. O agrupamento destes eventos está associado à semelhança/homogeneidade das concentrações das variáveis analisadas, não sendo observadas concentrações elevadas, conforme mostra a Tabela 4. O número de eventos para os três locais de amostragem foi similar, em torno de 30. A pluviometria média calculada para os eventos agrupados neste *cluster* foi de 44 mm, com máxima de 163 mm.

O *cluster* 5 apresentou uma abundância de 15%, agrupando somente elementos metálicos, entre eles Zn, Mn, Sr, Zn e Ni, conforme mostra a Tabela 4. Este agrupamento apresentou um maior número de eventos (14) na estação Sapucaia, o que pode ser explicado pelo fato desta ficar a menos de 20 m de uma rodovia (BR 101), com intenso tráfego de veículos automotores, e próxima a uma indústria siderúrgica. Neste agrupamento foram observados eventos de precipitação acumulada abaixo de 40 mm.

## CONCLUSÕES

O presente estudo analisou a composição química da precipitação úmida entre 2005 e 2007, cujas concentrações de íons majoritários não apresentaram diferenças significativas entre as três estações de amostragens consideradas na Região Metropolitana de Porto Alegre (Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia). Como predominantes podem-se citar os íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . O pH apresentou um valor médio de  $5,97 \pm 0,55$ , onde somente 22% do total de eventos revelou valores de  $\text{pH} < 5,6$  (abaixo do limite de chuva ácida). O fator de enriquecimento (FE) calculado revelou que as amostras consideradas básicas caracterizaram a maioria dos íons estudados, representando 78% do conjunto total de dados, cujos maiores FE foram para os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{K}^+$ .

A análise de componentes principais (ACP) permitiu identificar a influência de fontes naturais e antrópicas; os componentes CP1 e CP3 caracterizaram-se pela associação de espécies de origem natural, aerossóis marinhos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e oriundos da superfície da crosta terrestre ( $\text{Ca}^{2+}$  e Mn). Os componentes CP2, CP4 e CP5 indicaram origem antrópica nas amostras de precipitação úmida, com predominância para as espécies  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , e  $\text{K}^+$  (CP2) e Fe, Cu e Ni (CP4) e, em menor significância,  $\text{H}^+$  e F no CP5.

Os eventos que apresentaram variações mais significativas foram identificados na análise de *cluster*, originando 5 agrupamentos no conjunto total de dados. O *cluster* 1 identificou os eventos de precipitação úmida que apresentaram os valores mais ácidos de pH, nas estações Porto Alegre/FIERGS e Canoas. O *cluster* 2 apresentou o maior número de eventos, sendo indicado pelas maiores concentrações

de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . As elevadas concentrações de  $\text{NH}_4^+$ , para os três locais avaliados, foram agrupadas separadamente (*cluster* 3). A maior abundância do total de dados, 63%, foi identificada no *cluster* 4, estando associada à semelhança/homogeneidade das concentrações das variáveis analisadas na precipitação úmida. Já o último agrupamento (*cluster* 5) reuniu eventos de precipitação onde as concentrações de elementos metálicos, como Mn, Sr, Zn e Ni, foram mais elevadas.

Desta forma, a partir das análises quantitativas aplicadas na caracterização da precipitação úmida da RMPA e, também, com o auxílio de ferramentas estatísticas, como a análise de componentes principais e *cluster*, foi possível identificar a contribuição de fontes antrópica, como termoeletricas, refinaria de petróleo, siderúrgica e emissões veiculares.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S apresenta a área de estudo com a identificação das estações de amostragem, compreende os municípios de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, localizados na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA). Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo suporte financeiro. Ao Serviço de Amostragem da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM).

## REFERÊNCIAS

- Polkowska, Ż.; Astel, A.; Walna, B.; Małek, S.; Medrzycka, K.; Górecki, T.; Siepak, J.; Namiesnik, J.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 837.
- Wang, Y.; Huang, K.; Li, C.; Mi, H.; Luo, J.; Tsai, P.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 4637.
- Janssen, N. A. H.; van Mansom, D. F. M.; van der Jagt, K.; Harssema, H.; Hoek, G.; *Atmos. Environ.* **1997**, *38*, 1185.
- Campos, V. P.; Costa, A. C.; Tavares, T. M.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 418.
- Galpin, J. S.; Turner, C. R.; *S. Afr. J. Sci.* **1999**, *95*, 225.
- Lee, B. K.; Hong, S. H.; Lee, D. S.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 563.
- Leal, T. F. M.; Fontenele, A. P. G.; Pedrotti, J. J.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 855.
- Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Wiegand, F.; Machado, A. C. M.; Sanchez, J.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 1829.
- Zimmermann, F.; Matschullat, J. R. G.; Ggermann, E. B.; Plebow, K.; Wienhaus, O.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2006**, *170*, 123.
- Teixeira, E. C.; Migliavacca, D.; Filho, S. P.; Machado, A. C. M.; Dallarosa, J. B.; *Anais da Acad. Brasileira Cien.* **2008**, *80*, 381.
- <http://www.fepam.gov.br>, acessada em Dezembro 2010.
- <http://www.cptec.br/clima>, acessada em Janeiro 2010.
- ASTM; *Standard guide for choosing locations and sampling methods to monitor atmospheric deposition at non-urban locations: D 5111-99*, ASTM: West Conshohocken, 2006.
- ASTM; *Standard guide for preparation of material used for the collection and preservation of atmospheric wet deposition: D 5012-01*, ASTM: West Conshohocken, 2008.
- Barrionuevo, S.; Nascimento, R. S. H.; Machado, A. C. M.; Pires, M.; *Estudos ambientais em Candiota: carvão e seus impactos*, ed. FINEP/PADCT/CIAMB/FABERGS/FEPAM: Porto Alegre, 2004, p. 193.
- Mosello, R.; Bianchi, M.; Geiss, H.; Marchetto, A.; Serrini, G.; Serrini Lanza, G.; Tartari, G. A.; Muntau, H.; *AQUACON-MedBas PROJECT – Subproject n° 6: Acid rain analysis*, Luxembourg, 47, 1997.

17. Akkoyunlu, B. O.; Tayanç, M.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 3571.
18. Keene, W. C.; Pszenny, A. A. P.; Galloway, J. N.; Hawley, M. E.; *J. Geophys. Res.* **1986**, *91*, 6647.
19. Nunes, L. N.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.
20. Hair, J. R.; Anderson, R. E.; Tatham, R. L.; Back, W. C.; *Multivariate Data Analysis*, 5<sup>th</sup> ed., Prentice-Hall: New Jersey, 1998.
21. Mouli, C. P.; Mohan, V. S.; Reddy, S. J.; *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 999.
22. Fornaro, A.; Gutz, I. G. R.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 117.
23. Song, F.; Gao, Y.; *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 4903.
24. Zhang, Y. L.; Lee, X. Q.; Cao, F.; *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 413.
25. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, J. Wiley & Sons: New York, 1998.
26. Saxena, A.; Kulshrestha, U. C.; Kumar, N.; Kumari, K. M.; Srivastava, S. S.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 3405.
27. Satsangi, G. S.; Lakhani, A.; Khare, P.; Sing, S. P.; Kumari, K. M.; Srivastava, S. S.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 3783.
28. Tuncer, B.; Bayar, B.; Yesilyurt, C.; Tuncel, G.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 5989.
29. Lara, L. B. L. S.; Artaxo, P.; Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Krusche, A.; Ayers, G. P.; Ferraz, E. S. B.; Ballester, M. V.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4937.
30. Lima, R.; Cavalcante, P. R. S.; Melo, O. T.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2273.
31. Sanusi, A.; Wortham, H.; Millet, M.; Mirabel, P.; *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 59.
32. Luca, S. J.; Milano, L. B.; Ide, C. N.; *Water Sci. Technol.* **1991**, *23*, 133.
33. Ugucione, C.; Felix, E. P.; Rocha, G. O.; Cardoso, A. A.; *Eclét. Quim.* **2002**, *27*, 1.
34. Argese, E.; Giurin, G.; Orsega, E. F.; Zonta, R. V.; Finotti, F.; Gottardi, C.; *10<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Edinburgh, Reino Unido, 1995.
35. Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Pires, M.; Fachel, J.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 1641.
36. Halstead, M. J. R.; Cunninghame, R. G.; Hunter, K.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 665.
37. Querol, X.; Alastuey, A.; Rosa, J.; Sánchez, A.; Plana, F.; Ruiz, C.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 3113.
38. Moreno, T.; Querol, X.; Alastuey, A.; Viana, M.; Salvador, P.; Campa, A. S.; Artinano, B.; Rosa, J.; Gibbons, W.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6791.
39. Roy, S.; Négrel, P.; *Sci. Total Environ.* **2001**, *27*, 225.
40. Seto, S.; Oohara, M.; Ikeda, Y.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 621.
41. Jain, M.; Kulshrestha, U. C.; Sarkar, A. K.; Parashar, D. C.; *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 5129.
42. Zunckel, M.; Saizar, C.; Zarauz, J.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 1601.
43. Wang, Y.; Wai, K.; Gao, J.; Liu, X.; Wang, T.; Wang, W.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 2959.
44. Flues, M.; Hamma, P.; Lemes, M. J. L.; Dantas, E. S. K.; Fornaro, A.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2397.
45. Mihajlidi-Zelic, A.; Deršek-Timotic, I.; Relic, D.; Popovic A.; Dordevic, D.; *Sci. Total Environ.* **2006**, *370*, 441.
46. Stephen, K.; Aneja, V. P.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3238.
47. Ure, A. M.; Davidson C. M.; *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie Academic & Professional: Glasgow, 2002.
48. Kersten, M.; Kriews, M.; Förster, U.; *Mar. Chem.* **1991**, *36*, 165.
49. Fernández, A. J.; Ternero, M.; Fernández, F.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 873.
50. Teixeira, E. C.; Pires, M.; Ferraro, L.; Drobovolski, R. L.; Guerra, T. Em *Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental*, 2004, nº 4.
51. Perry, C. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.
52. Lim, B.; Jickells, T. D.; *Global Biogeochem. Cycles* **1990**, *4*, 445.