

# QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA NA CIDADE DE CAMPO GRANDE - MS

L. M. Moreira-Nordemann<sup>1</sup>, P. Girard<sup>1</sup> & N. Ré Poppi<sup>2</sup>

Amostras de águas de chuva e de aerossóis foram coletadas durante dois anos na cidade de Campo Grande (CG), Mato Grosso do Sul. Determinaram-se as concentrações de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, além do pH de águas de chuva. Através destes resultados, inferiu-se a deposição iônica seca e úmida para a região. Um novo método de avaliação da deposição seca foi sugerido utilizando-se coletas de chuva tipo "bulk" (deposição seca + úmida) e "wet-only". Comparou-se os resultados com os obtidos através da amostragem dos aerossóis. Uma outra comparação foi feita considerando-se os resultados obtidos em CG e outras cidades brasileiras anteriormente estudadas. Embora CG não possua indústrias, tendo como principais fontes de poluição apenas o tráfego de veículos (que é uma fonte permanente) e a queima de biomassa (atividade sazonal), observa-se que a deposição úmida de algumas espécies, em particular as nitrogenadas, são equivalentes às obtidas em algumas cidades mais industrializadas e populosas. Os resultados obtidos em CG demonstram que a queima de biomassa é responsável por altas emissões de K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. As carvoarias da região são responsáveis por altas emissões de Cl<sup>-</sup>.

**Palavras-Chave:** Poluição; Água de chuva; Aerossol; Química da atmosfera.

**CHEMICAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION IN CAMPO GRANDE CITY -MS** - Rainwater and aerosol samples were collected for a period of two years in the city of Campo Grande (CG), in the Mato Grosso do Sul State located in the cerrado ecosystem. The concentrations of Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were determined along with the pH of rainwater. Making use of these results, we inferred the dry and wet ionic deposition for the region. We suggest a new method to evaluate the dry deposition using results from bulk rainwater samples (dry + wet deposition) and wet only samples. These results were compared to the deposition estimated by aerosol sampling. Also the deposition in CG was compared to the deposition in other Brazilian cities that were previously studied. Even if there is no industries in CG where the principal sources of pollution are vehicle traffic (a permanent source) and biomass burning (seasonal activity), it can be observed that the wet deposition of various ionic species, in particular nitrogenous species, are equivalent to those obtained for industrialized and more populated cities. The CG results show that biomass burning is responsible for high K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> emissions. The regional charcoal factories are the responsible for the high Cl<sup>-</sup> emissions.

**Key words:** Pollution; Rainwater; Aerosol; Atmospheric chemistry.

<sup>1</sup> INPE, CP 515, 12201-970 São José dos Campos/SP, Brasil,  
Email: pierre@met.inpe.br, Fax: (012) 325 - 6666

<sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS),  
79070-900 Campo Grande, Brasil

## INTRODUÇÃO

Antes mesmo que o ciclo natural dos elementos tivesse sido completamente estudado e determinado em escala global, as atividades de origem antropogênica começaram a alterar o ecossistema terrestre. Mudanças climáticas, em escala regional ou global, têm sido correlacionadas com variações na composição química da atmosfera e com a emissão e deposição de poluentes na superfície terrestre. Os estudos destas alterações e das possíveis relações entre as mesmas têm predominado nas pesquisas científicas nas últimas décadas. Em particular, há grande preocupação com a parte do ecossistema denominado atmosfera, preocupação justificada, não só porque os seres vivos nela presente dependem do ar para respirar e viver, mas também porque é através da precipitação das chuvas que os aquíferos são recarregados e os solos naturalmente irrigados. Em conseqüência, a poluição atmosférica pode contaminar outros compartimentos do ecossistema global.

O resultado do processo de condensação que finalmente atinge o solo como água de chuva é determinado por pequenas partículas sólidas materiais denominadas partículas de Aitken, que servem como núcleo de condensação das nuvens, e pelos gases solúveis que reagem com a água tanto durante a condensação quanto na precipitação. Este processo, no interior da nuvem, é denominado "rainout". A lavagem da atmosfera, quando da precipitação da chuva, chama-se "washout" (Berner & Berner, 1996). Deste modo, o estudo da composição química das águas de chuva numa dada região permite diagnosticar a composição da atmosfera nesta mesma região, pois a chuva precipita o material sólido, líquido e gasoso presente na atmosfera, através principalmente destes mecanismos acima descritos.

Por outro lado, o estudo do material sólido e líquido em suspensão no ar denominado aerossol, complementam a caracterização do ponto de vista geoquímico e ambiental da atmosfera de um determinado local: é possível obter através da "assinatura das fontes" se as emissões são de origem natural ou antropogênica, assim como estudar interações do tipo oceano-atmosfera-continente.

No Brasil, tais estudos ainda são bastante recentes e raros, o mesmo acontecendo com outras regiões em desenvolvimento; apenas na Europa Ocidental e nos Estados Unidos da América do Norte, dispõe-se de um volume maior de informações.

Em particular, há um problema que é amplamente citado e discutido pela comunidade científica e que ocorre principalmente nos países em desenvolvimento: a queima de biomassa (queimadas). Elas são consideradas como importante fonte de emissão de íons para a atmosfera. Esta queima de biomassa é prática comum na região que inclui a cidade de Campo Grande (Mato Grosso do Sul) onde foi realizado o presente trabalho; fotos de satélite publicadas anteriormente (Pereira et al., 1996) confirmam que a cidade encontra-se bem situada em relação à área de ocorrência de queimadas. No entanto, o estudo detalhado do impacto destas queimadas na composição química da atmosfera da região, assim como o comportamento geoquímico dos íons envolvidos neste processo, está discutido em outra publicação por Girard et al. (1997) e por Moreira-Nordemann et al. (1997). Neste trabalho utilizaram-se os resultados de composição química das águas de chuva e aerossóis, e a partir dos mesmos foi calculada a deposição atmosférica úmida e seca na cidade de Campo Grande. Estes resultados são comparados com aqueles obtidos anteriormente para outras cidades brasileiras.

Ressalta-se que dados da composição química das chuvas para a região central do Brasil não foram obtidos até o presente momento, sendo estes os primeiros coletados, embora, estudos sobre aerossóis tenham sido efetuados (Artaxo et al., 1994; Artaxo & Hansson., 1995) sem incluir os compostos nitrogenados (amônio e nitrato). Estes são importantes poluentes atmosféricos e portanto são objeto de estudo no presente trabalho. Por outro lado, resultados de deposição iônica seca e úmida também são raros no Brasil, embora alguns resultados tenham sido publicados (Viera et al., 1988; Moreira-Nordemann et al., 1988; Forti et al., 1990; Moreira-Nordemann et al., 1991). É evidente que o presente trabalho tenta contribuir para preencher a lacuna existente, sobretudo na região Central do Brasil, sem ter contudo a pretensão de esgotar o assunto: mas por outro lado tem a pretensão de incentivar novas pesquisas sobre este tema na região.

## DESCRIÇÃO DA ÁREA E METODOLOGIA

A cidade de Campo Grande, MS (20°27'16" S; 54°47'16" W, 650 m), está localizada no planalto denominado Maracaju-Campo Grande a 150 km do início da maior planície alagável do mundo, o Pantanal Matogrossense (139 111 km<sup>2</sup> de área).

A composição florística predominante na planície pantaneira é o Cerrado. A principal atividade econômica no Pantanal é a pecuária extensiva, enquanto no planalto divide-se entre a pecuária e a agricultura sendo que a pecuária é predominante na região estudada. Estas atividades têm sido associadas à prática intensiva da queima de biomassa, com o propósito de renovar a pastagem, preparar o solo para a agricultura ou facilitar mais tarde a exploração da madeira.

As médias de temperatura e precipitação são 22°C e 1643 mm/ano, respectivamente (Souza et al., 1991) com o período chuvoso começando em outubro e estendendo-se até março e o período seco correspondendo aos demais meses do ano. Durante a realização do presente estudo, de 1993 à 1995, a precipitação pluviométrica foi 1229, 1556 e 1507 mm/ano, respectivamente, com valor médio de 1434 mm/ano. Podemos então considerar que o ano de 1993 foi ligeiramente mais seco, e que os outros dois anos foram bastante típicos, se considerarmos a média pluviométrica acima apresentada, a qual se refere a um período de 10 anos.

A queima intensa de biomassa ocorre durante a estação seca ou no final da mesma, e às vezes alcança o início da estação chuvosa. Neste trabalho utilizaremos o termo estação seca para os 6 meses menos chuvosos que incluem a estação das queimadas.

As amostras de águas de chuva e de aerossóis foram coletadas no Campus da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (Instituto de Química). Para as águas de chuva, as coletas foram efetuadas por eventos (pancadas de chuva). Usou-se um coletor do tipo "wet only" (fabricado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE e financiado pela FAPESP) que consta de um funil coletor de polietileno, acoplado a uma garrafa coletora também de polietileno. Este funil, que é lavado diariamente, permanece coberto, protegido da deposição seca, até o momento da precipitação; quando a chuva caí, um sensor que desboca automaticamente a tampa permite que o funil passe a coletar a amostra de água de chuva. Ao cessar o evento, o funil é automaticamente coberto. Este tipo de coleta fornece as amostras do tipo "wet only". Ao lado deste, um outro coletor permanecia constantemente exposto (sendo lavado apenas uma vez por semana, mas também após cada coleta quando havia precipitação) coletando amostras tipo "bulk" (deposição seca e úmida). Obteve-se assim dois tipos de amostras de água de chuva para cada evento. A coleta das amostras

foi efetuada logo após a precipitação, quando esta ocorria durante o dia, e pela manhã, quando chovia durante a noite. Um pluviômetro, no local, registrava o total precipitado. Deste modo foi possível calcular as médias ponderadas (MP) para cada uma das espécies químicas estudadas. Após a coleta, uma alíquota de 50 ml foi separada para a determinação do pH (Procycon 811) e o restante da amostra conservado com clorofórmio num frasco de polietileno em geladeira até o envio para o INPE (em caixa de isopor e por avião), onde foram feitas as análises químicas. Obteve-se no total 121 amostras de cada tipo ("bulk" e "wet only").

Os aerossóis foram coletados usando-se a metodologia desenvolvida no INPE por um dos autores (Moreira-Nordemann) e descrita detalhadamente em artigo prévio (Viera et al., 1988): as amostras são obtidas bombeando-se o ar através de um "inlet" (diâmetro de corte: 15 µm) ao qual está acoplado um porta filtro de polietileno contendo um filtro Millipore HAWP (diâmetro de poro: 0,45 µm). Uma bomba de vácuo, tipo PRIMAR (37 l/min), e um totalizador de volume de ar completam o conjunto. A temperatura e a pressão do local, e entre a saída e a entrada do totalizador de volume, também foram determinadas durante os períodos de amostragem bem como os resultados de volume de ar corrigidos para 25°C e 760 mm Hg. Cada coleta durava cinco dias e o volume de ar filtrado é da ordem de 100 m<sup>3</sup>. No total 87 amostras foram obtidas.

Os filtros foram cuidadosamente pesados antes e após a amostragem (depois de dissecados), para a determinação da massa total de aerossóis (MST), utilizando-se uma microbalança marca Sartorius. Em seguida os mesmos foram estocados em frascos de polietileno e enviados ao INPE, por avião, para serem analisados: cada filtro foi imerso em 100 ml de água deionizada, e submetido ao ultra-som durante 30 minutos. A solução era então filtrada e analisada.

Tanto nas amostras de água de chuva, quanto nas de aerossóis, os cátions sódio, cálcio, potássio e magnésio, foram analisados por espectrometria de absorção atômica (Varian 1475); os ânions, cloreto, sulfato e nitrato por cromatografia iônica líquida (Dionex 2010 i) e o amônio por potenciometria (Procycon 811). Devido as técnicas utilizadas, a precisão típica é de ± 10 %. Os limites de detecção para os íons analisados são em mg/l (ppm): Na<sup>+</sup>, 0,003; Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>, 0,01 e Mg<sup>2+</sup>, 0,002, e em µg/l (ppb): Cl<sup>-</sup>, 9; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 15. Para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o limite de detecção é 0,02 mg/l.

## CÁLCULO DAS DEPOSIÇÕES

### Deposição Seca

Para obter a quantidade de cada íon que se deposita na superfície por via seca (em t/km<sup>2</sup> ano = g/m<sup>2</sup> ano), tomou-se o teor médio de cada espécie, obtido no período total (em µg/m<sup>3</sup>) e multiplicou-se por uma velocidade de deposição (v, em cm/s) escolhida por critérios discutidos à seguir.

A velocidade de deposição das partículas em suspensão no ar varia consideravelmente segundo os diferentes autores e as diferentes técnicas utilizadas. Em princípio, por dificuldades tecnológicas e devido aos inúmeros parâmetros envolvidos (direção e velocidade dos ventos, pluviometria, superfície de deposição, altura e natureza desta mesma superfície, contexto industrial ou urbano, etc) é difícil obter-se um valor de velocidade de deposição de MST e sobretudo para cada uma das espécies químicas. Mesmo na literatura científica estes dados são raramente encontrados. Neste trabalho, não foi feita uma determinação experimental destas velocidades, de modo que foram utilizados os valores da literatura, similar aqueles usados em estudos anteriores (Forti et al., 1990; Vieira et al., 1988). Assim sendo, a velocidade de deposição das espécies estudadas foi calculada no presente trabalho utilizando-se a fórmula proposta por Sehmel (1980), que é geralmente empregada neste tipo de estudo. Para o cálculo considera-se a velocidade média do vento no local (2,7 m/s), o diâmetro médio das partículas como sendo 7,5 µm, posto que o "inlet" utilizado admite partículas entre 0 e 15 µm, e a rugosidade da superfície (1 e 9 cm) correspondentes a altura de relva de 5 e 60 cm respectivamente. Foram obtidos assim dois valores de velocidade de sedimentação iguais a 0,6 e 0,9 cm/s.

Na literatura são mais freqüentemente encontrados valores para compostos de nitrogênio e enxofre: a velocidade de deposição para sulfato varia de 0,03 a 2 cm/s (Nicholson, 1988) sendo o valor modal igual a 0,3 cm/s. Para o nitrato, a variação é de 0,1 a 3,7 cm/s e a moda igual a 0,7 cm/s, enquanto para o amônio a variação encontra-se entre 0,01 e 2,1 cm/s e a moda é igual a 0,6 cm/s (Hanson & Lindberg, 1990). É fácil notar, alíás, através desta grande variação dos valores encontrados na literatura, a dificuldade na obtenção de tal parâmetro, assim como na precisão do mesmo.

Os resultados de deposição seca para todos os íons estudados que são apresentados neste trabalho foram obtidos utilizando-se os dois valores de velocidade de deposição calculados pela fórmula de Sehmel (1980), conforme procedimento acima descrito; no caso do sulfato, nitrato e amônio utilizaram-se também os valores modais acima mencionados.

Propõe-se um segundo método para obtenção da deposição seca utilizando-se os resultados das amostras "bulk" e "wet only" o qual é descrito em seguida.

### Deposição Úmida

O teor médio ponderado (TMP) para cada uma das espécies químicas analisadas nas águas de chuva pode ser obtido por:

$$TMP = \frac{\sum_{i=1}^n T_i P_i}{\sum_{i=1}^n P_i}$$

onde  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  equivale ao número de cada amostra,  $T_i$  é o teor do íon da amostra (em mg/l) e  $P_i$  é a pluviometria correspondente à mesma amostra. Este procedimento é adotado pois geralmente o volume de chuva precipitado está inversamente correlacionado com os teores iônicos da amostra: amostras de baixa pluviometria são mais concentradas ao passo que chuvas intensas, por efeito de diluição, apresentam teores iônicos menos elevados. A ponderação pelo volume de chuva precipitada compensa este efeito dando pesos semelhantes aos diversos eventos.

O valor de TMP de cada uma das espécies foi então multiplicado pela pluviometria média do período considerado (1434 mm/ano), obtendo-se assim a deposição úmida, nas mesmas unidades com que expressamos a deposição seca. Este cálculo foi efetuado tanto para as amostras tipo "bulk" quanto para as "wet only". O fator determinante para a realização de coletas duplas de amostras de água chuva, isto é, tipo "bulk" (B) e "wet only" (WO) foi essencialmente o controle de uma possível contaminação das amostras. Considerando-se que: 1) O coletor tipo "bulk" fica permanentemente exposto, só sendo lavado uma vez por semana, implica que ele coleta não só a deposição úmida no momento da precipitação, como também a deposição seca, ou, ao menos, parte da mesma. 2) O coletor tipo "wet only" só é exposto no momento da

precipitação e, sendo lavado diariamente, coleta apenas a deposição úmida, resultante dos processos de "rainout" e "washout" da chuva. Assim sendo, esperava-se ter sempre concentrações iônicas maiores nas amostras tipo B (ou no mínimo iguais) que nas amostras tipo WO, para um mesmo evento de precipitação, e caso contrário, as amostras eram desconsideradas. No entanto, já que resultados das concentrações das espécies iônicas foram determinados em ambos os tipos de amostras, resolveu-se comparar o resultado de deposição seca (DS) obtidos através das medidas de aerossóis, com os respectivos dados resultante da diferença B - WO das amostras de chuva para cada uma das espécies estudadas. Sugere-se assim um método simples para estimar a deposição seca, utilizando-se apenas valores de deposição obtidos através de coletas e análise química de dois tipos de amostras de água de chuva.

É necessário salientar que este método sugerido talvez permita apenas a obtenção de uma estimativa grosseira da deposição seca. Entretanto, devido à escassez de dados e a falta de um modelo matemático adequado, o método aqui sugerido pode ser testado e utilizado em futuros experimentos.

## RESULTADOS

Os valores de deposição seca obtidos são apresentados na Tab. 1. Observa-se que, para as velocidades de 0,6 e 0,9 cm/s, os resultados são similares, e as espécies que apresentam maior fluxo de deposição são o sulfato e o nitrato. No caso do nitrato, como os três valores de velocidades adotados são similares os resultados de deposição obtidos são conseqüentemente também da mesma magnitude, o mesmo ocorrendo para o amônio. Já para o sulfato, adotando-se  $v = 0,3$  cm/s, o fluxo de deposição diminui consideravelmente. Estes resultados serão novamente discutidos quando forem comparados aos obtidos pela diferença entre a deposição "bulk" e "wet only". Por outro lado, observa-se que a totalidade dos íons aqui estudados representam apenas uma fração muito pequena do material sólido total (MST). É possível que grande parte deste material seja constituído de matéria orgânica e sobretudo de cinzas de carvão ("black carbon"). Com efeito, medidas realizadas na fração fina (partículas com diâmetros  $\leq 2,5$   $\mu\text{m}$ ) por Yamasoe (1994) demonstraram que o "black carbon" constitui até 20% da massa do material coletado. Ressalta-se que este percentual pode ser

mais importante no particulado grosso; entretanto, não dispomos de dados para discutir tal hipótese: o nosso sistema de coleta capta partículas inaláveis, e o método de determinação das espécies químicas permite apenas a análise do material solúvel.

	A		B
	$v = 0,6$ cm/s	$v = 0,9$ cm/s	
Na <sup>+</sup>	0,03	0,05	
Ca <sup>2+</sup>	0,08	0,12	
K <sup>+</sup>	0,07	0,11	
Mg <sup>2+</sup>	0,01	0,02	
Cl <sup>-</sup>	0,07	0,10	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,22	0,34	0,11 (0,3)*
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,15	0,23	0,18 (0,7)**
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,06	0,08	0,06 (0,6)**
MST	10,57	15,85	

**Tabela 1** - Deposição seca total (t/km<sup>2</sup> ano). A: com velocidades de deposição (v, em cm/s) calculadas segundo a fórmula de Sehmel (1980). B: v obtido de Nicholson (1988)\* e de Hanson & Lindberg (1990)\*\*. MST para partículas inaláveis ( $d \leq 0,15$   $\mu\text{m}$ ).

*Table 1* - Total dry deposition (t/km<sup>2</sup> yr). A: deposition velocities (v, in cm/s) from Sehmel (1980) equation. B: v from Nicholson (1988)\* and from Hanson and Lindberg (1990)\*\*. MST stands for inhalable ( $d \leq 0,15$   $\mu\text{m}$ ) total particulate matter.

Vale salientar, que durante estes dois anos de estudo, os valores obtidos para a massa de aerossóis (MST) variaram de 14,7 a 200,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com os maiores valores correspondendo a estação seca, e em particular, durante a época das queimadas. Verificou-se, também um aumento da concentração das espécies químicas, seguindo a tendência do MST.

Os valores de deposição úmida estão apresentados na Tab. 2, tanto aqueles obtidos com as amostras "bulk" (B), quanto com as "wet only" (WO). Apresenta-se também a diferença (B - WO) entre estes dois resultados e alguns dos dados de deposição seca da Tab. 1, para comparação.

	B	WO	B-WO	DS
Na <sup>+</sup>	0,26	0,05	0,21	0,05 (0,9)
Ca <sup>2+</sup>	0,24	0,13	0,11	0,12 (0,9)
K <sup>+</sup>	0,24	0,11	0,13	0,11 (0,9)
Mg <sup>2+</sup>	0,04	0,01	0,03	0,02 (0,9)
Cl <sup>-</sup>	1,00	0,50	0,50	0,10 (0,9)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,48	0,37	0,11	0,11 (0,3)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,79	0,60	0,19	0,18 (0,7)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,54	0,37	0,17	0,08 (0,9)

**Tabela 2** - Deposição (t/km<sup>2</sup> ano) "wet only" (WO) e "bulk" (B) e deposição seca estimada pela diferença entre as duas (B-WO). Os valores de deposição seca (DS) da Tab. 1 estão incluídos para facilitar a comparação com a deposição estimada (B-WO); o primeiro valor é a deposição seca e o valor entre parenteses é a velocidade de deposição correspondente.

**Table 2** - Wet only (WO) and bulk (B) deposition (t/km<sup>2</sup> yr) for the total period and estimated dry deposition obtained by the difference between the two values (B-WO). Dry deposition values (DS) from Tab. 1 are included to easily compare with the estimated deposition (B-WO); the first value is the dry deposition and the number in parentheses is the corresponding deposition velocity.

Através destes resultados apresentados na Tab. 2, pode-se observar que no caso do cloreto, do sódio e do amônio os resultados B-WO são superiores aos obtidos através do cálculo da deposição (DS) usando os dados de concentrações dos aerossóis. É possível que a interferência de insetos e pássaros nas amostras tipo "bulk" seja responsável por esta discrepância, pois é conhecido que estes íons estão abundantemente presentes em dejetos de animais. Porém, para o potássio, cálcio e magnésio os resultados B-WO concordam muito bem com os obtidos através da deposição seca (DS), utilizando  $v = 0,9$  cm/s, calculado com a fórmula de Sehmel (1980). No caso do nitrato a melhor concordância foi obtida para  $v = 0,7$  cm/s, embora seja possível admitir que o valor B-WO de deposição seca igual a  $0,23$  t/km<sup>2</sup>ano, apresentado na Tab. 2 e utilizando o mesmo valor de  $v = 0,9$  cm/s (o mesmo utilizado para os demais íons) concorda razoavelmente com

o valor de  $0,19$  t/km<sup>2</sup>ano obtido através das medidas nas amostras de aerossóis. Para o sulfato, a melhor concordância entre os valores de B-WO e DS foi obtida para  $v = 0,3$  cm/s, o que implicaria em admitir-se que este íon possui uma velocidade de deposição inferior a dos demais íons. Com efeito, mesmo o valor modal encontrado na literatura para o sulfato, é inferior aos respectivos valores modais de velocidade de sedimentação para nitrato e amônio, por exemplo, conforme discutido anteriormente. Uma possível explicação para este fato seria admitir a hipótese de que aerossóis formados a partir de compostos de enxofre integrariam essencialmente o particulado fino, implicando assim numa velocidade de sedimentação mais lenta, em relação às espécies que na maioria formam aerossóis na moda grossa. Sem dúvida, as análises do particulado fino e grosso demonstram (Orsini et al., 1986 e Artaxo & Hansson., 1995) que o enxofre e seus compostos se encontram essencialmente na moda fina. Contudo, neste trabalho, tal análise não foi realizada.

A comparação entre os resultados de deposição seca (DS) e a úmida obtida através das amostras de chuva de tipo WO (Tab. 2) demonstra que embora admita-se em geral que, em regiões tropicais úmidas, a deposição úmida prevalece sobre a deposição seca, no caso do presente estudo isto só ocorreu para o sulfato, nitrato, cloreto e amônio. Para o cálcio, potássio e magnésio os dois tipos de deposição foram equivalentes.

A Tab. 3 apresenta a precipitação úmida total "bulk" de sulfato, nitrato e amônio para algumas cidades brasileiras. Para São José dos Campos (SJC) dispõe-se de dados desde 1991 até 1996 embora sejam aqui apresentados os dados referentes ao período 1993-1995 para comparação com os resultados de Campo Grande (CG). Para as demais cidades citadas a amostragem foi realizada entre março de 1988 a junho de 1989 (Moreira-Nordemann et al., 1991). Admitindo-se que neste último caso o trabalho foi realizado em época anterior, fez-se uma comparação relativa entre os resultados, afim de se obter informação sobre a influência das indústrias, das queimadas e outras fontes de poluição atmosférica.

Das cidades citadas na Tab. 3, apenas Caraguatatuba, Campo Grande e Natal não possuem indústrias, e somente CG e SJC não são cidades costeiras. Como o oceano é uma importante fonte de sulfato para a atmosfera poder-se-ia esperar que as cidades situadas na costa apresentassem as mais altas taxas de deposição de sulfato, o que no entanto não acontece. Natal, a beira mar, tem a

Cidade/City	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	pH
Fortaleza*	0,70	0,23	0,14	5,3
Natal*	0,35	0,07	0,05	5,0
Salvador*	1,58	0,16	0,08	5,6
Niterói*	2,50	0,63	0,32	5,4
Caraguatatuba*	1,67	0,80	0,47	4,0
Florianópolis*	1,28	0,60	0,29	5,7
Campo Grande*	0,48	0,79	0,54	4,9
São José dos Campos**	2,57	1,43	0,61	4,6

**Tabela 3** - Deposição "bulk" (seca + úmida) de sulfato, nitrato e amônio para algumas cidades do Brasil (t/km<sup>2</sup> ano). Os valores do pH da chuva "bulk" são também dados. \* Dados de 1988-1989 (Moreira-Nordemann et al., 1991). \*\* Dados de 1993-1995 (este trabalho).

*Table 3* - Sulfate, nitrate and ammonium bulk deposition (dry + wet) for some Brazilian cities (t/km<sup>2</sup> yr). Bulk rain pH values are also given. \* Data from 1988-1989 (Moreira-Nordemann et al., 1991). \*\* Data from 1993-1995 (this work).

mais baixa deposição de sulfato, o mesmo acontecendo para os demais íons. Caraguatatuba, mesmo não possuindo indústrias, deve provavelmente sofrer influência de São Sebastião, da qual dista apenas 20 km; esta cidade possui um importante porto, cuja principal finalidade é o recebimento de óleo bruto, estocagem, distribuição do mesmo e redistribuição de petróleo refinado, derivados e álcool. Em SJC o parque industrial inclui uma das mais importantes refinarias de petróleo do país. Entretanto, parte do excesso de sulfato, em todas as cidades, deve provir do tráfego de veículos, e (exceto em Natal) outra parte provém das indústrias.

No caso do nitrato e amônio, se tomarmos a cidade de Natal como referência, é fácil verificar a influência industrial na emissão destes íons para atmosfera exceto em Caraguatatuba (cuja principal fonte é a presença da Mata Atlântica) e em CG onde estes íons são provenientes da queima de biomassa. Porém, grande parte do nitrato encontrado na atmosfera de todas estas cidades é proveniente da descarga dos veículos, que emitem nitrogênio sob forma de NO<sub>x</sub>, o qual sofre reação química e precipita-se sob forma de nitrato.

	SJC	CG
População/Population	450 000	525 000
Situação/Location	23°11'S, 45°53'W	20°27'S, 54°47'W
Altitude	575 m	650 m
Pluviometria/Pluviometry	1251 mm	1643 mm
Temp. média/Mean temp.	18 °C	22 °C
Estação seca/Dry season	Abr. - Set./Apr. - Sep.	Abr. - Set./Apr. - Sep.
Estação úmida/Wet season	Out. - Mar./Oct. - Mar.	Out. - Mar./Oct. - Mar.
n <sup>o</sup> de indústrias/Industries	736	0
Dist. ao Oceano/Dist. from Ocean	~100 km	~2500 km
Deposição úmida/Wet deposition		
Cl <sup>-</sup>	0,24	0,50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,00	0,37
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,10	0,60
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,31	0,37
pH	4,51	4,98

**Tabela 4** - Principais características de São José dos Campos (SJC) e Campo Grande (CG) e a deposição úmida da chuva ("wet only") de sulfato nitrato e amônio (t/km<sup>2</sup> ano). Dados de 1993-1995 para ambas cidades.

*Table 4* - Main characteristics of the cities of São José dos Campos (SJC) and Campo Grande (CG) and the sulfate, nitrate and ammonium wet only deposition (t/km<sup>2</sup> yr). Data from 1993-1995 for both cities.

No entanto, a comparação mais interessante resulta do confronto entre SJC e CG pois estas cidades possuem várias características semelhantes, sendo ambas de médio porte, com latitudes próximas embora com diferentes longitudes. Possuem também características geoclimáticas semelhantes, conforme ilustrado na Tab. 4. Embora CG esteja situada mais distante do oceano do que SJC, a presença da Serra do Mar minimiza a influência oceânica nesta cidade. Por outro lado a taxa de deposição de cloreto em CG é muito mais elevada que em SJC. Sendo este íon também de origem essencialmente marinha, o mais provável seria obter uma inversão nos resultados; no entanto, a atividade das carvoarias em CG é responsável pela alta emissão de cloreto para atmosfera neste local: existe porém uma diferença nos dois tipos de queima de biomassa, pois as queimadas destroem as partes menos densas da vegetação (folhas, galhos, etc) ao passo que as carvoarias queimam os troncos das árvores. As taxas de deposição de nitrato e sobretudo amônio em CG são elevadas, se considerarmos que a queima de biomassa, ao contrário da atividade industrial e do tráfego de veículos, é uma prática sazonal, ocorrendo apenas durante alguns meses. Em

termos de matéria seca total em suspensão no ar, as duas cidades são equivalentes, pois SJC e CG apresentam um valor médio anual de 69,3 e 55,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, o que também evidencia a alta taxa de emissão de MST devido às queimadas no caso de CG.

## pH

Considerando todo o período estudado, este foi inferior a 5 em CG, com um valor mais baixo na estação seca (4,81) do que na úmida (5,05). É provável que, se não fosse a alta taxa de emissão de amônio, neutralizando a acidez, valores inferiores de pH fôssem obtidos; no entanto, a diferença do balanço iônico que se obtém, somando-se os íons positivos (22,96  $\mu\text{eq}/\text{l}$ ) e negativos (22,05  $\mu\text{eq}/\text{l}$ ) resulta num valor positivo de apenas 0,91  $\mu\text{eq}/\text{l}$ . Isto não explica o valor de pH = 5 encontrado, o que induz a admitir que são os ácidos orgânicos (não medidos neste trabalho) que controlam o pH em Campo Grande, tal como observado anteriormente na região amazônica por Talbot et al. (1990) e por Sanhueza (1991) na Venezuela. Os resultados de pH das outras cidades apresentados na Tab. 3 foram anteriormente discutidos por Moreira-Nordemann et al. (1991)

## CONCLUSÕES

As águas de chuva de Campo Grande apresentam teores mais elevados em nitrato, cloreto, sulfato e amônio. A queima de biomassa durante a estação seca parece ser a principal responsável pela alta deposição destes íons naquele local. As carvoarias da região, por outro lado, as quais operam durante todo o ano, são responsáveis pelos altos teores de cloreto nas águas de chuva e material particulado, além de injetarem outros íons na atmosfera.

O pH das águas de chuva está em torno de 5 mas, provavelmente a alta emissão de amônio concorre para neutralizar a acidez. Por outro lado, o balanço iônico não explicaria o valor de pH encontrado, o que leva a admitir a probabilidade de que os ácidos orgânicos controlam o pH das águas de chuva.

Uma comparação entre Campo Grande e outras cidades brasileiras, industrializadas, evidencia a importância das queimadas como fonte de poluição atmosférica. Em particular, a comparação entre os resultados obtidos para duas cidades com características

semelhantes, e para um mesmo período - São José dos Campos e Campo Grande- demonstra que a influência das fontes poluidoras sazonais (no caso, as queimadas) podem ser importantes, mesmo quando comparadas com atividades antrópicas permanentes (indústrias). O tráfico de veículos (outra fonte de poluição permanente) deve provavelmente interferir de modo semelhante em ambas cidades, visto que possuem população similar.

Sugeriu-se um método de avaliação da deposição seca, considerando-se a diferença na deposição úmida obtida através de concentrações iônicas das amostras "bulk" e "wet only". Os resultados concordam razoavelmente com os cálculos de deposição seca obtidos através do estudo dos aerossóis para cálcio, potássio, magnésio, sulfato e nitrato. Por outro lado, a deposição úmida prevalece sobre a seca apenas para cloreto, sulfato, nitrato e amônio.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos o CNPq, a FAPESP e o Projeto Amazônia do INPE pelo apoio financeiro, assim como a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul e também aos nossos técnicos e estudantes que colaboraram neste projeto. Somos também gratos aos revisores pelos seus comentários e sugestões.

## REFERÊNCIAS

- ARTAXO P., GERAB, F., YAMASOE, M. & MARTINS, J. V. - 1994 - Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon basin. *J. Geophys. Res.*, **99**: 22,857-22,868.
- ARTAXO P. & HANSSON, H.-C. - 1995 - Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. *Atm. Environ.*, **29**: 393-402.
- BERNER, E. K. & BERNER, R. A. - 1996 - Global environment. Water, air, and geochemical cycles. Prentice Hall, 376p.
- FORTI, M.C., MOREIRA-NORDEMANN, L. M., ANDRADE, M. F. & ORSINI, C. Q. - 1990 - Elements in the precipitation of São Paulo City (Brazil). *Atm. Environ.*, **24B**: 355-360.
- GIRARD, P., MOREIRA-NORDEMANN, L. M. & RÉ POPPI, N. - 1997 - Biomass burning and atmospheric



- chemistry in central Brazil -I. Aerosols. *J. Geophys. Res.*, No prelo.
- HANSON, P. Z., & LINDBERG, S. E. - 1990-** Dry deposition of reactive nitrogen compounds: a review of leaf, canopy and non foliar measurements. *Atm. Environ.*, **25A**: 1615-1634.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M., FORTI, M. C., DI LASCIO, V. L., ESPÍRITO SANTO, C. M. & DANELON, O. M. - 1988-** Acidification in Southeastern Brazil, in *Acidification in Tropical Countries*, H. Rodhe & R. Herrera editores, John Wiley and Sons, New York, p.257-296.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M., DANELON, O. M., MAGALHÃES, A. L., FERREIRA, C., PANITZ, C. M. N., SANTIAGO, M. M., SILVA FILHO, E. & SOUZA, C. F. - 1991 -** Impactos Ambientais na Precipitação da Costa Brasileira. *Anais do 3º Cong. Bras. de Geoquímica e 1º Cong. de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, vol. 1., pp. 406-409. São Paulo, Brasil.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M., GIRARD, P. & RÉ POPPI, N. - 1997 -** Biomass burning and atmospheric chemistry in central Brazil -II. Rainwater. *J. Geophys. Res.*, No prelo.
- NICHOLSON, K.W. - 1988 -** The Dry Deposition of Small Particles: A Review of Experimental Measurements. *Atm. Environ.*, **22**: 2653-2666.
- ORSINI, C. Q., TABACNICKS, M. H., ARTAXO, P., ANDRADE, M. F. & KERR, A. S. - 1986 -** Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. *Atm. Environ.* **20**: 2259-2269.
- PEREIRA, E.B., SETZER, A. W., GERAB, F., ARTAXO, P. E., PEREIRA, M. C. & MONROE, G. - 1996 -** Airborne measurements of aerosols from burning biomass in Brazil related to the TRACE-A experiment. *J. Geophys. Res.* **101**: 23,983-23,992.
- SANHUEZA, E. - 1991 -** Effects of Vegetation Burning on the Atmospheric Chemistry of the Venezuelan Savanna, in *Global Biomass Burning: Atmospheric Climatic and Biospheric Implications*, J. S. Levine editor, MIT press, Cambridge, Massachusetts, p.3-21.
- SEHMEL, G.A. - 1980 -** Particle and gas dry deposition. A review. *Atm. Environ.*, **14**: 983-1011.
- SOUZA, A., OLIVEIRA, C. R. & LAURETTO M. S. - 1991 -** Potencial climático para zoneamento e planejamento agrícola do Mato Grosso do Sul. *Lav. Arroeira, Porto Alegre*, **44**, **395**: 16-19.
- TALBOT, R. W., ANDRAE, M. O., BERRESHEIM, H., ARTAXO, P., GARSTANG, M., HARRIS, R. C., BEECHER, K. M. & LI, S. M. - 1990 -** Aerosol chemistry during the wet season in Central Amazonia: The influence of long range transport. *J. Geophys. Res.*, **95**: 16,955-16,969.
- VIEIRA, B.M., FORTI, M. C., TAVARES, M. F. M. & MOREIRA-NORDEMANN, L. M. - 1988 -** Na, Ca, K, Mg, e Cl atmosféricos na região leste do estado de São Paulo. *Rev. Bras. Geofis.* **6**, **1**: 17 -23.
- YAMASOE M. A. - 1994 -** Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. Tese de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo (USP).

Submetido em: 26/09/96

Revisado pelo(s) autor(es) em: 21/02/97

Aceito em : 15/03/97

## Publicación de Tesis y Disertaciones

Para publicación de Tesis y Disertaciones en la *Revista Brasileira de Geofísica*, por favor enviar una copia en papel y en disquete, con los títulos y resúmenes en portugués o castellano y en inglés, ambos con un máximo de 500 palabras.

Incluir el nombre del autor(a), del orientador, departamento y universidad, título obtenido, y fecha de la defensa de tesis. No incluir referencias o ilustraciones.

## CHEMICAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC PRECIPITATION IN THE CERRADO REGION

The study of the atmospheric chemical composition allows not only to gain understanding about the geochemical behavior of the elements and ions in this medium but also to establish an environmental diagnosis of the atmosphere. This type of study became very important in the last decades when it was realized that the atmosphere was the most intensively polluted compartment of the global ecosystem. As a consequence, humans may suffer respiratory affections and experience visibility problems, aquifers and soils are contaminated by polluted rains, and the fauna and flora may deteriorate under certain conditions. This is to say that atmospheric pollution also affects all other compartments of the global ecosystem.

This work was realized in the city of Campo Grande (CG) in the Mato Grosso do Sul state located in the Cerrado region (central Brazil). It is also the area that most suffers the effects of biomass burning, currently the sole pollution source along with vehicle traffic, as there is no industries present in the region. However, there is a fundamental difference between the two sources: while vehicles circulate all year round, biomass burning is a seasonal pollution source occurring only during the dry season, from April to September. Furthermore, the study site was chosen because it lays within a region of active burning as indicated by large smoke plumes on satellite images.

During two years (1993-1995) we collected samples of rainwater (wet only and bulk) and aerosols while monitoring the local geoclimatical conditions.

Our objectives were: 1) to study the atmospheric chemical composition in its solid and liquid aspect, 2) to determine the ground deposition flux of ions (wet

and dry deposition), 3) to evaluate the biomass burning atmospheric effect by comparing the atmospheric chemistry of the dry season against that of the wet season, knowing that burnings mainly occur during the dry season; 4) to compare the atmospheric impact of biomass burning (seasonal activity) to the industrial impact (continuous activity), using the results previously acquired in other Brazilian sites.

Items 1 and 3 were treated in other publications (Girard et al., 1997; Moreira-Nordemann et al., 1997). The second and fourth items are presented in this publication along with item 1 as we use ion concentration values obtained in CG to compare with figures from other Brazilian cities.

The CG rainwater shows high contents in chloride, nitrate, sulfate and ammonium. The nitrogen ions wet deposition is greater than the sulfate deposition. The pH of the rainwater is around 5; the high ammonium content neutralizes the strong acids ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ ) present in the rain. The total aerosol content is high ( $55.8 \text{ mg/m}^3$ ) and similar to that determined in industrialized cities. The wet deposition is greater than the dry deposition only considering chloride, sulfate, nitrate and ammonium, otherwise they are equivalent.

We also suggest a new method to estimate the dry deposition using the difference between bulk (B) and wet only (WO) deposition. The B-WO results generally agree well with the calculated dry depositions.

The comparison between the deposition flux in CG and other industrialized Brazilian cities clearly indicates the importance of biomass burning as an atmospheric pollution source.

This is the first study about wet precipitation in the region as well as the first one to publish rainwater and aerosols nitrogen ions results.