

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA**



TESE DE DOUTORADO

***ESTUDO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS E
UTILIZAÇÃO DE BIOINDICADORES NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO
ALEGRE, RS***

Daniela Montanari Migliavacca

Orientador: Prof^a. Dr^a.Elba Calessio Teixeira

Co-orientador: Prof^a. Dr^a.Maria Teresa Raya-Rodriguez

Porto Alegre, março de 2009.

***ESTUDO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS E
UTILIZAÇÃO DE BIODICADORES NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO
ALEGRE, RS.***

Daniela Montanari Migliavacca

Tese de Doutorado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia, do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências com ênfase em Ecologia.

**Orientador: Prof^a. Dr^a.Elba Calesso
Teixeira**

**Co-orientador: Prof^a. Dr^a.Maria Teresa
Raya-Rodriguez**

Comissão Examinadora
Prof^a. Dr^a. Teresinha Guerra
Prof. Dr. Edson Tomaz
Prof. Dr. Eduardo Santana

Porto Alegre, Março de 2009

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	9
ABSTRACT	11
APRESENTAÇÃO	13
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	14
1. Introdução geral	14
2. Área de estudo	20
2.1 Geologia da área de estudo	22
2.2 Dados Climatológicos	22
3. Justificativa e objetivos	25
Referências bibliográficas	28
CAPÍTULO 2 – ARTIGO 1 - CHARACTERIZATION OF WET PRECIPITATION BY X-RAY DIFFRACTION (XRD) AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) IN THE METROPOLITAN AREA OF PORTO ALEGRE, BRAZIL	32
ABSTRACT	33
1. Introduction	33
2. Materials and methods	35
2.1 Study site	35
2.2 Sampling site	38
2.3 Chemical analysis	38
2.4 X-ray diffraction analyses and scanning electron microscopy (SEM)	39
2.5 Deposition rate	40
2.6 Cluster analysis	40
3. Results and discussion	41
3.1 Chemical composition of the precipitation	41
3.2 Deposition of the metallic elements	47
3.3 Mineral composition	50
3.4 Cluster analysis	57
4. Conclusions	58
Acknowledgments	59
References	59

CAPÍTULO 3 – ARTIGO 2 - PRECIPITAÇÃO ÚMIDA ASSOCIADA AO BIOMONITORAMENTO ATIVO COM <i>Lolium multiflorum</i> NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE, SUL DO BRASIL	63
ABSTRACT	64
1. Introdução	65
2. Materiais e métodos	67
2.1 Área de estudo	67
2.2 Estações de amostragem/exposição	69
2.3 Análises químicas da precipitação úmida	70
2.4 Fator de enriquecimento	71
2.5 Biomonitoramento com <i>Lolium multiflorum</i>	72
2.6 Análise estatística	73
3. Resultados e discussões	74
3.1 Precipitação úmida	74
3.2 Monitoramento biológico	80
3.2.1 Bioindicação por reação da atividade da redutase do nitrato	80
3.2.2 Bioindicação por acumulação de enxofre	82
3.2.3 Bioindicação para acúmulo de elementos metálicos	85
3.3 Variação sazonal de elementos metálicos	87
3.4 Análise de correlação	97
3.5 Análise de cluster	98
4. Conclusões	101
Agradecimentos	103
Referências bibliográficas	103
CAPÍTULO 4 – ARTIGO 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E INFLUÊNCIA DE RADIOISÓTOPOS DE Pb NA PRECIPITAÇÃO ÚMIDA DA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE, BRASIL, 2005- 2007	110
ABSTRACT	111
1. Introdução	111
2. Parte experimental	113
2.1 Área de estudo	113
2.2 Locais de amostragem	116
2.3 Análises químicas da precipitação úmida	116
2.3.1 Análise de íons maiores e elementos metálicos	116
2.3.2 Análise isotópica de Pb	117
2.4 Análise estatística	118

2.4.1	Análise descritiva	118
2.4.2	Imputação de dados faltantes	119
2.4.3	Análise de componentes principais	120
2.4.4	Análise de cluster	120
3.	Resultados	121
3.1	Composição da precipitação úmida	121
3.2	Fator de enriquecimento (FE)	126
3.3	Elementos metálicos	127
3.4	Assinaturas isotópicas de Pb	130
3.5	Análise estatística	136
3.5.1	Análise de Componentes Principais (ACP)	136
3.5.2	Análise de Cluster	139
4.	Conclusões	143
	Agradecimentos	144
	Referências	145
CAPÍTULO 5 – ARTIGO 4 - ESTUDO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES NA PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE (RMPA), RS, BRASIL		151
ABSTRACT		152
1.	Introdução	152
2.	Parte experimental	154
2.1	Área de estudo	154
2.2	Locais de amostragem	155
2.3	Eventos e poluentes estudados	156
2.4	Modelagem dos processos de remoção dentro e abaixo da nuvem	157
2.4.1	Modelo BRAMS	158
2.4.2	Modelagem dentro da nuvem (<i>rainout</i>)	161
2.4.3	Modelagem abaixo da nuvem (<i>washout</i>)	162
3.	Resultados e discussões	163
3.1	Resultados do modelo de remoção B. V. 2	163
3.1.1	Evento do dia 09/08/2005	163
3.1.2	Evento do dia 19/01/2006	164
3.1.3	Evento do dia 24 a 25/01/2006	165
3.1.4	Evento do dia 06/12/2006	167
3.1.5	Evento do dia 02/08/2007	168

3.1.6 Evento do dia 04/08/2007	169
3.2 Comparação entre os resultados modelados e observados	170
4. Conclusões	174
Agradecimentos	175
Referências bibliográficas	175
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO GERAL	178
ANEXO – PERIÓDICOS PARA PUBLICAÇÃO	182

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAPERGS pelo suporte financeiro.

À orientadora Prof^a. Dr^a. Elba Calesso Teixeira, pelo apoio e compreensão no decorrer do trabalho.

À co-orientadora Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Raya-Rodriguez, pelas sugestões prestadas, principalmente sobre biondicadores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização do doutorado.

Aos técnicos do Laboratório de Bioindicação Vegetal do Centro de Ecologia da UFRGS, em especial ao Fábio, Magali e Monique pelo auxílio nas análises de biondicação.

Ao Laboratório de Química da FEPAM, especialmente a chefe do laboratório Andrea C. M. Machado, pelo suporte nas análises de íons maiores e elementos traços, e ao Quím. Sadi Pereira Filho.

Ao Serviço de Amostragem da FEPAM, em especial ao Quím. Castro (*que nunca será esquecido*) pelo auxílio nas coletas.

Aos ex-colegas da Refinaria Alberto Pasqualini REFAP S/A pela compreensão durante o período que lá estive.

À Bióloga e amiga Lúcia Pugens pelo auxílio no cultivo e coleta do azevém.

Aos Bolsistas de Iniciação Científica, Lilian e Viviane, pelo auxílio no decorrer do trabalho.

À Prof.^a Dr^a. Jandyra Fachel do Núcleo de Assessoria Estatística (NAE) do Departamento de Estatística da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo auxílio na aplicação das Análises Multivariadas.

Ao Prof. Dr. Rommulo Conceição e à bolsista Fernanda Gervasoni pelo incansável auxílio nas análises realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LGIUFRGS).

Ao Meteorologista da FEPAM, Flávio Wiegand e ao bolsista Felipe Norte Pereira pelo auxílio no artigo da modelagem.

À minha família, aos meus pais, irmã, irmão e cunhado, pelo incentivo e amor em algumas etapas importantes no decorrer deste trabalho; a minha enteada, e em especial ao meu marido, pela compreensão, apoio e paciência para a finalização de mais uma etapa importante da minha vida.

E a todos, que de uma forma ou outra estiveram presentes no decorrer deste trabalho, meu muito obrigado.

RESUMO

A precipitação atmosférica é considerada um importante processo de remoção de poluentes da atmosfera. A caracterização química desta matriz ambiental pode indicar a presença de espécies inorgânicas proveniente de fontes naturais e antrópicas de uma determinada região. O presente trabalho foi realizado em três locais da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), no Sul do Brasil: Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul. Onde o crescimento das atividades urbano-industriais tem provocado um significativo aumento das emissões de poluentes para a atmosfera. A análise de caracterização química da precipitação úmida foi determinada por diferentes técnicas quantitativas: íons maiores por cromatografia iônica, elementos metálicos (Espectrometria de Emissão por Plasma - ICP/AES), razões isotópicas de Pb, Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com sistema EDS (*Energy Dispersive System*). Além disso, foi realizado também um biomonitoramento com a espécie *Lolium multiflorum* Lam. *Gramineae*, somente para 2007, a fim de relacionar estes resultados com os dados dos parâmetros químicos da precipitação úmida da região estudada. Nesta parte do presente estudo foi selecionado um local controle, em Porto Alegre. Os resultados da integração dos dados do biomonitoramento com os dados de precipitação úmida mostraram que os íons Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ e Ca^{2+} apresentaram as maiores taxas de deposição, o que representou um elevado fator de enriquecimento para os íons Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} . Os elementos metálicos Zn, Fe e Mn apresentam as maiores taxas de deposição na maioria dos meses estudados. Os parâmetros que avaliaram o biomonitoramento, atividade da enzima nitrato redutase, teor de enxofre e acúmulo de metais na área foliar da espécie *Lolium multiflorum*, mostraram-se mais significativos nas estações de amostragens Sapucaia e Canoas. A análise de cluster foi aplicada para integrar os resultados do biomonitoramento e da precipitação úmida, indicando a formação de dois agrupamentos distintos: Cluster 1 identificou os meses menos chuvosos e locais de exposição que não apresentaram valores elevados das variáveis analisadas, tanto no biomonitoramento como na precipitação úmida, incluindo a estação Porto Alegre/Controle. Entretanto, o cluster 2 caracterizou-se pela correlação entre os meses

que mostraram as maiores taxas de pluviometria, o maior acúmulo de elementos metálicos e o mais elevado teor de enxofre na espécie de *L. multiflorum*, e as maiores taxas de deposição de elementos metálicos e íons maiores nas amostras de precipitação úmida da região estudada. A precipitação atmosférica de uma determinada região pode indicar alterações em bioindicadores acumulativos, principalmente para elementos metálicos, como a espécie *L. multiflorum*. Os resultados da composição química da precipitação úmida dos locais estudados, durante o período de 2005 a 2007, apresentaram como íons predominantes NH_4^+ , SO_4^{2-} e Ca^{2+} . O pH apresentou um valor médio de 5,97 +/- 0,5. Foram identificadas origens naturais e antrópicas na região estudada, através da aplicação de análises estatísticas multivariadas. Observam-se como fontes naturais aerossóis marinhos (Na^+ , Cl^- e Mg^{2+}) e partículas da crosta terrestre (Ca^{2+} e Mn). E a origem antrópica foi identificada pela presença de NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Fe, Cu e Ni, e em menor proporção H^+ e F^- , proveniente de atividades industriais como refino de petróleo, siderurgia, fertilizantes, termoelétricas e também emissões veiculares. O predomínio da contribuição antrópica proveniente de emissões veiculares e de atividades siderúrgicas, presentes na região estudada, pode ser identificado pelas assinaturas isotópicas de $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ analisadas na precipitação úmida e material particulado suspenso da RMPA. Outra parte importante do presente trabalho foi à aplicação de modelos numéricos no estudo dos processos de remoção de SO_4^{2-} que podem ocorrer dentro e abaixo da nuvem na região estudada. Foram aplicados dois modelos, o BRAMS (Brazilian Regional Atmospheric Modeling System) para simular a estrutura vertical das nuvens e o modelo de remoção B. V. 2 (Below-Cloud Beheng, versão 2) para calcular as concentrações de SO_2 e SO_4^{2-} que podem ocorrer na remoção úmida dentro (*rainout*) e abaixo da nuvem (*washout*). As concentrações de SO_4^{2-} medidas experimentalmente na precipitação úmida e a concentração de SO_2 no ar foram utilizadas como dados na modelagem. Os resultados modelados para a remoção de SO_4^{2-} demonstraram uma boa concordância ($r=0,73$) com os valores observados experimentalmente na precipitação úmida dos locais estudados. E também foi observada uma predominância dos processos de remoção que ocorrem dentro da nuvem como sendo os responsáveis por cerca de 70 a 90% da concentração de SO_4^{2-} encontrada na água de chuva, sendo corroborados por dados encontrados na literatura.

Palavras-chaves: precipitação úmida, processos de remoção, biomonitoramento

ABSTRACT

The atmospheric precipitation is considered one of the most important scavenging processes of pollutants from the atmosphere. The chemical characterization of this environmental matrix may indicate the presence of inorganic species from natural and anthropogenic sources in a determined region. This study was conducted in three cities in the Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA), in southern Brazil: Porto Alegre, Canoas and Sapucaia do Sul. The growth of urban-industrial activities in this region has caused a significant increase in emissions of pollutants to the atmosphere. The analysis of the chemical characterization of wet precipitation was determined by different quantitative techniques: major ions by ion chromatography, metallic elements (by Inductively Coupled Plasma - ICP/AES), Pb stable isotope ratio, X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), with EDS (Energy Dispersive System). Moreover, a biomonitoring with *Lolium multiflorum* Lam Gramineae species has been realized for 2007 in order to relate these results to data from chemical parameters of wet precipitation in the region studied. For this part of the study a control site was selected in Porto Alegre. The results of the integration of data from biomonitoring with wet precipitation data showed that the ions Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ and Ca^{2+} had the highest rates of deposition, which represented a high enrichment factor for the ions Ca^{2+} , K^+ and SO_4^{2-} . The metallic elements Zn, Fe and Mn have the highest rates of deposition in most of the months studied. The parameters evaluating the biomonitoring, activity of the enzyme nitrate reductase, sulfur and accumulation of metals in leaf samplers of *L. multiflorum*, were more significant in the sampling stations Sapucaia and Canoas. The cluster analysis was applied to integrate the results of biomonitoring and wet precipitation, indicating the formation of two distinct groups: Cluster 1 identified the less rainy months and sites of exposure that did not show high values of variables, both in biomonitoring and in wet precipitation, including the station Porto Alegre/Control. However, the cluster 2 was characterized by the correlation between the months that showed the highest rates of rainfall, the largest accumulation of metallic elements and high sulfur content in the species of *L. multiflorum*, and higher deposition rates of metallic elements and major ions in samples of wet precipitation in

the region studied. It was shown that the atmospheric precipitation in a region may indicate changes in accumulative bioindicators, especially for metallic elements, such as species *L. multiflorum*. The results of the chemical composition of wet precipitation at the studied sites during the period 2005 to 2007 presented as predominant ions NH_4^+ , SO_4^{2-} and Ca^{2+} . The pH presented an average of 5.97 ± 0.5 . Natural and anthropogenic sources in the studied region were identified by the application of multivariate statistical analysis. As natural sources from marine aerosols observes Na^+ , Cl^- and Mg^{2+} as well as Ca^{2+} and Mn for soil of origin respectively. The anthropogenic sources were identified by the presence of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Fe, Cu and Ni and to a lesser extent H^+ and F^- , from industrial activities as oil refinery, steel production, fertilizers, coal-fired power plants and vehicular emissions. The dominance of the anthropogenic emissions from vehicles and industrial activities, present in the studied region, can be identified by the isotopic signatures of $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ analyzed in wet precipitation and suspended particulate material of the MAPA. Another essential part of this work is characterized by the application of numerical models in the study the scavenging processes of SO_4^{2-} that can occur in-cloud and below-cloud in the region studied. Two models were applied: The BRAMS (Brazilian Regional Atmospheric Modeling System) to simulate cloud vertical structure and model B. V. 2 (Below-Cloud Beheng, version 2) to calculate the concentrations of SO_2 and SO_4^{2-} that occur in-cloud and below-cloud in the event of rainfall. The experimentally observed concentrations of SO_4^{2-} in wet precipitation and concentration of SO_2 in the air were used as modeling data. The modeled results for the removal of SO_4^{2-} showed a good correlation ($r = 0.73$) with the experimentally observed values of wet precipitation in the studied sites. There was also a predominance of in-cloud scavenging processes responsible for about 70 to 90% of the concentration of sulfate in rainwater, corroborating data in the literature.

Key-words: wet precipitation, scavenging processes, biomonitoring

APRESENTAÇÃO

Este trabalho consiste na tese de doutorado intitulada “ESTUDO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS E UTILIZAÇÃO DE BIODICADORES NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE, RS”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O trabalho será apresentado em seis capítulos, que segue:

- **Capítulo 1:** Introdução geral, justificativa e objetivos

- **Capítulo 2:** resultados do trabalho intitulado “*Characterization of the wet precipitation by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) in Metropolitan Areas of Porto Alegre, Brazil*”, Migliavacca, D.; Teixeira, E.C.; Raya-Rodriguez, M.T; Gervasoni, F. e Conceição, R.V., submetido à publicação no periódico *Journal of Hazardous Materials* em 2008. Apresentado no exame de qualificação (**Artigo 1**).

- **Capítulo 3:** resultados do trabalho intitulado “*Precipitação úmida associada ao biomonitoramento ativo com Lolium multiflorum na Região Metropolitana de Porto Alegre, Sul do Brasil*”, Migliavacca, D.; Teixeira, E.C.; Raya-Rodriguez, M.T. que será submetido à publicação na revista *Environmental Pollution* (**Artigo 2**).

- **Capítulo 4:** resultados do trabalho intitulado “*Composição química e análise isotópica de Pb na precipitação úmida da Região Metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005 - 2007*” que será submetido à publicação no periódico *Atmospheric Environment* (**Artigo 3**).

- **Capítulo 5:** resultados do trabalho intitulado “*Estudo dos processos de remoção de poluentes na precipitação atmosférica da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), RS, Brasil*”, que será submetido à publicação no periódico *Water, Air, & Soil Pollution* (**Artigo 4**)

- **Capítulo 6:** Conclusões gerais

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

1. Introdução geral

A atmosfera é um sistema constituído de gases e partículas, que mantém uma estabilidade entre processos químicos e físicos. Esta estabilidade pode ser afetada quando são lançados na atmosfera gases e partículas de poluentes, que sob condições meteorológicas, como pressão, umidade, temperatura e radiação solar, podem reagir formando outros grupos de poluentes, chamados de poluentes secundários, contribuindo para o aumento dos componentes naturais na troposfera (Ramos, 2000).

É notório que a composição natural da atmosfera foi alterada durante anos, mas com o crescimento industrial e populacional do último século, mudanças bruscas no meio ambiente foram observadas, gerando problemas ambientais como, por exemplo, a chuva ácida. Isto levou a comunidade científica a se interessar pelo conhecimento da capacidade de dispersão dos poluentes e seus efeitos ao meio ambiente.

A poluição atmosférica é também caracterizada por elevadas concentrações de compostos de enxofre (SO₂ e sulfatos) e partículas, associada com a exploração e utilização de combustíveis fósseis para geração de energia. O crescimento dos níveis de industrialização como também da população urbana levaram a uma maior demanda de energia, provocando maior emissão de poluentes atmosféricos, proveniente da queima de combustíveis fósseis para geração de energia. Problemas ambientais globais como a chuva ácida, destruição da camada de ozônio, efeito estufa, destruição da fauna e flora são, atualmente, alguns dos exemplos dos efeitos causados pelas atividades antrópicas.

Os constituintes químicos presentes no ar influenciam o ciclo de água atmosférico, como consequência o material depositado pela chuva pode causar graves efeitos sobre ecossistemas terrestres, aquáticos, causando a acidificação do solo, águas superficiais e vegetação. Esses efeitos variam geograficamente, dependendo do compartimento do ecossistema em questão e da qualidade da deposição ácida (Flues *et al.*, 2002).

A chuva, ou precipitação atmosférica, é um dos principais processos, e porque não dizer o mais importante, de remoção de poluentes ou espécies inorgânicas e orgânicas da atmosfera. Desta forma, a contaminação da água da chuva por poluentes atmosféricos tem apresentado um grande interesse de pesquisa nas últimas décadas (Galloway *et al.*, 1984; Ayres *et al.*, 1995; Galpin e Turner, 1999; Lee *et al.*, 2000; Marquardt *et al.*, 2001; Migliavacca *et al.*; 2005).

A interação entre nuvem e processos microfísicos, que ocorre na precipitação, se baseia em uma série de reações químicas atmosféricas dentro e fora da nuvem. A acidez na chuva e as concentrações iônicas dependem da força iônica dos seus constituintes, sua incorporação física dentro do sistema hidrológico, transformação química durante a formação da nuvem e o processo de *scavenging* abaixo da nuvem (Kulshrestha *et al.*, 2003).

Os mecanismos de remoção de poluentes atmosféricos podem ser divididos em deposição seca e úmida. A primeira é efetuada pela absorção na superfície do solo, água ou vegetação, sendo influenciada por alguns fatores, os mais importantes são: i) características da atmosfera (umidade relativa, temperatura, estabilidade atmosférica, etc.); ii) características físicas e químicas da superfície receptora e iii) características dos poluentes depositados.

A deposição úmida refere-se a um processo natural, em que os gases ou partículas são removidos por hidrometeoros atmosféricos, como gotículas ou gotas de nuvem, chuva, névoa e neve, para a superfície da Terra.

Os processos de remoção, deposição úmida e seca, podem ocorrer dentro da nuvem (*rainout*) por gotículas de nuvem (condensação, nucleação e dissolução de gases) ou através da remoção entre a base da nuvem e a superfície de deposição, abaixo da nuvem (*washout*), ambos ocorrem continuamente durante a precipitação úmida, chuva, tais processos podem proporcionar variações quanto à concentração de poluentes nas precipitações (Engelmann, 1968; Schroder *et al.*, 1989). Estes processos podem ocorrer continuamente durante os eventos de precipitação,

proporcionado variações na concentração de contaminantes na precipitação atmosférica.

A remoção de poluentes por gases é governada pela capacidade de absorção por gotas de chuva e gotículas de nuvem, que conseqüentemente, dependem da composição química da atmosfera. Sabe-se que alguns gases presentes na atmosfera são mais solúveis em água que outros, por exemplo, o HNO_3 é altamente solúvel em água. A quantificação deste tipo de remoção nos fornece, com maior detalhamento, a contribuição dos poluentes solúveis na atmosfera.

Dentre as principais fontes de poluição atmosférica pode-se citar a queima de combustíveis fósseis para a produção de energia, ocasionado sérios problemas de episódios críticos de poluição. E também, a crescente industrialização e o crescimento acelerado de grandes centros urbanos ocasionaram uma demanda desordenada nos meios de transportes. Assim, pode-se dizer que a partir da metade do século XX começou a surgir um tipo de poluição associado às emissões veiculares. As emissões veiculares começaram a serem reconhecidas somente a partir de 1915, a exemplo de Los Angeles, mas foram realmente admitidas como principal fonte de poluição atmosférica somente nos anos 50. 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 dos veículos automotores, e secundariamente, às emissões originadas de processos industriais (Bourotte, 2002 *apud* Sandrin, 2007).

No Brasil, em grandes centros urbanos ou regiões metropolitanas como São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Porto Alegre encontram-se uma variedade de poluentes, que podem ser classificados com relação a sua origem, estados físico e composição química, nas diversas formas de ocorrência como gases, partículas, aerossóis, chuva, neblina, névoa, fumaça, etc.

Uma forma de avaliar a contaminação da atmosfera ocasionada pela emissão veicular é a quantificação da assinatura isotópica de alguns elementos em diversas matrizes ambientais, como em águas de superfície, sedimentos, aerossóis atmosféricos e material particulado suspenso em diversas partes do mundo.

Estudos de razões isotópicas de Pb no ar têm sido realizados intensamente no Hemisfério Norte (Bollhöfer e Rosman, 2000; Labonne *et al.*, 2001; Desjardins *et al.*, 2004). Resultados em diferentes matrizes ambientais, como aerossóis atmosféricos, água de chuva, sedimentos recentes, corais e líquens abordaram basicamente a

utilização ou distinção de elementos de diferentes origens antrópicas (Carignan *et al.*, 2002; Graney *et al.*, 1995; Shen e Boyle, 1987; Shirahata *et al.*, 1980; Sturges e Barrie, 1989; Rosman *et al.*, 1994). A maioria destes estudos investiga a composição de isótopos de Pb na gasolina, que pode ser considerada uma fonte de contaminação deste poluente para a atmosfera, e em menor proporção a investigação proveniente de fontes industriais (Deboudt *et al.*, 1999; Veron *et al.*, 1999). A presença de Pb na atmosfera pode estar relacionada à adição deste elemento na gasolina. No Brasil, até 1991, a gasolina utilizada continha aditivos antidetonantes à base de chumbo. A partir de então, a adição de chumbo foi eliminada, sendo substituído pelo álcool anidro. Com isso as emissões de Pb, assim como as de SO₂, são muito inferiores se comparadas com valores da década de 70 (NRC, 2000).

A investigação dos isótopos de Pb no Hemisfério Sul ocorre em menor proporção que no Hemisfério Norte. Bollhöfer e Rosman (2000) publicaram uma investigação das razões isotópicas de Pb em algumas cidades brasileiras, como Belém, Recife, Rio de Janeiro e São Paulo, e também em alguns países da América do Sul. No entanto, no Sul do Brasil, poucos foram os estudos realizados com razões isotópicas de Pb.

Mirlean *et al.* (2005) analisaram as razões isotópicas de Pb em amostras de solo, da atmosfera e em materiais contendo chumbo onde foi possível identificar as fontes específicas da contaminação deste elemento no ambiente urbano da cidade de Rio Grande, no sul do Brasil. Os resultados deste estudo mostraram que a contaminação deste elemento pode estar associada à poluição atmosférica, devido à emissão na atmosfera por tintas à base de chumbo, materiais de construção e processos de fabricação que contenham Pb.

A contaminação de Pb na atmosfera já foi descrita por diversos autores (BoueresCelso e Orsini, 1981; Ulke e Andrade, 2001; Artaxo e Orsini, 1987; Vanz *et al.*, 2003). Nestes estudos a incineração de resíduos urbanos e as emissões veiculares são identificadas como as principais fontes de contaminação de Pb.

Nriagu *et al.* (1996) apontaram que em muitos locais do Hemisfério Sul, como África do Sul, Nigéria, Austrália, América do Sul e México, são encontradas elevadas concentrações de Pb em áreas urbanas em níveis comparadas aos países desenvolvidos, onde os níveis de Pb na atmosfera são controlados e regulamentados por órgãos ambientais.

A poluição atmosférica proveniente das emissões veiculares é uma grande preocupação, não somente por parte dos governantes, mas da população em geral. Apesar das medidas de controle de emissões, o volume de tráfego continua aumentado, principalmente em grandes centros urbanos. Veículos automóveis emitem uma mistura complexa de substâncias, entre os principais poluentes incluem-se: óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx), compostos orgânicos voláteis (COV), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais e material particulado. Amônia (NH₃) e ácido nitroso (HONO) (Zhou *et al.* 2008; Truscott *et al.*, 2005).

Estas substâncias podem provocar mudanças químicas, fisiológicas, metabólicas e morfológicas nas plantas resultando alterações em seus padrões de crescimento e na dinâmica de populações e de comunidades expostas.

Sabe-se também que a deposição ácida, tanto seca como úmida, pode causar danos na vegetação, muitas vezes ocasionados a perda de nutrientes como Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ através da superfície das plantas. A danificação de folhas e lavouras já foi verificada quando os níveis de pH encontram-se abaixo do valor de chuva natural (<5,65) (McCornick, 1997).

A fim de verificar os possíveis danos que a poluição atmosférica pode causar em um indivíduo utiliza-se o biomonitoramento ou bioindicação, onde é possível avaliar o comportamento de alguns poluentes no ambiente, ou seja, monitorar sua ação nos organismos vivos. Os bioindicadores distinguem-se em dois grandes grupos de indicadores, os indicadores de reação, baseados na reação a estímulos do ambiente e os indicadores de acumulação, caracterizados pelo aumento na concentração de poluentes em seus tecidos (Raya-Rodriguez, 2000).

As plantas consideradas bioindicadoras de poluição atmosférica são aquelas capazes de apresentar respostas qualitativas e/ou quantitativas, conservativas, mensuráveis e dose-dependentes quando expostas a uma atmosfera poluída (Sandrin, 2007). Os danos visíveis, como cloroses e necroses, e as alterações químicas, fisiológicas, bioquímicas, histológicas e genéticas, são geralmente mais precisas do que as observadas em níveis mais altos. Entre as plantas bioindicadoras de poluição atmosférica mais comumente utilizadas estão os líquens e as briófitas, que respondem à poluição aérea através do acúmulo de poluentes ou pela presença/ausência em locais poluídos (Sandrin, 2007).

Nos vegetais podemos avaliar o impacto da poluição atmosférica através de respostas fisiológicas, bioquímicas, morfológicas e através da acumulação de

substâncias (Larcher, 2000). Algumas respostas dos efeitos sobre as espécies e a vegetação tropical foram descritos por Klumpp *et al.* (1994), Arndt *et al.* (1995), Klumpp *et al.* (1996), Oliva *et al.* (1997), Domingos *et al.* (1998), Domingos *et al.* (2004), Oliva e Figueiredo (2005), Perry (2007), Divan Junior *et al.* (2007), Divan Junior *et al.* (2008).

Gramíneas têm sido largamente utilizadas como bioindicadores de poluição atmosférica, principalmente no que se refere ao acúmulo de SO₂ e elementos metálicos (Klumpp *et al.*, 2004). A espécie de gramínea *Lolium multiflorum*, tem sido utilizada para identificar quantitativamente diferentes locais que apresentam atmosfera poluída, devido a sua característica de acumular metais pesados, fluoretos e enxofre em suas folhas. Desta forma, a resposta adotada é o acúmulo foliar desses elementos tóxicos, porém sabe-se que tais elementos tóxicos, especialmente os metais, podem eventualmente alterar os níveis das repostas metabólicas que estejam associadas aos ricos ambientais. Em situação de normalidade, a maioria dessas substâncias ocorre em concentrações bem baixas, como os micronutrientes (metais pesados) ou o cloro. O acúmulo destas substâncias pode ser empregado como um indicador de poluição ambiental (Raya-Rodriguez, 2000).

Os metais em doses muito pequenas, para a maioria dos organismos vivos, podem ser chamados de micronutrientes, como exemplo do Zn, Mg, Co, Fe. Estes metais tornam-se tóxicos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações limites. Por outro lado, outros metais como Pb, Hg, Cr e As são considerados metais tóxicos mesmo em pequenas quantidades, pois estes não existem naturalmente em nenhum organismo, tampouco desempenham funções nutricionais e bioquímicas em microrganismos, plantas ou animais. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares (Duffus, 1983).

Em grandes centros urbanos, onde a contaminação do ar por SO₂ e metais pesados associados ao material particulado, apresenta-se muitas vezes em níveis elevados, o biomonitoramento com *Lolium multiflorum* tem sido utilizado com sucesso para avaliar a qualidade do ar em áreas industriais, como por exemplo, no estado de São Paulo, em torno do complexo industrial de Cubatão (Klumpp *et al.*, 1994, 1996; Domingos *et al.*, 1998; Sant'Anna *et al.*, 2004).

O estresse produzido pela poluição atmosférica em plantas bioindicadoras, como o *Lolium multiflorum* foi reportado por Raya-Rodriguez (2000), Raya-Rodriguez *et al.* (2003) e Divan Junior (1994) na Região Metropolitana de Porto Alegre, no sul do Brasil.

2. Área de estudo

A área de estudo compreende os municípios de Porto Alegre (29° 58'39,36"S - 51° 06'48,74"W), Canoas (29° 55'18,91"S - 51° 10'41,62"W) e Sapucaia do Sul (29°49'14,01"S - 51° 10'15,24"W), localizados na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) (Figura 1). A RMPA situa-se na região centro-leste do estado do Rio Grande do Sul. Ao sul, é banhada pela Laguna dos Patos; a leste, há a Planície Costeira e o Oceano Atlântico (a uma distância que varia de 80 a 100 km); a norte, há a Formação Serra Geral caracterizada por uma região de planalto, que declina moderadamente em direção ao sul e abruptamente em direção a leste; e a oeste, há a Depressão Periférica (onde há a ocorrência de minas de carvão). Isto faz com que ao sul da RMPA encontre altitudes mais baixas que 20 metros e mais ao norte chegue a mais de 300m. Especialmente, a região industrial da RMPA se estende desde o Município de Guaíba, a sudeste de Porto Alegre; em direção norte, passando pela capital, atingindo Canoas, Esteio e Sapucaia do Sul, alcançando o vale coureiro calçadista, Região da Bacia do rio dos Sinos. É nesta direção norte, seguindo pelo importante eixo rodoviário representado pela BR-116, que se encontra a periferia mais dinâmica da Região Metropolitana (FEPAM, 2003).

A região RMPA é formada por 31 municípios distribuídos em uma área de 9.825,61 km², onde aproximadamente 36% (3,7 milhões de habitantes) da população do estado está concentrada (IBGE, 2008). Esta região 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, termoelétricas. Dentre as diferentes tipologias industriais destacam-se: refinaria de petróleo (Alberto Pasqualini - REFAP S.A), indústria de celulose (Grupo Aracruz Celulose), siderúrgicas (Riograndense e Gerdau Aços Especiais Piratini), usinas termelétricas movidas a carvão (Termelétrica de Charqueadas - TERMOCHAR e Usina Termelétrica de São Jerônimo - USTJ) e III Pólo Petroquímico.

As fontes móveis destacam-se principalmente as emissões veiculares, onde entre os anos de 1997 e 2002, a frota de veículos apresentou um crescimento médio

de 5% ao ano. Com base nesta taxa de crescimento, em 2010 a frota deverá estar em torno de 5 milhões de veículos. Os veículos à gasolina representam aproximadamente 79% da frota, seguido dos veículos a diesel, 9%, e 8% a álcool (Melchior *et al.*, 2003).

Em termos de fontes antropogênicas, a RMPA apresenta-se bastante diversificada, tanto na situação geográfica quanto na climatológica. A existência de fontes estacionárias e móveis conforme citadas acima e uma alta densidade populacional provocam um desequilíbrio ambiental na região estudada.

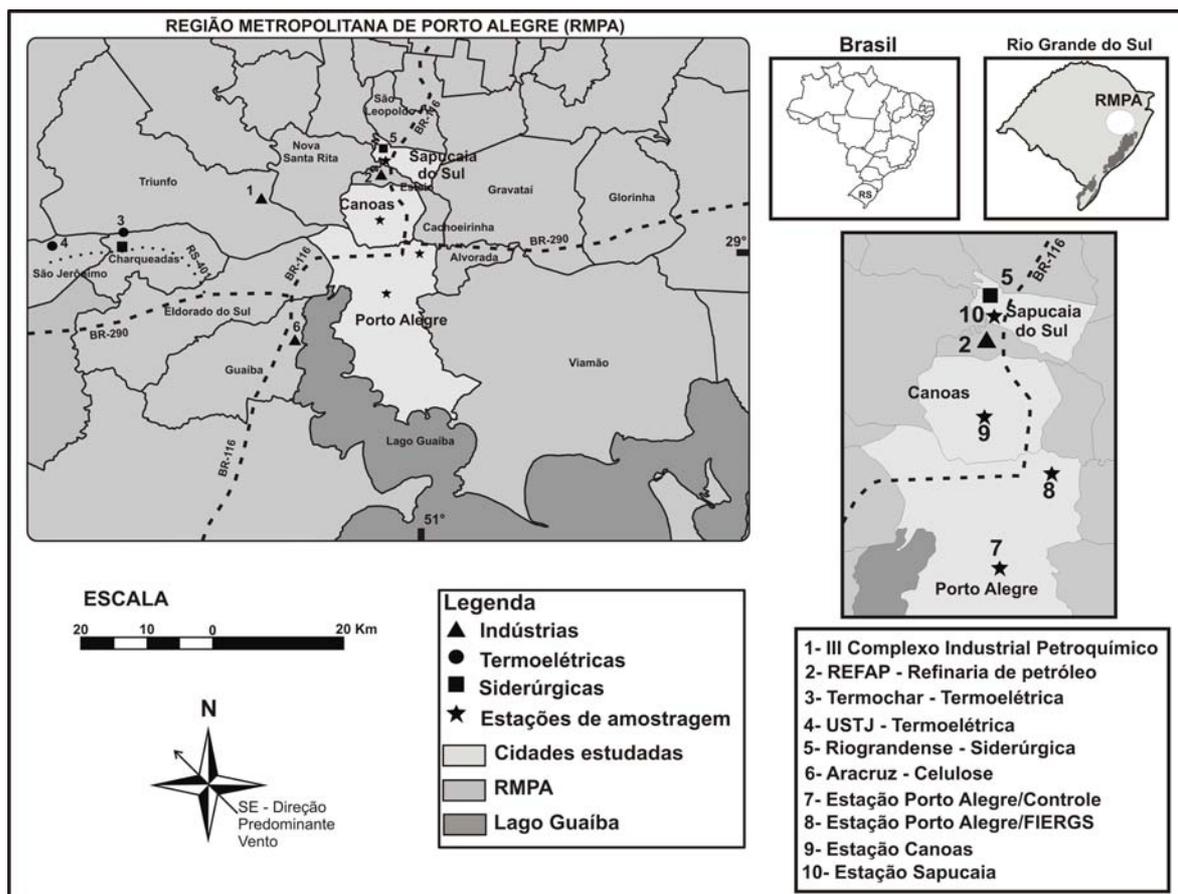


Figura 1: Localização da área de estudo, RMPA.

Próximos aos locais estudados, Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, estão localizadas algumas fontes antropogênicas que podem contribuir para a poluição atmosférica da RMPA, entre elas podemos citar: fontes veiculares provenientes da Rodovia Federal (BR-116), refinaria de petróleo, siderúrgica, indústria de cimentos, indústria de alimentos e fábricas de fertilizantes.

2.1 Geologia da área de estudo

A geologia da RMPA registra dois domínios geológicos, representados pelo embasamento granítico-gnáissico pré-Cambriano e por cobertura sedimentar gonduânica de idade paleozóica e mesozóica (Província da Bacia do Paraná) e cenozóicos (Planície Costeira) (Midugno, R., 2003).

O embasamento granítico-gnáissico aflorante predominantemente na cidade de Porto Alegre é dividido pelos Gnaisses Ponta Grossa e Chácara das Pedras e pelas Suítes Intrusivas Viamão, Porto Alegre e Itapuã, representadas essencialmente por granodioritos, monzogranitos, sienogranitos e álcali-feldspato granitos (Oliveira *et al.*; 2001). Os granitos são compostos essencialmente, por k-feldspato, plagioclásio, quartzo, biotita, hornblenda, e minerais acessórios como apatita, zircão, allanita, titanita e minerais opacos. Os gnaisses da região apresentam a mesma composição.

A região de Canoas é caracterizada pela interface da Província do Paraná com a Província Costeira, onde afloram sedimentos fluviais, depositados durante o Triássico (Formação Sanga do Cabral) e sedimentos aluvionares do Quaternário (Midugno, R., 2003). Em subsuperfície, as rochas aflorantes da região são pertencentes à Formação Rio do Rasto, Estrada Nova e Sanga do Cabral, sobrepostas estratigraficamente. A Formação Estrada Nova é composta por lamitos, folhelhos e siltitos cinzentos, maciços, com intercalações de lentes e concreções calcíferas. A Formação Rio do Rasto é caracterizada por folhelhos e lamitos, intercalados com arenitos finos, caracterizando um ambiente flúvio-deltáico. A Formação Sanga do Cabral é composta por arenitos finos a muito finos, siltitos e argilitos avermelhados, pertencentes à ambiente fluvial/flúvio-eólico.

A geologia de Sapucaia do Sul é composta por rochas sedimentares pertencentes, da base para o topo, das formações Rio do Rasto e Sanga do Cabral; diferente de Canoas, ainda é composta das Formações Botucatu e Serra Geral. A Formação Botucatu apresenta arenitos eólicos, finos a médios, normalmente bimodais, quartzosos e friáveis (Franzen, 2001). As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral possuem composição predominantemente basáltica intercaladas com arenitos intertrápicos e um conjunto superior de derrames de composição ácida, composto por riocacitos e riolitos afíricos.

2.2 Dados climatológicos

O clima da RMPA, devido a sua localização, é influenciado pelas massas de ar frio que migram das regiões polares. Isto faz com que as estações do ano sejam bem

definidas, com as chuvas bem distribuídas durante o ano (sendo o inverno a estação mais chuvosa). A média histórica (período 1961-1990) da umidade relativa está entre 75 e 85%, a precipitação acumulada anual média está entre 1300 e 1400 mm ano⁻¹. Pelo sistema internacional de classificação climática de Köppen, a RMPA enquadra-se 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 22,0 °C (INPE-CPTEC, 2008). A Tabela 1 mostra os valores médios para temperatura, umidade relativa e velocidade do vento para o período estudado, julho de 2005 a dezembro de 2007, registrados na estação meteorológica de Porto Alegre, que faz parte da rede do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Os ventos predominantes são de sudeste (SE), primeira direção, e sul (S), como segunda direção preferencial, conforme mostra a Figura 2.

Tabela 1: Valores médios anuais para parâmetros meteorológicos de superfície da Estação Meteorológica de Porto Alegre (INMET).

Período	Temperatura Ambiente (°C)	Umidade	
		Relativa (%)	Velocidade do Vento (m.s ⁻¹)
Julho a			
Dezembro/2005	18,7	72,7	1,7
2006	19,9	73,8	1,6
2007	19,7	74,9	1,6

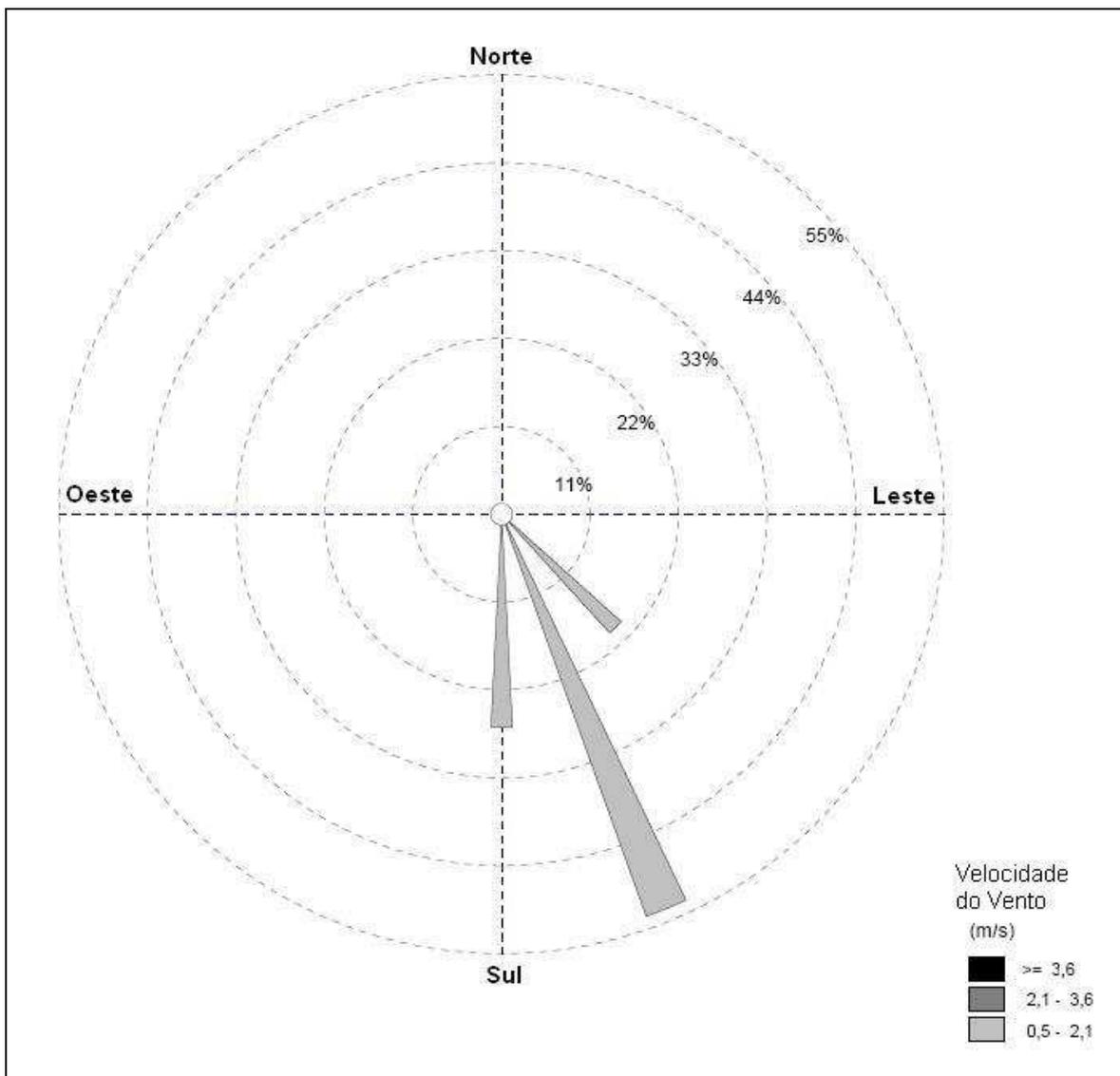


Figura 2: Rosa dos ventos para o período de Julho/2005 a dezembro/2007, Estação Meteorológica de Porto Alegre (INMET).

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 3, que mostra também a média histórica de precipitação para 1961-1990. Ocorreu um maior índice pluviométrico para o ano de 2007, exceto para o mês de outubro. Dentre os meses estudados, podemos observar que os meses com menor volume de chuvas compreendem o período entre janeiro a abril, e o período chuvoso 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 com valores bem abaixo da média histórica de precipitação (1961-1990).

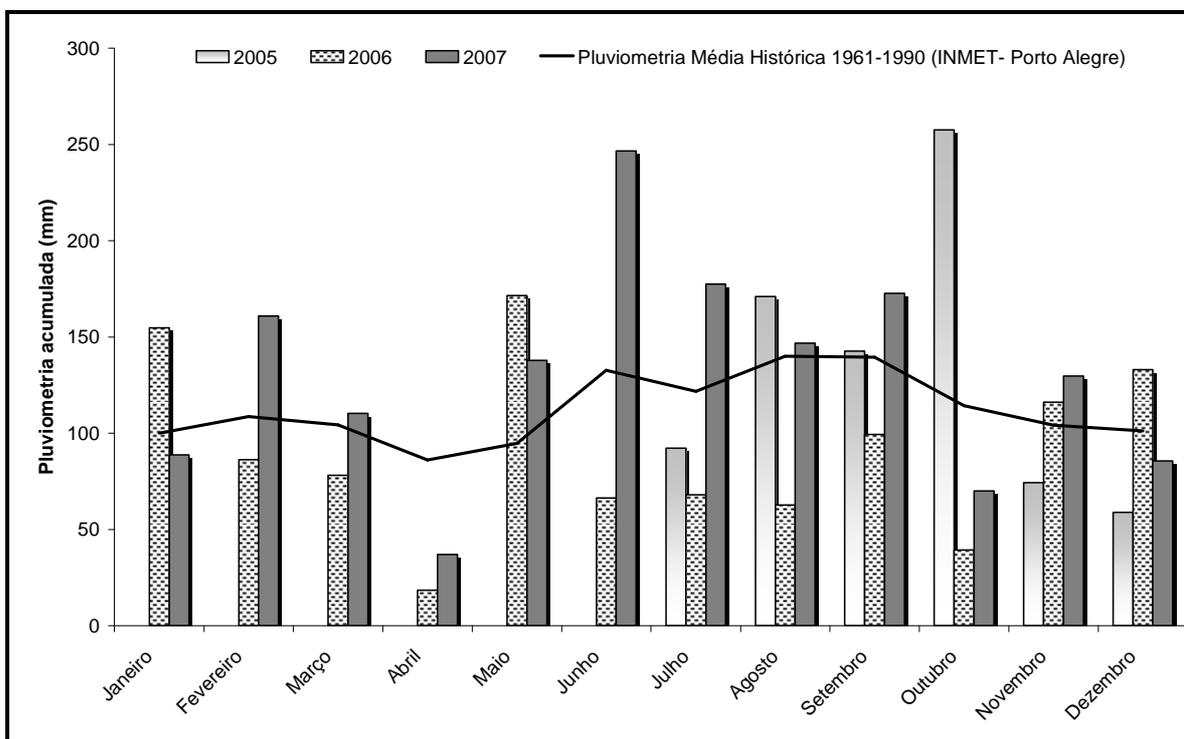


Figura 3: Distribuição da pluviosidade acumulada para o período de Julho/2005 a dezembro/2007, Estação Meteorológica de Porto Alegre (INMET).

3. Justificativa e objetivos

A Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), localizada no Sul do Brasil é caracterizada por diferentes tipologias industriais, incluindo diversas fontes estacionárias como indústrias do refino de petróleo e petroquímicas, Refinaria Alberto Pasqualini e Complexo Industrial do III Pólo Petroquímico, respectivamente, indústrias siderúrgicas (Siderúrgica Riograndense e Gerdau Aços Especiais Piratini), usinas termelétricas a carvão (Termelétrica de Charqueadas - TERMOCHAR e Usina Termelétrica de São Jerônimo - USTJ) e indústria de celulose (Grupo Aracruz Celulose), entre outras de médio e pequeno porte. Não podemos deixar de citar também, a contribuição das emissões veiculares na qualidade do ar da RMPA. Isto está relacionado à elevada quantidade de veículos que circulam na região, que é de aproximadamente 620 mil automóveis, que representam 20% do total de 3,1 milhões de carros da frota total no estado (FEPAM, 2003).

Os locais selecionados para a realização deste trabalho foram os municípios de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia, os detalhes dos locais de amostragens e seus entorno serão apresentados nos capítulos seguintes.

A concentração atmosférica de poluentes na RMPA apresenta aspectos sazonais causados pelas condições meteorológicas, que, principalmente, no inverno são desfavoráveis à dispersão de poluentes. Os poluentes emitidos podem ser originários de fontes antrópicas de poluição que podem conferir um desequilíbrio na atmosfera local, comprometendo a qualidade do ar da região, e afetando, em maior ou menor proporção, o equilíbrio dos ecossistemas.

Desta forma, a poluição atmosférica em áreas urbanas pode alterar o perfil da precipitação úmida, que pode afetar outras matrizes ambientais, como por exemplo, a flora de uma determinada região.

O presente trabalho apresenta como objetivos os seguintes tópicos:

- Caracterizar a composição química da precipitação úmida na Região Metropolitana de Porto Alegre, através da aplicação de metodologias como: cromatografia iônica, espectrometria de emissão por plasma, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X e análise de isótopos ambientais, especialmente o Pb;
- Relacionar os dados do biomonitoramento ativo, *Lolium multiflorum*, com dados de precipitação úmida, utilizando como ferramenta a análise estatística multivariada (MEA) com a finalidade de mostrar a possível contribuição dos efeitos da precipitação atmosférica na acumulação de metais, teor de enxofre e NO₂.
- Compreender a metodologia de remoção de poluentes atmosféricos, principalmente, pelo processo de remoção por gotícula e gotas de precipitação.

Para tanto, o trabalho foi dividido em quatro capítulos, nos capítulos 2, 3, 4 e 5 serão apresentados os artigos científicos que serão publicados em periódicos, e no capítulo 6 serão apresentadas algumas considerações finais sobre os resultados obtidos, destacando as principais conclusões do presente trabalho.

O capítulo 2 mostrará os resultados apresentados no exame de qualificação intitulado "*Characterization of the wet precipitation by X-Ray Diffraction (XRD) and*

Scanning Electron Microscopy (SEM) in Metropolitan Areas of Porto Alegre, Brazil e submetido à publicação no periódico *Journal of Hazardous Materials*. O trabalho avaliou a composição química da precipitação atmosférica da RMPA e detectou supostas entradas de espécies inorgânicas no material particulado suspenso presente na precipitação úmida, através da aplicação de metodologias como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Difração de Raio-X.

No capítulo 3 será apresentado o artigo intitulado “*Precipitação úmida associada ao biomonitoramento ativo com Lolium multiflorum na Região Metropolitana de Porto Alegre, Sul do Brasil*”, que relaciona os dados do biomonitoramento com o *L. multiflorum* com os dados da composição química da precipitação atmosférica da região em estudo. Para tal, foi utilizada como ferramenta a análise estatística multivariada, com a finalidade de correlacionar as possíveis contribuições dos efeitos nos locais estudados.

No capítulo 4 será apresentado o artigo intitulado “*Composição química e análise isotópica de Pb na precipitação úmida da Região Metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005 – 2007*”, mostrando os resultados da quantificação química da precipitação úmida e uma avaliação sazonal da composição da precipitação úmida da região estudada para o período de 3 anos, de 2005 a 2007. Neste trabalho, foi incluída, também, a análise da assinatura isotópica das razões de Pb em amostras de precipitação úmida e do material particulado suspenso da região estudada.

O capítulo 5 apresenta o artigo intitulado “*Estudo dos processos de remoção de poluentes na precipitação atmosférica da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), RS, Brasil*”, que estudou os principais processos de remoção de poluentes, abaixo e dentro da nuvem, através do sistema de gota-gotícula para as espécies SO_2 e SO_4^{2-} .

E por último, no capítulo 6, serão apresentadas algumas considerações gerais sobre os resultados obtidos, fazendo uma síntese das conclusões do presente trabalho.

Referências bibliográficas

- Arndt, U.; Flores, F.; Weinstein, L., 1995. Efeitos do flúor sobre as plantas:diagnose de danos na vegetação do Brasil. 1º Ed, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 155p.
- Artaxo, P.; Orsini, C., 1987. PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B* 22 (1-3), 259-263.
- Ayres, G.P.; Gillet, R.W.; Selleck, P.W.; Bentley, S.T., 1995. Rainwater composition and acid deposition in the vicinity of the fossil fuel-fired plants in southern Australia. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2313–2318.
- Bollhöfer, A. and Rosman, K. J. R., 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (19), 3251–3262.
- BoueresCelso, L.C.S.; Orsini, M.Q., 1981. Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods* 181, 417–424.
- Bourotte, C.L.M., 2002. Caracterização de poluentes atmosféricos (metais traços e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) na interface atmosfera-solo em áreas urbana e natural do estado de São Paulo. *Tese Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 251p.
- Carignan, J.; Simonetti, A.; Garipey, C., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Environment* 36, 3759–3766.
- Deboudt, K.; Flament, P.; Weis, D.; Mennessier, J.P.; Maquinghen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment* 236, 57–74.
- DesJardins, M.J., Telmer, K., Beauchamp, S., 2004. Apportioning atmospheric pollution to Canadian and American sources in Kejimikujik National Park, Nova Scotia, using Pb isotopes in precipitation. *Atmospheric Environment* 38, 6875–6881.
- Divan Junior, A. M. Uso de *Lolium multiflorum* lam (Graminease) como Bioacumulador de Enxofre a Partir das Imissões de SO₂ Atmosférica Provenientes de uma Refinaria de Petróleo., 1994. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Divan Junior, A.M.; Oliva, M.A.; Martinez, C.A.; Cambraia, J., 2007. Effects of fluoride emissions on two tropical grasses: *Chloris gayana* and *Panicum maximum* cv. Colonião. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67, 247-253.
- Divan Junior, A.M.; Oliva, M.A.; Ferreira, F.A., 2008. Dispersal pattern of airborne emissions from aluminium smelter in Ouro Preto, Brazil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species. *Ecological Indicators* 8, 454-461.
- Domingos, M.; Alves, E.S.; Bulbovas, P.; Cunha, A.L.; Longui, E.L.; Lourençon, D.A.C.B.; Moraes, R.M.; Rinaldi, M.C.S.; Mazzoni-Viveiros, S.C., 2004. Reaction of *Caesalpinia echinata* Lam., a Brazilian tree species, to urban air pollution stress, in: Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. (Eds), *Urban air pollution, bioindication and environmental awareness*. Cuvillier Verlag, Göttingen, pp. 279-287.
- Domingos, M.; Klumpp, A.; Klumpp, G., 1998. Air pollution impact on the Atlantic forest in the cubatão region, SP, Brazil. *Ciência e Cultura* 50, 230-236.

- Duffus, J.H., 1983. Toxicologia ambiental. Ed: Omega S.A, Barcelona, 173p.
- Engelmann, R. J. 1968 "The calculation of precipitation scavenging." in: *Meteorology and Atomic Energy*, 208-218.
- FEPAM, Relatório de qualidade do ar no Estado do Rio Grande do Sul 2001/2002. 2003.in: Série Relatórios/Secretária Estadual do Meio Ambiente, Porto Alegre, Brasil Flues, M.; Hamma, P.; Lemes, M.J.L.; Dantas, E.S.K.; Fornaro, A., 2002. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 2397–2404.
- Franzen, M. Análise da contaminação por nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas e sedimentos do Arroio Sapucaia – RS., 2001. Trabalho de Conclusão de Curso em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Galloway, J.N.; Charlson, R.J.; Andreae, M.O.; Rhode, H. and Marston, M.S., 1984. The biogeochemical Cycling of Sulphur and Nitrogen in the Remote Atmosphere (NATO ASI Series). Reidel, Dordrecht.
- Galpin, J.S.; Turner, C.R., 1999. Trends in composition of rain quality data from South African interior. *South African Journal of Science* 95, 225–228.
- Graney, J.R., Halliday, A.N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Robbins, J.A., Norton, S.A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1715–1728.
- IBGE., 2008. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <<http://www.ibge.gov.br>>.
- INPE-CPTEC., 2008. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. <<http://www.cptec.br/clima>>.
- Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. 2004. Urban Air Pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlag, Göttingen, 392p.
- Klumpp, A., Klumpp, G., Domingos, M. 1994. Plants as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environmental Pollution* 85,109-116.
- Klumpp, A.; Domingos, M.; Klumpp, G., 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *The Science of the Total Environment* 192, 219-228.
- Kulshrestha, U.C.; Kulshrestha, M.J.; Sekar, R.; Sastry, G.S.R., Vairamani, M., 2003. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of South Central India. *Atmospheric Environment* 37, 3019–30 26.
- Labonne, M.; Othman, D. B.; Luck, J., 2001. Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France). *Chemical Geology* 181, 181–191.
- Larcher, W., 2000. *Ecofisiologia vegetal*. RIMA, São Carlos, 349-461.
- Lee, B.K.; Hong, S. H; Lee, D.S., 2000. Chemical composition the precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment* 34, 563-575.
- Marquardt, W.; Bruggemann, E.; Renate, A.; Herrmann, H.; Moller, D., 2001. Trends of pollution in rain over East Germany caused by changing emissions. *Tellus B*53 (5), 529-545.

- McCornick, J. 1997. *Acid Earth: The Politics of Acid Pollution*, 3^o Ed., London, 190p.
- Melchior, D.J., Santana, E.R.R.S., Silva, I.M.C., Soares, N.B., 2003. Inventário de emissões veiculares da Região Metropolitana de Porto Alegre, in: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar, Brasil, pp.1-15.
- Midugno, R. Comportamento Geoquímico dos metais associados com hidrocarbonetos de petróleo na área da Refinaria Alberto Pasqualini S/A, Canoas, RS. 2003. Trabalho de Conclusão de Curso em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Migliavacca, D; Teixeira, E.C; Wiegand, F; Machado, A.C.M; Sanchez, J. 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 1829–1844.
- Mirlean, N.; Robinson, D.; Kawashita, K.; Vignol, M.L.; Conceic, R.; Chemale, F., 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment* 39, 6204–6212.
- National Research Council (NRC), 2000. *Modeling mobile-source emissions*. Washington D.C.: National Research Council.
- Nriagu J. O.; Blankson M. L.; Ocran K., 1996. Atmospheric lead pollution in KwaZulu/Natal, South Africa. *Science of the Total Environment* 181, 93–100.
- Oliva, M. A.; Figueiredo, J. G., 2005. Gramíneas bioindicadoras da presença de flúor em regiões tropicais. *Revista Brasileira de Botânica* 28(2), 389-397.
- Oliva, M.A.; Figueiredo, J.G.; Souza, M.M., 1997. Biondicação de flúor mediante gramíneas tropicais. In: *Indicadores Ambientais* (H.L. Matos & N.B.Maia, coord.). DCA-PUC, Sorocaba, 191-204.
- Oliveira, L.D.; Koester, E.; Soliani, Jr., E., 2001. Geoquímica das rochas graníticas pós-transcorrentes da região de Porto Alegre e Viamão, RS. *Geochimica Brasiliensis* 15(1/2), 65-92.
- Perry, C.T., 2007. Avaliação do potencial bioindicador de *Psidium guajava* e *Psidium cattleianum* para avaliação da qualidade do ar em área industrial. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Ramos, A. M., 2000. Análise dos processos de remoção de poluentes atmosféricos dentro e abaixo da nuvem na região de Cubatão. Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas) – Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Raya-Rodriguez, M. T., 2000. O Uso de Bioindicadores para Avaliação da Qualidade do ar em Porto Alegre. In: Zurita, M. L. L. & Toldo, A. M. (Eds.). *A Qualidade do Ar em Porto Alegre*. Porto Alegre: SMAM, 103p.
- Raya-Rodriguez, M. T.; Divan Junior, A. M.; Atz, V.; Duarte, L. S.; Azzarini, L. N., 2003. Programa de biomonitoramento da qualidade do ar na área de influência da REFAP, Canoas, RS. Biomonitoramento ativo. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar, Canoas, Brasil. 9p.
- Rosman, K.J.R.; Chilsom, W.; Boutron, C.F.; Candelone, J. P.; Hong, S., 1994. Isotopic evidence to account in changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3265–3269.

- Sandrin, C.Z., 2007. Variações na composição qualitativa e quantitativa de carboidratos solúveis em plântulas de *Lolium multiflorum ssp.italicum* var. Lema sob a influência de poluentes aéreos na cidade de São Paulo, SP. Tese de Doutorado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 147p.
- Sant'Anna, S.M.; Rinaldi, M.C.S.; Domingos, M., 2004. Biomonitoring of air pollution in São Paulo city (Brazil) with *Lolium multiflorum ssp. Italicum* "Lema", in: Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. (Eds), Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlag, Göttingen, pp. 303-308.
- Schroder, L.J.; Willoughby, T. C.; See, R.B.; Malo, B.A., 1989. The chemical composition of precipitation, dew and frost, and fog in Denver, Colorado. Atmospheric Deposition. IAHS Publication, 197, 83-90.
- Shen, G.T.; Boyle, E.A., 1987. Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. Earth and Planetary Science Letters 82, 289-304.
- Shirahata, H.; Elias, R.W.; Patterson, C.C., 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 149-162.
- Sturges, W.T.; Barrie, L.A., 1989. The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in Eastern Canada. Atmospheric Environment 28, 1645-1657.
- Truscott, A.M.; Palmer, S.C.F.; McGowan, G.M.; Cape, J.N.; Smart, S., 2005. Vegetation composition of roadside verges in Scotland: the effects of nitrogen deposition, disturbance and management. Environmental Pollution 136, 109-118.
- Ulke, A.G.; Andrade, M.F., 2001. Modeling urban air pollution in São Paulo, Brazil: sensitivity of model predicted concentrations to different turbulence parameterizations. Atmospheric Environment 35, 1747-1763.
- Vanz, A.; Mirlean, N.; Baisch, P., 2003. Evaluation of the air pollution by particulate lead: geochemical approach. Química Nova 26, 25-29.
- Véron, A.; Flament, P.; Bertho, M.L.; Alleman, L.; Flegel, R.; Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. Atmospheric Environment 33, 3377-3388.
- Zhou, Y.; Levy, J., 2008. The impact of urban street canyons on population exposure to traffic-related primary pollutants. Atmospheric Environment 42, 3087-3098.

CAPÍTULO 2

ARTIGO 1

CHARACTERIZATION OF WET PRECIPITATION BY X-RAY DIFFRACTION (XRD) AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) IN THE METROPOLITAN AREA OF PORTO ALEGRE, BRAZIL¹

¹ Resultados submetidos para publicação no periódico *Journal of Hazardous Materials* em dezembro de 2008, com co-autores: Teixeira, E.C; Gervasoni, F.; Conceição, R.V; Raya-Rodriguez, M.T

ABSTRACT

The purpose of this study is to assess the composition of wet precipitation in three sites of the metropolitan area of Porto Alegre. Besides the variables usually considered, such as pH, conductivity, major ions (Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+}) and metallic elements (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn and Ni), the suspended matter was examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), with energy dispersive system (EDS), for better identification of possible anthropogenic material in this wet precipitation. Results showed an alkaline pH in the samples analyzed and higher concentrations for Na^+ , Cl^- and SO_4^{2-} . The acidification and neutralization potential between anions ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) and cations ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+$) showed a good correlation (0.922). The metallic elements with highest values were Zn, Fe and Mn. Results of XRD identified the presence of some minerals such as quartz, feldspar, mica, clay, carbonates and sulfates. In samples analyzed with SEM, we detected pyroxene, biotite, amphibole and oxides. Cluster Analysis (CA) was applied to the data matrix to identify potential pollution sources of metals (natural or anthropogenic) and the association with minerals found in the analysis of SEM.

Key-words: wet precipitation, X-ray diffraction, energy dispersive system, cluster analysis

1. Introduction

In the major urban centers, and especially in the metropolitan areas, pollution is more significant due to a higher concentration of industries and a greater flux of people and vehicles. Therefore, the atmosphere is the most affected medium. The inherent characteristics of air masses, water-soluble gases, droplets forming clouds and suspended particles are reflected during rainfall in the chemical composition of rainwater [1, 2]. The precipitation shows interactions between the natural and anthropogenic processes during its formation, indicating variations in a time and space scale [3].

Rainwater contamination by atmospheric pollutants is growing, not only local but also in a global scale [4]. Therefore, researches have shown great interest in the chemistry of atmospheric precipitation in recent decades [4 - 9].

The chemical composition of rainfall is mainly the result of the atmospheric condition, i.e., by the type and amount of natural or anthropogenic pollutants it

contains. On the other hand, the chemical composition also depends on the type of precipitation (rainfall, sleet or snow), wind direction, and the height of the cloud layer. The displacement of air masses influences transport, dispersion and dilution of primary and secondary pollutants to adjacent areas and even to areas far from the sources of emission. Precipitation is mean of transporting atmospheric pollutants unessential neither to the biogeochemical cycles nor to other ecosystems such as rivers, lakes and soil. The major pollutants transported by this mechanism include sulfur, nitrogen and carbon compounds, usually associated with the atmospheric particulate matter, either in form of aerosols or wet and dry precipitation. Other pollutants, such as industrial gaseous, byproducts from the incomplete burning of fossil fuels, and typical industrial emissions (CO_2 , NH_3 , H_2SO_4 , sulfur and nitrogen oxides, heavy metals, and metal oxides) can also be found in industrial areas. These chemical substances may dissolve in the precipitation and then quickly incorporate in elementary cycles. This may produce permanent changes in the geochemical processes of the affected ecosystems [10].

Acid rain may be one of the consequences of the dissolution of substances in the precipitation, when the SO_x molecule present in the atmosphere gets in contact with water and changes into acid (H_2SO_4). Acid rain may cause direct and indirect effects on human health, due to transport mechanisms and chemical reactions occurring in the composition of the species present in rainfall. Emissions of alkaline substances such as ammonium and carbonates significantly influence rainfall acidity, neutralizing its acid fraction, especially HNO_3 and H_2SO_4 [11, 12].

In contrast to Europe and the USA, emissions of atmospheric pollutants in Asia are increasing significantly due to population and thriving economy increase, which speed up energy production and consumption. In India, rainfall and aerosols are considered alkaline, due to the small contribution of secondary aerosols (SO_4^{2-} and NO_3^-) from anthropogenic sources and the primary contribution of aerosols from the Earth's crust (Ca, K e Mg) [12 - 18].

In South Brazil, the problem is not different from that of other countries. Especially in the Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA), which concentrates a large number of industries (steel plant, coal-fired power plants, oil refineries, cement plants, paper pulp plant, and tanneries) in a major urban agglomeration, since approximately 37% of population of the state of Rio Grande do Sul lives in this area. Furthermore, the MAPA concentrates a high vehicle flow, as for example the lower branch of the BR-116

highway, where the flow is of approx. 100 thousand vehicles/day, releasing a high amount of vehicle pollution into the atmosphere. Consequently, the amount of pollutants emitted into the atmosphere is higher than the tolerated limit which would causes no effects on the population.

Thus, the knowledge on the chemical composition of rainfall may provide information about the status prevailing in the atmospheric environment of a specific area.

The purpose of the present study is to assess and understand the chemistry of the atmospheric precipitation in the MAPA and detect the action of potential pollutants, through the analysis of particulate matter suspended in the atmosphere, present in wet precipitation sampled at three strategic sites in the MAPA, i.e. in Porto Alegre, Canoas and Sapucaia do Sul.

2. Materials and methods

2.1 Study site

The area of study comprises the cities of Porto Alegre (29° 58'S - 51°06'W), Canoas (29° 55'S - 51°10'W) and Sapucaia do Sul (29°49'S - 51°10'W), located in the Metropolitan Area of Porto Alegre (Figure 1). The MAPA is located in the mid-eastern region of the state. To the South, it is limited by the Patos Lagoon; to the East, there is the Coastal Plain and the Atlantic Ocean (at the distance of 80 to 100 km); to the North, there is the Serra Geral mountain range characterized by an upland area that gently descends to the South and more abruptly to the East; and to the West, there is the Peripheral Depression, with many coal mines. Therefore, to the South of the MAPA, altitudes may reach below 20 m and to the north, over 300 m. Spatially, the industrial region of the MAPA extends from the city of Guaíba, to the southeast of Porto Alegre, to the north, passing by the capital, reaching Canoas, Esteio and Sapucaia do Sul, and the shoe and leather industrial area of the Rio dos Sinos. It is in this northern direction, following the important highway branch represented by the BR-116 highway that one finds the most dynamic periphery of the MAPA [19].

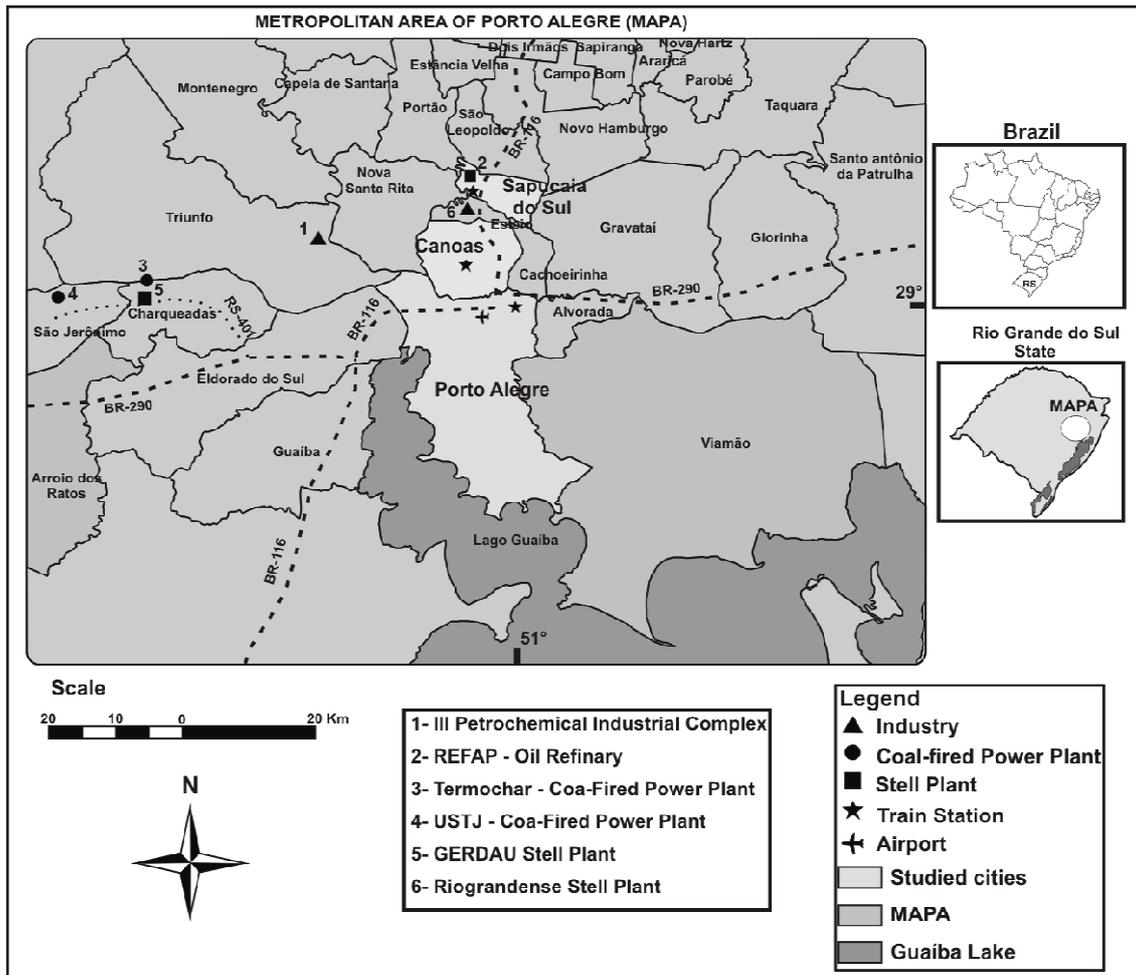


Figure 1: Location of the sites studied in MAPA.

The MAPA is the most densely populated area of the state, concentrating 37% of its population in 31 cities. It includes 10 of the 17, with a population higher than 100 thousand inhabitants. The demographic density of the region is 445.17 inhabitants km⁻² [20].

The geology in the MAPA shows two lithological domains, represented by the Precambrian granite-gneiss basement and by Gondwanan sedimentary cover of Paleozoic and Mesozoic (Paraná Basin province) and Cenozoic (Coastal Plain) ages [21].

The granite-gneiss basement that outcrops in Porto Alegre is the Ponta Grossa and Chácara das Pedras gneisses and by the Viamao, Porto Alegre and Itapuã intrusive suites, represented basically by granodiorites, monzogranites, sienogranites and alkali-feldspar granites [22]. Granites are formed by potassic feldspar, plagioclase, quartz, biotite, hornblende and accessory minerals such as apatite, zircon, allanite, titanite and opaque minerals. Gneisses of the region show the same composition.

The Canoas region is characterized by an interface between the Paraná and the Coastal provinces, where fluvial sediments deposited during the Triassic (Sanga do Cabral Formation) and alluvial sediments of the Quaternary [21] outcrop. Under surface, the outcrops of the area are the Rio do Rasto, Estrada Nova and Sanga do Cabral formations, stratigraphically overlaid. The Estrada Nova Formation is composed of massive mudstones, shale and gray siltstones, with intercalations of lenses and calciferous concretions. The Rio do Rasto Formation is characterized by shale and mudstones, intercalated with fine sandstones, characterizing a fluvial-deltaic environment. The Sanga do Cabral Formation is characterized by fine to very fine sandstones, reddish siltstones and argillites, belonging to a fluvial/fluvial-aeolian environment.

The geology of Sapucaia do Sul is represented by sedimentary rocks belonging, from the bottom to the top, to the Rio do Rasto and Sanga do Cabral Formations. Differently from Canoas, it also appears the Botucatu and Serra Geral Formations. The Botucatu Formation shows fine to medium aeolian sandstones, usually bimodal, quartzitic and friable [23]. The volcanic rocks of the Serra Geral formation have a predominantly basaltic composition intercalated by intertrappean sandstones and a superior set of acid flows formed by aphyric rhyodacites and rhyolites.

The MAPA has diversified features in terms of anthropogenic sources, geographical and climatic situation. The presence of mobile and stationary sources, such as oil and petrochemical industries, steel plant, leather tanneries, paper industry, coal-fired power stations, and a high population density cause an environmental imbalance in the area of study. Following are the major industries in the MAPA: oil refinery (Alberto Pasqualini - REFAP S.A.), paper industry (Aracruz Celulose Group), steel plant (Riograndense and Gerdau Aços Especiais Piratini), III Petrochemical Complex and the Gravataí Automotive Complex.

Most notably among the mobile sources are the vehicle emissions. Between 1997 and 2002, the vehicle fleet showed an average increase on 5% per year. Based on this growth rate, the fleet in 2010 will reach approx. 5 million vehicles. About 79% of the fleet uses gasoline as fuel, 9% use diesel oil, and 8%, alcohol.

2.2 Sampling site

The location of the sites for installing the wet precipitation samplers was defined as [24]. The proximity of some anthropogenic sources was also taken into account such as the BR-116 highway, the Alberto Pasqualini oil refinery (REFAP S.A.), the Riograndense steel plant, and the Votorantin cement plant.

Wet precipitation samples were collected per rain event in three sites of the MAPA: Porto Alegre, Canoas and Sapucaia do Sul from July 2005 to March 2006. The samplers were positioned 1.5 m above the ground and the description of this equipment can be found in Migliavacca [25]. The collecting and storage flasks were first washed with an Extran Neutral solution (Merck) and then several times with deionized water Type I (Milli-Q- Millipore), having been stored in this water for at least 24 h. After this, the water conductivity was measured and it did not exceed $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ [26].

The pH measures were performed *in situ* in the wet/dry precipitation sampler (W/D sampler-Micros). The equipment collects separately the wet and dry precipitations. It has a movable lid, usually positioned in the container of wet precipitation. At the beginning of each precipitation event, approximately 0.6 mm of rain, the rain sensor opens the lid of the rain container. When there is no rain, the lid retreats back into the container of wet precipitation. The W/D sampler has instant pH analysis in wet precipitation, storing these data every two minutes in a 64-KB data acquisition system. The pH sensor is calibrated with Merck pH standard solution (pH 4.0 and 7.0) every 15 days.

2.3 Chemical analysis

After collecting, the samples were sent to the laboratory, for volume measuring. Two subsequent sample aliquots were filtered through a 0.22-mm membrane filter (Millipore), one aliquot was preserved in chloroform and was used for determining major ions, while the other aliquot, preserved in suprapur HNO_3 (Merck) with $\text{pH} < 2.0$, was used for determining metallic elements. Both were stored at 4°C for further chemical analyses.

The major ions were determined by ion chromatography (Dionex DX 500, with electric conductivity detector). Dionex AS4A-SC and CS12A columns were used in the

analysis of anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and F^-) and cations (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and NH_4^+), respectively. Detection limits for the ion chromatography were $0.01\text{--}0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [27].

In order to certify the quality of the analyses done by Ion Chromatograph for the present study, rainwater standard reference materials (CRM 408 and CRM 409) were also analysed (Community Bureau of Reference). The reference material consists of artificial rainwater with relatively low electrolyte levels stored in sealed quartz flasks of approximately 100 ml. The reproducibility of the data obtained in six replicates was satisfactory and showed a coefficient of variation of 2%. The accuracy of anions and cations was largely satisfactory, being higher than 95% for all studied ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and NH_4^+).

The analysis of the metallic elements Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Pb and Sr was performed by Inductively Coupled Plasma (ICP- Jobin Yvon, 38 S) coupled to an ultrasonic nebulizer using the PE-PURE atomic spectroscopy standard as certified standard. The volume of injected sample three replicates were made for each sample. The reproducibility was about 3%. Detection limits were $0.5\text{--}3.0\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$.

2.4 X-ray diffraction analyses and scanning electron microscopy (SEM)

The qualitative analysis of the suspended matter of the wet precipitation was performed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM), performed at the X-ray Diffractometry Laboratory of the Institute of Geosciences, and at the Electron Microscopy Laboratory, respectively, to identify potential anthropogenic sources contained in this suspended matter. Twelve samples that presented higher mass of suspended matter (range between 65 and 261 μg) were selected.

The diffractometry analysis with a SIEMENS D5000 diffractometer with $\theta\text{--}\theta$ goniometer directly on the membrane containing the suspended matter. A diffraction analysis of a membrane without the presence of suspended matter, and whose result was used as a blank for comparison purposes, was also performed. Radiation is $\text{K}\alpha$ in copper tube at 40 kV and 25 mA. Measurements were made at an exposing interval of 2θ 2° to 60° , at a pitch of 2θ 0.05° with an exposing time of 5 s per pitch. With some samples, different intervals and speeds were used in order to obtain a better diffractometry, which however did not occur [28].

Minerals identification was troublesome due to the many mineral phases present in the suspended matter, which makes the interpretation of each of them in the

diffractometer difficult; also due to the small percentage of each of the phases (in principle, diffractometry identifies mineral phases greater than 5% of the sample). These analyses were performed from approximately one fourth of the membrane, which was placed on a sample holder of plane glass.

Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a JEOL – JSM 5800 coupled with the energy dispersive system (EDS), which provides the qualitative and semiquantitative composition of the samples. Two samples were previously metalized with carbon, and three samples with gold. The acceleration voltage of the instrument ranged from 0.3 to 30 kV, with an image point resolution of 3.5 nm, with the magnification ranging between 18 X and 300.000 X and a 5-axis motorized goniometric stage [29].

2.5 Deposition rate

The deposition rate was determined for metallic elements in samples from wet precipitation, and was calculated using the following equation:

$$D = \frac{[i] \cdot V}{A} \quad (01)$$

where D is the deposition rate in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, $[i]$ the concentration of the metallic element in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, V the volume of the collected sample in liters and A the area of the funnel in m^2 .

In order to determine the wet precipitation contribution to the environment, the deposition rates for the metallic elements ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) were calculated. Since the deposition rate takes the volume of precipitation of each event into account, it allows a direct comparison between the studied sites.

2.6 Cluster analysis

The hierarchical cluster analysis using Ward's method, calculated by the similarity of the Euclidean distance between variables, was applied to the set of chemical data on wet precipitation. The objective was to verify potential associations formed between the groups (clusters) and the source of the chemical composition of the wet precipitation in the region studied. The variables were standardized by means (z-scores) for further application of cluster analysis.

Ward's method is suitable for quantitative variables, which compares measuring either the distance or the similarity between objects to be clustered, and is also based on the principle of analysis of variance [30].

3. Results and discussion

3.1 Chemical composition of the precipitation

Table 1 shows the average, range values (minimum and maximum) for major ions concentration and the sum of cations and anions of the 25 samples of wet precipitation. The magnitude of major ions in wet precipitation followed the order: $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$. Among all ions, SO_4^{2-} showed the largest contribution (28%), followed by Cl^- (24%) and Na^+ (20%), and other ions with a relatively moderate contribution. The major ions concentrations showed a high variation for the events, with coefficient of variation between 10% and 67%, indicating greater variation in levels of ionic composition of wet precipitation in the studied region.

Table 1: Average, maximum and minimum concentrations values of major ions in the samples of atmospheric precipitation ($\mu\text{eq.L}^{-1}$) for the three sites studied.

	Canoas		Porto Alegre		Sapucaia	
	n	\bar{X} (min.-max.)	n	\bar{X} (min.-max.)	n	\bar{X} (min.-max.)
F ⁻	8	2.39(0.33-8.60)	8	2.60(0.00-6.50)	9	2.36(0.00-6.73)
Cl ⁻	8	20.8(0.00-77.2)	8	10.6(1.33-21.1)	9	18.5(0.00-54.6)
NO ₃ ⁻	8	2.31(0.89-3.89)	8	3.55(0.96-7.42)	9	3.02(0.95-4.66)
SO ₄ ²⁻	8	14.2(3.37-25.5)	8	17.3(3.56-36.0)	9	26.4(6.52-61.3)
Na ⁺	8	20.6(8.33-58.7)	8	13.7(6.15-24.0)	9	20.1(8.44-44.7)
NH ₄ ⁺	8	29.8(9.77-66.3)	8	50.9(13.5-119)	9	42.7(21.6-75.7)
K ⁺	8	3.87(1.96-5.01)	8	5.44(2.61-8.34)	9	5.27(2.94-7.12)
Mg ²⁺	8	6.78(3.98-16.5)	8	5.99(3.52-9.32)	9	16.2(4.77-46.1)
Ca ²⁺	8	9.59(5.78-12.8)	8	12.9(7.07-22.7)	9	38.4(10.8-133)
∑ânions	8	39.7(4.60-99.3)	8	34.1(10.2-70.9)	9	50.2(7.88-96.3)
∑cátions	8	71.7(39.4-114)	8	55.5(17.8-112)	9	123(58.2-248)

n = number of cases. \bar{X} = average

The difference between the sum of anions and cations was approximately 43%, that is, approximately $50 \mu\text{eq.L}^{-1}$ of cations excess. On the other hand, the sum of excess cations has been observed in other studies ranging from 29 to $197 \mu\text{eq.L}^{-1}$, indicating that organic anions (formiate and acetate), in spite of not having been

analyzed, are probably present in the atmospheric precipitation of that area [16, 17, 9]. The main source of organic acids in the atmosphere is related to oxidation of hydrocarbons emitted by vegetation or by industrial sources [31].

Figure 2 shows the pH histogram for samples analyzed in the W/D sampler, where the average value for the studied events was 5.76, very close to the pH reference level of 5.65 in acid precipitation [1].

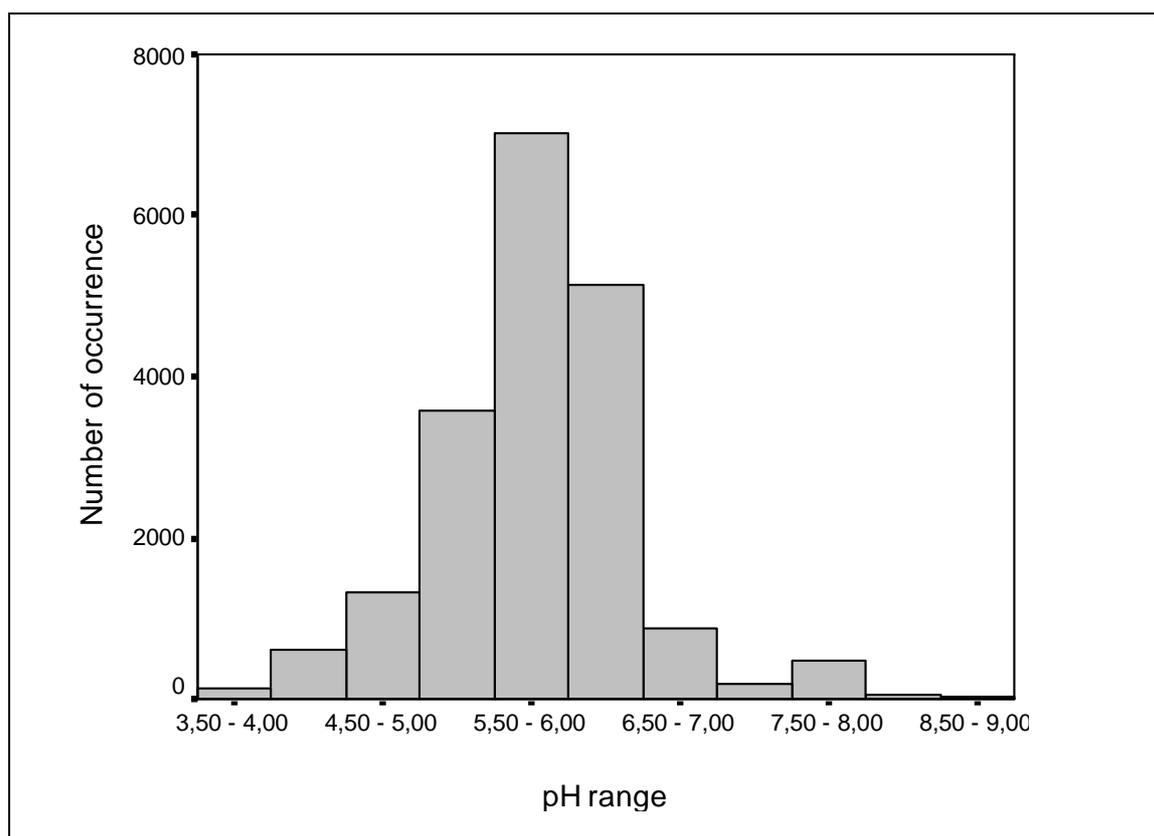


Figure 2: Histogram in the frequency of pH in the wet precipitation in the region studied

The events ranged from 3.81 to 8.73, with Canoas and Sapucaia do Sul presenting pH values of less than 5.65 in only 30% of events studied. The average pH values were slightly alkaline in Sapucaia do Sul (6.20), which may be related to the neutralization of atmospheric precipitation in the region studied. These values might indicate that alkaline species, such as NH_3 and carbonates, might neutralize the rainwater of the area under study. The average values of pH recorded in Canoas and Porto Alegre were 5.72 and 5.30, respectively, with acid values being reported in approximately 80% of the studied events for Porto Alegre.

Alkaline pH has already been registered elsewhere, as in India and Turkey (Central Anatolia), where only 5% of the events studied showed acidic pH of less than 5.65 [16, 17, 31]. In the region studied, Migliavacca et al. [9] recorded an alkaline (average value 5.75 ± 0.48) pH for 76% of the events of wet precipitation analyzed.

The neutralization process of wet precipitation can be confirmed by the significant correlation ($r < 0.6$) between anions SO_4^{2-} and NO_3^- and cations Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ , as shown in Table 2.

Table 2: Pearson's correlation matrix for samples wet precipitation from tree sites studied.

	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
F^-	1.00	0.102	0.490	0.308	-0.024	0.519	0.376	-0.022	0.036
Cl^-		1.00	0.142	0.439	0.915	0.134	0.084	0.450	0.192
NO_3^-			1.00	0.705	-0.016	0.948	0.660	0.225	0.274
SO_4^{2-}				1.00	0.346	0.623	0.605	0.786	0.787
Na^+					1.00	-0.019	0.143	0.494	0.235
NH_4^+						1.00	0.647	0.103	0.130
K^+							1.00	0.334	0.403
Mg^{2+}								1.00	0.947
Ca^{2+}									1.00

Values in bold $p > 0.01$

Figure 3 shows the analysis of linear regression applied to the set of variables with acidification ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) and neutralization potential ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+$) for samples of wet precipitation of the region studied, with a good correlation coefficient of 0.922. A good correlation was found between Ca^{2+} and SO_4^{2-} ($r = 0.787$), Mg^{2+} and SO_4^{2-} ($r = 0.786$), and NH_4^+ and NO_3^- ($r = 0.948$), as shown in Table 2. These correlations indicate the importance of these ions in the neutralization and acidification processes in the samples studied. Similar data were also reported by Kaya and Tuncel [32] and Alastuery [33].

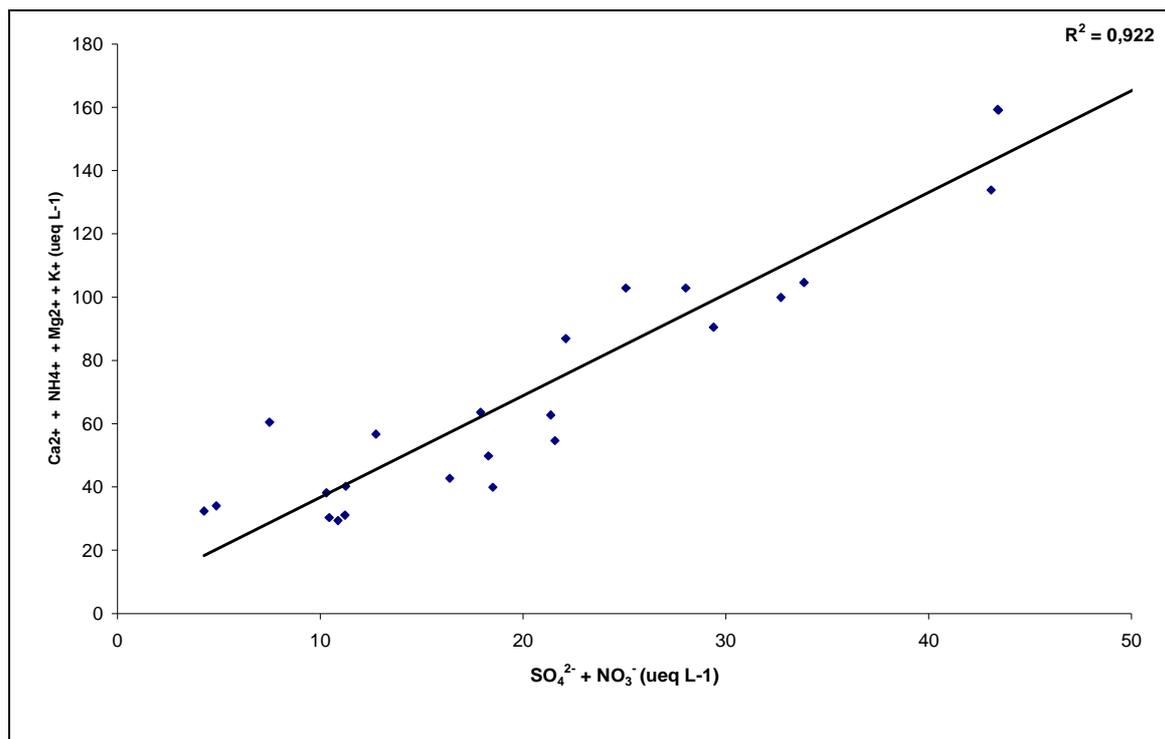


Figure 3: Relation between $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+)$ in samples wet precipitations of the tree sites studied.

The presence of a significant correlation for ions NH_4^+ and NO_3^- ($r = 0.948$) and NH_4^+ and SO_4^{2-} ($r = 0.605$) (Table 1) may indicate the occurrence of the forms NH_4NO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in the atmosphere, but usually ammonia is in the atmosphere. This significant correlation, mainly of NH_4^+ and NO_3^- , may suggest the influence of agricultural activities (Mouli *et al.*, 2005). It also shows a good correlation to Na^+ and Cl^- ($r=0.915$), indicating the presence of marine aerosol, also recorded in several studies [34, 31].

Usually, a potential for acidification in precipitation is due to the presence of H_2SO_4 , HNO_3 and organic acids [32]. These acidic species are neutralized by the presence of NH_3 and CaCO_3 , and the pH of precipitation depends on the relative abundance of these acids and bases and the reactions to neutralize them. The contribution of H_2SO_4 and HNO_3 in the events assessed was over 91%, and H_2SO_4 was responsible for 83%.

Figures 4 and 5 show the boxplot with the average concentrations of major ions in the three sites studied. The ions with the most significant concentrations were NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- and Na^+ , the last two with similar distribution in the three sites studied, indicating origin of natural precipitation. The SO_4^{2-} may derive from anthropogenic activities, sewage treatment plants, traffic of vehicles and industrial activities [35]. The

contribution of NH_4^+ is due to human and animal waste and fertilizer use in agriculture [36, 16].

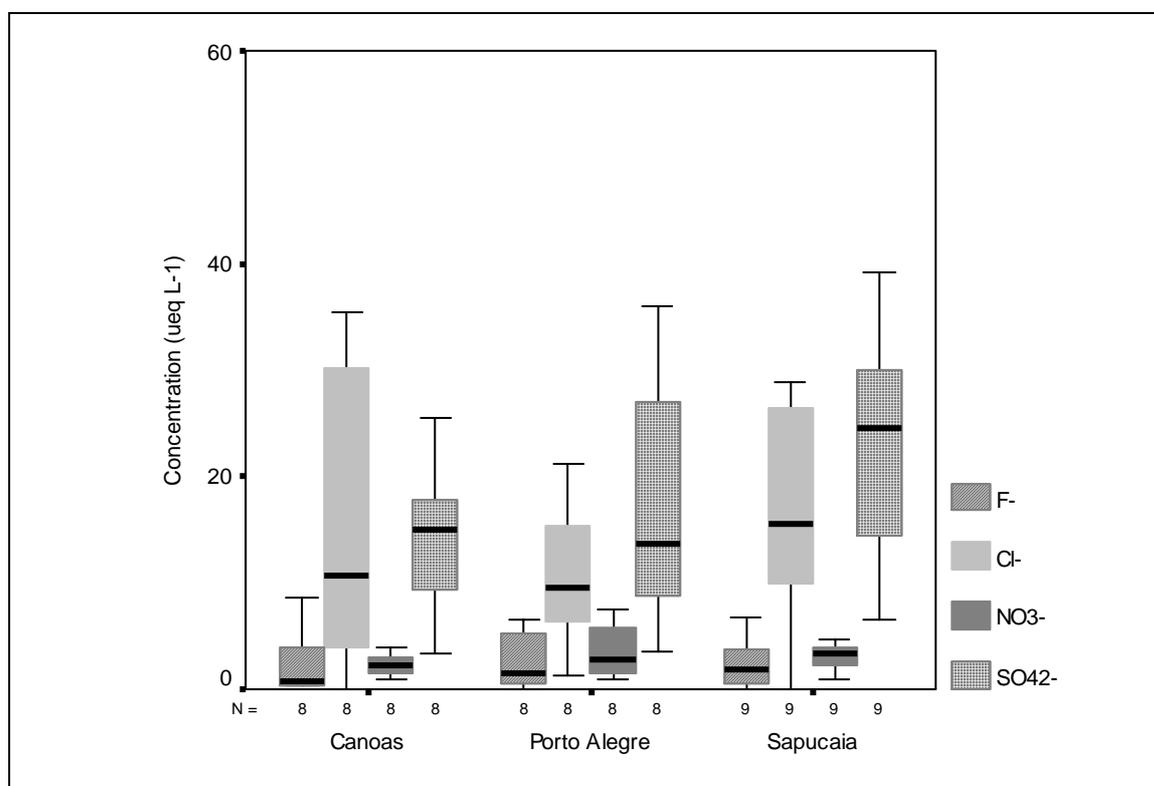


Figure 4: Boxplot, average concentration of anions, $\mu\text{eq.L}^{-1}$, in the studied region in the period from July 2005 to March 2006.

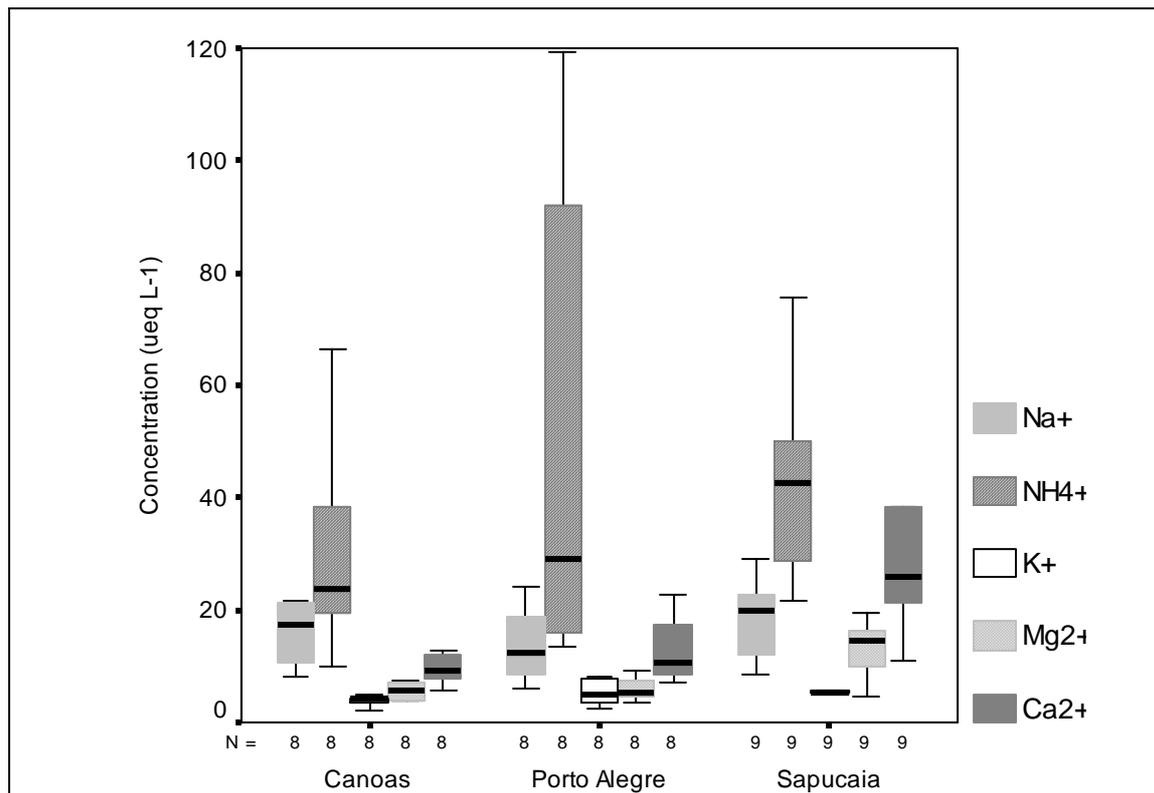


Figure 5: Boxplot, average concentration of cations, $\mu\text{eq.L}^{-1}$, in the studied region in the period from July 2005 to March 2006.

Chloride ions present in rainwater, when correlated with Na^+ is linked to the contribution of aerosols from sea salts [34, 35]. However, it may originate from anthropogenic sources, such as coal combustion, the burning of polyvinyl chloride in incinerators, and paper manufacturing. However, it was found in approximately 28% of the studied events, suggesting that Cl^- originates from industrial activities in the area. When the relation amongst the analyzed ions and Na^+ is higher than the seawater ratio, it indicates that the marine contribution is negligible, for values of ratio Cl^-/Na^+ above 1.17 indicate anthropogenic origin [37].

Sanusi [35] report that the concentrations of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} found in urban areas are usually higher than in rural areas, indicating an anthropogenic origin of these ions more associated with large urban centers.

Ions SO_4^{2-} and NO_3^- , usually more found in precipitation have a variable contribution to the acidity of rainwater. It is estimated that 60 to 70% of the contribution to samples of acid precipitation is due to H_2SO_4 and 30 to 40% to HNO_3 [34, 38]. However, the contribution of H_2SO_4 to the atmospheric acidity of precipitation has been significantly less than that of HNO_3 . This is directly related to the control of sources and

the reduction of sulfur content in oil derivatives, as opposed to less restrictive regulations in controlling NO_x emissions, particularly in the USA and Europe [39, 40].

A study reported by Luca [41] in the early 1990's in the MAPA showed a SO₄²⁻/NO₃⁻ ratio of 17.2. Migliavacca [9] in 2004 showed a decrease of about 50% in this ratio, 8.70. In the present study, the SO₄²⁻/NO₃⁻ ratio showed an average of 6.72, with a decrease of approximately 22% in less than three years. This might be related to the use of low-sulfur diesel oil in the buses of the urban transport system in the MAPA from 1996 on, and by encouraging the use of renewable fuels such as alcohol and vehicular natural gas in smaller cars.

The NH₄⁺ present in the atmosphere might originate from several sources, including the volatilization of animal residues, human excrements, natural loss by plants, biomass burning and industrial processes, such as the use or the production of fertilizers and emissions from the combustion of fossil fuels. These industrial processes, responsible for only 1% of the ammonia sources in the atmosphere, generate the high NH₄⁺ concentrations found in atmospheric precipitation [42, 43]. When fertilizers containing (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ are applied to the soil, part of these compounds may convert into NH₃, which, in its turn, may escape into the atmosphere and take part in the neutralization of rain acidity. Furthermore, part of these fertilizers may become airborne by wind action and form (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ aerosols, which can be incorporated into rain droplets. This mechanism introduced into rain droplets can also explain the ions SO₄²⁻ and NO₃⁻ [34, 16, 32].

3.2 Deposition of the metallic elements

Table 3 shows the average concentration of metallic elements (µg.L⁻¹) in the sites studied. Mn and Zn showed a higher average in Sapucaia do Sul, while Fe was higher in Porto Alegre. The other concentrations of metallic elements such as Co and Cr showed averages less than 1 µg L⁻¹, while Ni, Pb and Sr had similar average concentrations in the three sites studied. Zn showed higher concentration during the study period, evidencing high emission of Zn from anthropogenic sources, mainly in Sapucaia do Sul, located near a steel plant [44].

Table 3: Average concentration of metallic elements ($\mu\text{g.L}^{-1}$) in wet precipitation for the period from July 2005 to March 2006.

	Canoas	Porto Alegre	Sapucaia
	$\bar{X} \pm \alpha$	$\bar{X} \pm \alpha$	$\bar{X} \pm \alpha$
Co	0.161 \pm 0.0842	0.191 \pm 0.0839	0.189 \pm 0.110
Cr	0.436 \pm 0.284	0.502 \pm 0.414	0.455 \pm 0.261
Cu	1.19 \pm 0.503	1.31 \pm 0.605	1.30 \pm 0.771
Fe	6.78 \pm 6.56	11.3 \pm 15.2	6.37 \pm 3.79
Mn	3.63 \pm 1.63	4.13 \pm 1.83	14.7 \pm 9.25
Ni	0.776 \pm 0.464	1.17 \pm 0.826	0.669 \pm 0.255
Zn	22.9 \pm 13.1	23.1 \pm 9.21	38.0 \pm 19.6
Pb	1.85 \pm 2.56	0.876 \pm 0.528	0.760 \pm 0.373
Sr	0.795 \pm 0.213	0.956 \pm 0.555	1.36 \pm 0.405

\bar{X} = average concentration in $\mu\text{g.L}^{-1}$; α standard deviation.

The solubility of anthropogenic elements is consistent with several studies Al-Momani [34] and Chester [45], where mostly Zn is classified as more soluble as compared to other elements such as Ni, Cr, Cu and Pb. The moderate or high solubility of some elements may be related to some factors, including rain pH and the type of particle with which these elements are associated in the atmosphere.

Figure 6 shows the average deposition rate of the metallic elements studied. Fe, Mn and Zn showed the highest deposition rates, followed to a lesser extent by Cu, Pb and Sr. Elements such as Cd, Pb and Zn, and to a lesser extent Cu and Ni, originating from anthropogenic sources and scavenging in wet precipitation, are mainly in the dissolved form, especially at a $\text{pH} < 5$ [45]. Spoke and Jickels [46] suggested that the anthropogenic elements such as Cu, Pb and Zn are controlled by the process adsorption/desorption.

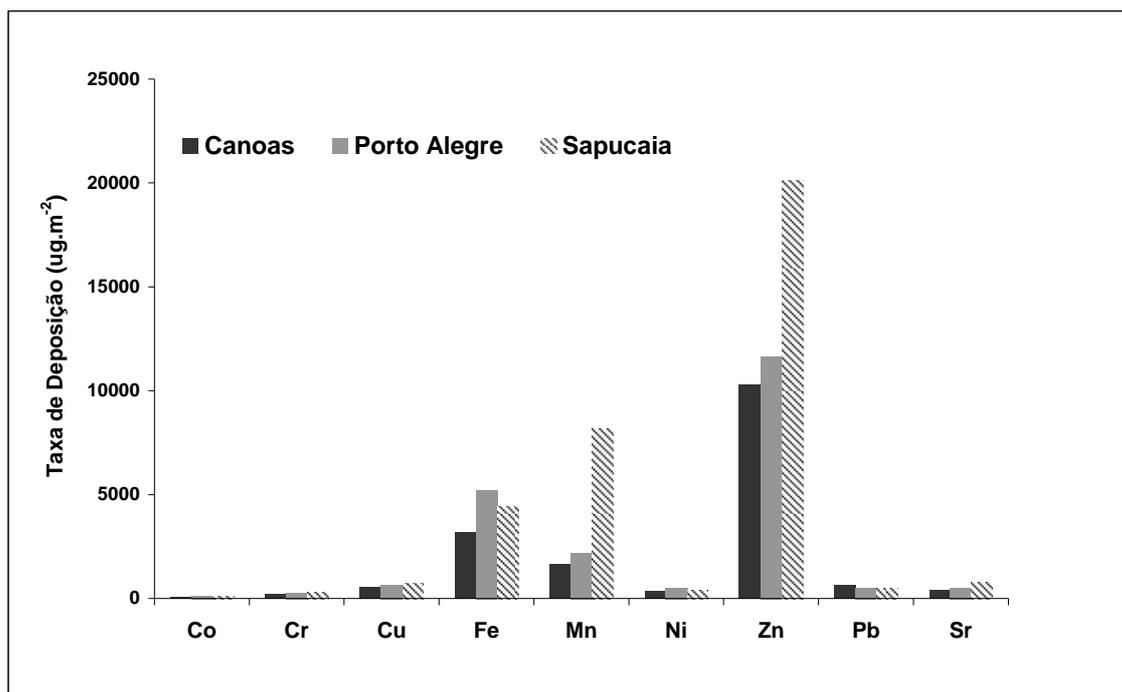


Figure 6: Deposition rate ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) to metallic elements in wet precipitation samples in Canoas, Porto Alegre e Sapucaia.

Wet precipitation can be considered an important process for removing elements associated with fine particles. Elements that show enrichment on the surface of the particles are predominantly of anthropogenic origin. Wet precipitation removes from the atmosphere about 80% of Pb, Cd, Cu, Ni and Zn, while dust precipitation removes about 40% of Fe and Al [47]. Therefore, we can relate the high rates of deposition for Fe, Mn and Zn from anthropogenic sources in the region, as evidence of anthropogenic origin are considered highly soluble in precipitation when compared to those from emissions from the surface of the Earth's crust [48].

In the present study, the deposition rates of Fe and Mn amounted to approximately 82% of the total deposition at the three sites studied, reinforcing the anthropic influence, especially the high vehicle flow and the great concentration of industrial emission sources in the state of Rio Grande do Sul. Sapucaia do Sul station had the highest deposition rate for Zn and Mn; however, this might be associated with the steel mill located near the sampling location.

The high deposition rate for Mn may be related to the speciation of this element in wet precipitation. Studies reported that the Mn present in water from rain and snow is in the soluble form of this element, Mn^{2+} [49].

Elements associated with aerosols collected in urban areas tend to have higher solubility than aerosols of natural origin, collected in rural areas. This difference is related to larger components of the Earth's crust (Al, Fe, Si, O, C, etc...), because of present low reactivity and solubility in water of variable rainfall [50, 51]. The metallic elements of anthropogenic origin tend to have high solubility in most conditions [50]. Experimental studies have shown a strong relationship between the solubility of certain metallic elements with the pH of wet precipitation. For example, Fe in higher concentration in urban aerosols showed solubilization in high pH. This can be attributed to organic complexation, one of the ways by which these metals may be kept in solution at high pH. These studies corroborate the results presented herein, where the samples studied showed an alkaline pH and a higher deposition rate for Fe and Mn (Figure 6).

Iron may be scavenged in the liquid phase of precipitation, especially by particles of natural and/or anthropogenic origin. The forms in which it occurs in the atmosphere are manifold, and its compounds may be associated with atmospheric particles in a concentration and a solubility that varies due to pH, redox potential and the presence of chemical compounds, which may act as complexing or precipitating agents.

Weschler [52] observed that depending on the pH Fe can occur in the form of $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ and $[\text{Fe}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ droplets in the air. Moreover, these authors reported that about 80% of the total Fe content is in form of oxides, while 10% are present in the ionic form Fe (III) and 10% as Fe (II).

3.3 Mineral composition

Twelve samples of the 25 studied events have been selected to assess the presence of minerals in the suspended particulate matter of the wet precipitation collected at the three sampling sites (Canoas, Porto Alegre and Sapucaia do Sul).

Table 4 shows that the minerals present in the suspended particulate matter obtained at these three sites are mostly quartz, K-feldspar and plagioclase. Clay minerals such as kaolinite, smectite and illite, and micas such as muscovite, also show up frequently. The potential sources of these minerals may be natural sources, such as soil resuspension.

Table 4: Mineralogy present suspended particulate matter by X-ray diffraction. in MAPA.

	Porto Alegre					Canoas			Sapucaia do Sul			
month/year	agu/05	dec/05	jan/06	feb/06	mar/06	jul/05	dec/05	jan/06	agu/05	sept/05	jan/06	feb/06
Mineralogy	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz		Quartz
	k-feldspar	k-feldspar	k-feldspar	k-feldspar			k-feldspar			k-feldspar		k-feldspar
	Plagioclase	Plagioclase	Plagioclase	Plagioclase		Plagioclase	Plagioclase	Plagioclase	Plagioclase	Plagioclase		Plagioclase
	Kaolinite	Kaolinite				Kaolinite	Kaolinite		Kaolinite	Kaolinite		
		Smectite		Smectite	Smectite		Smectite			Smectite	Smectite	
		Mica		Mica		Mica	Mica			Mica		
		Sulphate		Pyrite	Sulphate	Gypsum				Gypsum		
						Carbonate		Carbonate	Clorita			
								Zeolite				Zeolite
								Phosphate				

Figure 7 shows the X-ray diffraction to the three sites studied, Porto Alegre, Canoas and Sapucaia do Sul for some months analyzed, the results showed small variability of minerals.

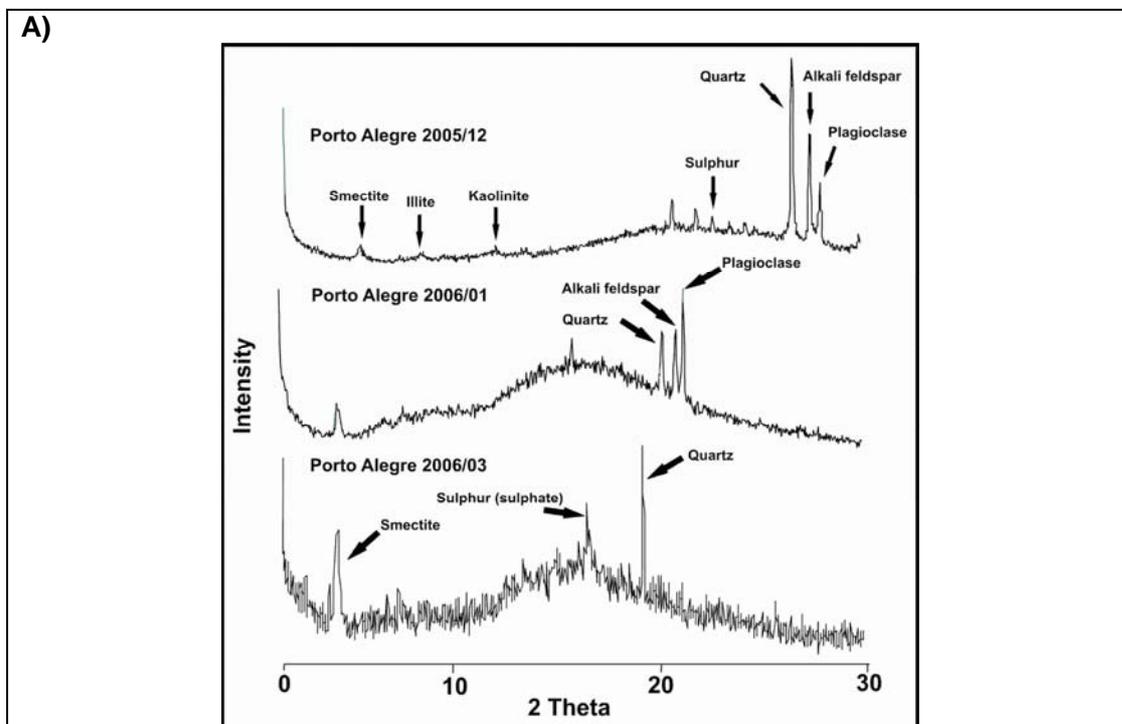


Figure 7(A): The suspended particulate matter by X-ray diffraction in Porto Alegre.

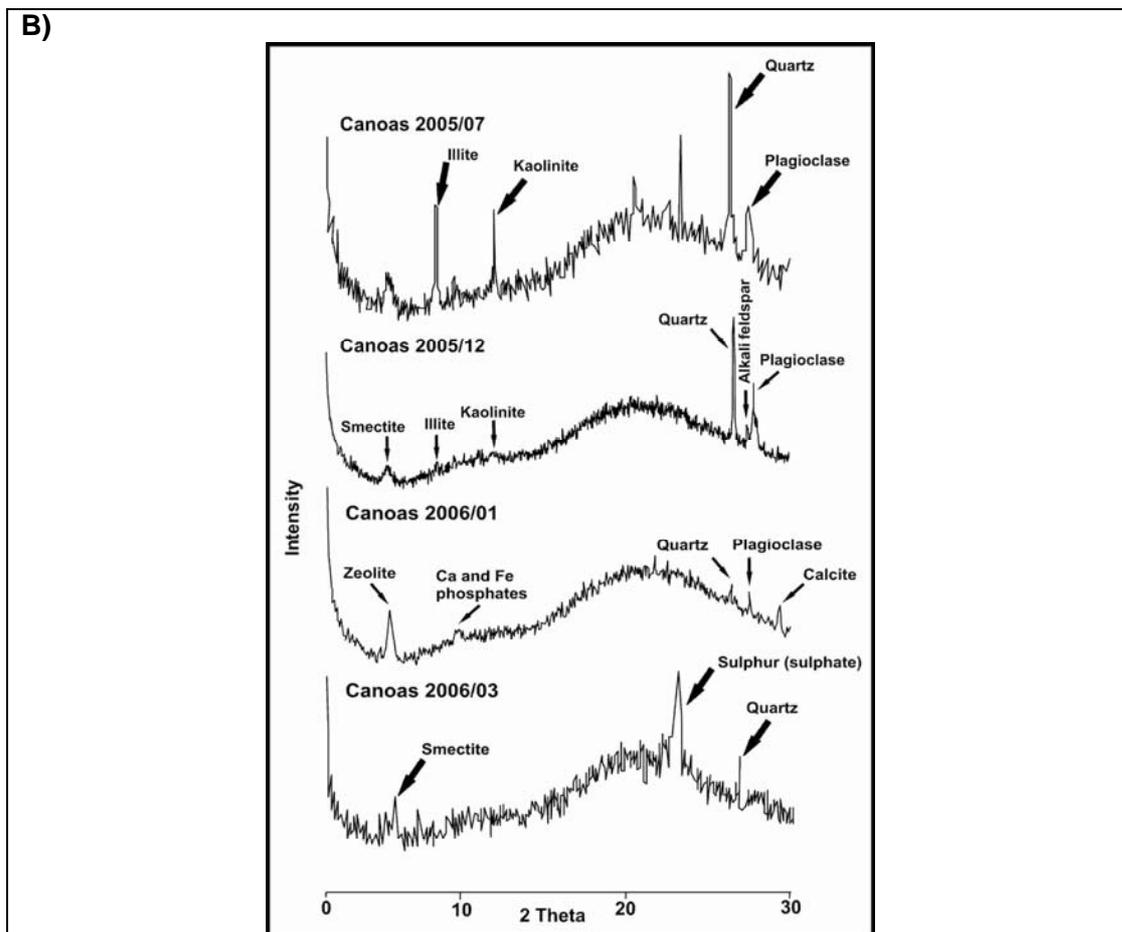


Figure 7 (B): The suspended particulate matter by X-ray diffraction in Canoas (B).

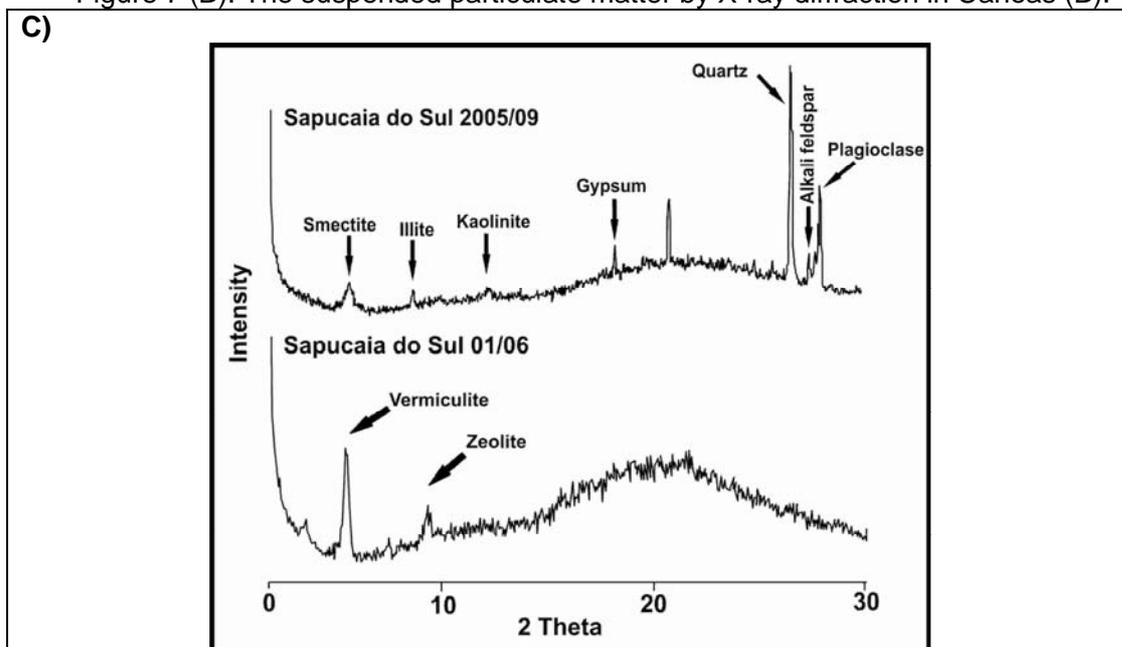


Figure 7 (C): The suspended particulate matter by X-ray diffraction in Sapucaia do Sul.

In December 2005 and February and March 2006, sulfur appears in the particulate matter in Porto Alegre, probably as sulfate and sulfide (pyrite-FeS₂). Pyrite may originate from the coalmines and coal-fired power plants located to the west of the MAPA. The sulfates and sulfides found may also originate from the oil refinery in Canoas. These data compared with the average analysis of ion SO₄²⁻ (Table 2) may explain its high concentration in Porto Alegre and Sapucaia do Sul, due to its dissolution in wet precipitation. Sulfate measured by X-ray diffractometry did not present a very clear diffractogram due to amorphous material present in the membrane with suspended particulate matter in the samples of wet precipitation.

Gypsum (calcium sulfate – CaSO₄·2H₂O) was observed in Canoas in July 2005, and in Sapucaia do Sul in September 2005. It is known that gypsum is part of the manufacturing process of cement and, therefore, it may be related to the cement plant located in Sapucaia do Sul.

Calcium carbonate (calcite-CaCO₃) and calcium phosphate (apatite-Ca₅(PO₄)₃(F,OH,Cl)) occurred only in Canoas. Zeolite was also identified in samples from Canoas and Sapucaia do Sul, while only Sapucaia do Sul showed chlorite (Mg₃(Si₄O₁₀)(OH)₂Mg₃(OH)₆). Both minerals are related to volcanic rocks of the Serra Geral.

Ca²⁺ and SO₄²⁻ concentrations in samples of wet precipitation were higher in Porto Alegre and Sapucaia do Sul (Table 1). The dissolution of minerals such as calcite (CaCO₃), chlorite (Mg₃(Si₄O₁₀)(OH)₂Mg₃(OH)₆) and gypsum (CaSO₄·2H₂O) may be related to these high concentrations, thus confirming the contribution of minerals present in the rocks and soil of the area and the contribution of the cement plant located near the Sapucaia do Sul sampling site.

EDS analysis using the scanning electron microscopy (SEM) detected the same minerals such as quartz, plagioclase, K-feldspar, chlorite and muscovite, thus not differing from X-ray diffractometry. However, oxides such as hematite (iron oxide - Fe₂O₃), ilmenite (titanium oxide - FeTiO₂), iron and manganese oxides, zinc oxides, iron compounds, aluminum and silica (Figures 8 and 9) were observed. Pyroxenes of the augite type, micas of the biotite and amphibole (hornblende) types were also present, and this may be related to the basalts of the Serra Geral and the granites of Porto Alegre.

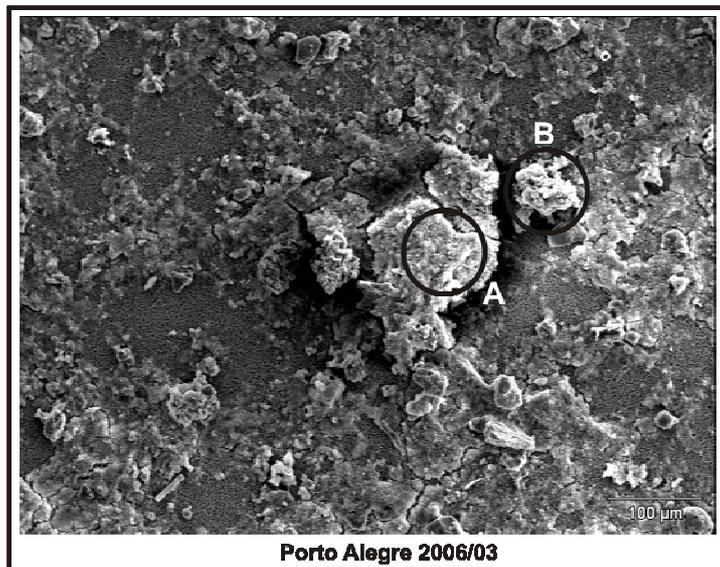


Figure 8: Characterization of the suspended particulate matter by SEM in Porto Alegre, march/2006. (A) iron and manganese oxides; (B) iron and manganese oxides and zinc oxide.

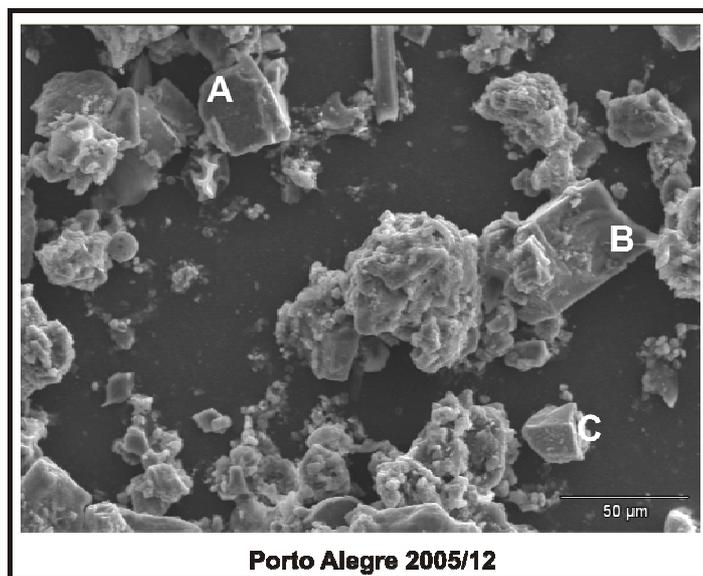


Figure 9: Characterization of the suspended particulate matter by SEM in Porto Alegre, december/2005. (A) quartz; (B) plagioclásio; (C) ilmenite

SEM results, when compared to major ions analyses and deposition rates, indicate the interaction of minerals and oxides present in the atmosphere with wet precipitation. Average concentrations of cations Ca^{2+} , Na^+ and Mg^{2+} may be related to the presence of minerals from soil dust and marine aerosols rich in these elements. Ca^{2+} values in Porto

Alegre and Canoas may be related to the pyroxene identified by the SEM; this mineral has high CaO values in its composition. The average deposition rate of Mg^{2+} found in Sapucaia do Sul may be related to chlorite, which has a high rate of magnesium. This mineral comes from the alteration of ferromagnesian rocks and it may be easily found in the atmosphere due to resuspension. The geology of Porto Alegre is formed mainly by granites, with high potassium in their composition. The average cationic value of K^+ in the area of Porto Alegre may be related to the alteration of these rocks and to wind suspension of minerals rich in K, such as alkali feldspar.

Analyses with SEM may also explain the high deposition rate of metallic minerals in the areas of study. The high deposition rates of Fe and Mn may refer to the various iron and manganese oxides identified in the SEM (Figure 8), especially in Porto Alegre. It is known that Mn is an important element for the production of steel and, together with iron, it is melted to generate a metallic alloy crucial for the automobile and construction industries. In the MAPA, we find steel plant (Gerdau Riograndense and Gerdau Aços Especiais Piratini) and the Gravataí Automotive Complex, which most certainly use this metallic alloy.

The high Zn deposition rates agree with the element detected in the SEM. Zinc is largely used in steel and iron galvanization, as protection against corrosion. The high deposition rates are in all likelihood due to zinc oxides released by the steel plant.

The solubilization of Mn, Fe and Al in aerosols from natural sources reveal that 90% of Fe and Al were in the aluminum silicate phase and approximately 70% and 20% of Mn in the aluminum silicate and oxide/carbonate phase, respectively. On the other hand, in urban aerosols of anthropogenic origin, > 10% of Fe and Al were identified in the oxide/carbonate phases and approximately 20% of Mn [53].

SEM has also detected a compound formed by Al_2O_3 , SiO_2 and Fe_2O_3 . It is known that bauxite is a heterogeneous material deriving essentially from the composition of aluminum hydroxide, iron and silica. Bauxite is used as raw material for producing alumina. Thereafter, most alumina is used as raw material in the production of metallic aluminum and ceramics. Bauxite is also commercially used as abrasive and cement. The element detected in the SEM probably originates from the various steel plant that use bauxite as abrasive and from the cement plant located in the MAPA, which uses bauxite in their production process.

3.4 Cluster analysis

Cluster analysis (CA) was applied to the data from wet precipitation chemicals in order to relate cluster groups to the homogeneity of the variables studied. The results of CA for the variables are shown in Figure 10 as dendrogram, resulting in four groups, heterogeneous amongst them, but with homogeneous variables within the group. The first group contains the major ions (NO_3^- , NH_4^+ , K^+ and F^-), the second group comprises the metallic elements (Cr, Ni and Fe), the third group includes ions Na^+ and Cl^- , and the fourth and final group clusters the variables Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mn, Zn, Sr and Cu.

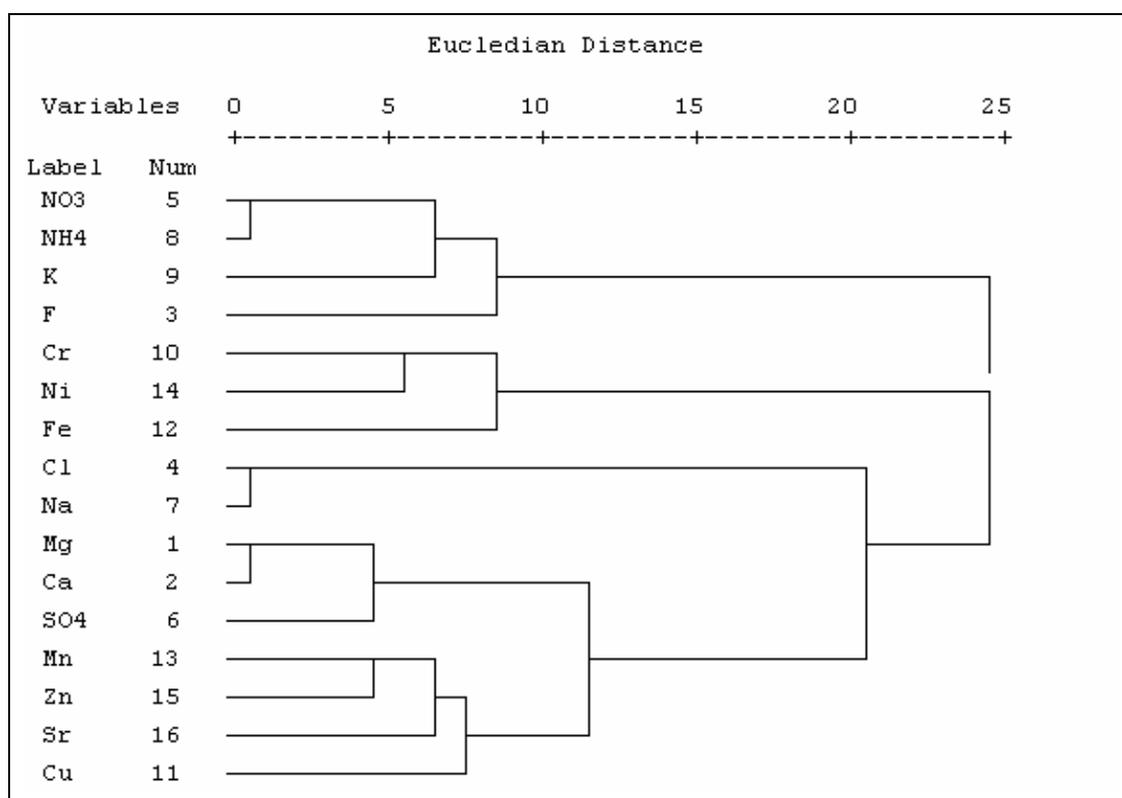


Figure 10: Dendrogram resulting from the Ward's method of hierarchical cluster analysis for the wet precipitations samples in tree sites studied.

In the first group (Cluster 1), NO_3^- , NH_4^+ , K^+ and F^- are related, being the first two ions of anthropogenic origin. These ions can be considered more soluble, because their presence was not evident in the fraction of suspended particulate matter from wet precipitation. The presence of NH_4NO_3 in the atmosphere is primarily related to processes of acidification and neutralization of wet precipitation and often to the major forms of ammonia in the atmosphere.

The second cluster (Cluster 2) is correlated with a lower deposition rate of metallic elements (Ni and Cr), except that Fe showed an average deposition rate of $28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, while the other elements did not exceed $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. The high Fe deposition rates indicate the presence of oxides containing Fe in its composition, such as hematite, ilmenite, pyrite and iron oxide itself, which was identified in the analysis by SEM (Figure 8).

Due to the strong correlation between ions Na^+ and Cl^- , they grouped in a single cluster (Cluster 3), thus corroborating their marine origin.

In the fourth and last cluster (Cluster 4), ions and elements of anthropogenic origin, mainly Ca^{2+} , SO_4^{2-} and Zn, were identified and show a significant average concentration in the chemical composition of wet precipitation (Tables 1 and 3). Ions Ca^{2+} and SO_4^{2-} are associated with the presence of such minerals as calcite and gypsum, found in rocks and soil of the region. Minerals present in the Earth's crust can strongly impact the formation of hydrometeors, especially in ice crystals and rain droplets, due to wet removal processes of particulate matter and may be one of the key processes of removal by drops nucleation and by Brownian diffusion.

Finally, the presence of these elements in different clusters formed by cluster analysis is consistent with the minerals and oxides found in the SEM analysis. The removal of these minerals and oxides is most likely related to procedures for aerosol removal by rainfall, and they can be classified as the most important, as they may act as a cloud or ice condensation nucleus and gas dissolution in drops of clouds.

4. Conclusions

Preliminary results indicate a slightly alkaline pH (average of 5.76) at the monitored sites of the MAPA. High concentrations of SO_4^{2-} , and in a lesser extent of NH_4^+ , indicate the presence of anthropogenic sources associated with vehicle flow and industrial activities. However, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} and Ca^{2+} come from natural sources, where the first three indicate the influence of sea breeze, and Ca^{2+} and Mg^{2+} come from the soil of origin.

The suspended particulate matter in the rainwater samples presents a great range of minerals as seen in the X-ray diffraction and scanning electron microscopy with SDS. It can be noted that the chemical composition of the suspended particulate matter is manifold due to the varying geology in the area of study and the source of atmospheric suspended matter. Most of times, it is classified in the group of silicates and oxides. The

highest deposition rates were observed for elements Fe, Zn and Mn, which were also found in form of oxides in the suspended particulate matter of wet precipitation. Potential sources of the minerals groups found are primarily linked to natural sources such as soil resuspension and to anthropogenic sources such as cement plants, coal-fired power stations, steel plant and petrochemical industries.

Through the four clusters formed in the CA, we were able to identify the chemical homogeneity of the variables in each cluster, characterizing the origin of each cluster formed: cluster 1, anthropogenic origin (NO_3^- , NH_4^+); cluster 2, metallic elements (anthropogenic origin); cluster 3, marine origin (Na^+ and Cl^-), and, finally, cluster 4, with the largest number of variables (Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mn, Zn, Sr and Cu), of which the most important are Ca^{2+} , SO_4^{2-} and Zn, basically of anthropogenic contribution.

Acknowledgments

We wish to thank CNPq and FAPERGS for their financial support. We are further thankful to the Sampling Department of FEPAM for their support for collecting the samples, and to FEPAM's Chemistry Lab.

References

- [1] J. H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change. Ed. J. Wiley & Sons, New York, 1998.
- [2] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press (Eds), New York, 2000.
- [3] P.A. Souza, W. Z. Mello, J. Maldonado, H. Evangelista, Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Quim. Nova*, 29 (2006) 471-476.
- [4] J.N. Galloway, R.J. Charlson, M.O. Andreae, H. Rhode, M.S. Marston, The biogeochemical Cycling of Sulphur and Nitrogen in the Remote Atmosphere (NATO ASI Series) (1984) Reidel, Dordrecht.
- [5] G.P. Ayres, R.W. Gillet, P.W. Selleck, S.T Bentley, Rainwater composition and acid deposition in the vicinity of the fossil fuel-fired plants in southern Australia, *Water, Air, Soil Pollut.* 85 (1995) 2313–2318.
- [6] J.S. Galpin, C.R. Turner, Trends in composition of rain quality data from South African interior, *South African Journal of Science* 95 (1999) 225–228.
- [7] B.K. Lee, S.H. Hong, D.S. Lee, Chemical composition the precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmos. Environ*, 34 (2000) 563-575.
- [8] W. Marquardt, E. Bruggemann, A. Renate, H. Herrmann, D. Moller, Trends of pollution in rain over East Germany caused by changing emissions, *Tellus B*53 (5) (2001) 529-545.

- [9] D. Migliavacca, E.C Teixeira, F. Wiegand, A.C.M. Machado, J Sanchez, Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 1829–1844.
- [10] Ż. Polkowska, A. Astel, B. Walna, S. Małek, K. Mędrzycka, T. Górecki, J. Siepak, J. Namieśnik, Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 837–855.
- [11] M. Placet, D.B. Streets, First interim assessment, National acid precipitation assessment programme, Jackson Place, NW, Washington DC, 1987.
- [12] L.T. Khemani, G.A. Momin, M.S. Naik, P.S. Prakasa Rao, R. Kumar, B.V. Ramana Murthy, Impact of alkaline particulates on pH of rainwater in India. *Water, Air, Soil Pollut.* 24 (1985) 365-76.
- [13] T.N. Mahadevan, B.S. Negi, V. Meenakshy, Measurements of elemental composition of aerosol matter and precipitation from a remote continental site in India, *Atmos. Environ.* 23 (1989) 869–874.
- [14] M.S. Naik, G.A. Moin, A.G. Pillai, P.D. Safai, P.S.P. Rao, L.T. Khemani, Precipitation chemistry at Singhad a hillstation in India, *Water, Air, Soil Pollut.* 85 (1995) 2161–2166.
- [15] U.C. Kulshrestha, M.J. Monika, R. Sekar, G.S.R. Sastry, M. Vairamani, Chemical characteristics of rainwater at an urban site of South Central India, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 3019–30 26.
- [16] A. Saxena, U. C. Kulshrestha, N. Kumar, K. M. Kumari, S. S. Srivastava, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 3405-3412.
- [17] G.S. Satsangi, A. Lakhani, P. Khare, S.P. Sing, K.M. Kumari, S.S. Srivastava, Composition of rain water at a semi-arid rural site in India, *Atmos. Environ.* 32 (21) (1998) 3783-3793.
- [18] S. Balachandran, P.S Khillare, Occurance of acid rain over Delhi, *Environ. Monit. Assess.* 71 (2001) 165–176.
- [19] FEPAM, Relatório de qualidade do ar no Estado do Rio Grande do Sul 2001/2002, in: Série Relatórios / Secretária Estadual do Meio Ambiente, Porto Alegre, 2003.[20] IBGE: Instituto Brasileiro de Brasileiro de Geografia e Estatística, <http://www.ibge.gov.br/home.htm>
- [21] R. Midugno, Comportamento Geoquímico dos metais associados com hidrocarbonetos de petróleo na área da Refinaria Alberto Pasqualini S/A, Canoas, RS. In: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [22] L.D. Oliveira, E. Koester, E. Soliani, Geoquímica das rochas graníticas pós-transcorrentes da região de Porto Alegre e Viamão, RS, *Geochim. Brasil.* 15(1/2) (2001) 65 - 92.
- [23] M. Franzen, Análise da contaminação por nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas e sedimentos do Arroio Sapucaia, RS, in: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- [24] ASTM, Standard guide for choosing locations and sampling methods to monitor atmospheric deposition at non-urban locations: D 5111-99, West Conshohocken, PA, v.11.03 (2006) 440-448.
- [25] D. Migliavacca, E.C. Teixeira, M. Pires, J. Fachel, Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil, *Atmos. Environ.* 38/11 (2004) 1641-1656.

- [26] ASTM, Standard guide for preparation of material used for the collection and preservation of atmospheric wet deposition: D 5012-01, West Conshohocken, PA, v.11.03 (2008) 387-391.
- [27] S. Barrionuevo, R.S.H. Nascimento, A.C.M. Machado, M. Pires, Caracterização química da precipitação atmosférica por cromatografia iônica, in : FINEP/PADCT/CIAMB/FABERGS/FEPAM (Eds), Estudos ambientais em Candiota: carvão e seus impactos, Porto Alegre, 2004, pp. 193-200.
- [28] T.C. Alves, Caracterização Geoquímica de um perfil de alteração em rochas graníticas no Parque Estadual de Itapuã/RS. In: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- [29] L.C. Duarte, P.L. Juchem, G.M. Pulz, T.M.B Martini, N. Chodur, A. Liccardo, A.C. Fischer, R.B. Acauan, Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, *Pesquisas*, 30(2) (2003), 3-15.
- [30] Ş. Tokalioğlu, Ş. Kartal, Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey), *Atmos. Environ.* 40 (2006) 2797-2805.
- [31] C. P. Mouli, V.S. Mohan, S. J. Reddy, Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 999-1008.
- [32] G. Kaya, G. Tuncel, Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 3985-3998.
- [33] A. Alastuery, X. Querol, C.R. Aura Chaves, A. Carratala, A. Lopez-Soler, Bulk deposition in rural area located around a large coal-fired power station, Northeast Spain, *Environ. Pollut.* 106 (1999) 359-367.
- [34] I.F. Al-Momani, O.Y. Ataman, A. M. Anwari, S. Tuncel, C. Köse, G. Tuncel, Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey, *Atmos. Environ.* 29 (1995) 1131-1143.
- [35] A. Sanusi, H. Wortham, M. Millet, P. Mirabel, Chemical composition of rainwater in eastern France, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 59-71.
- [36] L. B. L. S. Lara, P. Artaxo, L. A. Martinelli, R. L. Victoria, P. B. Camargo, A. Krusche, G. P. Ayers, E. S. B. Ferraz, M. V. Ballester, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 4937-4975.
- [37] W.C. Keene, A.A.P. Pszenny J.N. , Galloway, M.E. Hawley, Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation, *J. Geophys. Res.* 91 (1986) 6647-6658.
- [38] B. Tuncer, B. Bayar, C. Yesilyurt, G. Tuncel, Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey), *Atmos. Environ.* 35 (2001) 5989 - 6002.
- [39] E.R. Byron, R.P. Axler, C.R. Goldman, Increased precipitation acidity in the central Sierra Nevada, *Atmos. Environ.* 21 (1991) 271-275.
- [40] H.A. Khawaja L. , Husain, Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York. *Atmos. Environ.* 24A (1990) 1869-1882.
- [41] S.J. Luca, L.B. Milano, C.N. Ide, Rain and urban storm water quality, *Water Sci. Technol.* 23 (1991) 133-140.

- [42] C. Ugucione, E. P. Felix, G. O. Rocha, A. A. Cardoso, Daytime and nighttime removal processes of atmospheric NO₂ e NH₃ in Araraquara's region – SP, *Eclét. Quim.* 27 (2002) 1–9.
- [43] M. Flues, P. Hamma, M.J.L. Lemes, E.S.K. Dantas, A. Fornaro, Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 2397-2404.
- [44] F.G. Carvalho, A. Jablonski, E.C. Teixeira, Estudo das partículas totais em suspensão e metais associados em áreas urbanas, *Quim. Nova*, 23(5), 2000, 1-4.
- [45] R. Chester, K.J. Murphy, F. J. Lin, A.S. Berry, G.F. Bradshaw, P.A. Corcoran, Factors controlling the solubilities of trace elements from non-marine aerosols deposited to the sea surface by the dry deposition mode, *Mar. Chem.* 42 (1993), 107–126.
- [46] L.J. Spokes, T.J. Jickels, Speciation of metals in the atmosphere. *In the. Ure, A.M.; Davidson, C.M., eds; Chemical speciation in the environment, Chapman & Hall (1995).*
- [47] R.A. Duce, N.W. Tindale, The atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 36 (1991) 1715-1726.
- [48] T.E. Graedel, C.J. Weschler, M.L. Mandich, Influence of transition metal complexes on atmospheric acidity, *Nature*, 315 (1985) 240-242.
- [49] A.M. Ure, C. M. Davidson, Chemical Speciation in the Environment, *Blackwell Science*, second ed., 2002.
- [50] T.D. Jickells, T.D. Davies, M. Tranter, S. Landsberger, K. Jarvis, P. Abrahams, Trace elements in snow samples from the Scottish Highlands: sources and dissolved/particulate distributions, *Atmos. Environ.*, 26A (1992) 393-401.
- [51] R. Losno, G. Bergametti, P. Carlier, G. Mouvier, Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, *Atmos. Environ.*, 25A(1991) 763-770.
- [52] C.J. Weschler, M.L. Mandich, T.E. Graedel, Speciation, photosensitivity and reactions of transition metal ions atmospheric droplets, *J. Geophys. Res.* 91 (1986) 5189-5204.
- [53] M. Pires, *Meio Ambiente e carvão*, eds. FINEP/PADCT-GTM/CAPES/ PUCRS/ UFSM/ FEPAM, Porto Alegre, 2002.

CAPÍTULO 3

ARTIGO 2

PRECIPITAÇÃO ÚMIDA ASSOCIADA AO BIOMONITORAMENTO ATIVO COM *Lolium multiflorum* NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE, SUL DO BRASIL²

² Artigo será submetido ao periódico Environmental Pollution, co-autores: Teixeira, E.C. e Raya-Rodriguez, M.T

ABSTRACT

This paper aims to study the relationship between the biomonitoring data, with the *Lolium multiflorum* Lam. Gramineae, and chemical parameters of wet precipitation in four locations in the Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA), in southern Brazil, from May-December 2007. In wet precipitation were the pH and deposition rate for major ions and metallic elements. The ions Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ and Ca^{2+} had the highest deposition rates which represented a high enrichment factor for the Ca^{2+} , K^+ and SO_4^{2-} . The metallic elements Zn, Fe and Mn have the highest deposition rates in most months studied. As of biomonitoring parameters were assessed the activity of nitrate reductase enzyme, the sulfur content and accumulation of metals in leaf area of the species *Lolium multiflorum*. As a way to integrate the results of biomonitoring and wet precipitation was applied to hierarchical cluster analysis by Ward's method, which was identified two clusters with similar characteristics, the Cluster 1, grouped the less rainy months and sites of exposure that did not show high values of variables in biomonitoring and wet precipitation, including the control (station Porto Alegre/Control). The Cluster 2 was characterized by the correlation between the months of higher rates of rainfall with the greatest accumulation of metallic elements and sulfur content in species *L. multiflorum* and higher deposition rates of metallic elements and major ions in the samples of wet precipitation in the region studied. The integration of data from biomonitoring and the chemical composition of wet precipitation in the region studied, indicated levels of contamination due to association with the months of greatest accumulation of metallic elements in biomonitoring species with highest rates of deposition found in the wet precipitation. Thus/Therefore, the biomonitoring with *Lolium multiflorum*, can be applied as an appropriate tool for mapping levels of air pollution in different regions.

Key-words: biomonitoring, atmospheric precipitation, cluster analysis

1. Introdução

A industrialização paralela ao crescimento acelerado de grandes centros urbanos criou demandas, muitas vezes desordenadas, como os meios de transportes. Assim, na metade do século XX começou a surgir um tipo de poluição associado às emissões veiculares. As emissões veiculares começaram a serem reconhecidas somente a partir de 1915, a exemplo de Los Angeles, mas foram realmente admitidas como principal fonte de poluição atmosférica somente nos anos 50. 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 dos veículos automotores, e secundariamente, às emissões originadas de processos industriais (Sandrin, 2007).

Em regiões industrializadas, podemos encontrar poluentes adicionais, subprodutos industriais gasosos, produtos da queima incompleta de combustíveis fósseis e emissões industriais típicas (CO_2 , NH_3 , H_2SO_4 , óxidos de enxofre e nitrogênio, metais pesados, óxidos de metais). Estas substâncias químicas podem ser dissolvidas na precipitação e, então, rapidamente incorporadas nos ciclos elementares podendo ocorrer permanentes mudanças nos processos geoquímicos dos ecossistemas afetados (Polkowska *et al.*, 2005).

A chuva, ou precipitação atmosférica, é um dos principais processos, e porque não dizer o mais importante, de remoção de poluentes ou espécies inorgânicas e orgânicas da atmosfera. Desta forma, a contaminação da água da chuva por poluentes atmosféricos tem apresentado um grande interesse de pesquisa nas últimas décadas (Galloway *et al.*, 1984; Ayres *et al.*, 1995; Galpin e Turner, 1999; Lee *et al.*, 2000; Marquardt *et al.*, 2001, Migliavacca *et al.*; 2005).

No Brasil, em grandes centros urbanos ou regiões metropolitanas como São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Porto Alegre encontram-se uma variedade de poluentes, estes podem ser classificados com relação a sua origem, estado físico e composição química, nas diversas formas de ocorrência como gases, partículas, aerossóis, chuva, neblina, névoa, fumaça, etc.

No sul do Brasil, de acordo com estimativas realizadas pela FEPAM no inventário de emissões atmosféricas oriundas de fontes móveis e fixas para Região Metropolitana de Porto Alegre, então com 22 municípios, em 1991, foi evidenciado que as emissões de

origem veicular, principalmente de óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO), são mais relevantes que as provenientes de atividades industriais. Em 2001 foi realizado, pelo mesmo órgão, um inventário das emissões veiculares da RMPA, os resultados indicam que a gasolina tem uma participação mais expressiva na geração de CO, HC e CHO. Em contrapartida, o diesel tem participação mais significativa na produção de NO_x e SO_x . Já o material particulado (MP) tem como fontes mais expressivas o diesel e pneus (Melchior *et al.*, 2003).

Desta forma, o reconhecimento dos efeitos desses poluentes sobre organismos vegetais tem levado a diversos estudos em regiões potencialmente comprometidas em relação à poluição do ar (Klumpp *et al.*, 2004). Os registros dos efeitos da qualidade do ar, imissões, sobre órgãos de vegetais vêm sendo realizados desde o início da década de 50. Na década de 70, foi publicado o primeiro “*Atlas em cores sobre o efeito de dióxido de enxofre sobre plantas*” com base em experiência de campo e de laboratório (Arndt *et al.*, 1995).

Nos vegetais podemos avaliar o impacto da poluição atmosférica através de respostas fisiológicas, bioquímicas, morfológicas e através da acumulação de substâncias (Larcher, 2000). Algumas respostas dos efeitos sobre as espécies e a vegetação tropical foram descritos por Klumpp *et al.* (1994), Arndt *et al.* (1995), Klumpp *et al.* (1996), Oliva *et al.* (1997), Domingos *et al.* (1998), Domingos *et al.* (2004), Oliva e Figueiredo (2005), Perry (2007), Divan Junior *et al.* (2007), Divan Junior *et al.* (2008).

Gramíneas têm sido largamente utilizadas como bioindicadores de poluição atmosférica, principalmente no que se refere ao acúmulo de SO_2 e a elementos metálicos. A espécie de *Lolium multiflorum* (azevém) tem sido utilizada como acumulador para flúor, enxofre e metais pesados (Divan Junior, 1994). Desta forma, com o conhecimento em conjunto da composição química da precipitação atmosférica e do acúmulo de variáveis (SO_2 , nitrato redutase e elementos metálico) na espécie bioacumuladora *Lolium multiflorum*, será possível avaliar os níveis de poluição e seus efeitos em uma determinada região.

O objetivo do presente trabalho foi estudar a correlação da composição química da precipitação atmosférica com a bioindicação, através da espécie *Lolium multiflorum*, em três locais da Região Metropolitana de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, utilizando como ferramenta integradora dos dados a análise estatística multivariada.

2. Materiais e métodos

2.1 Área de estudo

A área de estudo compreende os municípios de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, localizados na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) (Figura 1). A RMPA situa-se na região centro-leste do estado do Rio Grande do Sul. Ao sul, é banhada pela Laguna dos Patos; a leste, há a Planície Costeira e o Oceano Atlântico (a uma distância que varia de 80 a 100 km); a norte, há a Formação Serra Geral caracterizada por uma região de planalto, que declina moderadamente em direção ao sul e abruptamente em direção a leste; e a oeste, há a Depressão Periférica (onde há a ocorrência de minas de carvão). Isto faz com que ao sul da RMPA tenhamos altitudes mais baixas que 20 metros e mais ao norte chegue a mais de 300m. Especialmente, a região industrial da RMPA se estende desde o Município de Guaíba; a sudeste de Porto Alegre; em direção norte, passando pela capital, atingindo Canoas, Esteio e Sapucaia do Sul, alcançando o vale coureiro calçadista do rio dos Sinos. É nesta direção norte, seguindo pelo importante eixo rodoviário representado pela BR-116, que encontra-se a periferia mais dinâmica da Região Metropolitana (FEPAM, 2003).

A região estudada é formada por 31 municípios distribuídos em uma área de 9.825,61 km², onde aproximadamente 36% (3,7 milhões de habitantes) da população do Rio Grande do Sul está concentrada (IBGE, 2008). 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, termoelétricas. Podemos dar destaque para as seguintes: refinaria de petróleo (Alberto Pasqualini - REFAP S.A), indústria de celulose (Grupo Aracruz Celulose), siderúrgicas (Riograndense e Gerdau Aços Especiais Piratini), usinas termelétricas movidas a carvão (Termelétrica de Charqueadas - TERMOCHAR e Usina Termelétrica de São Jerônimo - USTJ) e III Pólo Petroquímico.

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, que representam 20% do total de 3,1 milhões de carros da frota total no estado (FEPAM, 2003). A frota veiculares no Estado, entre 1997 e 2002, apresentou um acréscimo médio de 5% ano. Com base nesta taxa de crescimento, em 2010 a frota deverá estar em torno de 5 milhões de veículos. Aproximadamente 79% da frota de veículos utilizam a gasolina como combustível, 9% diesel e 8% álcool. Além disto, tem-se na RMPA um intenso fluxo de veículos, como exemplo o eixo inferior da BR-116,

onde o fluxo é de aproximadamente 150 mil veículos/dia, e que gera grande liberação de poluição veicular para a atmosfera.

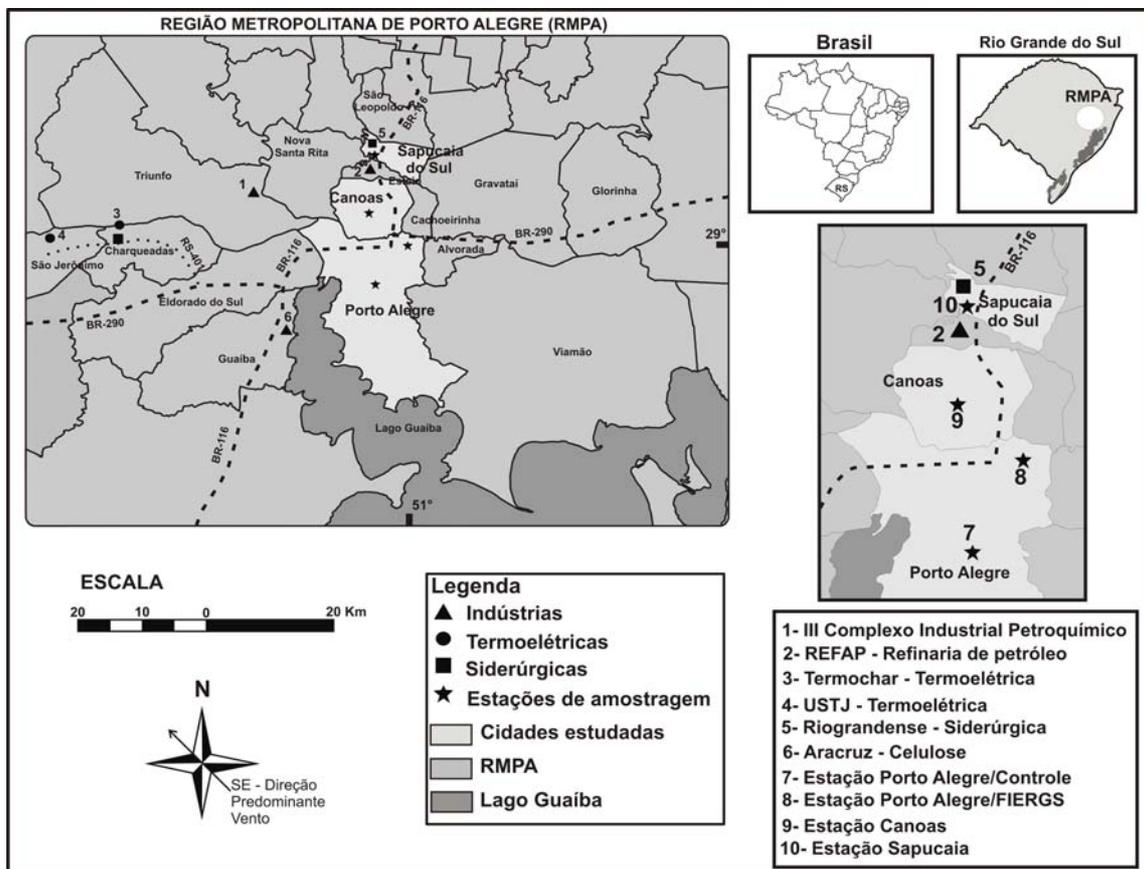


Figura 1: Localização da área de estudo, RMPA.

Devido a sua localização, a RMPA apresenta clima fortemente influenciado pelas massas de ar frio que migram das regiões polares. As estações são bem definidas e os índices de chuva são bem distribuídos ao longo do ano. A média histórica da precipitação é de 1300 – 1400 mm ano⁻¹. Os ventos predominantes são de SE, primeira direção e NE como segunda direção preferencial. Pelo sistema internacional de classificação climática de Köppen, a região enquadra-se 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 (INPE – CPTEC, 2008).

A precipitação registrada na estação meteorológica de Porto Alegre (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET) para o período estudado, maio a dezembro de 2007, pode ser observada na Figura 2, que mostra também a média histórica de precipitação para 1961-1990, na mesma estação. Observa-se que as chuvas são bem distribuídas

durante o ano. Entre os meses estudados podemos observar que maio, outubro, novembro e dezembro foram os meses com menor volume de chuvas, e entre junho e setembro/2007 foram os meses mais chuvosos.

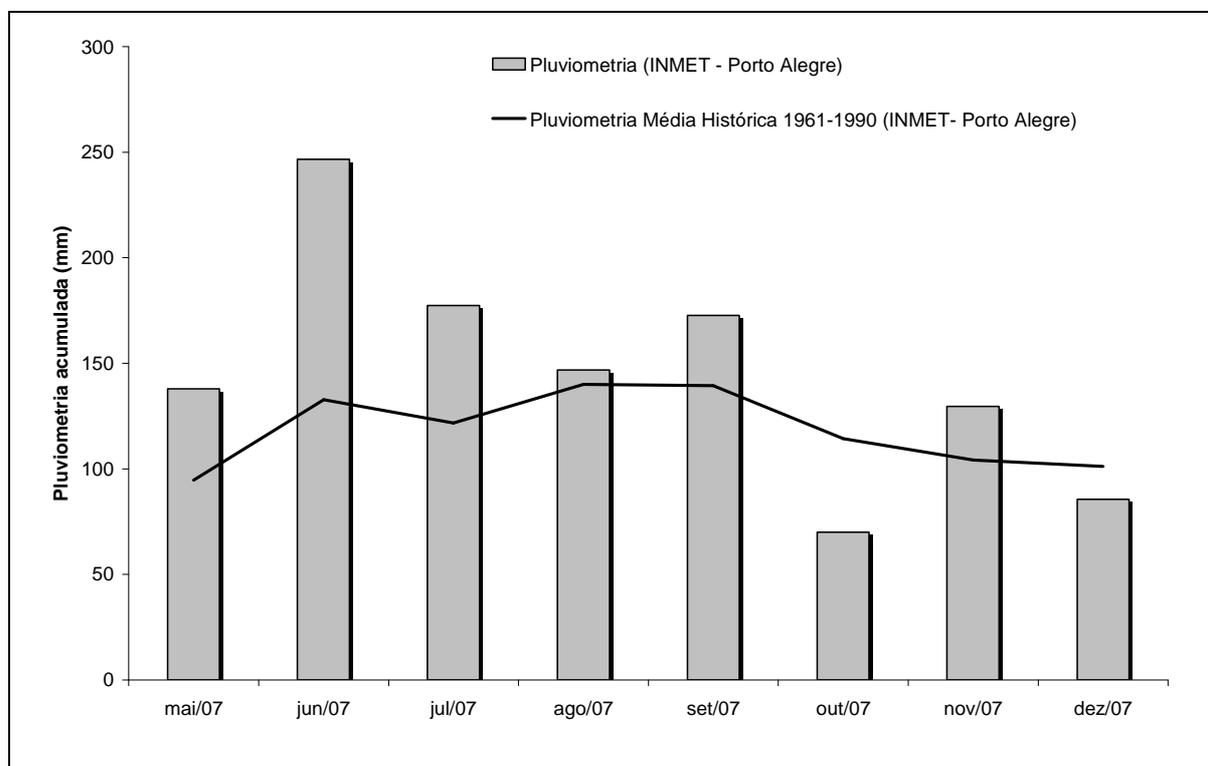


Figura 2: Distribuição da pluviosidade acumulada para o período de maio a dezembro de 2007, Estação Meteorológica de Porto Alegre (INMET).

2.2 Estações de amostragem/exposição

Os sistemas de exposição do biondicador e de coleta da precipitação úmida foram instalados em quatro locais da RMPA: estação Porto Alegre/Controle, estação Porto Alegre/FIERGS, estação Canoas e estação Sapucaia, conforme mostra a Tabela 1. A estação Canoas e Sapucaia situam-se em uma área com intensa emissão de poluentes veiculares e de fontes industriais, como atividades do refino de petróleo, siderurgia, indústria de cimento, etc... Em Porto Alegre foram selecionados dois locais: o controle (Porto Alegre/Controle) localizado na casa de vegetação da Divisão de Biologia/FEPAM, nas proximidades do Jardim Botânico de Porto Alegre, e a estação Porto Alegre/FIERGS localizada na área mais ao norte da cidade.

Tabela 1: Localização das estações de amostragem da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA).

Município	Estações de Amostragem	Coordenadas Geográficas X (latitude) / Y (longitude)
Porto Alegre	Porto Alegre/Controle	30° 02' 55" S / 51° 10' 55" W
	Porto Alegre/BIERGS	29° 58' 39" S / 51° 06' 48" W
Canoas	Canoas	29° 55' 19" S / 51° 10' 41" W
Sapucaia do Sul	Sapucaia	29° 49' 14" S / 51° 10' 15" W

As amostras de precipitação úmida foram coletadas por evento chuvoso nos quatro locais selecionados da RMPA, no período de maio a dezembro de 2007, de acordo com normas para a localização de amostradores de deposição atmosférica (ASTM D 5111-99, 2006). O amostrador de precipitação úmida foi instalado a uma altura de 1,5 m do nível do solo. Os frascos de coleta e armazenagem foram lavados, previamente com uma solução de Extran Neutro (Merck), e posteriormente com água Tipo I (Milli-Q-Millipore), com vários enxágües (ASTM 5012-01, 2008).

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 este dados a cada 2 minutos, em um sistema de aquisição de dados, memória de 64Kb. O sensor de pH foi calibrado com solução padrão Merck (pH 4,0 e 7,0) a cada 15 dias.

2.3 Análises químicas da precipitação úmida

Logo após cada coleta, as amostras de precipitação úmida 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 100mL, foram filtradas em membrana éster celulose, com 0,22 µm de poro e 47mm de diâmetro (Millipore), para determinação de íons maiores,

preservadas com clorofórmio, e de elementos metálicos, preservadas com HNO₃ Supra Puro (MERCK) até pH <2. As amostras, depois de preservadas, foram estocadas a 4°C até posterior análise química, período este inferior a 30 dias.

Os íons maiores 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⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e F⁻) e cátions (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e NH₄⁺), respectivamente. Foram utilizados padrões de referência para água de chuva (CRM 408 e CRM 409). 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⁻¹ para F⁻; 0,03 mg.L⁻¹ para Cl⁻; 0,02 mg.L⁻¹ para NO₃⁻; 0,01 mg.L⁻¹ para SO₄²⁻; 0,05 mg.L⁻¹ para Na⁺, NH₄⁺, K⁺ e Ca²⁺; 0,01 mg.L⁻¹ para Mg²⁺.

A análise dos elementos metálicos 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 Ultrasônico acoplado. Foram utilizadas soluções padrão certificadas (PURE). As amostras foram realizadas em triplicadas, com uma reprodutibilidade de dados satisfatória e com um coeficiente de variação menor ou igual a 3%. Os limites de detecção foram de 0,5 µg. L⁻¹ para Cu, Sr, Ni, Co, Cr e Pb, de 1,0 µg. L⁻¹ para Fe e Mn e de 3,0 µg. L⁻¹ para Zn.

2.4 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) para algumas espécies iônicas na precipitação úmida da região estudada foi calculado de acordo com a expressão abaixo, proposta por Keene *et al.* (1986):

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{C}\right)_{amostra}}{\left(\frac{X}{C}\right)_{referência}}$$

Onde, X é a concentração dos íons de interesse e C é a concentração do íon de referência, no caso o Na⁺.

2.5 Biomonitoramento com *Lolium multiflorum*

As gramíneas da espécie *Lolium multiflorum* Lam.-Gramineae foram cultivadas em vasos plásticos contendo substrato padronizado, a partir de quantidade previamente estabelecida de sementes, em torno de 0,3g. Os vasos permaneceram em casa de vegetação, localizada na Divisão de Biologia da FEPAM, durante o período de duas semanas.

Após o período de cultivo, três vasos de *Lolium multiflorum* foram expostos em estantes de exposição padronizadas, a 1,5m acima do solo, nos mesmos locais selecionados para a amostragem da precipitação úmida, por no mínimo 30 dias, no período de maio a dezembro de 2007, acarretando um total de sete exposições em cada local. Após cada exposição, os vasos foram retirados dos locais e levados para o Laboratório de Bioindicação Vegetal do Centro de Ecologia da UFRGS, sendo substituídos sucessivamente por novos vasos com *L. multiflorum*. De acordo com protocolo padronizado para biomonitoramento pela Associação Alemã de Engenharia (VDI) e pelo Instituto Alemão de Padronização Metodológica (DNI), o tempo de exposição mínima para plantas de *L. multiflorum* acumularem enxofre e metais pesados é de 28 dias (Sandrin, 2007).

No Laboratório de Bioindicação Vegetal do Centro de Ecologia (UFRGS) os ensaios de acumulação de enxofre, teor de nitrato redutase foram realizados na área foliar do biondicador. A determinação da concentração de elementos metálicos (Cu, Sr, Ni, Co, Cr, Pb, Fe, Mn, Zn), também na área foliar, foi realizada no Laboratório de Química da FEPAM. O valor da biomassa seca variou de 2,00 e 6,00g.

A determinação do teor da enzima nitrato redutase, indicadora da presença de NO₂ no ar, foi realizada nas folhas frescas das plantas, a partir da metodologia colorimétrica em Fotômetro Merck SQ300, descrito por Klumpp (1989).

O restante das folhas frescas foram lavadas com água deionizada e colocadas em sacos de papel, secas em estufa a 70°C por no mínimo 72 horas. Uma alíquota, de aproximadamente 300mg de folhas secas foi moída em moinho Wiley (modelo MA 048, Marconi) com malha de 30mesh, para a determinação da concentração de enxofre acumulado. A análise de enxofre foi realizada utilizando o equipamento LECO SC-132, princípio baseado na absorção de energia no espectro do infravermelho (IR) pelo enxofre quando este é oxidado a dióxido de enxofre.

A determinação de elementos metálicos foi realizada no Laboratório de Química da FEPAM, uma alíquota de cada amostra do biodicador exposto, correspondente a 0,25 ou 0,5 g de massa seca, dependendo da quantidade de material vegetal disponível, foi digerida em forno de microondas (marca CEM) com ácido HNO₃ concentrado (5 mL) e água tipo I (Milli-Q-Millipore) (2 mL) por dois ciclos de 6 minutos. O extrato concentrado foi avolumado em balão de 50 mL com água Tipo I (Milli-Q-Millipore), sendo determinadas as concentrações dos elementos metálicos por Espectrômetro de Emissão por Plasma, modelo Jobin Yvon, 38-S, para a determinação de Cd, Co, Cu, Pb e Sr foi acoplado um Nebulizador Ultrasônico e para Cr, Fe, Mn, Ni e Zn um Nebulizador Meinhard. Os limites de detecção encontrados foram de 0,5 a 3,0 µg. L⁻¹.

2.6 Análise estatística

As análises estatísticas aplicadas ao conjunto de dados foram: a análise descritiva, para determinar os valores médios, máximos, mínimos e desvio padrão; a correlação de *Sperman*; e a análise de cluster hierárquico. O software utilizado foi o *SPSS for Windows V. 10.0*.

Ao conjunto de dados das amostras de *Lolium multiflorum* foi aplicada a correlação de *Sperman*, geralmente, utilizada para um conjunto de dados com distribuição log-normal e normal, não sendo necessária uma correlação linear entre as variáveis, medindo assim a correlação entre variáveis ordinais. Os valores de cada uma das variáveis são ordenados do menor ao maior para todos os casos selecionados. Foram submetidos também à ANOVA, seguida do teste de Tukey para comparação entre os locais de exposição com diferenças significativas para $\alpha=0,05$.

A análise de cluster hierárquico, utilizando o método Ward's, foi aplicada ao conjunto de dados químicos de precipitação úmida e dados químicos e biológicos das amostras de *Lolium multiflorum*, a fim de verificar as possíveis associações entre os agrupamentos formados e a similaridade de cada local de amostragem da região estudada. O método *Ward's* é mais apropriado para variáveis quantitativas e baseia-se na comparação de vetores de médias, sendo calculada através da distância euclidiana entre as variáveis, e, também está baseado nos princípios da análise de variância (Tokalioğlu *et al.*, 2006).

3. Resultados e discussões

3.1 Precipitação úmida

A Figura 3 apresenta o histograma dos valores de pH, analisados no amostrador W/D, no período estudado. Nesse conjunto de dados, 42% dos eventos apresentaram valores de pH < 5,65 (resultante do equilíbrio da água pura com o CO₂ atmosférico), limite considerado para chuva ácida (Seinfeld e Pandis, 1998). O valor médio de pH encontrado na região estudada foi de 5,89, variando entre 3,81 a 8,75. Na estação Porto Alegre/FIERGS foi registrado o valor médio de pH de 4,95 (4,46-6,14), sendo considerado ácido. A Estação Sapucaia apresentou valores de pH levemente alcalino, média 6,01 (3,81-8,75), onde somente 35% dos eventos estudados o pH foi considerado ácido, menor que 5,56. Estes valores indicam a presença de espécies alcalinas na precipitação, como NH₃ e carbonatos, principalmente na Estação Sapucaia, que auxiliam no processo de neutralização da água de chuva. Na Estação Canoas não foi possível avaliar os valores de pH no amostrador W/D, pois o mesmo encontrava-se avariado.

Estudos em diversas partes do mundo já registraram pH ácido na composição da precipitação atmosférica, tanto em áreas rurais como urbanas (Al-Momani *et al.*, 1995, Alastuery *et al.*, 1999; Taner,1999; Halstead *et al.*,2000; Seto *et al.*,2000; Zunckel *et al.*, 2003; Kulshrestha *et al.*,2003; Hontoria *et al.*,2003). Em áreas urbanas do Brasil alguns estudos da composição química da precipitação registraram pH ácido em eventos de precipitação (Milano *et al.*, 1989; Fornaro *et al.* 1993; Williams *et al.*, 1997; Campos *et al.* 1998; Lara *et al.*, 2001; Mello, 2001). E também, no Sul do Brasil, já foram registrados valores de pH ácidos na precipitação, tanto em regiões metropolitanas como em áreas sob influência de termoelétricas a carvão (Mirlean *et al.*, 2000; Migliavacca *et al.*, 2004; Migliavacca *et al.*, 2005)

Valores de pH maiores que 5,65 já foram registrados em outros locais do mundo, como na Índia e Turquia (Central Antolia), onde somente 5% dos eventos estudados apresentaram pH ácido, inferior a 5,65 (Saxena *et al.*, 1996; Satsangi *et al.*, 1998; Mouli *et al.*, 2005). Na região estudada Migliavacca *et al.*(2005) registrou um pH alcalino para 76% dos eventos de precipitação úmida analisados, cujo valor médio foi de $5,75 \pm 0,48$.

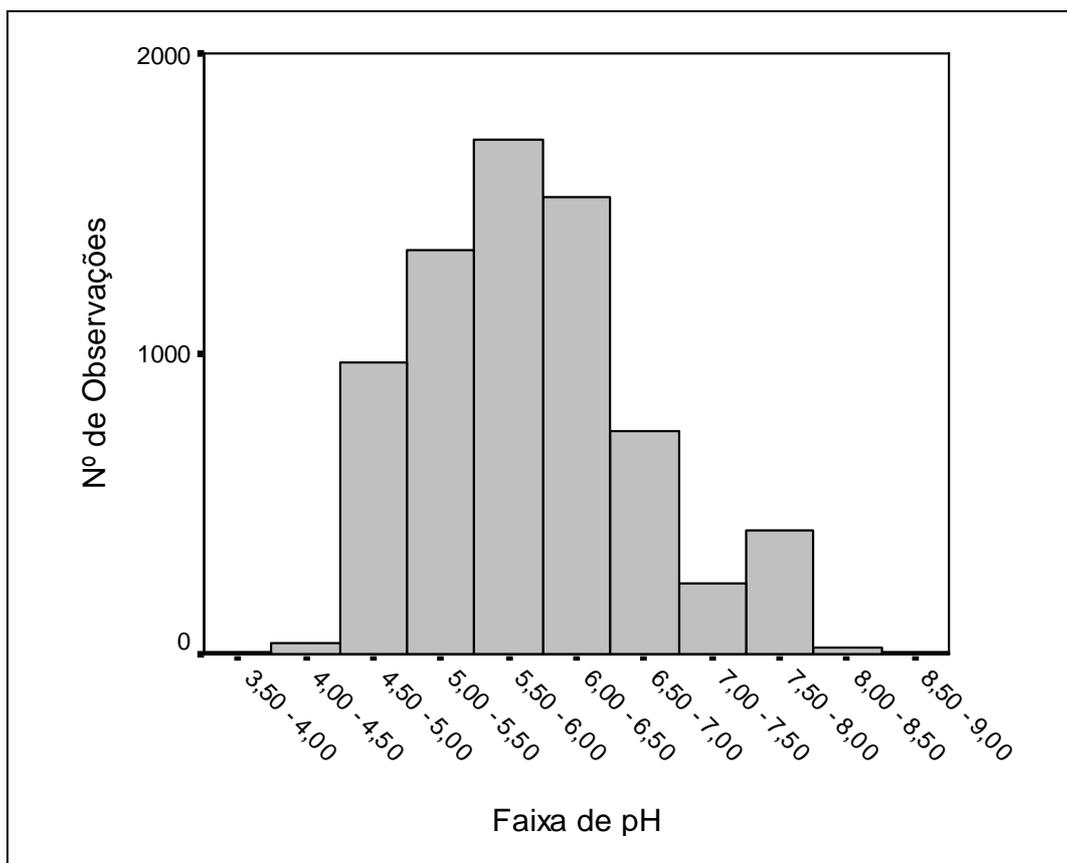


Figura 3: Histograma dos valores de pH nas amostras de precipitação úmida para a RMPA, maio a dezembro/2007.

As taxas de deposição para as amostras de precipitação úmida nos locais estudados são apresentadas nas Figuras 4 e 5. A taxa de deposição leva em consideração o volume da precipitação para cada evento, desta forma foi possível comparar os locais estudados.

A Figura 4 apresenta os valores das taxas de deposição nas amostras de precipitação úmida para íons maiores ($\mu\text{eq.m}^{-2}$) nas quatro estações: Porto Alegre/Controle, Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia, ao longo dos meses estudados. Observa-se que nos meses de maio, julho, agosto e setembro de 2007 as taxas de deposição foram mais elevadas para os íons Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ e Ca^{2+} , exceto na estação Porto Alegre/Controle, cujos valores de deposição não ultrapassaram $300 \mu\text{eq.m}^{-2}$. Os meses que registram os valores mais elevados de íons maiores foram justamente os que apresentaram uma pluviometria acumulada acima de 138 mm (Figura 2), desta forma, podemos indicar que os processos de remoção de poluentes (gases e partículas) podem atuar de forma mais eficiente na precipitação úmida, principalmente

para espécies que podem ser incorporadas mais facilmente nas gotas ou gotículas da precipitação, como por exemplo, o sulfato.

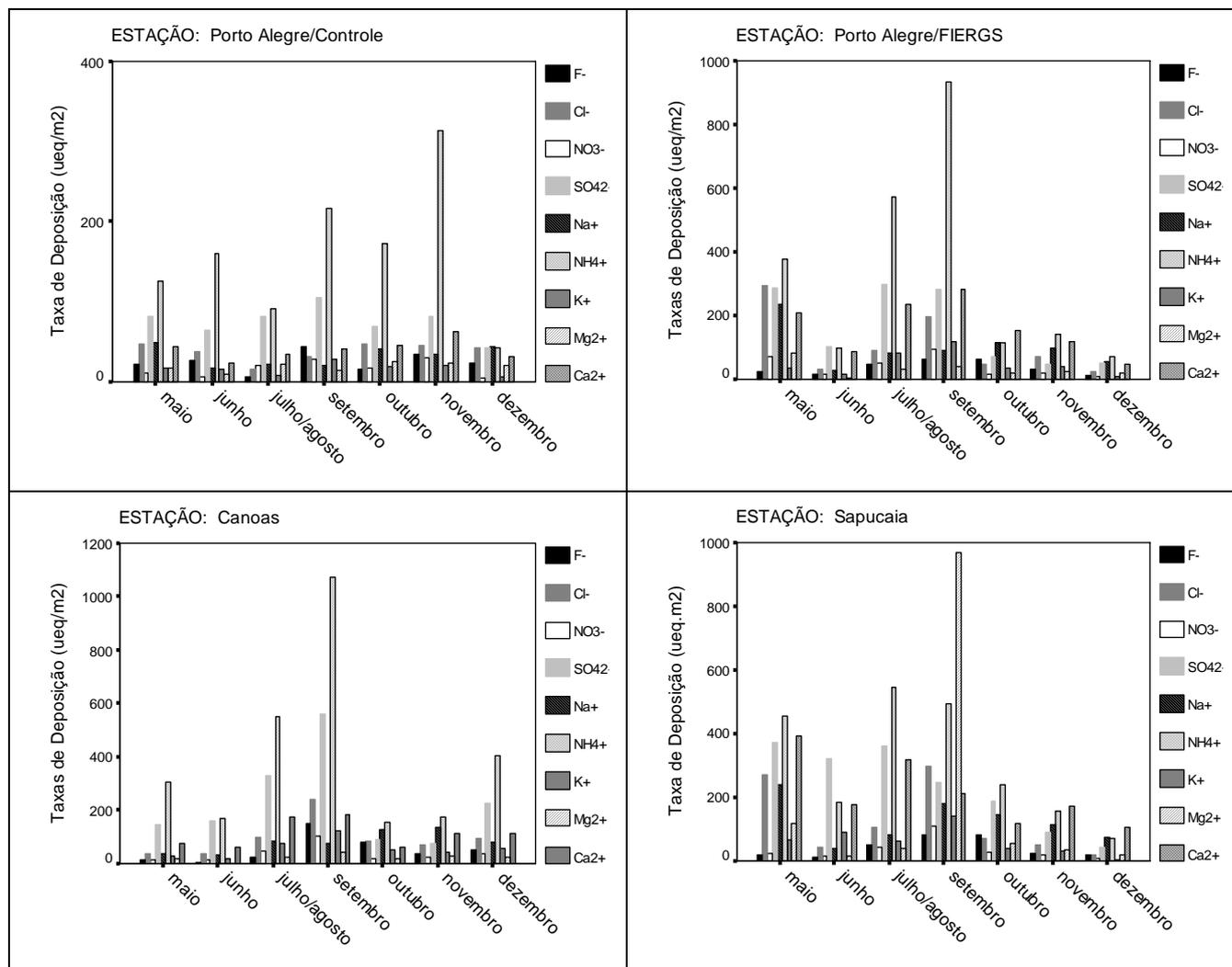


Figura 4: Distribuição sazonal da taxa de deposição de íons maiores ($\mu\text{eq}\cdot\text{m}^{-2}$) nas amostras de precipitação úmida nos quatro locais estudados.

A Figura 5 apresenta os valores das taxas de deposição dos elementos metálicos ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$), nas amostras de precipitação úmida nos quatro locais estudados no período de maio a dezembro de 2007, exceto para Cd, Co e Ni, que apresentaram valores inferiores a $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Zn, Fe e Mn foram os elementos que apresentam as maiores taxas de deposição na maioria dos meses avaliados, inclusive na estação Porto Alegre/Controle, o que pode indicar uma contribuição homogênea para estes elementos na região estudada. Estudos realizados na mesma região, para 2000 e 2003, indicaram também

concentrações elevadas para estes elementos (Migliavacca *et al.*, 2005; Braga *et al.*, 2004).

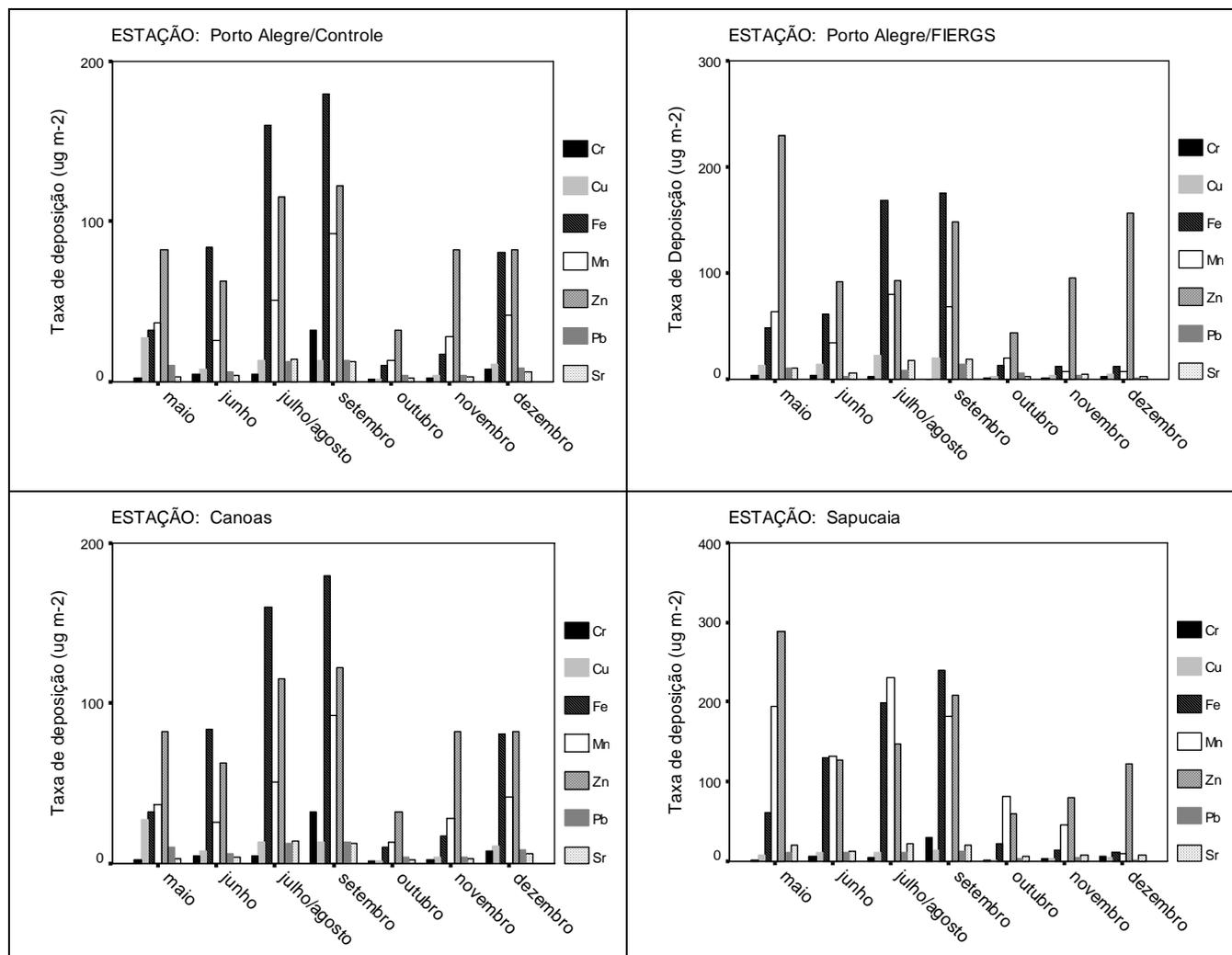


Figura 5: Distribuição sazonal da taxa de deposição de elementos metálicos ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) nas amostras de precipitação úmida nos quatro locais estudados.

Emissões de Fe e Zn podem ser provenientes de termelétricas a carvão, fundições, siderúrgicas e emissões veiculares, além de sua presença também de partículas provenientes do solo (Yli-Tuomi *et.al.*, 2005). E também a presença de Zn pode estar relacionada à poeira originária do desgaste de pneus da frota veicular, principalmente na forma de óxido de zinco (Adachi e Tainoshu, 2004).

Quando se estuda elementos metálicos com precipitação atmosférica, não se pode deixar de relacionar as concentrações desses elementos com a solubilidade em meio aquoso, estando associado aos valores de pH da precipitação. Elementos de origem

antrópica, como Fe, Zn e Mn, são considerados mais solúveis na precipitação se comparados com aqueles provenientes de partículas do solo (Graedel e Weschler, 1985). Isto corrobora as elevadas taxas de deposição para estes elementos no presente estudo.

Os íons SO_4^{2-} e NO_3^- , presentes na precipitação atmosférica, são os principais responsáveis pela acidez da água de chuva. Estima-se que a contribuição ácida do H_2SO_4 em amostras de precipitação atmosférica encontre-se na faixa de 60-70%, e entre 30-40% seja atribuído ao HNO_3 (Al-Momani *et al.*, 1995; Tuncer *et al.*, 2001). Porém, a contribuição de H_2SO_4 na acidez da precipitação tem diminuído significativamente em relação ao HNO_3 . Este fato pode estar diretamente relacionado ao rigoroso controle exercido sobre as fontes emissoras, bem como à redução gradativa dos teores de enxofre dos derivados de petróleo. Contraponto ao controle menos restritivo nas emissões de NO_x , particularmente, nos EUA e Europa (Byron *et al.*, 1991; Khawaja e Husain, 1990).

O potencial de acidificação na precipitação, geralmente, é devido à presença de H_2SO_4 , HNO_3 e ácidos orgânicos (Kaya e Tuncel, 1997). Estas espécies ácidas são neutralizadas pela presença de NH_3 e CaCO_3 , sendo que o pH da precipitação depende da abundância relativa destes ácidos e bases e das reações de neutralização entre eles. A contribuição de H_2SO_4 e HNO_3 nos eventos avaliados foi de 89%, sendo o H_2SO_4 responsável por 80%.

Na RMPA, estudos realizados no início da década de 90 registraram valores da razão entre $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ em torno de 17,2 (Luca *et al.*, 1991). Entretanto, estudos realizados em 2004 (Migliavacca *et al.*, 2005) apresentaram um decréscimo em torno de 50%, 8,70. A razão média de $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ encontrada no presente estudo, para 2007, foi de 5,43, com uma acentuada redução, em torno de 60%, em menos de 3 anos. Este fato 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.

Em áreas industriais, como a estudada, o ácido clorídrico pode chegar a 22%, estando atribuído principalmente a processos industriais (plantas de produção de Cl_2 e soda cáustica) (Morales *et al.*, 1994). Mas a presença do íon Cl^- na água de chuva também pode estar relacionada à contribuição de sais marinhos, principalmente quando este se correlaciona com o Na^+ (Al-Momani *et al.*, 1995; Sanusi *et al.*, 1996). Mas também podemos relacionar a presença de Cl^- às atividades industriais que podem produzir HCl

na fase gasosa, como a combustão e decomposição de organoclorados, mais especificamente, o cloreto de polovinil (polyvinyl) e o processo de embranquecimento/clareamento na fabricação do papel. No conjunto de dados avaliado somente 30% apresentou Cl^- de origem não marinha, valor superior a razão Cl^-/Na^+ de 1,17 referida por Keene *et al.* (1986).

A contribuição de ácidos inorgânicos nas amostras de precipitação úmida dos locais estudados foi de 80% para H_2SO_4 , 9% para HNO_3 e HF e somente 3% para HCl, valores semelhantes aos encontrados por Migliavacca *et al.* (2005) para a mesma região, com um acréscimo de 3 vezes para HCl, e um decréscimo 25% para HF.

Os valores do fator de enriquecimento para o período de maio a dezembro de 2007 são apresentados na Figura 6. Observa-se que o Ca^{2+} foi o íon que apresentou o maior enriquecimento, principalmente em Sapucaia, seguido do K^+ e SO_4^{2-} . O enriquecimento de Ca^{2+} pode estar relacionado às partículas provenientes do solo e também às atividades industriais, como emissões da indústria de cimento, localizada muito próxima à estação Sapucaia. Outros estudos (Tuncer *et al.*, 2001; Akkoyunlu *et al.*, 2003) também verificaram a associação do Ca^{2+} com o solo. O que pode ser explicado também para o enriquecimento do K^+ .

O enriquecimento de SO_4^{2-} na precipitação atmosférica pode estar relacionado aos processos de combustão, principalmente à queima de carvão e por atividades industriais que se encontram na região estudada, como atividades do refino de petróleo e termoelétricas. Akkoyunlu *et al.* (2003) na região de Istambul, Turquia, encontraram na precipitação atmosférica valores de enriquecimento de SO_4^{2-} , semelhante ao presente estudo, e relacionaram como uma das origens deste íon a existência de uma densa área industrial e residencial.

O baixo enriquecimento de Cl^- e Mg^{2+} nas amostras de precipitação atmosférica da região estudada podem indicar associação destes íons a aerossóis marinhos. No presente estudo somente 20% do Mg^{2+} pode ser considerado de origem marinha, o restante pode ser proveniente de fontes antrópicas ou até mesmo natural, como o solo, pois este íon pode ser diluído pelo oceano e concentrado no solo. Entre as fontes antrópicas de Mg^{2+} podemos citar também o tráfego de veículos, uma vez que este elemento pode ser encontrado como componentes de aditivos adicionados ao óleo do motor (Monaci *et al.*, 2000). O Cl^- , por sua vez, apresentou 70 % dos eventos estudados de origem marinha. Estes resultados corroboram outros estudos realizados por Akkoyunlu

e Tayanç (2003) e Zunchel *et al.*(2003) e, ainda por Migliavacca *et al.*(2005) em região semelhante à estudada.

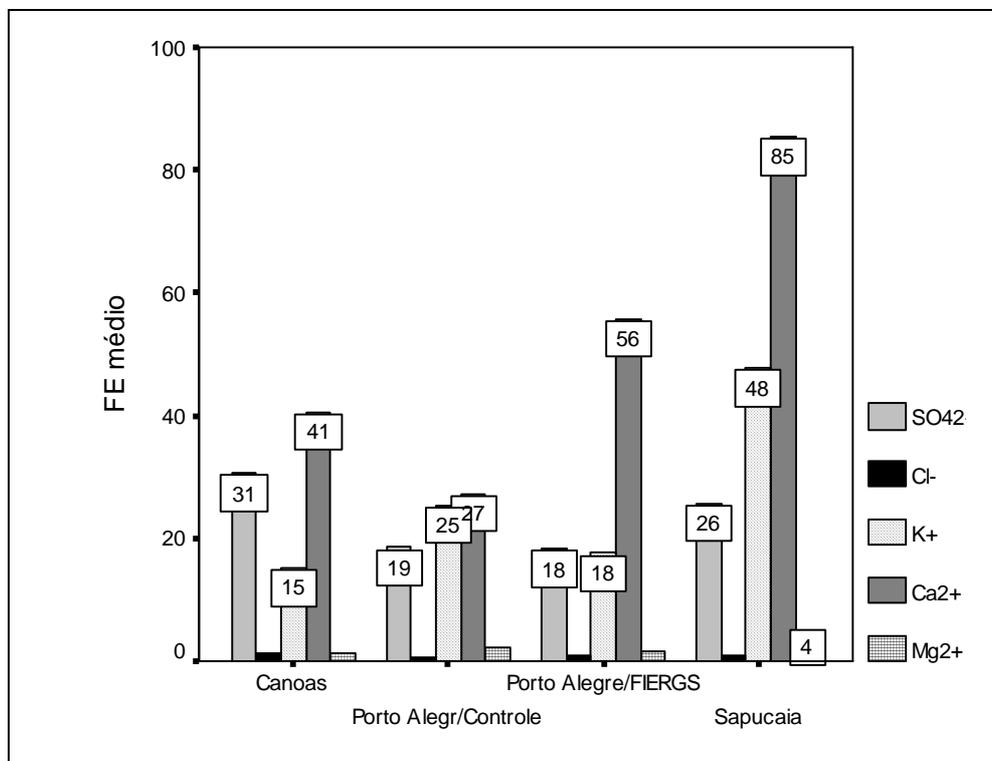


Figura 6: Fator de Enriquecimento (FE) para as amostras de precipitação úmida da região estudada no período de maio a dezembro de 2007.

3.2 Monitoramento biológico

3.2.1 Bioindicação por reação da atividade da redutase do nitrato

A Figura 7 apresenta os valores médios da atividade da enzima nitrato redutase (NR) para os locais de exposição. Estes valores foram de 0,65 (0,04-2,35) $\mu\text{mol NO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ na estação Porto Alegre/Controle, 1,01 (0,01-4,63) $\mu\text{mol NO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ na estação Porto Alegre/FIERGS, 0,76 (0,04-1,94) $\mu\text{mol NO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ na estação Canoas e 0,64 (0,01-3,00) $\mu\text{mol NO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ na estação Sapucaia. Em relação à estação Porto Alegre/Controle, a estação Canoas foi o local de exposição que apresentou o maior valor médio da enzima NR, seguida da estação Porto Alegre/FIERGS onde ocorreu a máxima atividade. A estação Sapucaia apresentou valores semelhantes à estação Porto Alegre/Controle. O valor médio da atividade da enzima NR na RMPA foi de 0,77 $\mu\text{mol NO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. A análise de variância (ANOVA), aplicada ao conjunto de dados, não indicou uma diferença

significativa entre os locais de exposição para a atividade da enzima redutase do nitrato (NR).

A ausência de diferença significativa na atividade da enzima NR entre os locais de exposição estudados talvez esteja relacionado aos baixos níveis de NO₂ na atmosfera da região estudada, pois a concentração média anual de NO₂ nas estações de monitoramento da FEPAM de Canoas e Esteio foi de 63 µg.m⁻³ e 73µg.m⁻³, respectivamente, abaixo dos limites legais brasileiros (CONAMA 003/90) que é 100µg.m⁻³, não oferecendo riscos para a saúde e o ambiente. Entretanto, de acordo com a OMS (2005) foram relacionados efeitos adversos à saúde mesmo em concentrações abaixo de 40 µg.m⁻³, valor de referência anual da OMS.

Os resultados da atividade da NR não indicaram uma correlação com as concentrações de NO₂ no ambiente, isto pode estar relacionado à baixa concentração de NO₂ encontrada e ao tempo de exposição, não tendo sido suficiente para incorporação do nitrogênio às estruturas das plantas. Muller *et al.* (2007) observou que a atividade máxima da enzima NR na espécie *Phaseolus vulgaris* ocorreu aos 50 dias de exposição, podendo ser considerado o tempo ótimo para a avaliação da sua atividade máxima, em *P. vulgaris*.

O NO₂ é uma fonte potencial de nitrogênio para as plantas, quando encontrado em altas concentrações ambientais (Stulen *et al.*, 1998; Siegwolf *et al.*, 2001). Porém, pode causar lesões, como a acidificação das folhas (Larcher, 2000). O NO₂ também apresenta efeito tóxico, inibindo a fotossíntese através da redução da condutância estomática e reduzindo, significativamente, a resistência do vegetal ao ataque das pragas (Branco e Murgel, 1997).

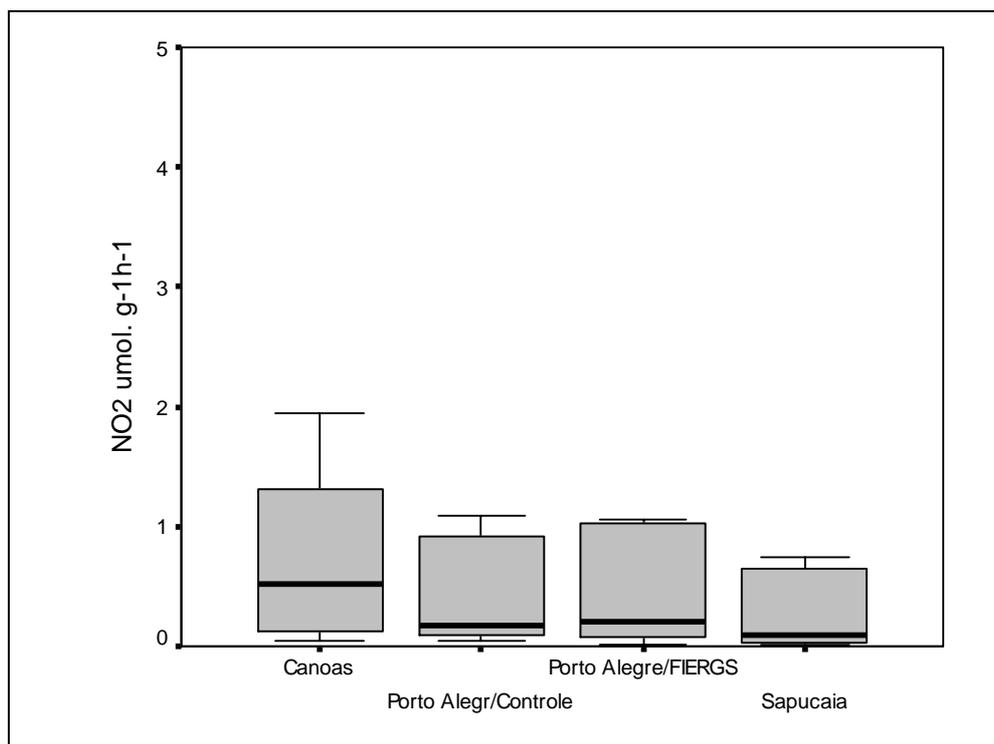


Figura 7: Atividade da enzima NR no *L. multiflorum* nos locais de exposição: Porto Alegre/Controle, Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia no período de maio a dezembro/2007.

3.2.2 Bioindicação por acumulação de enxofre

Os teores médios de enxofre, em massa seca, nas amostras de *L. multiflorum* são mostrados na Figura 8. O teor de enxofre apresentou uma diferença significativa em relação à estação Porto Alegre/Controle somente na estação Sapucaia ($p < 0,034$). Comparando os locais de exposição observou-se uma diferença significativa entre Porto Alegre e Sapucaia ($p < 0,033$). Considerando a totalidade das exposições, o intervalo de variação do teor de enxofre foi de 0,09 a 0,34%, com valores mais elevados encontrados nas estações Canoas e Sapucaia para dezembro de 2007, 0,61% e 0,66%, respectivamente. Estes locais sofrem influência direta de emissões veiculares por localizarem-se muito próximos a vias de intenso tráfego de veículos (BR-116), e também nas proximidades de fontes de emissões de SO_2 , como por exemplo, uma refinaria de petróleo.

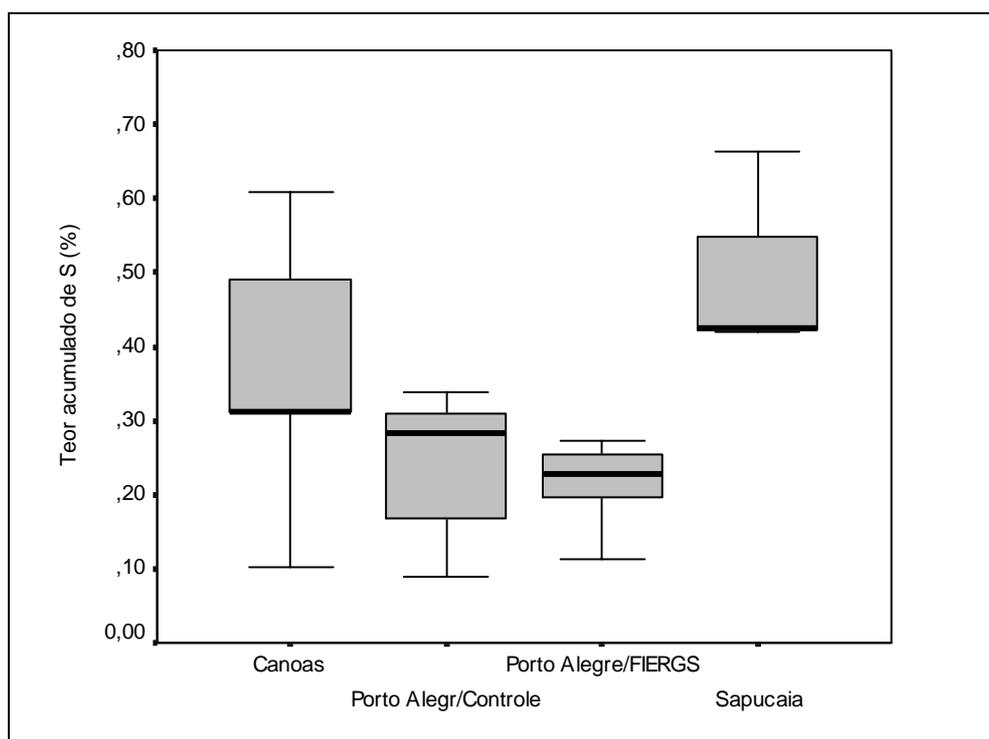


Figura 8: Teor de enxofre (%) em *L. multiflorum* (azevém) nos locais estudados da RMPA, maio a dezembro/2007.

Os valores do teor de enxofre observados no presente estudo foram comparados aos valores limites recomendados para o conteúdo de contaminantes em culturas padronizadas da gramínea *Lolium multiflorum*, segundo Arndt *et al.* (1987). Aproximadamente 82% dos valores do teor de enxofre apresentaram-se abaixo do limite de proteção para plantas muito sensíveis (0,49% de S), e somente 7% dos dados acima deste valor. Já o limite de proteção para plantas pouco sensíveis, que é de 0,52%, foi ultrapassado somente em 11% dos dados (3 casos), ocorridos nos meses novembro e dezembro/2007 nas estações Canoas e Sapucaia.

O teor médio de enxofre no *Lolium multiflorum* nos locais monitorados são apresentados na Tabela 2. Tomando por base o sistema de classes de valores-limites proposto por Klumpp *et al.* (2001), no período de maio a dezembro/2007, o teor de enxofre variou entre as classes 1 (contaminação muito baixa) e 3 (contaminação baixa), sendo registrado na estação Sapucaia o maior valor, 0,660% no mês de dezembro/2007. Os valores mais elevados, acima de 0,5 %, foram registrados nos meses de novembro e dezembro/2007 nas estações Canoas e Sapucaia, que apresentam um intenso tráfego de veículos, chegando a atingir um ápice de 150 mil veículos/dia, devido à proximidade da rodovia BR-116. Os valores de enxofre encontrados nos locais de exposição de Porto

Alegre, Porto Alegre/FIERGS e Porto Alegre/Controle, assemelham-se, isto pode estar relacionado a proximidade entre as duas estações de amostragens.

Tabela 2: Valores médios, mínimos e máximos do teor de enxofre (%) do presente estudo comparados com as Classes de valores-limite para teor de enxofre no *Lolium multiflorum* (Klumpp *et al.*, 2001).

Locais de exposição	Teor de S (%) \bar{X} (min-máx)	Classes de valores limites para teor de enxofre (Klumpp <i>et al.</i> , 2001)
Porto Alegre/Controle	0,24 (0,090-0,34)	Classe 1 - Muito baixa
Porto Alegre/FIERGS	0,23 (0,11-0,36)	Classe 1 - Muito baixa
Canoas	0,37 (0,10-0,61)	Classe 2 - Baixa
Sapucaia	0,45 (0,14-0,66)	Classe 3 - Média

O teor de enxofre no *L. multiflorum* ficou abaixo dos níveis basais estabelecidos para plantas terrestres, que é de 0,1 a 0,9% (Bowen, 1979). Mesmo assim, não podemos desprezar o acúmulo de S nos locais de exposição do *L. multiflorum*, principalmente em Sapucaia e Canoas (Figura 8), por estarem situados próximos a fontes industriais. Além disso, o resultado do monitoramento da qualidade do ar realizado pela FEPAM registrou concentrações máximas de SO₂ de 289 µg.m⁻³, com uma média anual de 32,7 µg.m⁻³, justamente no município de Esteio, localizado entre os locais de exposição, Canoas e Sapucaia, e nas proximidades de uma refinaria de petróleo. O valor de SO₂ no ar registrado na estação Esteio/FEPAM apresenta-se próximo a média anual do padrão secundário de qualidade do ar da legislação brasileira, que é de 40 µg.m⁻³ (CONAMA 003/90).

Divan Junior (1994) encontrou teores de enxofre em torno de 0,6%, em massa seca, para exposição *Lolium multiflorum* em uma área no interior de uma refinaria de petróleo da região estudada. Cabe ressaltar, que na década de 90 a refinaria de petróleo não possuía sistemas de controle de emissões atmosféricas, que foram instalados somente no início de 2006, como uma contrapartida de sua ampliação.

O acúmulo de S e a observação de injúrias na área foliar do *L. multiflorum* foram observados em concentrações máximas de SO₂ na ordem de 20 µg.m⁻³ para a região de Cubatão, em São Paulo (Klumpp *et al.*, 2002). Mas isto pode ser explicado pela diversidade de atividades industriais em Cubatão serem bem maiores que a RMPA, e também a topografia da cidade de Cubatão, que dificulta a dispersão das emissões e de picos de poluentes, comumente observados na área.

3.2.3 Bioindicação para acúmulo de elementos metálicos

A Tabela 3 apresenta os valores das concentrações dos elementos metálicos analisado na espécie *Lolium multiflorum* nos quatro locais estudados: Porto Alegre/Controle, Porto Alegre/BIERGS, Canoas e Sapucaia. Nos meses de exposição os elementos metálicos que apresentaram diferenças significativas em relação ao controle foram Co ($p < 0,01$), Cr ($p < 0,00$), Fe ($p < 0,00$) e Pb ($p < 0,00$), para os demais metais não foi observada diferença significativa em relação ao controle.

Tabela 3: Concentrações médias, mínimos e máximos para elementos metálicos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, base seca) na espécie *Lolium multiflorum*, para 2007.

	Porto Alegre/Controle n=7	Porto Alegre/BIERGS n=7	Canoas n=7	Sapucaia n=7
	\bar{X} (min-max)	\bar{X} (min-max)	\bar{X} (min-max)	\bar{X} (min-max)
Cd	0,039 a (0,02-0,07)	0,044 a (0,01-0,09)	0,04 a (0,03-0,07)	0,075 a (0,03-0,21)
Co	0,059 b (0,03-0,13)	0,11 a (0,05-0,16)	0,084 a,b (0,02-0,15)	0,16 a (0,09-0,23)
Pb	0,49 a (0,06-2,05)	0,72 a (0,32-1,19)	0,45 a (0,25-0,82)	2,19 b (1,35-2,89)
Cr	0,44 a (0,21-0,72)	0,42 a (0,23-0,76)	0,42 a (0,33-0,77)	1,55 b (1,16-2,05)
Mn	35,6 a (17,8-55,0)	32,1 a (16,9-49,3)	33,4 a (2,34-63,3)	53,9 a (31,3-85,5)
Ni	0,41 a (0,18-0,96)	0,36 a (0,21-0,93)	0,25 a (0,05-0,63)	0,46 a (0,14-0,89)
Cu	6,60 a (4,45-9,71)	5,02 a (3,84-6,36)	5,39 a (4,73-6,00)	6,49 a (4,03-9,05)
Zn	42,3 a (10,8-67,8)	36,8 a (14,3-48,8)	35,0 a (2,45-62,3)	46,8 a (17,5-71,8)
Sr	17,6 a (8,73-41,0)	28,9 a (11,1-28,9)	15,4 a (10,0-21,8)	15,8 a (11,3-20,3)
Fe	41,8 a (14,0-103)	67,8 a (24,5-104)	46,2 a (4,91-94,2)	199 b (73,5-311)
V	0,33 a (0,05-0,82)	0,13 a (0,00-0,27)	0,42 a (0,00-1,53)	0,62 a (0,06-1,61)

n= número de observações; a e b = representam os resultados da ANOVA, onde médias de cada ponto seguidas por letras diferentes apresentam diferenças significativas pelo teste Tukey para $p < 0,05$

A bioindicação para elementos metálicos foi avaliada de acordo com os procedimentos citados em Klumpp (2004), que calcularam os valores de referência para elementos metálicos, como Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Fe e V, na espécie *L. multiflorum* em redes de biomonitoramento da Europa (EuroBionet). Desta forma, foram utilizados no presente estudo os valores de referência que foram divididos em um escala de

classificação de quatro níveis, de acordo com os valores das concentrações dos elementos metálicos: Classe 1: Muito Baixo; Classe 2: Baixo; Classe 3: Elevado e Classe 4: Muito Elevado, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Classificação citada Klumpp (2004) comparando a concentração de elementos metálicos ($\mu\text{g.g}^{-1}$, base seca) no *Lolium multiflorum* para os quatro locais estudados para o ano de 2007

	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Fe	V
Classe 1 – Muito Baixo	$\leq 0,04$	$\leq 0,8$	$\leq 0,8$	$\leq 5,5$	$\leq 7,1$	$\leq 31,7$	≤ 180	$\leq 0,32$
Classe 2 – Baixo	0,05-0,07	0,9-1,6	0,9-1,5	5,6-9,3	7,2-11,6	31,8-45,1	181-309	0,33-0,49
Classe 3 – Elevado	0,08-0,10	1,7-2,4	1,6-2,3	9,4-13,1	11,7-16	45,2-58,6	310-438	0,50-0,65
Classe 4 – Muito Elevado	$> 0,10$	$> 2,4$	$> 2,3$	$> 13,1$	$> 16,0$	$> 58,6$	> 438	$> 0,65$
Porto Alegre/Controle	0,039	0,49	0,44	0,41	6,60	42,3	41,8	0,33
Porto Alegre/FIERGS	0,044	0,72	0,42	0,36	5,02	36,8	67,8	0,13
Canoas	0,04	0,45	0,42	0,25	5,39	35,0	46,2	0,42
Sapucaia	0,075	2,19	1,55	0,46	6,49	46,8	199	0,62

A Tabela 3 revelou valores mais elevados nos quatro locais estudados da RMPA para Zn e V. No entanto, na estação Sapucaia somente Ni e Cu apresentaram concentrações abaixo da Classe 1 (Muito Baixo), os demais foram classificados na Classe 2 (Cd, Cr e Fe) e Classe 3 (Pb, Zn e V).

Se compararmos os teores de acumulação de elementos metálicos em plantas terrestres citados por Bowen (1979) somente o V registrou valores maiores, chegando a quase 3 vezes mais em alguns meses de exposição para as estações Canoas e Sapucaia. Para o Zn os valores médios ($40,2 \mu\text{g.g}^{-1}$) encontrados no presente trabalho ficaram entre os níveis basais para plantas terrestres, que pode variar de 20 - $400 \mu\text{g.g}^{-1}$, conforme Bowen (1979).

O grupo de elementos Cr, Ni, Pb, e V, cujos teores médios foram inferiores a $1,00 \mu\text{g.g}^{-1}$, apresentaram uma distribuição semelhante entre os locais estudados, revelando para Ni uma contribuição abaixo da Classe 1 (muito baixo) o que caracteriza um insignificante aporte de Ni na espécie estudada. Entretanto, Pb, Cr e V na estação Sapucaia apresentaram uma contribuição de baixo a elevado, valores de 2,19, 1,55 e $0,62 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. As emissões de Cr e Pb podem ser provenientes de atividades industriais, como fundições e siderúrgicas, localizadas nas proximidades deste local. Além disso, o valor residual de Pb pode ter como fonte principal o tráfego de veículos

(Fernández *et al.*, 2004). Diversas mudanças bioquímicas já foram observadas nas plantas em respostas a este metal, como a redução no conteúdo de clorofila, carotenóides, proteínas, fotossíntese e na atividade do nitrato redutase (Kaznina, 2005)

O Cd apresentou-se relativamente baixo em comparação com os valores de referência da Tabela 3 (EuroBionet). Os valores médios encontrados foram inferiores aos limites da Classe 1 (muito baixo), exceto na estação Sapucaia, cujo valor médio encontrado foi de $0,075 \mu\text{g.g}^{-1}$, quase 2 vezes maior que a Classe I.

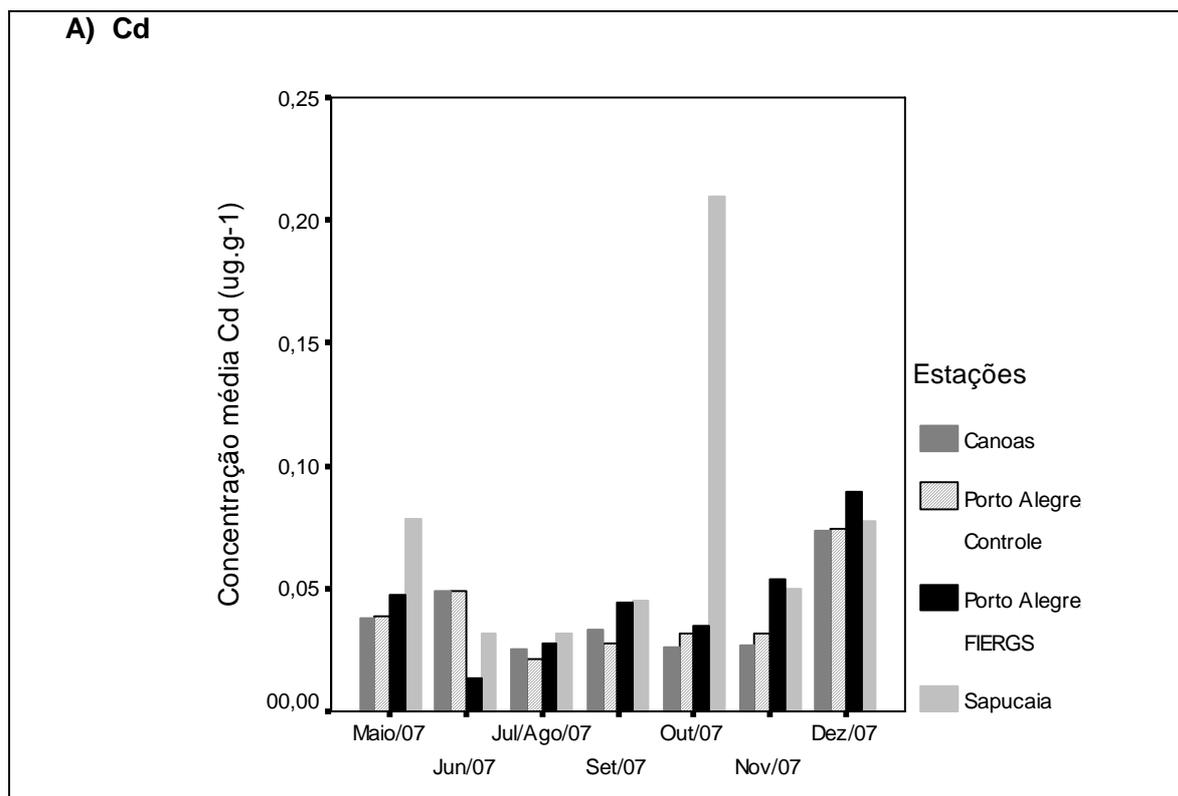
Os teores de Zn apresentaram-se semelhantes nos locais estudados, com concentrações médias em torno de $40 \mu\text{g.g}^{-1}$, apenas com um ligeiro acréscimo na estação Sapucaia. O Zn como um nutriente essencial em plantas não apresentou valores comprometedores para a estrutura morfológica da espécie bioindicadora utilizada, pois valores bem abaixo dos geralmente encontrados em diferentes tipos de plantas, cultivadas em solos considerados não contaminados, podem variar de 40 a $130 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Passos, 2004).

O Fe, por sua vez, apresentou um acréscimo significativo na estação Sapucaia, concentração média de $199 \mu\text{g.g}^{-1}$, aproximadamente 4 vezes maior que os demais locais. A contribuição elevada de Fe em Sapucaia pode ser explicada pela proximidade de atividades que podem emitir para a atmosfera partículas que contenham Fe, como é o caso de uma siderúrgica. Os teores de Fe semelhantes em Porto Alegre e Canoas podem indicar um padrão de distribuição que pode estar relacionado à presença de partículas provenientes do solo (Fernández *et al.*, 2004).

Embora, o Fe seja um elemento essencial para plantas superiores, por estar envolvido em processos celulares vitais como a fotossíntese e a respiração, o excesso desse elemento também pode causar alteração fisiológicas (Kampfenkel *et al.*, 1995).

3.3 Variação sazonal de elementos metálicos

As Figuras 9 a 11 mostram a variação sazonal dos elementos metálicos estudados nos 4 locais de exposição: Porto Alegre/Controle, Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia. De um modo geral, observou-se que os teores de elementos metálicos acumulados na área foliar do *L. multiflorum* da estação Sapucaia foi mais elevado que os demais locais de exposição nos meses avaliados.



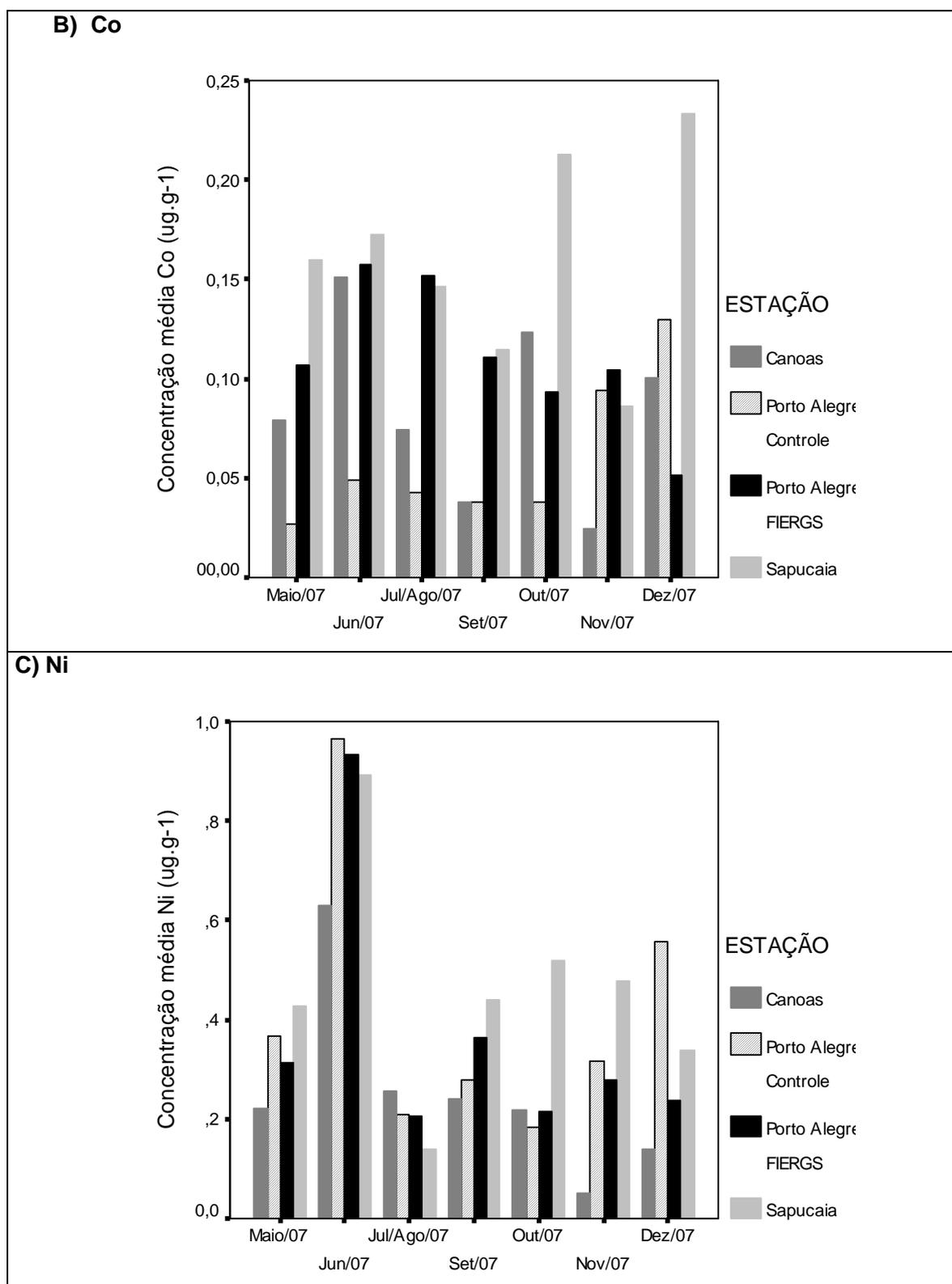
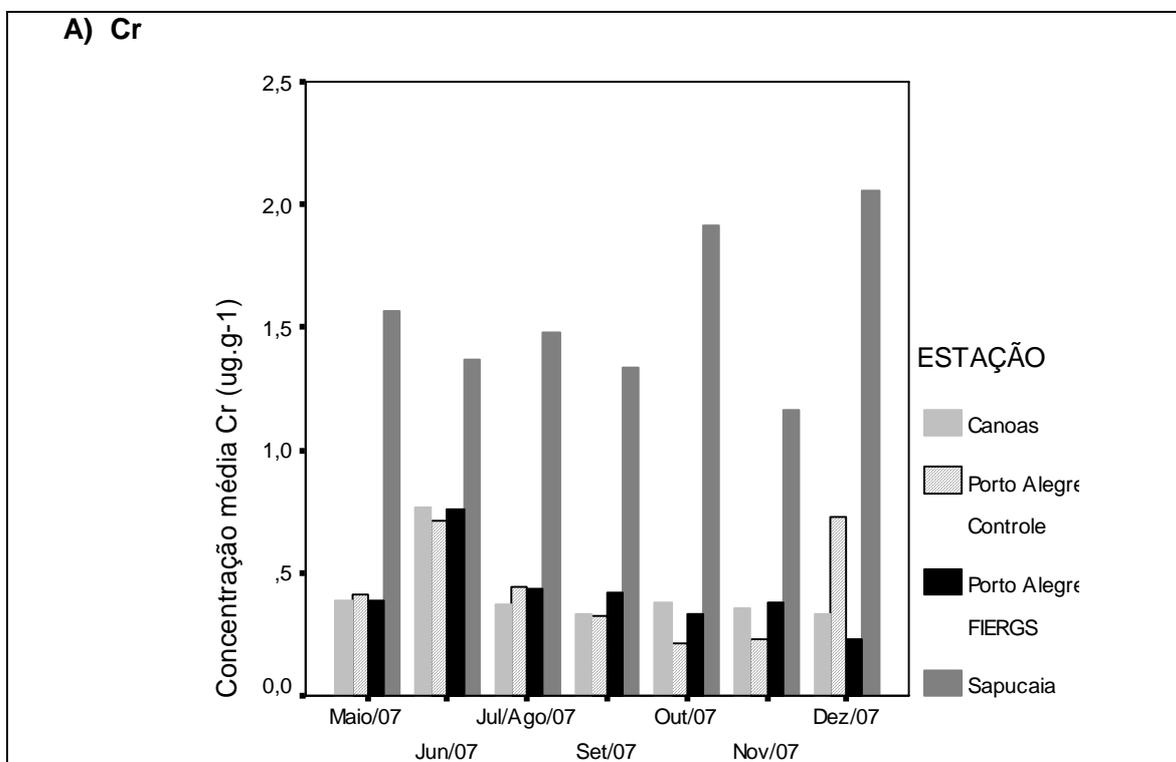
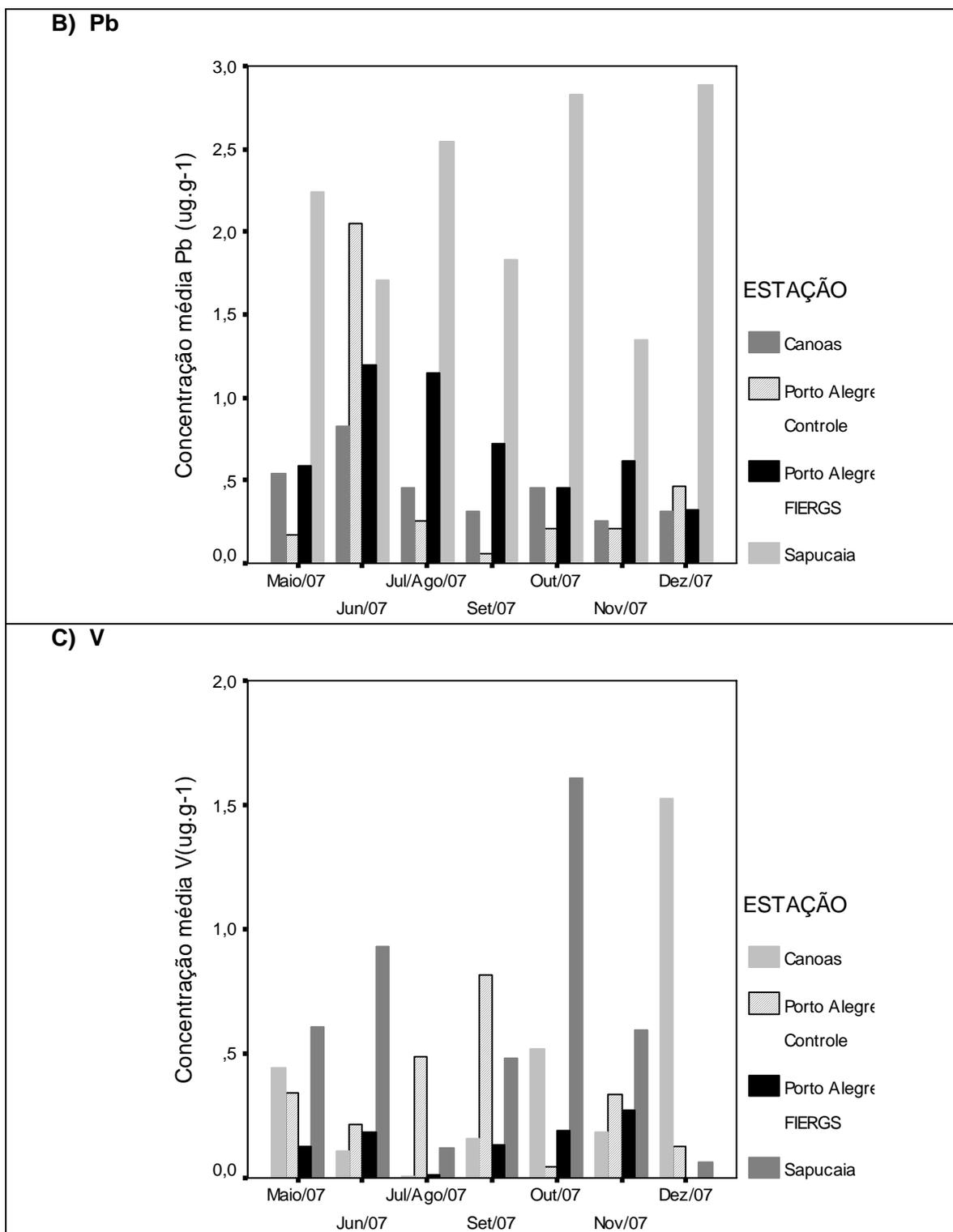


Figura 9: Variação sazonal dos elementos metálicos Cd (A), Co(B) e Ni(C) acumulados na área foliar do *Lolium multiflorum*.

Os valores do acúmulo foliar para Cr, Pb, V e Cu (Figura 10, A, B e C) não apresentaram concentrações maiores que $3 \mu\text{g.g}^{-1}$, em massa seca. Na estação Sapucaia, geralmente, foram registrados os maiores acúmulos desses elementos, e principalmente nos meses de outubro e dezembro. Uma exceção ocorreu para Pb, que apresentou valor mais elevado em junho na estação Porto Alegre/Controle. Na estação Canoas o maior valor acumulado foi registrado para V, no mês de dezembro.

A variação no conteúdo de Cu (Figura 10 D) foi mais significativa nas plantas expostas na estação Sapucaia, que apresentaram níveis significativos desse metal nos meses de outubro e dezembro, que apresentou também um valor significativo na estação Porto Alegre/Controle.





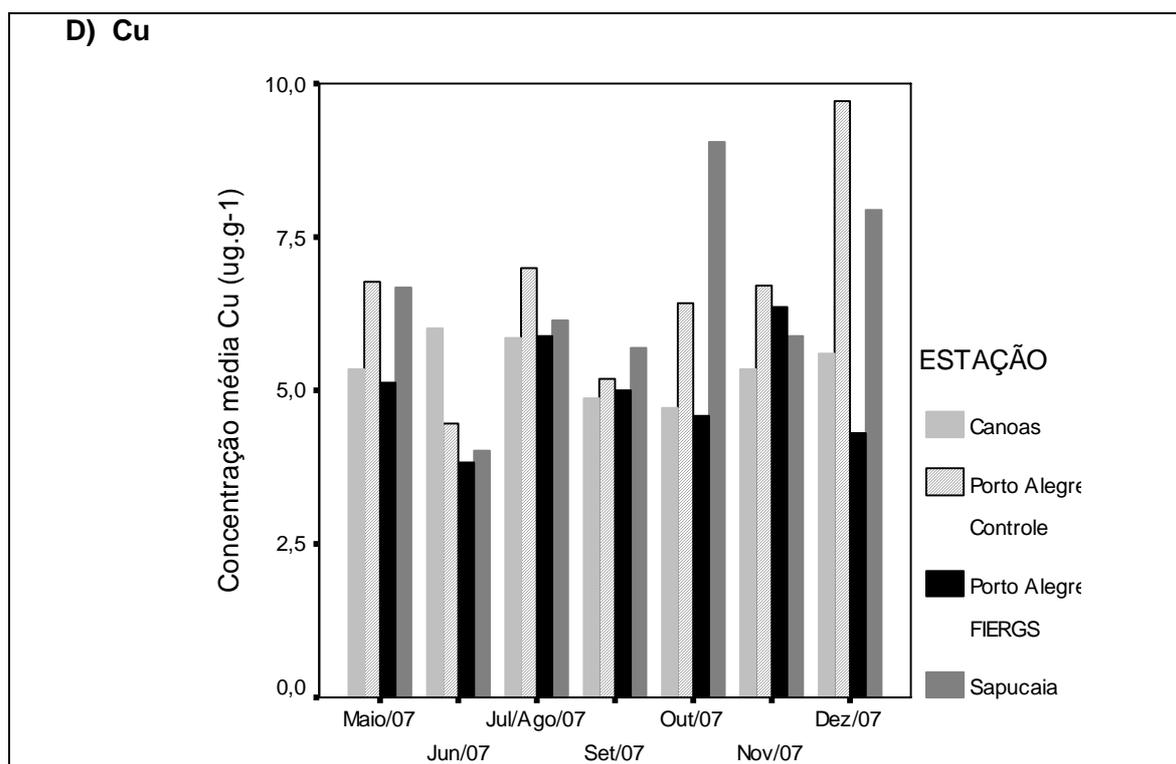
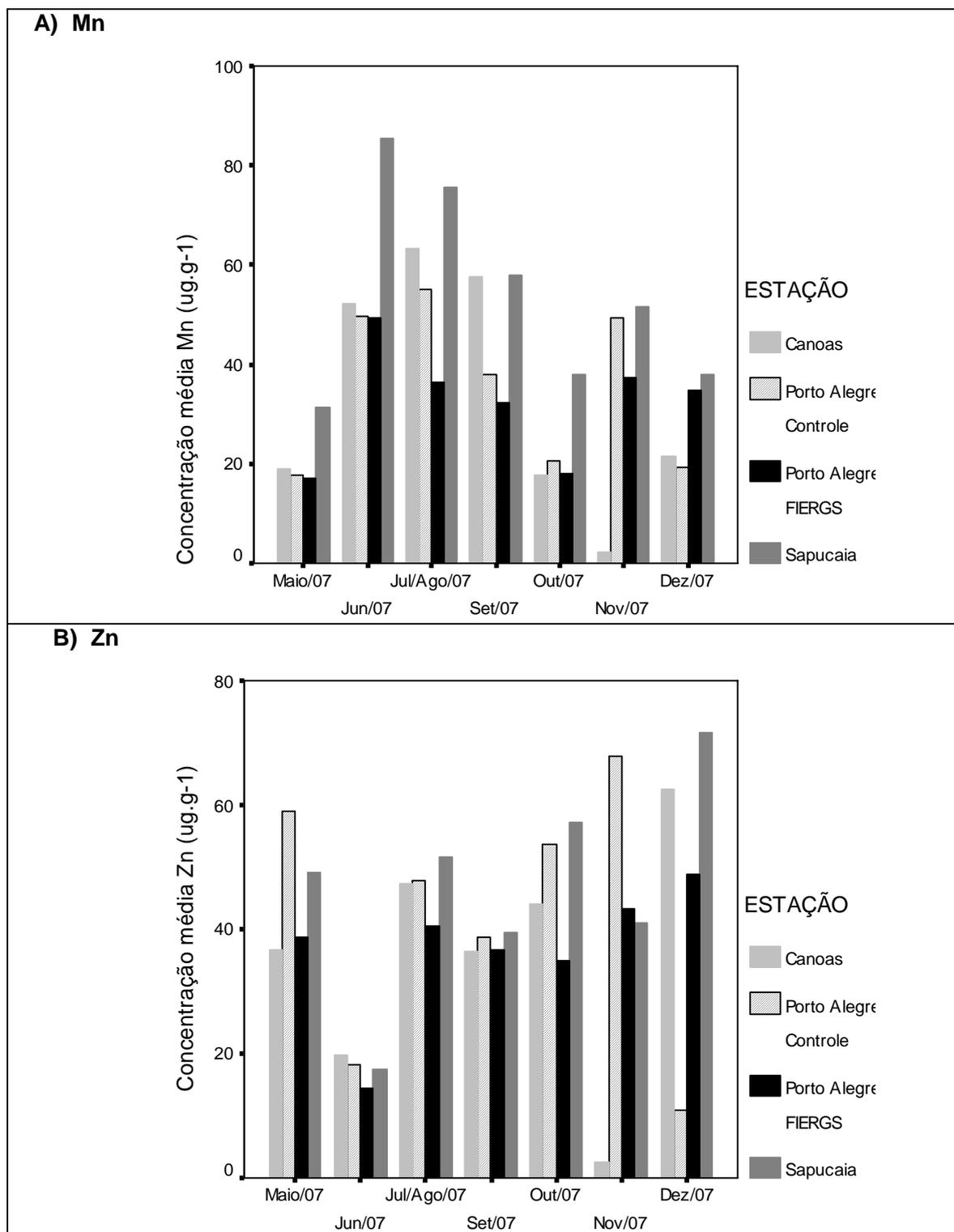


Figura 10: Variação sazonal dos elementos metálicos Cr (A), Pb (B), V(C) e Cu (D) acumulados na área foliar do *Lolium multiflorum*.

A Figura 11 mostra os elementos metálicos que apresentam os maiores acúmulos na área foliar do *L. multiflorum*. Observa-se que as plantas expostas na estação Sapucaia registram um acúmulo mais elevado para Mn e Fe para todos os meses de exposição. Zn apresentou valores semelhantes nos locais de exposição, principalmente nos meses de junho, julho, setembro e outubro. Isto pode estar relacionado ao fato do Zn, em concentrações baixas, ser considerado um nutriente para plantas.



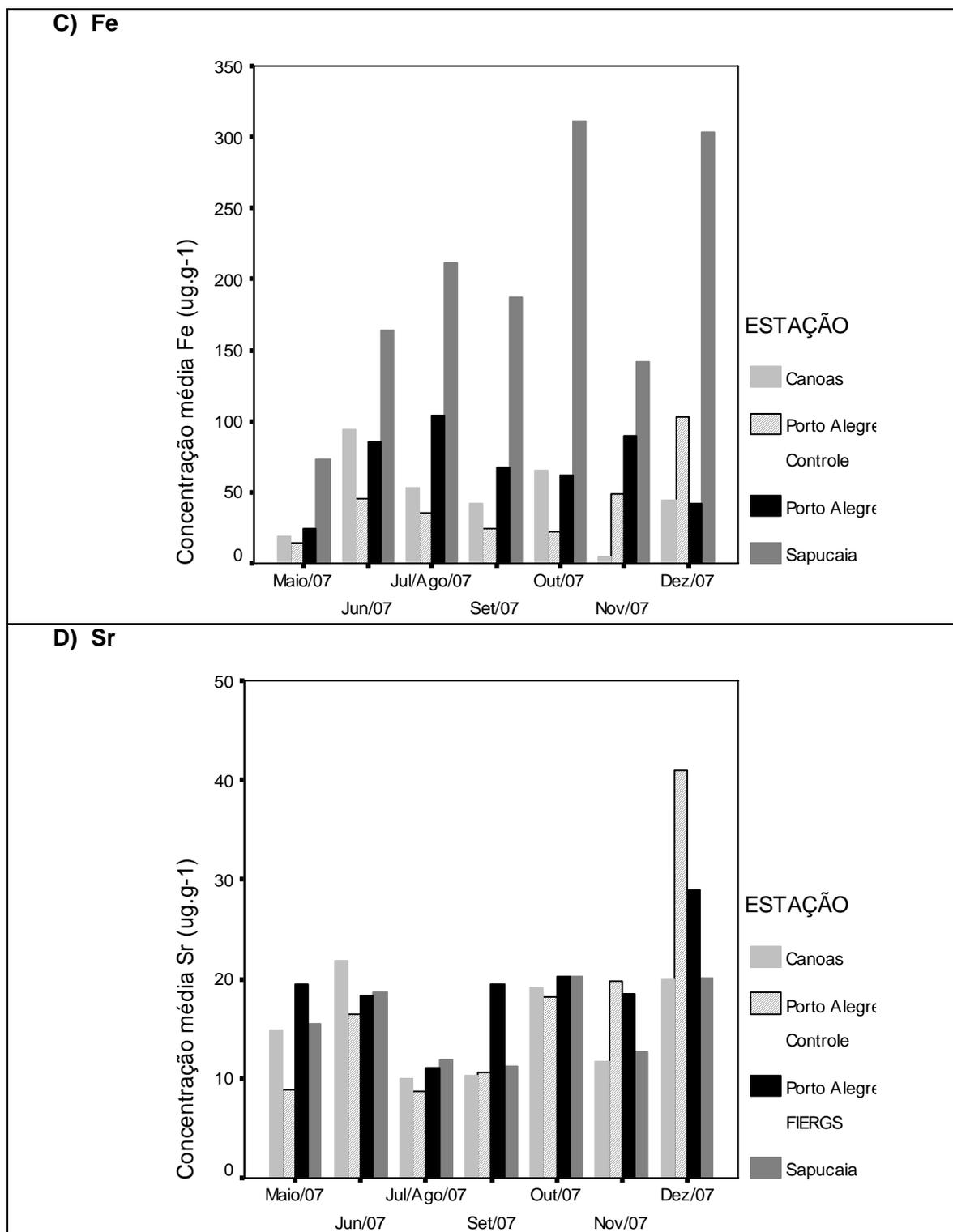


Figura 11: Variação sazonal dos elementos metálicos Mn (A), Zn (B), Fe (C) e Sr (D) acumulados na área foliar do *Lolium multiflorum*.

Os resultados do presente estudo revelaram-se menos elevados que os encontrados por Sandrin (2007) para os elementos metálicos, como Cu, Zn, Fe, Cd e Pb, na exposição de *Lolium multiflorum* em dois locais da cidade de São Paulo, Avenida dos Bandeirantes (Congonhas), local mais afetado pela poluição atmosférica, principalmente pelo intenso tráfego de veículos automotores, e a casa de vegetação do Instituto de Botânica de São Paulo, no período de junho/2001 a abril/2002.

A Tabela 4 mostra as concentrações médias dos elementos metálicos determinados no *Lolium multiflorum* comparados aos encontrados em regiões metropolitanas da Europa em 2001 (Klumpp, 2004) e São Paulo (Sant'Anna *et al.*, 2004). A partir da avaliação desses resultados observa-se uma semelhança dos valores para Cd, Pb, Cr, e V. Verificou-se para o Ni valores em torno de 14 vezes menor na região estudada ($0,37 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguido do Fe, em torno de 2 vezes menos ($88,7 \mu\text{g.g}^{-1}$). O Zn, como é considerado um nutriente para plantas, apresentou valores similares, porém com valores mais elevados no presente estudo. Sant'Anna *et al.* (2004) registrou valores mais elevados de elementos metálicos, Cu, Fe e Zn na cidade de São Paulo em duas áreas consideradas poluídas (Cerqueira César e Congonhas) e duas áreas menos poluídas (Ibirapuera e Controle).

Tabela 4: Comparação dos valores médios de elementos metálicos em *L. multiflorum*, $\mu\text{g.g}^{-1}$ (massa seca).

	Presente Estudo	Cidade de São Paulo, ano 2001/2002 ^a	Regiões da Europa, ano 2001 ^b
	\bar{X} (α)	\bar{X} (α)	\bar{X} (α)
Cd	0,05 (0,04)	-	0,04 (0,01)
Pb	0,96 (0,86)	-	0,8 (0,3)
Cr	0,70 (0,54)	-	0,8(0,2)
Ni	0,37 (0,24)	-	5,5 (1,3)
Cu	5,87 (1,38)	18,8	7,1 (1,5)
Zn	40,4 (17,2)	52,9	31,7 (4,5)
Fe	88,7 (80,6)	365	180 (43)
V	0,38 (0,41)		0,32 (0,06)

^a Sant'Anna *et al.* (2004); ^b Klumpp (2004)

O acúmulo de elementos metálicos, que muitas vezes apresentam-se adsorvidos ao material particulado, é depositado sobre as folhas, que é a primeira via de contato

entre a planta e o poluente. A entrada de componentes tóxicos, como metais pesados, é muito lenta e ocorre por processos de troca iônica entre o material particulado e, especialmente, a cutícula, ou indiretamente através da absorção radicular a partir de partículas depositadas no solo (Streit e Stumm, 1993; Wagner, 1993).

Alguns elementos, como Fe, Mo e Mn, são importantes micronutrientes para as plantas. Ni, Zn, Co, Cu, Cr, e V são considerados elementos tóxicos, podendo ser ou não, importantes como micronutrientes, isto vai depender da concentração destes elementos, onde a própria ausência ou a quantidade elevada podem tornar estes elementos tóxicos (Duffus, 1983). Por último, metais como As, Hg, Cd, Pb não possuem função conhecida como nutrientes e podem ser ou não tóxicos para plantas e microorganismos (Breckle, 1991).

A Figura 12 apresenta o fator de acumulação dos elementos metálicos analisados em relação à estação Porto Alegre/Controle. Observa-se que a estação Sapucaia foi o local com maior acúmulo de elementos metálicos, onde Fe, Pb e V apresentaram os maiores valores. As estações Canoas e Porto Alegre/FIERGS apresentaram acúmulo semelhante de metais, exceto V, que apresentou-se maior na estação Canoas. O fator máximo de acumulação foi de 34,2 na estação Sapucaia para o mês de outubro de 2007.

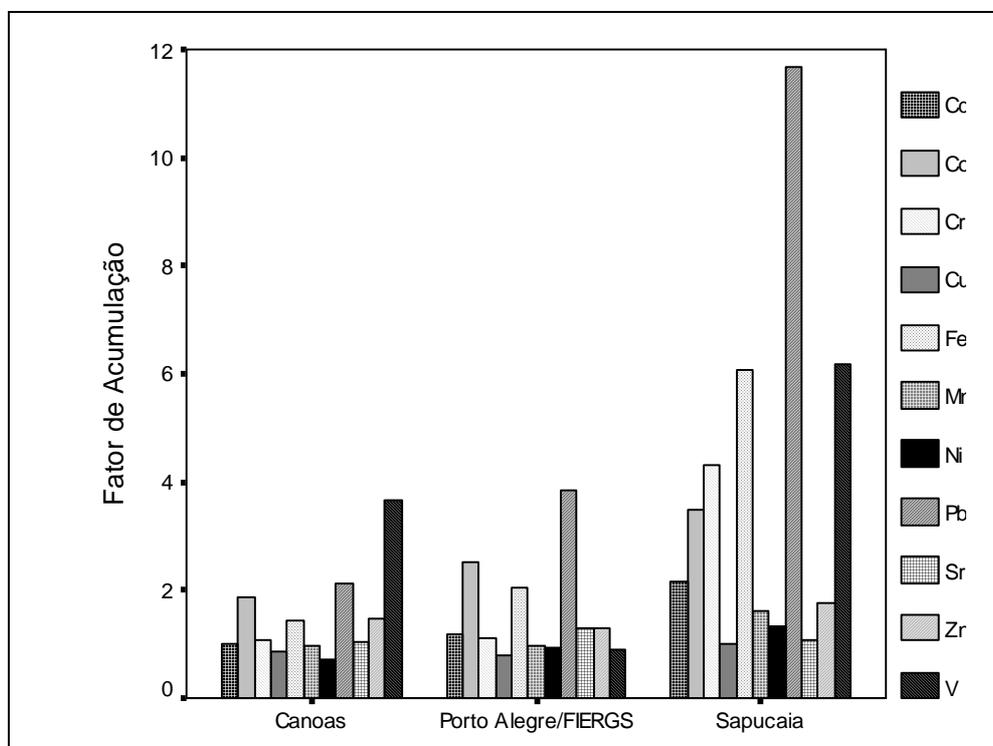


Figura 12: Fator de acumulação de elementos metálicos no *L. multiflorum* nos locais de exposição da RMPA de maio a dezembro/2007.

As emissões atmosféricas do processo de refino de petróleo incluem em sua maioria emissões fugitivas, principalmente VOCs, podendo haver fontes pontuais provenientes dos processos produtivos que podem emitir material particulado enriquecido com metais, entre os quais podemos citar Ni e V (Perry, 2007).

O acúmulo de Pb em plantas, principalmente em áreas urbanas, pode estar relacionado à sua utilização em processos industriais, como na aplicação direta de agentes químicos contendo Pb, tanto na agricultura como em atividades industriais (siderurgia e fundição), e também devido a sua utilização como aditivo na gasolina, o que ocorreu até a década de 80 no Brasil. Estudos realizados por Deboudt *et al.* (1999), Véron *et al.* (1999) e Al-Masri, *et al.* (2006) indicam que a presença de Pb na atmosfera possa estar relacionada a um valor residual, podendo estar relacionado, em maior proporção, às emissões veiculares do que proveniente de fontes industriais pontuais.

3.4 Análise de correlação

A correlação de *Spearman*, aplicada ao conjunto de dados das amostras de *Lolium multiflorum*, apresenta seus coeficientes de correlação, a nível de significância de 95 % expressa em negrito, na Tabela 5. Pode ser observada uma boa correlação entre os elementos Pb, Cr e Fe, o que pode indicar a principal fonte de emissão para estes elementos, o tráfego de veículos. Uma estreita correlação, porém negativa, também foi verificada entre os teores de enxofre e atividade da enzima NR. Estes resultados corroboram aqueles apresentados por Klumpp (2004) para regiões metropolitanas da Europa. No entanto, o elemento Sr e a atividade da enzima NR não apresentaram correlação significativa com os demais parâmetros analisados, o que também foi verificado para os principais nutrientes de plantas, como Cu, Zn e Ni.

A correlação de Fe e Pb também foi observada em estudos realizados na cidade de São Paulo (Sandrin, 2007). Estes elementos mostraram uma associação também entre poluentes atmosféricos, especialmente com material particulado (MP₁₀), e metais pesados acumulados nas folhas de *Lolium multiflorum*.

Tabela 5: Coeficiente de correlação de *Spearman* aplicada nas amostras de *Lolium multiflorum* nos quatro locais de amostragem da RMPA

	MP10	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	V	NO ₃ ⁻ Red	S
MP10	1,00													
Cd	0,55	1,00												
Co	0,34	0,45	1,00											
Cr	0,55	0,52	0,76	1,00										
Cu	0,42	0,55	0,32	0,39	1,00									
Fe	0,64	0,57	0,81	0,89	0,44	1,00								
Mn	0,35	-0,12	0,24	0,39	-0,15	0,40	1,00							
Ni	0,39	0,11	0,34	0,37	-0,12	0,24	0,42	1,00						
Pb	0,61	0,48	0,74	0,93	0,25	0,84	0,41	0,41	1,00					
Sr	0,18	0,39	0,32	0,03	0,30	0,12	-0,26	0,24	-0,02	1,00				
Zn	0,39	0,28	0,12	0,14	0,33	0,24	0,00	-0,45	0,12	-0,18	1,00			
V	0,38	0,54	0,22	0,31	0,16	0,28	0,03	0,10	0,21	-0,05	0,22	1,00		
NR	-0,38	0,04	0,08	0,01	-0,06	-0,25	-0,29	0,17	0,01	0,12	-0,03	-0,09	1,00	
S	0,43	0,34	0,35	0,45	0,15	0,58	0,15	-0,03	0,37	0,16	0,14	0,37	-0,44	1,00

Valores em negrito significância a nível de 0,05; NR = atividade da enzima nitrato redutase

Sabe-se que o material particulado suspenso na atmosfera pode estar enriquecido por elementos metálicos, como Cu, Fe, Mn e Zn. Estes elementos podem ser absorvidos via estômatos ou cutículas foliares o que pode ser explicado através da correlação significativa para alguns destes metais, com Cr, Fe e Cu, com o material particulado (Braga *et al.*, 2004; Teixeira *et al.*, 2008).

Apesar da correlação não significativa para Ni e V no conjunto total de dados para todos os locais estudados, estes elementos apresentaram uma boa correlação, 0,821, quando avaliados somente na estação Sapucaia. Isto pode sugerir que o acúmulo destes elementos nas plantas expostas, *L. multiflorum*, possa estar relacionando as emissões de atividades industriais como siderúrgicas, cimenteiras, refino de petróleo, etc.

3.5 Análise de cluster

A análise de cluster hierárquico, utilizando o método Ward's, foi aplicada ao conjunto de dados do biomonitoramento da espécie *Lolium multiflorum* e da precipitação

úmida, a fim de verificar as possíveis associações dos agrupamentos com a origem da contribuição antropogênica da região estudada. O método Ward's identifica grupos relativamente homogêneos baseado em características semelhantes entre os casos (observações), através da similaridade da distância euclidiana dos agrupamentos formados. O número de Cluster foi determinado baseado na homogeneidade das variáveis estudadas em cada cluster, formando 2 agrupamentos distintos, como pode ser visualizado na Figura 13.

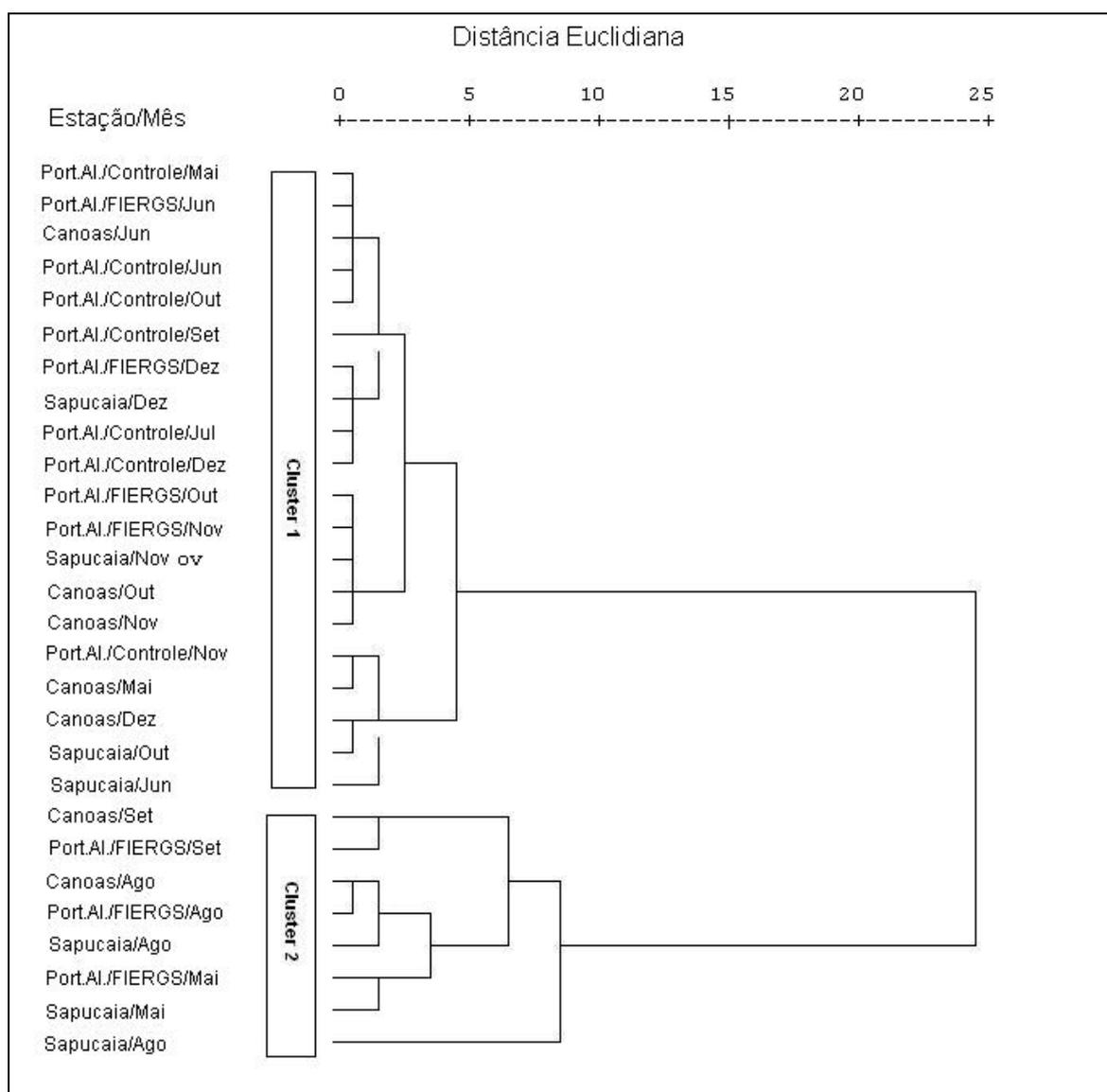


Figura 13: Dendrograma, resultado da análise de cluster hierárquico, pelo método de Ward's.

O Cluster 1 agrupou a maioria dos eventos estudados nos meses de junho, novembro e dezembro de 2007, e para a estação Porto Alegre/ Controle também maio/2007. Nestes meses a pluviometria média acumulada não ultrapassou 150 mm, podendo ser considerados meses menos chuvosos de acordo com a precipitação média histórica (1961-1990) acumulada da região estudada, que é de 132, 104 e 101 mm, respectivamente (FEPAM, 2003). Cabe ressaltar que a estação Porto Alegre/Controle, para todos os meses de exposição, ficou agrupado somente neste cluster, o que identifica este como os eventos que não apresentaram condições de exposições extremas para o *L. multiflorum*.

Por sua vez, o Cluster 2 agrupou somente os eventos estudados dos meses de maio, agosto e setembro/2007, o primeiro somente nas estações Porto Alegre/FIERGS e Sapucaia. Este agrupamento caracterizou-se pelos meses de maior acúmulo de elementos metálicos e enxofre nas amostras expostas de *L. multiflorum*, e também com as maiores taxas de precipitação acumulada em relação à média histórica (1961-1990). Isto pode estar relacionado às condições meteorológicas do outono até a primavera onde o RS sofre influência de massas de ar frio polares, que são bastante estáveis, com uma camada de inversão térmica bem definida, e ventos fracos. Estas características são responsáveis por uma maior estagnação atmosférica, dificultando, assim, a dispersão dos poluentes na atmosfera, registrando os maiores picos de concentração durante este período (FEPAM, 2003). Comportamento semelhante foi observado por Sant'Anna *et al.* (2004) em amostras de *Lolium multiflorum* expostas durante o período chuvoso e de menor dispersão de poluentes na cidade de São Paulo.

O Cluster 1, com o maior percentual de eventos, 71% dos casos avaliados, apresentou valores médios mais elevados na espécie *Lolium multiflorum* para os elementos Cu ($5,96 \mu\text{g.g}^{-1}$), Sr ($18,4 \mu\text{g.g}^{-1}$) e V ($0,45 \mu\text{g.g}^{-1}$), e o maior acúmulo do teor de enxofre, 0,346%, não apresentou relação com nenhuma variável analisada da precipitação úmida da região estudada.

Por outro lado, o Cluster 2, representando somente 29 % das observações do conjunto de dados, com somente 8 casos, apresentou uma média mais elevada para os elementos metálicos Cr ($0,790 \mu\text{g g}^{-1}$), Fe ($95,7 \mu\text{g g}^{-1}$), Mn ($46,4 \mu\text{g g}^{-1}$), Pb ($1,23 \mu\text{g g}^{-1}$) e Zn ($42,5 \mu\text{g g}^{-1}$) e atividade da enzima NR ($1,02 \mu\text{mol NO}_2.\text{g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) na espécie *Lolium multiflorum* e para todas as variáveis analisadas na precipitação úmida da região estudada. Isto pode indicar que as elevadas concentrações de espécies iônicas e

metálicas em amostras de precipitação úmida elevam ao acúmulo de alguns elementos metálicos, como Fe e Mn e Zn. Estes elementos apresentaram as maiores taxas de deposição na precipitação úmida no período avaliado, entre 80 e 110 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, chegando a valores máximos de 288 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ para o Zn.

4. Conclusões

A utilização de plantas em ambientes de exposição em atmosferas consideradas poluídas pode ser um indicativo da poluição de um determinado local. Os resultados apresentados no presente estudo relacionaram os dados do biomonitoramento utilizado a espécie *Lolium multiflorum* e parâmetros físico-químicos da precipitação úmida da RMPA. Os meses de maio, julho, agosto e setembro apresentaram os maiores valores de precipitação acumulada, que variaram de 138 a 173 mm, e também onde foram observados as maiores concentrações de elementos metálicos e teor de enxofre nas plantas expostas durante o período mais chuvoso e com reduzida dispersão de poluentes na atmosfera.

Os resultados das análises físico-químicas na precipitação úmida da RMPA indicam um valor médio de pH foi de 5,89, variando entre 3,81 a 8,75, e a estação Sapucaia apresentou valores de pH levemente alcalino. Zn, Fe e Mn foram os elementos que apresentam as maiores taxas de deposição na maioria dos meses avaliados. Os íons Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ e Ca^{2+} apresentaram as taxas de deposição mais elevadas o que representou um elevado fator de enriquecimento para os íons Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} , principalmente na estação Sapucaia.

No biomonitoramento os resultados para a atividade da enzima nitrato redutase indicaram não haver uma diferença significativa entre os locais de exposição do *Lolium multiflorum*. Entretanto, o teor de enxofre apresentou uma diferença significativa em relação à estação Porto Alegre/Controle somente na estação Sapucaia, com variação de 0,09 a 0,66%, sendo registrado o maior valor neste local. Para o acúmulo de elementos metálicos foram observadas diferenças significativas em relação ao ponto controle (Porto Alegre/Controle) para Co, Cr, Fe e Pb.

A análise de cluster hierárquico, aplicada ao conjunto de dados dos resultados do biomonitoramento e da precipitação úmida, indicou a formação de dois agrupamentos. O Cluster 1, com maior frequência dos eventos analisados, 71%, identificou-se pelos meses

menos chuvosos do período de exposição, junho, novembro e dezembro de 2007, apresentando valores médios mais elevados na espécie *L. multiflorum* para os elementos Cu, Sr, V e teor de enxofre. Por outro lado, o Cluster 2, com somente 29% dos eventos estudados, foi identificado pelos meses com maiores taxas de precipitação e elevados parâmetros do biomonitoramento e da precipitação úmida.

Como forma de integrar os resultados do biomonitoramento e da precipitação úmida, foi aplicada a análise de cluster hierárquico, pelo método Ward's, onde foi possível identificar dois clusters com características semelhantes, o Cluster 1 agrupou os meses e locais de exposição que não apresentaram valores elevados das variáveis analisadas no biomonitoramento e na precipitação úmida, incluído o local Porto Alegre/Controle. Entretanto, o Cluster 2 caracterizou-se pelos meses das maiores taxas de precipitação acumulada correlacionadas com o maior acúmulo de elementos metálicos e enxofre nas amostras de expostas de *L. Multiflorum* e as maiores taxas de deposição de elementos metálicos e íons maiores na amostras de precipitação úmida da região estudada.

Cabe ressaltar que o acúmulo foliar de um determinado elemento não reflete, necessariamente, o nível de contaminação atmosférica quando se realiza biomonitoramento com espécies. Mas a integração de dados pode refletir a contaminação atmosférica de uma determinada região, com a utilização de plantas expostas a atmosferas contaminadas, como a atmosfera de áreas urbanas e industriais, pode-se esperar uma indicação dos efeitos ao ambiente.

Desta forma, o biomonitoramento da qualidade do ar com a espécie *Lolium Multiflorum* indica ser uma ferramenta adequada para um mapeamento sazonal dos níveis de poluição atmosférica em diversas regiões. Uma vez que, a integração dos dados do biomonitoramento e da composição química da precipitação úmida da região estudada, mostrou que existe uma provável contaminação devido à associação com os meses de maior acúmulo de elementos metálicos na espécie bioindicadora com as maiores taxas de deposição encontradas na precipitação úmida. Sendo assim, podemos dizer que a precipitação atmosférica de uma determinada região indica alterações em bioindicadores acumulativos, principalmente para elementos metálicos, como a espécie *L. multiflorum*.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPERGS pelo suporte financeiro. Aos técnicos do Laboratório de Bioindicação Vegetal do Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, à Bióloga Lúcia Puggens, ao Químico Sadi Pereira Filho. Ao Serviço de Amostragem da FEPAM que contribuiu para este trabalho e ao Laboratório de Química (FEPAM) pelo suporte nas análises de íons maiores e elementos traços.

Referências bibliográficas

- Adachi, K., Tainoshu, Y., 2004. Characterization of heavy metals particles embedded in tire dust. *Environment International* 30 (8), 1009-1017.
- Akkoyunlu, B.O., Tayanç M., 2003. Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey. *Atmospheric Environment* 37, 3571-3579.
- Alastuery, A., Querol, X., Aura Chaves, C.R., Carratala, A., Lopez-Soler, A., 1999. Bulk deposition in rural area located around a large coal-fired power station, Northeast Spain. *Environment. Pollution* 106, 359-367.
- Al-Masri, M.S., Al-Kharfan, K., Al-Shamali, K., 2006. Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmospheric Environment* 40, 753–761.
- Al-Momani, I.F., Ataman, O.Y., Anwari, A. M., Tuncel, S., Köse, C., Tuncel, G., 1995. Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 29, 1131-1143.
- Arndt, U., Flores, F., Weinstein, L., 1995. Efeitos do flúor sobre as plantas:diagnose de danos na vegetação do Brasil. 1º Ed, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, p. 155.
- ASTM., 2006. Standard guide for choosing locations and sampling methods to monitor atmospheric deposition at non-urban locations: D 5111-99. West Conshohocken, PA, v.11.03, 440-448.
- ASTM., 2008. Standard guide for preparation of material used for the collection and preservation of atmospheric wet deposition: D 5012-01. West Conshohocken, PA, v.11.03, p 387-391.
- Ayres, G.P., Gillet, R.W., Selleck, P.W., Bentley, S.T., 1995. Rainwater composition and acid deposition in the vicinity of the fossil fuel-fired plants in southern Australia. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2313–2318.
- Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the elements*. Academic Press, London, pp. 237-273.
- Braga, C. F., Teixeira, E. C, Yoneama, M. L., Dias, J. F., 2004. Study of the elemental composition of aerosols in the Candiota region of Brazil using the PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 225, 561-571.

- Branco, S. M. & Murgel, E., 1997. *Poluição do ar*. São Paulo: Moderna, p. 87.
- Breckle, C. W., 1991. Growth under heavy metals, in: Waisel, Y., Eshel, A., Kafkafi, U. (Eds), *Plant roots: the hidden half*. Marcel Dekker, New York, pp. 351-373.
- Byron, E. R., Axler, R.P., Goldman, C.R., 1991. Increased precipitation acidity in the central Sierra Nevada. *Atmospheric Environment* 21, 271-275.
- Campos, V. P., Costa, A. C., Tavares, T. M., 1998. Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical. *Química Nova* 21(4), 418-423.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 1990. Resolução CONAMA N.º 003, de 28 de junho de 1990. <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>.
- Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., Mennessier, J.P., Maquinghen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment* 236, 57-74.
- Divan Junior, A. M. Uso de *Lolium multiflorum* lam (Gramineae) como Bioacumulador de Enxofre a Partir das Imissões de SO₂ Atmosférica Provenientes de uma Refinaria de Petróleo., 1994. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 78.
- Divan Junior, A.M., Oliva, M.A. Martinez, C.A., Cambraia, J., 2007. Effects of fluoride emissions on two tropical grasses: *Chloris gayana* and *Panicum maximum* cv. Colonião. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67, 247-253.
- Divan Junior, A.M., Oliva, M.A., Ferreira, F.A., 2008. Dispersal pattern of airborne emissions from aluminium smelter in Ouro Preto, Brazil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species. *Ecological Indicators* 8, 454-461.
- Domingos, M., Klumpp, A., Klumpp, G., 1998. Air pollution impact on the Atlantic forest in the cubatão region, SP, Brazil. *Ciência e Cultura* 50, 230-236.
- Domingos, M., Alves, E.S., Bulbovas, P., Cunha, A.L., Longui, E.L., Lourençon, D.A.C.B., Moraes, R.M., Rinaldi, M.C.S., Mazzone-Viveiros, S.C., 2004. Reaction of *Caesalpinia echinata* Lam., a Brazilian tree species, to urban air pollution stress, in: Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. (Eds), *Urban air pollution, bioindication and environmental awareness*. Cuvillier Verlag, Göttingen, pp. 279-287.
- Duffus, J.H., 1983. *Toxicologia ambiental*, Ed. Omega S.A, Barcelona, p. 173.
- FEPAM, Relatório de qualidade do ar no Estado do Rio Grande do Sul 2001/2002., 2003. in: *Série Relatórios/Secretaria Estadual do Meio Ambiente*, Porto Alegre, Brasil. Fernández A.J, Ternero M, Fernández F., 2004. Source characterisation of fine urban particles by multivariate analysis of trace metals speciation. *Atmospheric Environment* 38, 873-886.
- Fornaro, A.; Isolani, P.C. and Gutz, I.G.R., 1993. Low-cost automated rain collector and its application to the study of wet only deposition in São Paulo (Brazil). *Atmospheric Environment* 27B(3), 307-312.

- Galloway, J.N.; Charlson, R.J.; Andreae, M.O.; Rhode, H. and Marston, M.S., 1984. The biogeochemical Cycling of Sulphur and Nitrogen in the Remote Atmosphere (NATO ASI Series). Reidel, Dordrecht.
- Galpin, J.S., Turner, C.R., 1999. Trends in composition of rain quality data from South African interior. *South African Journal of Science* 95, 225–228.
- Graedel, T.E.; Weschler, C.J.; Mandich, M.L., 1985. Influence of transition metal complexes on atmospheric acidity. *Nature* 315, 240-242.
- Halstead, M. J. R.; Cunninghame, R.G.; Hunter, K., 2000. Wet deposition of trace metals to a remote site in Fjordland, New Zealand. *Atmospheric Environment* 34, 665-676.
- Hontoria, C., Saa, A., Almorox, J., Cuadra, L., Sánchez, A., Gascó, J.M., 2003. The chemical composition of precipitation in Madrid. *Water, Air, and Soil Pollution* 146, 35–54.
- IBGE., 2008. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <<http://www.ibge.gov.br>>.
- INPE-CPTEC., 2008. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. <<http://www.cptec.br/clima>>.
- Kampfenkel, K., Montagu, M.V., Inzé, D., 1995. Effects of iron excess on *Nicotiana plumbaginifolia* plants. *Plant Physiology* 107, 725-725.
- Kaya, G., Tuncel, G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment* 31, 3985–3998.
- Kaznina, N.M., 2005. Effects of lead on the photosynthetic apparatus of annual grasses. *Biology Bulletin* 32, 147-150.
- Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Galloway, J.N., Hawley, M.E., 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 91, 6647-6658.
- Khawaja, H.A. & Husain, L., 1990. Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York. *Atmospheric Environment* 24A, 1869-1882.
- Klumpp, A., Küppers, K., Guderian, R., 1989. Nitrate reductase activity of needles of Norway spruce fumigated with different mixtures of ozone, sulfur dioxide and nitrogen dioxide. *Environmental Pollution* 58 261-271.
- Klumpp, A., Klumpp, G., Domingos, M., 1994. Plants as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environmental Pollution* 85, 109-116.
- Klumpp, A., Domingos, M., Klumpp, G., 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *The Science of the Total Environment* 192, 219-228.
- Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Fomin, A., 2001. Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede europeia para a avaliação da qualidade do ar

- usando plantas bioindicadoras (EuroBionet). *Revista Brasileira de Botânica*, 24(4), 511-518.
- Klumpp, A. Moraes, R.M., Furlan, C.M, Klumpp, G. Domingos, M., 2002. Tropical fruit trees as bioindicators of industrial air pollution in southeast Brazil. *Environmental International* 28, 367-374
- Klumpp, A., 2004. European Network for the assessment of air quality by the use of bioindicator plants. Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. (Eds), University of Hohenheim, Stuttgart, p. 139.
- Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., 2004. Urban Air Pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlag, Göttingen, p.392.
- Kulshrestha, U.C., Monika, Kulshrestha, M.J., Sekar, R., Sastry, G.S.R., Vairamani, M., 2003. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of South Central India. *Atmospheric Environment* 37, 3019–30 26.
- 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., 2001. Chemical composition of Rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 35, 4937–4945.
- Larcher, W., 2000. *Ecofisiologia vegetal*, in: RIMA, São Carlos, 349-461.
- Lee, B.K., Hong, S.H., Lee, D.S., 2000. Chemical composition the precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment* 34, 563-575.
- Luca, S.J., Milano, L.B., Ide, C.N., 1991. Rain and urban storm water quality. *Water Science Technology* 23, 133-140.
- Marquardt, W., Bruggemann, E., Renate, A., Herrmann, H., Moller, D., 2001. Trends of pollution in rain over East Germany caused by changing emissions. *Tellus B* 53 (5), 529-545.
- Melchior, D.J., Santana, E.R.R.S., Silva, I.M.C., Soares, N.B., 2003. Inventário de emissões veiculares da Região Metropolitana de Porto Alegre, in: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar, Brasil, pp.1-15.
- Mello, W.Z., 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution* 114, 235–242.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Pires, M., Fachel, J., 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment* 38(11), 1641–1656.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 1829–1844

- Milano, L.B.M., Luca, S.J., Rosauo, N.M.L., Castro, C.M.B., 1989. Análise da qualidade da água de chuva na Região Metropolitana de Porto Alegre e fatores meteorológicos associados. *Revista Brasileira de Engenharia, Caderno de Recursos Hídricos* 7 (2), 39–67.
- Mirlean, N., Vanz, A., Baisch, P., 2000. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande. *R.S. Química Nova* 23 (5), 590–593.
- Monaci, F., Moni, F., Lanciotti, E., Grechi, D., Bargagli, R., 2000. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution* 107, 321–327.
- Morales, J. A., Medina, H. L., de Nava, M.G., Velásquez, H., Santana, M., 1994. Determination of organics acids by ion rain water in the State of Zulia, Venezuela. *Journal of Chromatography*. 671, 193-196.
- Mouli, C. P., Mohan, V.S., Reddy, S. J., 2005. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment* 39, 999-1008
- Muller, C. C., Divan Júnior, A. M., Raya-Rodriguez, M. T., 2007. Efeito do NO₂ atmosférico em *Phaseolus vulgaris* (Fabaceae/Papilionoideae) no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Biociências*, v. 5, n. 2-3, 45-51.
- Nunes, L.N., 2007. Método de Imputação de Dados Aplicados na Área da Saúde. Tese de Doutorado. Faculdade de Medicina, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, p.116.
- Oliva, M.A., Figueiredo, J.G., Souza, M.M., 1997. Biondicação de flúor mediante gramíneas tropicais, in: matos, H.L., Maia, N.B (coord.), *Indicadores Ambientais, DCA-PUC, Sorocaba*, pp. 191-204.
- Oliva, M. A., Figueiredo, J. G., 2005. Gramíneas biondicadoras da presença de flúor em regiões tropicais. *Revista Brasileira de Botânica* 28(2), 389-397.
- OMS., 2005. Organização Mundial da Saúde, in: *Who air quality guidelines global update 2005*. <<http://www.who.int/>>.
- Passos, J.A.L., 2004. Avaliação da transferência de metais pesados no sistema solo-planta e o seu desenvolvimento: estudo de caso do lodo da CETREL. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, p.113.
- Perry, C.T., 2007. Avaliação do potencial bioindicador de *Psidium guajava* e *psidium cattleyanum* para avaliação da qualidade do ar em área industrial. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. p.66.
- Polkowska, Ż., Astel, A., Walna, B., Małek, S., Mędrzycka, K., Górecki, T., Siepak, J., Namieśnik, J., 2005. Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland. *Atmospheric Environment* 39, 837–855.

- Sandrin, C. Z., 2007. Variações na composição qualitativa e quantitativa de carboidratos solúveis em plântulas de *Lolium multiflorum* ssp. *italicum* var. *Lema* sob a influência de poluentes aéreos na cidade de São Paulo, SP. Tese de Doutorado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. p.147.
- Sant'Anna, S.M., Rinaldi, M.C.S., Domingos, M., 2004. Biomonitoring of air pollution in São Paulo city (Brazil) with *Lolium multiflorum* ssp. *italicum* "Lema", in: Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. (Eds), Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlag, Göttingen, pp. 303-308.
- Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M., Mirabel, P., 1996. Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment* 30, 59-71.
- Satsangi, G.S., Lakhani, A., Khare, P., Sing, S.P., Kumari, K.M., Srivastava, S.S., 1998. Composition of rain water at a semi-arid rural site in India. *Atmospheric Environment* 32, 3783-3793.
- Saxena, A., Kulshrestha, U. C., Kumar, N., Kumari, K. M., Srivastava, S. S., 1996. Characterization of precipitation at Agra. *Atmospheric Environment* 30, 3405-3412.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, J. Wiley & Sons (Eds), New York, p.1309.
- Seto, S., Oohara, M., Ikeda, Y., 2000. Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan. *Atmospheric Environment* 34, 621-628.
- Siegwolf, R. T. W., Matyssek, R., Saurer, M., Maurer, S., Günthardt-Goes, M. S., Schmutz, P., Bucher, J. B., 2001. Stable isotope analysis reveals differential effects of soil nitrogen and nitrogen dioxide on the water use efficiency in hybrid poplar leaves. *New Phytologist* 149: 233-246.
- Silva, E.S., 2003. Zinco, in: Azevedo, F.A. & Chasin, A.A.M. (Eds.), *Metais: gerenciamento da toxicidade*, Editora Atheneu, São Paulo, pp. 187-200.
- Streit, B., Stumm, W., 1993. Chemical properties of metals and the processo f bioaccumulation in terrestrial plants, in: Markert, B (Eds.), *Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, pp. 2-27.
- Stulen, I., Perez-Soba, M., De Kok, L. J., Van Der Eerden, L., 1998. Impact of gaseous nitrogen deposition on plant functioning. *New Phytologist* 139: 61-70.
- Taner, P., 1999. Analysis of Hong Kong daily bulk and wet deposition data from 1994 to 1995. *Atmospheric Environment* 33, 1757-1766.
- Teixeira, E.C., Meira, L., Santana, E.R., Wiegand, F., 2008. Chemical composition of PM10 and PM2.5 and seasonal variation from South Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution*, In Press.
- Tokaloğlu, Ş. and Kartal, Ş., 2006. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment* 40, 2797-2805.

- Tuncer, B.; Bayar, B.; Yesilyurt, C.; Tuncel, G. 2001. Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey). *Atmospheric Environment* 35, 5989 - 6002.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegat, R., Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment* 33, 3377-3388.
- Wagner, G., 1993. Large-scale screening of heavy metals burdens in higher plants, in: Markert, B (Eds.), *Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, pp. 425-434.
- Williams, E.J., Fisher, T.R., Melack, J.M., 1997. The composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment* 31, 207–217 .
- Yli-Tuomia, T.Y., Aarnioa, P., Pirjolab, L., Mäkelä, T., Hillamod, R., Jantunena, M., 2005. Emissions of fine particles, NO_x, and CO from on-road vehicles in Finland. *Atmospheric Environment* 39, 6696–6706.
- Zunckel, M., Saizar, C., Zarauz, J., 2003. Rainwater composition in Northeast Uruguay. *Atmospheric Environment* 37, 1601–1611.

CAPÍTULO 4

ARTIGO 3

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ANÁLISE ISOTÓPICA DE Pb NA PRECIPITAÇÃO ÚMIDA DA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE, BRASIL,

2005- 2007³

³ Artigo será submetido ao periódico Atmospheric Environment, com co-autores: Teixeira, E.T.; Raya-Rodriguez, M.T.; Gervasoni, F.; Conceição, R.V.

ABSTRACT

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), metallic elements (ICP/AES) and isotopes of Pb, which were also analyzed suspended particulate matter in the wet precipitation. By multivariate analysis, Principal Components Analysis (PCA) and cluster analysis (CA) it was possible to identify the influence of natural and anthropic sources in samples of atmospheric precipitation in the region studied. There was also that the scores of the higher principal components, generated by the PCA, for the three sites were characterized by maximum weighted concentrations of ions NH_4^+ , SO_4^{2-} and Ca^{2+} . The contribution of anthropogenic emissions from vehicular activity and steel, in the area studied, was identified by the isotopic signatures of $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ analyzed in wet precipitation and suspended particulate material of the MAPA.

Keywords: wet precipitation, major ions, isotopes of Pb, principal components analysis, cluster analysis

1. Introdução

O rápido crescimento da urbanização e o desenvolvimento acelerado da industrialização contribuíram para que as emissões antrópicas passassem a favorecer significativamente para 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 transportes. 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 (Sandrin, 2007).

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, podemos encontrar poluentes adicionais, subprodutos industriais gasosos, produtos da queima incompleta de combustíveis fósseis e emissões industriais típicas (CO_2 , NH_3 , H_2SO_4 , SO_2 , NO_x , metais pesados, óxidos de metais). Estas substâncias químicas podem ser dissolvidas na precipitação e, então, rapidamente incorporadas nos ciclos elementares podendo ocorrer

permanentes mudanças nos processos geoquímicos dos ecossistemas afetados (Polkowska *et al.*, 2005).

A atmosfera em áreas urbanas tem sido foco de muitos estudos que mostram uma maior contribuição da poluição atmosférica proveniente das emissões veiculares (Chiaradia *et al.*, 1997). Mas não podemos 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, podem indicar origem de emissões veiculares em áreas urbanas (Lyons *et al.*, 1993; Swietlicki *et al.*, 1996; Janssen *et al.*, 1997).

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 (Galloway *et al.*, 1984; Ayres *et al.*, 1995; Galpin e Turner, 1999; Lee *et al.*, 2000; Marquardt *et al.*, 2001, Migliavacca *et al.*; 2005). São muitos os fatores relacionados aos processos de interação da precipitação com a atmosfera, isto é, o tipo e a quantidade natural ou antropogênica do poluente, bem como sua composição química, o tipo de precipitação (chuva, granizo ou neve), a direção do vento, a altura da camada da nuvem, a dispersão e a diluição dos poluentes primários e secundários para áreas adjacentes, e até mesmo para áreas distantes do ponto de emissão.

Como forma de identificar e distinguir as diferentes origens antrópicas em matrizes ambientais, a assinatura isotópica de alguns elementos tem sido estudada em águas de superfície, sedimentos, aerossol atmosférico e material particulado suspenso, em diversas partes do mundo (Shen e Boyle, 1987; Sturges e Barrie, 1989; Rosman *et al.*, 1994; Graney *et al.*, 1995, Carignan *et al.*, 2002; Mirlean *et al.*, 2005). Estudos de razões isotópicas de Pb no ar têm sido realizados intensamente no Hemisfério Norte (Bollhöfer e Rosman, 2000; Labonne *et al.*, 2001, Desjardins *et al.*, 2004). A maioria destes estudos investigou a composição de isótopos de Pb na gasolina, que pode ser considerada uma fonte de contaminação deste poluente para a atmosfera, e em menor proporção a investigação proveniente de fontes industriais (Deboudt *et al.*, 1999; Veron *et al.*, 1999).

O objetivo desse trabalho foi quantificar através da análise de íons maiores e elementos metálicos, e da apresentação dos dados químicos de isótopos de Pb nas

amostras de precipitação úmida coletadas em três locais da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, bem como a identificação das fontes de contaminação da precipitação atmosférica da região em estudo.

2. Parte experimental

2.1 Área de estudo

A área de estudo compreende os municípios de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, localizados na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) (Figura 1). A RMPA situa-se na região centro-leste do Estado do Rio Grande do Sul. Ao sul, é banhada pela Laguna dos Patos; a leste, há a Planície Costeira e o Oceano Atlântico (a uma distância que varia de 80 a 100 km); a norte, há a Formação Serra Geral caracterizada por uma região de planalto, que declina moderadamente em direção ao sul e abruptamente em direção a leste; e a oeste, há a Depressão Periférica (onde há a ocorrência de minas de carvão). Isto faz com que ao sul da RMPA tenhamos altitudes mais baixas que 20 metros e mais ao norte chegue a mais de 300m. Especialmente, a região industrial da RMPA se estende desde o Município de Guaíba; a sudeste de Porto Alegre; em direção norte, passando pela capital, atingindo Canoas, Esteio e Sapucaia do Sul, alcançando o vale coureiro calçadista do rio dos Sinos. É nesta direção norte, seguindo pelo importante eixo rodoviário representado pela BR-116, que encontra-se a periferia mais dinâmica da Região Metropolitana (FEPAM, 2003).

A RMPA é formada por 31 municípios distribuídos em uma área de 9825,61 km², onde aproximadamente 36% (3,7 milhões de habitantes) da população do estado está concentrada (IBGE, 2008). 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, 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, que representam 20% do total de 3,1 milhões de carros da frota total no estado (FEPAM, 2003). A frota do Estado, entre 1997 e 2002, apresentou um acréscimo médio de 5% ano. Com base nesta taxa de crescimento, em 2010 a frota deverá estar em torno de 5 milhões de veículos. Aproximadamente 79% da frota de

veículos utiliza a gasolina como combustível, 9% o diesel; e 8% o álcool. Além disso, 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, e que gera grande liberação de poluição veicular para a atmosfera.

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

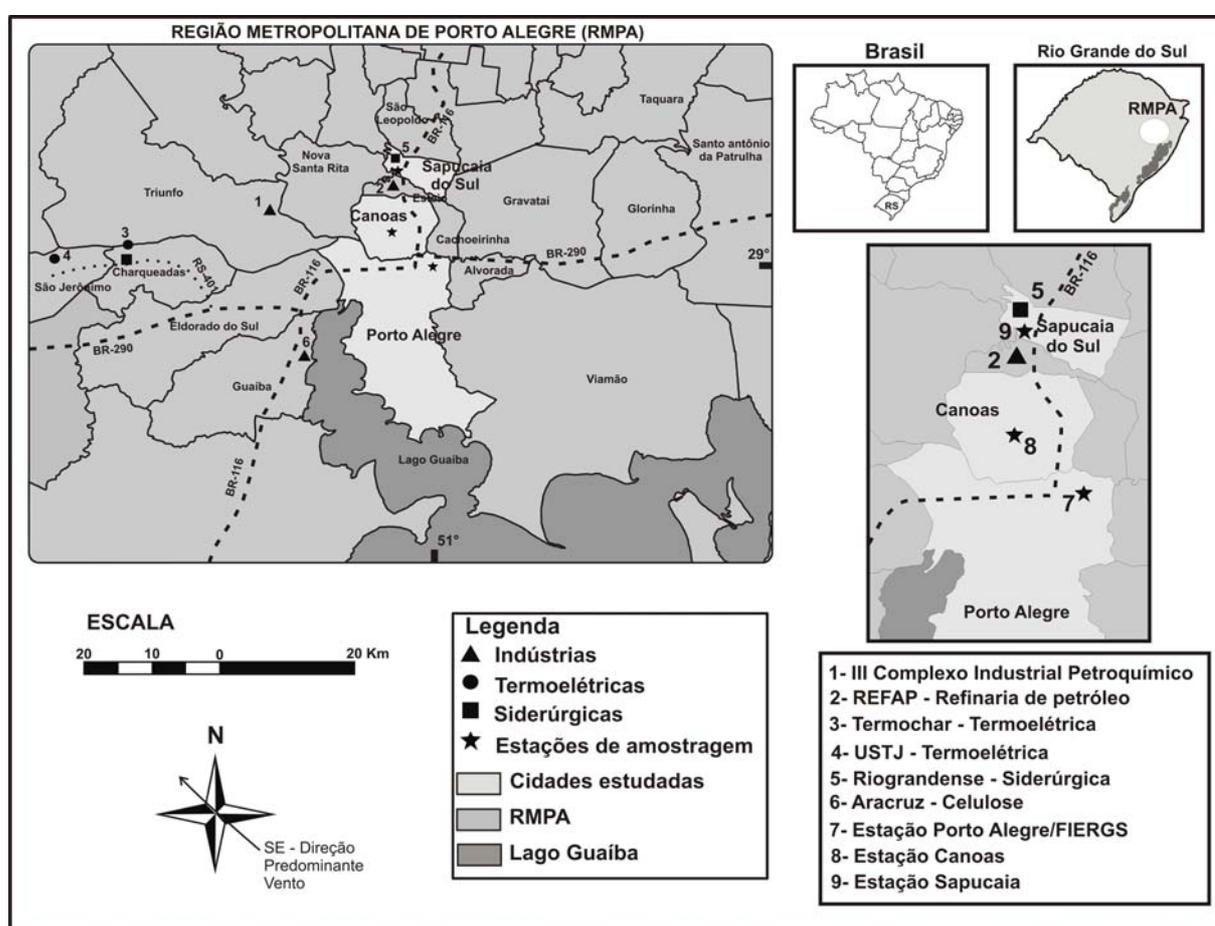


Figura 1: Mapa de localização das estações de amostragem na RMPA.

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 da

precipitação é de 1300 – 1400 mm ano⁻¹. Os ventos predominantes são de SE, primeira direção e NE como segunda direção preferencial. Pelo sistema internacional de classificação climática de Köppen, a região enquadra-se 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 (INPE – CPTEC, 2008).

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 2, 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, podemos 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 com valores bem abaixo da média histórica de precipitação (1961-1990).

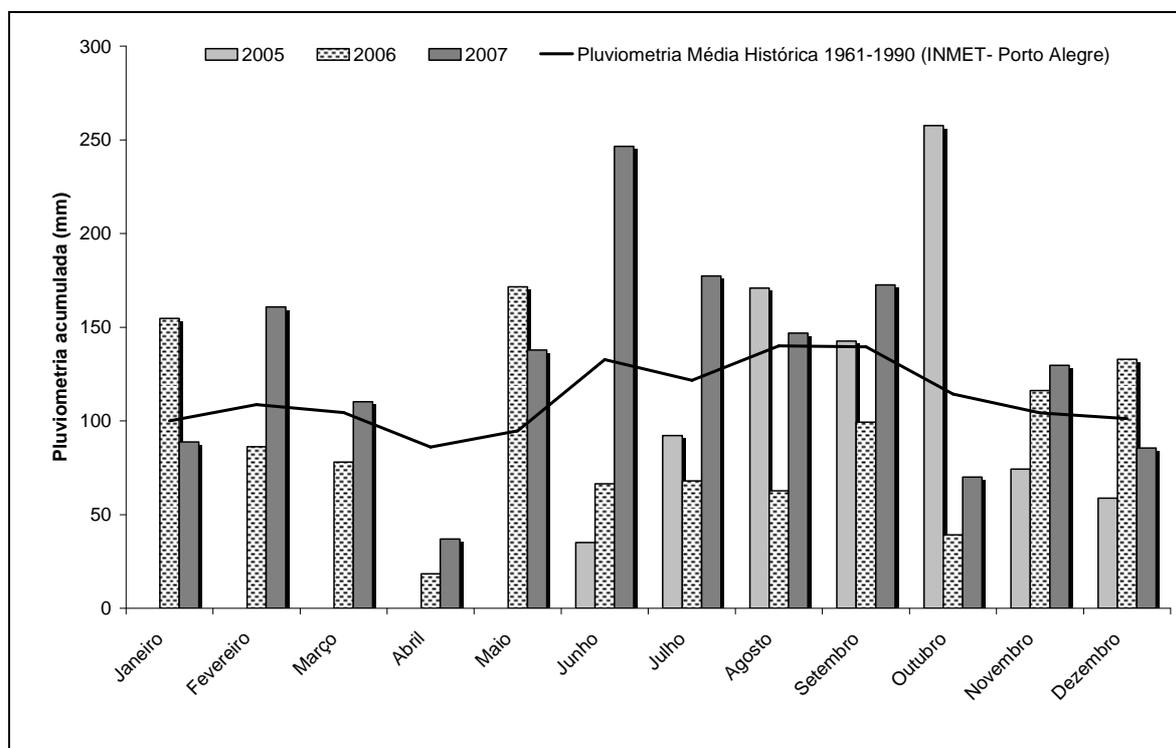


Figura 2: Distribuição da pluviosidade acumulada para o período de julho/2005 a dezembro/2007, Estação Meteorológica de Porto Alegre (INMET).

2.2 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 5111-99 (2006), 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 enxágües (ASTM 5012-01, 2008).

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 minutos, em um sistema de aquisição de dados, memória de 64Kb. O sensor de pH foi calibrado com solução padrão Merck (pH 4,0 e 7,0) a cada 15 dias.

2.3 Análises químicas da precipitação úmida

2.3.1 Análise de íons maiores e elementos metálicos

Logo 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 100mL, foram filtradas em membrana éster celulose, com 0,22 µm de poro e 47mm de diâmetro (Millipore), para determinação de íons maiores, preservadas com clorofórmio, e de elementos metálicos, preservadas com HNO₃ (MERCK) até pH <2. As amostras depois de preservadas foram estocadas a 4°C até posterior análise química, período este inferior a 30 dias. O volume restante de precipitação úmida foi encaminhado

ao Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LGIUFRGS) para análise isotópica do elemento Pb.

Os íons maiores 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^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e F^-) e cátions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+), respectivamente. A reprodutibilidade dos dados obtidos, em seis repetições, foi satisfatória e apresentou um coeficiente de variação de 2%. Os limites de detecção foram: $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ para F^- ; $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ para Cl^- ; $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ para NO_3^- ; $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para SO_4^{2-} ; $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ para Na^+ , NH_4^+ , K^+ e Ca^{2+} ; $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ para Mg^{2+} .

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 Ultrasônico acoplado. Foram utilizadas soluções padrão certificadas (PURE). Os limites de detecção foram de $0,5 \mu\text{g. L}^{-1}$ para Cd, Cu, Sr, Ni, Co, Cr e Pb, de $1,0 \mu\text{g. L}^{-1}$ para Fe e Mn e de $3,0 \mu\text{g. L}^{-1}$ para Zn.

2.3.2 Análise isotópica de Pb

As análises isotópicas de Pb foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LGI-UFRGS). Foram selecionadas para a análise isotópica de Pb as amostras que apresentaram maiores concentrações de elementos metálicos no conjunto de dados da precipitação úmida, para o período de 2005 a 2006, nos três locais estudados da RMPA.

Para as amostras de precipitação úmida, foram evaporados 350 mL de amostra sobre chapa quente em frasco de teflon. Para as amostras de material particulado atmosférico (MPS), material este depositado no sistema de filtração da precipitação úmida, foram utilizados cerca de 3/4 de membrana éster celulose com o material, sendo diretamente realizado o ataque químico em frascos de teflon com uma solução de água régia, a partir de HCl e HNO_3 tridestilados. Ambos os procedimentos foram realizados em sala limpa Classe 1000.

Posteriormente, o resíduo seco da precipitação úmida e o resíduo obtido da membrana com material particulado foram digeridos em chapa quente a temperatura superior a 100°C com misturas de: i) HCl+ HNO_3 , ii) HF+ HNO_3 e iii) HCl 6 N até a completa solução do material. O resíduo seco foi então, novamente, solubilizado em 4 mL de HCl

2,5N, onde aproximadamente 2 mL de amostra foi utilizado para a separação de Pb em colunas cromatográficas. As amostras foram colocadas em micro-colunas preenchidas com resina de troca aniônica AG-1-X8 (200–400 *mesh*) e passaram, primeiramente, por 4 enxágües de 1ml de HBr 0,6 N. Após, realizou-se a coleta do Pb com a adição de 1 ml de HCl 6 N na amostra, duas vezes. O resíduo em solução foi então seco em chapa quente e depois armazenado para posteriormente realização da análise.

As amostras foram analisadas através de dois modos diferentes (Faraday e Daly) utilizando um Espectrômetro de Massa, VG-Sector 54. Em ambos os casos, os valores apresentaram quantidades individuais de amostra de Pb muito pequenas. O primeiro grupo de análises isotópicas da composição do Pb foi realizado no modo estático (Faraday), com a coleta de até 50 razões de Pb. Razões isotópicas de Pb foram corrigidas para o fator de fracionamento de até 0,1 % u.m.a (unidade de massa atômica), baseado nas sucessivas determinações dos padrões NBS 981 (Pb). Já o outro grupo de análises, em especial aquelas com muito baixo conteúdo de Pb, requereu análises isotópicas no modo denominado “peak jumping” utilizando o espectrômetro VG Sector e detector Daly. No entanto, esse método, trouxe o inconveniente com aparecimento de isóbaros do elemento Pb, que interferem nas razões obtidas. Nestes casos, com a utilização do Daly e erros estatísticos maiores, o branco de Pb total estimado interferiu nas razões obtidas. O procedimento permite uma precisão e exatidão nas razões isotópicas de Pb analisadas nas amostras de precipitação úmida e MPS com um desvio padrão (1σ) que variou de 0,006 a 0,11.

2.4 Análise estatística

2.4.1 Análise descritiva

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 $\alpha=0,05$. O software utilizado foi o *SPSS for Windows V. 10.0.*, para as demais análises estatísticas descritas a seguir, exceto para a Imputação de dados faltantes.

2.4.2 Imputação de dados faltantes

Muitas são as técnicas estatísticas utilizadas que permite a substituição de dados faltantes em um conjunto determinado conjunto de dados. A técnica mais comuns e simples é a Imputação Única (IU), que permite preencher o dado ausente através de uma única vez, e então se utiliza o banco de dados mais completo para as análises posteriores. O preenchimento de dados faltantes pode ser realizado através da média ou mediana da variável, a interpolação entre variáveis e a regressão linear.

Entretanto, a incerteza associada à imputação deve ser levada em conta para que os resultados obtidos com os dados completos sejam válidos, pois os valores imputados não são valores reais. Com a idéia de se resolver essa questão foi desenvolvida por Rubin (1987) a técnica de Imputação Múltipla (IM), que permite realizar inferências válidas e eficientes em conjunto de dados com uma quantidade significativa de dados faltantes (Nunes, 2007). Esta técnica possibilita uma enorme flexibilidade de tratar dados faltantes, pois pode lidar com dados de todos os tipos (quantitativos, categóricos ordinais, nominais, etc.).

De acordo com Harrell (2001) deve-se verificar a proporção de dados faltantes para escolher a técnica mais adequada que deverá ser aplicada ao conjunto de dados. Para a Imputação única (IU) a proporção de dados faltantes não deve ser $\leq 0,05$; se a proporção ficar entre 0,05 e 0,15 pode-se optar pela IU ou IM, mas se a proporção for $\geq 0,15$ é indicado a IM para o conjunto de dados.

Desta forma, a imputação múltipla foi selecionada e aplicada ao conjunto de dados dos elementos metálicos da precipitação úmida, para os elementos Zn, Pb e Sr por apresentarem dados faltantes na proporção $\geq 0,15$. 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 procura-se a unidade observada com valor predito mais próximo, e então utiliza-se o valor observado como valor imputado (Nunes, 2007). A IM foi realizada através do pacote *Multivariate Imputation by Chained Equations* (MICE) do programa R.

2.4.3 Análise de componentes principais

A Análise de Componentes Principais (ACP) é uma técnica de análise multivariada que 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 correlacionados, justificando assim a maior parte da variância do conjunto original de dados. A estrutura estudada é a correlação de um conjunto inicial de “ p ” variáveis ($X_1, X_2 \dots X_p$), que é substituído por um conjunto menor de variáveis hipotéticas, “COMPONENTES PRINCIPAIS”, com menor número e estrutura mais simples (Hair *et al.*, 1998).

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada ao conjunto de variáveis químicas (íons maiores e elementos químicos) a fim de identificar a influência das fontes antrópicas e naturais na precipitação atmosférica da região estudada. Possibilitando, assim, uma melhor interpretação e avaliação das inter-relações do conjunto de dados estudado (Jain *et al.*, 2000; Saxena *et al.*, 1996; Seto *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2000; Lara *et al.*, 2001; Zunchel *et al.*, 2003). 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 inter-relações dos dados originais. Os componentes principais selecionados foram aqueles que obtiveram raízes características maiores que 1.0, após a aplicação da rotação Varimax.

Desta forma pela associação das espécies químicas agrupadas em um mesmo componente principal (CP) será possível identificar a presença de fontes de origens semelhantes na da precipitação atmosférica da região estudada.

2.4.4 Análise de cluster

A análise de cluster, utilizando o método K-means, foi aplicada ao conjunto de dados de precipitação úmida a fim de 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 baseado na associação das principais fontes de origem da precipitação atmosférica identificadas na análise de Componentes Principais (sais marinhos e antropogênica).

3. Resultados

3.1 Composição da precipitação úmida

A Figura 3 mostra a avaliação do somatório de cátions e ânions que apresentou uma boa correlação ($R = 0,81$). O balanço iônico para as amostras de precipitação úmida, que representa o somatório de cátions e ânions, apresentou uma média do $\sum_{\text{cátions}}$ de $90 \pm 81 \mu\text{eq.L}^{-1}$ e $\sum_{\text{ânions}}$ $46 \pm 39 \mu\text{eq.L}^{-1}$. O somatório maior de cátions em relação ao de ânions encontrado no conjunto de dados estudado foi de aproximadamente 51%, isto representa uma concentração de aproximadamente $44 \mu\text{eq.L}^{-1}$ de excesso de cátions. O excesso de cátions já foi observado em outros estudos, podendo variar de 29 a $197 \mu\text{eq.L}^{-1}$ (Saxena *et al.*, 1996; Satsangi *et al.*, 1998; Mouli *et al.*, 2005). Desta forma, a alteração no balanço iônico devido à falta de análises de HCOO^- , CH_3COO^- e HCO_3^- não foi significativa para as amostras estudadas, sendo muito comum em outros estudos (Mouli *et al.*, 2005; Migliavacca *et al.*, 2005). A principal fonte de ácidos orgânicos na atmosfera está associada à oxidação de hidrocarbonetos emitidos pela vegetação ou emissão direta de fontes industriais (Mouli *et al.*, 2005).

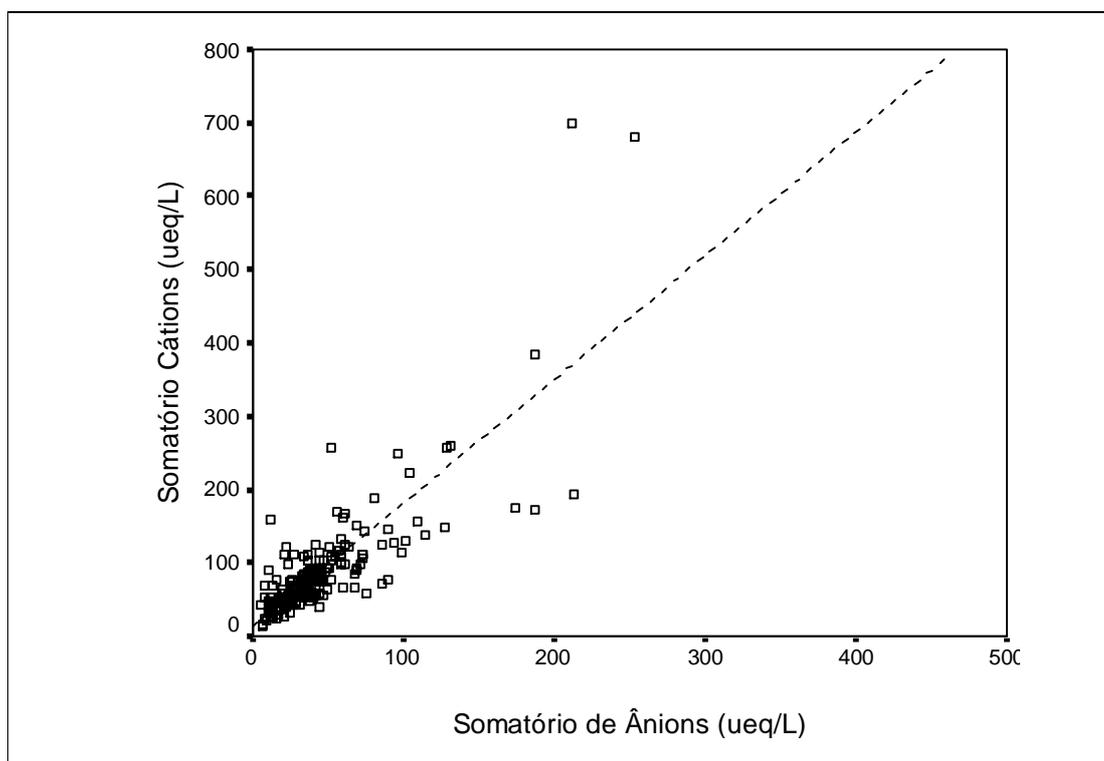


Figura 3: Somatório de cátions e ânions das amostras de precipitação úmida da RMPA, período 2005-2007.

Os valores de pH, para o período de 2005 a 2007, podem ser observados na Figura 4, que apresenta o histograma de freqüência 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 +/- 0,55. Um número pequeno de amostras de precipitação úmida (39 amostras, representando somente 22%) apresentou um pH menor que 5,65. Valores de pH abaixo de 5,65 podem caracterizar a precipitação atmosférica como ácida, devido à dissolução do CO₂ atmosférico nas diferentes formas da precipitação úmida, o que tende a baixar o pH dos hidrometeoros (Seinfeld e Pandis, 1998). Os valores médios de pH para os locais estudados foram de 5,93, 5,75 e 6,20, para as estações de amostragens 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, devido ao processo de neutralização da mesma. A presença de espécies alcalinas na precipitação, como NH₃ e carbonatos, auxiliam no processo de neutralização da água de chuva. Valores de pH considerados alcalinos também foram registrado em outras regiões, como na Índia (Saxena *et al.*, 1996; Satsangi *et al.*, 1998; Mouli *et al.*, 2005), Turquia (Central Antolia) (Tuncer *et al.*, 2001) e na região da bacia Hidrográfica do Guaíba (Migliavacca *et al.*, 2005), esta última semelhante à área de estudo.

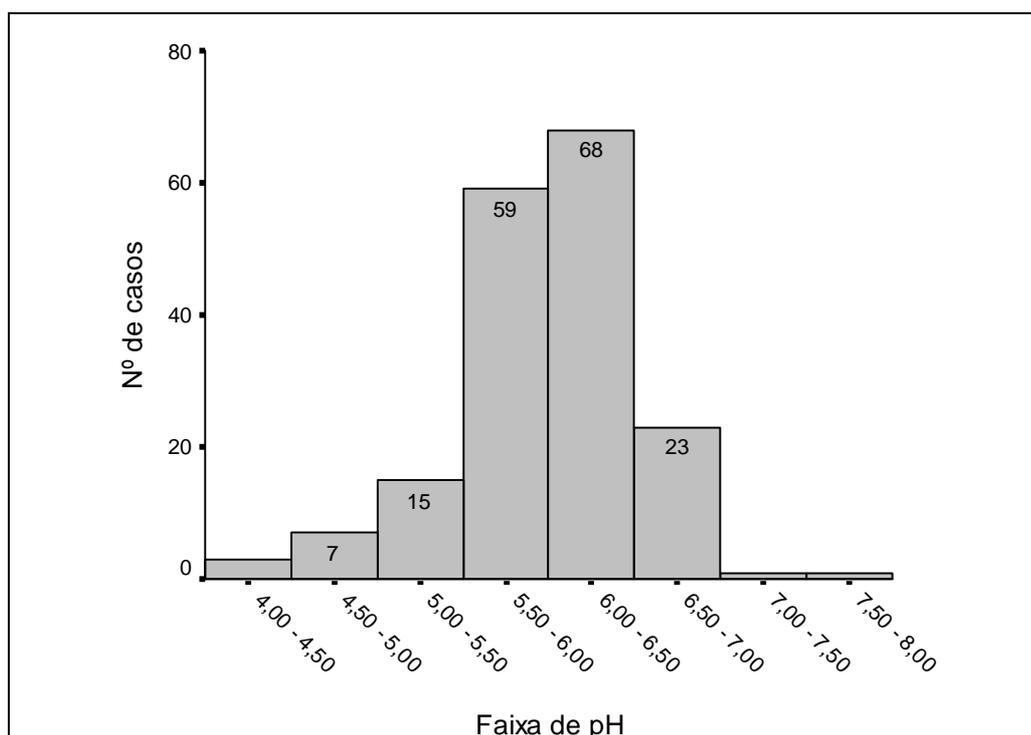


Figura 4: Histograma dos valores de pH na precipitação úmida da RMPA, 2005-2007.

A Tabela 1 mostra as concentrações médias ponderadas e o fator de enriquecimento (FE) para os íons maiores analisados na precipitação úmida da RMPA entre 2005 e 2007. Não foram encontradas diferenças significativas entre os locais e período de avaliação do presente estudo. Observa-se o predomínio dos íons NH_4^+ , SO_4^{2-} e Ca^{2+} . Para SO_4^{2-} , 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_4^{2-} pode ser proveniente de atividades antrópicas, como estações de tratamento de esgoto, tráfego de veículos e atividades industriais (Sanusi *et al.*, 1996). A contribuição de NH_4^+ deve-se a dejetos humanos e animal e o uso com fertilizante na agricultura (Lara *et al.*, 2001; Saxena *et al.*, 1996).

O ano de 2006 apresentou-se um ano atípico na distribuição das chuvas ao longo dos meses em relação à média histórica dos último 40 anos, como mostrou a Figura 2. Isto pode justificar o registro de menores concentrações de íons maiores, 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^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} .

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 ⁺	3,75 ^a (0,00-100)	5,56 ^a (0,180-89,1)	1,46 ^a (0,05-26,3)	3,47	4,98	
F ⁻	4,45 ^a (0,00-45,8)	2,62 ^a (0,0-35,1)	2,63 ^a (0,00-12,0)	3,21	3,84	
Cl ⁻	18,6 ^a (0,00-64,0)	14,8 ^a (0,0-77,2)	21,8 ^a (0,00-478)	18,6	16,1	0,88
NO ₃ ⁻	4,97 ^a (0,440-52,2)	3,10 ^a (0,12-18,9)	3,02 ^a (0,14-17,6)	3,67	3,95	
SO ₄ ²⁻	23,7 ^a (3,11-115)	18,3 ^a (1,44-83,0)	27,3 ^a (3,25-144)	23,3	22,1	15,3
Na ⁺	23,3 ^a (1,75-186)	15,1 ^a (2,04-58,7)	19,3 ^a (1,37-137)	19,3	18,4	
NH ₄ ⁺	32,0 ^a (4,02-173)	31,5 ^a (3,02-212)	30,4 ^a (1,44-175)	31,3	35,3	
K ⁺	8,64 ^a (0,840-112)	4,89 ^a (0,72-25,9)	5,31 ^a (0,39-18,4)	6,25	6,48	26,9
Mg ²⁺	7,48 ^a (1,02-56,1)	4,91 ^a (0,49-16,6)	11,4 ^a (0,64-84,1)	8,14	9,28	2,44
Ca ²⁺	26,2 ^a (4,43-289)	13,1 ^a (3,30-43,7)	29,4 ^a (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 = representam os resultados da ANOVA, onde 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

Sanusi *et al.* (1996) relata que concentrações de NO₃⁻ e SO₄²⁻ 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 H₂SO₄, entre 60 e 70%, e ao HNO₃, entre 30 e 40 % (Al-Momani *et al.*, 1995; Tuncer *et al.*, 2001). No entanto, a contribuição de H₂SO₄ na acidez da precipitação atmosférica tem diminuído significativamente em relação ao HNO₃. Este fato está diretamente relacionado ao controle das fontes emissoras, bem como à redução dos teores de enxofre nos derivados de petróleo, contrapondo ao

controle menos restritivo nas emissões de NO_x, 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 H₂SO₄, HNO₃ e HF, com 80%, 9% e 8%, respectivamente. A estação Porto Alegre/FIERGS apresentou os maiores percentuais para HNO₃ e HF, a estação Sapucaia para H₂SO₄, com aproximadamente 85%, e a estação Canoas para HCl.

Na RMPA, estudos realizados no início da década de 90 (Luca *et al.*, 1991), registraram valores da razão entre SO₄²⁻/NO₃⁻ em torno de 17,2. Já estudos realizados em 2004, na mesma região (Migliavacca *et al.*, 2005) apresentaram um decréscimo em torno de 50%, de 17,2 para 8,70. A razão média de SO₄²⁻/NO₃⁻ encontrada no presente estudo foi de 8,6, semelhante ao registrado por Migliavacca *et al.* (2005). Na estação Sapucaia foi registrado o maior valor de SO₄²⁻/NO₃⁻, 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 SO₄²⁻/NO₃⁻ 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 NH₄⁺ na atmosfera pode ser proveniente de várias fontes, entre as quais podemos citar os dejetos humanos e animal e o uso com fertilizante na agricultura. Além destas fontes este íon pode ter origem na queima da biomassa, perda natural através das plantas e processos industriais, como a produção de fertilizantes e emissões oriundas da combustão de combustíveis fósseis. Estes processos industriais são responsáveis por somente 1% das fontes de amônia na atmosfera (Ugucione *et al.*, 2002). A entrada do íon NH₄⁺ através do uso de fertilizantes ((NH₄)₂SO₄ e NH₄NO₃) pode converter o NH₄⁺ em NH₃, através de reações químicas na atmosfera, e potencializar o processo de neutralização da precipitação, como discutido anteriormente. Além disso, o uso destes fertilizantes pode formar aerossóis na atmosfera que pela ação da direção e velocidade do vento podem ser incorporados nas gotas de precipitação. (Al-Momani *et al.*, 1995; Saxena *et al.*, 1996; Kaya e Tuncel, 1997, Seinfeld e Pandis, 1998).

3.2 Fator de enriquecimento (FE)

O Fator de Enriquecimento (FE) foi calculado através da razão entre a concentração dos íons de interesse e as concentrações do Na^+ como íon de referência, conforme descrito por Akkoyunlu *et al.* (2003). A partir do FE foi possível identificar o enriquecimento da composição da precipitação úmida por de alguns íons maiores, como SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . A Tabela 1 mostra o FE obtido do conjunto de dados de precipitação úmida analisadas para o período de 2005 a 2007. Observa-se um maior enriquecimento de Ca^{2+} e K^+ , seguido pelo SO_4^{2-} , na região estudada. Para amostras ácidas ($\text{pH} < 5,65$) os ânions SO_4^{2-} e Cl^- apresentaram os maiores valores médios do FE, com máximos registrados na estação Canoas, 83 e 4,7, respectivamente. Os cátions K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} mostraram maiores valores em amostras com pH alcalino ($\text{pH} > 5,65$). O elevado enriquecimento de Ca^{2+} e Mg^{2+} , 42,8 e 26,9, respectivamente, reforçam, ainda mais, a influência de partículas provenientes do solo presentes na precipitação úmida da região estudada (Tuncer *et al.*, 2001; Akkoyunlu *et al.*, 2003). Mg^{2+} e Cl^- apresentaram baixo FE nas amostras de precipitação úmida, conforme mostra Tabela 1, indicando uma associação destes íons a aerossóis marinhos (Akkoyunlu *et al.*, 2003).

O enriquecimento do íon SO_4^{2-} 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_4^{2-} foi menor que aquele encontrado por Akkoyunlu *et al.* (2003), na região de Istambul, Turquia, e por Migliavacca *et al.* (2005) na RMPA. Segundo estes autores uma das origens do SO_4^{2-} 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_4^{2-} , corroborando a influência de emissões antrópicas mais acentuada neste local, possivelmente provenientes da refinaria de petróleo.

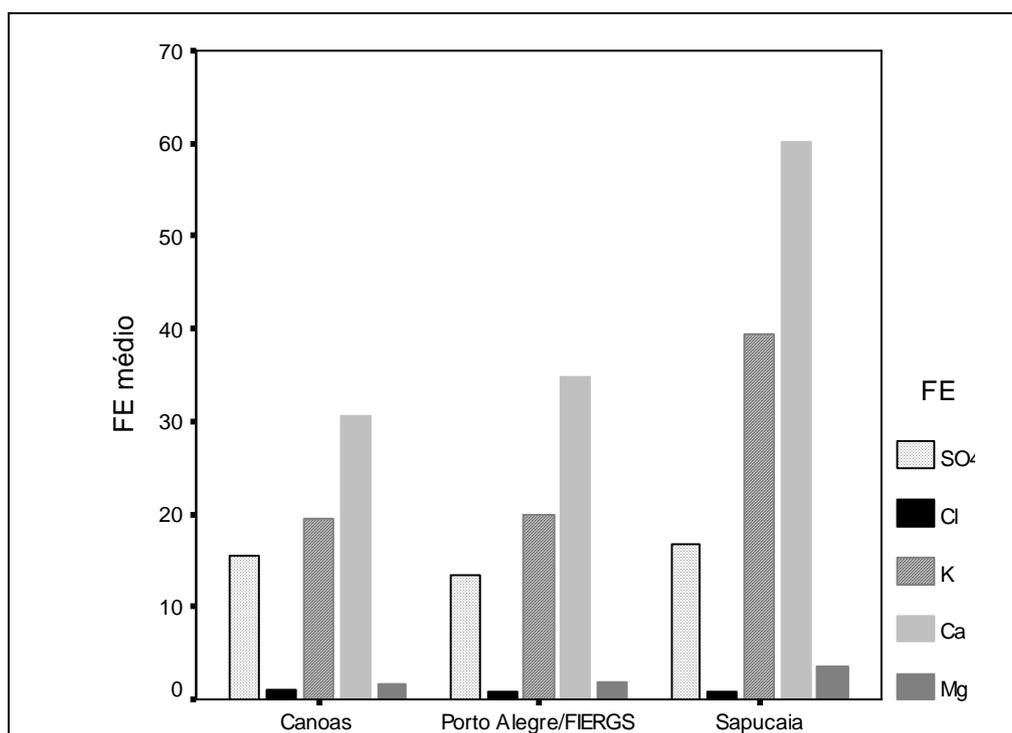


Figura 5: Fator de Enriquecimento (FE) para os três locais estudados da RMPA, 2005-2007.

3.3 Elementos metálicos

A Tabela 2 mostra a concentração média de elementos metálicos analisados na precipitação úmida da RMPA. Fe, Mn e Zn apresentaram as mais levadas concentrações, seguido 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.

Silva (2003) cita níveis médios de Zn no ar ambiente em locais da Europa de até 564 ng m⁻³ em Porto (Portugal), 376 ng m⁻³ em Bucarest (Romênia) e 34,1 ng m⁻³ em Stuttgart (Alemanha). Em regiões industrializadas da Ucrânia, os níveis máximos médios de Zn atingidos foram de 0,32 mg.m⁻³ de ar, entre 1986 e 1998, sendo que a concentração máxima permitida pela OMS, que é de 0,005 mg.m⁻³ de ar. Cabe ressaltar que que estes locais apresentam características geológicas e de fontes industriais distintas ao locais estudados.

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 os locais de coleta observou-

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).

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

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

Os teores de Zn do presente trabalho assemelham-se aos encontrados por Argese *et al.* (1995), Migliavacca *et al.* (2004) e Migliavacca *et al.* (2005) 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.* (2005), em 2002 na mesma região.

Teixeira *et al.* (2008) estudando a composição química da precipitação úmida da região de Candiota, no Sul do Brasil, registrou valores mais elevados para Zn, Fe e Mn, porém com valores menores se comparados ao 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 termoelétricas a carvão, também presentes na região de estudo.

Em geral, os metais são adsorvidos no material particulado através de processos em altas temperaturas, 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.

Os elementos provenientes das emissões oriundas da superfície da crosta terrestre encontram-se na forma de aluminossilicatos e são considerados menos solúveis na precipitação do se comparados com aqueles provenientes de emissões antrópicas ou marinhas (Halstead *et al.*, 2000). Um exemplo são 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. Os processos de altas temperaturas, como siderurgia e a queima de combustíveis fósseis, são as principais fontes antrópicas de elementos metálicos voláteis na atmosfera, como por exemplo, Cd, Zn e Pb (Nriagu e Pacyna, 1988; Nriagu, 1989).

Além disso, metais como Cd, Pb, Zn, e em menor proporção, Cu e Ni, possuem origem antrópica na precipitação atmosférica, e apresentam-se essencialmente na forma dissolvida, principalmente em valores de pH menores que 5, sendo que a fração insolúvel na água de chuva pode variar de 5 a 10% para estes elementos, exceto para o Ni.

Elementos como As, Cr, Cu, Mn e Zn podem ser liberados para a atmosfera a partir de emissões provenientes da indústria metalúrgica e do tráfego de veículos, que podem incluir também elementos como Fe, Ba, Pb e Cd, podendo estar associados tanto nas partículas grossas e finas do material particulado (Pacyna, 1986; Querol *et al.*, 2002; Moreno *et al.*, 2006).

Estudo realizado por Halstead *et al.* (2000) 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. Estes dados sugerem que o Mn seja, predominantemente, de origem da crosta terrestre, e Cu, Zn e Pb tenha importante contribuição antropogênica na região (Roy e Négrel, 2001).

Estudos realizados por Biggins e Harrison (1980) em material particulado proveniente da poeira de ruas e dos solos de áreas urbanas observaram elevadas proporções de Cd, Zn, Pb e Ni na fase solúvel e/ou trocável, sugerindo que estes elementos possam ter impacto sobre a qualidade das águas ou até possam ser facilmente disponíveis para organismos vivos.

Além disso, os elementos metálicos de fontes antrópicas estão comumente associados com partículas menores, de até 1 μm , que possuem um tempo de residência maior na atmosfera e menor velocidade de deposição. Estas partículas são, freqüentemente, originárias dos processos á altas temperaturas, tais como a combustão de carvão em usinas termoelétricas, fundições e emissões veiculares (Thornton e Eisenreich, 1982).

3.4 Assinaturas isotópicas de Pb

O Pb apresenta quatro isótopos de relevância, o Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{207} e o Pb^{208} , os três últimos são considerados radiogênicos, pois são produzidos pelo decaimento radioativo do U e Th. O Pb^{204} ocorre em abundância na natureza, e é considerado o isótopo estável ou não-radiogênico, podendo ser utilizado como um normalizador. O processo de desintegração de U^{238} , U^{235} e Th^{238} originam Pb^{206} , Pb^{207} e Pb^{208} , respectivamente. Desta forma, as diferenças encontradas na quantificação das razões isotópica dos radioisótopos de Pb podem ser utilizadas para rastrear fontes de emissões deste elemento (Bollhöfer e Rosman, 2000). Uma vez que, dependendo dos valores de U/Th/Pb em materiais naturais e do tempo de decaimento, estes poderão indicar assinaturas isotópicas diferenciadas em vários estudos ambientais (Roy e Négrel, 2001).

A Tabela 3 mostra as razões isotópicas médias de Pb nas amostras de precipitação úmida e material particulado suspenso coletados nos três locais estudados da RMPA para 2005 e 2006. Os resultados das razões isotópicas de Pb apresentaram pequenas variações entre os locais estudados, não apresentando diferenças significativas de acordo o teste de Tukey (ANOVA). A quantidade isotópica das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apresentou-se maior no material particulado suspenso (MPS), chegando ao valor máximo de 1,1624 e 2,4305, respectivamente, na estação Porto Alegre/FIERGS.

A composição isotópica do Pb nas amostras de precipitação úmida para $^{206}/^{204}$ Pb variou de 17,8304 na estação Porto Alegre/FIERGS a 18,0705 na estação Canoas, para $^{207}/^{204}$ Pb de 15,4481 (estação Porto Alegre/FIERGS) a 15,6242 (estação Sapucaia) e de 37,4076 a 37,9621 (estação Sapucaia) para $^{208}/^{204}$ Pb. Para o material particulado suspenso a variação foi de 17,9214 a 18,4300 para $^{206}/^{204}$ Pb, 15,5030 a 15,6060 $^{207}/^{204}$ Pb e 37,6769 a 38,1920 para $^{208}/^{204}$ Pb, sendo que os maiores valor das razões isotópicas citadas foram observados na estação Canoas.

Tabela 3: Razões isotópicas média de Pb nas amostras de precipitação úmida e material particulado suspenso da RMPA, 2005-2006.

	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb
Precipitação úmida					
Canoas (n=4)	18,0121	15,5654	37,7687	1,1572	2,4264
Porto Alegre/FIERGS (n=3)	17,9268	15,5055	37,5711	1,1561	2,4231
Sapucaia (n=5)	17,9349	15,5579	37,6775	1,1574	2,4217
Região estudada (n=12)	17,9586	15,5473	37,6813	1,1551	2,4236
Material Particulado Suspenso					
Canoas (n=1)	18,4300	15,6060	38,1920	1,1809	2,4472
Porto Alegre/FIERGS (n=3)	18,1240	15,5267	37,8159	1,1673	2,4355
Sapucaia (n=2)	17,9505	15,5307	37,6909	1,1558	2,4269
Região estudada (n=2)	18,1171	15,5413	37,8369	1,1657	2,4346

n=número de amostras

As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são as mais usualmente empregadas em matrizes ambientais. Mas a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é a mais utilizada como marcador, pois comumente é a mais relatada na literatura e, assim, pode ser comparada com um vasto conjunto de dados. As amostras de precipitação úmida da RMPA apresentaram valores para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ que variaram de 1,1457 a 1,1609.

Bollhöfer e Rosman (2000) relataram que as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em aerossóis na Argentina e no Brasil variaram de 1,141 a 1,177 e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 2,416 para 2,428. No presente estudo, os valores médios encontrados nas razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foram de 1,1561 e 2,4243, respectivamente, apresentando-se dentro da faixa encontrada em aerossóis do Hemisfério Sul, que foram de 1,119 a 1,1885 para $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e 2,394 a 2,452 para $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Estes mesmos autores registraram que estas razões isotópicas aumentavam da América do Sul do sul para o norte, e esta tendência continua na América Central (México).

Outros autores Mirlean *et al.* (2005) avaliaram as razões isotópicas de Pb na precipitação atmosférica total (bulk), em 5 locais da cidade de Rio Grande, no sul do Brasil, encontrando valores de 1,1356 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e 2,4122 para a razão $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Estes resultados, indicaram que a presença de Pb na atmosfera esteja relacionada a tintas à base de Pb, assim como pode ser originário de construção e materiais, principalmente da fabricação de telhados. Isto pode ser explicado pelo processo de oxidação, que se intensifica em clima subtropical úmido, e também na ação de outros agentes externos, como vento, chuva, a presença de areia.

A Tabela 4 mostra a correlação de *Pearson* aplicada aos dados das razões isotópicas. No presente estudo o conjunto de dados avaliado, precipitação úmida e MPS, apresentaram elevados coeficientes de correlações(*r*), maiores que 0,6, para $^{206/204}\text{Pb}$ x $^{208/204}\text{Pb}$ (*r*= 0,913), $^{206/204}\text{Pb}$ x $^{206/207}\text{Pb}$ (*r*=0,944), $^{206/204}\text{Pb}$ x $^{208/207}\text{Pb}$ (*r*=0,883), $^{207/204}\text{Pb}$ x $^{208/204}\text{Pb}$ (*r*= 0,609). A razão $^{207/206}\text{Pb}$ apresentou somente correlação significativa com a $^{208/206}\text{Pb}$ (*r*=-0,497), estando de acordo também com a concentração de Pb nas amostras de precipitação úmida $^{208/206}\text{Pb}$ (*r*=-0,603), porém de sinal negativo. Os elevados coeficientes indicam uma boa relação linear entre as razões isotópicas $^{206/204}\text{Pb}$ e $^{208/204}\text{Pb}$ (*r*=0,913), corroborando os resultados encontrados na precipitação úmida de Massif (França) (Roy e Négrel, 2001).

Tabela 4: Coeficiente de correlação de *Pearson* das razões isotópicas de Pb e concentração de Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) analisadas na precipitação úmida e MPS da RMPA

	$^{206/204}\text{Pb}$	$^{207/204}\text{Pb}$	$^{208/204}\text{Pb}$	$^{208/206}\text{Pb}$	$^{207/206}\text{Pb}$	$^{206/207}\text{Pb}$	$^{208/207}\text{Pb}$	Pb
$^{206/204}\text{Pb}$	1,00							
$^{207/204}\text{Pb}$	0,38	1,00						
$^{208/204}\text{Pb}$	0,91	0,61	1,000					
$^{208/206}\text{Pb}$	-0,81	0,08	-0,51	1,000				
$^{207/206}\text{Pb}$	-0,37	-0,05	-0,22	-0,49	1,00			
$^{206/207}\text{Pb}$	0,94	0,05	0,77	-0,90	-0,38	1,00		
$^{208/207}\text{Pb}$	0,88	0,07	0,83	-0,70	-0,24	0,93	1,00	
Pb	0,30	0,02	0,05	-0,60	-0,34	0,36	0,06	1,00

Valores em negrito significância acima nível de 0,05

Na Figura 6 são plotados os valores das razões isotópicas de $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ encontrados na precipitação úmida e MPS da RMPA com conjunto de dados em diferentes matrizes, como: aerossóis (MP), gasolina, fontes industriais e solos (Roy e Négrel, 2001; Mirlean *et al.*, 2005; Bollhöfer e Rosman, 2000; Conceição *et al.*, 2009). As razões isotópicas de $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na precipitação úmida e MPS do presente estudo quando comparadas a outros resultados em aerossóis de diferentes locais, como na França, apresentam-se menores que os encontrados em São Paulo e Rio de Janeiro, porém maiores aos resultados das razões isotópicas da precipitação total do Rio Grande, região mais ao Sul do Brasil (Mirlean *et al.*, 2005). Por outro lado, as razões isotópicas da água de chuva na região de Massif Central, na França, assemelham-se com os da região do presente estudo. Isto pode indicar que os resultados do presente estudo apresentam-se menos radioisótopos quando comparados as amostras de água de chuva da França e de aerossóis de São Paulo e Rio de Janeiro (Bollhöfer e Rosman, 2000).

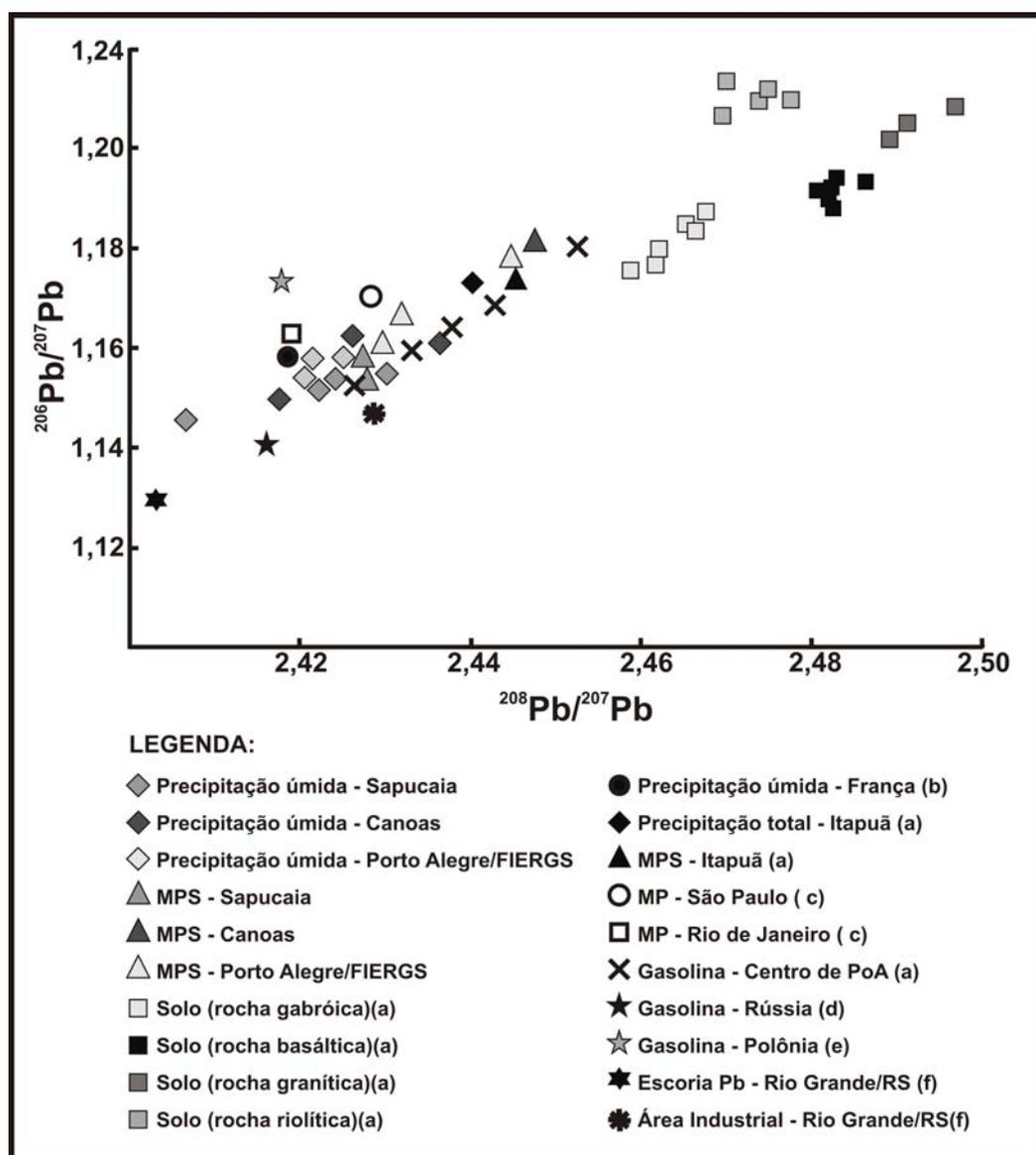


Figura 6: Razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em diferentes matrizes ambientais: **(a)** Conceição *et al.* (2009): Solo, precipitação total e material particulado suspenso(MPS) de Itapuã/RS; **(b)** Bollhöfer e Rosman (2000); **(c)** Roy e Négrel (2001); **(d)** Kober *et al.* (1999); **(e)** Hopper *et al.* (1991); **(f)** Mirlean *et al.* (2005).

As assinaturas isotópicas do Pb na precipitação úmida e MPS da região estudada apresentaram-se menos radiogênica que a gasolina avaliada da RMPA (Conceição *et al.*, 2009), porém mais radiogênica que a assinatura isotópica da escória de Pb, que apresenta 78 % de Pb (Mirlean *et al.*, 2005).

Desta forma, podemos indicar que os valores das assinaturas isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ encontradas na gasolina e na escória de Pb são as principais fontes que contribuem para o enriquecimento de Pb nas amostras de precipitação úmida e MPS da

RMPA, conforme mostra a Figura 6. Assim, podemos sugerir indícios da dominância de fatores antrópicos importantes, principalmente emissões veiculares e atividades industriais, como siderurgia e fundição, na precipitação úmida da RMPA. Diante desses resultados pode-se prever um modelo binário da contribuição de Pb na precipitação atmosférica da RMPA, como potenciais fontes as emissões veiculares, proveniente de veículos à gasolina, devido aos resultados das assinaturas isotópicas da gasolina, em menor proporção, a siderurgia.

Sabe-se que uma grande parcela do Pb na atmosfera está associada à emissão veicular, porém as concentrações de Pb diminuíram expressivamente no Brasil, pois o Pb não é mais utilizado como aditivo na gasolina. No presente estudo os valores da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variou de 1,1457 a 1,1809. A composição isotópica da gasolina utilizada na RMPA foi reportada por Conceição *et al.* (2009) apresentando valores médios de 1,159 na razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, valores bem mais elevados do que os encontrados na França, em 1995, por Roy (1996) e Monna *et al.* (1995) que foram de 1,09 e 1,124, respectivamente.

As razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,130-1,180) e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (2,408-2,452) na gasolina da RMPA assemelham-se às encontradas por Kober *et al.* (1999) na Rússia ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,141 e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2,416) e Hopper *et al.* (1991) na Polônia ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,174 e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 2,418). Estes mesmos autores relataram que os valores dos radioisótopos da gasolina são semelhantes às de fontes industriais da Rússia e do Leste Europeu (Bollhöfer e Rosman, 2001)

A presença de Pb em MPS de áreas urbanas foi observada, freqüentemente, na forma cristalina do PbSO_4 . Este composto pode ser formado pelo intemperismo do PbSO_4 . A transformação das espécies de Pb pode ser causada por reações envolvendo especialmente material orgânico insolúvel, pois o material inorgânico precipita na forma de carbonatos e óxidos, possuindo uma importância secundária (Ure e Davidson, 1995).

Linton *et al.* (1980) identificou que partículas provenientes do escapamento de veículos apresentam uma composição dominante no material particulado de áreas urbanas, com morfologia e composição química bem identificadas. Para o Pb, sabe-se que os halogenetos, como por exemplo PbBrCl , é a forma mais comumente emitida para a atmosfera pelo escapamento de veículos, suas reações com sulfatos ácidos e neutros podem levar a espécies menos móveis de Pb, como o PbSO_4 .

Isto pode explicar a maior presença das razões isotópicas do Pb na fração do MPS da água de chuva, do que na parte solúvel. No MPS foram realizadas, também, análises de difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), mas não foi possível identificar minerais compostos por Pb, isto pode ser explicada pela baixa concentração de minerais de Pb nas amostras de MPS (Migliavacca *et al.*, 2009).

A escória de Pb, proveniente da indústria metalúrgica e siderúrgica, apresenta uma biodisponibilidade, que está diretamente ligada a especiação deste elemento, isto é, das fases em que ele se encontra na atmosfera, e não somente a sua concentração total (Bosso e Enzweiler, 2008).

A partir dos resultados das assinaturas isotópicas de Pb na precipitação atmosférica da RMPA, também, podemos concluir que o enriquecimento de Pb na atmosfera, nesta região, não provêm do solo, uma vez que foram observados valores elevados das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, conforme mostra a Figura 6. Estudo realizado por Conceição *et al.* (2009) avaliou as razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na precipitação total no Parque Estadual de Itapuã – Viamão/RS, que localiza-se a 40 km de Porto Alegre e é uma reserva ecológica que protege as últimas amostras dos ecossistemas originais da Região Metropolitana de Porto Alegre, como campos, matas, dunas, lagoas, praias e morros às margens do Lago Guaíba e da Laguna dos Patos. Os resultados demonstraram valores elevados das razões isotópicas, ficando mais próximas das razões do solo da região. Isto indica que este local pode ser considerado um background para contribuições antrópicas da RMPA.

Monna *et al.* (1997) relataram que a relação entre as razões isotópicas de Pb para aerossóis da França e Reino Unido não estão relacionadas somente a uma combinação binária de fontes de Pb. Entretanto, Roy e Négrel (2001) indicaram um modelo que poderia ter a contribuição de Pb com 5 variáveis, assinaturas isotópicas da gasolina, industriais, agricultura, mineração e também natural.

Os resultados do presente trabalho indicam que a relação das razões isotópica de Pb pode ser descritas pela combinação de duas fontes antrópicas essencialmente, as provenientes de atividade de siderurgia/fundição e das emissões veiculares da RMPA.

3.5 Análise estatística

3.5.1 Análise de Componentes Principais (ACP)

Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada aos dados brutos, íons maiores e elementos metálicos, das amostras de precipitação úmida da RMPA, explicando 65% da variância total do conjunto de dados. Sendo gerada uma matriz de correlação (*Pearson*), a partir da qual foi determinado um novo conjunto de variáveis sintéticas (Componentes Principais), baseados nas inter-relações dos dados originais. Os 5 Componentes Principais (CP) resultantes estão associados às raízes características > 1,0. 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*.

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

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

O CP 1 apresentou cargas mais elevadas para Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} , com uma variância total de 26% dos dados brutos, indicando uma contribuição de sais marinhos na região estudada. Estes estão entre as maiores espécies iônicas em massa de águas marinhas (Wilson, 1975). Vários estudos mostraram a presença desses íons indicando a contribuição de aerossóis marinhos em amostras de precipitação atmosférica (Lee *et al.*, 2000; Seto *et al.*, 2000; Jain *et al.*, 2000; Zunchel *et al.*, 2003; Migliavacca *et al.*, 2005; Teixeira *et al.*; 2008, Wang *et al.*, 2008).

O CP2 com valores de cargas maiores para NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , e K^+ , representando 14% da variância total. NH_4^+ juntamente com K^+ podem ser provenientes de atividades biogênicas da região. Além disso, a presença de NH_4^+ 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 (Ugucione *et al.*, 2002; Flues *et al.*, 2002; Mihajlidi-Zelić *et al.*, 2006; Stephen e Aneja, 2008). Os íons NO_3^- e SO_4^{2-} caracterizam influência antrópica, provavelmente contribuição de termoelétricas, e também, de atividade do refino de petróleo. Estes podem ser neutralizados pelo íon NH_4^+ , formando na atmosfera compostos como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 , que quando apresentam-se correlacionados podem sugerir também uma influência da atividade de agricultura (Seto *et al.*, 2000).

O terceiro componente (CP3) é responsável por 11% da variância total, tem altas cargas para Ca^{2+} , Mn, Zn e Sr. Os dois primeiros elementos, Ca^{2+} 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 encontra-se na forma solúvel, Mn^{2+} (Ure e Davidson, 2002). Outro estudo realizado por Kersten *et al.* (1991) tem sugerido 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 (Al-Momani, 1995; Fernández *et al.*, 2004; Migliavacca *et al.*, 2005; Mihajlidi-Zelić *et al.*, 2006; Teixeira *et al.*, 2008),

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 termoelétricas, pois encontram-se adsorvidos nas partículas ultrafinas, apresentando moderada solubilização a pH ácido (Teixeira *et al.*, 2004). O Ni também pode estar associado às emissões de atividade do refino de petróleo (Perry, 2007). 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 (1990) sugeriram que a solubilidade de metais de origem antrópica como Cu, Pb e Zn são controlados pelos processos de adsorção/desorção, 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.* (2004) na 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⁺ e F⁻, podem ser proveniente de termoelétricas localizadas na RMPA.

A distribuição dos escores dos componentes principais pode ser visualizada na Figura 7, onde observa-se os valores médios dos cinco componentes principais para 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 $\mu\text{eq.L}^{-1}$ para Na⁺, 53,5 e 77,2 $\mu\text{eq.L}^{-1}$ para Cl⁻ e de 7,29 e 5,16 $\mu\text{eq.L}^{-1}$ para K⁺, 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 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, sugerindo assim, uma contribuição antrópica similar da precipitação atmosférica entre os locais estudados da RMPA.

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 as maiores concentrações médias observadas de Zn (28,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e Sr (1,53 $\mu\text{g.L}^{-1}$) na estação Sapucaia, conforme Tabela 4. O CP4 e CP5 apresentaram valores inversos entre as estações Canoas e Porto Alegre/FIERGS em

relação à estação Sapucaia, indicando que quando aumentam às concentrações de Fe, Cu e Ni na estação Sapucaia, nas estações Canoas e Porto Alegre/FIERGS os valores registrados são menos significativos.

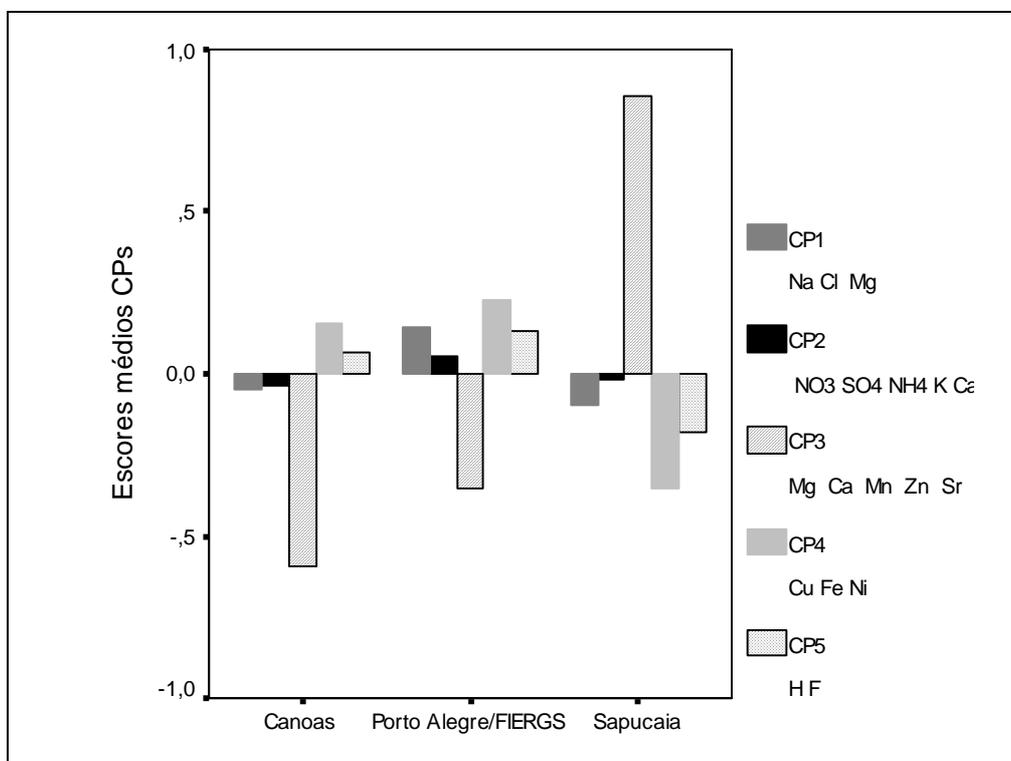


Figura 7: Distribuição dos escores dos Componentes Principais (CPs) nos locais estudados da RMPA, 2005-2007.

3.5.2 Análise de Cluster

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 cinco componentes principais extraídos da ACP. A Figura 8 mostra o número de eventos de precipitação úmida nos 5 clusters para os locais estudados, Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia. 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, 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.

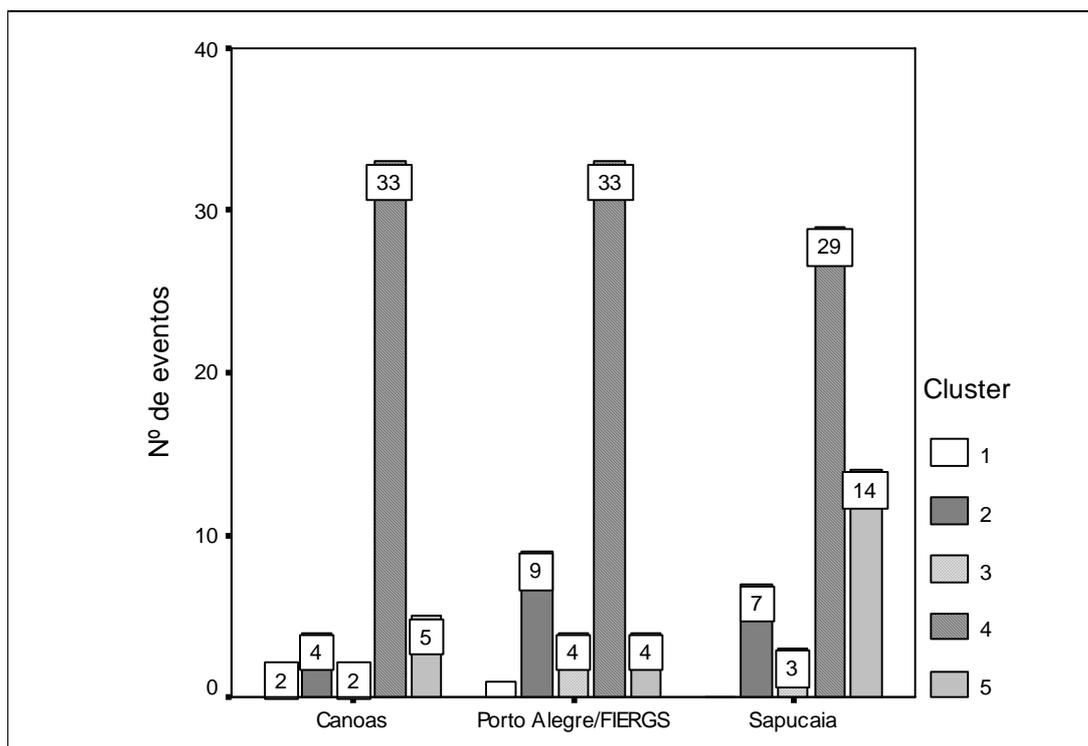


Figura 8: Distribuição do número de eventos em cada cluster para os locais estudados da RMPA.

A Tabela 6 mostra a concentração média de íons maiores e elementos metálicos agrupados em cada cluster e a abundância de eventos para amostras de precipitação úmida estudadas na RMPA, para o período de julho/2005 a dezembro/2007.

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

Valores em negrito maiores médias registradas

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/2007 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 estudada. 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 termelétricas a carvão para a geração de energia elétrica pode ser mais representativa, como reportado anteriormente (Zunckel *et.al.*, 2003; Migliavacca *et al.*, 2005).

Cluster 2 apresentou a maior concentração dos íons Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, conforme mostra a Tabela 6, 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 três 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, proveniente da crosta terrestre, como por exemplo, CaSO_4 , que apresentaram uma correlação significativa no presente trabalho, sugerindo que a presença do material particulado pode ocasionar, muitas vezes, o tamponamento (neutralização) da precipitação atmosférica (Tuncer *et al.*, 2001; Akkoyunlu *et al.*, 2003). Os íons Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} , conforme mostrado na análise de componentes principais indicou a presença de aerossóis marinhos.

Cluster 3 com somente 6 % de contribuição no conjunto de dados, se caracteriza pelas elevadas concentrações de NH_4^+ nos três locais avaliados. Sendo registrados 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.* (2005) também verificou concentrações elevadas de NH_4^+ associadas as possíveis emissões provenientes do terminal portuário de uma empresa de fertilizantes e também pelas 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 moderado, que pode auxiliar no processo de solubilização destes íons nas gotas de precipitação. Também foi observada uma elevada concentração média de SO_4^{2-} nos eventos deste agrupamento. Isto corrobora os processos de neutralização da precipitação úmida, onde a associação de NH_4^+ e SO_4^{2-} indica a formação do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nos eventos estudados, isto pode estar relacionado aos valores de pH alcalino registrados nos eventos agrupados neste cluster.

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 6. 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.

Cluster 5 apresentou uma abundância de 15%, agrupando somente elementos metálicos, entre eles Zn, Mn, Sr, Zn e Ni, conforme mostra a Tabela 6. Este agrupamento apresentou um maior número de eventos (14) na estação Sapucaia. Isto pode explicar a maior frequência de eventos deste agrupamento na estação Sapucaia, pois esta fica a menos de 20m de uma rodovia (BR 101), com intenso tráfego de veículos automotores, e próxima a uma indústria siderúrgica. Neste agrupamento foi observado eventos de precipitação acumulada abaixo de 40 mm.

4. Conclusões

O presente estudo analisou a composição química da precipitação úmida entre 2005 e 2007, cujas concentrações de íons maiores não apresentaram diferenças significativas entre as três estações de amostragens estudadas na Região Metropolitana de Porto Alegre (Estações: Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia). Como predominantes podemos citar os íons NH_4^+ , SO_4^{2-} e Ca^{2+} . O pH apresentou um valor médio de 5,97 +/- 0,55, onde somente 22% do total de eventos revelaram valores de 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 Ca^{2+} , SO_4^{2-} e 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 (Na^+ , Cl^- e Mg^{2+}) e superfície da crosta terrestre (Ca^{2+} e Mn). Os componentes CP2, CP4 e CP5, indicaram origem antrópica nas amostras de precipitação úmida da região estudada, com predominância para as espécies NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , e K^+ , (CP2) e Fe, Cu e Ni (CP4), e em menor significância 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 Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . As elevadas concentrações de 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 dos locais estudados. Já o último agrupamento (cluster 5) agrupando eventos de precipitação onde as concentrações de elementos metálicos, como Mn, Sr, Zn e Ni foram mais elevadas.

E, os resultados das análises isotópicas das razões de Pb nas amostras de precipitação úmida e material particulado suspenso indicaram uma relação entre duas fontes antrópicas da RMPA, atividade de siderurgia/fundição e emissões veiculares. Onde as razões isotópicas de $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apresentam-se menores que os encontrados em outros estudos, no entanto, os indícios do enriquecimento deste elemento proveniente de emissões veiculares podem ser considerados expressivos.

Desta forma, a partir das análises quantitativas aplicada 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 termoelétricas, refinaria de petróleo, siderúrgica e emissões veiculares. E, através da utilização de um elemento rastreador, como o Pb, foi possível confirmar a contribuição de emissões veiculares e atividades siderúrgicas na precipitação úmida da RMPA.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a 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) que contribui para este trabalho e ao Laboratório de Química da FEPAM pelo suporte técnico nas análises de íons maiores e elementos traços. Ao Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LGIUFRGS) pelo apoio nas análises isotópicas.

Referências

- Akkoyunlu, B.O. and Tayanç M., 2003. Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey, *Atmospheric Environment* 37, 3571-3579.
- Al-Momani, I.F., Ataman, O.Y., Anwari, A. M., Tuncel, S., Köse, C., Tuncel, G., 1995. Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 29, 1131-1143.
- ASTM, 2006. Standard guide for choosing locations and sampling methods to monitor atmospheric deposition at non-urban locations: D 5111-99. West Conshohocken, PA, v.11.03, pp.440-448.
- ASTM, 2008. Standard guide for preparation of material used for the collection and preservation of atmospheric wet deposition: D 5012-01. West Conshohocken, PA, v.11.03, pp. 387-391.
- Ayres, G.P., Gillet, R.W., Selleck, P.W., Bentley, S.T., 1995. Rainwater composition and acid deposition in the vicinity of the fossil fuel-fired plants in southern Australia. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2313–2318.
- Azevedo, F.A. & Chasin, A.A.M., 2003. *Metais: gerenciamento da toxicidade*. Editora Atheneu, São Paulo.
- Biggins, P.D.E and Harrison, R.M., 1980. Chemical speciation of lead compounds in street dust. *Environmental Science Technology* 49, 621-625.
- Bollhöfer, A and Rosman, K. J. R., 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 64, 3251–3262.
- Bollhöfer, A and Rosman, K.J., 2001. Lead Isotopic Ratios in European Atmospheric Aerosols. *Physics and Chemistry of the Earth* Vol. 26(B), 835-838.
- Bosso, S.T e Enzweiler, J., 2008. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. *Química Nova* 31, 394-400.
- Byron, E. R., Axler, R.P., Goldman, C.R., 1991. Increased precipitation acidity in the central Sierra Nevada. *Atmospheric Environment* 21, 271-275.
- Cape, J.N., Leith, I.D., 2002. The contribution of dry deposited ammonia and sulphur dioxide to the composition of precipitation from continuously open gages. *Atmospheric Environment* 36, 5983–5992.
- Carignan, J., Simonetti, A., Gariépy, C., 2002. Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmospheric Environment* 36, 3759–3766.
- Chiaradia, M., Gulson, B.L., James, M., Jameson, C.W., Johnson, D., 1997. Identification of secondary lead sources in the air of an urban environment. *Atmospheric Environment* 31, 3511–3521.

- Conceição, R.V., Alves, T.C., Koester, E., Inda Junior, A.V, Schenato, F., Gervasoni, F., 2009. Isotopic geochemistry studies on weathering profiles in rocks from the Jacuí Hydrographic Basin, South Brazil. *In prep.*
- Deboudt, K., Flament, P., Weis, D., Mennessier, J.P., Maquinghen, P., 1999. Assessment of pollution aerosols sources above the Straits of Dover using lead isotope geochemistry. *The Science of the Total Environment* 236, 57–74.
- DesJardins, M.J., Telmer, K., Beauchamp, S., 2004. Apportioning atmospheric pollution to Canadian and American sources in Kejimikujik National Park, Nova Scotia, using Pb isotopes in precipitation. *Atmospheric Environment* 38, 6875–6881
- FEPAM, Relatório de qualidade do ar no Estado do Rio Grande do Sul 2001/2002., 2003.in: Série Relatórios/Secretária Estadual do Meio Ambiente, Porto Alegre, Brasil
- Fernández, A.J, Ternero, M., Fernández, F., 2004., Source characterisation of fine urban particles by multivariate analysis of trace metals speciation. *Atmospheric Environment* 38, 873–886.
- Flues, M., Hamma, P., Lemes, M.J.L., Dantas, E.S.K., Fornaro, A., 2002. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 2397–2404.
- Galloway, J.N., Charlson, R.J., Andreae, M.O., Rhode, H., Marston, M.S., 1984. The biogeochemical Cycling of Sulphur and Nitrogen in the Remote Atmosphere (NATO ASI Series). Reidel, Dordrecht.
- Galpin, J.S., Turner, C.R., 1999. Trends in composition of rain quality data from South African interior. *South African Journal of Science* 95, 225–228.
- Graney, J.R., Halliday, A.N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Robbins, J.A., Norton, S.A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1715–1728.
- Hair Jr., J.F., Anderson, R.E., Tatham, R.L., Back, W.C., 1998. *Multivariate Data Analysis*, 5th Edition. Prentice- Hall, Englewood, Cliffs, NJ, 730pp.
- Halstead, M. J. R., Cunninghame, R.G., Hunter, K., 2000. Wet deposition of trace metals to a remote site in Fjordland, New Zealand. *Atmospheric Environment* 34, 665-676.
- Harrell, F.E. Jr., 2001. *Regression modeling strategies with applications to linear models, logistic regression and survival analysis*. Springer–Verlag, New York.
- Hopper J. F., Ross H. B., Sturges W. T., Barrie L. A., 1991. Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus* 43B, 45–60.
- IBGE, 2008. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, <http://www.ibge.gov.br>.
- INPE-CPTEC, 2008. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, <http://www.cptec.br/clima>.

- Jain, M., Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Parashar, D.C., 2000. Influence of crustal aerosols on wet deposition at urban and rural sites in India. *Atmospheric Environment* 34, 5129–5137.
- Janssen, N.A.H., van Mansom, D.F.M., van der Jagt, K., Harssema, H., Hoek, G., 1997. Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. *Atmospheric Environment* 31 (8), 1185–1193.
- Kaya, G., Tuncel, G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment* 31, 3985–3998.
- Kersten, M., Kriews, M., Förster, U., 1991. Partitioning of trace metals released from polluted marine aerosols in North Sea water. *Marine Chemistry* 36, 165.
- Khawaja, H.A. & Husain, L. 1990. Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York. *Atmospheric Environment*, 24A, 1869–1882.
- Kober B., Wessels M., Bollhöfer A. and Mangini A., 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 9, 1293–1303.
- Labonne, M., Othman, D. B., Luck, J., 2001. Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France). *Chemical Geology* 181, 181–191.
- 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., 2001. Chemical composition of Rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 35, 4937–4945.
- Lee, B.K., Hong, S.H., Lee, D.S., 2000. Chemical composition the precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment*, 34, 563–575.
- Lim, B. & Jickells, T. D., 1990. Dissolved, particulate and acid leachable trace metal concentration in North Atlantic precipitation collected on the global change expedition. *Global Biogeochem. Cycles* 4, 445–458.
- Linton, R.W., Natusch, D.F.S., Solomon, R.L., Evans, C.A., Jr., 1980. Physicochemical approach to lead tracing. *Environmental Science Technology* 14, 159–164.
- Luca, S.J., Milano, L.B., Ide, C.N., 1991. Rain and urban storm water quality. *Water Science Technology* 23, 133–140.
- Lyons, J.M., Chandra, V., Hafner Main, H., Friedlander, S.K., 1993. Size distribution of trace metals in the Los Angeles atmosphere. *Atmospheric Environment* 27B (2), 237–249.
- Marquardt, W.; Bruggemann, E.; Renate, A.; Herrmann, H.; Moller, D. 2001. Trends of pollution in rain over East Germany caused by changing emissions. *Tellus B* 53 (5), 529–545.

- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Pires, M., Fachel, J., 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment* 38, 1641–1656.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 1829–1844.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Gervasoni, F., Conceição, R. V., Raya-Rodriguez, M.T., 2009. Characterization of wet precipitation by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) in the Metropolitan Area of Porto Alegre, Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, em revisão.
- Mihajlidi-Zelić, A., Deršek-Timotić, I., Relić, D., Popović A., Đorđević, D., 2006. Contribution of marine and continental aerosols to the content of major ions in the precipitation of the central Mediterranean. *Science of the Total Environment* 370, 441–451.
- Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Vignol, M.L., Conceic, R., Chemale, F., 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment* 39, 6204–6212.
- Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy AB, Lewis JT., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science Technology* 31, 2277-2286.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Campa, A. S., Artinano, B., Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791–6803.
- Mouli, C. P., Mohan, V.S., Reddy, S. J., 2005. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment* 39, 999-1008
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139.
- Nunes, L.N., 2007. Método de Imputação de Dados Aplicados na Área da Saúde. Tese de Doutorado; Faculdade de Medicina, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- OMS., 2005. Organização Mundial da Saúde, in: Who air quality guidelines global update 2005. <<http://www.who.int/>>.
- Pacyna, J.M., 1986. Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources., in: Nriagu, J.O., Davidson, C.I. (Eds.), *Toxic Metals in the Atmosphere*. Wiley, New York.

- Perry, C.T., 2007. Avaliação do potencial bioindicador de *psidium guajava* e *psidium cattleyanum* para avaliação da qualidade do ar em área industrial. Dissertação de mestrado; Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Polkowska, Ż., Astel, A., Walna, B., Małek, S., Mędrzycka, K., Górecki, T., Siepak, J., Namieśnik, J., 2005. Chemometric analysis of rainwater and throughfall at several sites in Poland. *Atmospheric Environment* 39, 837–855.
- Querol, X., Alastuey, A., Rosa, J., Sánchez, A., Plana, F., Ruiz, C., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113–3125.
- Rosman, K.J.R., Chilsom, W., Boutron, C.F., Candelone, J.P., Hong, S. 1994. Isotopic evidence to account in changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3265–3269.
- Roy, S., Négrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *The Science of the Total Environment* 27, 225-239.
- Rubin, D.B., 1987. *Multiple Imputation for Nonresponse in Surveys*. New York: Wiley.
- Sandrin, C.Z. 2007. Variações na composição qualitativa e quantitativa de carboidratos solúveis em plntas de *Lolium multiflorum ssp.italicum* var. *Lema* sob a influência de poluentes aéreos na cidade de São Paulo, SP. Tese de Doutorado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo.
- Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M. Mirabel, P., 1996. Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment* 30, 59-71.
- Satsangi, G.S.; Lakhani, A.; Khare, P.; Sing, S.P.; Kumari, K.M.; Srivastava, S.S. 1998. Composition of rain water at a semi-arid rural site in India. *Atmospheric Environment* 32, 3783.
- Saxena, A., Kulshrestha, U. C., Kumar, N., Kumari, K. M., Srivastava, S. S., 1996. *Atmospheric Environment* 30, 3405.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. J. Wiley & Sons, New York, N.Y. USA.
- Seto, S., Oohara, M., Ikeda, Y., 2000. Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan. *Atmospheric Environment* 34, 621–628.
- Shen, G.T., Boyle, E.A., 1987. Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 82, 289-304.
- Silva, E.S. Zinco, 2003, in: *Metais: gerenciamento da toxicidade*. Azevedo, F.A. & Chasin, A.A.M. (Eds.), Editora Atheneu, São Paulo, pp. 187-200.
- Spokes, L.J., Jickels, T.J., 1995. Speciation of metals in the atmosphere, in: Ure, A.M.; Davidson, C.M. (Eds), *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, pp. 137-164.

- Stephen, K., Aneja, V.P., 2008. Trends in agricultural ammonia emissions and ammonium concentrations in precipitation over the Southeast and Midwest United States. *Atmospheric Environment* 42, 3238–3252.
- Sturges, W.T., Barrie, L.A., 1989. The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in Eastern Canada. *Atmospheric Environment* 28, 1645-1657.
- Swietlicki, E., Puri, S., Hanson, H.C., Edner, H., 1996. Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmospheric Environment* 15, 2795- 2809.
- Teixeira, E. C., Pires, M., Ferraro, Drobovolski, R.L., Guerra, T., 2004. Estudos ambientais em Candiota. Carvão e seus impactos. *Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental* nº 4, 230p.
- Teixeira, E.C., Migliavacca, D., Filho, S. P., Machado, A.C.M., Dallarosa, J.B., 2008. Study of wet precipitation and its chemical composition in south of Brazil. *Anais da Academia Brasileira de ciências* 80(2), 381-395.
- Thornton J.D., Eisenreich S.J., 1982. Impact of land-use on the acid and trace element composition of precipitation in the North Central U.S. *Atmospheric Environment* 16, 1945-1955.
- Tuncer, B., Bayar, B., Yesilyurt, C., Tuncel, G., 2001. Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey). *Atmospheric Environment* 35, 5989 - 6002.
- Ugucione, C., Felix, E. P., Rocha, G. O. and Cardoso, A. A., 2002. Daytime and nighttime removal processes of atmospheric NO₂ e NH₃ in Araraquara's region – SP. *Eclética Química* 27, 1–9.
- Ure, A. M. and Davidson C. M., 2002. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 452p.
- Veron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment* 33, 3377-3388.
- Wang, Y., Wai, K., Gao, J., Liu, X., Wang, T., Wang, W., 2008. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in North-eastern China. *Atmospheric Environment* 42, 2959–2970.
- Wilson, T.R.S., 1975. Salinity and the major elements of sea water. In: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical Oceanography*, vol. 1, Second ed. Academic Press, London, pp. 365-413.
- Zunckel, M., Saizar, C., Zarauz, J., 2003. Rainwater composition in Northeast Uruguay. *Atmospheric Environment* 37, 1601–1611.

CAPÍTULO 5

ARTIGO 4

ESTUDO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES NA PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA DA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE (RMPA), RS, BRASIL⁴

⁴ Artigo será submetido ao periódico Water, Air, & Soil Pollution, com co-autores: Teixeira, E.C.; Raya-Rodriguez, M.T.; Wiegand, F.; Pereira, F.N.

ABSTRACT

This aim of the study the scavenging processes of chemical specie(SO_4^{2-}) in Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA), Southern Brazil, occurring in-cloud and bellow-cloud through the application of numerical models. The BRAMS (Brazilian Regional Atmospheric Modeling System) model was used in turn to simulate cloud vertical structure formed in area working together to B.V.2 scavenging model. The last model was used to simulate the in-cloud and below-cloud scavenging processes. Were studied 6 of precipitation events between 2005 and 2007, in three sites in MAPA: Porto Alegre, Canoas e Sapucaia. The modeled and observed results in rainwater SO_4^{2-} showed a good correlation (0.73). The results also showed that the in-cloud process is responsible by 70 to 90% of the SO_4^{2-} found in rainwater.

Keywords: scavenging processes, numerical models, wet precipitation

1. Introdução

Poluição atmosférica pode ser definida como qualquer condição atmosférica no qual substâncias estejam presentes no ar, em concentrações elevadas o suficiente, para produzirem efeitos mensuráveis em animais, plantas ou materiais. Ela pode ser tanto de origem antropogênica, como também proveniente de causas naturais, como, por exemplo, emissões ocasionadas por erupções vulcânicas e decomposição microbiana.

Nos grandes centros urbanos, normalmente em regiões metropolitanas, a poluição é mais abundante, devido à maior concentração de indústrias e ao grande fluxo populacional e de veículos, sendo a atmosfera o meio mais afetado. As características inerentes às massas de ar, gases solúveis em água, gotículas que formam as nuvens e partículas em suspensão, são refletidas durante a precipitação na composição química das águas de chuva (Seinfeld e Pandis, 1998; Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). A mesma apresenta interações entre os processos naturais e antrópicos durante a sua formação, o que pode indicar variações em uma escala de tempo e espaço.

A composição química da precipitação pode ser determinada principalmente pela condição da atmosfera, isto é, o tipo e a quantidade natural ou antrópica do poluente presente na mesma. Por outro lado, esta depende ainda do tipo de precipitação (chuva, granizo ou neve), da direção do vento e da altura da camada da nuvem. O movimento do ar atmosférico, ou ventos, age no transporte, dispersão e diluição dos poluentes primários

e secundários para áreas adjacentes e até mesmo para áreas distantes do ponto de emissão. A caracterização química da precipitação atmosférica tem apresentado um grande interesse de pesquisa nas últimas décadas (Ayres *et al.*, 1995; Galpin e Turner, 1999; Lee *et al.*, 2000; Marquardt *et al.*, 2001; Migliavacca *et al.*, 2005).

Além disso, a forma com que ocorre a remoção de alguns poluentes da atmosfera pode, também, interferir na composição da precipitação atmosférica de cada região. Os mecanismos de remoção de poluentes na atmosfera podem ser divididos em dois processos: deposição seca e úmida. Na deposição seca, os poluentes são removidos por absorção na superfície do solo, água ou vegetação, sem a presença de precipitação. Entretanto, a deposição úmida refere-se a um processo natural, em que os gases ou partículas são removidos devido à transferência de massa promovida por hidrometeoros atmosféricos, como gotículas de nuvem, chuva, névoa e neve, para a superfície da Terra.

Estes processos de remoção podem ocorrer dentro da nuvem (*rainout*) por gotículas de nuvem (condensação, nucleação e dissolução de gases) como abaixo da nuvem (*washout*), ambos ocorrem continuamente durante a precipitação, tais processos podem proporcionar variações quanto à concentração de poluentes nas precipitações (Engelmann, 1968; Schroder *et al.*, 1989). A remoção de poluentes por gases é governada pela capacidade de absorção por gotas de chuva e gotículas de nuvem, que conseqüentemente, dependem da composição química da atmosfera. A quantificação deste tipo de remoção nos fornece, com maior detalhamento, a contribuição de alguns poluentes, como SO₂ e HNO₃, na atmosfera.

Os estudos dos processos de remoção por hidrometeoros se baseiam, principalmente, sobre a caracterização química da precipitação atmosférica, utilizando diversos tipos de amostradores: *bulk*, *wet-only*, *wet* e outros, associando estes resultados com parâmetros meteorológicos e dados da fonte emissora (Naik *et al.*, 1995; Flues *et al.*, 2002; Marquardt *et al.*, 2001; Migliavacca *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2008).

Porém, poucos estudos têm avaliado os processos de remoção de poluentes que podem ocorrer dentro e abaixo da nuvem. No Brasil, em São Paulo e alguns locais da região Norte, foram realizados estudos de simulação da composição química de precipitação atmosférica utilizando o modelo BV2 (Below-Cloud Beheng versão 2) (Gonçalves, 1997; Gonçalves *et al.*, 2000; Gonçalves *et al.*, 2002; Ramos, 2000; Silva, 2006). Entretanto, no Sul do Brasil foram realizados somente estudos da caracterização química de precipitação atmosférica, em diferentes amostradores, associando estes

resultados com os parâmetros meteorológicos, existindo assim lacunas em relação aos estudos dos processos de remoção de poluentes que possam ocorrer na atmosfera (Migliavacca *et al.*, 2004, Migliavacca *et al.*, 2005, Texeira *et al.*, 2008).

O objetivo desse trabalho é analisar a remoção de poluentes por gotículas e gotas de chuva, através da aplicação de modelos de remoção de gases dentro (*rainout*) e abaixo (*washout*) da nuvem na Região Metropolitana de Porto Alegre, no Sul do Brasil. E avaliar quais os processos de remoção para gases, mais especificamente para SO₂ e SO₄²⁻, foram mais significativos na região em estudo.

2. Parte experimental

2.1 Área de estudo

A área de estudo compreende os municípios de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, localizados na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA). A RMPA encontra-se na região centro-leste do Estado. Ao sul, é banhada pela Laguna dos Patos; a leste, há a Planície Costeira e o Oceano Atlântico (a uma distância que varia de 80 a 100 km); a norte, há a Formação Serra Geral caracterizada por uma região de planalto, que declina moderadamente em direção ao sul e abruptamente em direção a leste; e a oeste, há a Depressão Periférica (onde há a ocorrência de minas de carvão). Isto faz com que ao sul da RMPA tenhamos altitudes mais baixas que 20m e mais ao norte a mais de 300m (FEPAM, 2003).

O clima da região estudada é influenciado pelas massas de ar frio que migram das regiões polares. Isto faz com que as estações do ano sejam bem definidas, com as chuvas bem distribuídas durante o ano (sendo o inverno a estação mais chuvosa). A média histórica (período 1961-1990) da umidade relativa está entre 75 e 85%, a precipitação acumulada anual média está entre 1300 e 1400 mm.ano⁻¹ e a direção dos ventos predominantes são de sudeste, primeira direção, e nordeste, segunda direção. Pelo sistema internacional de classificação climática de Köppen, a RMPA enquadra-se 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 22,0 °C (INPE-CPTEC, 2008).

Em termos de fontes antrópicas, a RMPA apresenta-se bastante diversificada, tanto na situação geográfica e na climatológica. A existência de fontes móveis e

estacionárias, como indústrias de petróleo, petroquímicas, siderúrgicas, metalúrgicas, curtumes, cimentos, celulose e termoelétricas e uma alta densidade populacional provocam um desequilíbrio ambiental na região estudada. Podemos dar destaque para as seguintes indústrias na RMPA: refinaria de petróleo, indústria de celulose, siderúrgicas, pólo petroquímico e termoelétricas. Entre as fontes móveis, destacam-se principalmente as emissões veiculares, onde entre os anos de 1997 e 2002, a frota de veículos apresentou um crescimento médio de 5% ao ano. Com base nesta taxa de crescimento, em 2010 a frota deverá estar em torno de 5 milhões de veículos. Os veículos à gasolina representam aproximadamente 79% da frota, seguido dos veículos a diesel, 9%, e 8% a álcool.

2.2 Locais de amostragem

A precipitação úmida foi coletada em três locais da RMPA, Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul. Os locais foram selecionados devido à proximidade de algumas fontes antrópicas, como a Rodovia Federal - BR-116 (fonte veicular), uma refinaria de petróleo, uma siderúrgica e uma indústria de cimentos. Os critérios para a amostragem da precipitação úmida seguiu a norma ASTM D 5012 (2008). O amostrador de precipitação úmida foi instalado a uma altura de 1,5 m do nível do solo. Os procedimentos de coleta e armazenagem estão descritos em Migliavacca *et al.* (2004). A Tabela 1 mostra a localização das estações de amostragem que foram utilizadas como pontos para a modelagem do BRAMS.

Tabela 1: Localização das estações de amostragem da precipitação úmida da RMPA.

Município	Estações de Amostragem	Coordenadas Geográficas	
		Latitude (S)	Longitude (W)
Porto Alegre	Porto Alegre/FIERGS	29,98°	51,11°
Canoas	Canoas	29,92°	51,18°
Sapucaia do Sul	Sapucaia	29,82°	51,17°

A análise química da precipitação úmida, para a determinação de SO_4^{2-} , foi realizada no Laboratório de Química da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS (FEPAM/RS), e determinadas por cromatografia iônica (Dionex DX 500 com detector de condutividade elétrica), conforme descrito em Barrinuoivo *et al.* (2004).

A concentração de SO_2 na atmosfera foi medida através de analisadores contínuos, marca AF21M Environnement, pelo método da Fluorescência Ultravioleta, instalados nas Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar – Ar do Sul – da FEPAM nas cidades de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul.

2.3 Eventos e poluentes estudados

Os eventos de precipitação úmida selecionados para a aplicação da modelagem dos processos de remoção de poluentes, através do modelo B.V.2, foram identificados a partir dos resultados da análise multivariada (Análise de Componentes Principais e Análise de Cluster) do conjunto de dados de precipitação úmida da RMPA, sendo selecionados os dias que apresentaram maiores escores dos componentes principais gerados a partir da análise estatística aplicada. Os escores os componentes principais, gerados a partir da Análise de Componentes Principais (ACP), correspondem a uma nova estrutura que correlaciona o conjunto inicial de dados, formando assim um conjunto menor de variáveis sem perder a inter-relação das variáveis do conjunto inicial de dados, conforme descrito por Migliavacca *et al.* (2009). Desta forma, foram selecionados 6 eventos de precipitação, ocorridos nos dias: 09/08/2005, 19/01/2006, 24/01/2006, 06/12/2006, 02/08/2007 e 04/08/07 para serem estudados.

A Tabela 2 mostra os valores experimentais de SO_4^{2-} analisados na precipitação úmida das estações Porto Alegre/FIERGS, Canoas e Sapucaia e a concentração média diária de SO_2 no ar, registrados nas estações de monitoramento da qualidade do ar da FEPAM para os mesmos locais.

Tabela 2: Concentrações iniciais dos poluentes utilizadas como dados de entrada do modelo de remoção para os eventos estudados.

Eventos estudados	Estação de amostragem	SO_4^{2-} na precipitação úmida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SO_2 no ar ($\mu\text{g m}^{-3}$)
09/08/2005	Canoas	1696	2,50
19/01/2006	Porto Alegre/FIERGS	171	1,74
24/01/2006	Sapucaia	1950	2,90
06/12/2006	Porto Alegre/FIERGS	767	0,5
02/08/2007	Sapucaia	648	3,15
04/08/2007	Sapucaia	648	0,21

2.4 Modelagem dos processos de remoção dentro e abaixo da nuvem

As metodologias empregadas, no presente trabalho, para a remoção de poluentes, mas especificamente para SO_4^{2-} , foram divididas nos seguintes itens: i) o modelo BRAMS, utilizado para modelar as condições atmosféricas, assim como a estrutura das nuvens dos eventos selecionados; ii) para a modelagem numérica dos processos de remoção dentro da nuvem (*rainout*) foi utilizado o modelo B.V.2 adaptado por Silva (2006) e Wiegand *et al.* (2009) e iii) a modelagem numérica dos processos de remoção abaixo da nuvem (*washout*) foi utilizado o modelo unidimensional B.V. 2 (Gonçalves, 1997).

Desta forma, a integração dos dois processos de remoção corresponde à remoção total da soma das concentrações de remoção de SO_2 e SO_4^{2-} , dentro e abaixo da nuvem. Para calcular a concentração de SO_4^{2-} removida considera-se que todo o SO_2 incorporado pela água de chuva foi convertido em SO_4^{2-} (Silva, 2006). Assim, antes de se realizar a soma da remoção total de SO_4^{2-} , deve-se converter a concentração de SO_2 , incorporada pela água da chuva, na concentração de SO_4^{2-} correspondente, através da seguinte expressão (1):

$$C_t = 1,5 \cdot C_{\text{SO}_2} + C_{\text{SO}_4} \quad (1)$$

Onde C_t é concentração total removida, 1,5 é o fator de conversão do SO_2 para SO_4^{2-} , C_{SO_2} a concentração de SO_2 e C_{SO_4} a concentração de sulfato modelada. Esta conversão é necessária para posteriormente comparar com os resultados modelados com os observados experimentalmente na precipitação úmida.

Sendo assim, a concentração final de gases incorporados na precipitação pode ser resumida pelas equações descritas abaixo (2 e 3):

$$C = C_0 \cdot (1 - \exp(\beta \cdot t)) \quad \text{– Dentro da Nuvem (2)}$$

$$C = C_0 \cdot (1 - \exp(\Lambda \cdot t)) \quad \text{– Abaixo da Nuvem (3)}$$

Onde, β e Λ são os coeficientes de remoção de poluentes dentro e abaixo da nuvem, respectivamente, C representa a concentração final dos poluentes estudados, C_0 a concentração inicial de gases e t o tempo de duração do evento de precipitação (chuva).

Assim, para obter-se o resultado das concentrações finais modeladas de SO_4^{2-} em $\mu\text{g.L}^{-1}$ de precipitação, divide-se a concentração removida ($\mu\text{g.m}^{-3}$) pela precipitação acumulada em cada intervalo do evento, convertendo as unidades. Portanto, os resultados encontrados, isto é, a soma das concentrações modeladas nos processos de

remoção dentro e abaixo da nuvem, pode ser comparada com os resultados obtidos nas amostras de precipitação úmida analisadas nos locais estudados da RMPA.

2.4.1 Modelo BRAMS

Para a modelagem atmosférica foi utilizado o modelo BRAMS (Brazilian Regional Atmospheric Modeling System) versão 3.2, que corresponde ao modelo RAMS versão 5.04, desenvolvido pela Universidade do Estado do Colorado. O BRAMS foi inicializado através de *nudging* dos dados de superfície disponibilizadas pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Foram ativados esquemas de convecção profunda, e o modelo leva em consideração efeitos de radiação de onda curta e longa. Os resultados da modelagem foram visualizados na forma de gráficos através do *software Grads for Windows* versão 1.8sl11. As parametrizações utilizadas na simulação dos eventos selecionados são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Resumo das parametrizações utilizadas na aplicação do modelo RAMS para os eventos selecionados.

Definição das Grades		
	Grade 1	Grade 2
Número de pontos de grade (x,y,z)	40,40,60	18,18,60
Espaçamento horizontal da grade (km)	10	2,5
Ponto central das grades	Latitude: 29,90°S e Longitude: 51,15°W	
Passo de tempo (s)	20	5
Resolução vertical da primeira camada (m)	20	
Incremento Vertical	1,1	
Máximo valor de Δz (m)	1000	
Dados de Entrada		
	Grade 1	Grade 2
Campos de variáveis atmosféricas	NCEP*	
Parametrizações Físicas		
Convecção	Grell (1993)	
Radiação	Chen e Cotton (1983)	
Difusão Turbulenta	Mellor e Yamada (1962)	
Microfísica	Parâmetro nível 5, Walko <i>et al.</i> (1995)	

*NCEP – National Centers for Environmental Prediction

A Figura 1 mostra a área de abrangência da região estudada. A grade 1, maior abrangência, foi modelada somente para verificar a influência das brisas marítima e lacustre (Lagoa dos Patos) que influenciam as circulações de mesoescala da RMPA (Wiegand 2000; Migliavacca *et al.*, 2005). A grade 2 foi selecionada para as modelagens dos eventos selecionados, pois esta apresentou um melhor resultado dos parâmetros utilizados como dados de entrada.

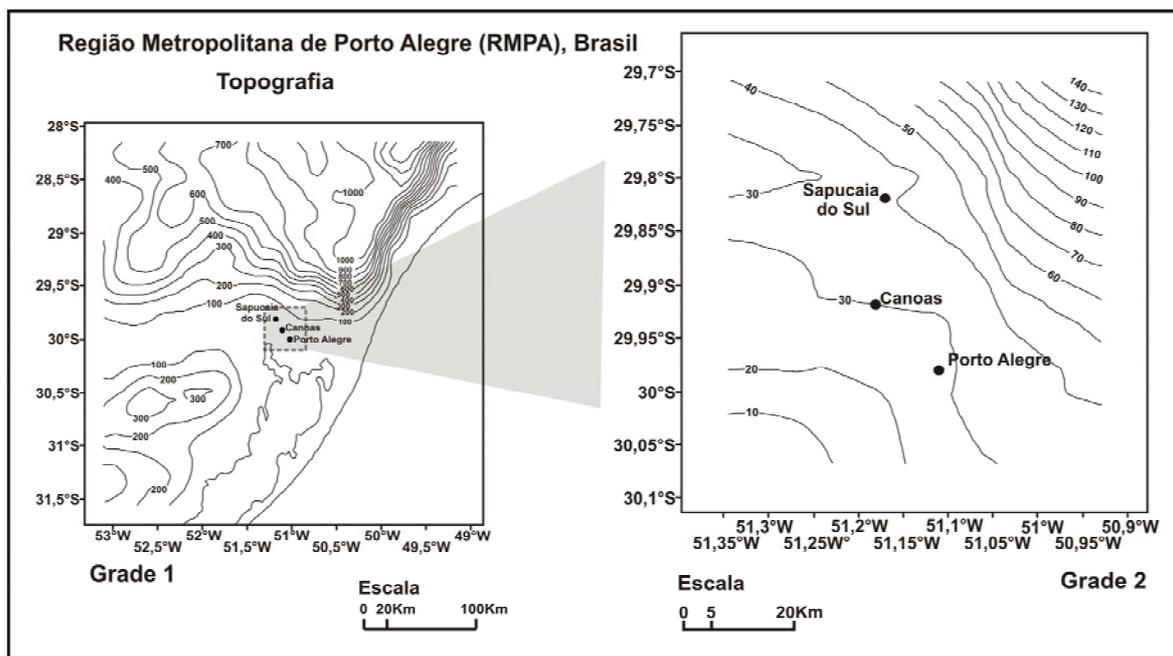


Figura 1: Localização das estações de amostragens nas grades, 1 e 2, utilizadas nas simulações atmosféricas com o modelo BRAMS.

O modelo BRAMS foi utilizado a fim de que fossem obtidos os campos de perfil vertical de conteúdo de água líquida de nuvem e de chuva; altura da base, topo e camadas das nuvens; taxa de precipitação e precipitação acumulada. As Figuras 2 e 3 mostram as saídas do BRAMS para o perfil vertical de conteúdo de água líquida e a taxa de precipitação acumulada, respectivamente, para o evento do dia 04/08/2007, no ponto 29,82°S e 51,17°W, estação Sapucaia.

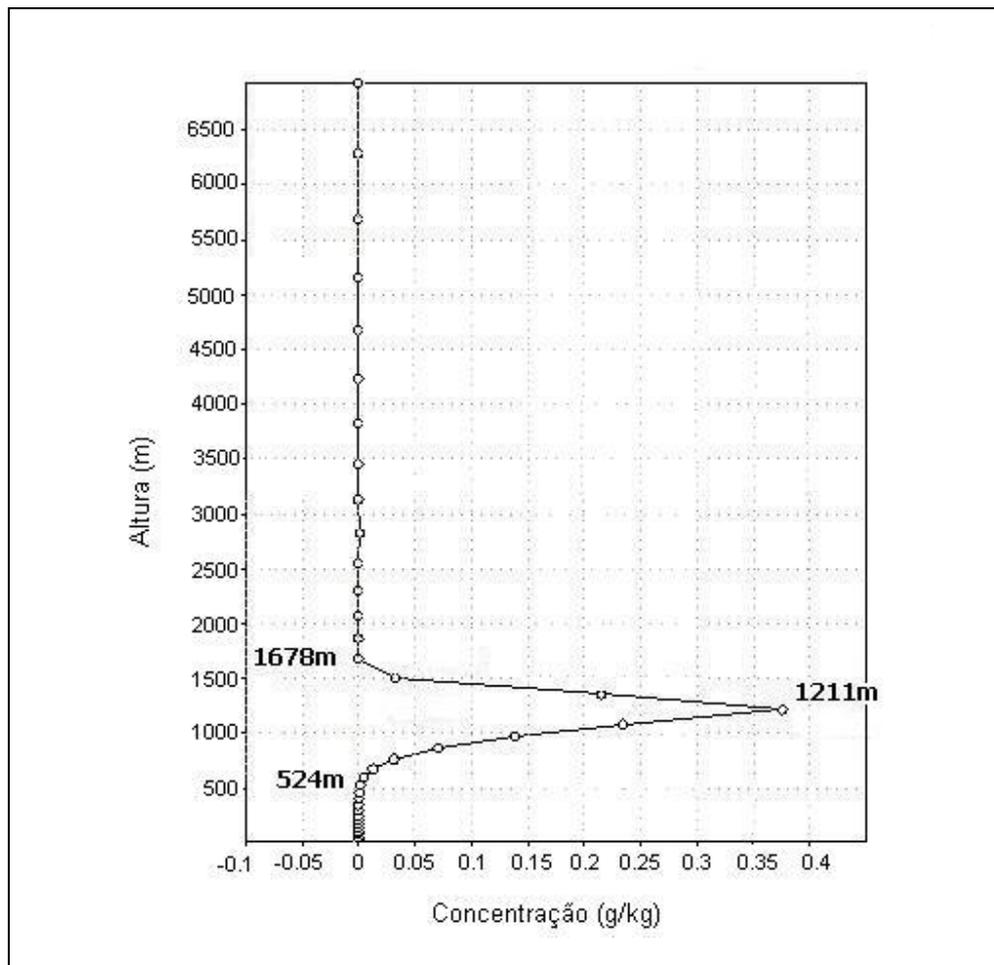


Figura 2: Perfil vertical conteúdo de água líquida de nuvem para o ponto 29,82°S e 51,17°W, estação Sapucaia, evento do dia 04/08/2007.

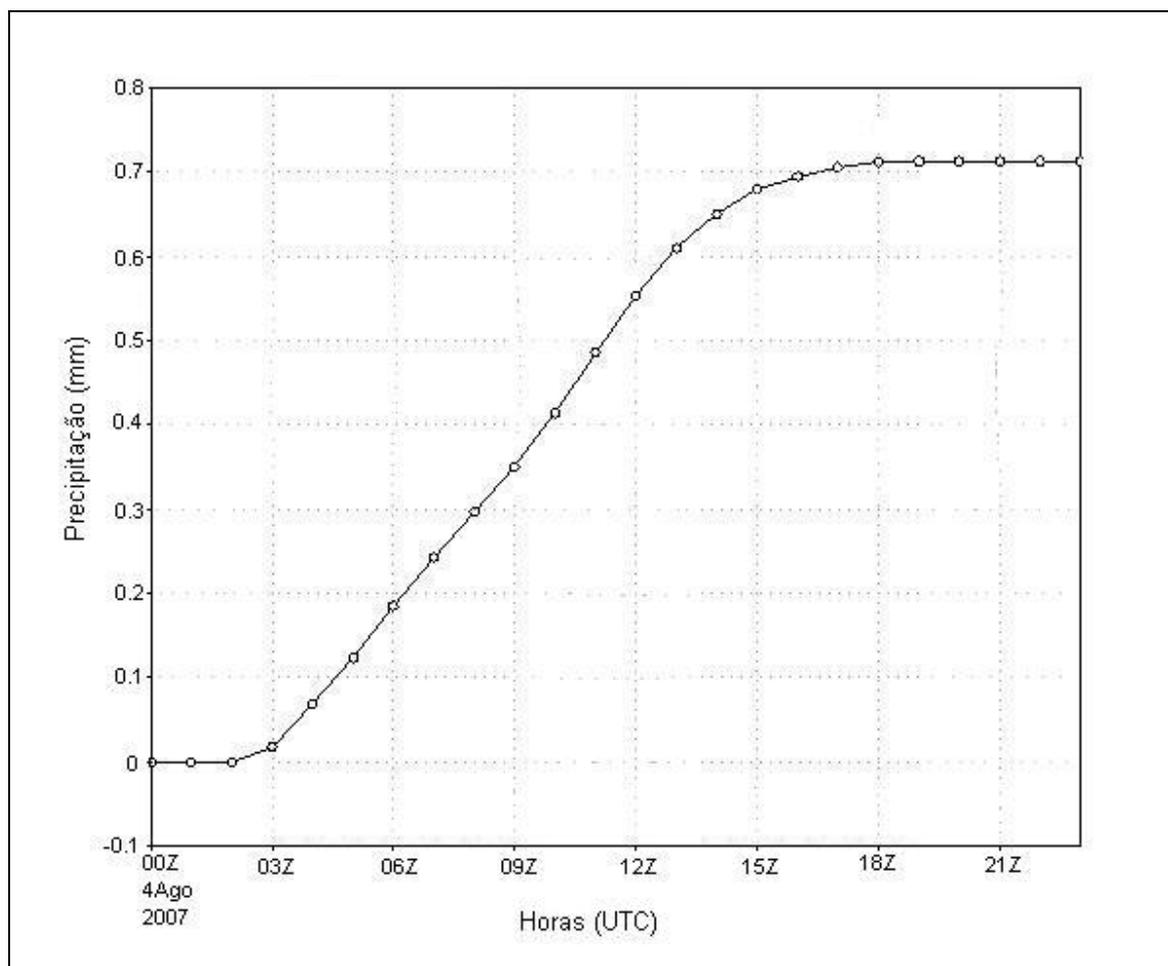


Figura 3: Saída do BRAMS que apresenta a taxa de precipitação acumulada para o evento do dia 04/08/2007, estação Sapucaia.

2.4.2 Modelagem dentro da nuvem (*rainout*)

Para a modelagem dos processos de remoção de gases dentro da nuvem (*rainout*) foi utilizada uma adaptação do modelo “Below-Cloud Beheng versão 2” (B.V.2), que é baseado no equacionamento proposto por Beheng e Herbert (1987), Seinfeld e Pandis (1998) e Pruppacher & Klett (1997). Com este modelo é possível calcular concentrações de poluentes atmosféricos no ar e na água de chuva durante e após a precipitação.

O coeficiente de remoção de gotículas dentro da nuvem, β , foi calculado baseado nas expressões descritas por Silva (2006), suas parametrizações são bastante complexas, pois dependem do tipo e da altura da nuvem, bem como a distribuição do diâmetro da gotícula no espectro da nuvem.

No processo de remoção dentro da nuvem foi considerado o processo por nucleação, que se refere à ativação seguida de crescimento de uma fração da população de aerossol para gotículas de nuvem.

Para determinar o número de gotículas por volume de ar ($N(d_g)$) foi utilizada a relação de Levine & Schwartz (1982) (*apud* Silva, 2006) e a concentração de gotículas dentro da nuvem (C_{got}), foi modelada pelo BRAMS, considerando gotículas como esféricas. A partir destes parâmetros, obtidos pelo BRAMS, foi possível calcular a distribuição de gotículas dentro da nuvem para cada evento modelado. Resultando, assim, diâmetros de gotículas dentro da nuvem variando de 5 μm a 77 μm .

2.4.3 Modelagem abaixo da nuvem (*washout*)

Para modelagem da remoção de poluentes abaixo da nuvem foi utilizado o mesmo modelo B.V.2, este é um modelo unidimensional onde simula os processos de remoção que ocorrem entre a base da nuvem e a superfície do solo durante o evento de precipitação. Desta forma, é necessária a obtenção da altura da base e do topo da nuvem, estas informações foram obtidas através dos perfis verticais de água líquida de nuvem, gerados pelo BRAMS. Para a inicialização do modelo deve ser inserido também, o tipo de gás (para que seja determinada a sua difusividade) e as concentrações iniciais dos poluentes no ar.

Este modelo possui algumas considerações descritas por Silva (2006), onde o modelo não considera a advecção de massa após o início da precipitação, ou seja, não existe reposição de poluentes na atmosfera durante o processo; não existe mudança no espectro das gotas, quebra ou divisão; a concentração de gases e particulados, quando for o caso, é considerada constante com a altura; a taxa de precipitação (R) é considerada uniforme; o modelo não considera alterações do espectro do tamanho de partículas com o tempo; a evaporação das gotas é considerada desprezível.

O cálculo do coeficiente de remoção abaixo da nuvem, Λ , foi realizado considerando a distribuição de gotas de chuva, dada através da clássica função exponencial proposto por Marshall e Palmer (1948) (*apud* Silva 2006). Que relaciona, entre outros parâmetros, a taxa de precipitação média, mm.h^{-1} , dos eventos modelados. As velocidades terminais das gotas foram calculadas através do equacionamento proposto por Pruppacher e Klett (1997).

Os parâmetros de entrada para a aplicação do modelo B.V.2 são: I) concentrações iniciais de gases no ar ($\mu\text{g.m}^{-3}$); II) taxas de precipitação (mm.h^{-1}); III) duração de cada evento de precipitação (s); IV) altura da base da nuvem (m), sendo os três últimos dados pelo modelo BRAMS.

3. Resultados e discussões

3.1 Resultados do modelo de remoção B.V.2

Foram realizadas algumas simulações com a aplicação do modelo de remoção B.V.2 com o objetivo de avaliar a remoção de SO_2 e SO_4^{2-} por gotículas ou gotas de precipitação úmida da RMPA.

Desta forma, serão apresentadas a seguir, as características e os principais resultados das simulações realizadas para os eventos previamente selecionados e indicados no item 2.3. Cabe ressaltar que todas as simulações atmosféricas do modelo BRAMS, para os dias selecionados, foram realizadas com a grade 2, que apresenta uma resolução espacial de 2,5 km, a fim de verificar melhor representação da modelagem.

3.1.1 Evento do dia 09/08/2005

Para este evento a simulação com o modelo BRAMS indicou que a precipitação iniciou às 03h00min h UTC e finalizou às 10h00min h UTC do dia 09/08/2005. A precipitação acumulada modelada para o período foi de 4,64 mm, com uma taxa de precipitação média de $0,66 \text{ mm.h}^{-1}$ e o período de duração da precipitação foi de 7 horas, no ponto $29,92^\circ\text{S}$ e $51,18^\circ\text{W}$, estação Canoas.

A nuvem modelada apresentou-se em 2 camadas, iniciado a 966 m de altura da superfície e a última camada foi a 2825 m de altura, com uma espessura de nuvem de 1859 m, sendo considerada uma nuvem do tipo *cumulus congestus*, de acordo com a classificação de Levine e Schwartz (1982). A maior taxa de precipitação foi de $1,19 \text{ mm.h}^{-1}$ ocorrido às 06h00min h UTC. A modelagem registrou o maior perfil vertical de razão de mistura de água de nuvem de $0,3674 \text{ g.Kg}^{-1}$, ainda na primeira camada.

A concentração de SO_2 no ar para este dia foi de $2,50 \mu\text{g.m}^{-3}$, registrada na estação de monitoramento da qualidade do ar da FEPAM de Sapucaia, pois foi à única

estação da rede de monitoramento da qualidade de ar da FEPAM que registrou valores de SO_2 no período modelado.

Os resultados da modelagem para este evento indicou que a remoção de SO_2 dentro da nuvem, foi de $1001 \mu\text{g.L}^{-1}$, com uma remoção praticamente semelhante nas duas camadas, $485 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $516 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. A remoção de SO_2 abaixo da nuvem foi de $472 \mu\text{g.L}^{-1}$, quase duas vezes menor que a remoção dentro da nuvem.

A concentração de SO_4^{2-} modelada, dentro e abaixo da nuvem, foi de $2211 \mu\text{g.L}^{-1}$ enquanto o valor medido experimentalmente na precipitação úmida foi de $1696 \mu\text{g.L}^{-1}$, apresentando assim, um erro relativo, entre os valores medidos e modelados para SO_4^{2-} , de 30%, indicando que a concentração modelada foi maior em relação à concentração observada na precipitação úmida da estação Canoas.

Os processos de remoção dentro da nuvem, para este evento, representaram 68% do total da remoção, sendo responsável pela remoção total da concentração de sulfato na precipitação úmida, podendo estar diretamente relacionado à remoção por nucleação de gotas, enquanto, abaixo da nuvem foi de somente 32%, conforme mostra a Tabela 5.

Segundo alguns autores (Marsh, 1978; Kleinman, 1984), o aerossol na deposição úmida é removido mais rapidamente por processo de remoção no interior da nuvem, por nucleação, do que abaixo, por arraste.

3.1.2 Evento do dia 19/01/2006

Para este evento, foi realizada a simulação no modelo BRAMS, onde a precipitação modelada, no ponto da estação Porto Alegre/FIERGS, que iniciou às 00h00min h UTC do dia 19/01/2006 com término às 16h00min h UTC do mesmo dia. A precipitação acumulada modelada para o período foi de 69,75 mm, com uma taxa de precipitação média de $4,31 \text{ mm.h}^{-1}$ e o período de duração da precipitação modelada foi de 16 horas, sendo considerado um período longo de precipitação.

A nuvem modelada neste período apresentou 4 camadas, iniciado a 1678 m de altura da superfície e a última camada foi a 5695 m de altura, totalizando uma espessura de nuvem de 4017 m, sendo considerada uma nuvem do tipo *cumulus congestus* (Levine e Schwartz, 1982).

A modelagem registrou o maior perfil vertical de razão de mistura de água líquida de nuvem de $0,4851 \text{ g.Kg}^{-1}$ para a primeira camada, mais próxima da superfície, em

aproximadamente 2550 m de altura, para as demais camadas os valores ficaram entre 0,3638 e 0,4101 g.Kg⁻¹.

A concentração de SO₂ no ar para este dia foi de 1,74 µg.m⁻³, conforme mostra a Tabela 2, registrada na estação de monitoramento da qualidade do ar da FEPAM de Canoas, que localiza-se mais próxima da estação Porto Alegre/FIERGS, ponto estudado para o período modelado.

Os resultados da modelagem para este evento indicaram que a remoção de SO₂ dentro da nuvem, nas quatro camadas, foi de 101 µg.L⁻¹, apresentando uma remoção praticamente semelhante entre as quatro camadas, com valores entre 22,0 a 30,6 µg.L⁻¹, sendo a maior remoção na camada III, 30,6 µg.L⁻¹. A remoção de SO₂ abaixo da nuvem foi de 42,3 µg.L⁻¹, semelhante às concentrações de remoção dentro da nuvem. O somatório de remoção de SO₄²⁻, dentro e abaixo da nuvem, foi de 215 µg.L⁻¹, e o valor de SO₄²⁻ observado experimentalmente na precipitação úmida da estação Porto Alegre/FIERGS foi de 171 µg.L⁻¹, apresentando assim, um erro relativo, entre os valores medidos e modelados para SO₄²⁻, de somente 26%. Esta modelagem indicou que o maior percentual de remoção de SO₄²⁻ ocorreu dentro da nuvem (*rainout*), em torno de 70%, já a remoção abaixo da nuvem (*washout*) apresentou-se em torno de 30%.

3.1.3 Evento do dia 24 a 25/01/2006

No evento do dia 24 a 25/01/2006 a modelagem com BRAMS foi realizada no ponto da estação Sapucaia. O período de precipitação modelado ocorreu das 18h00min horas UTC do dia 24/01/2006 às 06h00min h UTC do dia seguinte. A precipitação acumulada modelada para o período estudado foi de 0,43 mm, com duração de 12 horas, verificando uma taxa de precipitação média de 0,04 mm.h⁻¹. A maior taxa de precipitação ocorreu às 02h00min h UTC do dia 25/01/2006 que foi de 0,0907 mm.h⁻¹.

A nuvem simulada, através do modelo BRAMS, apresentou um perfil de razão de mistura de água na nuvem conforme mostra a Figura 4. O modelo estimou uma altura da base da nuvem de aproximadamente 3127 m de altura, com topo em 4672 m, gerando assim, uma nuvem com cerca de 1500 m de extensão vertical, em duas camadas.

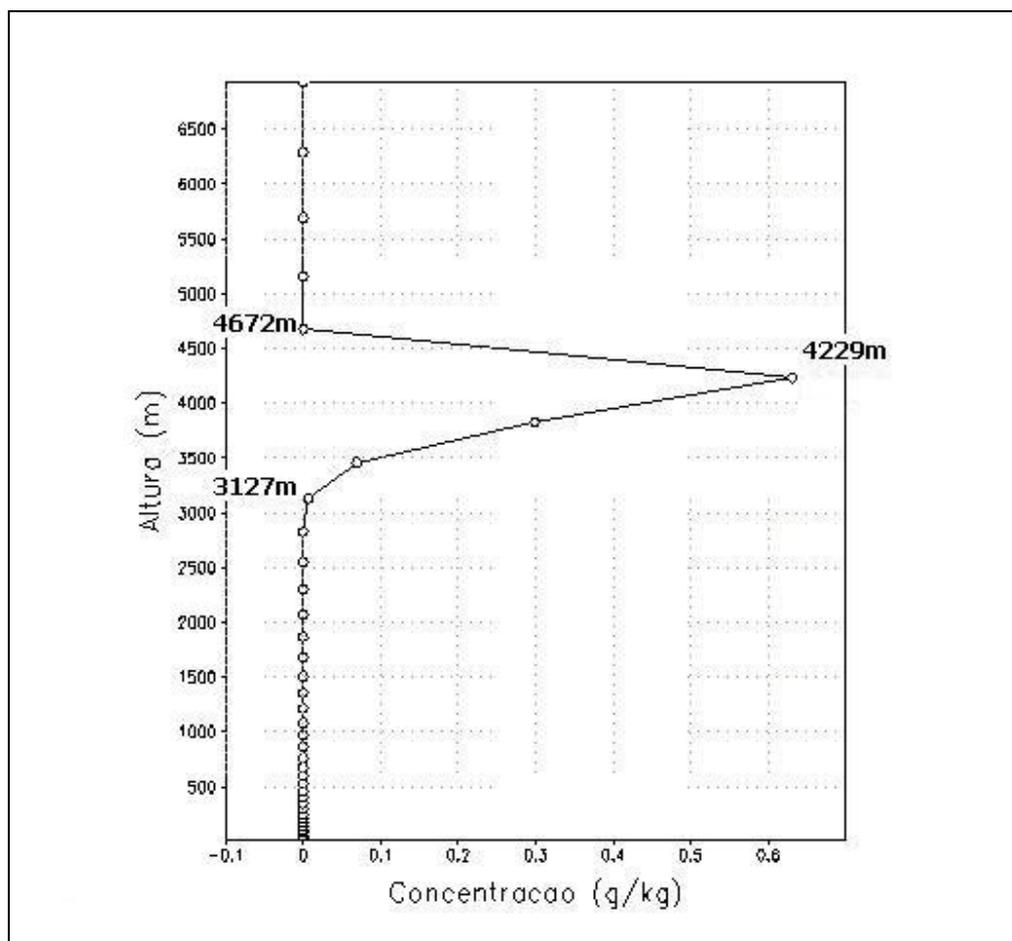


Figura 4: Perfil vertical conteúdo de água líquida de nuvem para o ponto 29,82°S e 51,17°W, estação Sapucaia, às 00h00min h UTC, do dia 25/01/2006.

Para este evento, a concentração inicial de SO_2 no ar foi de $2,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, registrada na estação de monitoramento de qualidade do ar de Sapucaia, cuja concentração simulada de SO_2 na precipitação úmida foi de $10,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para dentro da nuvem, e de $9,46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, abaixo da nuvem, totalizando uma concentração de SO_2 $19,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O valor de SO_4^{2-} medido experimentalmente na precipitação úmida da estação Sapucaia, para o evento estudado, foi de $1,95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, muito inferior a quantidade de SO_4^{2-} modelada, que foi de $29,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, apresentando um erro relativo superior a 1400%. Esta elevada diferença entre as concentrações observadas experimentalmente e modeladas pode ser explicada por diversos fatores, os quais podemos citar: a baixa taxa média de precipitação simulada para este evento, que foi de $0,04 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, o elevado tempo de precipitação modelado, que foi de aproximadamente 12 horas. E também, cabe ressaltar, a altura da base da nuvem, que foi superior a 3000 m da superfície.

Nos resultados finais da modelagem este foi o único evento que apresentou contribuições de remoção dentro e abaixo da nuvem semelhantes, em torno de 50% do total removido para SO_4^{2-} na precipitação úmida da estação Sapucaia.

Desta forma, pode-se assumir que a pouca taxa de precipitação, registrada neste evento, promoveu uma maior remoção de poluentes, tanto abaixo como dentro da nuvem, por isso, o valor modelado apresentou-se bem maior que o observado experimentalmente na precipitação úmida da estação Sapucaia.

3.1.4 Evento do dia 06/12/2006

Para este evento foi simulado com o BRAMS um o período de precipitação no ponto da estação Porto Alegre/FIERGS, a precipitação iniciou às 08h00minh UTC e finalizou às 13h00min h UTC do dia 06/12/2006, totalizando somente 6 horas de precipitação. A precipitação acumulada modelada foi de 0,156 mm, com uma taxa de precipitação média de 0,02 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$. A precipitação acumulada registrada pelo INMET na estação meteorológica de Porto Alegre foi de 8,4 mm, para o mesmo período.

A nuvem modelada apresentou um perfil vertical em 2 camadas, a primeira iniciou a 764 m da superfície, e a segunda finalizou a 1508 m, sua espessura foi de 744 m. O perfil de razão de mistura de água na nuvem foi de 0,4206 $\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ observado a 1352 mm da superfície.

Os resultados da modelagem para a remoção de SO_4^{2-} nas duas camadas foi de 5660 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ocorrendo uma maior remoção na primeira camada. Para a remoção abaixo da nuvem o valor modelado foi de 909 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, e dentro da nuvem 4751 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Este evento apresentou um erro relativo elevado, de 638%, em relação às concentrações de SO_4^{2-} modeladas e observadas experimentalmente na estação Porto Alegre/FIERGS.

O erro elevado observado neste evento pode estar relacionado à elevada diferença entre a quantidade de precipitação modelada e observada na estação meteorológica do 8º Distrito de Meteorologia, o que pode ter superestimado o valor de SO_4^{2-} modelado na precipitação.

Outro fator importante que deve ser relatado é que neste evento foram registrados ventos de 2,6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, sendo considerado moderado, o que pode ter auxiliado a dispersão de SO_2 na atmosfera do local estudado. Desta forma, o vento advectado de outras áreas pode ter contribuído para a diminuição da concentração de SO_2 no ar durante o evento,

diminuindo o número de núcleos de poluentes disponíveis para a condensação, mas o modelo considera não haver o processo de advecção de massa, e calculou a concentração inicial de poluentes como constante, superestimando o processo de nucleação.

Outro fator que pode ter contribuído é que a mistura de gás dissolvido na gota (ou gotícula) é governada pelos processos de convecção e de difusão, em gotas e em gotículas, respectivamente, o que o modelo B.V.2 não considera.

3.1.5 Evento do dia 02/08/2007

O evento do dia 02/08/2007 foi simulado pelo BRAMS no ponto da estação Sapucaia. A modelagem indicou que a precipitação iniciou às 12h00min horas UTC do dia 02/08/2007 com término às 16h00min UTC do dia 03/08/2007, confirmado os resultados experimentais registrados na estação meteorológica de Porto Alegre (INMET). A precipitação acumulada modelada para o período foi de 44,39 mm, com uma taxa de precipitação média de $1,64 \text{ mm.h}^{-1}$ e o período de duração da precipitação foi de 28 horas, sendo considerado um período longo de precipitação. A precipitação acumulada registrada pelo INMET, para o mesmo período, foi de 39,4 mm, muito próximo ao modelado.

A nuvem modelada neste período apresentou 5 camadas, iniciada a 344 m de altura da superfície e a última camada foi a 3460 m de altura, apresentando, assim, uma espessura de 3116 m. A modelagem registrou o maior perfil vertical de razão de mistura de água de nuvem de $0,6082 \text{ g.Kg}^{-1}$ para a última camada a aproximadamente 3500 m de altura, para as demais camadas os valores ficaram entre 0,2124 e $0,5360 \text{ g.Kg}^{-1}$. A concentração média de SO_2 no ar para estes dias foi de $3,15 \mu\text{g.m}^{-3}$, registrada na estação de monitoramento da qualidade do ar da FEPAM de Sapucaia.

Os resultados da modelagem para este evento demonstraram que a remoção de SO_4^{2-} dentro da nuvem, nas cinco camadas, foi de $331 \mu\text{g.L}^{-1}$, ocorrendo uma maior remoção na quinta camada, que foi de $98 \mu\text{g.L}^{-1}$. A remoção abaixo da nuvem foi de somente $36,6 \mu\text{g.L}^{-1}$, onde o somatório de remoção de SO_4^{2-} , dentro e abaixo da nuvem, foi de $368 \mu\text{g.L}^{-1}$. O valor de SO_4^{2-} medido experimentalmente na precipitação úmida foi de $649 \mu\text{g.L}^{-1}$, o erro relativo encontrado entre os valores medidos e modelados foi de -43%, indicando assim, que a concentração de sulfato modelada foi subestimada em relação à

concentração observada na precipitação úmida do local de amostragem (estação Sapucaia).

Analisando a contribuição de cada tipo de remoção, dentro e abaixo da nuvem, observa-se neste evento uma predominância dos processos que ocorrem no interior das nuvens, sendo estes responsáveis por cerca de 90% da concentração de sulfato encontrado na precipitação modelada. Deste valor, aproximadamente 70% pode ser diretamente associado à remoção dos poluentes por nucleação de gotas (Pandis *et al.*, 1990). Assim, verifica-se que a remoção que ocorre abaixo da base da nuvem por gotas precipitantes foi responsável somente por 10% do sulfato removido pela precipitação. A quantidade das espécies removidas depende das concentrações iniciais na nuvem, e estas podem ser obtidas gerando um perfil vertical baseado nas concentrações iniciais de superfície ou estimadas (Silva, 2006). Este mesmo autor verificou que a predominância dos processos que ocorrem dentro da nuvem representa cerca de 80 a 97% da concentração de espécies químicas encontradas na água de chuva, principalmente para o sulfato.

Sabe-se que a concentração do poluente na atmosfera dentro da nuvem decresce com o tempo devido à remoção pelas gotículas e gotas. Stull (1988) considera que dentro da nuvem ocorre um decréscimo exponencial das concentrações com a altura da nuvem.

3.1.6 Evento do dia 04/08/2007

Para este evento foi simulada, com o modelo BRAMS, a precipitação para a estação Sapucaia, iniciando às 03h00min h UTC finalizando às 18h00min h UTC do dia 04/08/2007. A precipitação acumulada modelada para o período foi de 0,71 mm, com uma taxa de precipitação média de $0,05 \text{ mm.h}^{-1}$ para o período de 15 horas de chuva.

A nuvem modelada apresentou 2 camadas, com sua base a 524 m de altura da superfície e a última camada foi a 1678 m de altura. Segundo os dados simulados pelo BRAMS, foram obtidas concentrações de gotículas dentro da nuvem de $0,376 \text{ g.Kg}^{-1}$ ocorrido na primeira, a aproximadamente 1211 m de altura da superfície.

A concentração média de SO_2 no ar entre os dias modelados foi de $0,21 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$, registrada na estação de monitoramento da qualidade do ar da FEPAM de Sapucaia. Esta baixa concentração pode ser explicada pela ocorrência de chuvas nos dias anteriores ao evento estudado, 02 e 03/08/2007.

O resultado da modelagem para a remoção de SO_4^{2-} , dentro e abaixo da nuvem, foi de $650 \mu\text{g.L}^{-1}$, ocorrendo uma maior remoção dentro da nuvem ($511 \mu\text{g.L}^{-1}$) e mais precisamente na primeira camada da nuvem. O erro entre os valores observados experimentalmente e modelados foi de somente 0,4%, pois a concentração de SO_4^{2-} medida na precipitação úmida, da estação Sapucaia, foi de $649 \mu\text{g.L}^{-1}$. Este foi o evento modelado que apresentou o menor erro relativo entre as concentrações medidas e modeladas para SO_4^{2-} . O maior percentual de remoção ocorreu dentro da nuvem, de 79%, como indicado também nos demais eventos modelados.

3.2 Comparação entre os resultados modelados e observados

A Tabela 4 mostra os valores das concentrações modeladas, dentro e abaixo da nuvem, para SO_4^{2-} obtido a partir das modelagens realizadas nos eventos selecionados no presente trabalho. Para os 6 eventos modelados, somente dois dias, 24/01/2006 e 06/12/2006, apresentaram erros relativos elevados, superiores a 600%, e nos demais eventos a faixa de erro ficou entre 30%. Erros elevados entre as concentrações medidas e modeladas também foram encontrados outros estudos (Gonçalves *et al.* 2002; Silva, 2006; Wiegand *et al.*, 2009).

Tabela 4: Concentrações modeladas e observadas para SO_4^{2-} , $\mu\text{g L}^{-1}$, para os eventos estudados do presente trabalho.

Dias Modelados	Concentração de SO_4^{2-} ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Valor Observado	Erro relativo
	Dentro da Nuvem	Abaixo da Nuvem	Total Modelado		
09/08/2005	1503	708	2211	1696	30%
19/01/2006	152	63,5	215	171	26%
24/01/2006	15453	14191	29644	1950	1420%
06/12/2006	4752	909	5660	767	638%
02/08/2007	331	36,6	368	648	-43%
04/08/2007	511	139	650	648	0,4%

A Figura 5 mostra as concentrações de SO_4^{2-} modeladas e observadas experimentalmente. Verifica-se uma maior diferença para os dias 24/01/2006 e 06/12/2006. Isto pode estar relacionado à baixa taxa de precipitação modelada, que foi

inferior de 0,04 e 0,03 mm.h⁻¹, respectivamente. Boa correlação linear ($r=0,73$) foi observada entre as concentrações de SO_4^{2-} experimentais e modeladas, isto pode indicar que as parametrizações utilizadas, tanto no modelo BRAMS como no modelo de remoção B.V.2, foram satisfatórias. Estes resultados mostram a ocorrência dos processos de remoção para SO_4^{2-} dentro e abaixo da nuvem.

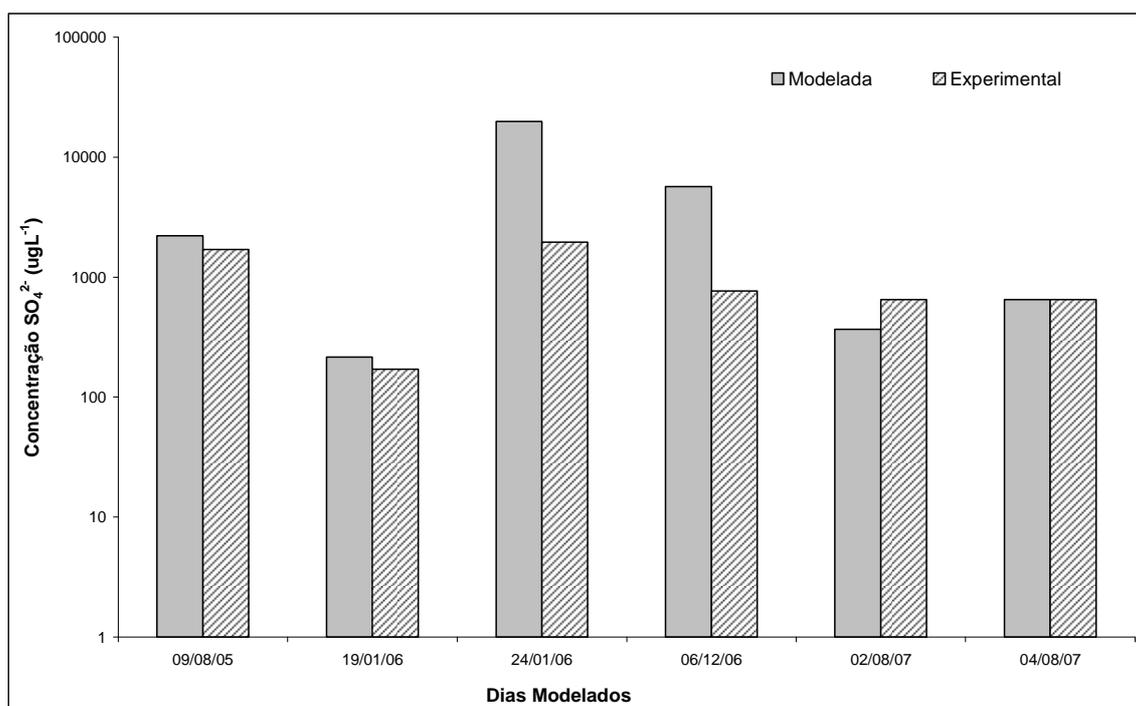


Figura 5: Concentrações de SO_4^{2-} modeladas e observadas experimentalmente nos eventos estudados da RMPA.

De maneira geral, para os eventos modelados, observa-se uma maior contribuição dos processos remoção dentro da nuvem, entre 68 e 90% do total de remoção, do que aqueles ocorridos abaixo da nuvem, entre 10 a 32%, exceto para o dia 24/01/06 onde as remoções dentro e abaixo da nuvem foram semelhantes. Estes resultados podem estar associados à remoção de SO_4^{2-} , que ocorre, mais especificamente, por nucleação de gotas, favorecendo assim a maior remoção dentro da nuvem. A elevada remoção de SO_4^{2-} dentro da nuvem, entre 79% e 97%, também foi evidenciada por Gonçalves *et al.* (2002), para um espectro de precipitação na área urbana de São Paulo.

Barth *et al.* (2001) consideraram que a remoção abaixo da nuvem, para gases solúveis, é praticamente três vezes inferior que a remoção de poluentes dentro da nuvem, e para gases moderadamente solúveis, o processo de remoção abaixo da nuvem é 30% maior que dentro da nuvem, pois estes gases são governados pelo equilíbrio entre as fases gás-líquido.

Outro fator importante é a relação entre a altura da base da nuvem e o percentual de remoção dentro e abaixo da nuvem. Como mostra a Figura 6, para os eventos estudados, quanto menor a remoção abaixo da nuvem menor a altura da base da nuvem em relação à superfície. Isto pode estar relacionado à ocorrência da remoção de poluentes abaixo da nuvem que pode estar diretamente relacionada à taxa de precipitação, que é considerada uniforme na modelagem, a remoção dos poluentes dentro da nuvem já ter ocorrido, bem como, não considera-se uma reposição de poluentes durante o processo de remoção, características importantes do modelo B.V.2, descrito por Gonçalves(1997).

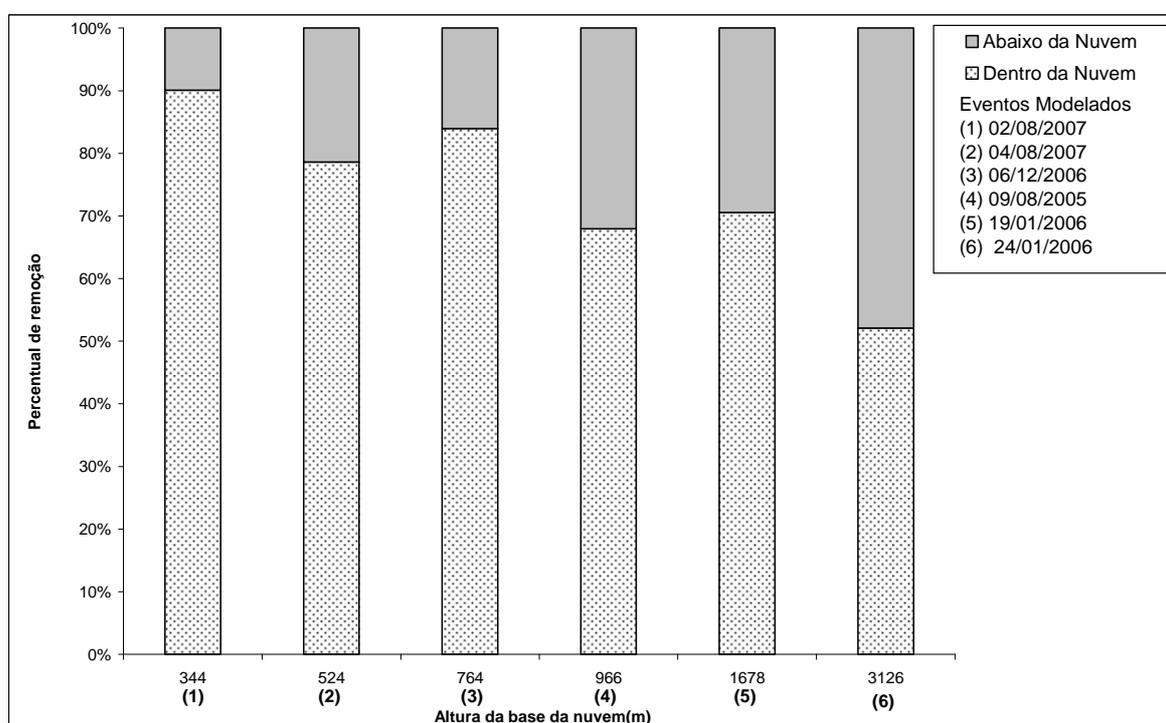


Figura 6: Relação entre altura da base da nuvem e concentração de remoção modelada de SO_4^{2-} dentro e abaixo da nuvem para os eventos estudados da RMPA.

Mais um aspecto relevante no modelo aplicado é a taxa de precipitação, que também é uma importante característica avaliada nos processo de remoção de poluentes, pois relaciona o volume de chuva acumulado (mm) com o tempo de duração de cada evento (h). A Tabela 5 mostra a taxa de precipitação modelada para cada evento estudado e o percentual de remoção modelado dentro e abaixo da nuvem, bem como a concentração total de SO_4^{2-} modelada. Observa-se uma relação significativa entre a taxa de precipitação modelada com o total de remoção de SO_4^{2-} , como por exemplo, para o dia

09/08/2005, cuja concentração total removida foi de 2211 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a taxa de precipitação foi a 0,66 mm.h^{-1} . Para a maior taxa de precipitação modelada, ocorrida no dia 19/01/2006 a concentração modelada de SO_4^{2-} foi quase 10 vezes menor que a registrada no dia 09/08/2005. Entretanto, para os eventos do dia 24/01/2006 e 06/12/2006, onde foram registrados os maiores erros entre as concentrações modeladas e observadas, 1420 e 638%, respectivamente, as taxas de precipitação modeladas apresentaram-se baixas. Como explicado anteriormente, para estes dias o modelo de remoção aplicado no presente trabalho não mostrou-se satisfatório.

Tabela 5: Valores da taxa de precipitação acumulada (mm h^{-1}) e das concentrações modeladas para SO_4^{2-} , $\mu\text{g L}^{-1}$, para os eventos estudados do presente trabalho.

Dias Modelados	Taxa de precipitação modelada (mm h^{-1})	Remoção Dentro da Nuvem (%)	Remoção Abaixo da nuvem (%)	Concentração modelada ($\mu\text{g L}^{-1}$)
06/12/2006	0,03	84	16	5660
24/01/2006	0,04	52	48	29644
09/08/2005	0,66	68	32	2211
04/08/2007	0,05	79	26	650
02/08/2007	1,64	90	10	368
19/01/2006	4,31	71	29	215

No presente trabalho observou-se também que as maiores taxas de precipitação estão relacionadas aos eventos que apresentaram um perfil vertical modelado da nuvem em 4 e 5 camadas, isto ocorreu nos dias 19/01/2006 e 02/08/2007. Para estes dias o total de remoção de SO_4^{2-} dentro da nuvem foi de 71 e 90%, apresentando as maiores espessuras de nuvens, 4071 e 3116m, respectivamente. A remoção abaixo da nuvem apresentou-se maior para baixas taxas de precipitação, mas não para todos os eventos estudados. Entretanto, devemos observar qual foi o tempo de duração de cada evento, pois eventos com menor tempo de duração de chuvas podem contribuir para um menor desenvolvimento da remoção abaixo da nuvem.

Estudos realizados na região de Candiota (Wiegand *et al.*, 2009), mais ao Sul do Brasil, indicaram que os processos de remoção abaixo da nuvem foram mais

significativos. Entretanto, os resultados da modelagem em Rondônia (Silva, 2006), a remoção de poluentes na precipitação foi quase que exclusivamente devido aos processos dentro da nuvem, principalmente por nucleação de gotas. Isso se deve ao fato de que, em Rondônia, as nuvens eram mais espessas, tendo maior volume disponível para a remoção e com tempo de duração das chuvas menores, o que contribuiu para um menor desenvolvimento da remoção abaixo da nuvem.

4. Conclusões

De um modo geral, o modelo tende a superestimar a concentração de sulfato presente na água da chuva, provavelmente devido ao fato de considerar a concentração de gases medidas na superfície como sendo constantes com a altura. A contribuição de remoção dentro da nuvem foi mais significativa que abaixo da nuvem para os eventos estudados, ficando entre 70 e 90%. Para os eventos estudados, dois apresentaram diferenças significativas entre as concentrações modeladas e observadas experimentalmente para remoção de SO_4^{2-} , podendo estar relacionados às taxas de precipitação modeladas não demonstrarem a quantidade real de precipitação no período do evento modelado. E também há algumas parametrizações que o modelo não leva em consideração, como por exemplo, não considerar a reposição de poluentes durante o processo de remoção e considerar a taxa de precipitação uniforme durante o evento modelado.

Outro aspecto relevante é que o modelo de remoção B.V.2 foi aplicado majoritariamente para regiões tropicais, onde os processos de precipitação estão mais relacionados a fenômenos locais e nuvens cumuliformes. Para a região aqui estudada, os eventos de precipitação estão mais relacionados a fenômenos de escala sinótica, como frentes frias, quando se podem observar nuvens cumuliformes (geralmente nas zonas pré-frontais) e grande quantidade de nuvens estratiformes, que são responsáveis por períodos mais longos e menores taxas de precipitação. Desta forma, pode-se sugerir algumas adaptações no modelo de remoção dentro e abaixo da nuvem a fim de prever as parametrizações para outros tipos de nuvem que não somente dos tipos *comulus humilis* e *congustus* sugeridos por Levine & Schwartz (1982). A modificação destas parametrizações pode alterar os valores dos coeficientes de remoção, que são variáveis essenciais para calcular a concentração final de poluentes removidos pelos processos de remoção dentro (*rainout*) e abaixo (*washout*) da nuvem.

Com isso, podemos ressaltar a importância de estudar as complexas interações que acontecem entre a interação atmosfera / hidrosfera, através do entendimento dos processos de remoção de poluentes que ocorrem nos eventos de precipitação.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPERGS pelo suporte financeiro. Ao Serviço de Amostragem da FEPAM que contribuiu nas coletas e ao Laboratório de Química (FEPAM) pelo suporte nas análises de íons maiores.

Referências bibliográficas

- ASTM., 2008. Standard guide for preparation of material used for the collection and preservation of atmospheric wet deposition: D 5012-01. West Conshohocken, PA, v.11.03, pp. 387-391.
- Ayres, G.P.; Gillet, R.W.; Selleck, P.W.; Bentley, S.T., 1995. Rainwater composition and acid deposition in the vicinity of the fossil fuel-fired plants in southern Australia. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2313–2318.
- Barrionuevo, S.; Nascimento, R.S.H.; Pires, M., 2004. Caracterização química da precipitação atmosférica por cromatografia iônica, in: Teixeira, E.C., Pires, M. (coord.), Estudos ambientais em Candiota: carvão e seus impactos, 1ª Ed. FINEP/PADCT/CIAMB/FAPERGS/PUCRS/FEPAM, Porto Alegre, pp. 193–200.
- Barth, M.C.; Stuart, A.L.; Skamarock, W.C., 2001. Numerical simulations of the July 10 stratospheric–tropospheric experiment: radiation, aerosols, and ozone/deep convection storm: redistribution of soluble tracers. *Journal of Geophysical Research* 106, 12381–12400.
- Beheng, K.D.; Herbert, F., 1987. Mathematical studies on the aerosol concentration in drops changing due to particle scavenging and redistribution by coagulation.” *Meteorology Atmosphere Physics* 35, 212-219.
- Engelmann, R. J., 1968. The calculation of precipitation scavenging. *Meteorology and Atomic Energy*, 208-218.
- FEPAM, Relatório de qualidade do ar no Estado do Rio Grande do Sul 2001/2002., 2003.in: Série Relatórios/Secretaria Estadual do Meio Ambiente, Porto Alegre, Brasil.
- Finlayson-Pitts B. J.; Pitts J. N., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press: New York.
- Flues, M.; Hamma, P.; Lemes, M. J. L.; Dantas, E. S. K.; Fornaro, A., 2002, ‘Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil’, *Atmospheric Environment* 36, 2397–2404.
- Galloway, J.N.; Charlson, R.J.; Andreae, M.O.; Rhode, H. and Marston, M.S., 1984. The biogeochemical Cycling of Sulphur and Nitrogen in the Remote Atmosphere (NATO ASI Series). Reidel, Dordrecht.

- Galpin, J.S.; Turner, C.R., 1999. Trends in composition of rain quality data from South African interior. *South African Journal of Science* 95, 225–228.
- Gonçalves, F. L. T., 1997. Uma análise dos processos de remoção de poluentes atmosféricos por gotas de chuva. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (IAG/USP).
- Gonçalves, F.L.T.; Malheiros, A. R.; Freitas, R.S.; Assunção, M.A.F, Massambani, O., 2002. In-cloud and below-cloud numerical simulation of scavenging processes at Serra do Mar, SE Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 5245–5255.
- Gonçalves, F.L.T.; Massambani, O.; Beheng, K. D.; Vautz, W.; Schilling, M.; Solci, M.C., Rocha, V.; Klockow, D., 2000. Modeling and measurements of below cloud processes in the highly industrialized region of Cubatão - Brazil. *Atmospheric Environment* 34, 4113-4120.
- INMET, 2008. Instituto Nacional de Meteorologia. <http://www.inmet.gov.br/>
- INPE-CPTEC, 2008. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. <http://www.cptec.br/clima>.
- Kleinman, K.G., 1984. Oxidant requirements for acidification of precipitation. *Atmospheric Environment* 18(7), 1453-1457.
- Lee, B.K.; Hong, S.H; Lee, D.S., 2000. Chemical composition the precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment* 34, 563-575.
- Levine, S. Z.; Schwartz, S. E., 1982. In-cloud and below-cloud scavenging of nitric acid vapor. *Atmospheric Environment* 77, 402-417.
- Marquardt, W.; Bruggemann, E.; Renate, A.; Herrmann, H.; Moller, D., 2001. Trends of pollution in rain over East Germany caused by changing emissions. *Tellus B*53 (5), 529-545.
- Marsh, A. R. W., 1978. Sulphur and nitrogen contribution to the acidity of rain. *Atmospheric Environment* 12, 401-406.
- Marshall, J. S.; Palmer, W. McK., 1948: “*The distribution of raindrops with size*”. *Journal Met. orology* 5, 165-166.
- Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Pires, M.; Fachel, J., 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment* 38, 1641–1656.
- Migliavacca, D; Teixeira, E.C.; Wiegand, F.; Sanchez, J. D.; Fachel, J., 2005. Evaluation of the atmospheric deposition in an urban region in South Brazil. *Water, Air & Soil Pollution* 167, 91-110.
- Migliavacca, D; Teixeira, E.C.; Raya-Rodriguez, M.T.; Gervasoni, F.; Conceição, R.V., 2009. Composição química e análise isotópica de Pb na precipitação úmida da região metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005-2007. *Atmospheric Environment*, submetido.
- Naik, M.S.; Moin, G.A.; Pillai, A.G.; Safai, P.D.; Rao, P.S.P.; Khemani, L.T., 1995. Precipitation chemistry at Singhad a hillstation in India. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2161–2166.
- Pandis, S. N.; Seinfeld, J. H.; Pilinis, C., 1990. Chemical composition differences among droplets of different sizes. *Atmospheric Environment* 24, 1957-1969.

- Pruppacher, H. R.; Klett, J. D., 1997. *Microphysics of clouds and precipitation*. Ed. Reidel Publ. Company.
- Ramos, A. M., 2000. *Análise dos processos de remoção de poluentes atmosféricos dentro e abaixo da nuvem na região de Cubatão*. Dissertação de mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Schroder, L. J.; Willoughby, T. C.; See, R. B.; Malo, B. A., 1989. The chemical composition of precipitation, dew and frost, and fog in Denver, Colorado. *Atmospheric Deposition – 1989 IAHS Publication*, nº 197, 83-90. .
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. J. Wiley & Sons, New York, N.Y. USA.
- Silva, M.P.R., 2006. *Modelagem numérica dos processos de remoção úmida de poluentes atmosféricos: estudo de caso para a região amazônica (Rondônia)*. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo (IAG/USP).
- Stull, R.B., 1988. *An introduction to boundary layer meteorology*. Kluwer Academic Publishers.
- Teixeira, E.C.; Meira, L.; Santana, E.R.; Wiegand, F., 2008. Chemical composition of PM10 and PM2.5 and seasonal variation from South Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution*, In Press.
- Wang, Y.; Wai, K.; Gao, J.; Liu, X.; Wang, T.; Wang, W., 2008. The impacts of anthropogenic emissions on the precipitation chemistry at an elevated site in North-eastern China. *Atmospheric Environment* 42, 2959–2970.
- Wiegand, F., 2000. *Circulações Clássicas e Não-Clássicas na Região Metropolitana de Porto Alegre/RS*. Dissertação de Mestrado, Centro Estadual de Pesquisa em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- Wiegand, F.; Norte, F. P.; Teixeira, E.C., 2009. Estudo da remoção úmida de poluentes atmosféricos na Região de Candiota-RS. *Journal of Hazardous Materials*, submetido.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO GERAL

O objetivo desse trabalho foi realizar um estudo dos processos de remoção da precipitação úmida de uma região que sofre influências diretas do desenvolvimento econômico acelerado, estando relacionado ao aumento da poluição atmosférica em áreas urbanas. Para o desenvolvimento deste trabalho foi realizado uma avaliação da precipitação úmida, em três locais da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA): Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, por um período de três anos, entre 2005 e 2007. Através de diferentes metodologias de quantificação da precipitação atmosférica, cromatografia iônica, Espectrometria de Emissão por Plasma (ICP/AES), Difractometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Massa, foi possível analisar diferentes espécies químicas inorgânicas, tanto na precipitação úmida como no material particulado suspenso (MPS), o que resultou em um conjunto de dados complexo e com parâmetros nunca antes avaliados na região em questão.

Além da avaliação da precipitação atmosférica, foi realizado em 2007, nos mesmos locais, o biomonitoramento ativo com a espécie *Lolium multiflorum*, uma gramínea forrageira muito utilizada para avaliar o acúmulo de metais e teor de enxofre em áreas expostas a atmosferas potencialmente contaminadas.

Outro aspecto importante foi à aplicação do modelo de remoção de poluentes atmosféricos, B. V. 2, onde foi possível identificar quais os processos de remoção de SO_4^{2-} mais relevantes dentro (*rainout*) ou abaixo (*washout*) da nuvem durante alguns eventos de precipitação úmida da região estudada.

Nos capítulos 2 e 4 foram apresentados os resultados da caracterização química da precipitação atmosférica, realizada através de diferentes técnicas de quantificação, citadas anteriormente, onde foi possível identificar os níveis e origens das fontes de

contaminação nas amostras de precipitação úmida estudadas na RMPA. Como ferramenta integradora dos dados gerados no presente trabalho foi aplicada a análise estatística multivariada, através da Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Cluster (AC). Os resultados indicaram a presença de fontes naturais na precipitação úmida da RMPA, como provenientes de aerossóis marinhos, pela associação dos íons Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} ; da superfície da crosta terrestre (Ca^{2+} e Mn). E fontes antrópicas, principalmente emissões veiculares, queima de combustíveis fósseis e atividades industriais como refino de petróleo, siderurgia e fundição, com a predominância de NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Fe, Cu e Ni, e em menor proporção, H^+ e F^- . Ainda, foi possível identificar que as emissões veiculares e atividades de siderurgia apresentaram uma contribuição significativa na precipitação atmosférica da RMPA, através dos resultados das assinaturas isotópicas das razões de Pb nas amostras de precipitação úmida e material particulado suspenso, onde este elemento, utilizado como traçador/marcador, pode, através dos resultados encontrados das razões de $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, sugerir indícios muito significantes do enriquecimento deste elemento proveniente de emissões veiculares, principalmente da gasolina.

No capítulo 3 foram apresentados os resultados do biomonitoramento com o *L. multiflorum*, expostos em quatro locais da RMPA, no ano de 2007, que indicaram uma correlação com os dados físico-químicos da precipitação úmida, onde foi possível identificar, através da Análise de Cluster (AC), a formação de dois grupos distintos relacionando os locais e os meses de exposição do *L. multiflorum*. Um agrupamento foi caracterizado pela associação entre os meses menos chuvosos, apresentando valores mais elevados na espécie bioindicadora para Cu, Sr, V e teor de enxofre; e o outro agrupamento, que representou somente 29% do total de dados, identificou os meses com maiores taxas de precipitação e elevadas concentrações para variáveis analisadas no biomonitoramento (Co, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn e atividade da nitrato redutase) com dados de precipitação úmida, que nesse caso, foram os eventos que apresentaram as maiores concentrações para as variáveis estudadas, ressaltando os íons SO_4^{2-} e NH_4^+ e os elementos metálicos Fe, Mn e Zn, que apresentaram valores médios quase três vezes maiores neste agrupamento quando comparado aos concentrações do agrupamento anterior.

E o capítulo 5, apresentou os resultados do modelo de remoção de poluentes na precipitação atmosférica da RMPA, que identificou os processos de remoção dentro da

nuvem (*rainout*) como mais significativos, entre 70 e 90%, do que os abaixo da nuvem (*washout*) nos eventos de precipitação estudados.

Desta forma, através do exposto acima podemos concluir que:

- a integração de técnicas de caracterização da precipitação úmida de uma determinada região auxilia a identificação da origem das possíveis fontes de contaminação para esta matriz ambiental. Na área estudada, RMPA, foi possível identificar a associação de variáveis químicas, presentes na precipitação úmida, com fontes naturais e antrópicas que podem contribuir para o desequilíbrio da relação atmosfera/hidrosfera;
- a precipitação úmida dos locais estudados na RMPA, Porto Alegre, Canoas e Sapucaia, apresentaram como íons predominantes NH_4^+ , SO_4^{2-} e Ca^{2+} . O pH apresentou um valor médio de 5,97 +/- 0,5. Foram identificadas origens naturais e antrópicas na região estudada, através da aplicação de análises estatísticas multivariadas, origens naturais de aerossóis marinhos (Na^+ , Cl^- e Mg^{2+}) e superfície da crosta terrestre (Ca^{2+} e Mn). E origem antrópica foi identificada pela presença de NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Fe, Cu e Ni, e em menor proporção H^+ e F^- , proveniente de atividades industriais como refino de petróleo, siderurgia, fertilizantes, termoelétricas e também emissões veiculares;
- através da análise das assinaturas isotópicas de Pb na precipitação úmida e no material particulado suspenso da RMPA foi possível identificar que a contribuição das emissões veiculares, principalmente dos veículos à gasolina, mostrou-se significativa. Até mesmo, posterior a sua utilização como aditivo na gasolina, este elemento pode estar presente em compartimentos da atmosfera e hidrosfera;
- a precipitação atmosférica de uma determinada região pode indicar alterações em bioindicadores acumulativos, principalmente para elementos metálicos, como a espécie *L. multiflorum*. Isto foi identificado através da integração dos dados do biomonitoramento e da composição química da precipitação úmida da região estudada, demonstrando que as variações sazonais, principalmente relacionados à pluviometria, e as elevadas taxas de deposição de íons maiores e elementos metálicos podem agregar um maior

acúmulo de elementos metálicos na espécie biondicadora utilizada no presente trabalho;

- o estudo dos processos de remoção de poluentes, através do modelo B.V.2, pode ser aplicado principalmente em regiões tropicais (baixas latitudes), mas o modelo B.V.2 apresenta somente opções de paramentização de nuvens do tipo cumuliforme (*cumulus humilis* e *congustus*). Então, é sugerido que o modelo seja adaptado também para regiões localizadas em mais altas latitudes. Nestas regiões ocorre a predominância de sistemas frontais como causadores dos eventos de precipitação, sendo que estes fenômenos são acompanhados de nuvens cumuliformes (zona pré-frontal) e principalmente nuvens estratiformes. As diferenças entre estes tipos de nuvens podem levar a diferentes resultados, devido aos seus mecanismos físicos diferenciados de formação e desenvolvimento. Mesmo assim, nos eventos de precipitação estudados o modelo de remoção B.V.2 apresentou resultados satisfatórios, indicando uma maior predominância da remoção de SO_4^{2-} nos processos dentro da nuvem (*rainout*) do que abaixo da nuvem (*washout*).

ANEXO

INFORMAÇÕES SOBRE PERIÓDICOS PARA PUBLICAÇÃO E SUBMETIDOS

Artigos para publicação

As informações referentes aos periódicos em que os artigos apresentados no presente trabalho serão submetidos encontram-se nos seguintes endereços eletrônicos:

- Atmospheric Environmental: <http://ees.elsevier.com/atmenv/>
- Environmental Pollution: <http://ees.elsevier.com/envpol/>
- Journal of Hazardous Materials: <http://ees.elsevier.com/hazmat/>
- Water, Air, & Soil Pollution: <http://springer.com/environment/journal/11270>