

CORRELAÇÕES ENTRE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO, pH E CONDUTIVIDADE EM ÁGUA DE CHUVA DE ARARAQUARA E RIBEIRÃO PRETO. Jeane Gisele Francisco, Raquel F. P. Nogueira, Maria Lucia A. M. Campos^a, Cidelmara Helena Coelho^a. –Química – Química - Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – Campus de Araraquara – ^a USP, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química.

A região que compreende Araraquara e Ribeirão Preto é tipicamente agrícola. Juntas produzem 33 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano (IBGE 2005). Na maior parte dessa região são realizadas queimadas da palha de cana no período de safra, promovendo a emissão de substâncias químicas de composições ainda desconhecidas para a atmosfera. A chuva é um mecanismo eficiente na remoção de materiais particulados e a análise da sua composição pode trazer informações importantes sobre a composição atmosférica. A concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na chuva é um dado importante para o entendimento dos processos envolvidos no ciclo do carbono. Foi anteriormente constatado por Coelho e colaboradores (2005), que a queima de biomassa contribui para o aumento da concentração de COD em água de chuva na cidade de Ribeirão Preto. Sua correlação com os valores de pH e condutividade pode indicar que parte do carbono orgânico dissolvido seja de compostos orgânicos ácidos. Neste trabalho foram feitas estas determinações em amostras de Araraquara e Ribeirão Preto, com objetivo de avaliar as relações de COD bem como avaliar possíveis diferenças na emissão de substâncias orgânicas nos períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar.

A vidraria utilizada na coleta, manuseio e armazenagem da água de chuva foi descontaminada utilizando solução de Fenton, que consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por ferro (II) em meio ácido (Eq. 1), gerando radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), de alto poder oxidativo.

As concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro utilizadas foram 100 mmol L^{-1} e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ respectivamente.



Toda a vidraria foi submetida ao tratamento por uma hora com a solução de Fenton. Após este período, o material foi retirado da solução, enxaguado com água desionizada e colocado para secar sobre papel alumínio, em recipiente fechado forrado com o mesmo.

No período que engloba os meses de janeiro de 2005 a julho de 2006, realizou-se a amostragem utilizando um coletor automático, instalado na laje do Instituto de Química. Este sistema é composto por funil de plástico, que neste trabalho foi forrado com papel alumínio para evitar contato da água de chuva com polietileno, frasco de vidro âmbar e haste de vidro descontaminados com o reagente de Fenton. O coletor automático é provido de um sensor que ao receber as primeiras gotas de chuva abre a tampa do funil coletor, sendo que na ausência de chuva, a tampa é fechada automaticamente.

A filtração das amostras foi realizada em capela de fluxo laminar após cada evento de chuva, utilizando-se membrana de fibra de vidro de porosidade $0,7 \mu\text{m}$ previamente calcinada a 450°C durante 6 horas (Kaplan et al., 1994). Antes da filtração a membrana é lavada com 20 ml de água desionizada e condicionada com cerca de 20 ml da própria água de chuva, quando o volume permite.

Para determinação COD foi utilizado um analisador de carbono TOC 5000 A SHIMADZU, anteriormente calibrado com os devidos padrões de ftalato de potássio. As determinações de COD nas amostras de água de chuva foram realizadas com catalisador de sensibilidade normal, que consiste de platina suportada em esferas de alumina, devido aos valores encontrados nas amostras relativamente elevados ($100\text{-}2000 \mu\text{mol L}^{-1}$).

As determinações de COD geralmente são feitas imediatamente após a filtração. Quando isto não é possível, a amostra filtrada fica armazenada em frasco de vidro âmbar previamente descontaminado, vedado com batoque e fita de teflon, sob refrigeração a 4°C por no máximo sete dias. As amostras de

Ribeirão Preto foram filtradas dentro de no máximo 24 h após a coleta, e mantidas sob refrigeração durante o transporte, utilizando caixas de isopor e conservantes térmicos até chegarem em Araraquara, onde foram realizadas as determinações de concentração do carbono orgânico dissolvido.

A determinação do pH das amostras é realizada utilizando um pHmetro da marca Qualitron com eletrodo de vidro combinado. A calibração do equipamento é feita utilizando solução tampão de pH igual a 4,00 e 7,00 e uma solução de HCl (aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) padronizada, usada para correção dos valores de pH devido à baixa força iônica das amostras de água de chuva (Durst et al., 1994).

Para realização das medidas de pH primeiramente calibrou-se o pHmetro utilizando as soluções tampão, em seguida foi medido o pH da solução padronizada de HCl, em béquer vedado com filme de PVC, sob agitação constante, com o auxílio de um agitador mecânico e uma barra magnética, durante 25 minutos até a estabilidade do pH. Outra alíquota de HCl foi transferida a um novo béquer e a medida do pH experimental foi feita. Para a correção do valor de pH das amostras, foi calculado o valor do pH teórico do ácido clorídrico padronizado a partir a concentração dos íons H^+ . (Eq. 2)

$$pH_{\text{Teórico}} = -\log[H^+](2)$$

Para as correções dos valores de pH, a diferença entre o pH experimental e o pH teórico foi somada aos diferentes valores de pH das amostras de água de chuva.

A determinação da condutividade das amostras de água de chuva foi feita utilizando um condutivímetro modelo GLP 32 da marca Crison. A calibração do equipamento foi feita utilizando-se soluções de KCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

A média ponderada pelo volume (MPV) de COD para as cidades de Araraquara e Ribeirão Preto nos períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar foi calculada de acordo com a equação 3:

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n COD_i V_i}{V_{\text{total}}}(3)$$

Sendo que COD_i é a concentração de carbono orgânico em cada amostra, V_i é o volume de chuva de cada evento e V_{total} é a soma de todos volumes coletados, cujos resultados estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: MPV de COD das chuvas em todo o período e nos períodos de safra (abril-outubro) e entressafra (novembro-março).

Sítio de amostragem	MPV ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		
	Todo período	Entressafra (chuvoso)	Safra (seco)
Araraquara (01/2005 a 07/2006)	343 (n= 59)	325 (n=35)	379 (n=24)
Ribeirão Preto (07/2004 a 05/2006)	273 (n = 132)	206 (n=85)	450 (n=47)

As concentrações médias (MPV) de COD tanto para Ribeirão Preto como para Araraquara foram superiores àquelas observadas em regiões também com grande influência da queima de biomassa, como a região Amazônica (MPV= $159 \mu\text{mol L}^{-1}$; Willian et al., 1997) e a região de Piracicaba (MPV= $94,4 \mu\text{mol L}^{-1}$; Lara et al., 2001). Na Amazônia, a concentração de COD no período de seca foi praticamente o dobro

do que no período de chuva. Esta tendência foi bastante clara em Ribeirão Preto, que pode ser atribuída à maior emissão de espécies orgânicas para a atmosfera no período de maior queima de biomassa. Porém, em Araraquara a diferença entre os dois períodos foi menos evidente.

Em Araraquara, as concentrações de COD nas chuvas de novembro de 2005 foram muito elevadas, indicando a possibilidade de ainda haver intensa queimada de biomassa naquele período. Incluindo este mês no cálculo da média ponderada para COD na época de safra temos $396 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $288 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=30$) na entressafra, evidenciando uma maior sazonalidade. À medida que a série temporal avançar as tendências poderão ser melhor esclarecidas.

A figura 1 mostra as concentrações de COD em todo o período de coleta, que foi subdividido em período de safra e entressafra da cana-de-açúcar.

Quando analisado o primeiro período de safra na cidade de Araraquara, observa-se grande variação de COD que se estabelece entre $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $1100 \mu\text{mol L}^{-1}$. Na entressafra apresentada na figura 1A, as variações vão de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $900 \mu\text{mol L}^{-1}$.

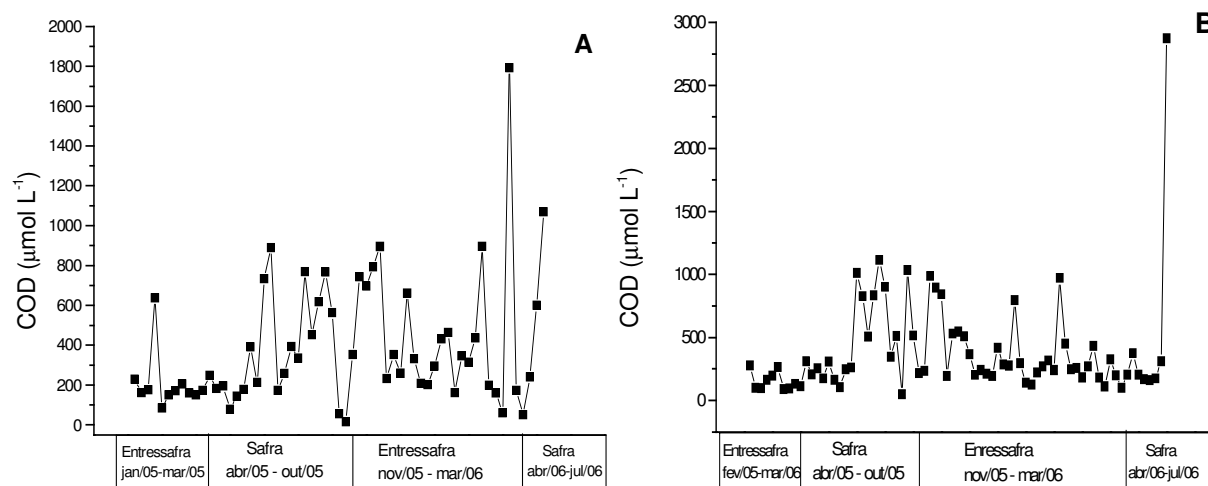


Figura 1: COD em água de chuva de Araraquara (A) e de Ribeirão Preto (B)

A figura 1B mostra que no período de entressafra os valores da concentração de COD se mantêm regulares em torno de $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. Na primeira safra analisada, é notável o aumento da concentração de COD que para esse período apresenta valores próximos de $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. No segundo período de entressafra, doze das vinte e uma amostras coletadas e analisadas possuem valores de COD inferiores a $400 \mu\text{mol L}^{-1}$. A segunda safra considerada (até o mês de julho de 2006) mostra a tendência crescente da concentração de COD para esse período.

A média aritmética dos valores de pH das amostras de Araraquara, foi de $4,74 \pm 0,91$ ($n = 59$), sendo, no entanto, notável o número de amostras ($n=28$) que tem seu pH no intervalo entre 3,7 e 4,5 o qual é bastante baixo. Para verificar se há uma tendência proeminente de ácidos orgânicos que contribuem para o baixo valor de pH, foi feita uma relação entre COD e pH com os dados obtidos nas cidades de Araraquara e Ribeirão Preto ($n=73$). Observou-se a ausência de correlação entre os dados, que indica que os ácidos orgânicos não são predominantes na acidificação atmosférica.

Apesar de haver um número reduzido de amostras, a correlação entre COD e condutividade em Araraquara foi realizada como exercício, pois se espera que este tipo de análise possa esclarecer se durante a safra da cana-de-açúcar há emissões de substâncias orgânicas ácidas. Pôde-se notar que os valores mais elevados de COD para as amostras de chuva de Araraquara apresentam maior condutividade, e estes estão

correlacionados aos menores valores de pH, sugerindo que espécies orgânicas ácidas ao se ionizarem contribuem para o aumento da condutividade.

Para as cidades de Araraquara e Ribeirão Preto durante o período seco de entressafra da cana-de-açúcar, os valores de COD se mantêm relativamente baixos, já no período chuvoso de safra, há um crescente valor de COD, constatando que a queima de biomassa contribui para o aumento de COD. Na região de Araraquara e Ribeirão Preto há maior deposição de COD do que a Amazônia e na região de Piracicaba, regiões bastante afetadas pela queima de biomassa. A determinação de pH não estabelece com clareza uma relação com o COD das amostras de água de chuva. No entanto há um grande número de amostras em um intervalo de pH baixo. A variação da condutividade na chuva está relacionada ao pH, tendo em vista a alta condutividade que os íons H^+ .

Referências Bibliográficas

- COELHO C. H.; DAMETTO P. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. .M. Carbono orgânico dissolvido em águas de chuva de importantes regiões canavieiras do estado de São Paulo. **28ª. Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, livro de resumos AB-083, 2005.
- CONCEIÇÃO F. T.; BONOTTO D. M.; Weathering rates and anthropogenic influences in a sedimentary basin, São Paulo State, Brazil. **Applied Geochemistry** 19: 575-591, 2004.
- DURST, R. A.; DAVISON, W.; KOCH, W. F. Recommendations for the electrometric determination of the pH of atmospheric wet deposition (acid rain). **Pure & Applied Chemistry**, 66 (3): 649-658, 1994.
- FORNARO, A.; GUTZ, I.G.R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2- contribution of formic and acetic acid. **Atmospheric Environment**, 37: 117-128, 2003.
- KAPLAN, L. A. A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. **Limnology and Oceanography**, 39; 1470-1476, 1994.
- KIEBER, R.J.; PEAKE, B.; WILLEY, J.D.; AVERY, G.B. Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. **Atmospheric Environment**, 26: 3557-3563, 2002.
- 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. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, 35: 4937-4945, 2001.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ, D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, 48(4), 385-391, 2002
- ROCHA, G. O.; ALLEN, Andrew G; CARDOSO, A. A.; FRANCO, Alexandre . Sources of Atmospheric Acidity in an Agricultura-Industrial Region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, USA, v. 108, n. 4207, 2003.
- SUGIMURA, Y.; SUZUKI, Y. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. **Marine Chemistry**, 24: 105-131, 1988.
- THOMAS, C.; CAUWET, G.; MINSTER J-F. Dissolved organic carbon in the equatorial Atlantic Ocean. **Marine Chemistry**, 49, 155-169, 1995.
- WILLIAMS, M. R.; FISCHER, T. R.; MELACK, J. M. The composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, 31: 207-217, 1997.