



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS
LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA GEOLÓGICA – SETOR DE GEOQUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E GEOLÓGICA**



**PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA
FÍSICA - QUÍMICA - GEOLÓGICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS PRECIPITAÇÕES ATMOSFÉRICAS DO
MUNICÍPIO DE RIO GRANDE, RS.**

Geógrafa Susane Silva de Sá

Orientador: Prof. Dr. Paulo Baisch

Co-orientador: Prof. Dr. Nicolai Mirlean

Rio Grande, agosto de 2005.

Agradecimentos

A realização desta pesquisa dependeu de várias etapas, as quais não se realizariam se não fossem as pessoas que me ajudaram diretamente como:

Prof. Dr. Paulo Baisch, com a orientação;

Prof. Dr. Nicolai Mirlean, com a co-orientação;

Prof^a. Dr^a. Isabel Machado, não só pela realização das análises e interpretações cromatográficas, mas muito mais pelos ensinamentos disponibilizados durante todo o percurso do curso;

Prof. Dr. Pedro Sanches, por ter aceitado o convite para compor a banca avaliadora, muito obrigada;

A turma do LOG:

O Manolo e também o Milico, obrigada pelas saídas e por ouvirem minhas lamentações durante os trajetos;

O Clabis, obrigada por alguma eventual saída e por sempre atender o que eu solicitava.

O Prof. Griep pelas vezes em que não havia viatura disponível, ele abriu mão do próprio carro. Muito obrigada!

O Prof. Dr. Carlos Hartman pelo empréstimo do GPS, para georeferenciar os pontos de coleta.

Os colegas Vinícius, Frederico, Everton, Eder, Eduardo, Adriana e a Priscila sempre que precisei de alguma ajuda, eles contribuíram.

O meu fiel amigo Cristian, ajudou muito desde o início, nos estudos das disciplinas, na confecção dos coletores, nas coletas enfim pela pessoa que é;

A minha também fiel amiga Cris pelas ajudas, cumplicidade e amizade na realização das etapas do nosso curso;

A minha outra também fiel amiga Marina, pela grande ajuda, contribuíste muito com teu conhecimento. Salve a mestra!

A mais cúmplice de todas a amigona Francine, sem ti essa pesquisa teria sido ainda mais difícil!

A minha amada sobrinha, que abriu mão do seu conforto me emprestando seu note book, quando o meu computador estragou.

A minha grandiosa e amada família, que sempre apoiaram e entenderam minhas ausências

Pai

Mãe

e

Filho

Obrigada por tudo, eu amo vocês!

E o principal de todos

A Deus, obrigada senhor! Pois sem ele nada acontece.

Resumo

Estudos precedentes reportam que a cidade do Rio Grande sofre impactos causados principalmente pelas indústrias de fertilizantes. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar o comportamento geoquímico de cátions e ânions nas precipitações atmosféricas no município, com vistas a identificar o nível de contaminação antrópica.

Foram instalados nove coletores de precipitação total (bulk) instalados na região industrial, urbana e rural do município; e um coletor de precipitação úmida (automático) na estação do Campus Carreiros-FURG. Foram coletadas chuvas no período de junho de 2004 a fevereiro de 2005. Foram analisados os ânions nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), e fluoreto (F^-); e os cátions: amônio (NH_4^+), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), por cromatografia iônica líquida. Determinou-se também o volume total, pH, Eh, condutividade e alcalinidade.

Segundo o critério de balanço iônico foram aceitas 93 amostras de precipitação total e 5 amostras de precipitação úmida. Os íons que apresentaram as concentrações médias mais elevadas foram o Cl^- , seguido do Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} e F^- . As interpretações dos resultados através de estatísticas multivariadas permitiram classificar os íons em três grupos: o primeiro predominantemente antrópico (NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , F^- , K^+ e NO_3^-); o segundo, com pouca influência antrópica (Mg^{2+}); e o terceiro com muito pouca/nenhuma influência antrópica (Cl^- e Na^+), evidenciando uma origem marinha.

As proporções da razão natural e antrópica mostram que os íons NH_4^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , F^- , e NO_3^- são essencialmente de origem antrópica; o SO_4^{2-} e K^+ são predominantemente antrópicos; o Mg^{2+} tem pouca influência antrópica; e o Cl^- não possui influência antrópica. Conclui-se que o parque industrial é a principal fonte de íons contaminantes para a atmosfera local, principalmente as fábricas de fertilizantes.

Palavras Chave: Precipitação total; precipitação úmida; íons maiores; poluição atmosférica; spray marinho.

Abstract

The city of Rio Grande suffers major impacts from the fertilizer factories. The main objective of this work is to provide a characterization of the cations and anions geochemical behavior on the atmospheric precipitations, focusing on the anthropic contamination assessment of the study area.

Sampling was performed with 9 total precipitation collectors (bulk) located in the industrial, urban and rural areas. Also, one automatic sampler was installed in the University Campus. Precipitation samples were collected from June of 2004 to February of 2005. The analyzed anions were: nitrate (NO_3^-), phosphate (PO_4^{3-}), sulphate (SO_4^{2-}) chloride (Cl^-) and fluoride (F^-); and the cations: ammonium (NH_4^+), sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}); by ionic liquid chromatography. Additional determined parameters were: total volume, pH, Eh, conductivity and alkalinity.

A number of 93 bulk and 5 humid precipitation samples were accepted by ionic balance criterion. The ions that presented high average values were: Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} and F^- . Results interpretation was done by multivariate statistic analysis. Three groups were identified: 1) mainly anthropic (NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , F^- , K^+ e NO_3^-); 2) little anthropic influence (Mg); 3) none or little anthropic influence (Cl^- e Na^+) which represents marine natural sources.

The proportion ratios of natural and anthropic ions showed that NH_4^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , F^- , and NO_3^- are essentially from anthropic origin; SO_4^{2-} and K^+ are mainly anthropic; Mg^{2+} has little anthropic influence and Cl^- has no anthropic influence. In conclusion, the industrial park is the main source of anthropic ions for the local atmosphere, namely the fertilizer factories.

Key Words: Bulk precipitation; wet precipitation; major ions; atmospheric pollution; marine spray.

Lista de siglas

E: Leste

Eh: Potencial de oxi-redução

N: Norte

NE: Nordeste

NW: Noroeste

p: Nível de significância

pH: Potencial hidrogeniônico

R: Correlação

S: Sul

SE: Sudeste

SW: Sudoeste

W: Oeste

Cl⁻: Cloreto

NO₃⁻: Nitrato

PO₄³⁻: Fosfato

SO₄²⁻: Sulfato

F⁻: Fluoreto

NH₄⁺: Amônio

Na⁺: Íon sódio

K⁺: Íon potássio

Ca²⁺: Íon cálcio

Mg²⁺: Íon magnésio

H⁺: Hidreto

exc: proporção da razão natural e antrópica

Lista de unidades

km: Quilômetro

µm: Micrômetro

cm: Centímetro

L: Litro

mL: Mililitro

µEq.L⁻¹: Microequivalente por litro

mEq.L⁻¹: Miliequivalente por litro

%: Porcentagem

mg.L⁻¹: Miligrama por litro

mg.kg⁻¹: Miligrama por quilograma

mol.L⁻¹: Mol por litro

mg.m⁻³: Miligrama por metro cúbico

Índice

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	IV
ABSTRACT	VI
LISTA DE SIGLAS	VII
LISTA DE UNIDADES	VIII
I. INTRODUÇÃO	1
1. A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL	1
2. OS POLUENTES NA ATMOSFERA	2
3. PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA	9
4. ESTUDOS PRECEDENTES	12
4.1. MUNDIAL	12
4.2. REGIONAL	15
5. JUSTIFICATIVA	18
6. OBJETIVOS	19
6.1. OBJETIVO GERAL	19
6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
7. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	20
7.1. ASPECTOS FÍSICO-GEOGRÁFICOS E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	20
7.2. ASPECTOS SÓCIO-ECONÔMICOS: POPULAÇÃO E URBANIZAÇÃO	23
II. MATERIAIS E MÉTODOS	25
1. LOCAIS DE AMOSTRAGEM	25
2. AMOSTRADORES	26
3. FREQUÊNCIA DE AMOSTRAGEM	28
4. LAVAGEM DO MATERIAL DE COLETA E AMOSTRAGEM	28
5. ANÁLISES QUÍMICAS	29
5.1. CONDUTIVIDADE, pH E EH	29
5.2. ALCALINIDADE	30
5.3. ÍONS MAIORES	30
5.4. DADOS METEOROLÓGICOS	31
5.5. CÁLCULOS UTILIZADOS	31
5.5.1. VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS	31

5.5.2. BALANÇO IÔNICO	32
5.5.3. MÉDIA PONDERADA PELO VOLUME.....	32
5.5.4. CÁLCULO DO EXCESSO DE ÂNIONS E CÁTIIONS DE ORIGEM NÃO MARINHA	33
5.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	33
5.6.1. ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS E ANÁLISE FATORIAL.....	33
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
1. ANÁLISE DESCRITIVA	35
1.1. COMPARAÇÃO ENTRE A PRECIPITAÇÃO TOTAL E ÚMIDA.....	39
1.2. DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS AO LONGO DA ÁREA	41
1.3. DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS AO LONGO DA ÁREA POR MAPAS DE ISOLINHAS	45
1.4. RELAÇÃO DOS VENTOS COM OS TEORES IÔNICOS	49
1.5. DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS AO LONGO DO TEMPO	51
2. ANÁLISE ESTATÍSTICA	55
2.1. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO	55
2.2. ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS	56
2.3. ANÁLISE FATORIAL	59
2.4. CÁLCULO DA PROPORÇÃO DOS ÍONS DE ORIGEM NATURAL E ANTRÓPICA.....	61
IV. CONCLUSÕES	66
V. BIBLIOGRAFIA.....	68
VI. ANEXOS	74

Índice de Tabelas

Tabela 1: Atual estrutura do setor industrial de Rio Grande.....	24
Tabela 2: Localização das estações de amostragem de precipitação.....	26
Tabela 3: Concentrações médias, mínimas e máximas de íons encontrados na precipitação total (bulk) de Rio Grande, no período de junho de 2004 a fevereiro de 2005.	36
Tabela 4: Hierarquia dos íons encontradas em outros estudos.	37
Tabela 5: Comparação das médias ponderadas pelo volume (MPV) com outros estudos..	38
Tabela 6: Comparação entre os valores de concentração de íons na precipitação total e úmida.	40
Tabela 7: Concentrações médias dos íons em cada uma das direções de vento registrada.	50
Tabela 8: Matriz de correlação (coeficiente de Pearson) obtidas para as variáveis estudadas na precipitação total da região de Rio Grande	55
Tabela 9: Carga fatorial das variáveis na constituição dos principais eixos da Análise das Componentes Principais (dados chuva μEq).	56
Tabela 10: Variância associada às componentes principais e os parâmetros associados a cada componente.	57
Tabela 11: Razões das concentrações de íons	62
Tabela 12: Concentrações médias de origem não marinha (exc) nas amostras de precipitação na região de Rio Grande, período de junho/2004 a fevereiro/2005.	64
Tabela 13: Resultados brutos para coleta de 11 de junho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	74
Tabela 14: Resultados brutos para coleta de 17 de junho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	74
Tabela 15: Resultados brutos para coleta de 02 de julho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	74
Tabela 16: Resultados brutos para coleta de 23 de julho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	75
Tabela 17: Resultados brutos para coleta de 02 de agosto ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	75
Tabela 18: Resultados brutos para coleta de 11 de agosto ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	75
Tabela 19: Resultados brutos para coleta de 23 de agosto ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	76
Tabela 20: Resultados brutos para coleta de 10 de setembro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	76
Tabela 21: Resultados brutos para coleta de 14 de outubro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	76
Tabela 22: Resultados brutos para coleta de 17 de novembro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	77
Tabela 23: Resultados brutos para coleta de 17 de dezembro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	77
Tabela 24: Resultados brutos para coleta de 10 de fevereiro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).	77
Tabela 25: Condutividade, pH e volume total recolhido de precipitação em cada evento amostrado.....	78

Índice de Figuras

Figura 1: Localização da área de estudo.....	20
Figura 2: Localização das estações de coleta.	25
Figura 3:Foto do amostrador de precipitação total “bulk”.	27
Figura 4:Foto do amostrador automático de precipitação úmida.....	28
Figura 5: Cromatógrafo iônico (Metrhon[®]) empregado para análise de íons maiores	31
Figura 6: Concentrações de ânions e cátions ao longo das estações de coleta.	44
Figura 7: Mapas de distribuição espacial com isolinhas calculadas sobre as médias de concentração, para cada íon, na precipitação total de Rio Grande.....	48
Figura 8: Concentrações de ânions e cátions ao longo do período de amostragem.	54
Figura 9: Projeção plana para as componentes principais 1 e 2.....	58
Figura 10: Gráfico dos fatores 1, 2 e 3, com rotação Varimax.	60
Figura 11: Porcentagem média dos íons de origem antrópica ou não marinha (excesso)..	65

I. Introdução

1. A poluição atmosférica e o desenvolvimento industrial

O problema da poluição vem comprometendo a qualidade ambiental do planeta desde os primórdios do desenvolvimento tecnológico. Com a descoberta do fogo, por exemplo, o homem começou, inconscientemente, a sua contribuição para a degradação da qualidade do ar. A poluição do ar vem tornando-se preocupante nos grandes centros urbanos, devido ao aumento da industrialização, somado com o crescente uso de veículos automotores, desde a primeira metade do século XX. Episódios de poluição excessiva causaram aumento nos números de morte em algumas cidades da Europa e Estados Unidos (Braga, 2003). A poluição atmosférica já não atinge somente as grandes potências industrializadas. Em alguns dos grandes centros do mundo em desenvolvimento, tais como México, Cubatão, Santiago, São Paulo, assim como em cidades brasileiras de menor porte, estão sendo tomadas medidas no sentido de desenvolver estudos para que sejam conhecidos e amenizados os impactos dos poluentes atmosféricos.

No Brasil, com o crescimento da industrialização, dentro de suas dimensões continentais, já foram desenvolvidos muitos estudos relativos aos impactos da poluição atmosférica e da chuva ácida associado ao transporte de longa distância de poluentes entre os estados e além das fronteiras brasileiras.

Atualmente, a emissão dos poluentes na atmosfera é uma das principais preocupações em muitas cidades brasileiras, pois vêm causando alterações na qualidade ambiental, como no caso da cidade de Rio Grande. Esta sofre com impactos provocados pelos assentamentos do complexo industrial-portuário. Vários trabalhos de monitoramento de qualidade do ar, efetuados principalmente pela FEPAM desde 1986, mostram que em diversas áreas urbanas da cidade, os teores de dióxido de enxofre e particulado total em suspensão, ultrapassam freqüentemente os limites máximos da qualidade do ar. É muito significativa a contribuição antrópica, pois o parque

industrial, dominado por indústrias químicas, considerado de alto grau de poluição atmosférica, contribui em maior parte, já que as indústrias encontram-se próximas às regiões urbanizadas da cidade. Os processos industriais geram uma variedade de contaminantes que, junto à operação de queima de combustíveis, dão origem a uma elevada quantidade de poluentes como compostos de flúor, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos voláteis e material particulado.

Dois grupos basicamente constituem o perfil industrial do município, o grupo químico e o grupo alimentício. O primeiro é representado pela atividade de refino de petróleo e pelas plantas produtoras de fertilizantes, o segundo por indústrias de transformação de pescados, frigoríficos e refino de óleo de soja, o qual gera uma mistura de gases odoríferos.

Além de dióxido de enxofre e material particulado resultam dessas empresas emissões de amônia, oriunda principalmente no processo de granulação de fertilizante. Além disso, são produzidos fluoretos como tetrafluoreto de silício (sólido) e fluoreto de hidrogênio (gasoso), emitidos no processo e na cura (conclusão do processo de acidificação da rocha fosfática) tanto do superfosfato simples como superfosfato triplo.

2. Os poluentes na atmosfera

O nível de poluição ou da qualidade do ar é freqüentemente medido pela quantificação das substâncias poluentes presentes no mesmo. Considera-se poluente do ar qualquer substância que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem público, danoso aos materiais, fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade, segundo o Portal do Meio Ambiente (2005).

Na atmosfera existem diversas substâncias, onde parte delas se dissolve na água e outra parte reage quimicamente, dependendo das características das substâncias químicas predominantes e das condições físicas atmosféricas (tais como teor de umidade e turbulência). As substâncias poluentes podem ter origem na emissão direta pelas fontes, ou podem ser formadas na

atmosfera, através de reações fotoquímicas e químicas dos poluentes originais, principalmente por oxidação do NO_x ou SO₂ emitidos.

O comportamento dos poluentes na atmosfera é complexo e envolve aspectos que dependem de fatores de natureza física, química, meteorológica e geográfica. Os poluentes emitidos podem se transformar em substâncias mais tóxicas do que seus precursores, resultando em danos consideráveis à vegetação, solos, organismos, além das construções civis.

Para a área de estudo existem alguns trabalhos realizados sobre os principais poluentes encontrados nas precipitações atmosféricas da região. Os fluoretos são uma das principais emissões na região, causando uma considerável degradação na qualidade atmosférica e conseqüentemente no restante do ecossistema do município. O impacto por fluoretos na região de Rio Grande nas precipitações, solos e águas subterrâneas é atribuído essencialmente à atividade das indústrias de fertilizantes (Garcia et al., 2000; Mirlean et al., 2002).

A contaminação estimada por fluoretos é muito elevada tanto na região urbana quanto na industrial de Rio Grande, onde foram estimados por modelagem valores que ultrapassam em 100 vezes os valores máximos permitidos (Brigoni, 1983). Esse impacto causa danos em áreas reflorestadas próximas das indústrias de fertilizantes, nos isoladores de vidro da rede de distribuição de alta tensão elétrica (Brigoni, 1983), fluorose em bovinos (Riet-Correa et al., 1983) e danos para outros organismos (Giesta e Almeida, 1995; Mendes et al., 1996). Assim sendo é possível antever um processo de deteriorização da qualidade dos solos da região, ou ainda causar crises agudas de doenças respiratórias em seres humanos.

Mirlean et al. (2002) procurou identificar na mesma região do presente estudo a propagação do flúor na atmosfera a partir de análises de água da chuva, água subterrânea e da camada superficial dos solos, utilizando meios como "coletores naturais" do flúor dispersado na atmosfera. Para determinação das concentrações de flúor, como fluoreto, na água e no solo, foi empregado o método potenciométrico utilizando um eletrodo de íon seletivo sensível a fluoreto.

O flúor ocorre naturalmente na crosta terrestre, como elemento traço em certas rochas e na biosfera, apresentando extrema reatividade. Alguns compostos de flúor, como flúor elementar e o fluoreto de hidrogênio, são muito tóxicos e menos encontrados no ambiente. Devido a sua alta reatividade transformam-se em compostos mais estáveis.

O background mundial de fluoreto nas chuvas é de 0,089 mg. L⁻¹ (Beus et al., 1976). Importantes fontes naturais de flúor para a atmosfera são a atividade vulcânica, com uma estimativa de emissão mundial total de flúor de 7,3 x 10⁶ ton.ano⁻¹; e aerossóis marinhos, devido ao seu caráter conservativo e alto teor nas águas marinhas (1,3 mg.L⁻¹).

Entretanto as fontes antropogênicas têm uma maior importância em escala local. Freedman (1995) cita uma estimativa de 10⁵ ton.ano⁻¹ de lançamento de flúor para atmosfera devido a atividades antropogênicas, nos Estados Unidos, no ano de 1985. Certos processos industriais podem emitir para atmosfera material em suspensão rico em flúor. Na forma de material particulado, os minerais fluorita, fluorapatita e criolita podem ser originados em processos antropogênicos e naturais; ácido fluorossilícico pode compor aerossóis secundários, formados pela hidrólise de SiF₄ (Freedman, 1995).

Em se tratando dos ecossistemas naturais, alguns estão adaptados a altas concentrações de flúor que podem ocorrer naturalmente, como em ambientes marinhos, onde os organismos estão expostos durante longos períodos e usam de seus mecanismos fisiológicos para desintoxicar e eliminar o fluoreto. Entretanto, em ambientes continentais, nem todos os sistemas biológicos estão adaptados a concentrações mais elevadas. No caso desse elemento ser introduzido por atividades humanas, pode causar graves prejuízos.

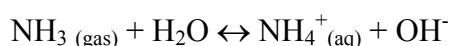
Os efeitos do fluoreto presente na atmosfera e nas precipitações afetam, em maior parte, as plantas, pois esse íon fluoreto penetra no tecido das folhas e possui efeito venenoso cumulativo, causando distúrbios como clorose – perda da pigmentação de clorofila – e queima ou necrose de tecidos (Manahan, 1994).

No solo são observados efeitos químicos causados pela poluição por flúor antes mesmo de ocorrer malefícios a outros organismos, interferindo assim de maneira indireta nas propriedades do solo. O flúor induz a perda de substâncias de matéria orgânica, alumínio, ferro, e elementos-traço, fazendo com que fiquem mais disponíveis para as plantas e mais facilmente lixiviados (Mirlean, 2002).

O flúor na forma iônica (F^-) apresenta toxicidade para os humanos quando ingerido, dependendo da dose e do tempo a que o indivíduo é exposto. Ingestões altas de fluoreto de sódio causam ulcerações nos lábios e nas mucosas bucal e gástrica, reações alérgicas cutâneas, desconforto gastrintestinal, fraqueza, perda de apetite e dor de cabeça (Pillai et al., 1988). Em casos extremos, a doença facilita a quebra dos ossos e as articulações são calcificadas, dificultando a mobilidade do indivíduo e causando dores intensas (Connet, 2000).

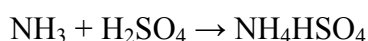
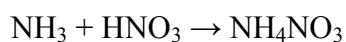
É bastante significativa a assimilação através do ar (vias respiratórias) devido à poluição atmosférica como constatado na China (Yixin et al., 1993). Além disso, em regiões onde há ocorrências de rochas ricas em flúor, a população está exposta à ingestão por causa do enriquecimento natural das águas subterrâneas e superficiais que abastecem as cidades como, por exemplo, no Brasil no estado do Paraná (Pinese et al., 2001). Assim como os compostos de flúor, a amônia (NH_3) também é um poluente com origem nos processos industriais e, eventualmente, em escapamentos acidentais na fabricação de fertilizantes.

O íon amônio (NH_4^+) é formado, também na atmosfera pela reação parcial do gás amônia (NH_3) com a água:



Esta reação, devido à produção de íons hidroxila (OH^-), tende a aumentar o pH da água da chuva (Berner e Berner, 1996). O papel desempenhado pela amônia é de fundamental importância para química ambiental, pois se trata de um composto capaz de tamponar, em determinada extensão, a acidez provocada por gases e partículas (Felix e Cardoso, 2004).

A amônia é removida da atmosfera por sua afinidade com água e também por sua ação como uma base. A amônia é uma espécie-chave na formação e neutralização de aerossóis de nitrato e sulfato em atmosferas poluídas (Manahan, 1994). A amônia, ao reagir com esses aerossóis ácidos, forma sais de amônio, segundo a reação apresentada a seguir. Esses compostos estão entre os sais mais corrosivos em aerossóis atmosféricos (Felix e Cardoso, 2004).



Juntamente com as deposições seca e úmida, as reações de neutralização parecem ser os meios de remoção mais comuns dos compostos ácidos na atmosfera (Felix e Cardoso, 2004). A amônia possui um tempo de residência atmosférica que varia entre uma e duas semanas, podendo ser retirada desta por processos físicos de deposições seca e úmida ou pelos processos químicos descritos acima (Manahan, 1994)

De acordo com Felix e Cardoso (2004), a amônia é um gás incolor a temperatura ambiente, que possui um odor extremamente forte e é consideravelmente mais leve que o ar (densidade relativa ao ar: 0,5963).

A amônia está presente mesmo em ar considerado não poluído, como resultado de processos químicos e bioquímicos naturais. Entre as fontes de amônia na atmosfera, sejam elas naturais ou de atividades humanas, estão os microorganismos, a decomposição de dejetos de animais, o tratamento de esgoto, a manufatura de coque e a manufatura de amônia.

Certos processos industriais podem também emitir amônia, tais como fabricação de fertilizantes (onde é utilizado como fonte de nitrogênio) e na indústria do petróleo (como agente neutralizador). Em algumas indústrias, se utilizam sistemas de refrigeração que empregam amônia, que pode vir a ser liberada acidentalmente para a atmosfera. Devido ao seu pequeno tempo de residência, uma elevada concentração de gás amônia na atmosfera, em geral, é indício de poluição local (Felix e Cardoso, 2004).

Devido a sua elevada solubilidade em água, a amônia se dissolve muito facilmente na umidade existente nos canais de passagem de ar do sistema respiratório, portanto no que diz respeito ao trato das vias superiores do sistema, a amônia é neutralizada. É preciso que ocorram concentrações acima 280 mg.m^{-3} para produzir irritação leve nos olhos e garganta e acima de 1.700 mg.m^{-3} para induzir a formação de edema pulmonar. Porém, para os vegetais não acontece da mesma forma, a ação principal se dá sobre as folhas, produzindo necrose caracterizada pela coloração “verde cozido” nas bordas das folhas, concentrações de 30 mg.m^{-3} , durante 1 hora, são capazes de ocasionar lesões precisas no girassol e no tomate por exemplo; já, durante 4 horas, mas sob 22 mg.m^{-3} , podem ser observadas lesões leves nos mesmos vegetais (Isaía, 1983).

Em ambientes fechados, o vazamento de amônia nos sistemas de refrigeração é o maior problema para pessoas que trabalham durante 8 h diárias, sendo o valor limite sem causar danos à saúde de 30 ppm. Por outro lado esse tipo de problema pode ser detectado facilmente, pois a amônia mesmo em concentrações baixas produz um odor extremamente desagradável (Felix e Cardoso, 2004).

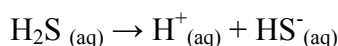
Um dos poluentes mais amplamente emitidos pelas indústrias, além da amônia e o fluoreto, é o dióxido de enxofre, que somados aos outros pode tornar o quadro ambiental mais complexo e preocupante.

Os óxidos de enxofre convencionais (SO_2 e SO_3) são encontrados como produtos estáveis, resultantes, principalmente da combustão de substâncias variadas. A combustão a mais baixa temperatura favorece a formação de SO_3 , e as altas temperaturas favorecem a formação de SO_2 .

O SO_2 tem forte tendência de reagir com oxigênio do ar, porém, na fase gasosa a taxa de reação deste composto é lenta, mesmo sob influência de catalisadores (Pienaar e Helas, 1996).

Áreas de concentrações mais altas estão associadas a áreas de atividade industrial, enquanto que as concentrações mais baixas representam chuvas em áreas fracamente industrializadas. Os valores mais altos de SO_4^{2-} podem ser atribuídos à produção de gás SO_2 nos processos de queima de combustível e sua subsequente oxidação a SO_4^{2-} na água.

Esta é a reação total para o gás H_2S :



A espécie SO_2 pode ser oxidada a SO_3 na presença de agentes oxidantes (ozônio, óxidos de nitrogênio, entre outros oxidantes). O gás SO_2 é muito solúvel em água. O SO_2 pode ser oxidado a SO_3 e a sulfato, de acordo com a reação:



O H_2S também é oxidado a sulfato, e nesse caso pode aumentar a concentração de SO_2 oxidável em duas ou mais vezes (Lerman, 1979).

Segundo Panettiere et al. (2000) o enxofre na atmosfera ocorre de diversas formas químicas, sólidas, líquidas e gasosas. As maiores contribuições são de SO_2 vindos das atividades antropogênicas e H_2S e DMS (dimetil sulfeto) vindo das fontes biogênicas (Nakai e Jensen, 1967). Ambos sulfetos e SO_2 estão sujeitos pela oxidação a SO_4^{2-} , sendo essa reação catalisada pela presença de íons metálicos na atmosfera urbana. Quantidades substanciais de SO_4^{2-} atmosférico são originadas de spray marinho em áreas costeiras (Nielsen, 1974).

O tempo de residência do SO_2 na atmosfera é estimado em 2 a 8 dias (Berner e Berner, 1996). O DMS permanece por menos de um dia, o H_2S permanece um dia e o SO_4^{2-} permanece quatro dias. Os principais processos de remoção dos compostos de enxofre da atmosfera são a deposição seca e a precipitação.

O Departamento do Meio Ambiente (DMA) elaborou um projeto para a definição e localização de uma rede de amostragem para os principais poluentes atmosféricos existentes, no município de Rio Grande, cujos subsídios foram levantados através de uma simulação

matemática (Brigoni, 1981). Os compostos de flúor (SiF_4 e HF), oriundos do tratamento químico da rocha fosfatada nas indústrias de fertilizantes, mistura de gases odoríficos, diversos tipos de hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO) e gás sulfídrico (H_2S) resultantes dos processos da refinaria de petróleo e além de uma considerável quantidade de amônia (NH_3) foram os compostos considerados como mais críticos para o comprometimento da qualidade da atmosfera na região.

Os poluentes iônicos citados acima quando presentes na atmosfera podem causar variações no pH das precipitações e podem acidificar as precipitações atmosféricas líquidas. Trabalho realizado por (Vanz et al., 2000) mostram que se verificam episódios de chuvas ácidas na cidade de Rio Grande.

Nóbrega (1997) desenvolveu um estudo na região que além de caracterizar a poluição atmosférica correlacionada com fatores meteorológicos, analisa os custos sociais causados pela mesma e avalia os danos para o subespaço da Vila da Naba, localizada muito próximo às indústrias.

Além da poluição emitida pelo complexo industrial há contribuição marinha natural de alguns elementos como flúor, sódio, cloro e sulfatos, visto a localização costeira do município de Rio Grande. O ambiente marinho contribui com “aerossóis” constituídos de pequenas gotículas d’água carregando sais dissolvidos, formados na arrebentação das ondas, e que são transportados pelo vento. Deste modo diversos sais marinhos, principalmente cloretos, entram no ambiente atmosférico e vão fazer parte das reações químicas responsáveis pela corrosão.

3. Precipitação atmosférica

A precipitação úmida é o processo natural de limpeza da atmosfera, arrastando e depositando sobre a superfície terrestre os elementos e compostos presentes. Esta envolve a condensação de vapor de água na atmosfera, somando duas condições: a super saturação de

vapor de água no ar e a presença de partículas que servirão como núcleo para formação das gotículas (Silva Filho et al., 1993).

Segundo Berner e Berner (1996), para que a precipitação ocorra, o ar deve se tornar supersaturado com vapor d'água, mas só isso não é o bastante. É necessário se adicionar núcleos para iniciar o processo de condensação. Os núcleos podem ser quaisquer partículas em suspensão na atmosfera, principalmente partículas de poeira do solo, produtos de combustão e sal marinho. Em uma atmosfera completamente livre de núcleos para condensação, seria possível se ter umidades relativas de até 800% sem que a condensação ocorra; mas na realidade as umidades relativas necessárias para que ocorra a condensação nunca excedem 102% (Miller et al., 1983). Isto é explicado pelo fato de que os núcleos de condensação promovem a formação de gotas de chuva, e na atmosfera real esses núcleos estão sempre presentes.

Diferentes núcleos apresentam diferentes eficiências de condensação de água. Em primeiro lugar, partículas maiores servem de núcleos melhores porque têm superfícies mais “achatadas”, o que favorece a condensação (Neiburger, et al., 1973; Pruppacher, 1973). Já as partículas higroscópicas, que são aquelas formadas por substâncias que absorvem facilmente a água e são muito solúveis, servem como os melhores núcleos. Elas são tão eficientes que podem iniciar a precipitação com menos de 100% de umidade relativa. Exemplos são o NaCl do sal marinho, H_2SO_4 e HNO_3 da queima de combustíveis fósseis, e H_2SO_4 vindo do dimetil sulfeto (DMS) marinho. A condensação pode iniciar com menos de 100% porque as partículas higroscópicas são altamente solúveis em água e em altas concentrações elas abaixam a pressão de saturação do vapor d'água. Então, os núcleos higroscópicos requerem graus muito menores de supersaturação do que seus equivalentes não-higroscópicos, e é por esta razão que eles são mais eficientes na formação de gotas de chuva (Berner e Berner, 1996).

A composição química da precipitação é influenciada tanto por fontes naturais como antropogênicas, e é o resultado da incorporação de partículas e gases nas gotículas de água.

Estas duas principais fontes são, por vezes, difíceis de serem diferenciadas analiticamente. No entanto, suas importâncias relativas podem ser completamente determinadas combinando-se dados de análises químicas e isotópicas com dados meteorológicos Panettiere et al. (2000).

Entre os principais componentes presentes na água da chuva, encontram-se os íons dissolvidos. A presença desses íons reflete a composição do ar atmosférico da troposfera, e podem dar importantes informações sobre os processos de incorporação de compostos de origem natural e antropogênica na chuva (Silva Filho et al., 1995). No que se refere às origens naturais dos íons, podem ser de influência marinha ou continental (Berner e Berner, 1996).

A distribuição dos principais íons na precipitação é principalmente controlada pelas contribuições relativas do mar (aerossóis de sais marinhos), continentais (poeira do solo, emissões biológicas), e antropogênicas (industrial, queima de biomassa, emissões de veículos e outros). A “hierarquia dos íons” $\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$ foi elaborada por Means et al. (1981) e Stallard e Edmond (1981). Demonstra-se assim a participação relativa dos íons; onde, da esquerda para a direita, a importância relativa da contribuição da fonte marinha em relação às fontes continentais e antropogênicas.

Segundo Lerman (1979), as concentrações dos íons variam consideravelmente em grandes áreas geográficas, a maioria dos constituintes iônicos na precipitação atmosférica é derivada de partículas solúveis de aerossóis e gases reativos, os quais apresentam curto tempo de residência na atmosfera. Conseqüentemente, variações nas taxas locais de aporte (input) para a atmosfera e variações sazonais na quantidade de chuva são prováveis responsáveis pelo aumento da variação na composição da precipitação atmosférica. Quanto mais curto o tempo de residência de um gás ou composto na atmosfera, maior a variação estatística na sua concentração na atmosfera, tanto em medidas ao longo do tempo ou ao longo de áreas geográficas.

4. Estudos precedentes

Muitas pesquisas referentes à qualidade da atmosfera já se realizaram em diversas partes do mundo, com diferentes objetivos, tanto para avaliar a acidez das chuvas como para determinar poluentes diversos na mesma. Entretanto, um dos processos que tem concentrado atenção dos pesquisadores, é o transporte atmosférico dos poluentes para longas distâncias, vários exemplos mostram o quanto um poluente pode ser arrastado até centenas ou milhares de quilômetros a partir do local de origem.

A carga de contaminantes atmosféricos em países altamente industrializados como, Alemanha, França e Inglaterra é disseminada para outras regiões através dos ventos. Esse processo causa, por exemplo, na Noruega, um fenômeno conhecido como “morte das florestas”, pelo qual as árvores mais altas começam a ser atingidas pelas ponteiros. Concomitantemente, os lagos tornaram-se acidificados, provocando a toxidez da água e a conseqüente morte dos peixes.

As medidas tomadas para controle da poluição atmosférica são extremamente importantes para mitigar o problema. No entanto, alguns pesquisadores alertam para o fato de que o controle tecnológico para reduzir a poluição atmosférica nas vizinhanças das fontes poluidoras tem gerado outras conseqüências. Os poluentes, quando lançados por altas chaminés, ocupam uma faixa entre 150 e 600 metros do chão, sendo assim são mais facilmente transportados pelos ventos, atingindo maiores distâncias (Stern et al., 1984; Silva Filho et al., 1993).

4.1. Mundial

A química das precipitações atmosféricas tem sido objeto de diversas pesquisas em todo o mundo, mais freqüentemente a partir da década de 80, tendo como principal interesse o entendimento dos processos causadores da chuva ácida (Tang et al., 2005). Por não respeitar

fronteiras, a chuva ácida foi discutida como questão comum a todos na Conferência das Nações Unidas de Estocolmo sobre o Meio Ambiente, em 1972, em Estocolmo, Suécia (Silva Filho et al., 1993).

A chuva ácida, particularmente, não representa um problema recente, ela é tão antiga quanto a própria Revolução Industrial. A primeira vez em que o termo chuva ácida apareceu na literatura climatológica, data do século XIX, precisamente, no ano de 1872, na obra elaborada por Robert Argus Smith intitulada: “Air and rain: the beginnings of a Chemical Climatology”. O trabalho de Smith obteve grande êxito, uma vez que o autor procurou estabelecer, pela primeira vez, uma relação entre o pH da chuva e a combustão do carvão numa determinada área industrial (Reis de Jesus, 1996).

No entanto, os primeiros estudos foram publicados no fim da década de 50 e início da década de 60. Estes estudos, em sua maioria, foram realizados na Europa e Estados Unidos, com determinação das concentrações de 7 íons principais: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e alguns deles incluem dados de Mg^{2+} (Berner e Berner, 1996).

Atualmente, são encontrados na bibliografia estudos realizados sobre a composição da precipitação atmosférica em todos os continentes, tanto em áreas marinhas, como costeiras e continentais. A maioria desses trabalhos mais recentes está concentrado em áreas densamente habitadas (grandes centros urbanos) e/ou sob influência de atividades humanas que podem comprometer a qualidade atmosférica, principalmente próximo a zonas industriais.

Diversos estudos foram realizados em áreas urbanas de países asiáticos. Tu et al. (2005), realizou levantamentos em Nanjing, e Tang et al. (2005), realizaram na China, em Pequim. Os principais íons encontrados foram sulfato e nitrato, em níveis muito altos, quando comparados com outros centros urbanos. Esses íons, que têm caráter ácido, são principalmente derivados de queima de combustíveis fósseis.

Na cidade de Tirupati, Índia, Mouli et al. (2005) estudaram a composição da precipitação deste centro urbano, considerado representativo das cidades indianas. Nesse estudo foi possível notar a forte influência continental sobre as chuvas, que apresentaram pH alcalino e forte predominância de íons cálcio. O ânion predominante foi o sulfato.

Nogushi e Hara (2004) estudaram no Japão as precipitações de áreas remotas, sob influência dos aerossóis de caráter alcalino transportados por longas distâncias, desde o continente asiático até o país. Além dos íons estudados (H^+ ou pH, NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}), os autores ressaltaram a importância de determinação da alcalinidade das águas da chuva, de modo a garantir uma boa qualidade de dados obtidos, através do cumprimento do critério do balanço iônico.

Panettiere et al. (2000), estudaram a precipitação em Bolonha na Itália. Neste centro urbano, a principal influência notada foi das emissões veiculares, resultando na predominância de sulfato na precipitação. Outro trabalho, realizado por Staelens et al. (2005) apresentaram um levantamento, sobre a precipitação em Melle na Bélgica. Os íons mais abundantes foram amônio, sulfato e sódio. As estações de amostragem se localizavam próximos a uma floresta e fazendas com criação de gado.

Na Turquia, Basak e Alagha (2004) averiguaram a composição iônica da precipitação sobre um importante reservatório de águas de abastecimento para consumo humano em Istambul. Apesar da serem encontradas altas concentrações de cálcio (agente neutralizador), os níveis de pH foram baixos (média de 4,81) quando comparados com outras cidades no Mediterrâneo. Os íons de origem marinha, tais como Na^+ e Cl^- mostraram concentrações ligeiramente maiores do que em outros locais, por causa da proximidade do mar (5 a 10 km do mar). Os elementos de origem continental, tal como o Ca^{2+} , mostraram variações temporais, com altas concentrações durante os períodos secos.

Na América do Norte, foram realizados diversos estudos, entre eles o National Atmospheric Deposition Program National Trends Network (NADP/NTN). Nesse programa foram avaliadas as composições iônicas das precipitações coletadas em 164 pontos amostrais de 1985 a 2002. Ao longo desses 18 anos foi possível observar grandes variações nas concentrações de sulfato, nitrato e amônio. Houve uma tendência geral de aumento das concentrações de amônio, enquanto que as concentrações de sulfato apresentaram diminuição (Lehmann et al., 2005).

Na América, do Sul, Morales et al. (1998) determinou a composição das precipitações em Maracaibo na Venezuela. Foram encontradas altas concentrações dos poluentes típicos de centros urbanos (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- e H^+), evidenciando alto grau de poluição atmosférica. Apesar disso, o valor médio de pH esteve próximo dos valores considerados normais para as águas da chuva no local (5,35) variando de 3,7 a 6,8.

4.2. Regional

Com dimensões continentais o Brasil possui um significativo parque industrial, o maior da América Latina, assim em algumas regiões o impacto das emissões atmosféricas tem afetado populações. Ainda que estas estejam a longas distâncias das fontes emissoras, devido ao transporte dos poluentes, a contaminação não se restringe aos limites geográficos. Pesquisas sobre qualidade atmosférica foram realizadas em diversos estados brasileiros, como São Paulo, Bahia, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Paraná, Santa Catarina entre outros visando à melhoria da qualidade ambiental de seus ambientes.

Em Curitiba, Ribeiro (2001) realizou um estudo diagnóstico da qualidade da água de chuva, relacionando a corrosividade nos materiais de estruturas aéreas, com o efeito do pH,

dióxido de carbono, cloretos, ácido sulfúrico e ventos. Neste estudo ficou claramente evidenciado o prejuízo acarretado nas estruturas metálicas.

Dentre muitos trabalhos referentes à qualidade das chuvas, alguns se restringem à acidificação das mesmas, como no estudo realizado na região central da cidade de São Paulo por Leal et. al, (2004). Nesse trabalho são mostrados resultados de pH, condutividade, concentração de alguns íons maiores e também a contribuição dos ácidos orgânicos na acidez livre potencial.

Outros trabalhos ainda mostram comparações das concentrações dos componentes das precipitações por duas formas diferentes, ou seja, através de dois tipos de coletores, um de deposição total e outro de deposição apenas úmida. Um trabalho com esse objetivo foi realizado em Salvador, mais precisamente na região costeira, por Campos e outros (1997), onde foi constatado que havia predominância de concentrações mais altas nas amostras do coletor de deposição total.

Migliavacca (2001) avaliou a precipitação total e úmida, na região de Candiota no Rio Grande do Sul, através da caracterização das espécies inorgânicas, relacionadas ao processo de carvão. Neste estudo as concentrações dos íons e o pH (80% dos eventos) também foram mais elevados na precipitação totais do que na precipitação úmida.

Quantificar e comparar os fluxos de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na precipitação úmida em duas regiões distintas no litoral do estado do Rio de Janeiro foi o objetivo de um estudo realizado por Silva Filho e al (1995). Este trabalho mostra que as maiores médias desses cátions analisados estavam associadas à influência marinha por estarem os coletores muito próximos à costa e ainda a processos de transporte de longa distância, associado à mistura convectiva de partículas na baixa troposfera.

Lara et al (2001) determinaram as concentrações de 16 íons (orgânicos e inorgânicos) além de carbono orgânico e inorgânico dissolvidos nas águas da chuva, na região do Rio Piracicaba em São Paulo. O íon mais abundante foi o H^+ , e o pH médio esteve entre 4,4 e 4,5. A

grande abundância da acidez livre presente nas precipitações foi atribuída aos usos da terra na região, principalmente lavouras de cana de açúcar e indústrias.

Mello e Almeida (2004) estudaram a composição iônica da precipitação na região do Parque Nacional do Itatiaia (entre RJ e MG). Apesar de sua localização afastada de grandes centros (~100 km), foi concluído que as emissões antrópicas exercem forte influência sobre a área. Os íons sulfato, nitrato e amônio representaram 60% do total de íons na precipitação, que apresentou um pH médio de 4,9.

Como se pode constatar há uma preocupação da comunidade científica em quantificar a poluição da atmosfera como forma de avaliar o nível de comprometimento das comunidades e para estabelecer conhecimento básico no sentido de implantar medidas de monitoramento e gerenciamento ambiental.

5. Justificativa

A realização deste estudo deveu-se a muitos fatores como já foram mencionados anteriormente, mas principalmente ao fato de não se verificarem estudos científicos referentes ao papel dos cátions e ânions presentes nas precipitações atmosféricas na região. Por sua posição costeira, essa região está submetida a um importante fluxo de sais marinhos (sais cíclicos) ainda não determinados. Por outro lado, as características do parque industrial portuário da cidade indicam que muitos cátions e ânions presentes na baixa atmosfera podem ser indicativos de um processo de poluição, e assim podem estar causando um impacto sobre o geossistema estuarino.

Diversas são as formas pelas quais podem ser depositados os poluentes na superfície terrestre. A precipitação atmosférica é uma delas, e essa forma de poluição pode causar muitos efeitos nocivos na qualidade de vida urbana. Por esse motivo, se desenvolveu esta pesquisa, visto que o município de Rio Grande é atingido principalmente pelas contribuições industriais.

6. Objetivos

6.1. Objetivo geral

Caracterização do comportamento geoquímico de cátions e ânions das precipitações atmosféricas do município de Rio Grande.

6.2. Objetivos específicos

- Avaliação do impacto atmosférico causado pelo parque industrial sobre a qualidade das precipitações;
- Identificação do efeito marinho sobre a qualidade das precipitações atmosféricas do município.

7. Descrição da área de estudo

7.1. Aspectos físico-geográficos e localização da área de estudo

A área de estudo se insere na Planície Costeira do Rio Grande do Sul, entre os paralelos 6436000 e 6459220 de latitude sul e os meridianos 388201 e 404000 UTM de longitude oeste, compreendendo a parte sul do estuário da Lagoa dos Patos (Fig. 1).

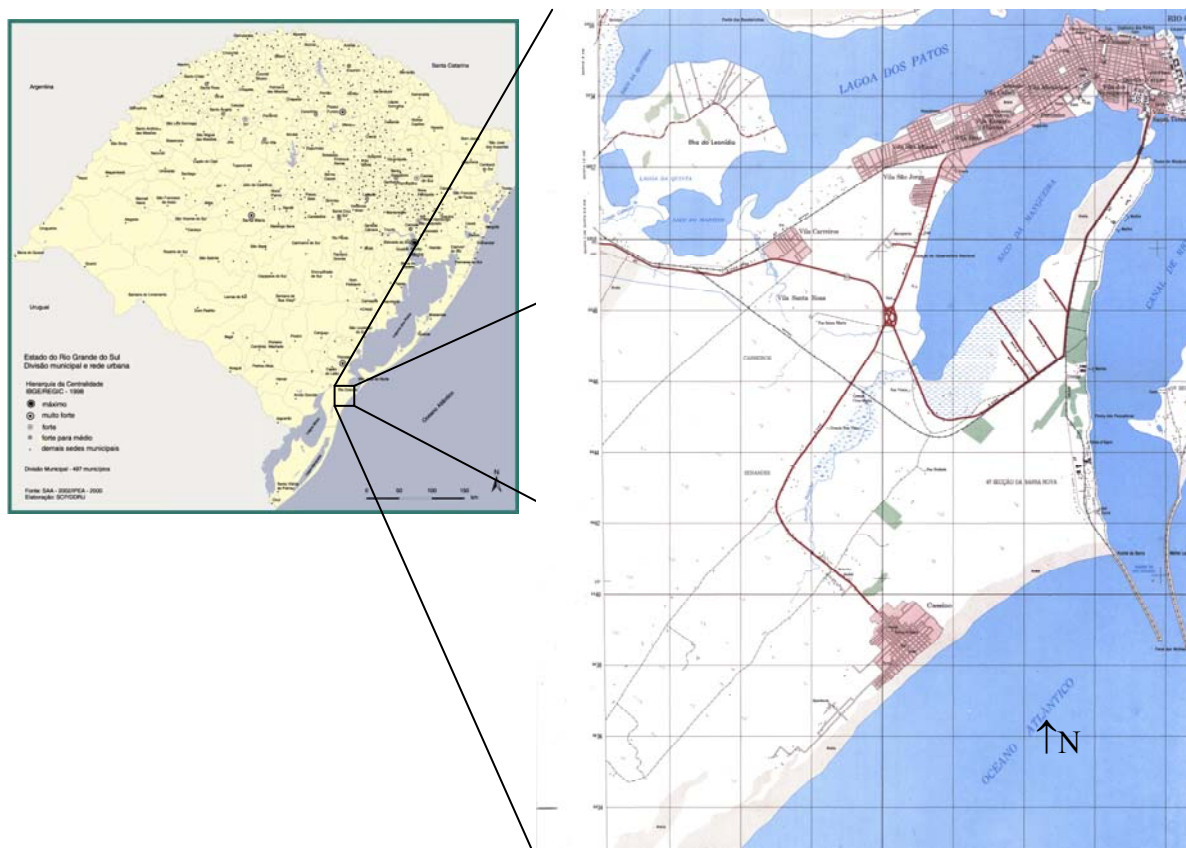


Figura 1: Localização da área de estudo.

A área de estudo é formada por sedimentos holocênicos, onde se encontram solos arenosos, ácidos, extremamente pobres em nutrientes minerais, sendo, portanto baixos os valores de soma e saturação em bases (Ker et al., 1986). O campo natural tem baixa qualidade servindo

como pastagem e, a má drenagem determina uma forte limitação aos cultivos agrícolas, por isso são recomendados para pastagem ou reflorestamento (Tagliani, 1997).

O clima caracteriza-se como tropical temperado de muito úmido a subúmido, com presença de chuvas abundantes quase sem um período seco ao longo de um ano normal (Moreno, 1961; Nimer, 1979). Entretanto no período de amostragem do presente estudo, ocorreu uma estiagem no verão de quase três meses, situação esta que dificultou de certa forma as amostragens. No inverno a temperatura média anual fica entre 14°C e 20°C, com mínimas no mês de julho inferior a 10°C as geadas são comuns, e no verão as médias registradas ficam em torno de 30°C a 32°C (IBGE, 1986).

Dois principais sistemas ou centros de ação chegam à região, o anticiclone do Atlântico que é um sistema de alta pressão do tipo permanente (semifixo), situado sobre o Atlântico Sul com centro em torno de 30°S, sendo mais forte nos meses de verão e, no inverno torna-se mais fraco, deslocando-se para menores latitudes. Uma circulação de ventos provenientes de NE é gerada desse sistema. Propagam-se para baixas latitudes com grande mobilidade os sistemas anticiclônicos de origem polar. No início do seu deslocamento as massas de ar apresentam baixas temperaturas e umidades. Os ventos de Sul (SW, SE) estão normalmente associados à ação destes centros móveis.

Dominam na região os ventos de NE, mas nos meses de outono e inverno devido ao aumento da frequência de passagem de sistemas frontais, os ventos de Sul, sobretudo de SW começam a ter importância significativa. Para Rio Grande, o vento de NE representa 22,3% de todas as observações registradas entre 1970 e 1982, seguido por um percentual de 13,5% para os ventos de SW (Tomazelli, 1990). As velocidades médias se situam entre 3,0 e 5,0 m/s e os ventos de SW são os mais violentos (Herz, 1977; Long, 1989).

A predominância do vento NE, para a cidade de Rio Grande ocorre devido à influência da zona de alta pressão do Atlântico-Anticiclone semipermanente (Braga, 1997). O vento N

apresenta menor intensidade, mas com grande frequência. No verão e primavera os ventos de NE predominam devido ao Anticiclone semipermanente do Atlântico Sul, que durante essas estações, encontra-se deslocado mais para o sul. No inverno, há grande incidência de ventos de N, SW, e S, embora tenha a predominância do vento NE.

A diferença de aquecimento entre o oceano e o continente induz a ocorrência das brisas, principalmente em regiões litorâneas. O gradiente horizontal de pressão entre mar e terra resulta num escoamento do mar para terra durante o dia (Brisa Marítima), e num escoamento contrário durante a noite (Brisa Terrestre).

Saraiva (1996) estudando os efeitos causados pela umidade do solo, verificou que quando esta é elevada (80%), ocorre um enfraquecimento da brisa, devido à diminuição do gradiente térmico mar-terra. Braga (1997) constatou que durante episódios de ventos de direções nordeste, sudeste e noroeste a brisa marítima entrou com atraso e para ventos de sudeste a mesma entrou mais cedo.

Mesmo em dias de calmarias e ventos fracos, a brisa pode atuar na dispersão dos poluentes na região de estudo, porém é difícil de ser avaliado o efeito da brisa na dispersão dos poluentes pelo fato de serem poucos os dias de calmaria e ventos fracos. Portanto, nesse estudo o transporte dos poluentes será exclusivamente relacionado às direções e às velocidades dos ventos locais.

A vegetação é representada na sua maioria por ocorrência esparsa de capões com uma vegetação arbórea típica de mata de restinga. Há uma vegetação rasteira e arbustiva baixa que predomina nos campos litorâneos enquanto que na zona urbana predominam espécies nativas ou exóticas. E ainda, espécies como eucaliptus e pinus utilizadas para florestamento.

7.2. Aspectos sócio-econômicos: população e urbanização

A região de estudo concentra por volta de 200.000 habitantes, a maioria na zona urbana, contudo a zona urbana não se distancia muito da zona industrial, logo, há comunidades bem próximas e mesmo dentro da região industrial. As principais atividades econômicas são as agrícolas, no cultivo de arroz, cebola, alho e hortaliças; na pesca; no comércio; no setor portuário; na indústria e uma pequena parte em escolas e na universidade.

O município de Rio Grande começou seu desenvolvimento econômico no século XVII na pecuária, expandindo-se com a agricultura e pesca após chegada dos portugueses, seguido por um desenvolvimento urbano associado à expansão do comércio atacadista.

Com a construção dos Molhes da Barra do Rio Grande, em 1915, houve um processo de aceleração no transporte e comércio marítimo juntamente com instalações de indústrias, próximo aos Molhes, surgiu assim, um acentuado crescimento da economia do município e conseqüentemente da população.

A cidade do Rio Grande começou seu desenvolvimento no setor industrial no final do século XIX, com produção de conservas alimentícias, charutos e tecelagem. Em 1913, já com 18 indústrias, instalou-se o frigorífico SWIFT, em 1937 a Refinaria de Petróleo Ipiranga S/A.

Na década de 70 começou a construção do Distrito Industrial na Quarta Secção da Barra, com terminais graneleiros como o da COTRIJUÍ, indústrias de Fertilizantes, óleos vegetais, Central de gaseificação e Terminal de Petróleo.

Atualmente, o setor industrial apresenta a seguinte estrutura descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Atual estrutura do setor industrial de Rio Grande.

SETOR PORTUÁRIO	·TECON RIO GRANDE S/A ·TERMASA S/A
SETOR FERTILIZANTE	·ADUBOS TREVO S/A – IARA DO BRASIL ·BUNGE FERTILIZANTES S/A ·ROULLIER BRASIL S/A
SETOR PETRÓLEO	·COPESUL–CIA-PETROQUÍMICA DO SUL ·DISTRIBUIDORA DE PRODUTOS DE PETRÓLEO IPIRANGA S/A ·REFINARIA DE PETRÓLEO IPIRANGA S/A ·GRANEL QUÍMICA LTDA ·TRANSPETRO
SETOR ÓLEO VEGETAL	·BUNGE ALIMENTOS ·BIANCHINI
SETOR PESCADO	·ALBANO DE OLIVEIRA E CIA.LTDA. ·FURTADO S/A COM. E IND. ·IND. ALIM.LEAL SANTOS LTDA. ·JUNÇÃO IND. COM. PESCADOS LTDA. ·MARSILVA IMP. EXP. PESCADOS LTDA. ·NETUNO LTDA. ·PAULO HEPP PESCADOS LTDA. ·PESCAL S/A ·SOUTO OLIVEIRA S/A ·TORQUATO PONTES PESCADOS S/A. ·UNIMAR IND. E COM. PESCADOS LTDA.

II. Materiais e métodos

1. Locais de amostragem

Para a realização das amostragens, foram instalados 9 coletores distribuídos na região industrial, urbana e rural do Município de Rio Grande (Fig.2). Os pontos amostrais foram escolhidos em função das características antrópicas e naturais, como os aerossóis marinhos, e de sua reação com as direções de ventos. Assim as amostragens possibilitaram uma abordagem mais específica do comportamento dos íons na atmosfera levando em conta o zoneamento da cidade.

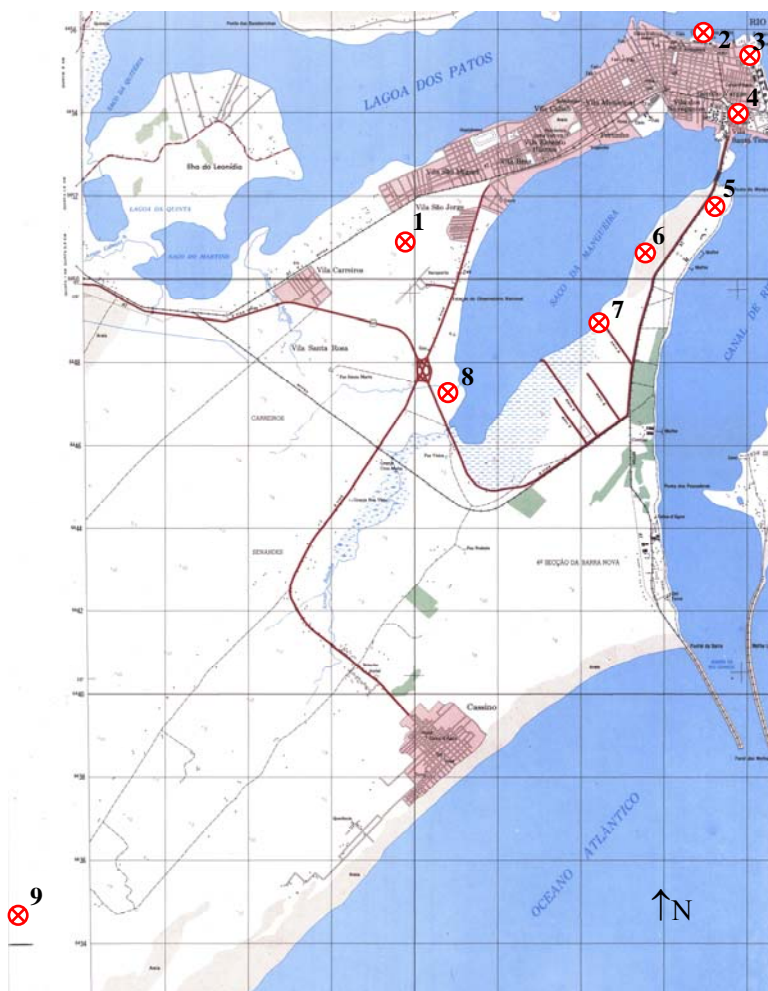


Figura 2: Localização das estações de coleta.

A estação 1 foi instalada no prédio do Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG) no Campus da universidade (FURG). A estação 2, foi localizada no Cais do Porto Velho da cidade

de Rio Grande. A estação 3 foi instalada a leste da cidade no 6º BPM e a estação 4 no Posto de Saúde localizada no Bairro Santa Tereza, já bem próximo à região industrial. Em direção ao sul foi instalada a estação 5 na área industrial nas proximidades do terminal de amônia. A estação 6 também na zona industrial foi localizada entre as principais indústrias de fertilizantes, em uma área próxima à BR 392 e a estação 7 no final do corredor do complexo industrial nas margens do Saco da Mangueira. A estação 8 foi localizada no Corpo de Bombeiros próximo ao trevo da rodovia BR 471 e, finalmente, a estação 9 foi localizada em região rural, no corredor do Senandes, afastada dos centros urbano e industrial do município. A tabela 2 apresenta uma síntese dos locais de amostragens e as coordenadas geográficas.

Tabela 2: Localização das estações de amostragem de precipitação.

Estação de amostragem	Coordenadas Geográficas (UTM)		Localização
1	390289	6451406	Furg (Carreiros)
2	398046	6455810	Cais do Porto Velho
3	398046	6455183	6º BPM
4	397817	6453771	Bairro Santa Tereza
5	397434	6452048	Fundos do terminal de amônia
6	395756	6450440	Terreno próximo à BR 392 (entre duas indústrias de fertilizantes)
7	394519	6448891	Final do corredor do complexo industrial
8	390533	6447322	Corpo de Bombeiros, na BR 471
9	380483	6434634	Bairro Senandes

2. Amostradores

No presente estudo foram efetuadas amostragens de precipitação total, utilizando-se coletores do “tipo bulk” (Fig. 3) e adicionalmente amostragens de precipitação apenas úmida, com um amostrador automático (Fig. 4) instalado na estação 1 (Campus da FURG). Esse amostrador foi instalado na Furg por questões de segurança e de melhor estrutura para o seu funcionamento,

visto que este requer uma fonte de energia elétrica. O coletor automático foi utilizado a fim de verificar a eficiência das amostragens feitas pelo coletor “tipo bulk”, que está exposto também à deposição seca.



Figura 3:Foto do amostrador de precipitação total “bulk”.

O coletor do tipo bulk (precipitação total) consiste em um funil de polietileno, com 20 cm de diâmetro, acoplado a um frasco coletor de 5 litros do mesmo material. A abertura inferior do funil é recoberta por uma tela de nylon para impedir a contaminação das amostras por agentes externos.

O coletor automático foi fornecido pela FEPAM, construído e adaptado pelo Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS, 1999) segundo projeto proposto por Fornaro et al. (1993). O coletor automático é composto por uma caixa metálica de proteção, contendo o frasco coletor de polietileno com capacidade de 5 litros e este está acoplado a um funil com tampa de acrílico. O sistema possui um mecanismo eletrônico comandado por um sensor de condutividade que, na presença de precipitação, abre a tampa do coletor e fecha-a logo após o término do evento.



Figura 4:Foto do amostrador automático de precipitação úmida

3. Frequência de amostragem

As amostragens foram feitas logo após cada evento chuvoso, e as amostras sempre foram imediatamente recolhidas e levadas ao laboratório para serem devidamente processadas. O período de amostragem foi de junho de 2004 a fevereiro de 2005.

4. Lavagem do material de coleta e amostragem

Devido aos baixos teores dos principais constituintes da precipitação atmosférica, é necessária a tomada de medidas para afastar a possibilidade de contaminação das amostras durante a coleta, a preparação e estocagem. Desta forma, o procedimento de limpeza do material é um dos pontos fundamentais para a manutenção da qualidade original das amostras.

Os funis e os frascos coletores foram lavados com detergente Extran® MA 3 (Merck), isento de fosfato, enxaguados por cinco vezes, uma vez com água destilada, e uma última vez com água deionizada. O material de estocagem das amostras, assim como a vidraria utilizada seguiu os mesmos cuidados de limpeza. Para garantir a integridade das amostras,

realizaram-se medidas de condutividade e de cromatografia na água de lavagem do funil. Após cinco enxágües consecutivos recolheu-se a última porção (branco) e o funil foi considerado limpo até que sua condutividade se igualasse à da água deionizada e nenhum sinal fosse encontrado nos cromatogramas.

5. Análises Químicas

5.1. Condutividade, pH e Eh

No laboratório, imediatamente após o recolhimento das amostras era medido o volume total recolhido por cada coletor. A seguir realizaram-se as medidas de pH, Eh e condutividade na amostra não filtrada. Para as medições de pH foi utilizado um pH-metro digital (Digimed[®]), calibrado com soluções tampão 4 e 7 a temperatura de 25°C, aguardando 5 minutos para o registro da leitura, até que o valor se estabilizasse. As medidas de condutividade foram feitas através de condutivímetro elétrico Oakton[®], também aguardando 5 minutos para a estabilização da leitura.

Era retirada uma alíquota de 100mL para a análise de alcalinidade. O restante da amostra foi submetido à filtração a vácuo, com filtro de éster de celulose (0,45µm de poro), e separado em duas novas alíquotas.

Uma porção era retirada para a análise de cátions, sendo acidificada, até pH aproximadamente 4,0, para evitar a volatilização de íons como amônio e conservar as demais espécies. A outra porção foi separada para análise de ânions. As amostras foram preservadas e refrigeradas até a realização das análises.

5.2. Alcalinidade

Nesse trabalho foi realizada a análise de alcalinidade total, através de titulometria de neutralização com ácido clorídrico $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ até pH 4,5 com indicador alaranjado de metila (APHA, 1989). A alcalinidade de uma água é a sua capacidade quantitativa de neutralizar um ácido forte, portanto, é a soma de todos compostos com caráter básico tituláveis.

5.3. Íons maiores

Os íons analisados foram os ânions nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), e fluoreto (F^-); e os cátions: amônio (NH_4^+), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}).

A concentração das principais espécies iônicas foi determinada através do método de cromatografia iônica, sendo que a análise de ânions foi feita por supressão química (Bachman et al., 1986^a; Bachman et al., 1986^b; Pfaff et al., 1993). Para as análises foi utilizado um cromatógrafo iônico Metrohn[®] (Fig. 5), com uma coluna para cátions Metrosep C2-100 de sílica gel e coluna para ânions Metrosep A Supp 5-100 de álcool polivinil.

Para as colunas de ânions, foi utilizado um eluente de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Para cátions foi utilizado eluente de ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) e ácido dipicolínico 98%.

As condições cromatográficas realizadas e os métodos analíticos empregados estão descritos em Barrionuevo (2001).



Figura 5: Cromatógrafo iônico (Metrhon[®]) empregado para análise de íons maiores

5.4. Dados Meteorológicos

Os dados meteorológicos utilizados neste trabalho foram adquiridos pela estação meteorológica da FURG, através do site na Internet (Laboratório de Meteorologia, 2005). Foram obtidos dados diários de direção e intensidade de ventos para o período de junho de 2004 a fevereiro de 2005.

5.5. Cálculos utilizados

5.5.1. Validação dos resultados

A validação dos resultados das análises de água de chuva foi feita obedecendo à condição de eletroneutralidade (balanço de cargas) para cada amostra, as diferenças iônicas podem variar de 10 a 60%, dependendo do teor iônico total. As amostras foram aceitas ou não de acordo com o critério US.NADP e pela Universidade de Dortmund (Campos et al., 1998). Estes critérios rejeitam amostras de força iônica de até $100 \mu\text{Eq.L}^{-1}$, quando variação iônica (ΔIon) $> 50\%$ e amostras força iônica maior que $100 \mu\text{Eq.L}^{-1}$ quando a $\Delta\text{Ion} > 25\%$.

5.5.2. Balanço Iônico

O balanço iônico considera o produto das cargas pela concentração ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$) de cada íon. Se todas espécies iônicas majoritárias presentes na amostra foram analisadas, a soma das cargas dos cátions deve ser igual à dos ânions. Assim o balanço iônico pode ser estimado de acordo com as equações:

$$\sum_{\text{cátions}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

$$\sum_{\text{ânions}} = [\text{F}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\Delta\text{Ion \%} = \frac{(\sum_{\text{ânions}} - \sum_{\text{cátions}})}{(\sum_{\text{ânions}} + \sum_{\text{cátions}})} \times 100$$

5.5.3. Média ponderada pelo volume

Outra forma de apresentação das concentrações iônicas em água de chuva é a média ponderada pelo volume (MPV), cuja importância é limitar a influência de concentrações muito altas que ocorrem em chuvas muito fracas, assim como efeitos de diluição em chuvas muito intensas. O cálculo de MPV para as diferentes espécies de concentração $[X]$, analisada nas n amostras de água de chuva com volume V é (Leal et al., 2004):

$$[X]_{\text{MPV}} = \frac{\sum [X]_n \cdot V_n}{\sum V_n}$$

Onde,

VMP é o volume médio ponderado para cada íon

X_n é a concentração de cada íon, em mEq.L^{-1}

V_n é o volume em mL coletado em cada evento

V_{Total} é o volume total coletado para o período estudado, de junho de 2004 a maio de 2005.

5.5.4. Cálculo do excesso de ânions e cátions de origem não marinha

As frações marinhas e não-marinhas de NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e magnésio Mg^{2+} podem ser calculadas utilizando a concentração de Na^+ , assumindo desta forma que a única fonte deste íon é de origem marinha.

Para o cálculo do excesso dos íons, representado por X_{exc} , foi utilizada a seguinte fórmula (Migliavacca, 2001):

$$X_{exc} = [X]_{amostra} - [Na]_{amostra} \cdot \frac{[X]_{marinho}}{[Na^+]_{marinho}}$$

Onde:

X é a concentração do íon em $\mu\text{eq L}^{-1}$ na amostra em questão

$[Na]_{amostra}$ é a concentração de sódio na amostra em análise

$[X]_{marinho}/[Na^+]_{marinho}$ representa a razão entre a concentração do íon em questão e a concentração de sódio normalmente encontrados na água do mar.

5.6. Tratamento estatístico

Inicialmente, foram calculados parâmetros usuais de estatística descritiva: médias, desvios padrão, máximos e mínimos.

O tratamento estatístico multivariado foi aplicado através de software *Statistica 6.0*, a fim de facilitar a interpretação dos resultados. Foi aplicada a técnica de Análise de Componentes Principais e Análise Fatorial através do método das componentes principais.

5.6.1. Análise das Componentes Principais e Análise Fatorial

A análise das componentes principais é feita considerando o peso de cada variável na formação dos eixos estudados e a análise fatorial é uma técnica de Análise Multivariada, que trata das relações internas de um conjunto de variáveis. O conjunto inicial de variáveis

correlacionadas é substituído por um conjunto menor de fatores, justificando a maior parte da variância do conjunto original (Migliavacca, 2001). Esta análise consiste em três etapas:

- preparação da matriz de correlação
- extração dos fatores
- possível rotação dos eixos para melhor ajuste

III. Resultados e Discussão

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados, através de análises descritivas e estatísticas. Serão também apresentados mapas indicando a distribuição dos parâmetros analisados nos pontos de amostragem. Os resultados brutos são apresentados em meq.L^{-1} e encontram-se em anexo.

Entre junho de 2004 e fevereiro de 2005, coletaram-se 108 amostras de águas de chuvas logo após cada evento, em torno da cidade de Rio Grande abrangendo as áreas industrial e urbana. Nesse período analisaram-se, além de pH, e condutividade, as concentrações dos principais cátions e ânions correspondentes a essas mesmas amostras. E ainda, a predominância da direção dos ventos e a intensidade da velocidade do vento.

A validação dos resultados analíticos foi realizada através do balanço iônico entre as amostras. Os principais íons foram determinados nas amostras o que prova um bom balanço, pois somente 7,4% das amostras foram rejeitadas sob este critério de controle de qualidade. Sendo assim, o restante das amostras foram validadas para o tratamento dos dados, perfazendo um total de 93 amostras de precipitação total (bulk) e 5 amostras de precipitação úmida (automático).

1. Análise Descritiva

Para as nove estações estudadas os íons que apresentaram as mais elevadas concentrações médias foram o Cl^- , seguido do Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} e F^- . Com concentrações menores, encontraram-se os íons Mg^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , NO_3^- e PO_4^{3-} , com as maiores ocorrências na estação 6 nas proximidades das indústrias de fertilizantes. Na tabela 3, estão relacionados os valores médios, desvio padrão, máximos e mínimos encontrados para as amostras que foram validadas.

Tabela 3: Concentrações médias, mínimas e máximas de íons encontrados na precipitação total (bulk) de Rio Grande, no período de junho de 2004 a fevereiro de 2005.

ÍONS	Média ($\mu\text{Eq L}^{-1}$)	Desvio padrão	Máx ($\mu\text{Eq L}^{-1}$)	Mín ($\mu\text{Eq L}^{-1}$)
Fluoreto	42,05	106,06	756,58	0,42
Cloreto	123,09	168,10	1117,25	2,40
Nitrato	18,95	57,63	554,85	1,74
Fosfato	11,84	35,86	278,10	0,06
Sulfato	24,30	83,46	786,30	0,52
Alcalinidade	39,43	53,14	310,00	10,00
Sódio	112,25	300,11	2730,06	5,52
Amônio	82,64	142,51	810,89	3,78
Potássio	21,61	48,94	344,56	0,15
Cálcio	43,04	63,84	328,48	0,23
Magnésio	25,32	47,03	326,00	0,04
[H ⁺]	0,13	1,14	10,96	0,00
pH	5,73	0,88	8,61	4,24
Soma (média das somas de cada amostra)	527,49	891,50	6896,56	66,19

A tabela 3 mostra uma variação nas concentrações dos íons analisados nas precipitações, observa-se a predominância significativa dos íons sódio e cloreto em relação as outras espécies iônicas. A terceira espécie em abundância foi o amônio seguido pelo sulfato, fluoreto e nitrato, as outras espécies fosfato, potássio, cálcio e magnésio apresentaram variações também, porém não tão significativas.

O pH das amostras analisadas também variou muito, apresentando períodos de pH ácido e períodos de pH básico, essa variação pode estar relacionada tanto ao efeito do parque industrial o qual emite para a atmosfera óxidos de enxofre (SO_2 SO_3), fluoretos (SiF_4 e HF), amônia (NH_3), aerossóis de sais de amônio (NH_4 Cl e NH_4 NO_3), óxido de nitrogênio (NO_x) e particulados quanto ao efeito natural marinho, capaz de neutralizar ácidos, como sais de amônio e cálcio.

A análise da alcalinidade foi realizada em 80% das amostras. Nos demais casos, o volume foi insuficiente para a determinação pelo método titrimétrico. O valor médio de alcalinidade encontrado foi de 39,43 $\mu\text{Eq.L}^{-1}$ variando de 310,00 a 10,00 $\mu\text{Eq.L}^{-1}$.

As concentrações de íons nas águas da chuva podem ser organizadas em ordem decrescente de concentração, chamada por alguns autores de “hierarquia dos íons” (Panettiere et al., 2000).

Em uma atmosfera considerada não poluída, é possível encontrar a seguinte ordem de íons: $\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{-2} > \text{NO}_3^- = \text{NH}_4^+$ (Stallard e Edmond, 1981). Indo da esquerda para direita, é possível notar a influência decrescente dos íons de origem marinha. Já em locais considerados poluídos, como São Paulo, os íons não estiveram distribuídos na mesma ordem de concentrações, sendo a seguinte: $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (Leal et al. 1998).

Tabela 4: Hierarquia dos íons encontradas em outros estudos.

Locais	Ordem de concentração
Mar (Berner & Berner, 1996)	$\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{-2} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_3^-$ ou NH_4^+
Precipitação da Amazônia (Stallard e Edmond, 1981)	$\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{-2} > \text{NO}_3^- = \text{NH}_4^+$
Precipitação em RMSP* (Leal et al., 1998)	$\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$
Este estudo	$\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} = \text{SO}_4^{-2} = \text{K}^+ > \text{NO}_3^-$

*Região Metropolitana de São Paulo

No presente estudo, a ordem encontrada foi a seguinte: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{SO}_4^{-2} > \text{K}^+ > \text{NO}_3^-$. Através da comparação com resultados de outros estudos (Tab. 4), é possível notar a influência marinha através do domínio de cloreto e sódio. Além disso, existe um forte enriquecimento da amônia, provavelmente devido às emissões das indústrias que podem explicar esse aumento nas concentrações médias.

Para ser possível a comparação com dados obtidos em outros estudos, foi calculada a média ponderada pelos volumes de precipitação (Tab. 5). Esse cálculo permite abater o efeito das variações de taxas de precipitação na concentração final dos íons, minimizando os efeitos de diluição.

Tabela 5: Comparação das médias ponderadas pelo volume (MPV) em $\mu\text{Eq.L}^{-1}$ com outros estudos.

Íons	Presente estudo	Região de Candiota*	Cidade de Petra, Jordânia**	Áreas urbanas da região do Lago Buyukcekmece, Istanbul***	Área rural da Índia ****
Fluoreto	42,26				24,62
Cloreto	100,83	21,80	80,60	124,80	30,59
Nitrato	10,99	11,90	35,70	33,40	42,58
Fosfato	9,43				
Sulfato	18,38	17,80	52,30	115,20	15,36
Alcalinidade	24,21		152,60		41,84
Sódio	84,95	17,50	75,60	75,20	19,39
Amônio	72,07	19,50	26,30	12,80	43,39
Potássio	16,79	4,34	18,40	57,40	2,54
Cálcio	38,97	15,40	163,10	285,00	134,34
Magnésio	17,04	4,69	62,30	99,60	78,38
[H ⁺]	0,22 5,75 (pH)	7,96	6,85 (pH)	4,81 (pH)	6,93 (pH)
Soma	436,15	112,93	666,9	803,4	433,03

* Migliavacca et al., 2004; ** Al-Khashman, 2005; *** Basak, B. e Alagha, O., 2004; **** Satsangi et al., 1998

As concentrações de íons encontradas no presente estudo, quando comparadas ao trabalho de Migliavacca et al. (2004) realizado na região de Candiota, permitem afirmar que a atmosfera em Rio Grande é enriquecida em espécies como cloreto e sódio, que podem ser atribuídas à influência marinha; e outras espécies tais como amônio, potássio, cálcio e magnésio, que podem ter outras origens, tais como nos processos industriais. As concentrações dos cátions terrestres Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e NH_4^{+} foram maiores em Rio Grande. Em contrapartida, a atmosfera de Candiota esteve mais enriquecida em ânions ácidos (SO_4^{2-} e NO_3^{-}).

O valor médio de pH encontrado foi em torno de 5,7 valor o qual caracteriza a chuva em equilíbrio com o CO₂, abaixo deste é considerado chuva ácida. Entretanto o pH variou de 3,9 a 8,5 ambos na estação 6, é possível que o aumento do pH, esteja atribuído ao efeito alcalinizante marinho, capaz de neutralizar ácidos.

1.1. Comparação entre a precipitação total e úmida

A comparação dos teores dos íons das amostras coletadas com o amostrador de precipitação úmida e de precipitação total foi feita apenas para a estação 1 que corresponde a estação do Campus da Furg, (devido a necessidade de uma estrutura segura e com fonte de energia elétrica para o uso adequado do coletor automático).

Esperava-se a priori, que existisse diferenças na composição das chuvas amostradas simultaneamente com os dois tipos de coletores, uma vez que a amostragem da deposição total (coletor aberto permanentemente, durante eventos chuvosos e períodos secos) refere-se a coleta dos componentes atmosféricos da deposição úmida (chuva) e seca (gases dispersos e partículas em suspensão), enquanto que a amostragem da deposição apenas úmida (coletor aberto exclusivamente durante o evento chuvoso) inclui em termos de deposição seca somente a fração que é retirada da atmosfera durante a chuva.

Os coletores de deposição úmida minimizam a coleta da deposição seca e a evaporação através da tampa sobre o funil, que abre e fecha automaticamente no início e no fim do evento chuvoso. A estabilidade das amostras coletadas dessa forma aumenta para determinadas espécies, pela exclusão de componentes continentais trazidos pela poeira (Campos et al., 1998).

Os valores encontrados para as concentrações médias de íons nas precipitações estão reunidos na tabela 6. Com exceção do íon nitrato e hidrogênio, as concentrações foram maiores na deposição total. Os coletores de deposição total são susceptíveis à evaporação de água e pode

haver perdas de nitrato e amônio devido à ação microbiana, favorecida pela exposição à luz solar e altas temperaturas. Outra forma de perda desses íons ocorre para as paredes do frasco coletor, favorecida pela alta razão superfície do frasco coletor/volume de água da chuva coletada.

Tabela 6: Comparação entre os valores de concentração de íons na precipitação total e úmida.

Variáveis	Precipitação total (bulk) ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$)	Precipitação úmida (automático) ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$)
Fluoreto	2,474	2,221
Cloreto	63,398	49,205
Nitrato	12,634	17,574
Fosfato	0,631	0,086
Sulfato	5,746	4,169
Alcalinidade	13,50	23,35
Sódio	71,140	53,629
Amônio	24,575	13,465
Potássio	4,872	2,692
Cálcio	8,606	5,695
Magnésio	9,722	6,891
[H ⁺]	0,00461	0,212

No presente estudo, a concentração dos íons amônio, fosfato e o potássio no coletor total foram maiores, provavelmente devido à associação, com a precipitação seca e a uma grande contribuição de fonte antrópica da região. Porém para os íons fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, sódio, cálcio e magnésio as diferenças são pequenas.

A média da concentração de hidrogênio nas amostras do coletor de precipitação total foi menor porque esse coletor sofre maior influência do material particulado atmosférico que pode atuar como captadores de prótons.

As maiores diferenças foram verificadas para os íons fosfato, alcalinidade, amônio, potássio e hidrogênio. Deve-se considerar que o uso de coletores de precipitação total pode ter induzido algum erro para as determinações de fosfato, alcalinidade, amônio, potássio e hidrogênio, mas os erros foram poucos significativos para o caso do fluoreto, cloreto, nitrato,

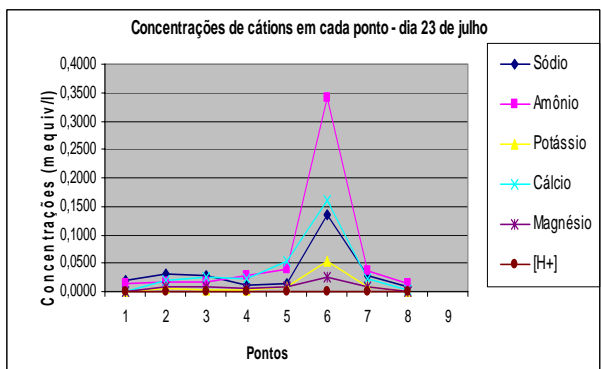
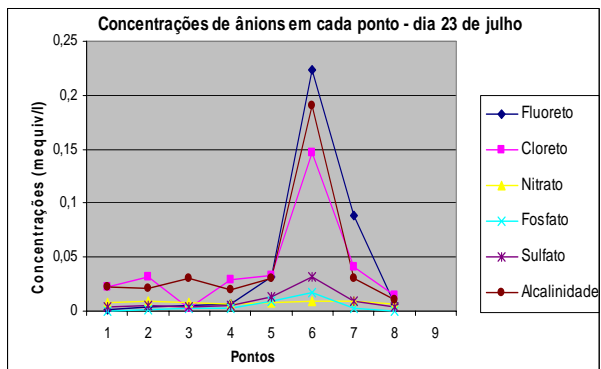
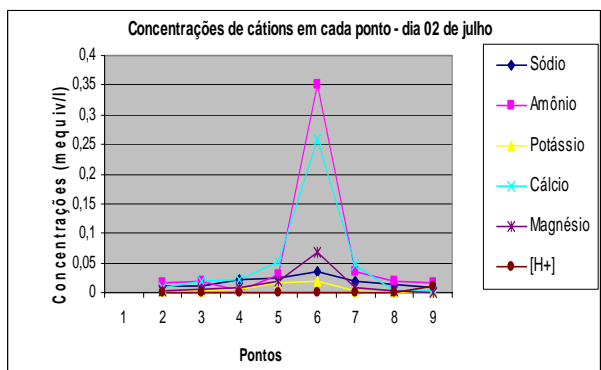
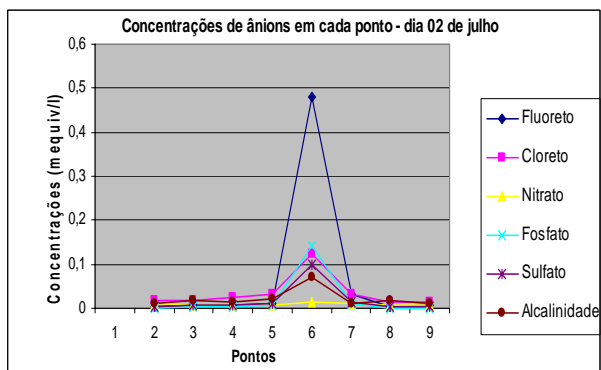
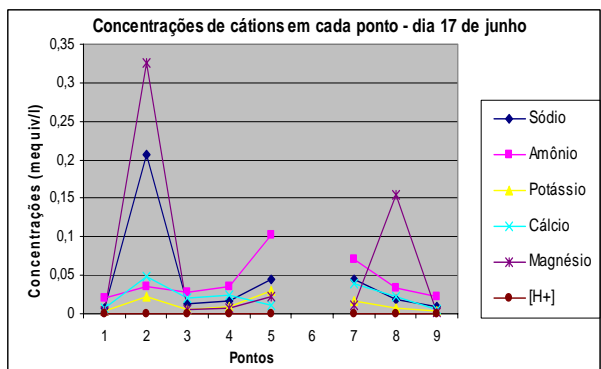
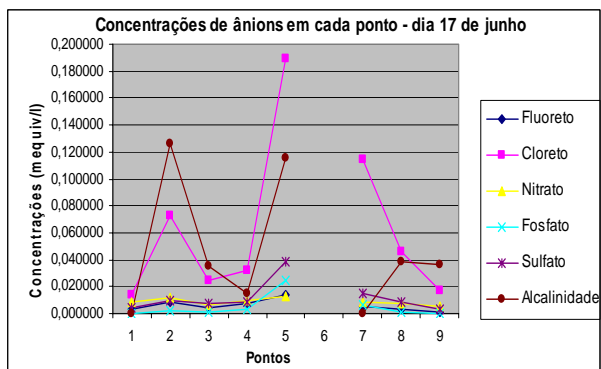
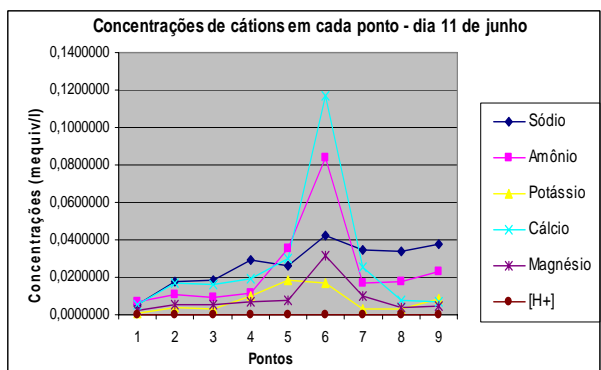
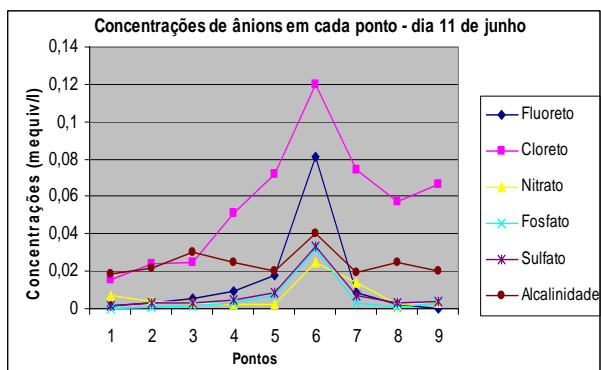
sulfato, sódio, cálcio e magnésio. Portanto, os resultados desse trabalho devem ser admitidos dentro do limite de erro inerente a esse procedimento.

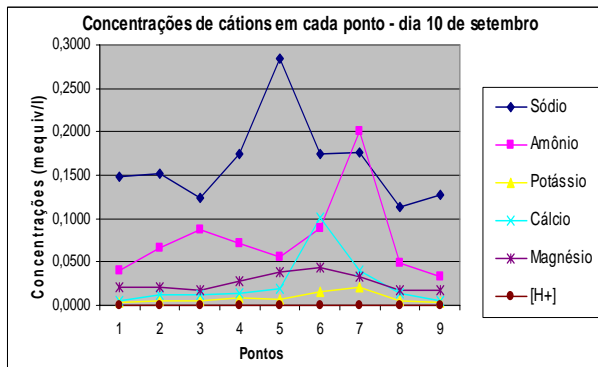
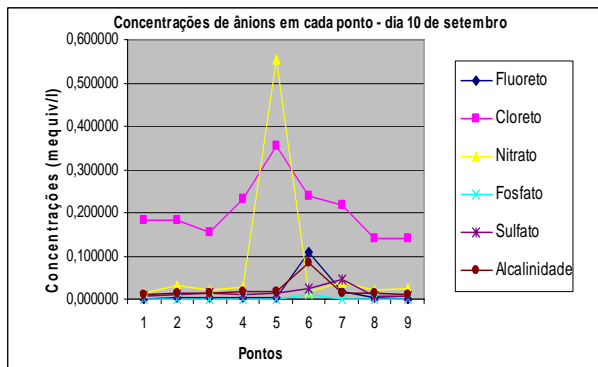
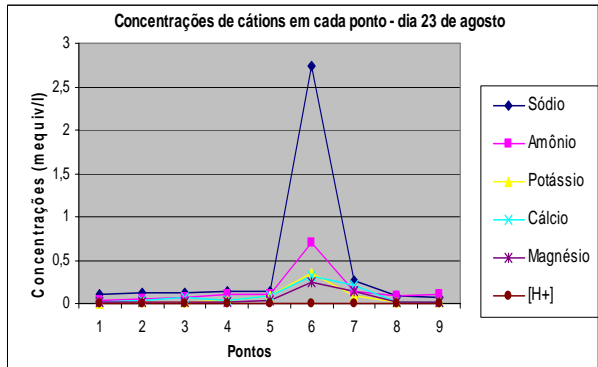
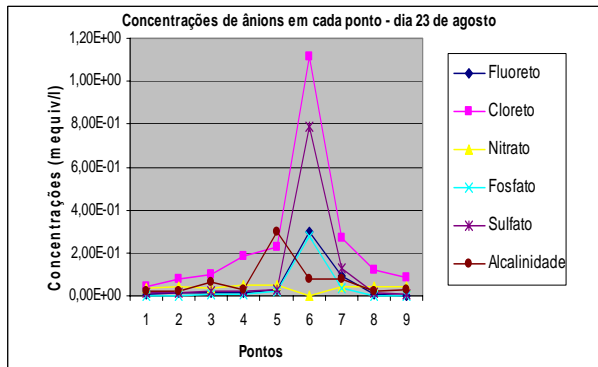
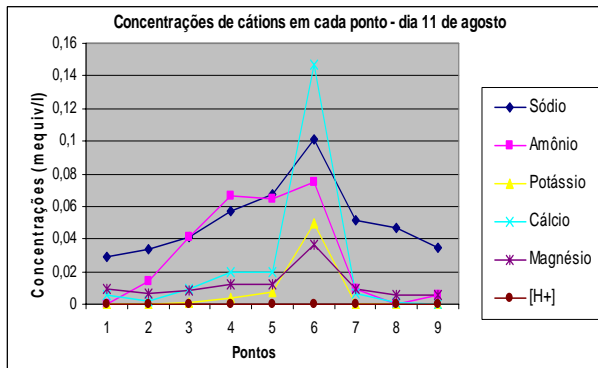
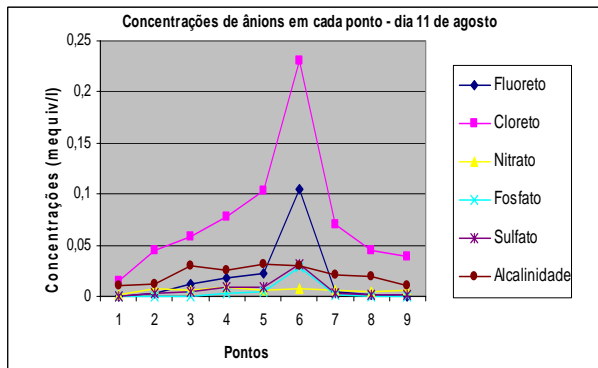
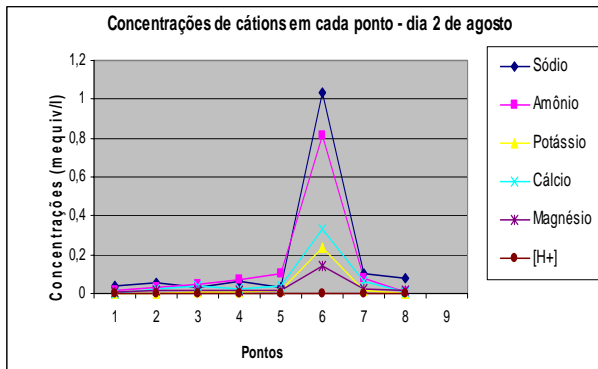
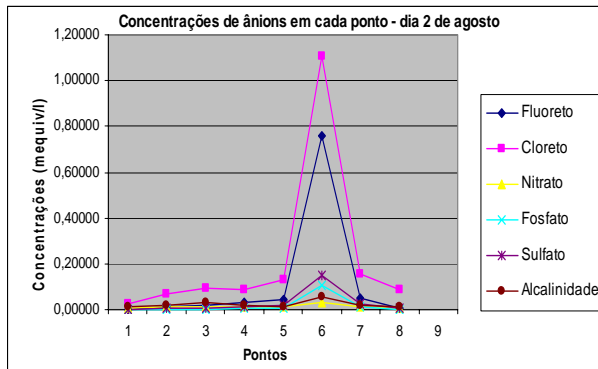
1.2. Distribuição dos íons ao longo da área

Verifica-se que a distribuição ao longo da área foi quase que homogênea. Os resultados apresentados na figura 6 mostram que as maiores concentrações das espécies analisadas nas águas de chuva ocorreram, com grande frequência, na estação 6, muito próxima às indústrias de fertilizantes.

Em geral as concentrações dos íons permaneceram constantes ao longo da área, ocorrendo elevações a partir das estações 3 ou 4, com enriquecimento na estação 6 e decrescendo a partir desta, porém algumas exceções consideráveis são observadas na estação 2.

As concentrações predominantes foram principalmente para os ânions Cl^- e F^- , seguidos pelo ânion NO_3^- apenas em um evento (10/09) e a alcalinidade também somente em um evento (17/11). E para os cátions Na^+ e NH_4^+ principalmente, seguidos pelo Ca^{2+} em dois eventos (11/06 e 11/08) e ainda pelo ânion Mg^{2+} em apenas um evento (17/07). A maior ocorrência desses íons pode ser atribuída às emissões das indústrias de fertilizantes. É possível que os íons Na^+ e Cl^- tenham uma origem marinha. Os resultados da concentração dos íons Na^+ , NH_4^+ , Cl^- e o F^- do presente estudo demonstram que essas foram espécies que apresentaram diferenças significativas em relação aos outros íons ao longo da área.





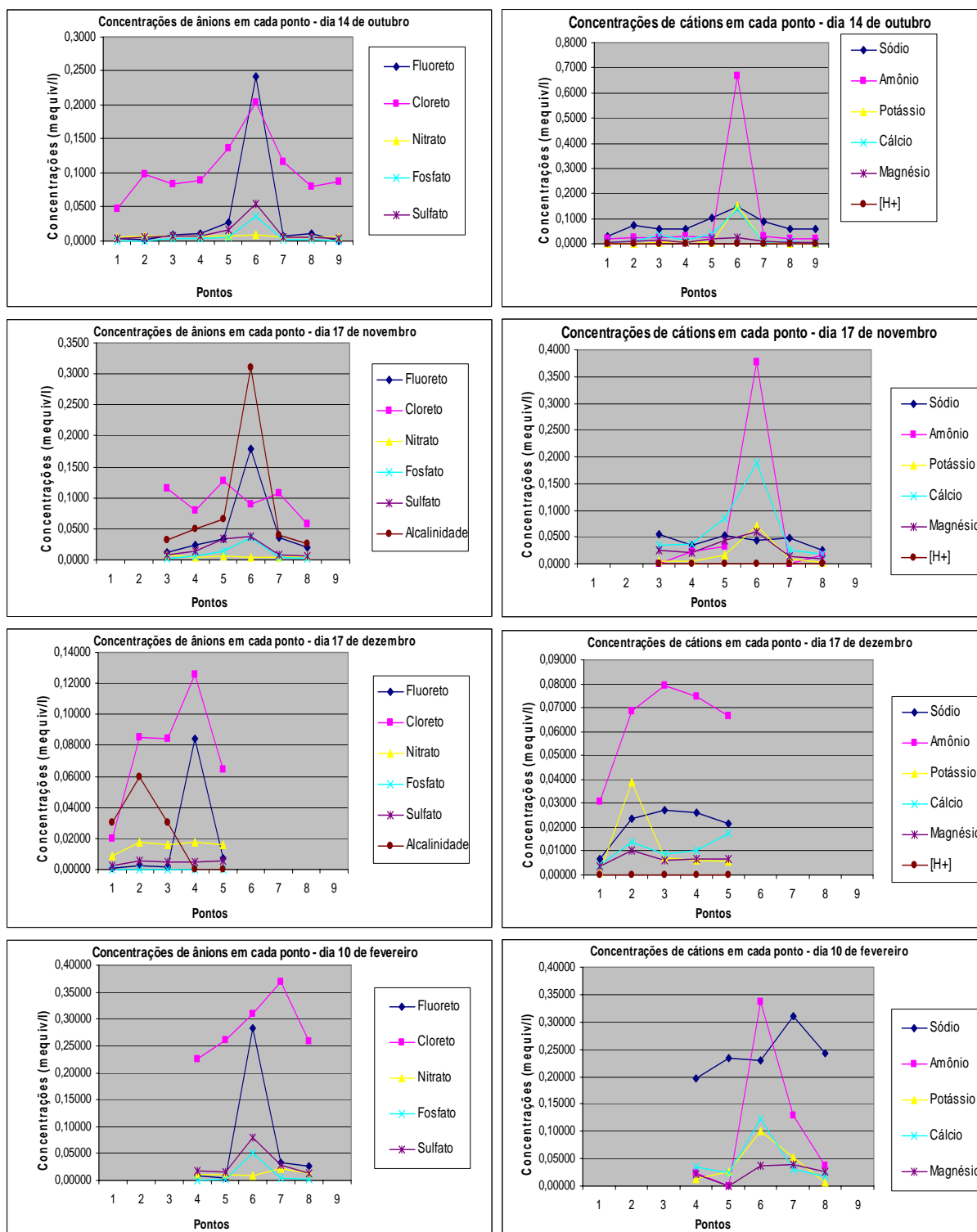


Figura 6: Concentrações de ânions e cátions ao longo das estações de coleta.

1.3.Distribuição dos íons ao longo da área por mapas de isolinhas

As figuras de distribuição das concentrações de cátions e ânions a partir dos mapas de isolinhas são apresentadas na figura 7. Verifica-se pela distribuição que a maior parte dos cátions e ânions apresenta distribuições máximas e diminuindo a partir do ponto mais próximo das indústrias de fertilizantes.

Isto é especialmente verificado para a distribuição do fluoreto, do fosfato, do sulfato, e do cálcio, correspondendo aproximadamente ao esperado à medida que a rocha fosfática utilizada para a fabricação de fosfato nas indústrias é predominantemente apatítica ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Apesar de ocorrer essa distribuição centralizada desses íons com maiores valores próximo das indústrias de fertilizantes, não se verifica claramente essa distribuição para as isolinhas de cloreto e sódio, por exemplo, para esses íons admite-se uma abertura da mancha em direção ao mar, atribuindo assim que os efeitos podem provir de frentes marinhas.

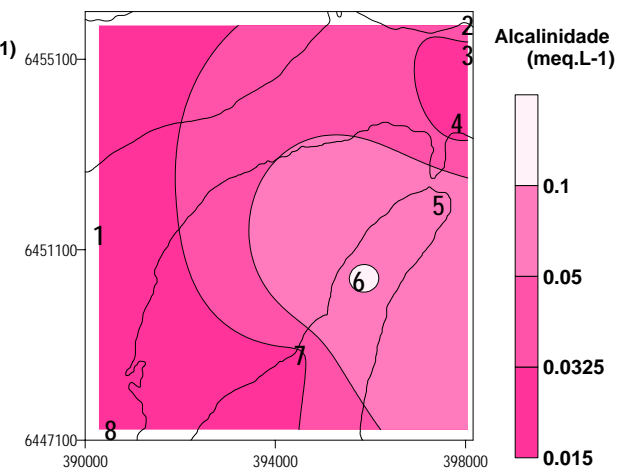
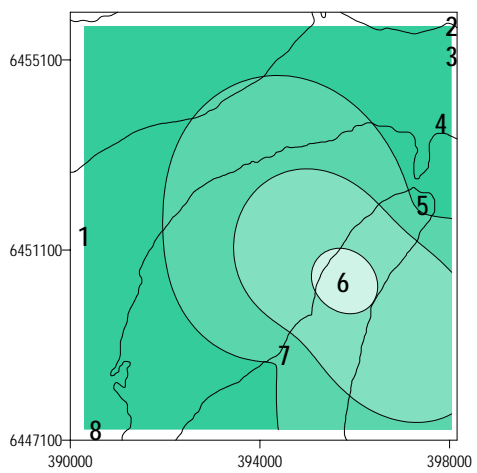
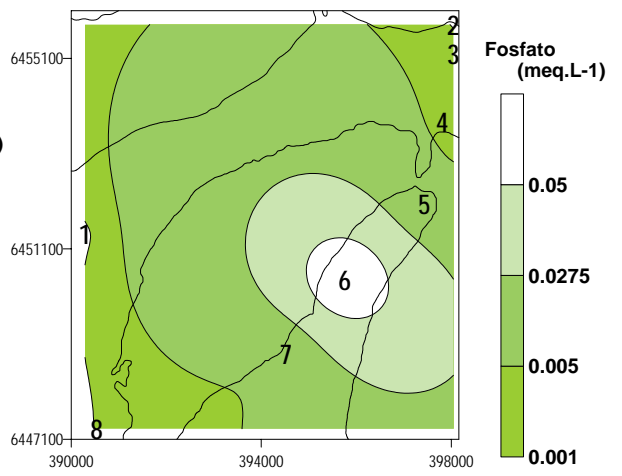
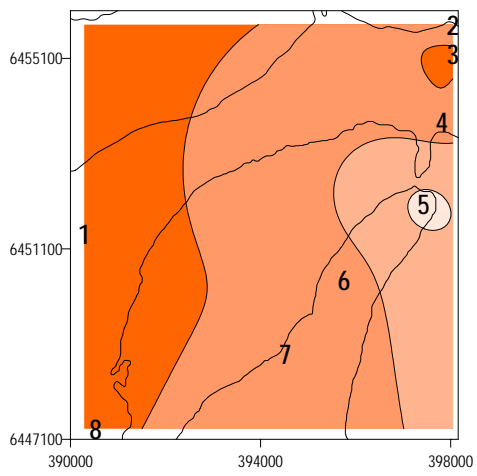
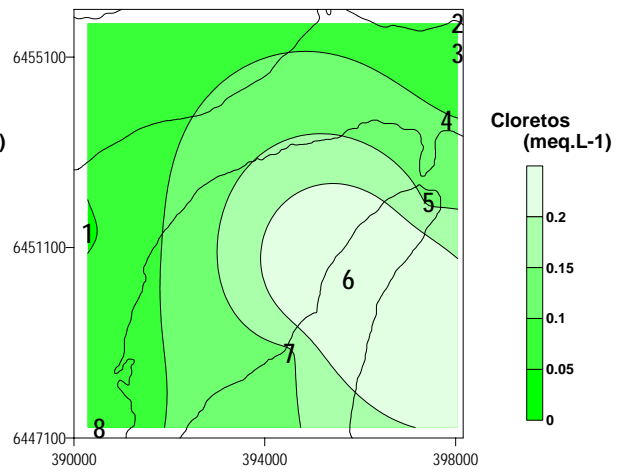
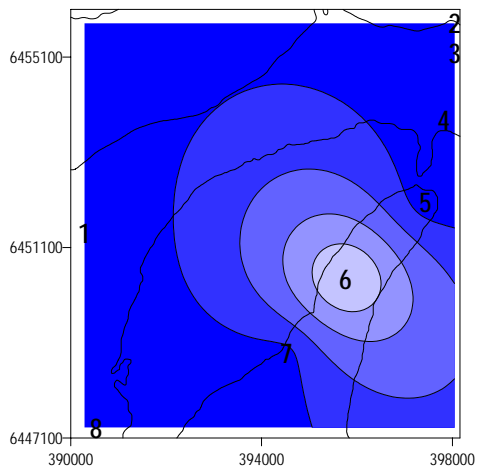
É muito provável que a produção de aerossóis do parque industrial, atua como centro de condensação e fixação dos aerossóis de origem marinha e também de outras partículas de contaminantes locais, isso explicaria o porquê da maior concentração de Cl^- e Na^+ na região de maior impacto atmosférico. Sendo assim, o parque industrial de Rio Grande tem importância não apenas na produção de poluentes atmosféricos para região, mas também funciona como barreira físico-química para aerossóis de origem marinha.

O íon amônio aparentemente tem muita relação com as indústrias de fertilizantes e não possui contribuições associadas a possíveis escapamentos do terminal de amônia.

A distribuição originada para o nitrato mostra que este íon não está centrado bem próximo com as indústrias de fertilizante como os outros íons mencionados, aparentemente a sua fonte não é a indústria de fertilizantes, ou esse íon apresenta um comportamento totalmente diferenciado ou não tem fontes importantes caracterizadas pelas indústrias.

Deve-se considerar que esses pontos foram feitos automaticamente pelo programa, podendo haver uma certa possibilidade de erros inerentes ao método de construção das isolinhas na medida em que a distribuição dos pontos analíticos não é homogênea em toda área.

Portanto considerando um aspecto mais generalizado originou-se uma distribuição muito semelhante para fluoreto, fosfato, sulfato, cálcio, amônio, potássio, hidrogênio e magnésio caracterizada como poluição. Uma agrupando cloreto, sódio e alcalinidade representando efeito marinho e uma outra bem à parte caracterizando o nitrato como uma anomalia, poluição também, mas com comportamento diferenciado.



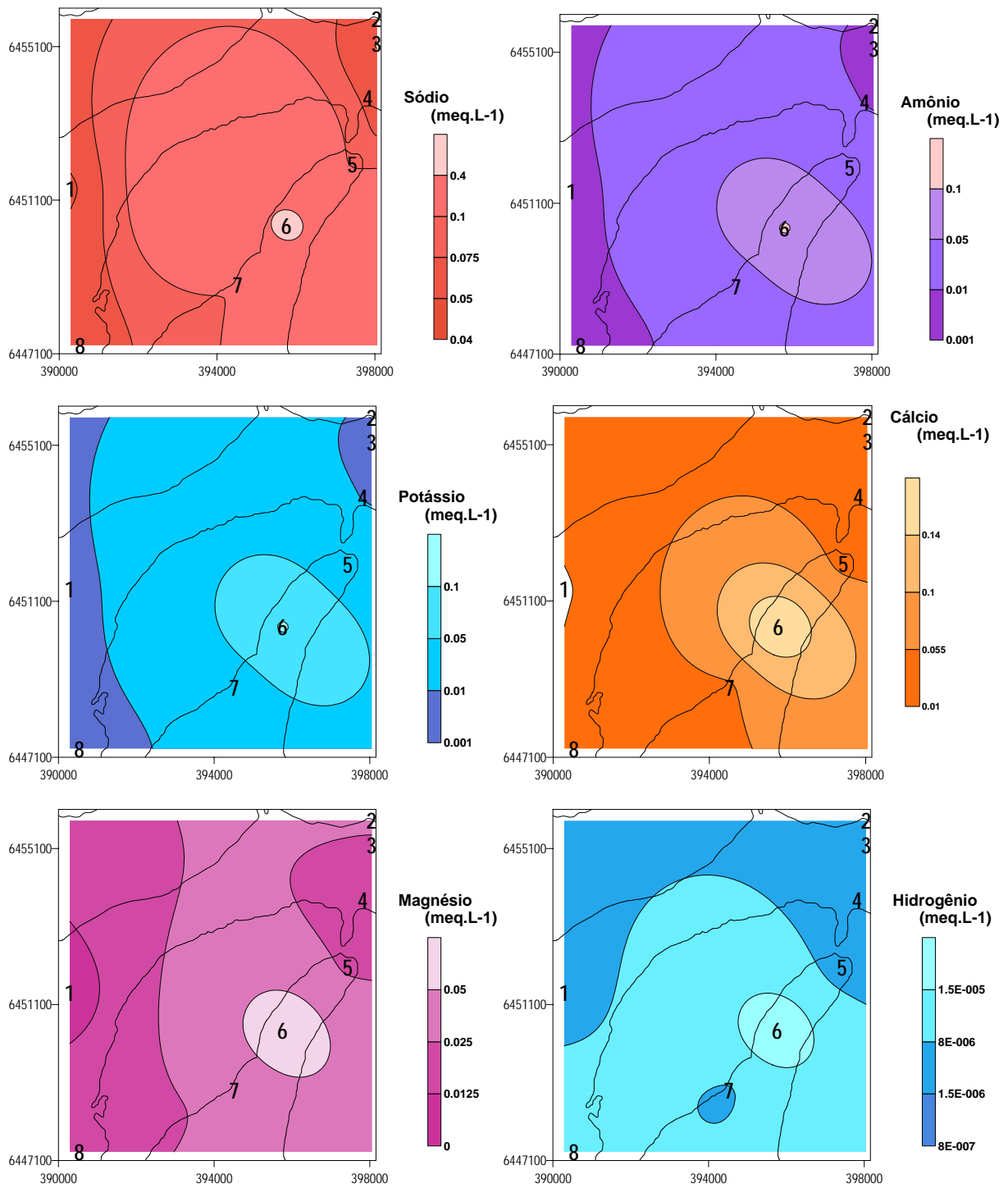


Figura 7: Mapas de distribuição espacial com isolinhas calculadas sobre as médias de concentração, para cada íon, na precipitação total de Rio Grande.

1.4. Relação dos ventos com os teores iônicos

Antes da análise da variação dos cátions e ânions ao longo do tempo, faz-se necessário realizar uma pequena relação dos ventos com as concentrações obtidas, especialmente das direções de NE e SW, já que estas foram as direções predominantes durante o período de amostragem. Essa relação será feita em três estações escolhidas segundo as suas características ambientais e de localização geográfica. Essas três estações representam as principais áreas da região de estudo, a zona urbana (estação 2), a zona industrial (estação 6) e uma zona intermediária (estação 1).

A tabela 7 apresenta as médias e desvios-padrão de cada íon em relação à direção preferencial dos ventos de NE e de SE.

Tabela 7: Concentrações médias dos íons em cada uma das direções de ventos registradas.

PONTOS		1		2		6	
		Média	dv	Média	dv	Média	dv
Flúor	NE	2,934	2,382	6,965	4,709	454,906	220,4811
	SW	0,686	0,374	3,368	0,893	164,736	83,88519
Cloreto	NE	26,344	13,308	74,238	35,198	664,691	522,1472
	SW	18,450	5,445	37,871	9,031	189,171	59,47778
Nitrato	NE	14,446	13,949	15,491	13,576	16,989	10,47961
	SW	4,671	4,142	8,218	1,585	8,113	0,729917
Fosfato	NE	0,516	0,594	1,278	1,144	143,080	97,27147
	SW	0,067	-	0,523	0,208	22,918	8,234534
Sulfato	NE	5,488	6,169	7,996	4,174	278,858	339,6902
	SW	2,108	2,252	4,336	2,191	31,932	0,618718
Amônio	NE	22,648	8,461	42,263	19,800	550,211	242,6071
	SW	13,222	-	15,028	1,689	207,806	188,5225
Potássio	NE	3,485	2,870	13,389	14,578	174,636	143,736
	SW	0,154	-	4,308	-	50,962	2,520201
Cálcio	NE	10,033	8,1939	23,513	14,576	257,675	95,24191
	SW	2,763	3,589	11,650	13,364	153,600	8,909545
Magnésio	NE	5,521	2,980	63,903	128,479	120,573	89,3646
	SW	4,917	6,482	7,167	1,061	31,354	7,041605
Sódio	NE	40,466	49,047	90,815	74,643	1007,416	1227,229
	SW	24,717	6,056	32,174	1,845	117,457	23,15006
[H+]	NE	0,006	0,007	0,006	0,012	0,046	0,058
	SW	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
Alcalinidade	NE	21,333	9,019	47,400	47,862	68,333	12,583
	SW	16,000	8,485	16,500	6,364	110,000	113,137

Tendo em vista a localização dos pontos de emissões atmosféricas e dos coletores, o comportamento dos ventos poderá ter um grande efeito nos teores iônicos das precipitações visto que os ventos dominantes possuem direções aproximadamente contrárias.

A estação 1 está localizada a W da zona industrial e urbana, a estação 2 se insere na zona urbana e se situa a NE da região industrial e a estação 6 exatamente na zona industrial, porém se situa ao sul das indústrias de fertilizantes.

Observa-se que em geral as concentrações aumentaram com ventos de direção NE, para todos os íons e em todos os pontos, mas especialmente para a estação 6 que se localiza imediatamente ao sul das indústrias de fertilizantes. Verifica-se um aumento tanto dos íons admitidos como antrópicos, como o F^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{2-} ; assim como para os íons considerados de origem natural marinha, tais como o Na^+ e Cl^- . Essa associação sugere, mais uma vez, que o

material atmosférico produzido por essas indústrias tem um papel importante na formação de aerossóis que atuam na fixação de íons de origem antrópica e de origem marinha.

Portanto este comportamento dos teores em relação aos ventos pode ser atribuído à localização das estações, mas também deve depender de outros fatores como proximidade a fontes emissoras, ou com número de dias sem chuvas, o qual promoveria uma disseminação mais eficiente dos poluentes na atmosfera de toda a região.

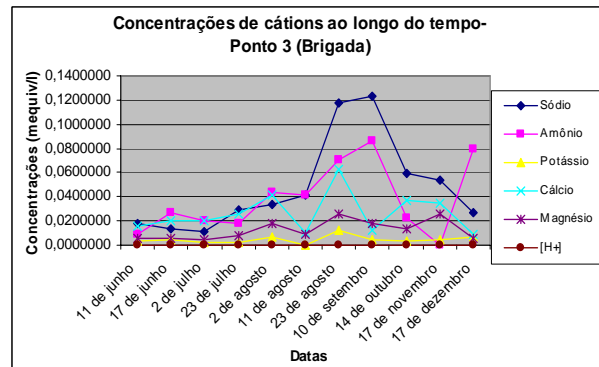
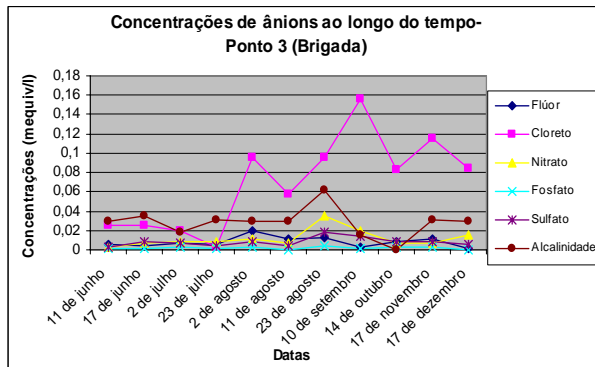
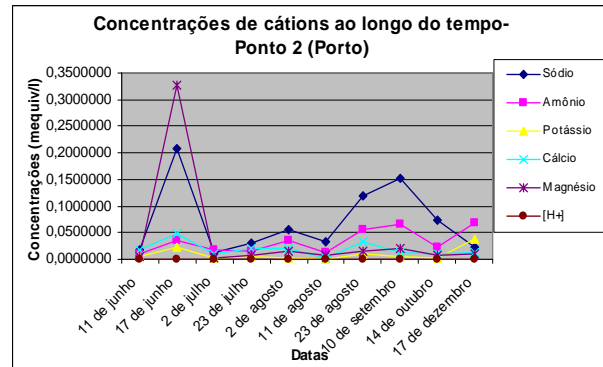
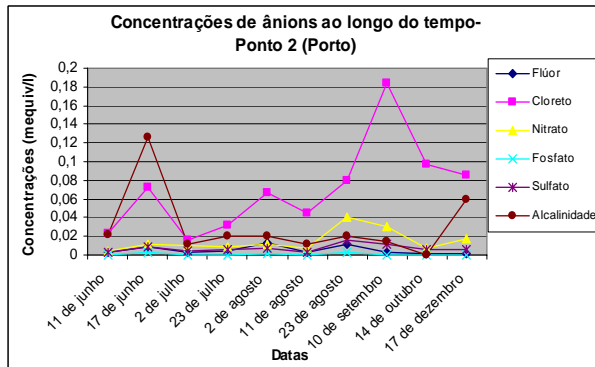
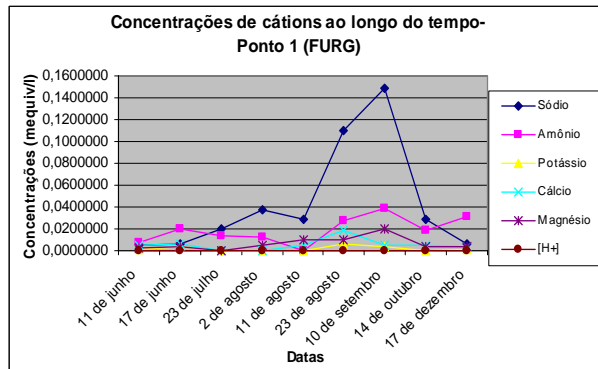
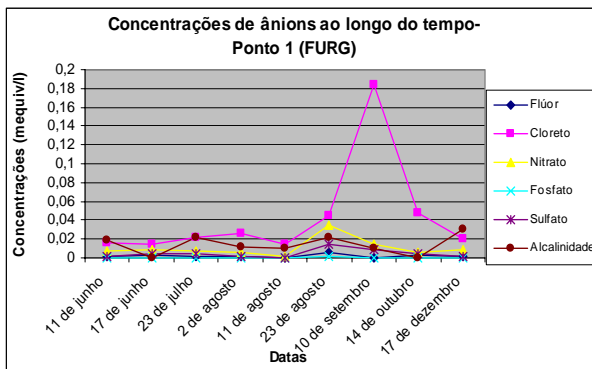
A composição dos teores dos cátions e ânions das amostras das estações evidenciadas em períodos em que sofreram regimes diferenciados, isto é NE e SW mostra diferenças sensíveis em suas concentrações.

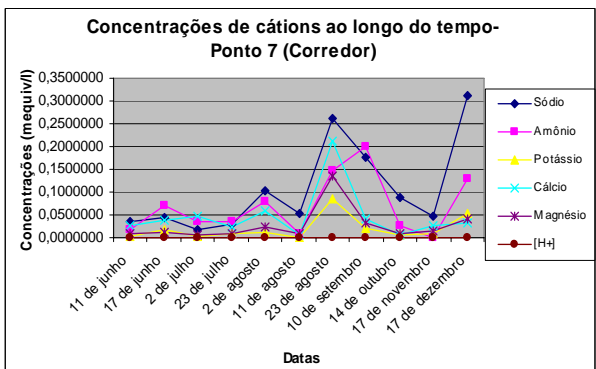
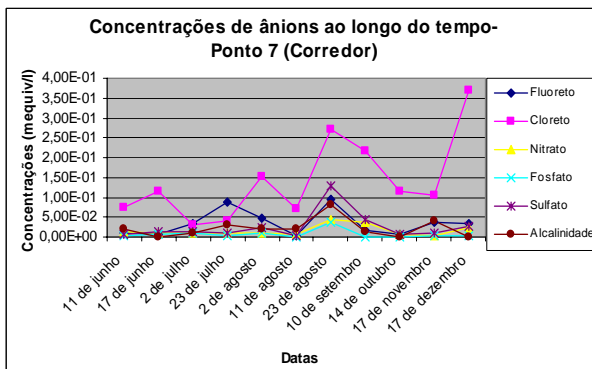
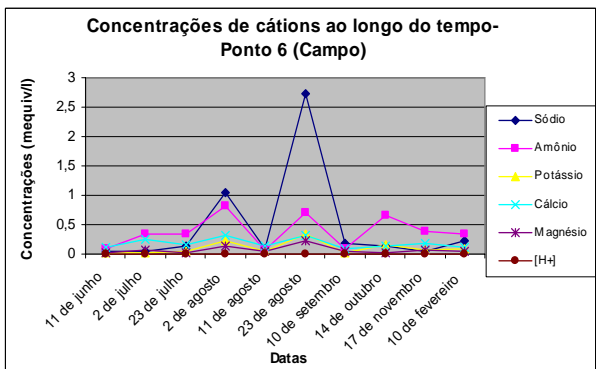
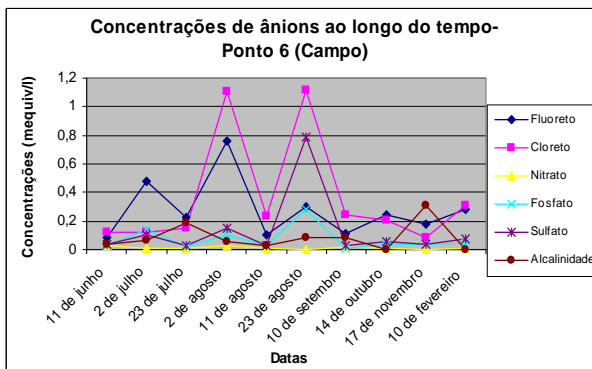
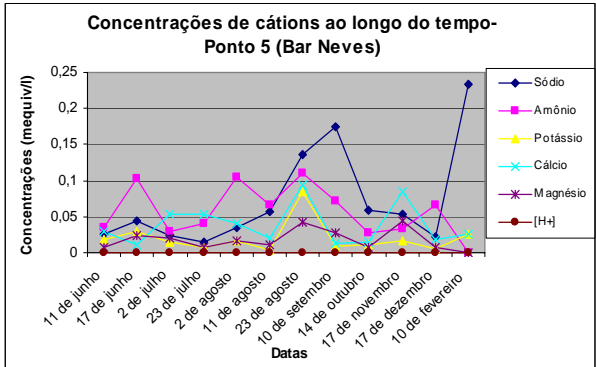
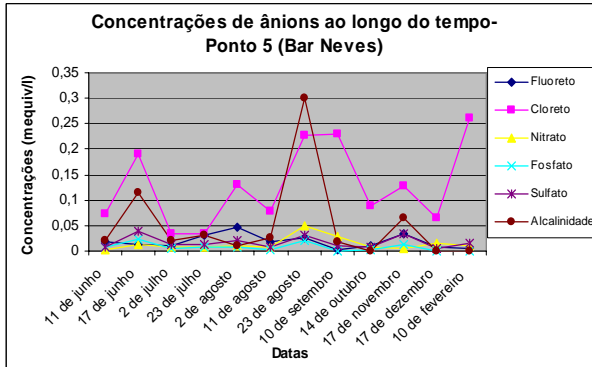
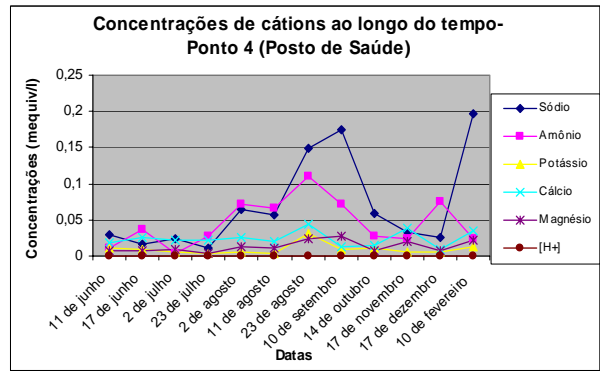
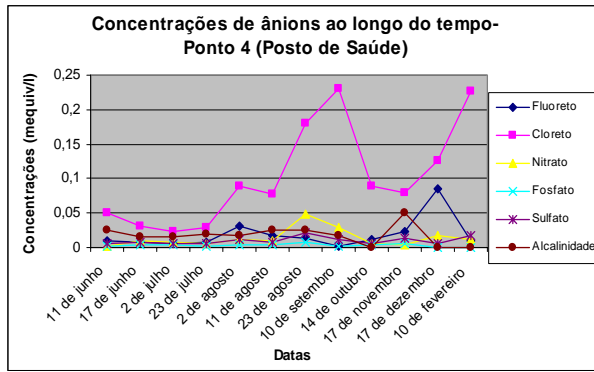
Entretanto pode-se admitir que as fontes emissoras são suficientemente importantes para impingir suas características nas precipitações. Outro fator decisivo está relacionado com a proximidade das estações de coleta em relação a fontes emissoras. Pois os pontos foram situados muito próximos as principais fontes emissoras, diminuindo a importância da circulação atmosférica.

1.5.Distribuição dos íons ao longo do tempo

A figura 8 apresenta a distribuição das concentrações dos cátions e ânions nas precipitações ao longo do tempo. O comportamento dos íons ao longo do tempo foi variável, em geral aumentando nos meses de agosto a fevereiro. A maior variação ao longo de todo período é atribuída para os íons sódio e cloreto e um considerável aumento é notado principalmente para estes, os quais apresentaram comportamento muito semelhante, chegando a concentrações de até $0,25 \text{ mEq.L}^{-1}$ para ambos no mês de fevereiro na estação 8. Essa amostragem corresponde a um período de pouca chuva, indicando uma forte influência marinha especialmente nesse período. Portanto, quanto maior a influência marinha, maior serão os teores de sódio e cloreto (principalmente) e, por consequência variam outros parâmetros associados a esse efeito, como a

alcalinidade. Os demais íons variam em faixas menores, com exceção do magnésio que apresentou um aumento no mês de junho nas estações 2 e 8. Nos meses de junho, julho e outubro observou-se a predominância do fluoreto sobre outros íons para a estação 6, essa variação pode ser atribuída a uma forte influência antrópica originária das indústrias de fertilizantes, que nessa época do ano aumentam consideravelmente suas produções.





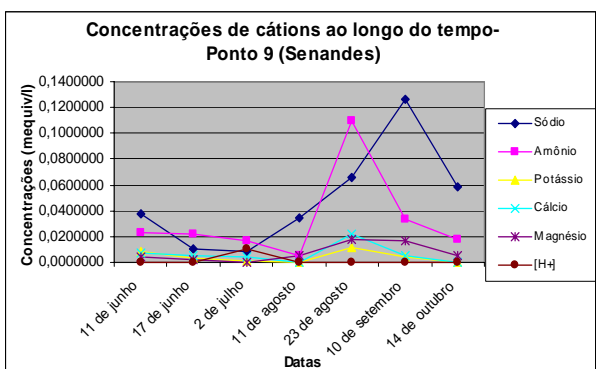
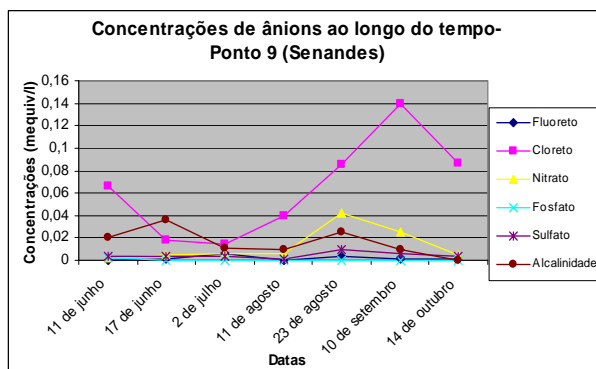
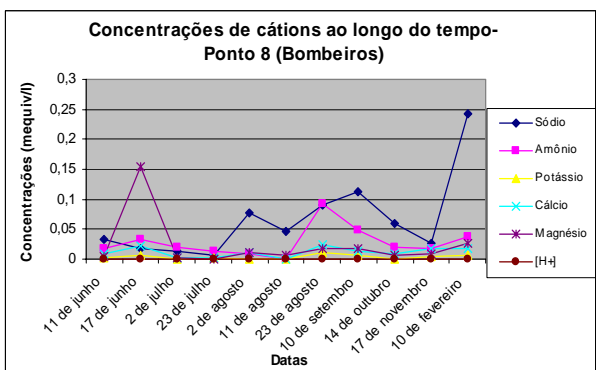
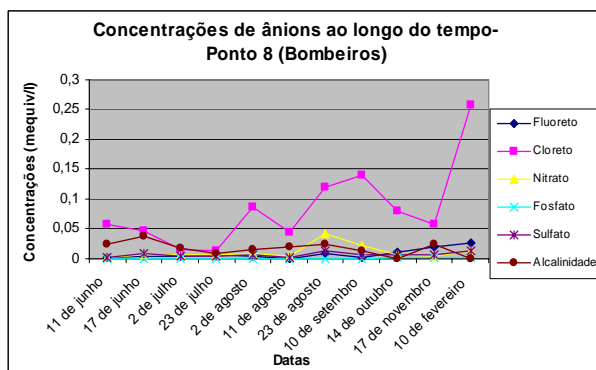


Figura 8: Concentrações de ânions e cátions ao longo do período de amostragem.

2. Análise estatística

2.1. Análise de correlação

Como primeira abordagem no estudo do comportamento das variáveis estudadas, foi feita a análise da matriz de correlação desses parâmetros. Nessa análise considerou-se significativos os índices de correlação com probabilidade ($p \geq 0,01$). Considerou-se também como objetivo a abordagem de índices de correlação superiores a 0,70 os quais são admitidos como forte correlação.

A Tabela 8 mostra a correlação de *Pearson*, obtida com os dados originais, em $\mu\text{Eq.L}^{-1}$, com as 12 variáveis analisadas para aplicação da análise fatorial a partir da correlação.

Tabela 8: Matriz de correlação (coeficiente de Pearson) obtidas para as variáveis estudadas na precipitação total da região de Rio Grande. Valores em negrito $p \geq 0,01$; $n=65$.

	F	Cl	NO3	PO4	SO4	Alc	Na	NH4	K	Ca	Mg	H+
F	1,00											
Cl	0,76	1,00										
NO3	-0,02	0,28	1,00									
PO4	0,89	0,57	-0,02	1,00								
SO4	0,82	0,76	0,05	0,83	1,00							
Alc	0,26	0,17	-0,03	0,30	0,29	1,00						
Na	0,73	0,96	0,26	0,50	0,72	0,13	1,00					
NH4	0,92	0,81	0,03	0,77	0,81	0,41	0,78	1,00				
K	0,79	0,87	0,03	0,63	0,82	0,46	0,85	0,87	1,00			
Ca	0,88	0,67	-0,01	0,87	0,90	0,48	0,62	0,85	0,80	1,00		
Mg	0,34	0,38	0,06	0,33	0,45	0,34	0,47	0,36	0,44	0,45	1,00	
H+	-0,03	-0,07	-0,03	-0,04	-0,06	-0,07	-0,06	-0,05	-0,05	-0,08	-0,07	1,00

O grupo representado por F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} corresponde aos cátions e ânions que apresentam correlação significativa mútua. O Mg^{2+} se destaca desse grupo por apresentar valores baixos de correlação com os demais íons. O PO_4^{3-} também apresenta baixos

valores de correlação com Cl^- , Na^+ e Mg^{2+} . Os demais elementos desse grupo (F^- , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+}) apresentam forte correlação mútua, com índices em geral maiores do que 0,8.

Os resultados entre as variações mostram em primeiro lugar que o nitrato, alcalinidade e hidrogênio têm comportamento diferenciado em relação às demais variáveis. Por outro lado, observa-se um grupo homogêneo em termos de correlação mútua, composto por F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} e K^+ que provavelmente indica possuírem fontes semelhantes ou comportamento similares na região do estudo. As características do Mg^{2+} e do PO_4^{3-} colocam-os no grupo citado acima, porém há indicativos que esses parâmetros têm comportamento diferenciado.

2.2. Análise das componentes principais

A análise dos componentes principais foi realizada com a preocupação de reunir todas as informações por vezes dispersas no estudo das correlações e ao mesmo tempo para melhor analisar as inter-relações da totalidade das variáveis.

Na tabela 9, está a representação do peso de cada variável na formação dos cinco eixos estudados na análise dos componentes principais.

Tabela 9: Carga fatorial das variáveis na constituição dos principais eixos da Análise das Componentes Principais (dados chuva μEq).

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
F	-0,924013	-0,100968	0,209987	-0,143663	-0,059557
Cl	-0,873542	0,394981	0,057386	-0,041676	0,079768
NO3	-0,090712	0,793507	-0,229573	0,213887	-0,451512
PO4	-0,832114	-0,253302	0,165827	-0,134110	-0,185849
SO4	-0,919558	-0,044468	0,075253	-0,061053	0,005715
Alc	-0,413778	-0,453836	-0,517011	0,413044	-0,338517
Na	-0,846259	0,423658	0,024858	0,006710	0,217636
NH4	-0,938294	-0,051717	0,076817	-0,045178	-0,089657
K	-0,923656	0,024586	-0,031152	0,058765	0,061547
Ca	-0,921744	-0,230669	-0,002432	-0,013907	-0,123609
Mg	-0,515182	-0,013189	-0,432738	0,389038	0,527468
H+	0,081197	-0,030067	0,686636	0,721628	-0,013115

Esta análise descritiva permitiu analisar de maneira simplificada a globalidade das variáveis, bem como uma inevitável perda de informação inerente ao método. Foi efetuada tomando-se os eixos cuja parte de variação que eles explicam é superior ao dobro do valor de uma só das doze variáveis iniciais.

No caso da análise de componentes principais que foi utilizada, significa que a eliminação dos eixos cujos valores próprios situam-se abaixo de 0,71, o que nos levou a examinar os 5 eixos.

A primeira componente principal reúne as variáveis representativas do aporte natural de origem marinha, provavelmente Cl^- e Na^+ . Associada com efeito contaminante especialmente do parque industrial da cidade, tal como F^- , PO_4^{3-} e Ca^{2+} (Tab. 10).

As componentes principais 2, 3, 4 e 5 são compostas apenas com um parâmetro respectivamente NO_3^- , alcalinidade, H^+ e Mg^{2+} que apresentam comportamento diferenciado dos demais elementos, porém, tem menor importância na explicação da variância do conjunto de dados, pois explicam individualmente de 5 a 11% da variância total.

Tabela 10: Variância associada às componentes principais e os parâmetros associados a cada componente.

Componente principal	Parâmetro	Variância (%)
CP 1	F, Cl, SO_4 , PO_4 , Na, NH_4 , K, Ca	57,55
CP 2	NO_3	10,88
CP 3	Alcalinidade	8,89
CP 4	H	7,82
CP 5	Mg	5,97

Apesar de estes elementos formarem componentes principais independentes o que por si só já marca um comportamento um pouco diverso, é possível que este conjunto de parâmetros represente as variáveis que são controladas pelo efeito marinho e efeito continental com intensidades semelhantes.

Para melhor analisar as relações entre variáveis é apresentado na figura 9 a projeção plana gerada para as componentes principais 1 e 2. Esta figura permite identificar detalhes adicionais ainda não observados.

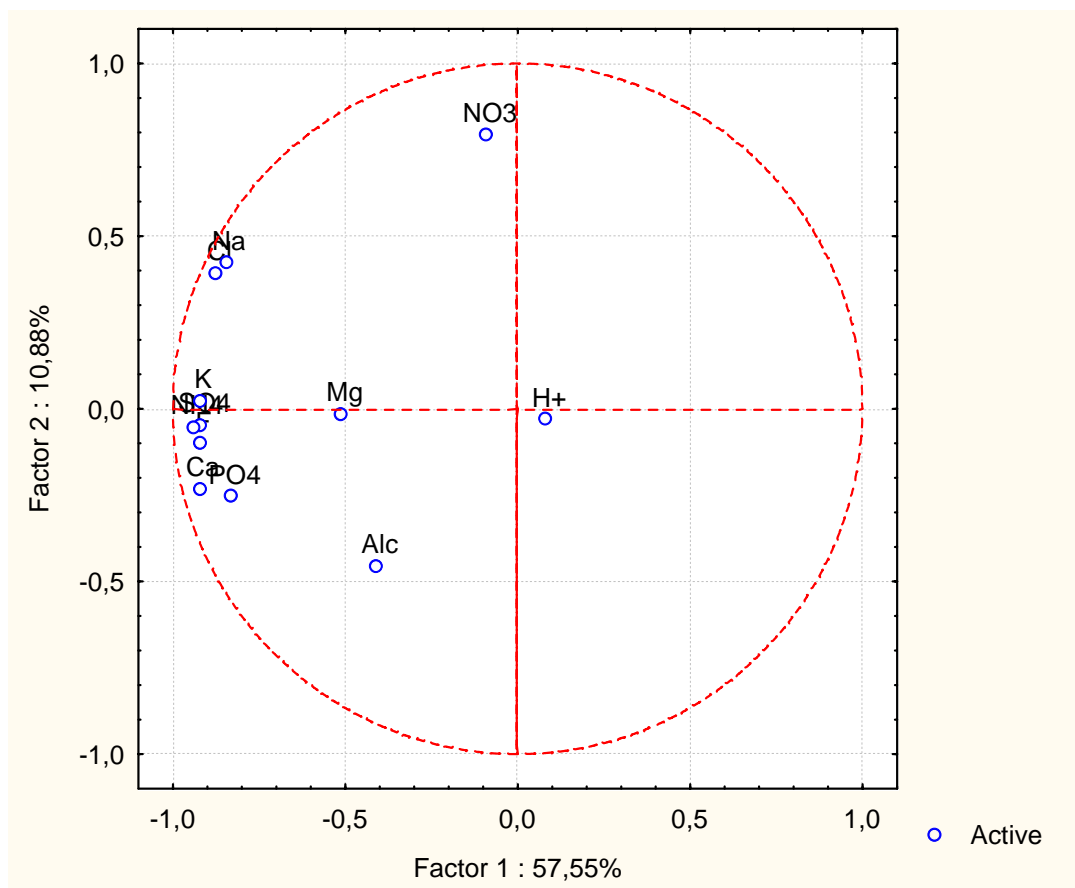


Figura 9: Projecção plana para as componentes principais 1 e 2.

O Cl^- e o Na^+ situam-se praticamente no mesmo ponto e, apesar de apresentarem uma grande afinidade a componente 1, mostra uma distância considerável do principal grupo que forma a componente principal 1 (K^+ , F^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) este grupo localiza-se praticamente no mesmo espaço o que é indicativo de um comportamento similar.

O distanciamento do Cl^- e do Na^+ nesse último grupo indica um comportamento diverso para esse par de íons. Esses dois íons são os mais importantes concentrados na água marinha e

frequentemente são íons pouco produzidos pelas emanações industriais atmosféricas. Essa característica traz indicativos da influência marinha sobre a qualidade das chuvas no município de Rio Grande.

O mesmo observado para Cl^- e Na^+ pode ser também atribuído ao menos em parte para Ca^{2+} e PO_4^{3-} , uma vez que estes íons distanciam-se dos íons mais importantes constituintes da componente principal 1 porém em hemisfério contrário ao Cl^- e Na^+ . Este fato parece indicar que esses dois elementos estão menos relacionados com uma origem marinha (representado pelo Cl^- e Na^+) e mais com uma origem contaminante muito provavelmente relacionada com emissões das indústrias de fertilizantes do município do Rio Grande.

Resumindo, o Ca , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ é o grupo controlado pelas emanações das indústrias de fertilizantes e atividades associadas, Cl^- e Na^+ são elementos representante do efeito marinho o Mg^{2+} aparentemente tem sua origem entre contaminação continental e marinha, não exista uma que se sobreponha, e o NO_3^- produzido pode ser originado de fontes antropogênicas locais tais como indústrias e consumo de combustível fóssil associado às atividades portuárias, pois há uma grande movimentação de navios na área onde foram observadas concentrações significativas de NO_3^- (estação 5).

2.3. Análise fatorial

Um agrupamento muito próximo constituído pelo PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , F^- e K^+ que representam os elementos de distribuição similar e que são controlados principalmente pelas emissões atmosféricas do centro industrial do município de Rio Grande, especialmente as indústrias de fertilizantes, é o grupo mais importante do fator 1 (Fig. 10).

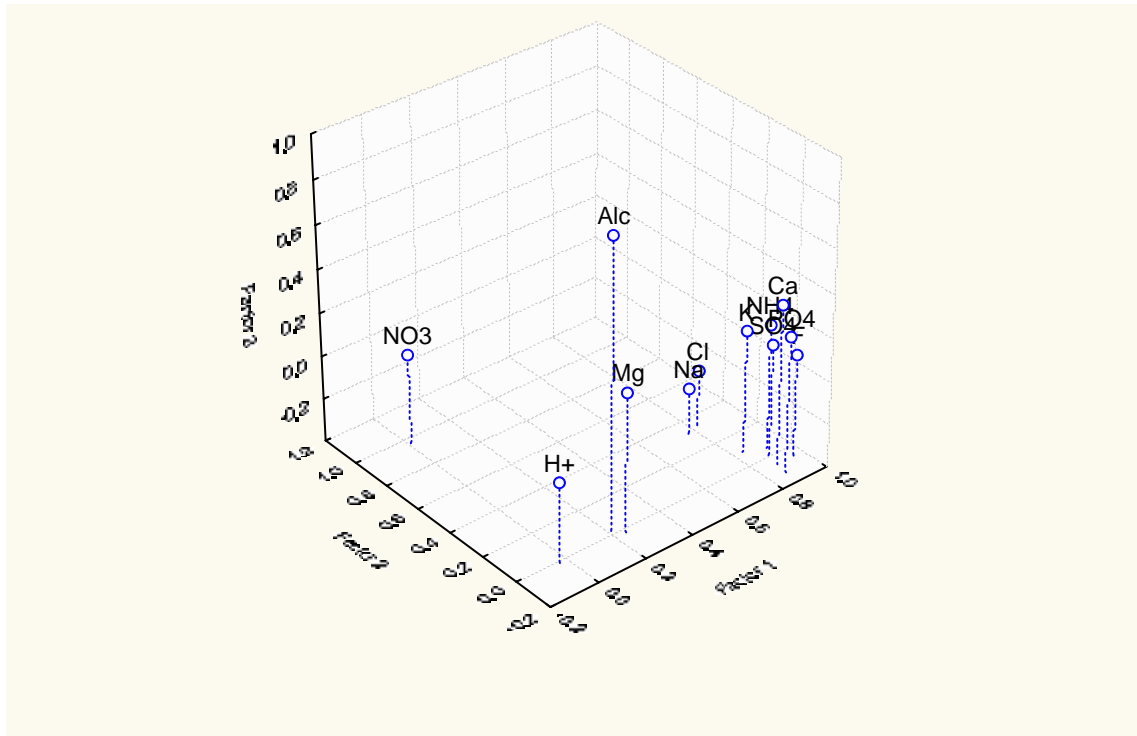


Figura 10: Gráfico dos fatores 1, 2 e 3, com rotação Varimax.

A uma certa distância desse grupo citado acima, com maior peso no fator 2 e menor peso no fator 3 encontra-se o Na^+ e Cl^- que são dois elementos extremamente próximos que representam o efeito marinho sobre as chuvas de Rio Grande e portanto são admitidos como de origem essencialmente natural.

Quanto menor for o peso das variáveis em relação ao fator 1 menor será o efeito marinho ou antrópico. A posição da concentração de hidrogênio se encontra no oposto aos demais grupos que se fez referência. Aparentemente este fato indica a influência alcalinizante resultante do efeito marinho sobre a neutralização das emanações atmosféricas ácidas produzidas pelo centro industrial, especialmente as indústrias de fertilizantes.

A localização do Mg^{2+} , com base no mesmo raciocínio, indica que a fonte desse cátion das precipitações é tanto de origem marinha quanto de origem contaminante, formando isoladamente o fator 5.

A alcalinidade mostra um comportamento diferenciado, distanciando-se das demais variáveis, pois tem o maior peso para a constituição do fator 3, a sua localização entre o H^+ e o par $Cl^- - Na^+$ e os demais íons (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , F^- e K^+) indica que esse parâmetro é parcialmente controlado pela influência marinha. O comportamento diferenciado desse parâmetro pode ter origem no processo de neutralização da acidez, causada pelas emanações industriais, pelos aerossóis de origem marinha.

O NO_3^- apresenta maior distanciamento em relação a todas outras variáveis analisadas, revelando também um comportamento diferenciado, e constitui essencialmente pelo seu peso o fator 2. Nas precipitações de Rio Grande, este é um elemento de muita baixa concentração na água do mar, o que pode explicar seu peso nulo sobre a formação do fator 1, que anteriormente foi definido como eixo especialmente das indústrias de fertilizantes e efeito marinho.

É possível concluir que há emanações de NO_3^- na região de Rio Grande, mas de natureza diferente dos íons constituintes do fator 1 que foram atribuídos a uma origem da fabricação de fertilizantes. Admite-se que NO_3^- nas chuvas tem origem nas emanações de NO_x por queima de combustíveis fósseis e é possível também que parte do NO_3^- seja oriundo da oxidação de emanações de NH_4^+ especialmente do terminal do porto de Rio Grande.

2.4. Cálculo da proporção dos íons de origem natural e antrópica

Como se observou anteriormente o domínio dos íons cloreto e sódio mostra a forte influência marinha sobre os teores em cátions e ânions nas precipitações da área de estudo. A partir das razões molares do íon sódio com os outros íons nas águas dos oceanos, pode-se calcular a contribuição marinha e por conseqüência a fração não marinha para a concentração desses íons nas amostras de precipitações.

A fração não marinha corresponde às fontes naturais de origem continental e de origem contaminante. Considerando que não há indicativos de algum tipo significativo de fonte de origem natural, e que esse estudo foi realizado em uma zona de impacto industrial e urbana, admite-se para o âmbito desse trabalho, que a fração não marinha corresponderá a fração contaminante.

Em muitos estudos o íon Na é elemento frequentemente empregado como referência e usado para o cálculo da influência marinha sobre áreas continentais (Lesack e Melack, 1991). Forti *et al.* (1990) descrevem que a dificuldade de se identificar e quantificar fontes de sódio em centros urbanos e a falta de outros elementos de referência conduz à adoção do sódio como traçador da contaminação marinha.

Portanto, neste estudo também o Na^+ foi tomado como elemento de referência para cálculo da influência marinha e, por conseqüência, das demais fontes dos cátions e ânions, especialmente de origem antrópica. As relações entre os íons podem auxiliar na interpretação da origem dos mesmos, através da comparação das relações encontradas na precipitação com as relações encontradas na água do mar.

Na tabela 11 estão apresentadas as razões dos íons F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} versus Na^+ das precipitações comparadas com as razões da água do mar.

Tabela 11: Razões das concentrações de íons

Razões	Água do mar	Precipitação RG
F/Na	0,0001146766	0,034772
Cl/Na	1,1815622801	0,891176
NO_3/Na	0,0000000005	0,177592
PO_4/Na	0,000000000001	0,008872
SO_4/Na	0,0300613987	0,080767
NH_4/Na	0,000000000011	0,345452
K/Na	0,0212298753	0,068482
Ca/Na	0,0217885563	0,120976
Mg/Na	0,1154793482	0,136655

De um modo geral, há uma tendência de crescimento para as razões NH_4/Na , NO_3/Na , Mg/Na , Ca/Na , K/Na , F/Na , resultante do incremento industrial da região, e um enriquecimento proveniente da queima de combustível fóssil relacionado com as atividades portuárias, também nesta região.

A contribuição dos íons de sal marinho para a precipitação pode ser determinada assumindo-se que todo Cl^- ou Na^+ e a quantidade proporcional dos outros íons são derivados do sal marinho (assumindo um não fracionamento na formação do aerossol). Toda a quantidade de concentração de um íon que for maior que a proporção de sais marinhos é chamada de excesso de íons de origem não marinha (por exemplo, excesso de SO_4^{-2}) (Berner e Berner, 1996).

A tabela 12 mostra as concentrações de origem não marinha (exc) calculadas para as nove estações de amostragem comparadas com as concentrações médias das precipitações.

Tabela 12: Concentrações médias de origem não marinha (exc) nas amostras de precipitação na região de Rio Grande, período de junho/2004 a fevereiro/2005.

	E-1		E-2		E-3		E-4		E-5	
	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc
F ⁻	2.087		5,086		8,193		18,58		20,45	
F ⁻ exc	2.082	99,52	5,077	99,77	8,188	99,90	18,57	99,86	20,44	99,86
Cl ⁻	43,21		75,134		69,13		103		144,5	
Cl ⁻ exc	-8,638	38,95	-16,48	16,92	12,38	31,88	20,21	31,19	41,57	39,70
NO ₃	10,56		13,68		11,64		13,68		57,81	
NO ₃ exc	10,56	100,0	13,68	100,00	11,64	100,00	13,68	100,00	57,81	100,00
PO ₄	0,319		0,844		2,04		2,96		9,114	
PO ₄ exc	0,319	100,0	0,768	100,00	2,04	100,00	2,96	100,00	9,114	100,00
SO ₄	4,435		7,012		8,05		10,13		17,97	
SO ₄ exc	3,116	72,95	4,681	68,24	6,606	82,63	8,022	80,86	15,35	82,52
NH ₄	21,16		34,1		41,84		45,88		60,72	
NH ₄ exc	21,16	100,0	34,1	100,00	41,84	100,00	45,88	100,00	60,72	100,00
K ⁻	2,456		9,659		4,641		9,546		20,15	
K ⁻ exc	1,399	66,11	7,919	67,52	3,621	78,55	8,058	83,53	18,3	83,61
Ca ²⁺	6,378		18,54		26,19		24,09		40,61	
Ca ²⁺ exc	5,406	83,78	16,85	88,31	25,14	94,70	22,56	92,98	38,71	92,79
Mg ²⁺	6,478		39,36		12,58		13,44		21,5	
Mg ²⁺ exc	1,411	48,10	30,41	41,67	7,035	56,71	5,349	45,51	12,97	61,33

	E-6		E-7		E-8		E-9	
	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc	$\mu\text{eq.L}^{-1}$	% exc
F ⁻	276,1		33,99		7,78		2,031	
F ⁻ exc	276	99,98	33,97	99,93	7,773	99,85	2,025	99,44
Cl ⁻	368,9		142,1		81,83		64,08	
Cl ⁻ exc	-182,6	37,35	17,09	24,15	9,527	35,71	4,043	25,33
NO ₃	13,59		15,81		11		14,91	
NO ₃ exc	13,59	100,00	15,81	100,00	11	100,00	14,91	100,00
PO ₄	73,19		7,391		1,08		0,117	
PO ₄ exc	73,19	100,00	7,391	100,00	1,08	100,00	0,117	100,00
SO ₄	133,1		26,47		6,063		4,545	
SO ₄ exc	119,1	89,49	23,29	81,47	4,223	71,23	3,018	64,48
NH ₄	383,4		75,23		30,19		34,28	
NH ₄ exc	383,4	100,00	75,23	100,00	30,19	100,00	34,28	100,00
K ⁻	105,5		20,1		3,86		4,878	
K ⁻ exc	95,57	91,56	17,85	85,83	2,533	74,92	3,757	78,26
Ca ²⁺	188,4		46,9		10,89		9,088	
Ca ²⁺ exc	178,2	95,67	44,6	91,45	9,558	88,95	7,936	83,31
Mg ²⁺	70,7		27,38		21,51		7,99	
Mg ²⁺ exc	16,79	57,61	15,16	45,45	14,44	43,75	2,123	28,38

Observa-se que as concentrações em excesso para o íon Mg²⁺ e Cl⁻ são bem inferiores que as demais, apenas nas estações 3, 5 e 6 as concentrações do íon Mg²⁺ ultrapassaram 50%. Entretanto, as concentrações de origem não marinha para os íons NO₃⁻, PO₄²⁻ e NH₄⁺, apresentaram 100% de excesso, revelando uma origem puramente não marinha para estes íons, e as concentrações de F⁻, SO₄²⁻ e K⁺ Ca²⁺, aproximaram-se das concentrações médias amostradas, evidenciando também contribuição antrópica.

A figura 12 mostra a porcentagem média das concentrações dos íons de origem não marinha (exc), que é considerado como a fração de origem antrópica presente nas precipitações do município de Rio Grande.

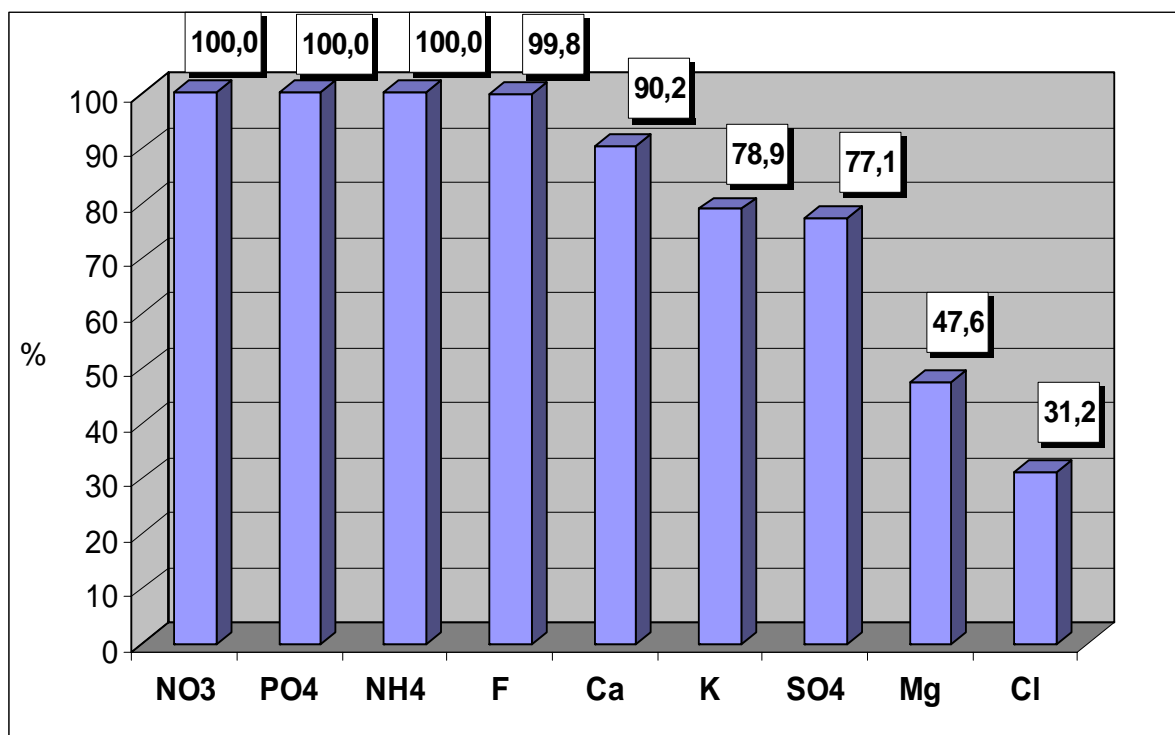


Figura 11: Porcentagem média dos íons de origem antrópica ou não marinha (excesso).

7

Os resultados mostram que em geral os íons podem ser ordenados em 4 níveis de importância em relação as suas proporções da fração de origem contaminante (não marinha) em relação a de origem natural ou marinha.

Verifica-se primeiramente o nível constituído pelos íons NO₃⁻, PO₄²⁻, NH₄⁺, F⁻, Ca²⁺ que tem origem essencialmente antrópica ou continental (>90%), um segundo nível é constituído pelos íons K⁺ e SO₄²⁻ que constituem os íons de origem predominantemente contaminante ou antrópica (70% - 80%). O Mg²⁺ constitui um terceiro nível mostrando uma pequena influência antrópica, pois esta fração é um pouco inferior a 50%. E finalmente em um quarto nível encontra-se o Cl⁻ que apresenta pouca ou nenhuma influência antrópica.

IV. Conclusões

Os resultados obtidos no estudo de precipitação atmosférica da região de Rio Grande permitiram concluir que a composição iônica das amostras analisadas por cromatografia iônica apresenta um comportamento bastante variável tanto em suas concentrações quanto em suas distribuições.

A qualidade analítica das amostras realizada através do balanço iônico foi satisfatória, pois somente 7,4% das amostras foram rejeitadas. Comparando os dois tipos de coletores, constatou-se que em geral as maiores concentrações com exceção do NO_3^- , da alcalinidade e do H^+ , foram encontradas para o coletor de deposição total.

Os valores do pH ao longo do período variaram de ácido a alcalino, porém a média esteve muito próximo do valor de uma atmosfera em equilíbrio com CO_2 , efeito atribuído às partículas alcalinizantes.

As maiores concentrações médias foram para os íons Na^+ e Cl^- evidenciando a contribuição marinha. A terceira maior concentração foi do NH_4^+ , e seguindo a ordem decrescente de concentração aparecem os demais íons: F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca^{2+} e K^+ caracterizando um comportamento diretamente relacionado com as indústrias de fertilizantes e atividades industriais associadas.

Quanto ao comportamento do íon NO_3^- , constatou-se que há fontes consideráveis no parque industrial, onde ocorreram as maiores concentrações para esse íon. Seu comportamento se diferencia dos demais íons, e portanto pode ser atribuído a fontes diferentes, como a queima de combustível fóssil associada às atividades portuárias, mais precisamente à movimentação de navios na região. Já a distribuição observada para o íon Mg^{2+} , permite diagnosticar sua origem entre os efeitos continental e marinho.

O uso da técnica da análise das componentes principais e da análise fatorial, aplicadas aos resultados permitiu originar três grupos: Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ é o grupo controlado

pelas emissões das indústrias de fertilizantes e atividades associadas; o Cl^- e Na^+ representam o efeito marinho; o Mg^{2+} tem sua origem entre a contaminação continental e fontes naturais marinhas; e o NO_3^- produzido é originado de fontes antropogênicas locais tais como consumo de combustível fóssil associado às atividades portuárias, proveniente da movimentação de navios na área onde foram observadas concentrações significativas de NO_3^- (estação 5).

Os cálculos das proporções da razão natural e antrópica (exc) mostram que os íons NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , F^- e Ca^{2+} são essencialmente de origem antrópica; o K^+ e SO_4^{2-} vem logo a seguir como contaminante; o Mg apresenta pouca influência antrópica e por fim o Cl^- com muito pouca ou nenhuma influência antrópica.

Dessa forma, confirma-se a indústria de fertilizantes como principal fonte contaminante produzindo quantidades significativas de poluentes e também atuando como centro de condensação e fixação dos aerossóis de origem marinha, explicando assim o porquê de maiores concentrações de Cl^- e Na^+ na região de maior impacto (estação 6).

V. Bibliografia

- AL-KHASHMAN, O. A. (2005) Ionic composition of wet precipitation in the Petra Region, Jordan. *Atmospheric Research*, in press.
- APHA; AWWA; WEF. (1992) Standard methods for the examination of water and wastewater. 18 ed. Washington.
- BARRIONUEVO, S. (2001) Otimização de Métodos em cromatografia iônica para a caracterização química da precipitação atmosférica e de águas superficiais e subterrânea. Tese de mestrado. Mestrado em Engenharia. – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, PUCRS, Porto Alegre, 115 p.
- BASAK, B.; ALAGHA, O. (2004) The chemical composition of rainwater over Buyukcekmece Lake, Istanbul. *Atmospheric Research* 71, 275–288
- BERNER, E. K.; BERNER, R. A. (1996) Global environment: water, air and geochemical cycles. New Jersey: Prentice-Hall, 376 p.
- BEUS, A.; GRABOVSCAIA, L.; TICHONOVA, N. (1976) Geoquímica ambiental. Moscow: Nedra, 247 p.
- BRAGA, A. (2003) Poluição Atmosférica e seus efeitos na Saúde Humana. Faculdade de Medicina, USP.
- BRAGA, M. F. S. (1997) Análise da Variabilidade do vento em Rio Grande – RS, no período de 1992-1995. Trabalho de conclusão do Curso em Oceanologia. FURG, Departamento de Oceanografia. Rio Grande, 68 p.
- BRIGONI, S. F. (1981) Relatório sobre os danos materiais causados pela poluição atmosférica em Rio Grande. Equipe de controle da Qualidade do ar. Departamento do Meio Ambiente, RS. 14 p.
- BRIGONI, S. F. (1982) Estimativas da qualidade do ar da Cidade de Rio Grande- subsídios para o projeto de uma rede de monitoramento. Equipe de controle da Qualidade do ar. Departamento do Meio Ambiente, 26 p.
- BRIGONI, S. F. (1983) *Estimativas da qualidade do ar na cidade do Rio Grande, RS*. XII Cong. Bras. Eng. Sanit. Ambiental. Camboriú/SC. p. 5-8, 13-19.
- CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C. A.; 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.
- CONNET, P. (2000) An annotated list of 32 key fluoridation studies. *International Fluoride Information Network*, 141. Fluoride Action Network. Disponível em www.fluoridealert.org.

- FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A.(2004) Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. *Química Nova* 27 (1), 123-130.
- FORNARO, A.; ISOLINI, P.C.; 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., C. Q.;
- FORTI, M. C.; Moreira-Nordemann, L. M.; Andrae, M. F.; Orsini, C. Q. (1990) *Atmospheric Environment*, 24B, 355; Paiva, R. P.; Pires M. A. F.; Andrade, M. F.; Gonçalves, F. F.L. T.; Massambani, O. (1997) *Fresenius Environment Bull*, 6, 508.
- FREEDMAN, B. (1995) *Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance and other stresses*. Segunda ed. San Diego: Academic Press, 606 p.
- GARCIA, M. R. D.; MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M. R.; BAISCH, P. R. (2000) Influência das fábricas de fertilizantes na composição das águas da chuva e subterrânea (Rio Grande, RS). *Notas Técnicas da Facimar* 4, 29-35.
- HERZ, R. (1997) *Circulação das águas de Superfície da Lagoa dos Patos*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 317 p.
- IBGE (1986) *Levantamento de Recursos Naturais – geologia, geomorfologia, pedologia e vegetação*. Rio de Janeiro, 796 p.
- KER, C. J.; ALMEIDA, J. A.; FASOLO, P. J.; HOCHMÜLLER, D. P. (1986) *Pedologia*. In: Brasil. Ministério Minas e Energia. Sec. Geral. Radam Brasil. *Levantamento de Recursos Naturais*. Vol.33, p. 405-540.
- LABORATÓRIO DE METEOROLOGIA (2005) Universidade Federal do Rio Grande. Disponível em: www.meteorologia.furg.br. Acesso em: 11/02/2005.
- 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.
- LEAL, T. F. M; FONTENELE A. P. G.; PEDROTTI J. J. (2004). Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, vol.XY, No 00, 1-x.
- LEHMANN, C. M. B.; BOWERSOX, V. C.; LARSON, S. M. (2005) Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985–2002. *Environmental Pollution* 135 (3), 347-361.
- LEINZ, V.; AMARAL, S. E. (1989). *Geologia Geral*. São Paulo: Editora Nacional, 399 p.

- LERMAN, A. (1979). *Geochemical Processes. Water and Sediment Environments*. New York: John Wiley & Sons, 481 p.
- LONG, T. (1989) *Le Quaternaire du Rio Grande do Sul. Temoin dès Quatre Derniers Episodes Eustatiques Majeurs. Geologie et Evolution*. Bordeaux, France. Tese de Doutorado, Universidade de Bordeaux, 183 p.
- MANAHAN, S. E. (1994) *Environmental Chemistry*. Sexta ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 811 p.
- MEANS, J. L.; YURETHICH, D. A.; CRERAR, D. J.; KINSMAN, J.; BORCSIK, M. P. (1981) *Hydrogeochemistry of the New Jersey Pine Barrens*. Geol. Survey Bull., vol. 76. Department of Environmental Protection, Trenton, NJ.
- MELLO, W. Z.; ALMEIDA, M. D. (2004) Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environmental Pollution* 129, 63–68.
- MENDES, A. M. (1996) Aspecto clínico da poluição industrial na Cidade de Rio Grande (RS)-Brasil. *Acta Toxicologica* 10 (1), p. 5-17.
- 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.
- MILLER, A. C.; THOMPSON, J. C.; PETERSON, R. E.; HARAGAN, D. R. (1983) *Elements of Meteorology*. 4th ed. Columbus, Ohio: Chas. E. Merrill, 417 p.
- MIRLEAN, N., CASARTELLI, M. R., GARCIA, M. R. D. (2002) Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). *Química Nova*, 25 (2) 191-195.
- MIRLEAN, N.; MACHADO, M. I.; OSINALDI, G. M.; DEMOLINER, A.; BAISCH, P. (2005) O impacto industrial na composição química das águas subterrâneas com enfoque de consumo humano. *Química Nova*, in press.
- MORALES, J. A.; GRATEROL, L. S.; VELASQUEZ, H.; NAVA, M. G.; BORREGO, B. S. (1998) Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. *Journal of Chromatography A* 804, 289–294.
- MORENO, J. A. (1961) *Clima do Rio Grande do Sul*. Secretaria da Agricultura. Dir. Terras e colonização. Porto Alegre, 42 p.
- MOULI, P. C.; MOHAN, S. V.; REDDY, S. J. (2005) Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environment* 39, 999-1008.

- NAKAI, N.; JENSEN, M. L. (1967) Sources of atmospheric sulfur compounds. *Geochem. J.* 1, 199-210.
- NEIBURGER, M.; EDINGER, J. G.; BONNER, W. D. (1973) *Understanding Our Atmospheric Environment*. San Francisco: W. H. Freeman, 293 p.
- NIELSEN, H. (1974) Isotopic composition of the major contributors to atmospheric sulphur. *Tellus* 26, 213-221.
- NIMER, E. (1979). *Climatologia do Brasil. Recursos Naturais e Meio Ambiente* 4. Rio de Janeiro, IBGE, 421 p.
- NÓBREGA, M. R. (1997) *A Poluição Atmosférica no Município de Rio Grande. Monografia de Graduação*. FURG, Departamento de Geociências. Rio Grande, 69 p.
- NOGUCHI, I.; HARA, H. (2004) Ionic imbalance due to hydrogen carbonate from Asian dust. *Atmospheric Environment* 38, 6969-6976.
- PANETTIERE, P.; CORTECCI, G.; DINELLI, E.; BENCINI, A.; GUIDI, M. (2000) Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy. *Applied Geochemistry* 15, 1455-1467.
- PIENAAR, J.; HELAS, G. (1996) Chemical Transformations of atmospheric pollutants. In: *Air Pollution and its Impacts on the South African Highveld*. HELD, G.; GORE, B. J.; SURRIDGE, A. D.; TOSEN, G. R.; TURNER, C. R.; WALMSLEY, R. D. (Eds). Cleveland, p. 76-85.
- PILLAI, K. S.; MATHAI, A. T.; DESHMUKH, P. B. (1988) Effect of subacute dosage of fluoride on male mice. *Toxicology Lett*, v. 44, n. 1, p. 21-29. Disponível em www.fluoridation.com.
- PINESE, J. P. P.; ALVES, J. C.; LICHT, O. A. B. (2001) Anomalia hidrogeoquímica no município de Itambaracá (PR): Resultados preliminares. In: *Congresso Brasileiro de Geoquímica e Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, 8^o, 1^o, 2001, Curitiba. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Simpósio de Geoquímica dos países do Mercosul*. Curitiba: SBGq, p. 88.
- PORTAL DO MEIO AMBIENTE. (2005) Disponível em: www.pr.gov.br/sema. Acesso em 11/05/2005.
- PRUPPACHER, H. R. (1973) The role of natural and anthropogenic pollutants in clouds and precipitation formation. In: Rasool, S. I. *Chemistry of the Lower Atmosphere*. New York: Plenum Press, 1-62.

- REIS DE JESUS, E. F. (1996). A importância do estudo das chuvas ácidas no contexto da abordagem climatológica. *Sitientibus* 14, 143-153.
- RIET-CORREA, F.; OLIVEIRA, J. A.; MENDEZ, M. C.; SCHILD, A. L. (1983) Poluição industrial como causa de intoxicação por flúor em bovinos no município de Rio Grande. *Pesquisa Veterinária Brasileira* 3 (4), 107-114.
- RIBEIRO, R. M. (2001) Caracterização química da deposição úmida associada a direção dos ventos e a influência na corrosão na região de Curitiba Araucária. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná – Engenharia Hidráulica. Curitiba/PR. 170 p.
- SARAIVA, J. B. (1996) Previsão do Tempo na Região Sul do Brasil. Efeitos locais e o papel da liberação do calor latente. Tese de doutorado, IAG-USP, São Paulo, 210 p.
- SILVA FILHO, E. V.; MARIANI, R. L. C.; MADDOCK, J. E. L. (1993). O fenômeno da chuva ácida. *Ciência Hoje* 16 (91), 21-26.
- SILVA FILHO, E. V.; MOUTELLA, A. C. C.; DIAS, A. M. M.; BOAVENTURA, G. R.; LACERDA, L. D. (1995) Composição química de água de chuva na região costeira do Rio de Janeiro. CD-Rom do V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Niterói/ RJ. Publicação em meio digital.
- STAELENS, J.; SCHRIJVER, A. D.; AVERMAET, P. V.; GENOUW, G.; VERHOEST, N. (2005) A comparison of bulk and wet-only deposition at two adjacent sites in Melle (Belgium). *Atmospheric Environment* 39, 7-15.
- STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. (1981) Chemistry of the Amazon, precipitation chemistry and marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *J. Geophys. Res.* 86, 9844-9858.
- STERN, A. C.; BOUBEL, R. W.; TURNER, D. B.; FOX, D. L. (1984) *Fundamentals of air pollution*. San Diego: Academic Press, 530 p.
- TAGLIANI, C. R. A. (1997) Proposta para manejo integrado da exploração de areia no município costeiro de Rio Grande-RS, dentro de um enfoque sistêmico. Tese de Mestrado, UNISINOS, São Leopoldo, RS. 157 p.
- TANG, A.; ZHUANG, G.; WANG, Y.; YUAN, H.; SUN, Y. (2005) The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment*, in press.
- TOMAZELLI, L. J. (1990) Contribuição ao estudo dos Sistemas Depositionais Holocênicos no nordeste da província costeira do Rio Grande do Sul com ênfase no Sistema eólico. Tese de Doutorado, IG – UFRGS, Porto Alegre, 270 p.

- TU, J.; WANG, H.; ZHANG, Z.; JIN, X.; LI, W. (2005) Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992–2003. *Atmospheric Research* 73, 283–298.
- VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. (2000) Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. *Química Nova* 23(5), 590-593.
- WHITEHEAD, H. C.; FETH, J. H. (1964) Chemical composition of rain, dry fallout and bulk precipitation, Menlo Park, Calif., 1957-1959. *J. Geophys. Res.* 69, 3319-3333.
- YIXIN, C.; MEIQI, L.; ZHAOLONG, H.; XIAOMAO, X.; YONGQUAN, L.; YUANDONG, X.; JING, Z.; YONG, F.; XIWEN, X.; FENGSHENG, X. (1993) Air pollution type fluorosis in the region of Pingxiang, Jiangxi, People's Republic of China. *Archives of Environmental Health* 48 (4), 246-249.

VI. Anexos

Tabela 13: Resultados brutos para coleta de 11 de junho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 11/junho	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	1,520	3,100	5,420	9,150	17,600	81,000	8,600	2,360	-
Cloreto	15,400	23,700	25,000	50,800	72,200	120,000	74,000	57,500	66,600
Nitrato	7,240	3,820	3,140	2,460	2,330	25,000	14,000	2,210	2,880
Fosfato	0,170	0,514	1,740	2,870	6,820	32,000	3,300	0,840	2,810
Sulfato	1,690	2,800	3,110	4,950	8,300	33,000	6,600	3,070	3,520
Alcalinidade	18,500	22,000	30,000	25,000	20,000	40,000	19,000	25,000	20,000
Sódio	5,522	18,000	18,217	29,130	26,000	42,000	34,783	34,000	37,565
Amônio	7,056	10,833	9,333	11,722	35,444	84,111	17,167	18,000	23,222
Potássio	0,872	3,821	3,051	10,256	18,615	17,128	3,282	3,200	8,231
Cálcio	5,625	16,975	15,950	19,025	30,250	116,925	25,475	7,900	7,050
Magnésio	2,583	5,750	5,417	6,958	7,333	31,833	9,708	4,100	4,417
[H+]	0,011	0,001	0,003	0,012	0,014	0,007	0,015	0,028	0,020

Tabela 14: Resultados brutos para coleta de 17 de junho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 17/junho	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	3,000	8,263	4,368	7,632	14,158	-	5,200	3,684	1,053
Cloreto	14,057	72,400	24,629	31,571	189,657	-	114,000	46,057	17,543
Nitrato	8,038	11,833	6,372	9,205	13,308	-	8,500	7,744	4,987
Fosfato	0,096	2,631	1,046	3,138	24,167	-	6,400	0,954	0,124
Sulfato	3,755	9,099	7,771	8,495	38,073	-	15,000	8,281	3,547
Alcalinidade	-	126,000	35,000	15,000	115,000	-	-	38,000	36,000
Sódio	6,600	207,565	13,000	17,000	45,000	-	45,000	18,739	10,000
Amônio	19,900	35,889	27,000	36,000	103,000	-	71,000	32,833	22,000
Potássio	3,200	21,769	4,800	9,400	30,000	-	17,000	7,154	3,000
Cálcio	6,800	48,450	20,400	25,000	11,000	-	39,000	21,550	5,500
Magnésio	3,400	326,000	5,200	6,600	23,000	-	11,000	154,000	2,100
[H+]	0,016	0,000	0,008	0,010	0,000	-	0,003	0,029	0,016

Tabela 15: Resultados brutos para coleta de 02 de julho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 02/julho	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	-	3,105	7,000	5,526	9,368	481,737	32,263	5,105	5,421
Cloreto	-	16,457	19,400	23,857	32,914	124,743	31,800	14,571	14,429
Nitrato	-	9,581	7,790	7,097	8,032	12,952	9,226	7,452	6,581
Fosfato	-	0,539	2,950	3,113	6,507	140,543	9,521	0,887	0,156
Sulfato	-	4,938	6,823	6,625	12,229	98,854	13,245	3,760	3,036
Alcalinidade	-	11,000	18,000	15,000	20,000	70,000	11,000	18,000	11,000
Sódio	-	11,870	11,087	23,043	23,652	35,696	18,652	13,261	8,435
Amônio	-	17,278	19,944	3,778	30,167	351,167	34,278	20,278	16,444
Potássio	-	2,000	2,538	6,385	15,487	19,333	3,513	0,949	1,513
Cálcio	-	9,200	20,025	22,600	52,800	258,675	45,925	3,275	3,975
Magnésio	-	3,208	4,375	8,458	19,500	66,958	7,208	3,208	0,458

[H+]	-	0,031	0,002	0,006	0,002	0,123	0,003	0,008	10,960
------	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

Tabela 16: Resultados brutos para coleta de 23 de julho ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 23/julho	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	0,950	4,000	5,600	6,895	32,158	224,053	88,000	7,263	-
Cloreto	22,300	31,486	2,400	29,743	33,114	147,114	41,000	14,200	-
Nitrato	7,600	9,339	7,900	6,387	8,387	8,629	8,700	6,613	-
Fosfato	0,067	0,670	2,100	2,011	8,979	17,096	3,000	0,358	-
Sulfato	3,700	5,885	4,300	5,281	13,552	32,370	9,700	3,656	-
Alcalinidade	22,000	21,000	31,000	20,000	31,000	190,000	30,000	10,000	-
Sódio	20,435	30,870	29,348	11,609	14,870	133,826	29,130	7,217	-
Amônio	13,222	16,222	18,222	28,222	40,278	341,111	36,056	13,944	-
Potássio	0,154	4,308	2,538	3,308	7,410	52,744	7,949	1,205	-
Cálcio	0,225	21,100	25,700	22,600	52,800	159,900	22,700	3,280	-
Magnésio	0,333	7,917	8,250	4,542	7,792	26,375	8,542	0,042	-
[H+]	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,035	0,001	-

Tabela 17: Resultados brutos para coleta de 02 de agosto ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 02/agosto	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	1,526	13,000	19,105	30,737	46,263	756,579	46,947	5,316	-
Cloreto	26,400	66,000	95,343	88,457	131,429	1106,971	154,000	87,029	-
Nitrato	5,484	11,000	11,419	11,065	9,855	28,887	11,694	9,145	-
Fosfato	-	0,750	2,429	3,695	8,184	103,035	9,730	0,887	-
Sulfato	1,526	6,700	8,964	11,708	20,052	151,615	24,958	5,568	-
Alcalinidade	12,000	20,000	30,000	18,000	10,000	55,000	20,000	15,000	-
Sódio	38,000	54,696	34,000	64,913	35,000	1034,826	102,000	76,870	-
Amônio	12,000	34,778	44,000	70,944	104,000	810,889	79,000	9,667	-
Potássio	-	1,974	6,300	6,359	17,000	233,949	13,000	0,462	-
Cálcio	-	20,900	42,000	25,275	41,000	328,475	60,000	10,500	-
Magnésio	5,600	13,958	18,000	13,667	17,000	140,833	24,000	11,958	-
[H+]	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,058	0,002	0,005	-

Tabela 18: Resultados brutos para coleta de 11 de agosto ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 11/agosto	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	0,421	2,737	11,842	17,947	22,316	105,421	4,211	1,000	0,421
Cloreto	14,600	44,257	58,171	78,400	102,743	231,229	69,886	45,429	39,600
Nitrato	1,742	7,097	6,726	8,903	6,323	7,597	6,161	5,097	5,984
Fosfato	-	0,376	0,500	3,035	3,975	28,741	1,188	-	0,057
Sulfato	0,516	2,786	4,719	8,688	9,568	31,495	3,443	2,042	1,536
Alcalinidade	10,000	12,000	30,000	25,000	31,000	30,000	21,000	20,000	10,000
Sódio	29,000	33,478	41,261	56,739	67,130	101,087	51,565	47,000	35,000
Amônio	-	13,833	41,333	66,500	65,000	74,500	9,500	-	5,300
Potássio	-	-	0,513	3,744	7,436	49,179	0,256	-	-
Cálcio	5,300	2,200	9,575	19,325	20,075	147,300	6,625	0,720	-
Magnésio	9,500	6,417	8,500	11,750	12,250	36,333	9,542	5,800	5,400
[H+]	0,003	0,002	0,001	0,000	0,001	0,003	0,005	0,006	0,008

Tabela 19: Resultados brutos para coleta de 23 de agosto ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 23/agosto	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	6,263	11,737	12,000	13,684	27,158	299,360	94,000	8,000	3,300
Cloreto	44,820	79,743	96,000	181,114	227,943	1117,250	270,000	120,886	86,000
Nitrato	35,250	41,194	35,000	49,339	50,435	-	45,000	41,468	42,000
Fosfato	0,936	2,369	4,600	7,064	19,982	278,100	37,000	1,004	0,130
Sulfato	14,630	15,969	18,000	22,021	30,495	786,300	130,000	12,734	9,200
Alcalinidade	22,000	20,000	62,000	25,000	300,000	80,000	80,000	24,000	25,000
Sódio	110,611	119,889	117,278	148,167	136,444	2730,056	260,500	91,278	66,000
Amônio	27,913	54,870	70,087	110,913	110,565	702,565	147,478	92,174	110,000
Potássio	6,487	10,744	12,154	31,282	85,282	344,564	86,462	11,179	11,000
Cálcio	19,350	32,500	62,425	43,200	93,775	320,825	210,975	24,425	22,000
Magnésio	9,708	15,375	25,792	24,583	42,333	237,542	135,750	17,375	18,000
[H+]	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 20: Resultados brutos para coleta de 10 de setembro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 10/setembro	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	0,684	2,789	2,737	2,000	4,158	110,000	16,632	3,100	1,200
Cloreto	183,629	184,029	155,943	231,057	355,200	240,000	216,314	140,000	140,000
Nitrato	14,758	30,500	19,742	29,339	554,855	18,000	38,258	22,000	25,000
Fosfato	-	0,181	0,940	1,092	0,606	9,500	1,060	-	-
Sulfato	8,203	12,125	13,646	10,849	13,292	26,000	44,385	7,500	6,500
Alcalinidade	10,000	15,000	15,000	17,000	17,000	85,000	13,900	13,000	10,000
Sódio	148,913	152,348	123,217	174,130	283,435	173,739	176,565	112,783	126,870
Amônio	39,278	65,556	86,389	71,556	55,611	88,778	200,889	49,278	33,722
Potássio	3,256	6,026	4,949	8,667	7,128	15,897	21,436	5,795	4,000
Cálcio	4,725	11,525	12,325	13,325	19,625	100,925	40,475	13,400	4,875
Magnésio	20,250	21,417	18,250	28,333	38,667	44,292	33,125	17,500	16,708
[H+]	0,017	0,022	0,020	0,022	0,028	0,010	0,015	0,043	0,025

Tabela 21: Resultados brutos para coleta de 14 de outubro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 14/outubro	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	3,474	1,526	8,842	11,632	27,579	242,053	7,632	10,158	0,789
Cloreto	47,543	97,571	83,314	89,086	136,029	203,829	116,143	79,914	86,900
Nitrato	5,935	6,758	6,403	6,613	7,371	8,806	6,016	5,581	4,900
Fosfato	0,326	0,316	3,415	3,160	5,656	35,571	1,028	1,415	-
Sulfato	3,854	5,563	7,885	6,693	15,672	54,651	6,307	5,568	3,450
Alcalinidade	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sódio	29,174	73,348	59,522	59,304	105,217	144,870	87,261	60,000	58,565
Amônio	19,111	23,222	22,889	28,167	24,444	667,278	27,500	20,611	18,222
Potássio	-	2,103	3,154	10,538	6,000	150,462	6,128	0,641	-
Cálcio	5,050	11,025	36,425	15,300	38,275	139,150	7,175	7,825	-
Magnésio	3,550	8,075	12,950	6,875	18,625	26,525	8,625	6,175	5,275
[H+]	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Tabela 22: Resultados brutos para coleta de 17 de novembro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 17/novembro	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	-	-	11,368	23,947	32,842	178,684	36,474	20,105	-
Cloreto	-	-	115,543	80,200	127,029	88,543	106,429	58,486	-
Nitrato	-	-	7,387	4,629	6,258	3,339	3,710	5,274	-
Fosfato	-	-	2,610	6,035	14,188	36,660	4,018	1,975	-
Sulfato	-	-	8,396	14,151	33,943	38,094	8,932	5,854	-
Alcalinidade	-	-	31,000	50,000	65,000	310,000	40,000	25,000	-
Sódio	-	-	54,217	33,739	53,652	42,870	47,870	26,087	-
Amônio	-	-	-	23,778	33,000	377,500	-	16,667	-
Potássio	-	-	3,923	5,436	16,179	70,897	8,974	3,410	-
Cálcio	-	-	34,350	37,875	85,050	188,850	26,250	17,300	-
Magnésio	-	-	25,667	20,042	43,292	59,333	13,542	9,042	-
[H+]	-	-	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-

Tabela 23: Resultados brutos para coleta de 17 de dezembro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 17/dezembro	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	0,947	2,105	1,842	84,368	6,890	-	-	-	-
Cloreto	20,100	85,286	84,686	126,000	64,300	-	-	-	-
Nitrato	9,010	17,565	16,129	17,790	15,600	-	-	-	-
Fosfato	-	0,099	0,106	0,149	-	-	-	-	-
Sulfato	2,040	5,349	4,932	5,052	5,540	-	-	-	-
Alcalinidade	30,000	60,000	30,000	-	-	-	-	-	-
Sódio	6,652	23,609	27,174	26,000	21,652	-	-	-	-
Amônio	30,778	68,500	79,222	74,556	66,444	-	-	-	-
Potássio	0,769	38,949	7,128	6,000	5,769	-	-	-	-
Cálcio	3,950	13,700	8,900	10,000	17,575	-	-	-	-
Magnésio	3,375	10,417	6,000	6,792	6,708	-	-	-	-
[H+]	0,006	0,001	0,010	0,008	0,007	-	-	-	-

Tabela 24: Resultados brutos para coleta de 10 de fevereiro ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

Coleta 10/fevereiro	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fluoreto	-	-	-	9,421	4,895	281,947	33,895	26,158	-
Cloreto	-	-	-	225,914	261,800	309,800	369,686	258,571	-
Nitrato	-	-	-	11,306	11,016	9,129	22,645	12,790	-
Fosfato	-	-	-	0,152	1,191	50,642	5,053	1,401	-
Sulfato	-	-	-	17,031	14,927	78,661	28,557	12,422	-
Alcalinidade	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sódio	-	-	-	197,261	233,652	229,087	310,652	241,783	-
Amônio	-	-	-	24,444	-	336,222	129,389	36,444	-
Potássio	-	-	-	13,179	25,513	100,692	53,103	7,154	-
Cálcio	-	-	-	35,550	25,075	122,725	31,350	16,975	-
Magnésio	-	-	-	22,708	-	36,958	40,167	26,458	-
[H+]	-	-	-	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	-

Tabela 25: Condutividade, pH e volume total recolhido de precipitação em cada evento amostrado.

Data 11/jun										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
V (mL)	650	875	860	730	750	600	640	630	515	
pH	4,94	5,87	5,48	4,92	4,86	5,14	4,83	4,55	4,7	
Cond. (µS)	5,68	6,53	7,62	13	22,1	43,1	16,06	15,21	15,07	
Data 17/jun										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
V (mL)	270	340	350	325	275	-	382	155	355	
pH	4.80	7.03	5.11	5	6.5	-	5.58	4.54	4.80	
Cond. (µS)	10.20	31.0	11.73	14.10	33.7	-	16.76	22.4	10.51	
Data 2/jul										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
V (mL)	2418	1575	1550	1890	1698	1545	1819	2350	2090	
pH	5.16	5.51	5.66	5.23	5.68	3.91	5.49	5.10	4.96	
Cond. (µS)	9.49	8.60	11.96	13.18	16.67	156.7	22.3	9.17	9.56	
Data 23/jul										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
V (mL)	1910	1440	1730	1650	1670	1860	1680	1600	-	
pH	6.08	6.44	6.49	6.18	6.53	7.30	4.46	6.13	-	
Cond. (µS)	4.46	9.63	8.56	8.37	22.2	84.5	23.9	6.63	-	
Data 2/ago										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	AUT.
V (mL)	817	910	780	950	1110	1000	790	870		590
pH	5,67	6,26	6,71	6,37	5,92	4,24	5,82	5,26		5,98
Cond. (µS)	8,68	16,92	26,5	26,9	38	335	41,2	16,11		5,91
Data 11/ago										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	AUT.
V (mL)	1590	1710	1570	1750	1800	1890	1330	1230	1550	1320
pH	5,59	5,73	6,19	6,34	5,9	5,46	5,28	5,24	5,12	5,65
Cond. (µS)	5,15	8,99	12,79	18,38	23,8	55,6	11,82	8,03	7,09	4,19
Data 23/ago										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	AUT.
V (mL)	660	630	700	595	760	570	620	490	590	450
pH	7,19	6,59	6,8	6,53	8,61	8,51	7,03	6,11	6,5	7,19
Cond. (µS)	26,2	29,7	35	44,4	57,2	821	97,6	28,3	27,1	15,29
Data 10/set										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	AUT.
V (mL)	280	240	200	200	255	250	150	300	520	380
pH	4,76	4,66	4,69	4,65	4,55	5,02	4,82	4,37	4,6	4,89
Cond. (µS)	26,5	31,1	31,3	34,5	51,4	44,1	48,4	33,8	29,5	22,5
Data 14/out										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	AUT.
V (mL)	3900	4000	3200	4000	4100	2450	3200	2300	3000	3300
pH	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Cond. (µS)	7,94	12,57	14,25	13,65	22,9	95,9	14,98	12,36	10,56	11,51

Continuação da Tabela 25:

Data 17/nov										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	AUT.
V (mL)	-	-	700	750	500	750	540	830	680	-
pH	-	-	6,5	6	6,5	6,8	6	7	6	-
Cond. (µS)	-	-	22,4	-	42,9	95,7	29,2	14,79	10,59	-
Data 17/dez										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
V (mL)	640	220	200	210	320	510	580	820	-	
pH	5,19	6,21	5,02	5,12	5,16	5,51	4,82	4,86	-	
Cond. (µS)	9,64	23,4	24,8	23,2	18,76	13,85	15,95	9,34	-	
Data 10/fev										
Estação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
V (mL)	210	885	840	890	1020	665	410	330	-	
pH	5,85	6,23	6,26	5,87	6,02	5,38	6,11	6,05	-	
Cond. (µS)	41,4	23,5	36,9	40,1	40,6	111,2	68	42,9	-	