UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
CAROLINE EHING DE BRIDA

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DA CHUVA NOS MUNICÍPIOS DE TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO, NO ESTADO DE SANTA CATARINA

Tubarão
2019

UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA

CAROLINE EHING DE BRIDA

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DA CHUVA NOS MUNICÍPIOS DE TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO, NO ESTADO DE SANTA CATARINA

Relatório Técnico/Científico apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Prof. Eng. Marcos Marcelino Mazzucco, Dr. (Orientador)

Tubarão

2019

CAROLINE EHING DE BRIDA

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DA CHUVA NOS MUNICÍPIOS DE TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO, NO ESTADO DE SANTA CATARINA

Este relatório técnico/científico foi julgado adequado à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina.

Tubarão, 29 de novembro de 2019.

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco (Orientador)
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. MSc. Alessandro de Oliveira Limas (Avaliador)
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. MSc. Domingos Pignatel Marcon (Avaliador)
Universidade do Sul de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeira a Deus, pelo dom da vida e pelo alicerce durante os momentos de fraqueza.

À minha família que mesmo longe, me apoiou durante toda jornada acadêmica, me motivando a sempre seguir em frente com confiança e a dar o melhor de mim de forma ética e responsável.

Ao meu orientador Marcos Marcelino Mazzucco e a todos os professores do curso de Engenharia Química, por todos os ensinamentos transmitidos. Vocês são profissionais de exemplo, e sem dúvida servirão de inspiração e motivação para minha caminhada professional.

Gratidão também aos amigos pela cumplicidade, apoio, respeito e confiança durante os cinco anos de vida acadêmica.

Agradeço a empresa por conceder a oportunidade de realização do estágio obrigatório, em especial a minha supervisora Liliana Dutra dos Santos, e aos colegas Rofferson Izidoro e Daniel Aguiar pela acolhida, disposição e companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho. A experiência compartilhada durante este período foi de grande valia para meu crescimento pessoal e profissional.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar em um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis." (José de Alencar)

RESUMO

Este estudo aborda alguns dos aspectos relacionados a qualidade da água da chuva nos municípios de Tubarão e Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina. O desenvolvimento deste trabalho visa avaliar a composição química da água da chuva através da implementação de uma estratégia amostral em quatro locais da região sul do Estado, visando determinar suas características no período de janeiro a outubro de 2019. As amostragens foram realizadas em quatro pontos: Estação Capivari de Baixo, Estação São Bernardo, Estação Vila Moema e Estação Meteorológica. Em todas as estações de monitoramento, a estratégia amostral adotada consistiu na instalação de coletores de deposição úmida, os quais foram confeccionados com tubos de PVC, capas de esgoto e funis. Outra metodologia empregada denominada neste relatório como estação automática, é realizada por meio de um equipamento, o qual controla a coleta de amostras conforme a ocorrência de chuva, sendo possível a amostragem de duas formas distintas de precipitação: seca e úmida. Para as estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica, as amostragens foram realizadas sempre um dia após a ocorrência de chuva, e até outubro de 2019 foram coletadas um total de 35 amostras. Já para Estação Automática, foram coletadas 30 amostras entre deposições seca e úmida, a cada 15 dias desde janeiro de 2019. Para determinação da composição química das amostras coletadas, fez-se as análises dos seguintes parâmetros: íons amônio, cálcio, cloreto, magnésio, nitrato, potássio, sódio, sulfato, acetato, formato, fluoreto, fosfato e nitrito, além das medições de pH, e condutividade. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente para a posterior determinação da composição química da chuva em cada uma das estações em seus respectivos períodos de amostragem. Em nenhuma das amostras coletadas nas estações de Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica, apresentaram pH abaixo de 5,0, logo, pode-se dizer que não houve a ocorrência do fenômeno chuva ácida na região durante o período de monitoramento. Para as amostras coletadas na estação automática, levando em conta o período de monitoramento como um todo, as médias ponderadas pelos volumes indicam valores de pH iguais a 5,85 e 5,23 para deposições seca e úmida, respectivamente, cujos resultados requerem especial atenção. Quanto a composição química da água da chuva, notou-se que as concentrações de cálcio, cloro, sulfato e nitrato estão presentes de maneira mais significativa, enquanto que as porcentagens de íons acetato e formato são praticamente irrelevantes. Com a correlação entre os íons determinados nas amostras, obtido através

da aplicação da matriz de Pearson, verificou-se que há a influência de fontes antropogênicas, spray marinho e poeiras ressuspensas na composição da precipitação atmosférica da região.

.

Palavras-chave: precipitação atmosférica. Composição iônica. Poluição do ar

ABSTRACT, RÉSUMÉ OU RESUMEN

This study addresses some of the aspects related to rainwater quality in the municipalities of Tubarão and Capivari de Baixo, state of Santa Catarina. The development of this work aims to evaluate the chemical composition of rainwater through the implementation of a sampling strategy in four locations in the southern region of the state, aiming to determine its characteristics from January to October 2019. Sampling was performed at four points: Capivari de Baixo Station, São Bernardo, Vila Moema and Meteorological Station. In all monitoring stations, the sampling strategy adopted was the installation of wet deposition collectors, which were made with PVC pipes, sewage caps and funnels. Another methodology used in this report, called automatic station, is performed by means of an equipment, which controls the collection of samples according to the occurrence of rain, and it is possible to sample in two different ways: dry and wet precipitation. For Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema and Meteorológica stations, the samples were always taken one day after the rain, and until October 2019 a total of 35 samples were collected. For Automatic Station, 30 samples were collected between dry and wet depositions, every 15 days since January 2019. To determine the chemical composition of the collected samples, the following parameters were analyzed: ammonium, calcium, chloride, magnesium ions , nitrate, potassium, sodium, sulfate, acetate, formate, fluoride, phosphate and nitrite, in addition to pH and conductivity measurements. The obtained results were statistically treated for the subsequent determination of the chemical composition of the rain in each of the stations in their respective sampling periods. None of the samples collected at Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema and Meteorológica stations presented pH below 5.0, so it can be said that there was no occurrence of acid rain in the region during the monitoring period. For samples collected at the automatic station, taking into account the monitoring period as a whole, volume-weighted averages indicate pH values of 5.85 and 5.23 for dry and wet depositions, respectively, the results of which require special attention. Regarding the chemical composition of rainwater, it was noted that the concentrations of calcium, chlorine, sulfate and nitrate are present more significantly, while the percentages of acetate and formate ions are practically irrelevant. With the correlation between the ions determined in the samples, obtained through the application of the Pearson matrix, it was verified that there is the influence of anthropogenic sources, marine spray and resuspended dust in the atmospheric precipitation composition of the region.

Keywords : atmospheric precipitation. Ionic composition . Air pollution

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização do município de Tubarão 31
Figura 2 – Localização do município de Capivari de Baixo 32
Figura 3 - Estações de monitoramento localizadas na área de influência da Empresa A34
Figura 4 - Coletores confeccionados 35
Figura 5 - Esquema quanto ao critério de instalação dos coletores. 35
Figura 6 – Coletor instalado na Estação Capivari de Baixo 36
Figura 7 - Coletor instalado na Estação São Bernardo 37

Figura 8 - Coletor instalado na Estação Vila Moema 37
Figura 9 - Coletor instalado na Estação Meteorológica 38
Figura 10 - Coletor deposição seca e úmida - Estação Meteorológica 39
Figura 11 - Detalhes internos equipamento de coleta (estação automática) 40
Figura 12 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação Capivari de Baixo 57
Figura 13 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação São Bernardo 57
Figura 14 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação Vila Moema 58
Figura 15 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação Meteorológica 58
Figura 16 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletada na Estação automática (Deposição Seca) 66
Figura 17 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletada na Estação automática (Deposição Úmida) 67

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Perfil de comportamento referente ao pH das amostras coletadas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica 44
Gráfico 2 – Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação Capivari de Baixo..... 46
Gráfico 3 - Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação São Bernardo..... 46
Gráfico 4 - Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação Vila Moema..... 47
Gráfico 5 - Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação Meteorológica 47
Gráfico 6 – Evolução concentrações de íons acetado em amostras coletas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica 50
Gráfico 7 - Evolução concentrações de íons formato em amostras coletas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica 51
Gráfico 8 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação Capivari de Baixo 54
Gráfico 9 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação São Bernardo 55
Gráfico 10 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação Vila Moema 55
Gráfico 11 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação Meteorológica..... 56
Gráfico 12 - Perfil de comportamento referente ao pH das amostras coletadas na Estação Automática 59
Gráfico 13 – Correlação entre os perfis dos valores de pH e condutividade para as amostras de deposição seca coletadas na Estação Automática..... 61
Gráfico 14 - Correlação entre os perfis dos valores de pH e condutividade para as amostras de deposição úmida coletadas na Estação Automática..... 61
Gráfico 15 - Evolução concentrações de íons acetado em amostras coletas na Estação Automática 64

Gráfico 16 - Evolução concentrações de íons formato em amostras coletas na Estação Automática 64
Gráfico 17 - Composição química das amostras de deposição úmida coletadas na Estação Automática 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Exemplos de poluentes atmosféricos e suas respectivas classificações 22
Tabela 2- Tipos de fontes e os principais poluentes emitidos na atmosfera..... 23
Tabela 3- Métodos analíticos propostos pelo GAW..... 28
Tabela 4- Critérios de equilíbrio de condutividade 29
Tabela 5- Coordenadas geográficas e descrição dos pontos de amostragem 33
Tabela 6- Plano de amostragem..... 41
Tabela 7- Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção 42
Tabela 8 – Estatística dos resultados de pH referentes as amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica..... 45
Tabela 9 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação Capivari de Baixo) 48
Tabela 10 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação São Bernardo)..... 48
Tabela 11 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação Vila Moema)..... 49
Tabela 12 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação Meteorológica)..... 49
Tabela 13 - Estatística dos resultados de acetato referentes as amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica 51
Tabela 14 - Estatística dos resultados de formato referentes as amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica 52
Tabela 15 - Estatística dos resultados de íons inogânicos determinados nas amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica..... 52
Tabela 16 – Estatística dos resultados de pH referentes as amostras da Estação Automática 60
Tabela 17 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação automática - Deposição Úmida)..... 62
Tabela 18 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação automática - Deposição Seca) 63
Tabela 19 - Dados estatísticos amostras deposições seca e úmida (Estação automática) 65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO....16
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA....16
1.2 HIPÓTESES PARCIAIS....18
1.3 OBJETIVOS....18
1.3.1 Objetivo geral....18
1.4 RELEVÂNCIA SOCIAL E SUSTENTÁVEL....19
2 REVISÃO DE LITERATURA....20
2.1 QUÍMICA DA ATMOSFERA....20
2.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA....21
2.2.1 Fontes de poluição....22
2.2.2 Legislação nacional sobre qualidade do ar....23
2.3 PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA....24
2.3.1 Composição água da chuva....25
2.3.2 Manual do Programa de Precipitação Química....27
3 METODOLOGIA DA PESQUISA....30
3.1 A INVESTIGAÇÃO REALIZADA....30
3.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO....30
3.2.1 Município de Tubarão....31
3.2.2 Município de Capivari de Baixo....32
3.3 ESTRATÉGIA AMOSTRAL....33
3.3.1 Pontos de amostragem da água da chuva....33
3.3.2 Estação automática....39
3.3.3 Plano de amostragem....40
3.4 ANÁLISES QUÍMICAS LABORATORIAIS DA ÁGUA DA CHUVA....41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO....44
4.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS NAS ESTAÇÕES CAPIVARI DE BAIXO, SÃO BERNARDO, VILA MOEMA E METEOROLÓGICA....44
4.1.1 pH....44
4.1.2 Condutividade....45
4.1.3 Íons orgânicos....50

4.1.4 Íons inorgânicos....52
4.1.5 Composição da água da chuva....54
4.1.6 Correlação entre os íons nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica....56
4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS NAS ESTAÇÃO AUTOMÁTICA....59
4.2.1 pH....59
4.2.2 Condutividade....60
4.2.3 Íons orgânicos....63
4.2.4 Íons inorgânicos....64
4.2.5 Composição água da chuva....65
4.2.6 Correlação entre os íons das amostras coletadas na estação automática....66
5 CONCLUSÃO....68
REFERÊNCIAS....70
ANEXO A – PADRÕES DE QUALIDADE DO AR REGULAMENTADOS PELA RESOLUÇÃO CONAMA N° 491/2018....72
ANEXO B – PESOS EQUIVALENTE DOS CÁTIONS E ÂNIONS....73
APÊNDICE A – RESULTADOS ESTAÇÃO CAPIVARI DE BAIXO....74
APÊNDICE B – RESULTADOS ESTAÇÃO SÃO BERNARDO....75
APÊNDICE C – RESULTADOS ESTAÇÃO VILA MOEMA....76
APÊNDICE D – RESULTADOS ESTAÇÃO METEOROLÓGICA....77
APÊNDICE E – RESULTADOS ESTAÇÃO AUTOMÁTICA (DEPOSIÇÃO SECA)....78
APÊNDICE F – RESULTADOS ESTAÇÃO AUTOMÁTICA (DEPOSIÇÃO ÚMIDA)....79
APÊNDICE G – PERFIS DOS PARÂMETROS DETERMINADOS NAS AMOSTRAS DAS ESTAÇÕES CAPIVARI DE BAIXO, SÃO BERNARDO, VILA MOEMA E METEOROLÓGICA DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO....80
APÊNDICE H – PERFIS DOS PARÂMETROS DETERMINADOS NAS AMOSTRAS DA ESTAÇÃO AUTOMÁTICA (DEPOSIÇÕES SECA E ÚMIDA) 83

1 INTRODUÇÃO

A região sul de Santa Catarina tem sua economia fomentada principalmente pelas atividades relacionadas às indústrias cerâmicas, de derivados plásticos, vestuários e extração de carvão mineral. Algumas indústrias localizadas nesta região têm grande notoriedade em nível nacional e, portanto, são muito relevantes no Estado.

Apesar do desenvolvimento econômico e social alcançado a partir da instalação de grandes indústrias na região, com o passar do tempo, diversos problemas ambientais são revelados. Esses impactos podem ser adicionais ou indiretos ao meio ambiente, e tornam-se ainda mais acentuados à medida que poderão afetar outras áreas, além daquela onde está havendo a poluição.

Danos à atmosfera estão entre as principais questões ambientais locais, uma vez que continuamente há a emissão de poluentes no ar. A intensidade da contaminação atmosférica irá ser determinada levando em conta as características de circulação do ar e o tempo de residência dos poluentes na atmosfera, e conforme as particularidades do período, no local e até mesmo em regiões próximas a este, haverá impactos negativos a materiais, edifícios, patrimônios culturais, bem como à saúde humana, de lagos, rios e solo, entre outros.

A emissão de poluentes interfere diretamente na precipitação atmosférica, sendo que as substâncias químicas, gases e/ou partículas são removidas por meio da chuva. A partir disso, a avaliação da qualidade da água da chuva vem sendo alvo de muitos estudos nos últimos anos. (SANUSI, 1996 *et al. apud* MARTINS, 2008).

1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

A preocupação com o ar que respiramos está a cada dia mais evidente. Sabe-se que a poluição atmosférica provém principalmente da atividade humana, e consiste na propagação de substâncias na atmosfera, as quais tornam o ar nocivo à saúde e danoso aos materiais, à flora e fauna. A introdução dessas substâncias na atmosfera pode ocorrer através de fontes estacionárias ou móveis e dependendo da fonte de emissão, apresentará influência somente nos arredores ou, até, em regiões mais distantes.

O rápido processo de urbanização e crescimento industrial em que vivemos, vem colaborando de forma significativa para o aumento da poluição atmosférica, e a fim

de mitigar tal situação, busca-se implementar medidas redutoras de emissões e instituir padrões de qualidade do ar, que determinam um limite de tolerância quanto a concentração de poluentes. Apesar disso, ainda é possível observar a correlação entre a exposição a um ambiente que passou ou está passando por um processo de urbanização e industrialização, e o aumento dos danos causados a saúde dos seres humanos, animais, a qualidade do meio ambiente e, até mesmo, aos patrimônios públicos, históricos e culturais dessas áreas.

Os gases e aerossóis emitidos, sendo de origem antropogênica ou natural, irão interagir com a atmosfera, podendo ser dissolvidos ou reagir quimicamente com a água, oxigênio e outros oxidantes, conforme as características e as condições físicas do meio. A remoção desses poluentes da atmosfera, se dá por deposição úmida, a qual refere-se a fenômenos meteorológicos como a chuva, nevoeiro, neve, ou seca, no caso da precipitação de partículas sólidas e gases.

Diversos estudos vêm sendo realizados no Brasil, nas mais distintas regiões, e em todas determina-se que a poluição do ar tem influência direta sobre a qualidade da chuva. Apesar do tema ser bastante debatido, ainda é possível observar uma desigualdade quanto a disponibilidade de informações relacionadas a atribuição de características da água da chuva em alguns locais, levando em conta que nem todos as regiões apresentam motivações relacionadas a problemática ambiental.

No Sul de Santa Catarina, não existem muitos estudos recentes relacionados a composição da água da chuva. O estudo mais recente, realizado em 2008, sob orientação do professor e doutor Henrique de Melo Lisboa, pela Universidade Federal de Santa Catarina, apontou que o município de Tubarão no período em questão, estava sujeito a emissões ácidas devido principalmente à queima de combustíveis fósseis (carvão) na região. Além disso, o estudo não considera procedimentos padrão de qualificação dos componentes presentes da água da chuva.

Dada a necessidade de atualizar os dados referentes a influência da poluição atmosférica na qualidade da água da chuva na região Sul de Santa Catarina, o presente trabalho terá como questionamento central: **qual a composição química avaliada em amostras de água da chuva coletadas entre os meses de janeiro e outubro de 2019 nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina?**

1.2 HIPÓTESES PARCIAIS

a) A não ocorrência de chuva sujeita à impossibilidade da coleta de amostras da água para qualificação;

b) Se a amostragem não for realizada imediatamente após a ocorrência de chuva, pode ocorrer a evaporação da água e consequente concentração dos componentes;

c) Volume insuficiente para análise dos parâmetros descritos como necessários pelo manual do GAW para qualificação da precipitação;

d) Influência dos eventos ocorridos nos arredores do ponto de amostragem durante o período;

e) A limpeza do coletor durante as amostragens interfere nos resultados.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar a composição química da água da chuva através da implementação de uma estratégia amostral em cinco pontos localizados nos municípios de Tubarão e Capivari de Baixo, na região Sul de Santa Catarina, visando determinar suas características no período de janeiro a outubro de 2019.

1.3.1.1 Objetivos específicos

a) Analisar o comportamento estatístico, descritivo dos dados encontrados através de análises laboratoriais;

b) Avaliar as correlações entre os parâmetros determinados e as possíveis fontes de contribuição dessas espécies para chuva local, através do Coeficiente de correlação de Pearson;

c) Indicar quais fatores poderão influenciar nos resultados dos parâmetros analisados nas amostras da água da chuva coletadas durante o período de estudo;

d) Comparar a condutividade medida no equipamento com a condutividade teórica;

1.4 RELEVÂNCIA SOCIAL E SUSTENTÁVEL

A avaliação das características físico-químicas da chuva é uma condição essencial para a determinação ou não de ações corretivas a partir da definição e eliminação de possíveis focos contaminantes, quando for o caso. Esses fatos determinam a relevância social e ambiental do estudo realizado.

De outro lado, um rigoroso planejamento para a pesquisa, com a adequada determinação dos pontos de análise e da coleta de amostras para análise laboratorial garantem a cientificidade do estudo e a fidedignidade dos resultados obtidos que deverão ser socializados através de publicações e discussões acadêmicas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 QUÍMICA DA ATMOSFERA

As recorrentes transformações ocorridas na atmosfera revelam-se como um problema ambiental a ser compreendido e debatido. Apesar de aparentemente tudo parecer estável, a atmosfera atual não é a mesma de alguns segundos atrás. Sabe-se que, constantemente, alguma modificação envolvendo principalmente os componentes minoritários da atmosfera (como por exemplo o dióxido de carbono) irá decorrer no meio em conformidade com suas características físicas, químicas e biológicas.

A composição atmosférica está diretamente relacionada à fenômenos naturais como por exemplo, ventos, precipitações pluviométricas, evaporações de água superficiais, vulcões, entre outros. Contudo, a emissão indiscriminada de poluentes atmosféricos provenientes da atividade humana também vem alterando de forma significativa sua composição.

Considera-se como marco inicial da intervenção do homem na atmosfera, a Revolução Industrial ocorrida no século XVIII. Segundo Lopes (2014, p. 85), esse momento tornou-se notável devido:

> [...] várias mudanças nas relações sociais, avanços científicos e tecnológicos, o que possibilitou uma maior produção em larga escala e consequentemente maiores índices de poluição atmosférica, ou seja, houve uma grande transformação da natureza para suprir as necessidades humanas através das mudanças das bases técnicas para se usufruir da biodiversidade disponível no planeta.

Nesta perspectiva, desde o período da Revolução Industrial, o planeta passa por sucessivos processos de urbanização e industrialização que estão fundamentalmente vinculados à poluição atmosférica e, portanto, a alteração da sua composição.

A atmosfera é dividida em quatro camadas distintas, sendo estas, respectivamente: troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera. A troposfera é a única camada que tem contato com a superfície terrestre e com os seres vivos de forma direta. Logo, grande parte dos estudos relacionados a poluição atmosférica referem-se a essa camada, visto que nesta, ocorrem a maioria das interações entre os componentes gasosos e as partículas de origem marinha e /ou continental. (ROCHA *et al*, 2004).

Os novos componentes inseridos na atmosfera, seja por influência natural ou antrópica, também passam por transformações químicas e dão origem a espécies solúveis em água que podem ser removidos da atmosfera por meio da chuva. Sendo assim, pode-se dizer que essas mudanças garantem a estabilidade da composição atmosférica. (*id ibid.*).

2.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O Conselho Nacional de Meio Ambiente, em sua resolução n° 491 conceitua o termo poluente atmosférico como:

> [...] qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade.(BRASIL, 2018, p.1).

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados de acordo com sua origem, estado físico e classe química as quais pertencem. Dentre estas, a mais conhecida é a referente a origem do poluente, cuja classificação se divide em poluentes primários e secundários.

Poluentes primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes na atmosfera, como por exemplo, dióxido de enxofre, material particulado, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, entre outros. Já os poluentes ditos secundários, são formados a partir de reações químicas ocorridos no meio entre os poluentes primários e os outros componentes presentes naturalmente na atmosfera. O ozônio e o trióxido de enxofre são exemplos de poluentes cuja formação se dá através de reações químicas na atmosfera, logo estes são considerados poluentes secundários. (ALMEIDA, 1999).

Quanto as outras classificações, os poluentes atmosféricos podem ser orgânicos ou inorgânicos, baseando-se na classe química a qual pertence, ou, em função do estado físico, podem ser divididos em gases e vapores ou material particulado, conforme tabela 1.

Tabela 1- Exemplos de poluentes atmosféricos e suas respectivas classificações

Classificação	Exemplos
Material particulado	Poeiras, fumos, fumaça, névoas
Gases e vapores	CO, CO_2, SO_2, O_3, NO_x, HC, NH_3, cloro, H_2S
Poluentes primários	CO, SO_2, cloro, NH_3, H_2S, CH_4, mercaptanas
Poluentes secundários	O_3, aldeídos, sulfatos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos
Poluentes orgânicos	HC, aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, partículas orgânicas
Poluentes inorgânicos	CO, CO_2, cloro, SO_2, NO_x, poeira mineral, névoas ácidas e alcalinas
Compostos de enxofre	SO_2, SO_3, H_2S, sulfatos
Compostos de nitrogenados	NO, NO_2, HNO_3, NH_3, nitratos
Compostos orgânicos	HC, aldeídos, álcoois
Compostos halogenados	HCl, HF, CRF, cloretos, fluoretos
Óxidos de carbono	CO, CO_2

Fonte: Assunção (1998) retirado de Almeida (1999).

2.2.1 Fontes de poluição

"As fontes de poluição atmosférica são entendidas como qualquer processo natural ou antropogênico que possa liberar ou emitir matéria orgânica ou energia para a atmosfera, tornando-a contaminada ou poluída". (ALMEIDA, 1999).

As fontes naturais provêm de fenômenos biológicos e geoquímicos que ocorrem naturalmente no planeta há milhares de anos. Alguns exemplos são: a decomposição de animais e vegetais, descargas elétricas atmosféricas, aerossóis marinhos, erupção de vulcões, pólen de plantas, etc. Enquanto isso, as fontes poluidoras ditas antropogênicas ou antrópicas foram criadas e/ou provocadas em função da atividade industrial e urbana fomentadas pela ação do homem, como por exemplo as queimadas na agricultura, a queima de combustíveis utilizadas nos meios de transporte, processos industriais em geral, entre outros. (ABREU, 2005; ROCHA, 2014; LISBOA, 2014).

Ainda existem outras maneiras de classificar as fontes de poluição. São estas: estacionárias ou móveis e pontuais ou difusas. A descrição de cada uma dessas classificações está de acordo com a sua denominação.

"As principais atividades ligadas a fontes estacionárias estão associadas a processos da produção industrial envolvendo combustão, usinas termoelétricas ou a

queima de resíduos sólidos; as fontes móveis, são representadas, principalmente, pelos veículos automotores" (CARNEIRO, 2004 apud SANTOS, 2016, p. 19).

Fontes pontuais e difusas reportam, respectivamente, as emissões em um único ponto e as que são dispersas em uma área mais ampla. (ROCHA, 2014).

Tabela 2- Tipos de fontes e os principais poluentes emitidos na atmosfera

Modalidade fonte	Tipos de fontes	Poluentes atmosféricos
Antropogênicas Fixas	Processos industriais	MP, SOx, NOx, CO, HC
	Caldeiras, fornos e aquecedores	MP, SOx, NOx, CO, HC
	Construção civil	MP
	Queimadas florestais	MP, SOx, NOx, fumaça
	Exploração e beneficiamento	CO, HC
	Estocagem materiais fragmentados	MP
Antropogênicas Móveis	Aviões	NOx, HC, MP
	Navios e barcos	MP, SOx, NOx, CO, HC
	Automóveis e motos	MP, NOx, CO, HC, aldeídos
	Caminhões e ônibus	MP, SOx, NOx, CO, HC
Naturais	Oceanos	MP
	Decomposição biológica	SO_2, NO_2, HC
	Praias, dunas	MP
	Queimadas	CO, NOx, MP, fumaça
	Superfícies sem cobertura vegetal	MP

Fonte: Vanloon e Duffy (2000) retirado de Martins (2008).

2.2.2 Legislação nacional sobre qualidade do ar

A poluição atmosférica vem afetando diversas regiões do planeta e, atualmente, se constitui como um dos principais problemas ambientais a serem mitigados. No Brasil, a preocupação quanto à qualidade do ar e seus efeitos adversos, não é diferente dos demais países do mundo e, dessa forma, buscou-se estabelecer padrões nacionais como instrumentos para gestão da qualidade atmosférica, por meio da Resolução CONAMA n° 491, a qual foi revogada em 19 de novembro de 2018 em substituição da Resolução CONAMA n° 03/1990.

A poluição do ar ocorre devido à presença dos poluentes atmosféricos, e, portanto, os padrões estabelecidos pelo CONAMA n° 491/2018 descrevem os valores máximos permitidos para cada um desses poluentes, evitando a exposição a uma

atmosfera danosa à saúde e bem-estar da população e do meio em questão. (MARTINS, 2008).

Os parâmetros nacionais de qualidade do ar, regulamentados de acordo com o CONAMA são: material particulado, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono, ozônio, fumaça, partículas totais em suspensão e chumbo. No anexo A, são descritos os padrões de qualidade do ar intermediários, indicados por PI, os quais correspondem as concentrações temporárias que deverão ser fixadas como limites em três etapas, e os padrões finais (PF), cujos valores representam limites estipulados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) no ano de 2005.

2.3 PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA

O processo natural de limpeza atmosférica, no qual todos os elementos presentes no meio são removidos e arrastados à superfície terrestre é denominado de precipitação úmida. Este fenômeno ocorre por meio da condensação do vapor de água na atmosfera, sob duas condições relacionadas à presença de material particulado que servirá como base para formação de gotículas de chuva e a supersaturação do vapor de água. (SILVA FILHO *et al*, 1993 *apud* SÁ, 2005).

A composição química da água da chuva será determinada através da associação entre as gotículas responsáveis pela formação das nuvens, com características específicas quanto as massas de ar, e os compostos particulados, nos quais as gotas de chuva irão percorrer durante a precipitação. (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000 *apud* OLIVEIRA, 2016).

“As diferentes condições geográficas e ambientais (intensidade e duração da chuva, ventos, estação do ano, etc.) dos locais onde ocorre a precipitação, determinam a qualidade da água de chuva, podendo esta incorporar substâncias químicas e material particulado.” (OLIVEIRA, 2016, p. 22).

Os poluentes atmosféricos serão incorporados pela água da chuva e, posteriormente, a precipitação poderá ocorrer por meio de deposição seca ou úmida. A deposição seca faz referência a sedimentação do material particulado que acontece devido a ação da gravidade, o qual poderá ser simplesmente acumulado nas superfícies ou absorvido pelo solo, água e vegetação. Já a deposição úmida decorre da dissolução dos

poluentes presentes na atmosfera na água e que são, posteriormente, arrastados durante a precipitação pluviométrica. (FORNARO, 1991 *apud* OLIVEIRA, 2016).

2.3.1 Composição água da chuva

O progressivo aumento das concentrações de poluentes atmosféricos (compostos de enxofre e nitrogênio, material particulado, monóxido e dióxido de carbono, entre outros), se deve principalmente às emissões de veículos e indústrias em geral, como também devido aos processos de geração de energia através da queima de combustíveis fósseis e biomassa. Os poluentes ao serem emitidos, independentemente da fonte de origem, irão modificar a natureza dos aerossóis atmosféricos, e consequentemente a composição química da água da chuva. (MARTINS, 2008).

Logo, pode-se afirmar que a composição química pluvial é diretamente influenciada pelos constituintes atmosféricos e suas transformações físicas e químicas. Além disso, outros fatores como a localização da área de estudo e as condições meteorológicas da região devem ser levados em conta. Em todo caso, a água da chuva nunca será integralmente pura, mesmo que não seja constatada interferência antropogênica no local. (COUTO, 2011).

A água da chuva é composta essencialmente de cátions e ânions dissolvidos. Um estudo voltado a identificação dos íons presentes na chuva de determinada região, poderá fornecer maiores informações quanto a origem destes compostos, bem como qual influência mostra-se determinante ao caso. (SILVA FILHO *et al*, 1995 *apud* SÁ, 2005).

Quanto as origens dos íons na precipitação, diz-se que estas podem ser naturais ou antropogênicas. As fontes naturais correspondem as influências relativas do mar (aerossóis de sais marinhos) e continentais (poeira do solo, emissões biológicas), enquanto que as fontes antropogênicas equivalem a toda e qualquer atividade motivada pela ação humana (emissão veicular, atividades industriais em geral, queima de biomassa, entre outros). (SÁ, 2005).

A relevância da contribuição marinha sobre as demais fontes continentais e antropogênicas, foram ordenadas da seguinte forma: $Cl = Na^{+} > Mg^{2+} > K^{+} > Ca^{2+} > SO_4^{2-} > NO_3^{-} > NH_4^{+}$. (MEANS et al, 1981; STALLARD E EDMOND, 1981 *apud* SÁ, 2005).

Naturalmente a água da chuva apresenta um pH ligeiramente ácido, ficando em torno de 5,6. Isso acontece devido à dissolução do dióxido de carbono, o qual é

responsável pela acidificação existente no ar. Contudo, alguns estudos constataram que esse valor de pH não deve ser generalizado, uma vez que existem fatores naturais que interferem diretamente na acidez da chuva, e, portanto, para definir a ocorrência do fenômeno chuva ácida, o pH da precipitação deve ser muito inferior a 5,6. (MENDONÇA *et al,* 2009; GOLDEMBERG E VILLANUEVA, 2003 *apud* MARQUES *et al*, 2005). Dessa forma, em áreas não poluídas, o nível de referência para as medições de pH da água da chuva é igual a 5.

Caso o pH for menor que 5, a chuva pode ser considerada ácida e sugere-se que, na área de estudo, haja a influência de atividades antrópicas. (COUTO, 2011).

Além da dissociação natural do ácido carbônico, a formação de ácidos fortes também contribui para a acidificação da água da chuva. Compostos de nitrogênio e enxofre estão entre os principais componentes que causam maior impacto na superfície terrestre. Estes compostos são emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis como carvão, gasolina, entre outros e serão reconduzidos a superfície por meio da precipitação pluviométrica na forma dos ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4). (BERNER; BERNER, 1996 *apud* MARTINS, 2008).

A amônia também está presente na atmosfera e revela-se fundamental ao meio, visto que é capaz de neutralizar a acidez provocada pelos aerossóis atmosféricos, principalmente os de nitrato e sulfato. (FELIX E CARDOSO, 2004). Conforme as reações abaixo, a amônia irá reagir com os aerossóis ácidos formando sais de amônio, os quais são considerados extremamente corrosivos:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

$$NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4$$

Tal característica somada a afinidade da amônia com a água, explica a remoção deste composto da atmosfera por meio dos processos de deposições seca e úmida. A reação parcial da amônia com a água é descrita abaixo:

$$NH_{3\,(gás)} + H_2O \leftrightarrow NH_{4\,+\,(aq.)} + OH$$

Nesta reação há a formação de íons amônio (NH_4^+) e hidroxila (OH^-). A produção dos íons hidroxila tem ligação direta com o aumento do pH na água da chuva. (BERNER; BERNER, 1996 *apud* SÁ, 2005).

Apesar de ser um poluente originário de processos industriais, a amônia também é obtida através de processos químicos e bioquímicos que ocorrem naturalmente. Dentre as

fontes de origem da amônia pode-se citar: decomposição de dejetos de animais, tratamento de esgoto, manufatura do coque, ação de micro-organismos, entre outros. (SÁ, 2005).

A acidez da água da chuva é definida, principalmente, pela presença dos ácidos sulfúrico e nítrico. Entretanto alguns estudos vêm indicando que precipitações com pH abaixo do esperado, para chuvas ditas normais, podem estar relacionadas à existência de compostos orgânicos, como por exemplo os ácidos fórmico e acético. (COUTO, 2011). Esses ácidos têm como características o baixo peso molecular e a polaridade relativamente alta, as quais garantem que os ácidos carboxílicos sejam solúveis em água e logo, possam ser encontradas em quantidades significativas em amostras de deposição úmida (chuva, névoa, gelo, neve). (FACCHINI *et al,* 1992 *apud* SOUZA E CARVALHO, 2001). Em áreas urbanas, os ácidos carboxílicos configuram entre 16 e 35% da acidez da água da chuva. (KEENE *et a*l, 1984 *apud* SOUZA E CARVALHO, 2001). Já em áreas remotas essa porcentagem é maior, em torno de 65%. (GALLOWAY *et al,* 1982 *apud* SOUZA E CARVALHO, 2001).

O interesse sobre compreender a influência que os compostos orgânicos têm sobre a fração ácida da atmosfera vem crescendo cada vez mais. Existem uma variedade de componentes a serem estudados, além disso, busca-se conhecer as possíveis fontes de emissão e o comportamento destas espécies de acordo com as características climáticas do local a ser investigado. (CHEBBI *et al*, 1996 *apud* SOUZA E CARVALHO, 2001).

Os ácidos carboxílicos são emitidos na atmosfera tanto por fontes antropogênicas quanto naturais. As fontes naturais correspondem a emissões provenientes dos processos de biossíntese por bactérias, fungos, insetos e plantas. Já as fontes antropogênicas incluem ações como a queima de combustíveis fósseis, incineração de matéria orgânica, queima de vegetação, entre outros. (SOUZA E CARVALHO, 2001).

A emissão veicular é considerada como fonte predominante de ácidos carboxílicos. Durante a queima do combustível pelo motor, estima-se que cerca de 78% corresponde aos ácidos acético e fórmico. (KAWAMURA *et al*, 1985; GROSJEAN, 1989; KAWAMURA *et al,* 1987 *apud* SOUZA E CARVALHO, 2001).

2.3.2 Manual do Programa de Precipitação Química

A composição química das precipitações vêm sendo alvo de estudo há muitos anos nas mais diferentes regiões do mundo. Na maioria das vezes a principal motivação

para a aplicação de um monitoramento referente a qualidade da água da chuva se dá partir da preocupação ambiental existente no local, vinculadas ao desenvolvimento econômico e crescimento populacional. A partir disso, observa-se um cenário de desigualdade quanto a avaliação dos parâmetros presentes na precipitação atmosférica. (WMO, 2004).

A Organização Mundial de Meteorologia, pensando em tal problemática, estabeleceu, em junho de 1989, o Programa de Vigilância Atmosférica (GAW), com o principal objetivo de coordenar as redes de monitoramento de precipitação e, assim, avaliar a composição atmosférica a longo prazo em escala global e regional. *(id ibid.)*.

O Programa de Vigilância Atmosférica (GAW) dispõe de um manual, o qual descreve diretrizes, objetivos e procedimentos operacionais padrão relacionados a qualificação da precipitação atmosférica. Dentre as principais medições abordadas neste manual estão: pH, condutividade, sulfato, nitrato, cloreto, amônio, sódio, potássio, magnésio e cálcio. Além destes parâmetros as análises de alcalinidade, nitrito, fosfato, fluoreto, formato e acetato são opcionais. *(id ibid.)*.

Tabela 3- Métodos analíticos propostos pelo GAW

Analito	**Status**	**Métodos [1]**
pH	Necessário	Elétrodo de vidro
Condutividade	Necessário	Célula de condutividade
Alcalinidade	Opcional	Titulação
Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}	Necessário	IC
NH_4^+	Necessário	IC, AC
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Necessário	IC, ICP, AAS/AES
Ácidos Orgânicos	Opcional	IEC, IC
NO_2^-, F^-	Opcional	IC
PO_4^{3-}	Opcional	IC, AC

[1] IC = cromatografia iônica; AC = colorimetria automatizada; ICP = espectroscopia por plasma indutivamente acoplado; IEC = cromatografia de exclusão iônica; AAS = espectrofotometria de absorção atômica; AES = espectrofotometria de emissão atômica

Fonte: WMO, 2004.

2.3.2.2 Comparação entre a condutividade medida e calculada

Segundo o manual GAW, o cálculo das condutividades das amostras de água da chuva, é realizado através da equação abaixo:

$$CC = 10^{(3-pH)}.349{,}7 + [SO_4^{2-}].160 + [NO_3^-].71{,}4 + [Cl^-].76{,}3 + [NH_4^+].73{,}5 + [Na^+].50{,}1 + [K^+].73{,}5 + [Ca^{2+}].119 + [Mg^{2+}].106 + [F^-].55{,}4 + [NO_2^-].71{,}8 + [PO_4^{3-}].207 + [HCOO^-].54{,}6 + [CH_3COO^-].40{,}9 \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde: CC- Condutividade calculada, em µS/cm.

Após o cálculo da condutividade, os valores encontrados a partir da Equação 4 são comparados as condutividades medidas para cada uma das amostras usando a seguinte relação:

$$\Delta Condutividade(\%) = 100 \times \left(\frac{CC-CM}{CM}\right) \quad \text{(Equação 5)}$$

Sendo: CM – Condutividade medida (µS/cm).

A condutividade deve ser comparada aos critérios de avaliação dispostos pelo manual GAW, os quais são descritos na Tabela 5,

Tabela 4- Critérios de equilíbrio de condutividade

Condutividade Medida (µS/cm)	**Diferença aceitável (%)**
≤ 5	≤ ± 50
> 5 ≤ 30	≤ ± 30
> 30	≤ ± 20

Fonte: WMO, 2004.

3 METODOLOGIA DA PESQUISA

3.1 A INVESTIGAÇÃO REALIZADA

O estudo foi caracterizado pelo método de abordagem quantitativo e indutivo, com nível descritivo e procedimento experimental.

A quantitatividade do processo foi determinada pela interpretação de dados com distanciamento da investigadora para que não houvessem interferências nos resultados obtidos. O nível, descritivo, ocorreu, pois, apesar da identificação de variáveis, não houve necessidade de manipulação destas.

Experimental foi o método de procedimento adequado para a trajetória de pesquisa planejada e em função da obrigatoriedade de análise laboratorial de todas as amostras coletadas.

É um tipo de estudo onde a investigadora investe-se da necessidade de poder contribuir empiricamente para com a realidade social. “Chama-se empirismo o vício de reduzir a realidade toda à sua manifestação empírica ou à manifestação mensurável quantitativamente.” (DEMO, 2012, p. 39). A pesquisa de ordem experimental permite grande relevância ao conhecimento de base empírica. Isso pois, quando os aspectos qualitativos ou sensoriais não forem suficientes para comprovar um dado fenômeno, é na experiência que estas comprovações se realizam.

Assim, visualiza-se o desejo de resultados imediatos na busca de responder a um problema de pesquisa transformando-se em resultados efetivos as ações desenvolvidas através do estudo realizado. “O delineamento da pesquisa é a disciplina dos dados. Sua finalidade implícita é impor restrições controladas às observações de fenômenos naturais.” (KERLINGER, 2003, p. 105).

3.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O monitoramento da água da chuva foi realizado através de quatro pontos distribuídos entre as cidades de Tubarão e Capivari de Baixo. Tais pontos foram determinados de acordo com a influência que a Empresa A exerce sobre a região, baseando-se na sua localização.

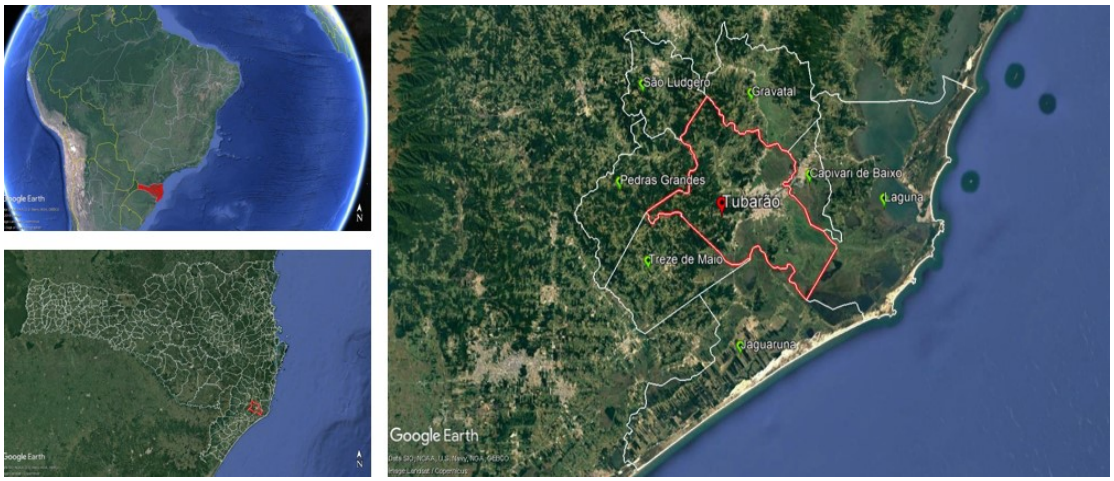
3.2.1 Município de Tubarão

O município de Tubarão está localizado na região sul de Santa Catarina, a nove metros acima do nível do mar. Tem como limites, ao norte Gravatal e Capivari de Baixo, ao sul Treze de Maio e Jaguaruna, a leste, a cidade de Laguna e a oeste os municípios de Pedras Grandes e São Ludgero. Possui clima subtropical, com temperaturas médias máxima e mínima de 23,6°C e 15,5°C, respectivamente. Sua precipitação média anual é de 1.493 centímetros cúbicos, sendo que os meses de abril e maio correspondem ao período de menor incidência de chuva na região. A média da umidade relativa do ar é de 83,59 pontos, que pode ser considerada alta devido as influências da temperatura e da altitude, por conta da proximidade do mar e de rios. A predominância dos ventos é da direção nordeste.

De acordo com a estimativa do Censo de 2018, Tubarão possui cerca de 104.937 habitantes e uma área territorial de aproximadamente 301,5 km². Ainda no mesmo ano, estimou-se que a cidade está em décimo segundo lugar no estado de Santa Catarina em quantidade de veículos, com um total de 93.536 veículos incluindo carros, motos, caminhões, ônibus, tratores e outros.

No ano de 2017, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística realizou uma pesquisa relacionada ao Cadastro Central de Empresas e determinou que o município de Tubarão apresentava cerca de 5.333 empresas, as quais são atuantes nos mais diversos segmentos econômicos, com destaque para os setores moveleiro, vidros, alumínios, vestuário e acessórios, entre outros. Além disso, a cidade também é considerada um importante centro comercial e vem se mostrando cada vez mais forte na prestação de serviços voltados a saúde.

Figura 1 – Localização do município de Tubarão



Fonte: Google Earth, 2019.

3.2.2 Município de Capivari de Baixo

Capivari de Baixo localiza-se no estado de Santa Catarina, na microrregião de Tubarão, à 131 km da capital Florianópolis. Encontra-se a doze metros acima do nível do mar e faz limite com as cidades de Gravatal, Tubarão, Laguna e Pescaria Brava. Apresenta clima mesotérmico úmido, com temperatura média de 19,5°C e por conta da proximidade com o mar e a presença de rios na região, sua umidade relativa média anual é de 80%. A pluviosidade do município é igual a 1.493 milímetros, sendo que os meses em que ocorre o maior índice de chuva na região são novembro e dezembro, enquanto que as menores precipitações ocorrem nos meses de abril e maio. A direção predominante dos ventos é nordeste.

Estima-se que em 2018, a população de Capivari de Baixo era de 24.559 habitantes, e sua área territorial de aproximadamente de 53,22 km². A cidade abriga cerca de 574 empresas, de acordo com uma pesquisa feita pelo IBGE no ano de 2017. Dentre as empresas atuantes no município, dar-se-á destaque a operação do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, a qual move a economia local. Em relação a frota veicular, tem-se que o município apresentava, em 2018, cerca de 18.027 veículos.

Figura 2 – Localização do município de Capivari de Baixo

Fonte: Google Earth, 2019.

3.3 ESTRATÉGIA AMOSTRAL

3.3.1 Pontos de amostragem da água da chuva

Dentro da região de influência da empresa, definiu-se quatro novos pontos de amostragem, sendo estes descritos como: Estação São Bernardo, Estação Capivari de Baixo, Estação Vila Moema e Estação Meteorológica. Seus nomes estão relacionados as suas respectivas localizações.

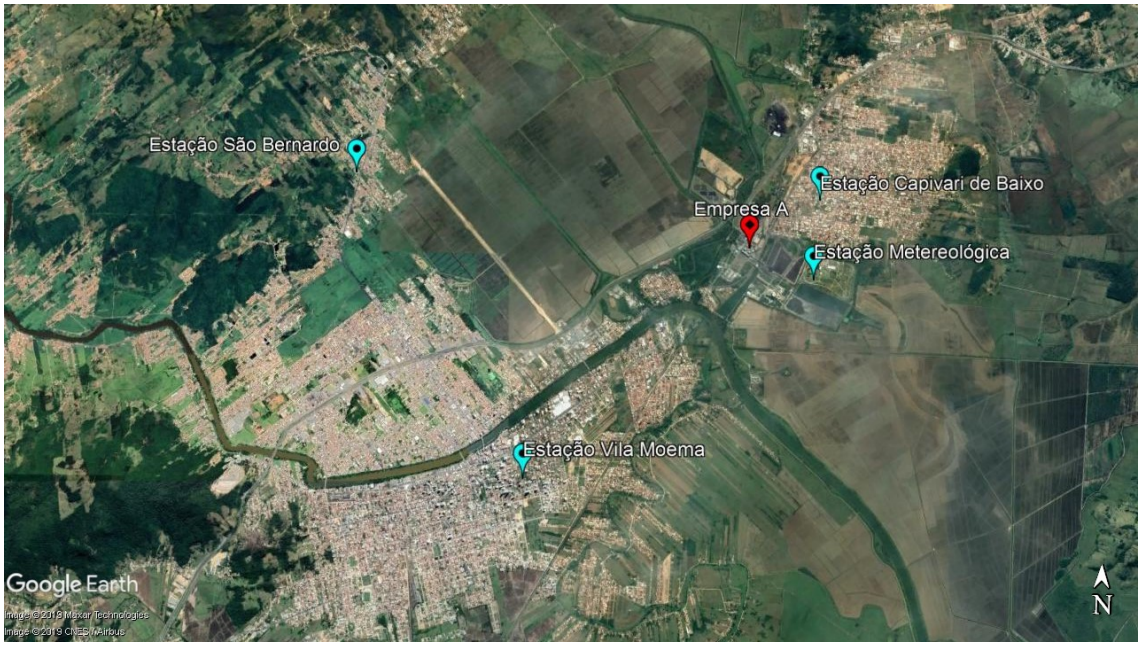
Tabela 5- Coordenadas geográficas e descrição dos pontos de amostragem

Estações	Coordenadas	Descrições
Capivari de Baixo	S 28°26’51,58” W 48°57’32,88”	Várias residências e comércios em seu entorno
São Bernardo	S 28°26’45,63” W 49°01’33,16”	Próximo a uma fábrica de móveis e a Sanpack Indústria de Comércio de Plásticos.
Vila Moema	S 28°29’00,86” W 49°00’01,05”	Ao lado da Câmara de Vereadores da Cidade de Tubarão e com grande movimentação de veículos (principalmente durante o dia).
Meteorológica	S 28°27’28,79” W 48°57’36,11”	Localizada no Parque Ambiental Encantos do Sul

Fonte: da autora, 2019.

Para melhor visualização da localização dos pontos de amostragem definidos como pertencentes a área de influência da Empresa A, tem-se a figura 3 ilustrada abaixo:

Figura 3 - Estações de monitoramento localizadas na área de influência da Empresa A



Fonte: Google Earth, 2019.

3.3.1.1 Instalação dos coletores de deposição úmida

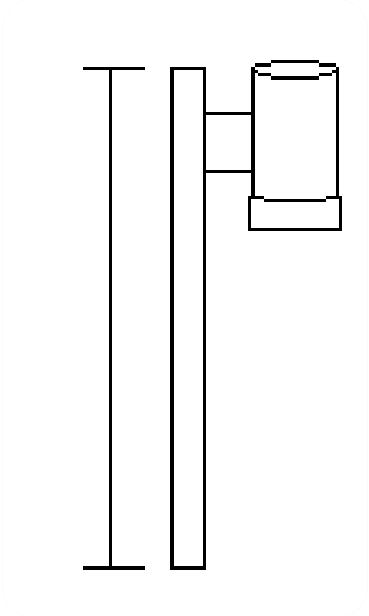
Para a proposta de monitoramento da água da chuva fez-se necessário a instalação de coletores de deposição úmida em cada um dos pontos descritos na tabela 5. Os coletores foram confeccionados utilizando os seguintes materiais: tubos de PVC e capas de esgoto de 200 milímetros de diâmetro e funis para trator de polipropileno com

diâmetro de 195 milímetros já equipados com uma espécie de filtro/rede para retenção de sólidos. Para fixação dos coletores, utilizou-se duas cantoneiras soldadas junto a uma abraçadeira, com diâmetro de 220 milímetros. Em todos os pontos, respeitou-se os critérios de instalação de pluviômetros, os quais descrevem que o topo do coletor deve estar a 1,5 metros do chão. e distante de qualquer obstáculo que possa interferir durante a coleta da água.

Figura 4 - Coletores confeccionados

Fonte: da autora, 2019.

Figura 5 - Esquema quanto ao critério de instalação dos coletores.



Fonte: da autora, 2019.

Os coletores nas estações de Capivari de Baixo, São Bernardo e Vila Moema foram instalados no dia 12 de julho de 2019, enquanto que na Estação Meteorológica, o sistema foi implantado no dia 23 de julho de 2019.

Figura 6 – Coletor instalado na Estação Capivari de Baixo

Fonte: da autora, 2019.

Figura 7 - Coletor instalado na Estação São Bernardo

Fonte: da autora, 2019.

Figura 8 - Coletor instalado na Estação Vila Moema

Fonte: da autora, 2019.

Figura 9 - Coletor instalado na Estação Meteorológica

Fonte: da autora, 2019.

3.3.2 Estação automática

Para avaliação da composição química da água da chuva, além dos pontos instalados nas Estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica, adotou-se uma outra metodologia dessemelhante às demais para coleta das amostras.

O método em questão é realizado por meio de um equipamento (Figura 10) o qual controla, através de um sensor, a coleta das amostras conforme a ocorrência de chuva. A partir dessa metodologia foi possível coletar duas formas distintas de deposição: seca e úmida.

O ponto de amostragem localiza-se na Estação Meteorológica, no Parque Ambiental Encantos do Sul, logo, também faz parte da área de influência da Empresa A. As coletas na estação automática foram iniciadas a partir do dia 02 de janeiro de 2019.

Figura 10 - Coletor deposição seca e úmida - Estação Meteorológica

Fonte: da autora, 2019.

Figura 11 - Detalhes internos equipamento de coleta (estação automática)

Fonte: da autora, 2019.

3.3.3 Plano de amostragem

Com os pontos de monitoramento definidos e os coletores de água da chuva instalados, deu-se início aos processos de amostragens. Para a estação automática, as coletas foram realizadas a cada quinze dias. Já para os demais pontos, nos quais foram instalados os coletores, as amostragens foram realizadas sempre após a ocorrência de chuva na área de estudo. A periodicidade desses pontos foi assim definida a fim de evitar a evaporação e consequente concentração de sais nas amostras coletadas, o que posteriormente poderia causar interferência nas análises da composição química da água da chuva.

A tabela 6 a seguir descreve um plano de amostragem, dispondo os pontos de coleta, com suas respectivas datas de amostragem inicial e final e quantidades de amostras coletadas. Dessa forma, durante todo período de monitoramento, incluindo toda a área de estudo, o total de amostras coletadas foi de 65.

Tabela 6- Plano de amostragem

Pontos de Amostragem	**Período de amostragem**	**N° de amostragens**	**Periodicidade**
Estação Automática	02/01/2019 a 03/10/2019	30	15 dias
Estação Meteorológica	23/07/2019 a 07/10/2019	8	Um dia após a ocorrência de chuva
Estação Capivari de Baixo	12/07/2019 a 07/10/2019	9	
Estação São Bernardo		9	
Estação Vila Moema		9	

Fonte: da autora, 2019.

Durante a amostragem, fez-se necessário a medição do volume de água coletado em cada um dos pontos. Para isso utilizou-se provetas de 1000 milímetros, 250 milímetros ou 100 milímetros, dependendo do volume armazenado durante o período. Após estimado o volume, as amostras foram devidamente identificadas e acondicionadas em frascos de polietileno, para posteriormente serem encaminhadas a um laboratório terceirizado para realização das análises químicas. Ao finalizar cada amostragem, os coletores, incluindo funis e outros materiais utilizados, foram lavados com água deionizada a fim de eliminar quaisquer resquícios de contaminação.

3.4 ANÁLISES QUÍMICAS LABORATORIAIS DA ÁGUA DA CHUVA

Para o monitoramento da qualidade da água da chuva na região Sul de Santa Catarina durante os meses de janeiro e outubro de 2019, foram incluídos alguns dos parâmetros propostos pela WMO. Dentre estes estão os íons amônio, cálcio, cloreto, magnésio, nitrato, potássio, sódio e sulfato, pH, condutividade e ácidos orgânicos. Além destes parâmetros realizou-se também as análises de fluoreto, fosfato e nitrito.

As análises de pH e condutividade foram realizadas logo após as coletas das amostras. Para tais, utilizou-se um pHmetro Sension pH31 da HACH e um condutivímetro DM 31 da Digitamed. Durante a medição determinou-se um tempo de 2,5 minutos até que os equipamentos estabilizassem, garantindo que a leitura fosse feita de maneira correta.

Quanto aos demais parâmetros, estes foram analisados por laboratório especializado, contratado pela Empresa A. Após as análises de pH e condutividade, as amostras foram acondicionadas e conservadas a uma temperatura abaixo de 4ºC, garantindo assim a preservação das características originais das amostras de água coletadas.

A tabela a seguir apresenta um resumo das metodologias e limites de quantificação de cada um dos parâmetros analisados:

Tabela 7- Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção

Parâmetros	Metodologia	Descrição	L.Q.
Ácido Acético	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L
Ácido Fórmico	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,05 mg/L
Amônio	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L
Cálcio	SMWW, 23ª Edição, Método 3120 B	ICP-OES	0,050 mg/L
Cloreto	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L
Fluoreto	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L
Fosfato	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L
Magnésio	SMWW, 23ª Edição, Método 3120 B	ICP-OES	0,020 mg/L
Nitrato	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L
Nitrito	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L
Potássio	SMWW, 23ª Edição, Método 3120 B	ICP-OES	0,050 mg/L
Sódio	SMWW, 23ª Edição, Método 3120 B	ICP-OES	0,050 mg/L
Sulfato	SMWW, 23ª Edição, Método 4110 B	Cromatografia Iônica	0,10 mg/L

Fonte: da autora, 2019.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no monitoramento da chuva na região sul de Santa Catarina, durante o período de janeiro a outubro de 2019 serão discutidos nesta seção.

A avaliação da qualidade da água da chuva foi realizada baseando-se nos requisitos descritos no Manual do Programa de Precipitação Química da Organização Mundial de Meteorologia (WMO, 2004), e apresentados no item 2.3.2 deste trabalho.

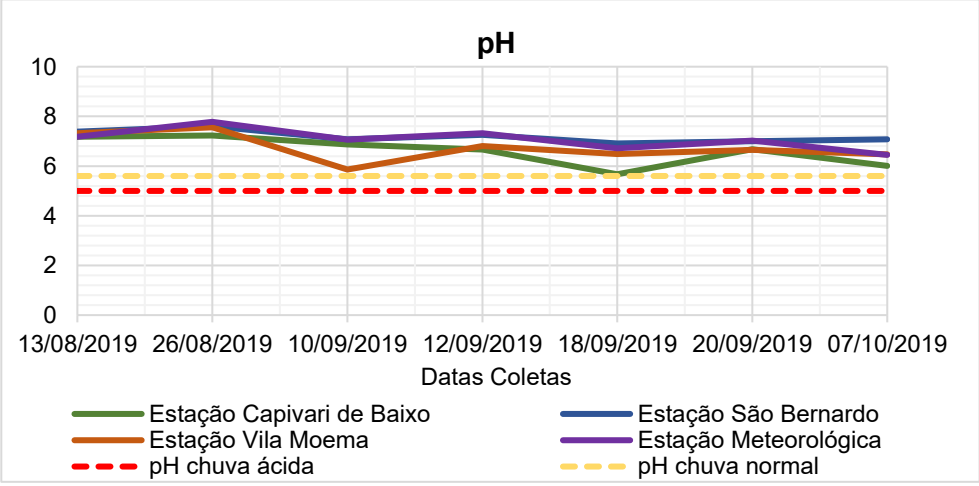
As concentrações dos parâmetros encontrados nas amostras da água da chuva coletados nos quatro pontos de amostragem (estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema, Meteorológica e Automática) estão dispostas nos apêndices A, B, C e D.

4.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS NAS ESTAÇÕES CAPIVARI DE BAIXO, SÃO BERNARDO, VILA MOEMA E METEOROLÓGICA

4.1.1 pH

Para os pontos em que houve a instalação de coletores de deposição úmida, conforme descrito no item 3.3.1, observou-se, quanto aos resultados de pH, o seguinte comportamento para um mesmo período:

Gráfico 1 – Perfil de comportamento referente ao pH das amostras coletadas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica



Fonte: da autora, 2019.

Nota-se que em nenhum dos pontos, as amostras correspondentes apresentaram pH abaixo de 5,0 e, portanto, para essa região pode-se dizer que não houve a ocorrência de chuva ácida durante o período de monitoramento.

As amostras coletadas nos dias 10/09/2019 e 18/09/2019, nas estações Vila Moema e Capivari de Baixo, respectivamente, foram as únicas que apresentaram pH próximo a 5,6 (pH chuva normal), enquanto as demais amostras mantiveram-se em uma faixa de pH entre 6,0 e 7,8. Isso pode ser explicado, pois nas datas em questão, constataram-se concentrações relevantes de sulfato na mesma amostra.

Considerando os volumes que foram coletados em cada estação, determinou-se a média de potencial hidrogeniônico ponderada. Dentre os pontos de amostragem, o que apresentou menor resultado foi a Estação Capivari de Baixo, com uma média de pH de 6,27. Este resultado está qualificado, uma vez que o pH é maior que o correspondente a chuva normal.

Tabela 8 – Estatística dos resultados de pH referentes as amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica

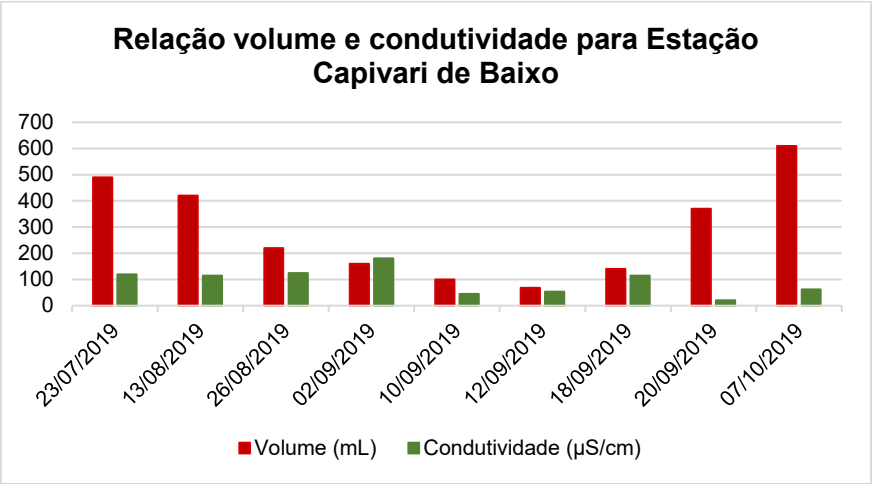
	Estação Capivari de Baixo	Estação São Bernardo	Estação Vila Moema	Estação Meteorológica
Média Aritmética	6,266	7,137	6,446	6,909
MPV	6,267	7,147	6,557	6,778
Mediana	6,680	7,080	6,650	7,060
Valor Máximo	7,230	7,600	7,560	7,780
Valor Mínimo	5,670	6,910	5,860	6,450
Desvio Padrão	6,112	7,465	6,330	6,934

Fonte: da autora, 2019.

4.1.2 Condutividade

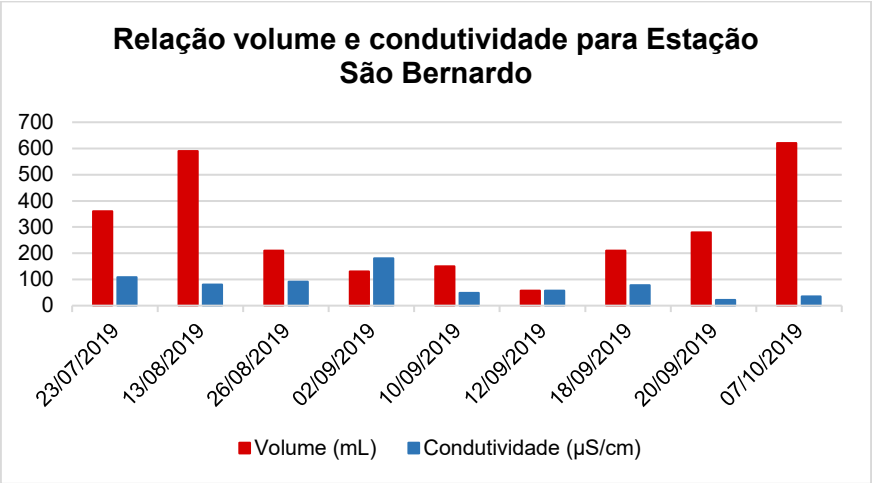
Os gráficos 2, 3, 4 e 5 descrevem os resultados de condutividade relacionados ao volume coletado em cada uma das estações. Os menores valores de condutividade ocorreram nos dias 20/09/2019 para as estações Capivari de Baixo, São Bernardo e Meteorológica, e 07/10/2019 na Estação Vila Moema. Além disso, de 18/09/2019 a 07/10/2019, foi possível notar um aumento significativo no volume das amostras, tendo total relação com os mínimos resultados de condutividade encontrados nesse período. Isso pode ser afirmado, pois períodos mais chuvosos indicam uma maior limpeza da atmosfera somada a maior diluição dos compostos presentes nas amostras de chuva.

Gráfico 2 – Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação Capivari de Baixo



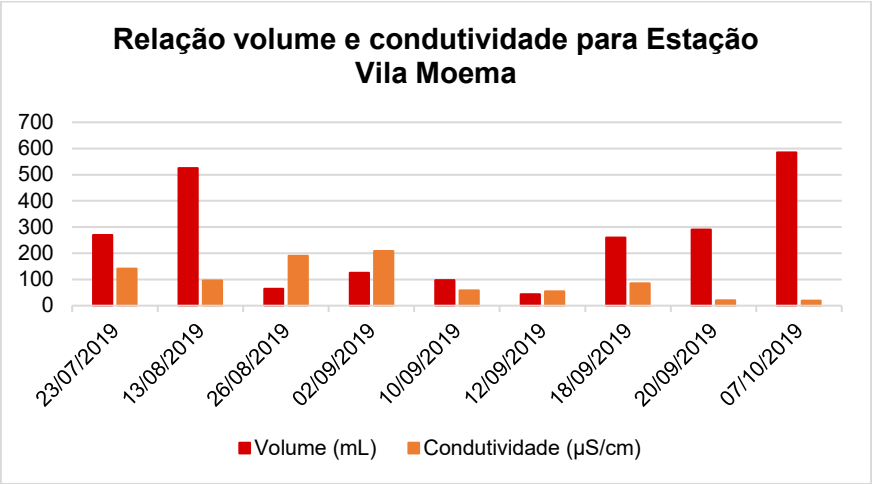
Fonte: da autora, 2019.

Gráfico 3 - Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação São Bernardo



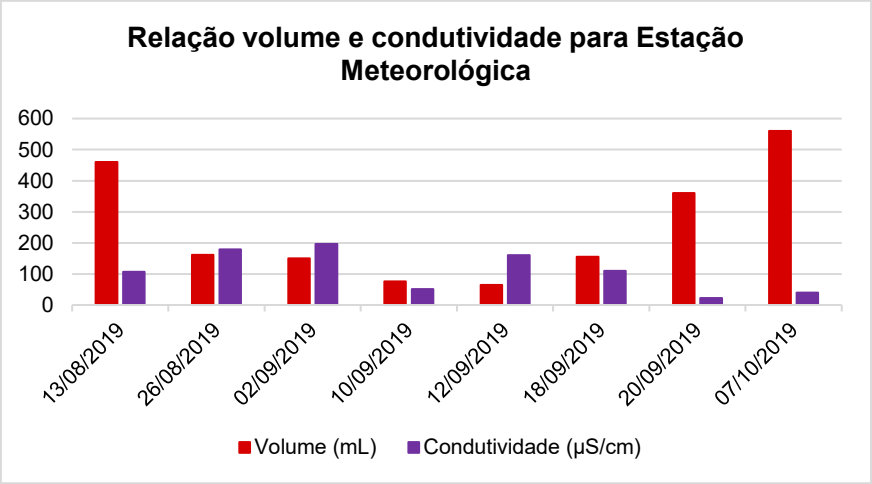
Fonte: da autora, 2019.

Gráfico 4 - Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação Vila Moema



Fonte: da autora, 2019.

Gráfico 5 - Relação entre volume e condutividade referente as amostras coletadas na Estação Meteorológica



Fonte: da autora, 2019.

4.1.2.1 Comparação entre condutividade teórica e medida

Para cada uma das estações, realizou-se a comparação entre os valores referentes a condutividade teórica, calculada pela Equação 4, e a condutividade medida em análise. Tais resultados são dispostos nas tabelas abaixo:

Tabela 9 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação Capivari de Baixo)

Data Coleta	Condutividade calculada (µS/cm)	Condutividade medida (µS/cm)	Δ condutividade (%)
23/07/2019	100,48	119,3	-15,78
13/08/2019	133,57	114,8	16,35
26/08/2019	131,28	124,6	5,36
02/09/2019	136,05	180,5	-24,62
10/09/2019	35,3	44,3	-20,31
12/09/2019	35,44	53	-33,13
18/09/2019	96,34	114,8	-16,08
20/09/2019	45,36	20,5	121,25
07/10/2019	64,41	61,7	4,39

Fonte: da autora, 2019.

Tabela 10 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação São Bernardo)

Data Coleta	Condutividade calculada (µS/cm)	Condutividade medida (µS/cm)	Δ condutividade (%)
23/07/2019	79,77	108,9	-26,75
13/08/2019	67,40	80	-15,76
26/08/2019	80,25	91,1	-11,91
02/09/2019	121,90	180,6	-32,50
10/09/2019	35,10	49,2	-28,65
12/09/2019	44,06	57,5	-23,38
18/09/2019	43,03	78,5	-45,19
20/09/2019	20,85	21,9	-4,81
07/10/2019	25,12	34,7	-27,61

Fonte: da autora, 2019.

Tabela 11 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação Vila Moema)

Data Coleta	Condutividade calculada (µS/cm)	Condutividade medida (µS/cm)	Δ condutividade (%)
23/07/2019	125,11	142	-11,89
13/08/2019	91,56	96,6	-5,22
26/08/2019	217,20	189,7	14,50
02/09/2019	148,58	209	-28,91
10/09/2019	57,67	58	-0,57
12/09/2019	41,39	54,8	-24,47
18/09/2019	56,79	85,1	-33,26
20/09/2019	17,54	20,9	-16,08
07/10/2019	11,36	19,1	-40,52

Fonte: da autora, 2019.

Tabela 12 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação Meteorológica)

Data Coleta	Condutividade calculada (µS/cm)	Condutividade medida (µS/cm)	Δ condutividade (%)
13/08/2019	96,97	106,9	-9,29
26/08/2019	214,57	179,5	19,54
02/09/2019	156,80	196,8	-20,33
10/09/2019	40,66	51,6	-21,20
12/09/2019	104,63	160,2	-34,69
18/09/2019	68,91	110,2	-37,47
20/09/2019	16,61	22,2	-25,19
07/10/2019	28,25	40,4	-30,08

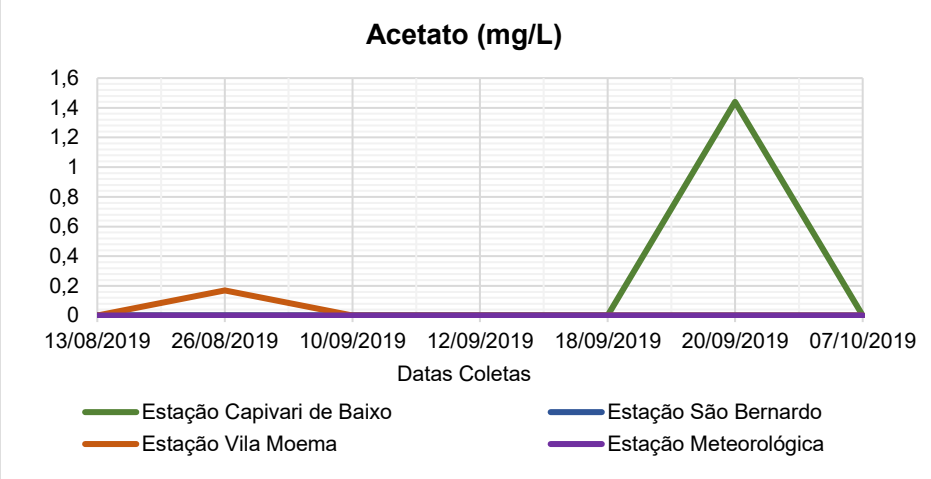
Fonte: da autora, 2019.

No geral as porcentagens calculadas atenderam os critérios para o balanço da condutividade. Os resultados de condutividade medidos em laboratório ora se enquadravam como maiores que 30 µS/cm, ora estavam entre o intervalo de 5 e 30 µS/cm, e, portanto, não deveriam exceder uma porcentagem de 20 e 30%, respectivamente. A única amostragem que não seguiu o critério foi realizada na Estação Capivari de Baixo, no dia 20/09/2019.

4.1.3 Íons orgânicos

Os principais ácidos orgânicos que predominam na água da chuva são os ácidos acético e fórmico. A fim de analisar de uma forma mais completa os possíveis parâmetros existentes na chuva da região sul de Santa Catarina, fez-se a leituras das concentrações dos íons formadores destes ácidos, cujos resultados são descritos nos gráficos abaixo.

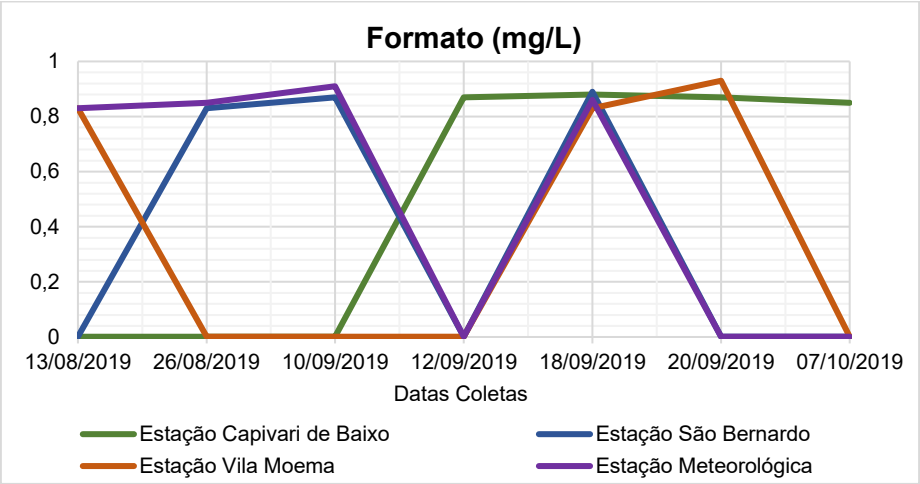
Gráfico 6 – Evolução concentrações de íons acetado em amostras coletas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica



Fonte: da autora, 2019.

Observa-se que o íon acetato, formador do ácido acético na atmosfera, não se fez tão presente nas amostras de água da chuva coletadas durante este período de monitoramento. Os únicos pontos em que foram detectadas concentrações deste íon foram nas estações Capivari de Baixo e Vila Moema, apresentando resultados de 1,44 mg/L e 0,63 mg/L, respectivamente.

Gráfico 7 - Evolução concentrações de íons formato em amostras coletas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica



Fonte: da autora, 2019.

Quanto ao íon formato, suas concentrações ou não foram detectadas ou variaram entre 0,83 mg/L e 0,93 mg/L. As médias ponderadas pelo volume para as estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica são, respectivamente: 0,59 mg/L, 0,20 mg/L, 0,54 mg/L e 0,40 mg/L.

Na maioria das amostras de água da chuva coletadas para essas estações, não se constatou a presença de íons orgânicos. Apesar disso, fez-se a análise estatística dos dados, e para isso os resultados em laudo laboratorial deferidos como ND (não detectado) foram substituídos por concentrações mínimas, sendo possível dar seguimento ao estudo.

Tabela 13 - Estatística dos resultados de acetato referentes as amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica

	Estação Capivari de Baixo	Estação São Bernardo	Estação Vila Moema	Estação Meteorológica
Média Aritmética	0,2066	0,001	0,0251	0,001
MPV	0,2772	0,001	0,0068	0,001
Mediana	0,001	0,001	0,001	0,001
Valor Máximo	1,44	0,001	0,17	0,001
Valor Mínimo	0,001	0,001	0,001	0,001
Desvio Padrão	0,5439	0	0,06388	0

Fonte: da autora, 2019.

Tabela 14 - Estatística dos resultados de formato referentes as amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica

	Estação Capivari de Baixo	Estação São Bernardo	Estação Vila Moema	Estação Meteorológica
Média Aritmética	0,4961	0,3706	0,3706	0,4933
MPV	0,5309	0,2330	0,4943	0,3931
Mediana	0,850	0,001	0,001	0,830
Valor Máximo	0,88	0,89	0,93	0,91
Valor Mínimo	0,001	0,001	0,001	0,001
Desvio Padrão	0,4632	0,4613	0,4621	0,4611

Fonte: da autora, 2019.

Na Estação Vila Moema foram encontradas algumas das maiores concentrações de íons acetato e formato. Isso pode ser explicado devido à localização do ponto de amostragem, que, como já foi descrito no item 3.3.1, apresenta grande movimentação de veículos.

4.1.4 Íons inorgânicos

A tabela 15 dispõe informações quanto as concentrações dos íons inorgânicos obtidas através das análises da água da chuva.

Tabela 15 - Estatística dos resultados de íons inogânicos determinados nas amostras das estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica

	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
ESTAÇÃO CAPIVARI DE BAIXO											
Méd. Aritmética	2,388	5,351	6,003	0,897	2,141	0,538	3,911	0,136	1,024	2,650	9,509
MPV	2,747	5,335	7,090	1,078	2,610	0,560	3,559	0,127	0,909	3,200	9,388
Mediana	2,460	4,750	5,700	0,830	0,700	0,628	3,960	0,140	1,160	2,230	5,650
Valor Máximo	5,060	10,80	11,71	1,790	10,73	0,868	7,680	0,230	1,379	4,880	17,380
Valor Mínimo	0,001	1,540	1,270	0,210	0,590	0,101	1,200	0,001	0,534	0,531	1,580
Desvio Padrão	2,390	3,493	4,463	0,538	3,789	0,289	2,205	0,074	0,378	1,848	7,287
ESTAÇÃO SÃO BERNARDO											
Méd. Aritmética	0,840	5,009	3,354	0,193	1,161	0,344	2,791	0,112	0,870	1,462	3,783
MPV	1,079	4,837	3,705	0,180	0,858	0,317	2,526	0,098	0,721	1,519	3,743
Mediana	0,420	5,630	2,320	0,160	0,790	0,354	2,460	0,140	1,075	1,120	3,410
Valor Máximo	2,840	7,080	8,320	0,320	3,410	0,644	5,600	0,200	1,186	3,010	6,260
Valor Mínimo	0,001	2,170	1,030	0,001	0,630	0,134	0,710	0,001	0,263	0,589	1,120

Desvio Padrão	1,096	1,882	2,704	0,114	1,007	0,179	1,905	0,080	0,405	0,913	2,071
ESTAÇÃO VILA MOEMA											
Méd. Aritmética	1,831	5,847	4,899	0,447	0,716	0,663	3,341	0,269	1,170	2,389	10,257
MPV	1,104	4,294	3,475	0,368	0,622	0,445	2,602	0,378	0,818	1,785	7,551
Mediana	0,001	4,160	1,900	0,460	0,660	0,592	2,730	0,170	1,081	1,000	11,030
Valor Máximo	9,580	16,80	19,41	0,890	1,590	1,920	8,460	0,900	3,038	8,910	23,150
Valor Mínimo	0,001	0,950	0,001	0,120	0,001	0,151	0,570	0,001	0,177	0,651	2,150
Desvio Padrão	3,557	5,459	6,926	0,296	0,468	0,590	2,787	0,301	0,933	3,005	7,415
ESTAÇÃO METEOROLÓGICA											
Méd. Aritmética	1,725	6,891	6,063	0,636	3,059	0,688	3,501	0,120	3,533	2,612	7,351
MPV	1,367	6,288	5,488	0,777	1,415	0,482	2,725	0,096	1,993	2,150	6,242
Mediana	0,001	5,280	3,240	0,430	0,900	0,633	2,710	0,140	2,893	1,630	8,700
Valor Máximo	9,400	19,90	18,52	1,360	16,18	1,730	7,380	0,190	13,027	8,820	18,730
Valor Mínimo	0,001	2,080	0,960	0,130	0,730	0,097	0,880	0,001	0,369	0,412	0,910
Desvio Padrão	3,458	6,465	5,954	0,527	5,787	0,599	2,719	0,059	4,330	2,827	6,280

Fonte: da autora, 2019.

De acordo com as médias de concentração de cada um dos compostos ponderadas pelo volume coletado durante o mesmo período, pode-se definir a predominância das espécies iônicas para cada ponto de amostragem:

- Estação Capivari de Baixo:

$$SO_4^{2-} > Cl^- > Ca^{2+} > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > PO_4^{3-} > F^- > K^+ > Mg^{2+} > NO_2^-$$

- Estação São Bernardo:

$$Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > PO_4^{3-} > K^+ > Mg^{2+} > F^- > NO_2^-$$

- Estação Vila Moema:

$$SO_4^{2-} > Ca^{2+} > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > PO_4^{3-} > Mg^{2+} > NO_2^- > F^-$$

- Estação Meteorológica:

$$Ca^{2+} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Na^+ > K^+ > PO_4^{3-} > NH_4^+ > F^- > Mg^{2+} > NO_2^-$$

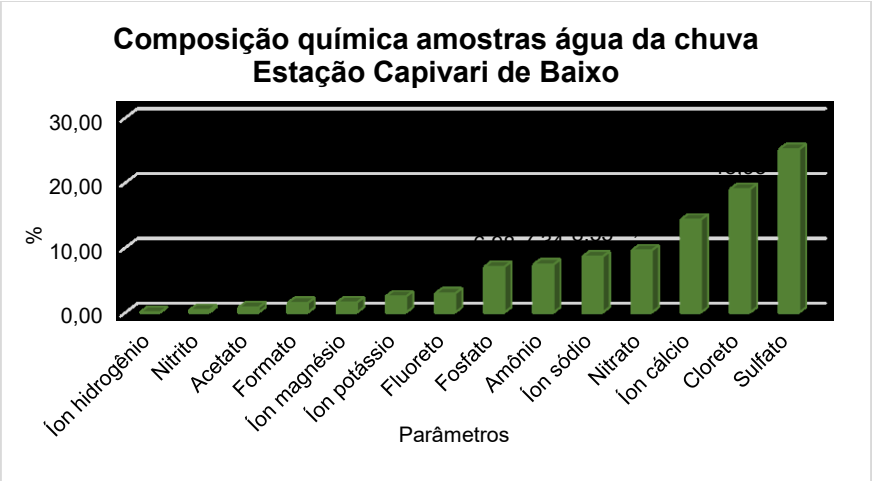
Para as quatro estações de monitoramento, os parâmetros seguem, no geral, o mesmo comportamento. As concentrações de cálcio, cloro, sulfato e nitrato estão sempre presentes de maneira mais significativa nas águas da chuva.

Na região, os resultados de cada um dos parâmetros de análise variaram da seguinte forma: íon amônio (0,42 a 9,58 mg/L); íon cálcio (0,95 a 19, 90 mg/L); cloreto (0,96 a 19,41 mg/L); fluoreto (0,12 a1,79 mg/L); fosfato (0,59 a 16,18 mg/L); íon magnésio (0,097 a 1,73 mg/L); nitrato (0,57 a 8,46 mg/L); nitrito (0,11 a 0,9 mg/L); íon potássio (0,177 a 13,027 mg/L); íon sódio (0,412 a 8,91 mg/L) e sulfato (0,91 a 23,150 mg/L).

4.1.5 Composição química das amostras de água da chuva coletadas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica

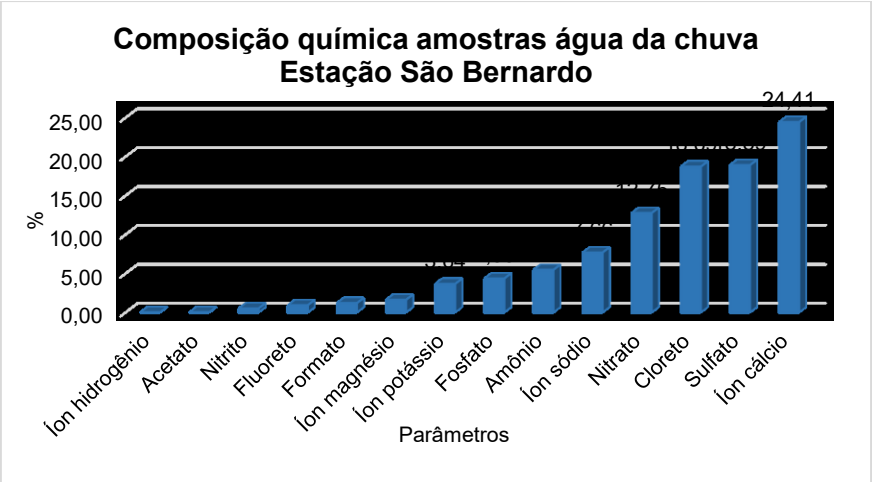
A partir dos resultados encontrados quanto as concentrações dos íons orgânicos e inorgânicos presentes nas amostras coletadas entre os dias 13/08/2019 a 07/10/2019, foi possível determinar a composição da água da chuva para cada uma das estações de monitoramento, conforme descrito nos gráficos abaixo.

Gráfico 8 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação Capivari de Baixo



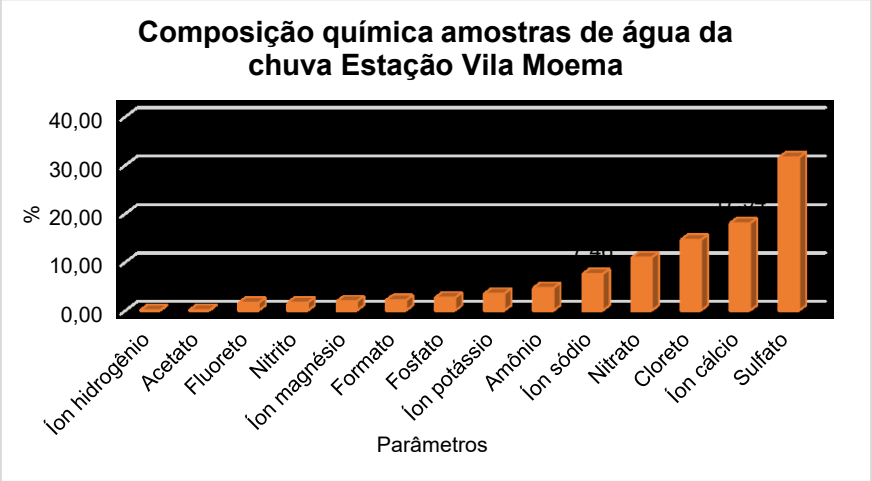
Fonte: da autora, 2019.

Gráfico 9 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação São Bernardo



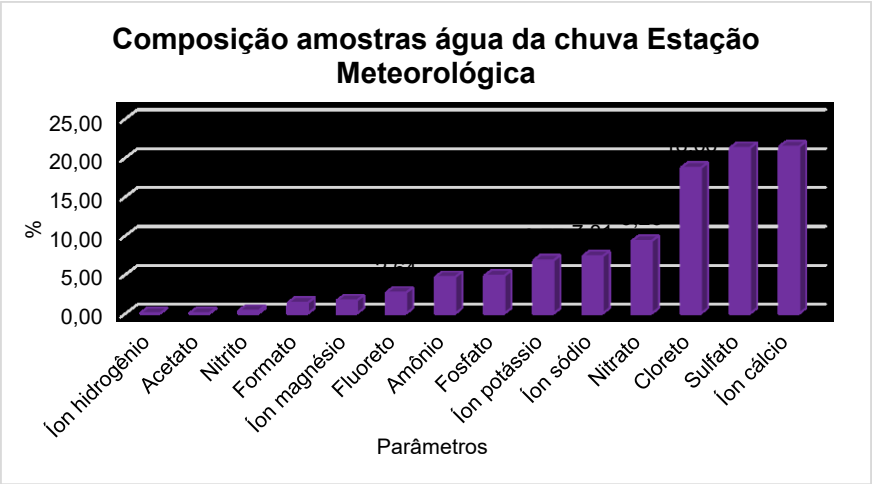
Fonte: da autora, 2019.

Gráfico 10 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação Vila Moema



Fonte: da autora, 2019.

Gráfico 11 - Composição química das amostras de água da chuva coletadas na Estação Meteorológica



Fonte: da autora, 2019.

4.1.6 Correlação entre os íons presentes nas amostras coletadas nas estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica

A análise das correlações entre os íons existentes nas amostras da água da chuva em cada uma das estações, foi determinada através da aplicação do Coeficiente de Correlação de Pearson ou Produto Momento de Pearson. O uso desta técnica de avaliação possibilita a verificar as correlações entre os íons e quais são suas possíveis fontes de contribuição para precipitação da região. A seguir serão apresentadas as matrizes de correlação entre as espécies iônicas para cada uma das estações:

Figura 12 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação Capivari de Baixo

COEFICIENTE DE PEARSON - ESTAÇÃO CAPIVARI DE BAIXO													
	CH_3COOH	CH_2O_2	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
CH_2O_2	0,3244												
NH_4^+	-0,3824	-0,4133											
Ca^{2+}	-0,3947	-0,4726	0,2259										
Cl^-	-0,4724	-0,5356	0,8880	0,5030									
F^-	-0,1446	-0,3321	0,5117	0,6546	0,7316								
PO_4^{3-}	0,9994	0,3356	-0,3933	-0,4129	-0,4823	-0,1561							
Mg^{2+}	-0,6442	-0,3434	0,9146	0,3687	0,8647	0,5895	-0,6524						
NO_3^-	0,0821	0,0140	0,6169	-0,1755	0,2397	-0,0950	0,0754	0,4332					
NO_2^-	0,3684	-0,0288	0,1455	-0,1346	0,0295	-0,2972	0,3715	-0,1534	0,5504				
K^+	-0,4740	-0,2149	0,5764	0,0766	0,4181	-0,1161	-0,4672	0,5441	0,6716	0,5495			
Na^+	-0,4884	-0,4815	0,8636	0,3523	0,9752	0,6457	-0,4949	0,8310	0,1714	-0,0035	0,3798		
SO_4^{2-}	-0,4594	-0,4528	0,8421	0,5008	0,8828	0,5357	-0,4626	0,8025	0,5705	0,3854	0,7803	0,8364	
H^+	-0,1303	-0,3793	0,0816	0,6190	0,1950	0,5743	-0,1485	0,2362	-0,1703	-0,5864	-0,3423	0,0602	-0,0736

Fonte: da autora, 2019.

Figura 13 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação São Bernardo

COEFICIENTE DE PEARSON - ESTAÇÃO SÃO BERNARDO													
	CH_3COOH	CH_2O_2	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
CH_2O_2	-												
NH_4^+	-	0,0919											
Ca^{2+}	-	0,2871	0,2048										
Cl^-	-	0,1842	0,9163	0,3535									
F^-	-	0,1457	0,3575	0,0820	0,6177								
PO_4^{3-}	-	-0,4055	-0,3992	-0,2456	-0,4176	-0,2235							
Mg^{2+}	-	0,6236	0,5858	0,5811	0,6710	0,4128	-0,1880						
NO_3^-	-	0,5368	0,3459	-0,0006	0,4724	0,6694	-0,1550	0,7101					
NO_2^-	-	0,0638	0,2626	-0,2255	0,4462	0,7174	0,2100	0,2985	0,5229				
K^+	-	0,4257	0,1236	0,5119	0,4739	0,6742	0,0155	0,5821	0,4508	0,6011			
Na^+	-	0,2383	0,8576	0,4082	0,9759	0,6802	-0,3480	0,7353	0,5104	0,5558	0,5961		
SO_4^{2-}	-	0,1135	0,5092	0,1141	0,7125	0,9476	-0,1984	0,5544	0,7804	0,6722	0,5814	0,7502	
H^+	-	0,399981	0,101694	0,877221	0,09958	-0,239436	-0,21719	0,564568	-0,013002	-0,4688	0,1826577	0,147615	-0,14985

Fonte: da autora, 2019.

Figura 14 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação Vila Moema

COEFICIENTE DE PEARSON - ESTAÇÃO VILA MOEMA													
	CH_3COOH	CH_2O_2	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
CH_2O_2	-0,3097												
NH_4^+	-0,1253	-0,0666472											
Ca^{2+}	0,7512	-0,2176	0,4948										
Cl^-	-0,0122	-0,0610392	0,9737	0,5776									
F^-	-0,3444	0,0256	0,7219	0,2307	0,7619								
PO_4^{3-}	-0,1008	0,5620	-0,0956	-0,1540	-0,1228	-0,1004							
Mg^{2+}	0,4628	-0,4218	0,6854	0,7429	0,7867	0,4995	-0,1543						
NO_3^-	-0,0397	-0,0609	0,7396	0,3474	0,8396	0,6709	-0,0696	0,7972					
NO_2^-	-0,1602	-0,4443	0,0975	-0,1973	-0,0129	-0,1614	-0,6666	-0,1211	-0,1789				
K^+	-0,1024	-0,0469	0,8959	0,4847	0,9367	0,7866	-0,0612	0,7600	0,8879	-0,1996			
Na^+	-0,0163	-0,1255	0,9646	0,5177	0,9828	0,7078	-0,1055	0,8132	0,8621	0,0636	0,9102		
SO_4^{2-}	-0,2878	-0,1554	0,7281	0,2217	0,7793	0,9558	-0,1154	0,6409	0,7889	-0,1354	0,8371	0,7667	
H^+	0,9983	-0,3313	-0,1583	0,7281	-0,0427	-0,3462	-0,1051	0,4523	-0,0569	-0,1602	-0,1282	-0,0440	-0,2852

Fonte: da autora, 2019.

Figura 15 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletadas na Estação Meteorológica

COEFICIENTE DE PEARSON - ESTAÇÃO METEOROLÓGICA												
	CH_3COOH	CH_2O_2	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
CH_2O_2	-0,3775												
NH_4^+	0,0524	0,3933											
Ca^{2+}	0,7228	0,1339	0,6980										
Cl^-	0,2553	0,3987	0,9571	0,8388									
F^-	-0,1473	0,0278	0,5934	0,2411	0,5556								
PO_4^{3-}	-0,1224	-0,3826	-0,2139	-0,2828	-0,2220	-0,1486							
Mg^{2+}	0,0627	-0,0364	0,4087	0,2861	0,4485	0,1945	0,7581						
NO_3^-	-0,1256	0,6287	0,6701	0,3745	0,6706	0,2506	-0,1095	0,4334					
NO_2^-	0,2192	0,5711	0,5762	0,6259	0,7058	0,0337	0,1745	0,6714	0,6854				
K^+	-0,2413	-0,1257	-0,0995	-0,2517	-0,1069	-0,1224	0,9628	0,8055	0,0365	0,3516			
Na^+	0,1740	0,3834	0,9803	0,7695	0,9801	0,5668	-0,1621	0,4866	0,7088	0,6740	-0,0507		
SO_4^{2-}	-0,1732	0,4865	0,8456	0,4654	0,8352	0,5301	0,1226	0,6841	0,8132	0,7366	0,2783	0,8481	
H^+	1,0000	-0,3803	0,0485	0,7197	0,2517	-0,1445	-0,1250	0,0582	-0,1281	0,2137	-0,2449	0,1704	-0,1773

Fonte: da autora, 2019.

Conforme as matrizes de Pearson, as espécies iônicas que apresentaram correlações significativas, sendo comuns as quatro estações foram: NH_4^+ e Cl^-; NH_4^+ e Na^+; Cl^- e Na^+.

Outras correlações foram definidas porém não sendo comuns a todos os pontos de amostragem: NH_4^+ e Mg^{2+}(Estação Capivari de Baixo); NH_4^+ e SO_4^{2-}(estações Capivari de Baixo e Meteorológica); Cl^-e Mg^{2+}(Estação Capivari de Baixo); Cl^-e

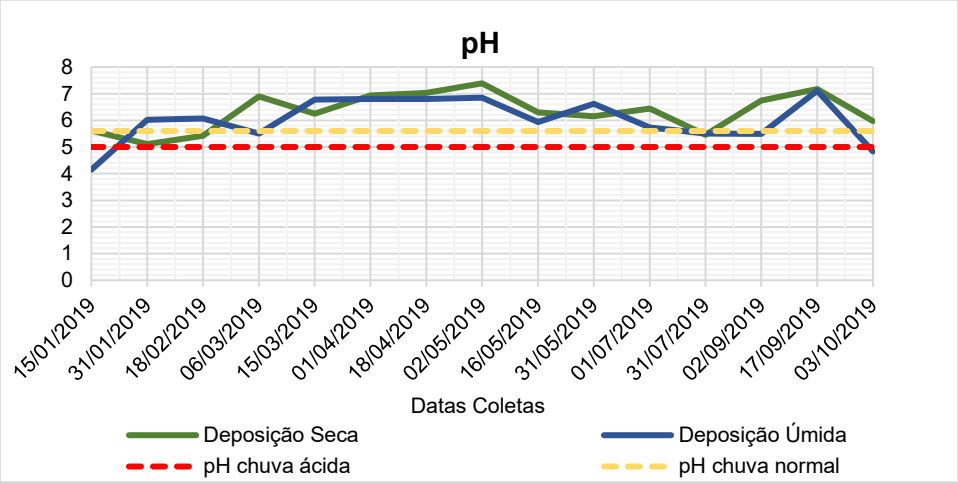
SO_4^{2-}(estações Capivari de Baixo e Meteorológica); Mg^{2+}e Na^{+}(estações Capivari de Baixo e Vila Moema); Mg^{2+}e SO_4^{2-}(Estação Capivari de Baixo); Na^{+}e SO_4^{2-}(estações Capivari de Baixo e Meteorológica); Cl^{-}e NO_3^{-} (Estação Vila Moema); K^{+}e PO_4^{3-}(Estação Meteorológica); Ca^{2+}e Cl^{-}(Estação Meteorológica); NH_4^{+} e K^{+}(Estação Vila Moema); Cl^{-}e K^{+}(Estação Vila Moema); F^{-}e SO_4^{2-} (estações Vila Moema e São Bernardo); K^{+}e NO_3^{-}(Estação Vila Moema); Na^{+}e K^{+}(Estação Vila Moema); Na^{+}e NO_3^{-}(Estação Vila Moema); Mg^{2+}e K^{+}(Estação Meteorológica); SO_4^{2-}e NO_3^{-}(Estação Meteorológica); K^{+}e SO_4^{2-} (Estação Vila Moema).

4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS NAS ESTAÇÃO AUTOMÁTICA

4.2.1 pH

O perfil das medições de pH referentes as amostragens realizadas entre janeiro e outubro de 2019 na estação automática está descrito no gráfico a seguir.

Gráfico 12 - Perfil de comportamento referente ao pH das amostras coletadas na Estação Automática



Fonte: da autora, 2019.

Nos dias 15/01/2019 e 03/10/2019, o pH medido nas amostras de deposição úmida, alcançaram valores inferiores a 5,0 e, portanto, caracterizaram chuva ácida nesses períodos.

Além disso, outros valores merecem ser destacados, sendo qualificados a um nível de atenção, por apresentarem resultados menores ao pH da chuva normal (pH<5,6). Isso pode ser observado nos dias 31/01/2019 (deposição seca), 18/02/2019 (deposição seca), 06/03/2019 (deposição úmida), 31/07/2019 (deposições seca e úmida) e 02/09/2019 (deposição úmida).

Conforme estatística, cujos resultados estão descritos abaixo, os valores de pH na deposição seca variaram entre 5,11 e 7,39, enquanto que para as amostras de deposição úmida, coletadas e analisados num mesmo período, apresentaram uma pior variação, estando em uma faixa de 4,15 e 7,11.

Tabela 16 – Estatística dos resultados de pH referentes as amostras da Estação Automática

	Deposição Seca	Deposição Úmida
Média Aritmética	5,85	5,17
MPV	5,85	5,23
Mediana	6,3	6,02
Valor Máximo	7,39	7,11
Valor Mínimo	5,11	4,15
Desvio Padrão	5,68	4,74

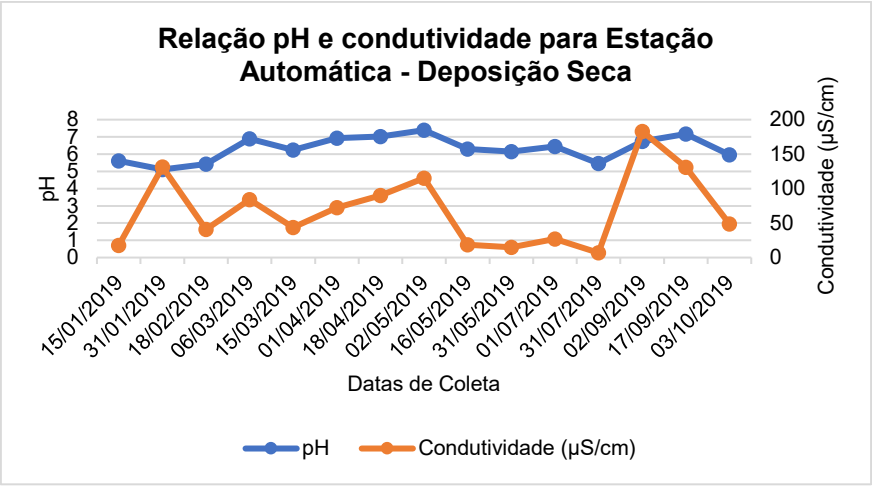
Fonte: da autora, 2019.

4.2.2 Condutividade

A fim de entender a influência dos íons H^+ sobre a condutividade, estruturou-se um gráfico com os perfis de pH e condutividade correlacionados para um mesmo período de amostragem.

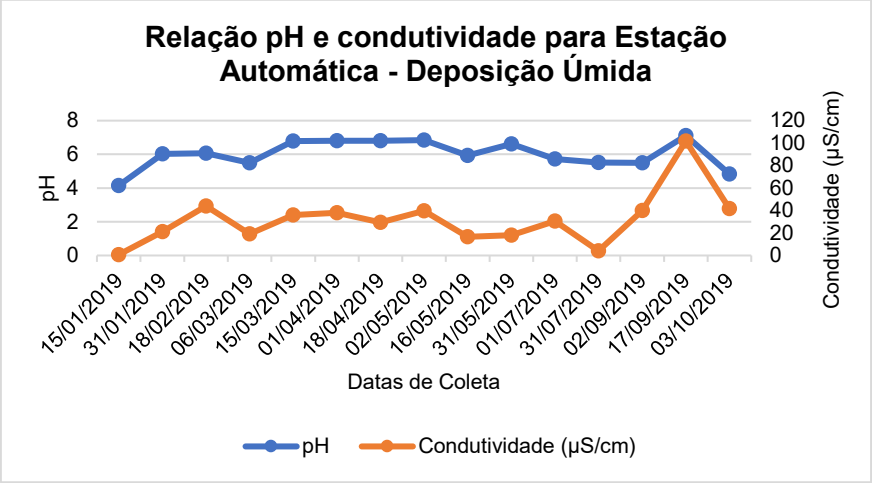
Sabe-se que quanto maior o pH medido, menor será a concentração de H^+. A partir desta afirmativa, e levando em conta o comportamento de ambos os parâmetros durante o período em questão, pode-se definir que os íons hidrogênio não interferem de forma significativa nos valores de condutividade.

Gráfico 13 – Correlação entre os perfis dos valores de pH e condutividade para as amostras de deposição seca coletadas na Estação Automática



Fonte: da autora, 2019.

Gráfico 14 - Correlação entre os perfis dos valores de pH e condutividade para as amostras de deposição úmida coletadas na Estação Automática



Fonte: da autora, 2019.

4.2.2.1 Comparação entre condutividade teórica e medida

Os cálculos para comparação as condutividades teórica e medida foram realizados de acordo com a literatura e os resultados são descritos nas tabelas abaixo.

Tabela 17 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação automática - Deposição Úmida)

Data Coleta	Condutividade calculada (µS/cm)	Condutividade medida (µS/cm)	Δ condutividade (%)
15/01/2019	26,14	0,75	3384,68
31/01/2019	20,73	21,1	-1,78
18/02/2019	54,29	44	23,39
06/03/2019	20,51	19,26	6,50
15/03/2019	47,18	36,1	30,70
01/04/2019	8,87	38,1	-76,72
18/04/2019	25,99	29,3	-11,31
02/05/2019	51,82	39,7	30,53
16/05/2019	16,09	16,76	-3,98
31/05/2019	17,19	18	-4,50
01/07/2019	34,89	30,7	13,65
31/07/2019	20,68	4,19	393,48
02/09/2019	20,33	40,1	-49,31
17/09/2019	78,16	101,8	-23,22
03/10/2019	32,39	41,6	-22,14

Fonte: da autora, 2019.

A variação de condutividade nas amostras dos dias 15/01/2019 e 31/07/2019 atingiram porcentagens extremas, desqualificando a análise para esses dias. Neste caso, trabalha-se com a possibilidade de ter ocorrido algum problema na execução das tarefas durante o desenvolvimento dos procedimentos, equívocos estes que podem estarem relacionados à coleta e até mesmo a análise e laboratorial.

Tabela 18 - Comparação entre as condutividades teóricas e medidas (Estação automática - Deposição Seca)

Data Coleta	Condutividade calculada (µS/cm)	Condutividade medida (µS/cm)	Δ condutividade (%)
15/01/2019	14,25	17,55	-18,81
31/01/2019	181,87	131,4	38,41
18/02/2019	56,20	41	37,07
06/03/2019	80,42	84,1	-4,38
15/03/2019	54,76	43,5	25,90
01/04/2019	80,61	72,5	11,18
18/04/2019	105,57	90,1	17,17
02/05/2019	80,18	115	-30,28
16/05/2019	11,97	18,43	-35,04
31/05/2019	15,00	14,99	0,08
01/07/2019	30,63	26,8	14,30
31/07/2019	4,61	6,9	-33,23
02/09/2019	214,44	182,9	17,24
17/09/2019	100,95	131,1	-23,00
03/10/2019	47,54	48,6	-2,18

Fonte: da autora, 2019.

As comparações realizadas entre as condutividades teóricas e medidas para as amostras de deposição seca, mostraram-se satisfatórios quanto ao cumprimento dos critérios estabelecidos pelo manual da WMO (2004), dando especial atenção a amostra referente ao dia 31/05/2019 que apresentou apenas 0,08% de diferença.

4.2.3 Íons orgânicos

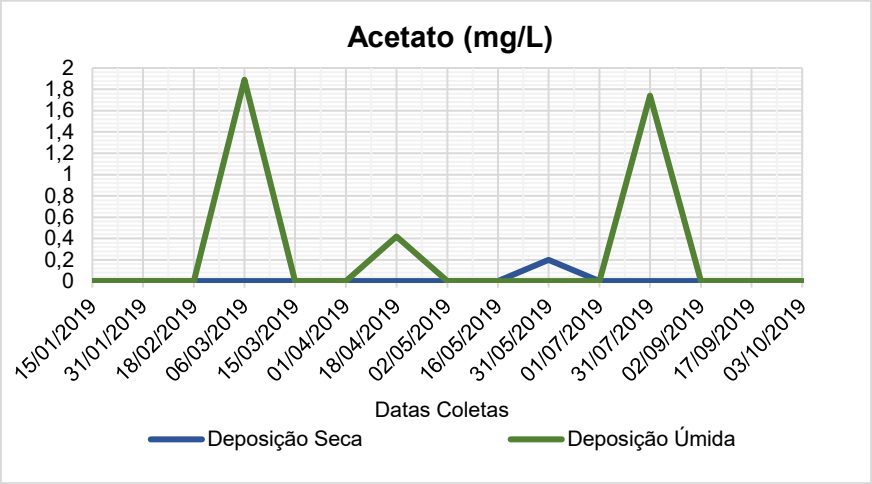
Os gráficos 15 e 16 dispõe as concentrações dos íons acetato e formato em função dos períodos de coleta para as amostras de deposições seca e úmida.

Conforme pode-se observar, para as amostras de deposição seca, foram detectadas concentrações de formato nos dias 06/03/2019, 15/03/2019, 18/04/2019 e 17/09/2019, enquanto que no caso do acetato, apenas na amostra do dia 31/05/2019 foi detectada a presença deste parâmetro com 0,2 mg/L.

No caso da deposição úmida, constatou-se a presença do íon acetato. No dia 06/03/2019, foi detectado uma concentração máxima para este parâmetro, com 1,89

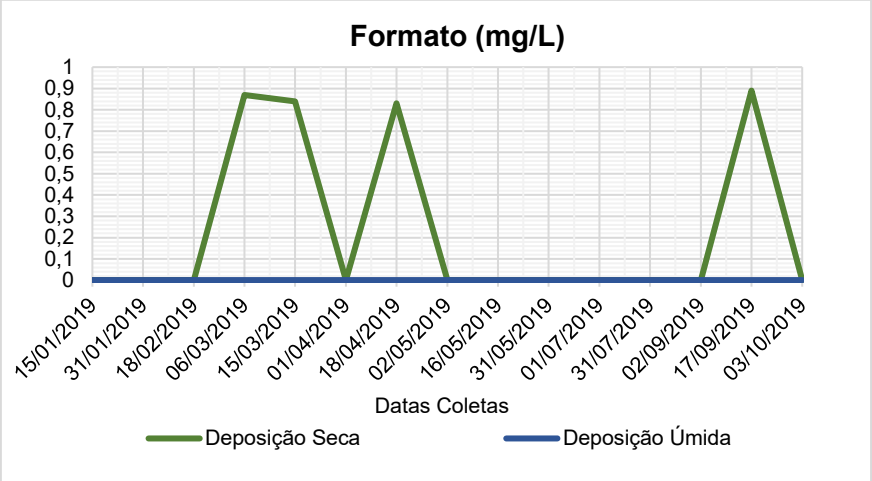
mg/L. Em nenhuma das amostras de deposição úmida foi verificada a influência do íon formato.

Gráfico 15 - Evolução concentrações de íons acetado em amostras coletas na Estação Automática



Fonte: da autora, 2019

Gráfico 16 - Evolução concentrações de íons formato em amostras coletas na Estação Automática



Fonte: da autora, 2019

4.2.4 Íons inorgânicos

De acordo com a tabela 15, é possível determinar a predominância das espécies iônicas presentes nas amostras referentes as deposições seca e úmida coletadas na Estação Meteorológica entre os meses de janeiro a outubro de 2019:

- Deposição seca:

$$SO_4^{2-} > Cl^- > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > PO_4^{3-} > NH_4^+ > NO_3^- > Mg^{2+} > F^- > NO_2^-$$

- Deposição úmida:

$$Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > PO_4^{3-} > Ca^{2+} > K^+ > NH_4^+ > F^- > Mg^{2+} > NO_2^-$$

Tabela 19 - Dados estatísticos amostras deposições seca e úmida (Estação automática)

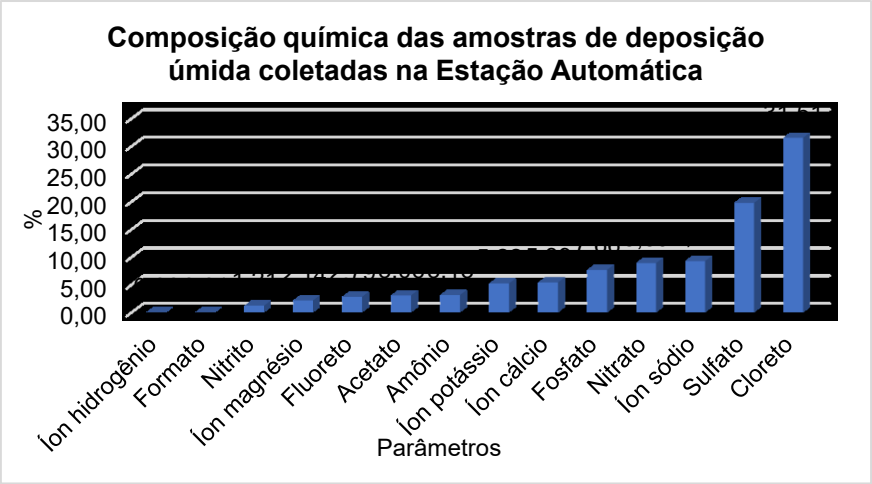
	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
DEPOSIÇÃO SECA											
Média Aritmética	2,438	2,944	7,193	0,444	2,639	0,662	0,863	0,065	3,631	3,094	7,421
MPV	2,438	2,944	7,193	0,444	2,639	0,662	0,863	0,065	3,631	3,094	7,421
Mediana	2,480	1,160	7,580	0,320	1,800	0,591	0,650	0,001	1,962	2,760	3,480
Valor Máximo	9,340	12,100	20,570	2,410	7,000	1,690	3,450	0,440	12,945	8,480	29,040
Valor Mínimo	0,001	0,144	0,001	0,001	0,640	0,031	0,001	0,001	0,001	0,059	0,001
Desvio Padrão	2,725	3,841	5,588	0,654	1,992	0,521	0,857	0,120	3,963	2,543	8,662
DEPOSIÇÃO ÚMIDA											
Média Aritmética	0,888	0,720	3,867	0,291	0,893	0,313	1,374	0,226	0,626	1,508	2,696
MPV	0,352	0,607	3,546	0,314	0,862	0,241	1,000	0,136	0,587	1,040	2,223
Mediana	0,001	0,673	2,710	0,250	0,940	0,287	0,580	0,001	0,487	0,957	2,050
Valor Máximo	4,950	2,410	8,130	1,190	1,580	0,837	5,040	2,340	1,307	4,080	8,000
Valor Mínimo	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Desvio Padrão	1,473	0,577	2,693	0,284	0,378	0,219	1,633	0,595	0,438	1,265	2,311

Fonte: da autora, 2019

4.2.5 Composição química das amostras coletadas na Estação Automática

A avaliação da composição da água da chuva, conforme as amostras coletadas na estação automática na forma de deposição úmida pode ser determinada a partir das concentrações dos parâmetros analisados.

Gráfico 17 - Composição química das amostras de deposição úmida coletadas na Estação Automática



Fonte: da autora, 2019

4.2.6 Correlação entre os íons presentes nas amostras coletadas na Estação Automática

As correlações entre os íons foram realizadas através das matrizes de Pearson e são descritas nas figuras abaixo.

As principais relações, comuns as duas formas de precipitação atmosférica são as seguintes: NH_4^+ e Mg^{2+}; NH_4^+ e Na^+; Mg^{2+}e SO_4^{2-}; K^+e SO_4^{2-}. Essas correlações indicam a origem comum ao solo (poeira suspensa) e/ou as emissões associadas a fontes antropogênicas.

Outras correlações significativas referentes as amostras de deposição seca indicam influência antropogênica (NH_4^+ e SO_4^{2-}; Cl^- e SO_4^{2-}), spray marinho (K^+ e Na^+; Cl^- e Na^+; Cl^- e K^+; Cl^- e Mg^{2+}) e poeira ressuspensa (Na^- e SO_4^{2-}). Para a matriz entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de deposição úmida observa-se a correlação entre Ca^{2+} e Mg^{2+}; Na^+ e Mg^{2+}e K^+ e NO_2^-.

Figura 16 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletada na Estação automática (Deposição Seca)

COEFICIENTE DE PEARSON - ESTAÇÃO AUTOMÁTICA PARQUE AMBIENTAL (DEPOSIÇÃO SECA)												
	CH_3COOH	CH_2O_2	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
CH_2O_2	-0,1611												
NH_4^+	-0,2376	-0,1346											
Ca^{2+}	-0,1743	0,4452	0,3754										
Cl^-	-0,2759	0,1548	0,9603	0,4440									
F^-	-0,0441	0,3416	0,7438	0,2435	0,6806								
PO_4^{3-}	-0,1748	0,1521	0,4401	0,6324	0,4919	0,1500							
Mg^{2+}	-0,2688	0,2047	0,8170	0,7223	0,8224	0,3620	0,7668						
NO_3^-	-0,2206	0,3401	0,1580	0,2138	0,2902	0,1411	0,5021	0,4777					
NO_2^-	-0,1482	0,4012	-0,1887	0,4069	-0,0787	-0,1052	0,3157	0,2649	0,7327				
K^+	-0,2114	-0,0228	0,8558	0,5482	0,8353	0,5140	0,6935	0,9083	0,3804	0,0653			
Na^+	-0,2771	0,0838	0,9738	0,3265	0,9660	0,6165	0,4416	0,7831	0,1858	-0,2393	0,8100		
SO_4^{2-}	-0,1920	-0,0748	0,8558	0,5145	0,8002	0,3954	0,7337	0,9136	0,3222	-0,0123	0,9753	0,8137	
H^+	-0,0917	-0,3511	0,2282	-0,0827	0,0155	-0,2826	0,2342	0,2172	-0,0924	-0,3133	0,2249	0,1997	0,3906

Fonte: da autora, 2019.

Figura 17 - Matriz de correlação entre as espécies iônicas determinadas nas amostras de água da chuva coletada na Estação automática (Deposição Úmida)

COEFICIENTE DE PEARSON - ESTAÇÃO AUTOMÁTICA PARQUE AMBIENTAL (DEPOSIÇÃO ÚMIDA)												
	CH_3COOH	CH_2O_2	NH_4^+	Ca^{2+}	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_2^-	K^+	Na^+	SO_4^{2-}
CH_2O_2	0,0000												
NH_4^+	-0,2733	0,0000											
Ca^{2+}	-0,2812	0,0000	0,3030										
Cl^-	0,1474	0,0000	0,7067	0,4122									
F^-	-0,1630	0,0000	0,0410	0,2887	-0,0412								
PO_4^{3-}	-0,1689	0,0000	0,3479	0,1519	0,1754	0,4878							
Mg^{2+}	-0,2960	0,0000	0,8905	0,8748	0,5816	0,3089	0,4812						
NO_3^-	-0,2928	0,0000	0,5238	0,7587	0,2521	0,0335	-0,0657	0,5933					
NO_2^-	-0,1179	0,0000	0,1354	0,0263	0,0592	0,0522	0,5276	0,2974	0,0085				
K^+	-0,3415	0,0000	0,5508	0,6482	0,3274	0,5945	0,7191	0,7922	0,5256	0,4217			
Na^+	-0,2950	0,0000	0,8479	0,5751	0,7525	0,0887	0,4101	0,8407	0,3157	0,1704	0,5614		
SO_4^{2-}	-0,2651	0,0000	0,6825	0,7553	0,3379	0,2903	0,5578	0,8539	0,5167	0,6482	0,8002	0,5455	
H^+	-0,0978	0,0000	-0,2047	-0,3131	-0,4028	-0,3215	-0,3550	-0,4164	-0,1544	-0,1444	-0,4551	-0,3636	-0,3536

Fonte: da autora, 2019.

5 CONCLUSÃO

Para todos os parâmetros fez-se a análise estatística dos resultados determinados pelas análises laboratoriais. Dados como média aritmética, média ponderada por volume, mediana, valores máximos e mínimos foram apresentados e discutidos.

Os valores de pH resultantes das amostras coletadas na Estação Capivari de Baixo, ficaram entre uma faixa de 5,67 a 7,23; na Estação São Bernardo os resultados variaram entre 6,91 e 7,6; para as amostras da Estação Vila Moema, o pH variou entre 5,86 e 7,56 e para Estação Meteorológica a faixa de pH encontrada nas análises foi de 6,45 a 7,78. A partir disso, pode-se concluir que, nestes pontos, durante este período de monitoramento, não houve a ocorrência do fenômeno chuva ácida, uma vez que nenhum dos resultados de pH atingiram valores abaixo de 5,0, correspondente ao pH de chuva ácida. Já as amostras coletadas na Estação Automática, para deposição seca os valores de pH obtidos variaram entre 5,11 e 7,39, enquanto que nas amostras de deposição úmida, a faixa de pH encontrada foi de 4,15 a 7,11.

Utilizou-se os valores referentes as médias ponderadas pelo volume para a definir a caracterização da composição química da chuva, para o período e estação em questão. Para as estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica, determinou-se que os íons mais presentes nas amostras coletadas nestas estações foram: sulfato, cloreto, íon cálcio, nitrato e íon sódio. Enquanto que os parâmetros detectados de maneira quase que insignificante foram: íon hidrogênio, acetato, formato, nitrito, fluoreto e íon magnésio. Para Estação Automática, as amostras de deposição úmida apresentaram a seguinte composição química: cloreto (31,51%), sulfato (19,75%), íon sódio (9,25%), nitrato (8,89%), fosfato (7,66%), íon cálcio (5,39%), íon potássio (5,22%), amônio (3,13%), acetato (3,06%), fluoreto (2,79%), íon magnésio (2,14%), nitrito (1,21%), formato (0,01%) e íon hidrogênio (0%).

As correlações entre os íons orgânicos e inorgânicos foi determinado através do Coeficiente de Correlação de Pearson. A aplicação desta ferramenta estatística foi fundamental na avaliação dos fatores que possivelmente influenciaram os resultados dos parâmetros analisados nas amostras da água da chuva coletadas durante o período de estudo. Alguns dos fatores atuantes são: fontes antropogênicas, poeiras ressuspensas e spray marinho.

Seguindo a metodologia descrita pelo Manual de Precipitação Química, da Organização Mundial da Saúde, cálculos foram aplicados a fim de determinar a condutividade teórica das amostras, considerando as concentrações dos íons analisados. Ao comparar as condutividades teórica e medida, constatou-se que, no geral, os resultados variaram, porém, sem apresentar diferenças significativas. As variações de condutividade mais relevantes foram encontradas nas amostras coletadas em 20/09/2019 na Estação Capivari de Baixo, a qual apresentou uma diferença de condutividade de 121,25%, e nos dias 15/01/2019 e 31/07/2019 na Estação Automática, em que amostras de deposição úmida apresentaram 3384,68% e 393,48%, respectivamente. Nesse caso, trabalha-se com a possibilidade de ter ocorrido algum problema durante a execução das tarefas (coleta das amostras, análise laboratorial, entre outros).

REFERÊNCIAS

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 491, de 19 de novembro de 2018, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2018. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740> Acesso em: 15 de setembro de 2019.

CARNEIRO, R.M.A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade.** Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

CHEBBI, A.; CARLIER, P.; ***Atmos. Environ., Part A***, 1996, *24*, 4233.

COUTO, E. R. **Transformações de SO2 e NO2 na atmosfera da área de influência do Pólo Industrial de Camaçari**. Tese (doutorado) 272 f. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2011.

DEMO, Pedro. Pesquisa e construção de conhecimento: metodologia científica no caminho de Habermas. 7. ed. Rio de Janeiro: Tempo brasileiro, 2012.
Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Lind, J. A.; Fierlinger-Oberlinninger, H.; Kalina, M.; Puxbaum, H.; Winiwarter, W.; Arends, B. G.; Wobrock, W.; Jaeschke, W.; Berner, A.; Kruisz, C.; *Tellus, Ser. B* **1992**, *44,* 533.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH3) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, V.27, No.1, 2004, p. 123-130.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.** Academic Press: New York, 2000.

GALLOWAY, N. J.; Likens, G. E.; Keene, W. C.; Miller, J. M.; *J. Geophys. Res.* **1982**, *87,* 8771.

GOOGLE EARTH. Disponível em: <https://earth.google.com/web/. Acesso em: 23 de ago. 2019.

Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 1506.

KAWAMURA, K.; Kaplan I. R.; *Environ. Sci. Technol*. **1987**, *21*, 105.

KAWAMURA, K.; Ng, L.; Kaplan, I. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 1082.

KEENE, W. C.; Galloway, J. N.; *Atmos. Environ., Part A* **1984**, *18*, 2491.

KERLINGER, Fred Nichols. **Metodologia da pesquisa em ciências sociais:** um tratamento conceitual. 9. ed. Tradução: Helena Mendes Rotundo. São Paulo: EPU, 2003. 378 p.

LOPES, Daniel Pereira et al. COMPORTAMENTO ESTATÍSTICO DO GRAU DE ACIDEZ DAS CHUVAS NA CIDADE DE NATAL/RN PELA DISTRIBUIÇÃO GAUSSIANA. **Revista Holos**, v. 6. p. 83-89, fev. 20115. ISSN 1807-1600. Disponível em: < http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/2175>. Acesso em: 30 set. 2019. DOI: 10.15628/holos.2014.2175

MARTINS, R. F. **Avaliação da qualidade das águas de chuva de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho, com ênfase na caracterização das influências marinhas e continentais simuladas utilizando o modelo hysplit.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

OLIVEIRA, J. C. A. de L. **Análise qualitativa de poluentes na água de chuva em diferentes cenários no semiárido pernambucano: zona urbana, zona rural e área industrial.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2016.

ROCHA, Julio Cesar; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alves. INTRODUÇÃO À QUÍMICA AMBIENTAL, Porto Alegre, Bookman, 2004.
SANTOS, Thiago Oliveira dos. **Biomonitoração da qualidade do ar na região metropolitana do Recife.** / Thiago Oliveira dos Santos. - Recife: O Autor, 2016. 119 f.: il., tabs. Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

SILVA-FILHO, E. V. ; MARIANI, R. L. C. ; MADDOCK, J. E. L. . Chove Chuva....Ácida. Ciência Hoje , Rio de Janeiro, v. 16, n.91, p. 20-26, 1993.

SOUZA, Silvia Ribeiro de and CARVALHO, Lilian R. Franco de. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. *Quím. Nova* [online]. 2001, vol.24, n.1 [cited 2019-10-19], pp.60-67. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000100012&lng=en&nrm=iso>. ISSN 0100-042. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000100012. Acesso em 30 set. 2019.

VANLOON, G.W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry**. A global perspective. Oxford University Press, 2000.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme**. No.160, WMO TD No.1251, 2004.

ANEXO A – Padrões de qualidade do ar regulamentados pela Resolução CONAMA n° 491/2018

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
		µg/m³			µg/m³	Ppm
Material Particulado (MP-10)	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual[1]	40	35	30	20	-
Material Particulado (MP-2,5)	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual[1]	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre (SO_2)	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual[1]	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	1 hora[2]	260	240	220	200	-
	Anual[1]	60	50	45	40	-
Ozônio (O_3)	8 horas[3]	140	130	120	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual[1]	40	35	30	20	-
Monóxido de Carbono (CO)	8 horas[3]	-	-	-	-	-
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual[4]	-	-	-	80	-
Chumbo (Pb)	Anual[1]	-	-	-	0,5	9

1- Média aritmética;
2- Média horária;
3- Máxima média móvel obtida no dia;
4- Média geométrica anual;
5- Medido nas partículas totais em suspensão

Fonte: BRASIL, X.

ANEXO B – Pesos equivalente dos cátions e ânions

Ânion ou Cátion	Peso equivalente
Cl^-	35,45
NO_3^-	62,01
SO_4^{2-}	48,03
NH_4^+	18,04
Na^+	22,99
K^+	39,10
Mg^{2+}	12,15
Ca^{2+}	20,04
F^- *	19,00
NO_2^- *	46,01
PO_4^{3-} *	94,97
H^+	1,01
$HCOO^-$ *	45,02
CH_3COO^- *	59,04

* Incluído no cálculo, se a medição for realizada

Fonte: WMO, 2004.

APÊNDICE A – Resultados Estação Capivari de Baixo

Data Coleta	Volume (mL)	Precipitação (mm)	pH	Condutividade (µS/cm)	CH_3COO^- (mg/L)	$CHOO^-$ (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	F^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
23/07/2019	490	17,282	7,69	119,300	0,001	0,830	0,540	16,700	5,800	1,270	0,660	0,444	1,710	0,150	0,976	2,210	11,550
13/08/2019	420	14,813	7,18	114,800	0,001	0,001	4,980	10,800	11,620	1,060	0,600	0,722	5,260	0,230	1,379	4,880	17,380
26/08/2019	220	7,759	7,23	124,600	0,001	0,001	5,060	9,190	11,710	1,790	0,780	0,868	4,550	0,160	1,341	4,800	17,370
10/09/2019	100	3,527	6,87	44,300	0,001	0,001	0,001	5,720	2,100	0,210	0,660	0,270	1,820	0,110	0,865	1,160	2,450
12/09/2019	68	2,398	6,67	53,000	0,001	0,870	0,001	2,600	2,090	0,410	0,930	0,386	2,910	0,110	1,160	1,070	5,480
18/09/2019	140	4,938	5,67	114,800	0,001	0,880	4,210	4,750	5,700	0,690	0,590	0,793	7,680	0,140	1,356	2,230	16.65
20/09/2019	370	13,050	6,68	20,500	1,440	0,870	0,001	1,540	1,270	0,830	10,730	0,101	3,960	0,200	0,536	0,531	1,580
07/10/2019	610	21,515	6,01	61,700	0,001	0,850	2,460	2,860	7,530	1,290	0,700	0,628	1,200	0,001	0,534	3,880	5,650
Média Aritmética			6,266	76,243	0,207	0,496	2,388	5,351	6,003	0,897	2,141	0,538	3,911	0,136	1,024	2,650	9,509
MPV			6,267	0,277	0,277	0,531	2,747	5,335	7,090	1,078	2,610	0,560	3,559	0,127	0,909	3,200	9,388
Mediana			6,680	61,700	0,001	0,850	2,460	4,750	5,700	0,830	0,700	0,628	3,960	0,140	1,160	2,230	5,650
Valor Máximo			7,230	124,600	1,440	0,880	5,060	10,800	11,710	1,790	10,730	0,868	7,680	0,230	1,379	4,880	17,380
Valor Mínimo			5,670	20,500	0,001	0,001	0,001	1,540	1,270	0,210	0,590	0,101	1,200	0,001	0,534	0,531	1,580
Desvio Padrão			6,112	41,213	0,544	0,463	2,390	3,493	4,463	0,538	3,789	0,289	2,205	0,074	0,378	1,848	7,287

APÊNDICE B – Resultados Estação São Bernardo

Data Coleta	Volume (mL)	Precipitação (mm)	pH	Condutividade (µS/cm)	CH_3COO^- (mg/L)	$CHOO^-$ (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	F^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
23/07/2019	360	12,697	7,840	108,900	0,001	0,001	0,860	14,500	5,400	0,320	0,680	0,268	1,630	0,110	1,424	2,070	5,250
13/08/2019	590	20,809	7,380	80,000	0,001	0,001	1,800	7,080	5,930	0,320	0,650	0,431	3,540	0,200	0,951	2,480	6,260
26/08/2019	210	7,407	7,600	91,100	0,001	0,830	2,840	6,860	8,320	0,290	0,660	0,644	4,770	0,170	1,186	3,010	5,830
10/09/2019	150	5,290	7,080	49,200	0,001	0,870	0,001	5,630	1,870	0,160	0,790	0,260	1,450	0,140	1,160	1,180	1,980
12/09/2019	57	2,010	7,260	57,500	0,001	0,001	0,001	5,980	1,650	0,160	3,410	0,354	2,460	0,160	1,142	1,080	3,410
18/09/2019	210	7,407	6,910	78,500	0,001	0,890	0,001	4,200	2,360	0,290	0,630	0,428	5,600	0,110	1,075	1,120	5,500
20/09/2019	280	9,876	7,000	21,900	0,001	0,001	0,420	2,170	1,030	0,130	1,130	0,134	1,010	0,001	0,315	0,589	2,380
07/10/2019	620	21,867	7,080	34,700	0,001	0,001	0,820	3,140	2,320	0,001	0,860	0,154	0,710	0,001	0,263	0,777	1,120
Média Aritmética			7,137	58,986	0,001	0,371	0,840	5,009	3,354	0,193	1,161	0,344	2,791	0,112	0,870	1,462	3,783
MPV			7,147	0,195	0,001	0,233	1,079	4,837	3,705	0,180	0,858	0,317	2,526	0,098	0,721	1,519	3,743
Mediana			7,080	57,500	0,001	0,001	0,420	5,630	2,320	0,160	0,790	0,354	2,460	0,140	1,075	1,120	3,410
Valor Máximo			7,600	91,100	0,001	0,890	2,840	7,080	8,320	0,320	3,410	0,644	5,600	0,200	1,186	3,010	6,260
Valor Mínimo			6,910	21,900	0,001	0,001	0,001	2,170	1,030	0,001	0,630	0,134	0,710	0,001	0,263	0,589	1,120
Desvio Padrão			7,465	25,550	0,000	0,461	1,096	1,882	2,704	0,114	1,007	0,179	1,905	0,080	0,405	0,913	2,071

APÊNDICE C – Resultados Estação Vila Moema

Data Coleta	Volume (mL)	Precipitação (mm)	pH	Condutividade (µS/cm)	CH_3COO^- (mg/L)	$CHOO^-$ (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	F^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
23/07/2019	270	9,523	7,790	142,000	0,630	0,830	4,790	17,300	9,230	0,560	0,680	0,482	2,050	0,170	1,753	3,140	8,950
13/08/2019	525	18,517	7,320	96,600	0,001	0,830	2,710	8,190	7,720	0,610	0,750	0,596	3,950	0,190	1,121	3,100	11,290
26/08/2019	64	2,257	7,560	189,700	0,170	0,001	9,580	16,800	19,410	0,890	0,590	1,920	8,460	0,380	3,038	8,910	23,150
10/09/2019	97,5	3,439	5,860	58,000	0,001	0,001	0,001	5,850	1,630	0,680	0,620	0,592	1,490	0,170	0,877	0,677	15,160
12/09/2019	44	1,552	6,810	54,800	0,001	0,001	0,520	4,160	1,900	0,220	0,800	0,541	2,730	0,130	1,081	1,000	6,270
18/09/2019	260	9,170	6,480	85,100	0,001	0,830	0,001	3,900	3,630	0,460	0,660	0,648	5,150	0,001	1,476	1,630	11,030
20/09/2019	290	10,228	6,650	20,900	0,001	0,930	0,001	1,080	0,001	0,150	1,590	0,190	1,040	0,110	0,420	0,752	2,750
07/10/2019	585	20,633	6,470	19,100	0,001	0,001	0,001	0,950	0,001	0,120	0,001	0,151	0,570	0,900	0,177	0,651	2,150
Média Aritmética			6,446	74,886	0,025	0,371	1,831	5,847	4,899	0,447	0,716	0,663	3,341	0,269	1,170	2,389	10,257
MPV			6,557	0,281	0,007	0,494	1,104	4,294	3,475	0,368	0,622	0,445	2,602	0,378	0,818	1,785	7,551
Mediana			6,650	58,000	0,001	0,001	0,001	4,160	1,900	0,460	0,660	0,592	2,730	0,170	1,081	1,000	11,030
Valor Máximo			7,560	189,700	0,170	0,930	9,580	16,800	19,410	0,890	1,590	1,920	8,460	0,900	3,038	8,910	23,150
Valor Mínimo			5,860	19,100	0,001	0,001	0,001	0,950	0,001	0,120	0,001	0,151	0,570	0,001	0,177	0,651	2,150
Desvio Padrão			6,330	58,414	0,064	0,462	3,557	5,459	6,926	0,296	0,468	0,590	2,787	0,301	0,933	3,005	7,415

APÊNDICE D – Resultados Estação Meteorológica

Data Coleta	Volume (mL)	Precipitação (mm)	pH	Condutividade (µS/cm)	CH_3COO^- (mg/L)	$CHOO^-$ (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	F^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
13/08/2019	**460**	**16,224**	7,180	106,900	0,001	0,830	1,910	10,700	8,270	0,660	1,000	0,636	3,100	0,150	2,980	2,500	10,100
26/08/2019	**161**	**5,678**	7,780	179,500	0,001	0,850	9,400	19,900	18,520	1,360	0,990	1,240	7,380	0,190	2,913	8,820	18,730
10/09/2019	**76**	**2,681**	7,060	51,600	0,001	0,910	0,001	5,280	3,110	0,130	0,850	0,245	1,930	0,120	2,893	1,410	1,750
12/09/2019	**65**	**2,293**	7,320	160,200	0,001	0,001	0,001	2,560	3,240	0,430	16,180	1,730	2,710	0,140	13,027	1,630	8,700
18/09/2019	**155**	**5,467**	6,710	110,200	0,001	0,860	0,760	5,300	5,350	0,380	0,730	0,633	7,260	0,140	1,995	2,340	8,720
20/09/2019	**360**	**12,697**	7,020	22,200	0,001	0,001	0,001	2,420	0,960	0,130	0,900	0,097	1,250	0,001	0,369	0,412	0,910
07/10/2019	**560**	**19,751**	6,450	40,400	0,001	0,001	0,001	2,080	2,990	1,360	0,760	0,232	0,880	0,001	0,557	1,170	2,550
Média Aritmética			6,909	95,857	0,001	0,493	1,725	6,891	6,063	0,636	3,059	0,688	3,501	0,120	3,533	2,612	7,351
MPV			6,778	0,365	0,001	0,393	1,367	6,288	5,488	0,777	1,415	0,482	2,725	0,096	1,993	2,150	6,242
Mediana			7,060	106,900	0,001	0,830	0,001	5,280	3,240	0,430	0,900	0,633	2,710	0,140	2,893	1,630	8,700
Valor Máximo			7,780	179,500	0,001	0,910	9,400	19,900	18,520	1,360	16,180	1,730	7,380	0,190	13,027	8,820	18,730
Valor Mínimo			6,450	22,200	0,001	0,001	0,001	2,080	0,960	0,130	0,730	0,097	0,880	0,001	0,369	0,412	0,910
Desvio Padrão			6,934	60,447	0,000	0,461	3,458	6,465	5,954	0,527	5,787	0,599	2,719	0,059	4,330	2,827	6,280

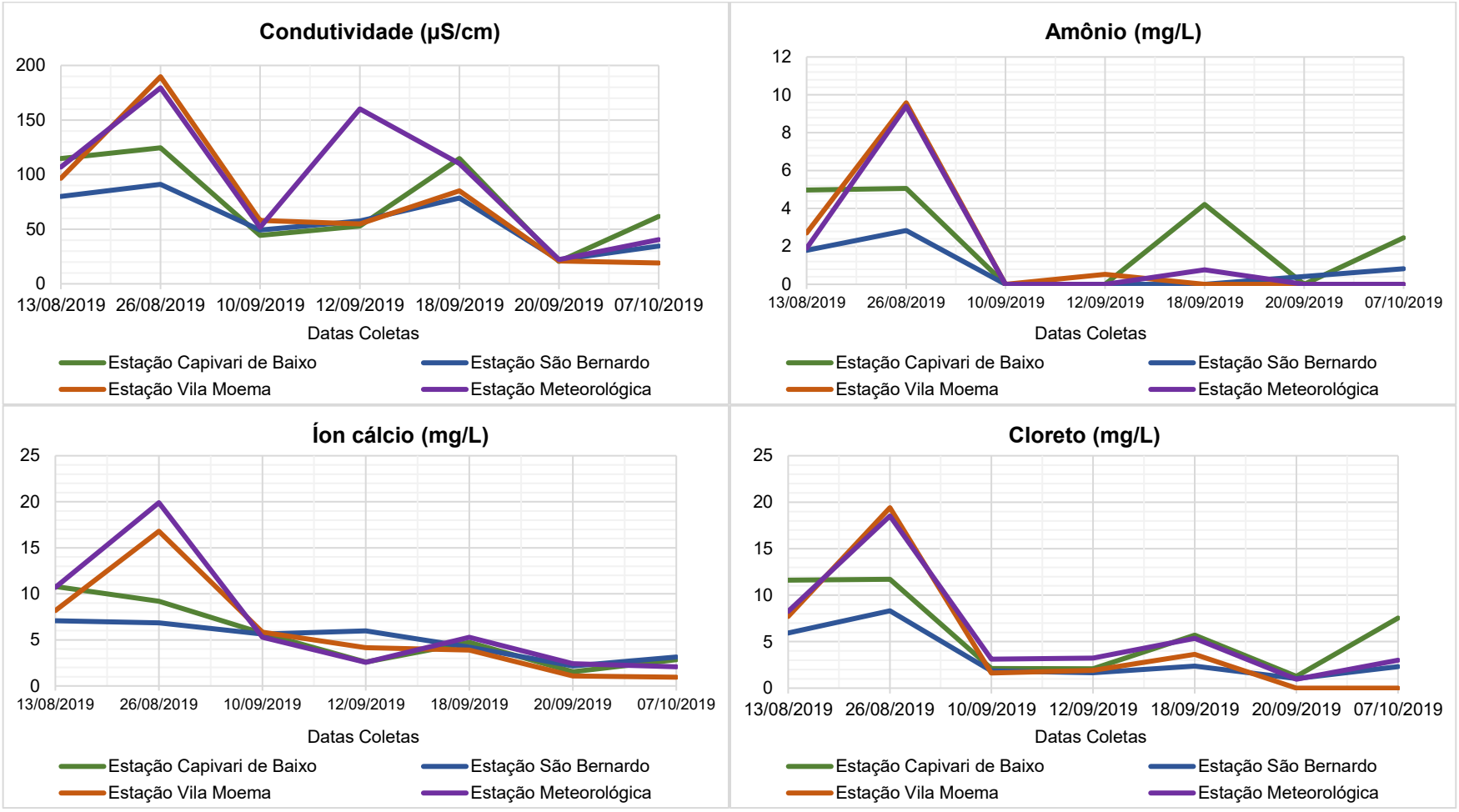
APÊNDICE E – Resultados Estação Automática (Deposição Seca)

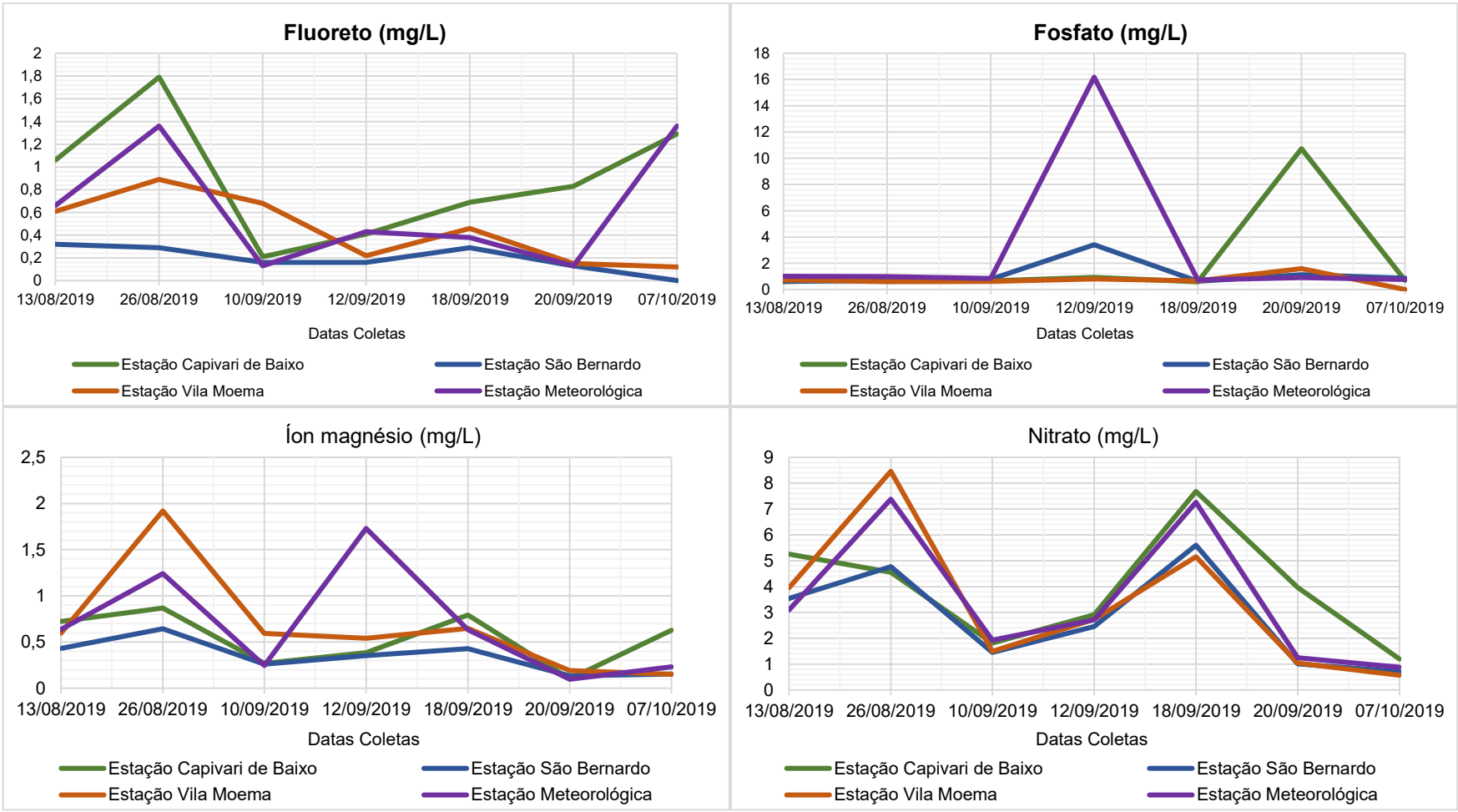
Data Coleta	pH	Condutividade (µS/cm)	CH_3COO^- (mg/L)	$CHOO^-$ (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	F^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
15/01/2019	5,61	17,55	0,001	0,001	0,001	0,304	0,001	0,001	0,99	0,129	0,65	0,001	1,761	0,455	2,82
31/01/2019	5,11	131,4	0,001	0,001	6,15	5,26	12,92	0,32	7	1,68	1,27	0,001	11,596	7,08	29,04
18/02/2019	5,42	41	0,001	0,001	2,82	1,18	8,28	0,1	1,4	0,577	0,6	0,001	0,485	4,02	3,48
06/03/2019	6,9	84,1	0,001	0,87	0,43	12,1	5,33	0,34	4,86	0,814	0,001	0,11	2,039	1,7	4,37
15/03/2019	6,25	43,5	0,001	0,84	2,91	0,354	8,3	0,13	1,03	0,591	0,72	0,001	0,959	4,32	3,3
01/04/2019	6,93	72,5	0,001	0,001	2,98	1,16	9,85	0,43	4,22	0,616	1,45	0,001	4,115	3,98	7,52
18/04/2019	7,03	90,1	0,001	0,83	5.05	1,69	13,34	2,41	1,8	0,608	1,07	0,001	5,081	5,94	7,72
02/05/2019	7,39	115	0,001	0,001	2,48	0,939	8,5	0,51	4,74	0,666	1,47	0,13	4,774	3	10,09
16/05/2019	6,3	18,43	0,001	0,001	0,001	0,216	2,11	0,001	0,74	0,167	0,24	0,001	0,464	0,913	0,67
31/05/2019	6,15	14,99	0,2	0,001	0,001	0,524	1,62	0,34	1,38	0,156	0,18	0,001	0,603	0,546	1,41
01/07/2019	6,44	26,8	0,001	0,001	0,001	1,81	2,77	0,23	1,85	0,417	0,6	0,17	1,962	1,19	3,23
31/07/2019	5,46	6,9	0,001	0,001	0,001	0,144	0,6	0,001	0,64	0,031	0,001	0,001	0,001	0,059	0,001
02/09/2019	6,74	182,9	0,001	0,001	9,34	9,17	20,57	1,46	3,34	1,69	0,55	0,001	12,945	8,48	25,44
17/09/2019	7,17	131,1	0,001	0,89	1,43	8,17	7,58	0,39	4,64	1,29	3,45	0,44	5,798	1,96	10,01
03/10/2019	5,97	48,6	0,001	0,001	2,97	1,14	6,12	0,001	0,95	0,5	0,7	0,12	1,88	2,76	2,21
Média Aritmética	5,847	68,325	0,014	0,229	2,438	2,944	7,193	0,444	2,639	0,662	0,863	0,065	3,631	3,094	7,421
MPV	5,847	0,171	0,014	0,229	2,438	2,944	7,193	0,444	2,639	0,662	0,863	0,065	3,631	3,094	7,421
Mediana	6,300	48,600	0,001	0,001	2,480	1,160	7,580	0,320	1,800	0,591	0,650	0,001	1,962	2,760	3,480
Valor Máximo	7,390	182,900	0,200	0,890	9,340	12,100	20,570	2,410	7,000	1,690	3,450	0,440	12,945	8,480	29,040
Valor Mínimo	5,110	6,900	0,001	0,001	0,001	0,144	0,001	0,001	0,640	0,031	0,001	0,001	0,001	0,059	0,001
Desvio Padrão	5,667	52,866	0,051	0,392	2,725	3,841	5,588	0,654	1,992	0,521	0,857	0,120	3,963	2,543	8,662

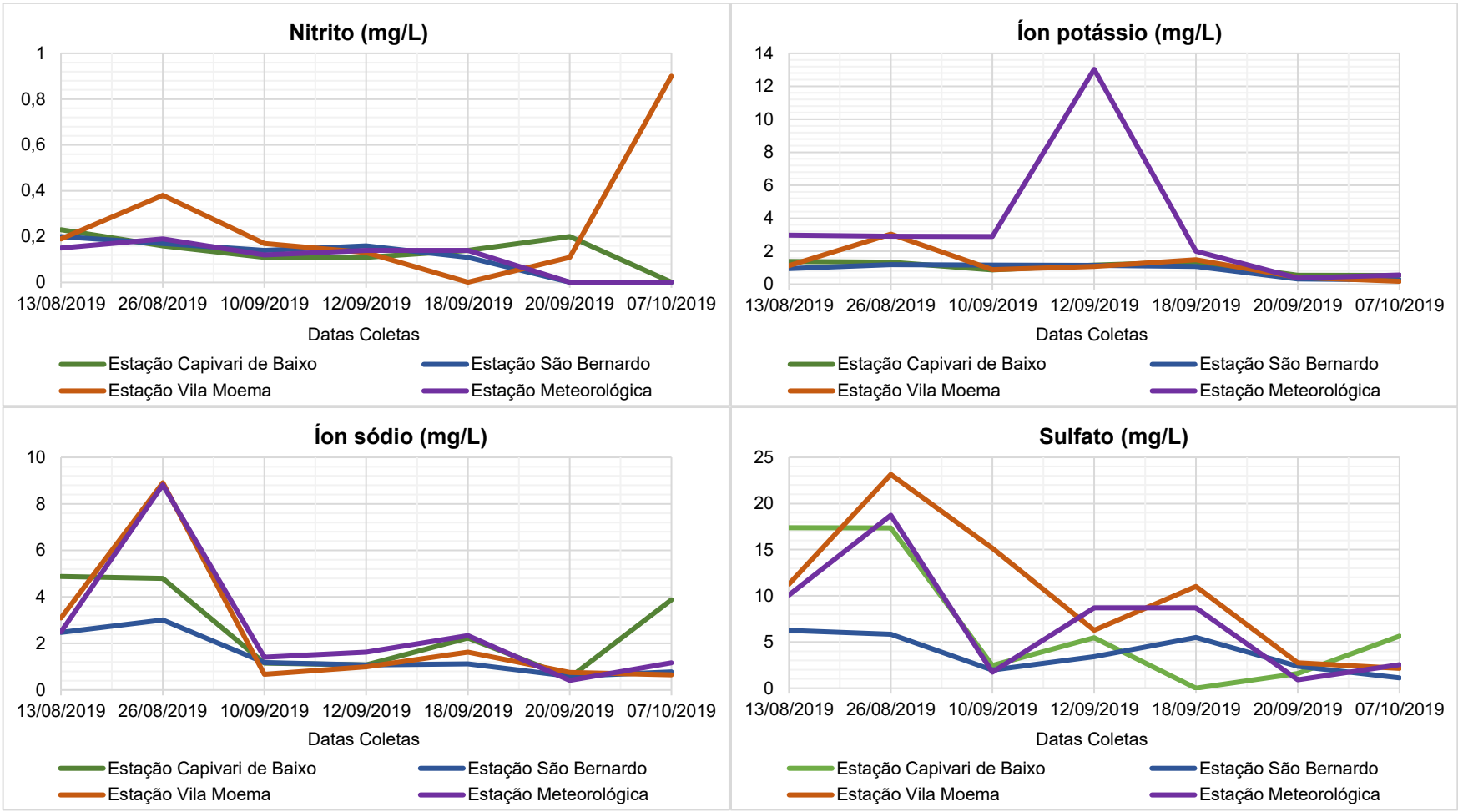
APÊNDICE F – RESULTADOS ESTAÇÃO AUTOMÁTICA (DEPOSIÇÃO ÚMIDA)

Data Coleta	Volume (mL)	pH	Condutividade (µS/cm)	CH_3COO^- (mg/L)	$CHOO^-$ (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	F^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	K^+ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
15/01/2019	800	4,15	0,75	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,62	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
31/01/2019	2130	6,02	21,1	0,001	0,001	0,001	0,843	2,37	0,25	0,94	0,25	0,51	0,001	0,627	0,957	3,03
18/02/2019	350	6,07	44	0,001	0,001	2,6	0,987	8,13	0,43	1,08	0,536	0,68	0,001	0,997	4,08	3,27
06/03/2019	270	5,5	19,26	1,89	0,001	0,001	0,599	2,46	0,14	0,78	0,287	0,58	0,13	0,383	1,05	2,26
15/03/2019	115	6,78	36,1	0,001	0,001	2,7	0,673	7,61	0,13	1,02	0,485	0,34	0,11	0,383	3,81	2,05
01/04/2019	130	6,8	38,1	0,001	0,001	0,001	0,272	0,001	0,26	1,07	0,133	0,001	0,17	0,257	0,47	1,53
18/04/2019	1850	6,8	29,3	0,42	0,001	0,001	0,796	2,71	1,19	1,39	0,341	0,48	0,1	1,133	0,878	2,81
02/05/2019	600	6,85	39,7	0,001	0,001	1,57	0,759	4,68	0,31	1,58	0,538	1,61	2,34	1,297	2,32	8
16/05/2019	3120	5,94	16,76	0,001	0,001	0,001	0,487	2,31	0,13	0,68	0,194	0,99	0,001	0,487	0,938	1,47
31/05/2019	297,2	6,62	18	0,001	0,001	0,001	0,433	2,61	0,34	0,75	0,198	0,32	0,39	0,483	0,802	1,84
01/07/2019	450	5,73	30,7	0,001	0,001	0,95	0,683	4,58	0,18	1,12	0,344	3,99	0,001	1,071	1,96	1,87
31/07/2019	1921	5,51	4,19	1,74	0,001	0,001	0,001	7,71	0,001	0,57	0,001	0,001	0,001	0,001	0,245	0,001
02/09/2019	580	5,49	40,1	0,001	0,001	0,001	0,583	2,13	0,43	0,69	0,223	2,38	0,001	0,662	0,84	1,99
17/09/2019	380	7,11	101,8	0,001	0,001	4,95	2,41	7,16	0,38	1,11	0,837	5,04	0,14	1,307	3,06	7,82
03/10/2019	500	4,83	41,6	0,001	0,001	0,54	1,27	3,55	0,19	0,001	0,323	3,69	0,001	0,303	1,21	2,5
Média Aritmética		5,172	32,097	0,271	0,001	0,888	0,720	3,867	0,291	0,893	0,313	1,374	0,226	0,626	1,508	2,696
MPV		5,227	0,036	0,344	0,001	0,352	0,607	3,546	0,314	0,862	0,241	1,000	0,136	0,587	1,040	2,223
Mediana		6,020	30,700	0,001	0,001	0,001	0,673	2,710	0,250	0,940	0,287	0,580	0,001	0,487	0,957	2,050
Valor Máximo		7,110	101,800	1,890	0,001	4,950	2,410	8,130	1,190	1,580	0,837	5,040	2,340	1,307	4,080	8,000
Valor Mínimo		4,150	0,750	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Desvio Padrão		4,742	23,536	0,637	0,000	1,473	0,577	2,693	0,284	0,378	0,219	1,633	0,595	0,438	1,265	2,311

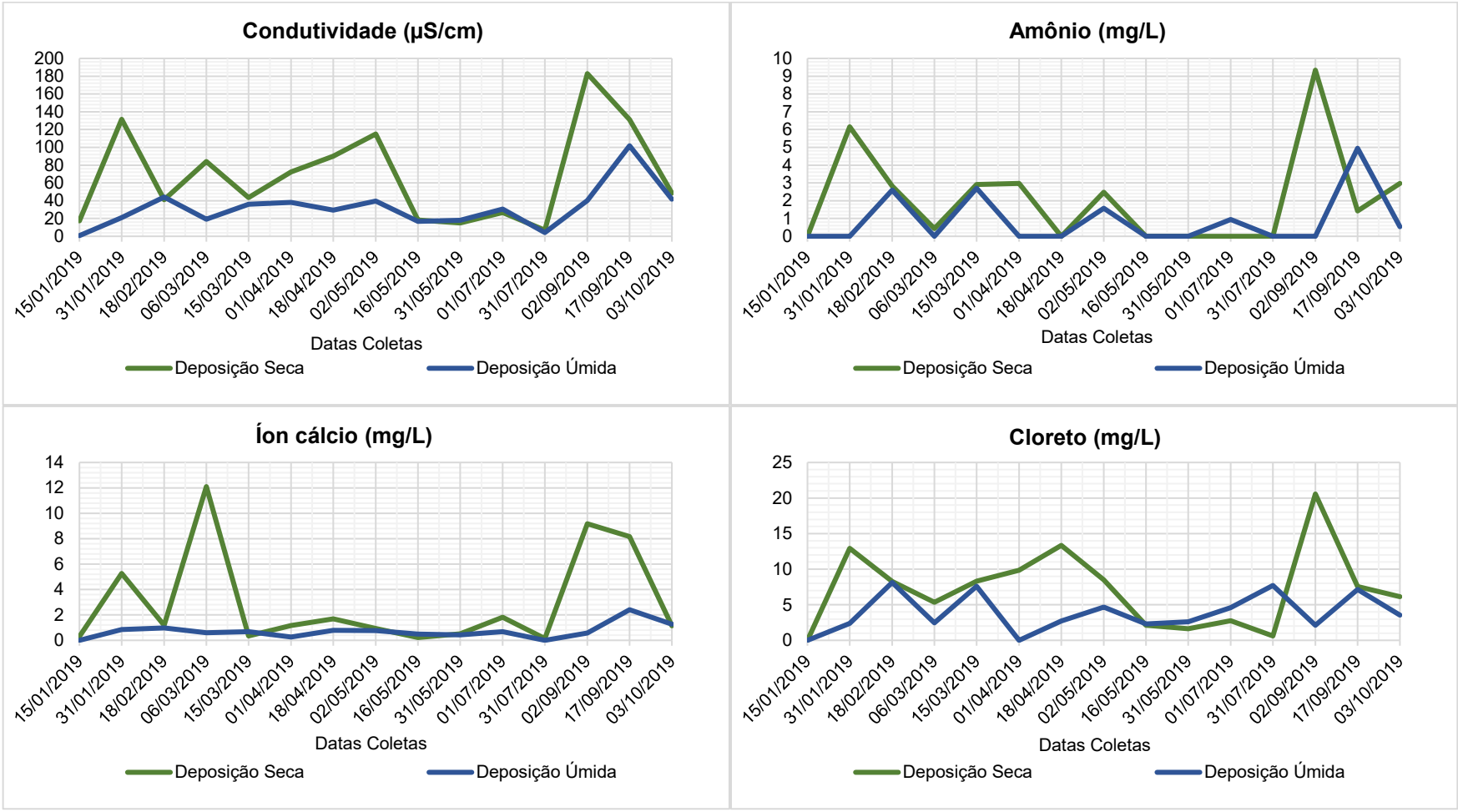
APÊNDICE G – Perfis dos parâmetros determinados nas amostras das Estações Capivari de Baixo, São Bernardo, Vila Moema e Meteorológica durante o período de monitoramento

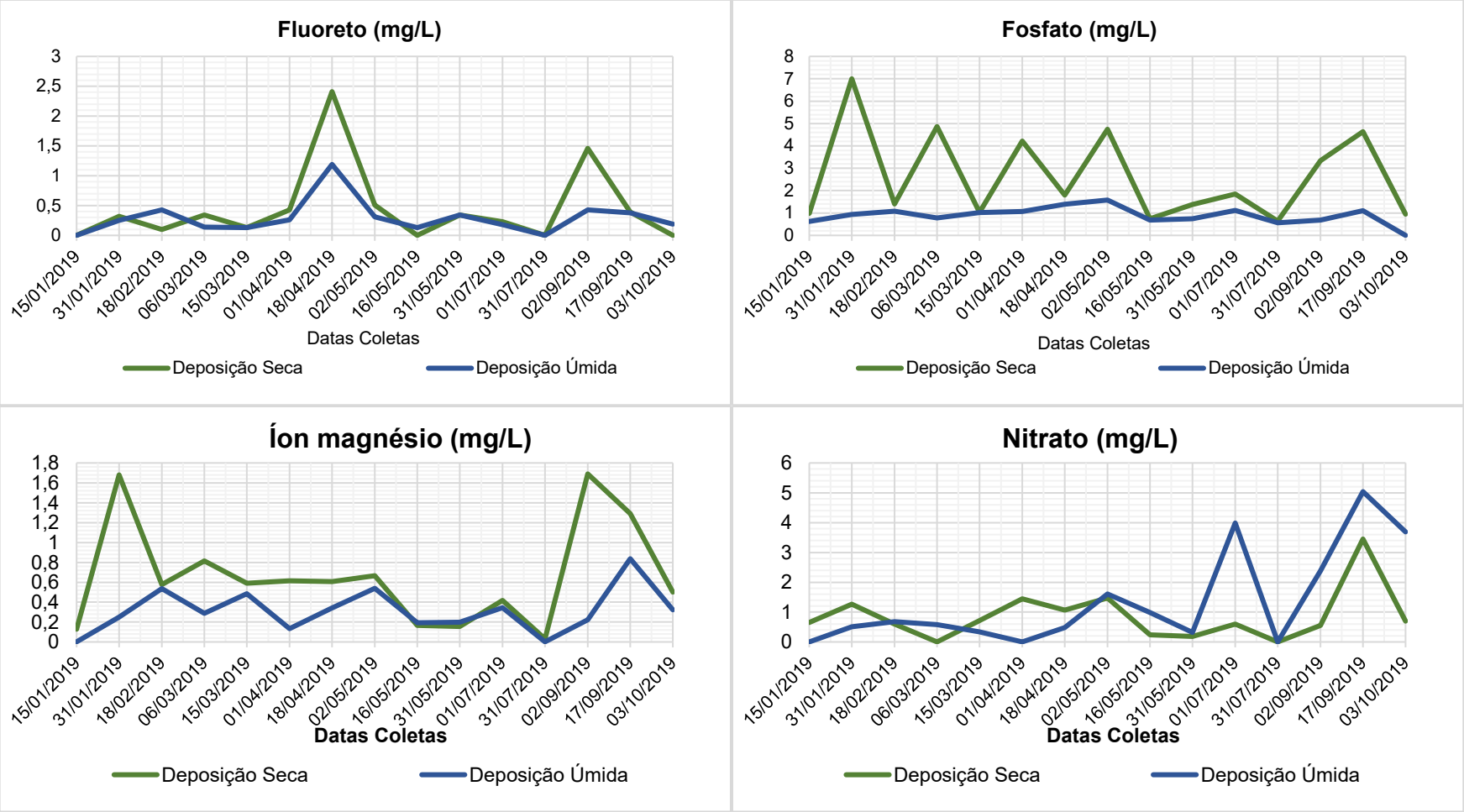


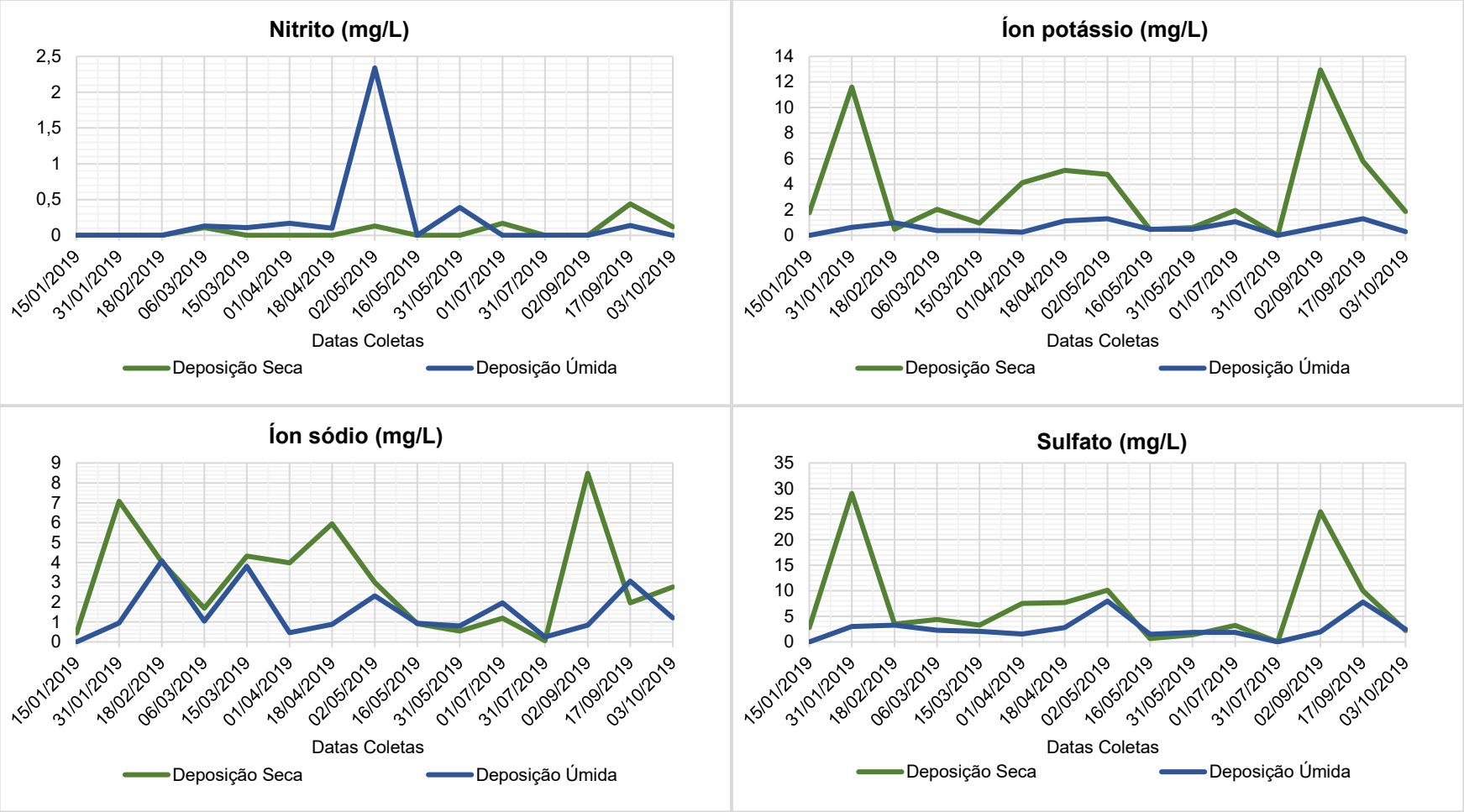

Fluoreto (mg/L)
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
13/08/2019
26/08/2019
10/09/2019
12/09/2019
18/09/2019
20/09/2019
07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica
Fosfato (mg/L)
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
13/08/2019
26/08/2019
10/09/2019
12/09/2019
18/09/2019
20/09/2019
07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica
Íon magnésio (mg/L)
2,5
2
1,5
1
0,5
0
13/08/2019
26/08/2019
10/09/2019
12/09/2019
18/09/2019
20/09/2019
07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica
Nitrato (mg/L)
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
13/08/2019
26/08/2019
10/09/2019
12/09/2019
18/09/2019
20/09/2019
07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica


Nitrito (mg/L)
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
13/08/2019 26/08/2019 10/09/2019 12/09/2019 18/09/2019 20/09/2019 07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica
Íon potássio (mg/L)
14
12
10
8
6
4
2
0
13/08/2019 26/08/2019 10/09/2019 12/09/2019 18/09/2019 20/09/2019 07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica
Íon sódio (mg/L)
10
8
6
4
2
0
13/08/2019 26/08/2019 10/09/2019 12/09/2019 18/09/2019 20/09/2019 07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica
Sulfato (mg/L)
25
20
15
10
5
0
13/08/2019 26/08/2019 10/09/2019 12/09/2019 18/09/2019 20/09/2019 07/10/2019
Datas Coletas
Estação Capivari de Baixo
Estação São Bernardo
Estação Vila Moema
Estação Meteorológica

APÊNDICE H – Perfis dos parâmetros determinados nas amostras da Estação Automática (Deposições Seca e Úmida)




Fluoreto (mg/L)
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
15/01/2019
31/01/2019
18/02/2019
06/03/2019
15/03/2019
01/04/2019
18/04/2019
02/05/2019
16/05/2019
31/05/2019
01/07/2019
31/07/2019
02/09/2019
17/09/2019
03/10/2019
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida
Fosfato (mg/L)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida
Íon magnésio (mg/L)
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida
Nitrato (mg/L)
6
5
4
3
2
1
0
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida


Nitrito (mg/L)
2,5
2
1,5
1
0,5
0
15/01/2019
31/01/2019
18/02/2019
06/03/2019
15/03/2019
01/04/2019
18/04/2019
02/05/2019
16/05/2019
31/05/2019
01/07/2019
31/07/2019
02/09/2019
17/09/2019
03/10/2019
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida
Íon potássio (mg/L)
14
12
10
8
6
4
2
0
15/01/2019
31/01/2019
18/02/2019
06/03/2019
15/03/2019
01/04/2019
18/04/2019
02/05/2019
16/05/2019
31/05/2019
01/07/2019
31/07/2019
02/09/2019
17/09/2019
03/10/2019
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida
Íon sódio (mg/L)
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
15/01/2019
31/01/2019
18/02/2019
06/03/2019
15/03/2019
01/04/2019
18/04/2019
02/05/2019
16/05/2019
31/05/2019
01/07/2019
31/07/2019
02/09/2019
17/09/2019
03/10/2019
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida
Sulfato (mg/L)
35
30
25
20
15
10
5
0
15/01/2019
31/01/2019
18/02/2019
06/03/2019
15/03/2019
01/04/2019
18/04/2019
02/05/2019
16/05/2019
31/05/2019
01/07/2019
31/07/2019
02/09/2019
17/09/2019
03/10/2019
Datas Coletas
Deposição Seca
Deposição Úmida