

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO

**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**

RENATA FÁTIMA MARTINS

**FLORIANÓPOLIS
2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**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**

RENATA FÁTIMA MARTINS

*Dissertação apresentada como
Requisito parcial para obtenção
de grau de mestre no Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental da Universidade
Federal de Santa Catarina.*

Orientador: Henrique de Melo Lisboa, Dr.

Coorientador: Reinaldo Haas, Dr.

FLORIANÓPOLIS

2008

RENATA FÁTIMA MARTINS

**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 como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pela comissão formada pelos professores:

Profº Dr. Sebastião Roberto Soares

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Orientador : Profº Dr. Henrique de Melo Lisboa

Coorientador : Profº Dr. Reinaldo Haas

FLORIANÓPOLIS

2008

**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**

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª. Adalgiza Fornaro

Profº Dr. Flávio Rúbens Lapolli

Profº Dr. Masato Kobayama

FLORIANÓPOLIS

2008

*Dedico este trabalho
à meus pais Jair Honório Martins
e Maria de Fátima Vieira Martins
e ao Zacarias Navarro Roa*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, pela oportunidade concedida.

Ao Professor Henrique de Melo Lisboa, pela orientação, apoio e incentivo.

Ao Professor Reinaldo Haas, pela coorientação.

Aos Professores Membros da Banca, Adalgiza Fornaro, Masato Kobayama e Flávio Rúbens Lapolli, pelo convite aceito e pelas contribuições ao trabalho.

À FAPESC, Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica do Estado de Santa Catarina, pelo suporte financeiro.

À todos os observadores voluntários pelas suas contribuições neste estudo.

À todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas do LCQAr – Laboratório de Controle e Qualidade do ar.

Aos meus pais Jair Honório Martins e Maria de Fátima Vieira Martins, pelo apoio incondicional, em todos os momentos.

Ao Zacarias Navarro, pelo apoio e carinho, em todos os momentos.

À minhas irmãs, Flávia, Crystiane e Roberta e ao meu irmão Thiago.

As minhas sobrinhas, Ana Paula, Letícia, Marina e ao meu sobrinho Pedro.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Este trabalho aborda alguns aspectos referentes ao estudo da qualidade das águas de chuva em quatro municípios do Estado de Santa Catarina: Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho. O principal objetivo deste estudo, foi avaliar a qualidade das águas de chuva do município de Florianópolis, com ênfase na identificação das possíveis influências marinhas e continentais, originadas através das trajetórias das partículas, simuladas pelo modelo Hysplit. Quando o ar está desprovido de poluentes, o único ácido que influencia o pH das chuvas é o ácido carbônico. Este ácido, dissolvido na água pura, mantém seu pH em torno de 5,65. Considera-se ácida, somente as águas de chuva que apresentam pH inferior a 5,65. Os valores de pH registrados para as chuvas coletadas durante o período em estudo, variaram entre os valores de 3,33 a 7,85, o que indica a ocorrência de chuvas ácidas nos municípios estudados na presente pesquisa. Das quatro localidades estudadas, o pH significativamente mais baixo observado, foi medido no município de Tubarão, demonstrando como realmente esta região está mais sujeita as emissões ácidas. No âmbito deste escopo, foram avaliados os cátions: sódio, potássio, cálcio e magnésio; os ânions: cloreto, sulfato e nitrato e os metais-traço: Chumbo, Cádmio, Cromo, Níquel, Cobre, Ferro e Manganês para cada evento de chuva amostrado no campus da UFSC em Florianópolis e para eventos coletados nas cidades de Tubarão, Criciúma e São Martinho. As técnicas analíticas utilizadas para a caracterização das amostras de água de chuva foram: Espectrometria de Absorção Atômica de Chama, Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, e por Cromatografia iônica Dionex. As metodologias propostas para a avaliação química dos elementos traço e composição iônica das águas de chuva analisadas através da Espectrometria de Emissão, Absorção Atômica e Cromatografia iônica mostraram-se adequadas, caracterizando a real situação dos cátions, ânions e metais-traço em cada evento de chuva amostrado. Os íons que apresentaram concentrações mais elevadas foram: o cloreto e o sódio com concentrações médias de $56,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $54,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente. Entre os metais-traço e metais pesados, obteve-se concentrações médias mais elevadas no cádmio com $7,91 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$, no chumbo com $7,56 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$ e no ferro com $3,41 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Para a simulação da pluma de dispersão dos possíveis poluentes atmosféricos, utilizou-se como ferramenta de suporte o modelo de dispersão Hysplit_4. Para o estudo de identificação das possíveis fontes, de origem marinha ou continental de cada evento amostrado em Florianópolis, utilizou-se gráficos de trajetória das plumas de dispersão dos poluentes produzidos e visualizados através do próprio modelo. As análises das trajetórias geradas, através do modelo HYSPLIT, demonstraram que as elevadas concentrações de Cl^- encontradas na água de chuva de Florianópolis, são de origem marinha provenientes do Oceano Atlântico. Já As elevadas concentrações SO_4^{2+} e NO_3^- podem estar relacionadas com as fontes de origem continental provenientes das queimadas da região norte e centro-oeste do Brasil.

Palavras-chave: Chuva ácida, Modelo de dispersão, Cátions majoritários, Metais-traço.

ABSTRACT

This work approaches some referring aspects to the study of the quality of the rainwater in four cities in the State of Santa Catarina (Brazil): Florianópolis, Tubarão, Criciúma and São Martinho. The main objective of this study was to evaluate the quality of the waters of rain of the cities of Florianópolis, with emphasis in the identification of the possible marine and continental influences, originated through the trajectories of the particles, simulated by the model Hysplit. When the air is lacking pollutants, the only acid that influences the pH of the rains is the carbonic acid. This acid, dissolved in the pure water, maintains its pH around 5.65. Considered acid, only the rain waters that present inferior pH for 5.65. The pH values registered for the rains collected during the period in study, varied among the values from 3.33 to 7.85, what it indicates the occurrence of acid rains in the cities studied in to present researches. Of the four studied places, the pH significantly more observed bass, it was measured in the cities of Tubarão, demonstrating as this area is really subject the acid emissions. In the ambit of this escopo, they were appraised the cations: sodium, potassium, calcium and magnesium; the anions: chloride, sulfato and nitrate and trace metals them: Lead, Cadmium, Chromium, Nickel, Copper, Iron and Manganese for each event of rain amostrado in the campus of UFSC in Florianópolis and for events collected in the cities of Tubarão, Criciúma and São Martinho. The technical análíticas used for the characterization of the samples of rain water was: Espectrometria of Atomic Absorption of Flame, Espectrometria of Atomic Absorption with Oven of Grafite, and for ionic Cromatografia Dionex. The methodologies proposals for the chemical evaluation of the elements line and ionic composition of the rain waters analyzed through Espectrometria of Emission, Atomic Absorption and ionic Cromatografia were shown appropriate, characterizing to real situation of the cations, anions and metal-line in each event of rain amostrado. The ions that presented higher concentrations was: the chloride and the sodium with medium concentrations of $56.9 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $54.4 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectively. I metal-trace them and you heavy, it was obtained concentrations averages more elevated in the Cadmium with $7.91 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$, in the lead with $7.56 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$ and in the iron with $3.41 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Para the simulation of the feather of dispersion of the possible atmospheric poluentes, was used as support tool the dispersion model Hysplit_4. For the study of identification of the possible sources, of marine or continental origin of each event amostrado in Florianópolis, it was used graphs of trajectory of the feathers of dispersion of the produced poluentes and visualized through the own model. The analyses of the generated trajectories, through the model HYSPLIT, demonstrated that the high concentrations of Cl^- found in the water of rain of Florianópolis, they are of coming of the Oceano Atlântico marine origin. Already the high concentrations SO_4^{2-} and NO_3^- they can be related with the coming sources of continental origin of those burned of the north area and center-west of Brazil.

Keywords: Acid rain, dispersion Model, Major ions, Trace metals.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos métodos espectroscópicos atômicos.	29
Tabela 2. Concentrações típicas de íons majoritários nas águas de chuva de origem continental e marinha ($\mu\text{mol.L}^{-1}$).	43
Tabela 3. Parâmetros instrumentais para as determinações de metais pesados nas amostras de água de chuva através da ETAAS.	46
Tabela 4. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de Florianópolis.	49
Tabela 5. Valores de pH da mistura, condutividade, dureza e alcalinidade em cada evento amostrado em Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.	57
Tabela 6. Concentrações dos cátions encontrados nas amostras de água de chuva de Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.	62
Tabela 7. Concentrações dos ânions encontrados nas amostras de água de chuva de Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.	67
Tabela 8. Resultados das análises elementos traço nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, 2006.	76
Tabela 9. Resultados das análises elementos traço nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, 2006.	77
Tabela 10. Valores de mínimo, máximo e médias aritméticas dos íons majoritários e metais em água de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 (n=22).	78
Tabela 11. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de Tubarão.	113
Tabela 12. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de Tubarão.	115
Tabela 13. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de São Martinho.	116
Tabela 14. Resultado das determinações de metais pesados nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, Criciúma e São Martinho, agosto a novembro de 2005.	117
Tabela 15. Resultado das determinações de metais traço nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, Criciúma, São Martinho e Tubarão.	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação de ácido sulfúrico e ácido nítrico, através da oxidação de óxidos de nitrogênio e enxofre, responsáveis pela formação da chuva ácida.....	6
Figura 2. Árvores e monumentos danificados através dos efeitos causados pela chuva.....	7
Figura 3. Compostos encontrados na água de chuva, derivados de diversas fontes emissoras...	8
Figura 4. Ilustração dos vetores de posição.....	18
Figura 5. Representação esquemática do coletor volumétrico de	35
Figura 6. Coletor volumétrico instalado no campus da UFSC.....	37
Figura 7. Estação coletora em Criciúma, campus da UNESC.....	38
Figura 8. Estação coletora em Tubarão, residencial.....	38
Figura 9. Estação coletora em São Martinho.....	39
Figura 10. pHmetro utilizado para as medidas de pH das	40
Figura 11. Cromatógrafo iônico Dionex – Modelo DX-120.....	44
Figura 12. Ilustração do sistema de Filtração da água.....	45
Figura 13. Espectrômetro de Absorção Atômica com.....	46
Figura 14. Estação meteorológica situada no campus da UFSC.....	47
Figura 15. Variação dos valores de pH correspondente a cada evento de chuva coletado em intervalos de cinco minutos, em Florianópolis no período de agosto a novembro de 2006.....	49
Figura 16. Perfil dos valores de pH da água de chuva coletada em Florianópolis.....	51
Figura 17. Valores de pH da mistura de quarenta minutos de coleta das amostras de água de chuva em intervalos de cinco minutos coletadas no município de Florianópolis no período de agosto a novembro de 2006.	52
Figura 18. Variação do pH da mistura e quantidade das águas de chuva coletadas.....	53
Figura 19. Condutividade da água de chuva coletada no campus da UFSC , 2006.....	54
Figura 20. Relação entre pH e condutividade das amostras de água de chuva coletadas	55
Figura 21. Dureza da água de chuva coletada no campus da UFSC em Florianópolis,	56
Figura 22. Concentração de sódio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.	58
Figura 23. Concentração de potássio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas	59
Figura 24. Concentração de cálcio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas.....	60
Figura 25. Concentração de magnésio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas.....	61

Figura 26. Concentração de cloreto das águas de chuva de Florianópolis, coletadas	63
Figura 27. Concentração de sulfato das águas de chuva de Florianópolis, coletadas	65
Figura 28. Concentração de nitrato das águas de chuva de Florianópolis, coletadas.....	66
Figura 29. Concentrações de Cádmio encontradas nas águas de chuva, coletadas entre	68
Figura 30. Concentrações de Chumbo encontradas nas águas de chuva, coletadas entre	70
Figura 31. Concentrações de Níquel encontradas nas águas de chuva, coletadas entre.....	71
Figura 32. Concentrações de Cromo encontradas nas águas de chuva, coletadas entre.....	72
Figura 33. Concentrações de Cobre encontradas nas águas de chuva, coletadas entre.....	73
Figura 34. Concentrações de Ferro encontradas nas águas de chuva, coletadas entre	74
Figura 35. Concentrações de Manganês encontradas nas águas de chuva, coletadas entre	75
Figura 36. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 15/08/2006.	80
Figura 37. Focos de queimadas acumuladas	80
Figura 38. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 01/09/2006.....	81
Figura 39. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 16/09/2006.	83
Figura 40. Trajetória das partículas e do micro-filtro Millipore para o evento do dia 20/09/2006.....	84
Figura 41. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 29/09/2006.	86
Figura 42. Focos de queimadas acumuladas	86
Figura 43. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 01/10/2006.	88
Figura 44. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 02/10/2006.	89
Figura 45. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 05/10/2006.....	91
Figura 46. Focos de queimadas acumuladas no	91
Figura 47. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 11/10/2006.	92
Figura 48. Trajetória das partículas e micro-filtrO Millipore para o evento do dia 02/11/2006.	94

Figura 49. Trajetória das partículas para o	95
Figura 50. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 04/11/2006 às 11:30 horas.	97
Figura 51. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 04/11/2006 às 13:25 horas.	98
Figura 52. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 04/11/2006 às 16:05 horas.	100
Figura 53. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 06/11/2006.	101
Figura 54. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 14/11/2006.	102
Figura 55. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 17/11/2006 às 16:50 horas.	103
Figura 56. Focos de queimadas acumuladas no	104
Figura 57. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 17/11/2006 às 21:30 horas.	105
Figura 58. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 18/11/2006.	106
Figura 59. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 26/11/2006.	108
Figura 60. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 27/11/2006.	109
Figura 61. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 29/11/2006.	110
Figura 62. Variação do pH das águas de chuva da estação de Tubarão coletadas	112
Figura 63. Variação do pH das águas de chuva da estação de Criciúma coletadas.....	114
Figura 64. Variação do pH das águas de chuva da estação de São Martinho coletadas.....	116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Tipos de fontes e os principais poluentes emitidos na atmosfera.....	11
Quadro 2. Padrões nacionais de qualidade do ar, conforme a Resolução do CONAMA N°03/90.....	13
Quadro 3. Níveis de qualidade do ar para episódios críticos, conforme a Resolução do CONAMA N.º03/90.	14
Quadro 4. Relação dos observadores voluntários da presente pesquisa.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS

Ca ²⁺	Cálcio
Cd	Cádmio
CFC	Clorofluorcarbono
Cl ⁻	Cloreto
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
EAAE	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
Fe	Ferro
H ⁺	Íon Hidreto
HC	Hidrocarboneto
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
LCQAr	Laboratório de Controle e Qualidade do Ar
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
Mn	Manganês
Mg	Magnésio
MP	Material Particulado
Ni	Níquel
NH ₃	Amônia
NO	Óxido Nitroso
NO ₂	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
O ₃	Ozônio
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PHA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₄ ²⁻	Sulfato
O ₃	Ozônio

LISTA DE UNIDADES

cm.s^{-1}	Centímetro por segundo
g.cm^{-3}	Gramma por centímetro cúbico
mg.m^{-3}	Miligramma por metro cúbico
$\mu\text{g. L}^{-1}$	Micro-gramma por litro
mol.L^{-1}	Mol por litro
%	Percentagem/Porcentagem
mg.Kg^{-1}	Miligramma por kilogramma
ng.m^{-3}	Nanogramma por metro cúbico
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE QUADROS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
LISTA DE UNIDADES.....	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	2
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 CHUVA ÁCIDA.....	4
3.2 ESPÉCIES IÔNICAS MAJORITÁRIAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CHUVA.....	7
3.3 POLUENTES AÉREOS E INFLUÊNCIAS METEOROLÓGICAS	9
3.4 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA , SAÚDE E PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	11
3.5 MODELOS MATEMÁTICOS DE DISPERSÃO ATMOSFÉRICA	14
3.5.1 Classificação dos modelos matemáticos de dispersão atmosférica	15
3.5.2 Descrição do modelo HYSPLIT	16
3.5.2.1 Método de cálculo de trajetórias do modelo HYSPLIT	17
3.5.2.2 Configuração do modelo HYSPLIT	18
3.6 CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS NO MEIO AMBIENTE	18
3.6.1 Cádmio.....	19
3.6.2 Chumbo	21
3.6.3 Níquel.....	23
3.6.4 Cromo.....	24

3.6.5	Cobre	26
3.6.6	Ferro	27
3.6.7	Manganês.....	28
3.7	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	29
3.7.1	Espectrometria de absorção atômica em chama (EAA)	30
3.7.2	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (EAAE). 30	
3.7.2	Cromatografia iônica	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	32
4.1.1	Município de Florianópolis	33
4.1.2	Município de Tubarão	33
4.1.3	Município de Criciúma.....	34
4.1.4	Município de São Martinho.....	34
4.2	AMOSTRAGEM DA ÁGUA DE CHUVA.....	34
4.2.1	Metodologia empregada para a coleta das amostras das águas de chuva.....	35
4.2.2	Determinação dos pontos de amostragem	36
4.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS DE CHUVA.....	39
4.3.1	Medidas do Potencial Hidrogeniônico (pH).....	39
4.3.2	Medidas de Condutividade	40
4.3.3	Análise de Dureza.....	41
4.4	Análises Químicas	41
4.4.1	Análise dos cátions – Na ⁺ e K ⁺	41
4.4.2	Análise dos ânions - Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ e NO ₃ ⁻	43
4.4.3	Análise dos metais	45
4.4.4	Análise dos metais-traço.....	46
4.4.5	Aplicação do modelo HYPLIT.....	47
4.4.6	Estação meteorológica.....	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA DE FLORIANÓPOLIS.....	48
5.1.1	Acidez na água de chuva de Florianópolis	48
5.1.2	Condutividade.....	53
5.1.3	Dureza.....	55

5.1.4	Concentração dos cátions: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+	57
5.1.4.1	Sódio (Na^+).....	57
5.1.4.2	Potássio (K^+).....	58
5.1.4.3	Cálcio (Ca^{2+}).....	59
5.1.4.4	Magnésio (Mg^{2+}).....	60
5.1.5	Concentração dos ânions: Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^-	63
5.1.5.1	Cloretos (Cl^-).....	63
5.1.5.2	Sulfatos (SO_4^{2-}).....	64
5.1.5.3	Nitrato (NO_3^-).....	65
5.1.6	Concentração dos metais de interesse: Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Fe e Mn	67
5.1.6.1	Cádmio (Cd).....	67
5.1.6.2	Chumbo (Pb).....	69
5.1.6.3	Níquel (Ni).....	70
5.1.6.4	Cromo (Cr).....	71
5.1.6.5	Cobre (Cu).....	72
5.1.6.6	Ferro (Fe).....	73
5.1.6.7	Manganês (Mn).....	75
5.1.7	Análise das trajetórias das plumas de dispersão, geradas através do modelo de dispersão HYSPLIT para cada evento de chuva amostrado em Florianópolis.....	79
5.1.7.1	Trajatória das partículas para o evento de 15 de agosto de 2006 às 17:30h.....	79
5.1.7.2	Trajatória das partículas para o evento de 01 de setembro de 2006 às 18:25h ..	81
5.1.7.3	Trajatória das partículas para o evento de 16 de setembro de 2006 às 16:25h ..	82
5.1.7.4	Trajatória das partículas para o evento de 20 de setembro de 2006 às 10:10h ..	83
5.1.7.5	Trajatória das partículas para o evento de 29 de setembro de 2006 às 09:15h ..	84
5.1.7.6	Trajatória das partículas para o evento de 01 de outubro de 2006 às 17:35h	87
5.1.7.7	Trajatória das partículas para o evento de 02 de outubro de 2006 à 14:30h.....	88
5.1.7.8	Trajatória das partículas para o evento de 05 de outubro de 2006 às 18:15h	89
5.1.7.9	Trajatória das partículas para o evento de 11 de outubro de 2006 às 19:50h	92
5.1.7.10	Trajatória das partículas para o evento de 02 de novembro de 2006.....	93
5.1.7.11	Traje tória das partículas para o evento de 03 de novembro de 2006	94
5.1.7.12	Trajatória das partículas para o evento de 04 de novembro de 2006.....	96
5.1.7.13	Trajatória das partículas para o evento de 04 de novembro de 2006.....	97
5.1.7.14	Trajatória das partículas para o evento de 04 de novembro de 2006.....	99

5.1.7.15 Trajetória das partículas para o evento de 06 de novembro de 2006.....	100
5.1.7.16 Trajetória das partículas para o evento de 14 de novembro de 2006.....	101
5.1.7.17 Trajetória das partículas para o evento de 17 de novembro de 2006.....	102
5.1.7.18 Trajetória das partículas para o evento de 17 de novembro de 2006.....	104
5.1.7.19 Trajetória das partículas para o evento de 18 de novembro de 2006.....	105
5.1.7.20 Trajetória das partículas para o evento de 26 de novembro de 2006.....	107
5.1.7.21 Trajetória das partículas para o evento de 27 de novembro de 2006.....	108
5.1.7.22 Trajetória das partículas para o evento de 29 de novembro de 2006.....	109
5.2 ACIDEZ NA ÁGUA DE CHUVA DE TUBARÃO, CRICIÚMA E SÃO MARTINHO	110
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	119
6.1 CONCLUSÕES.....	119
6.2 RECOMENDAÇÕES.....	121
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
8. APÊNDICES.....	128

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a caracterização das águas de chuva vem sendo largamente estudada devido ao aumento na emissão de poluentes de origem antrópica para a atmosfera e aos impactos que as chuvas ácidas estão provocando na deterioração dos ambientes naturais, tais como, as águas superficiais, o solo, a vegetação, além dos monumentos antigos. Isto ocorre porque a chuva é um eficiente meio de remoção de elementos químicos, gases e partículas da atmosfera (BRAVO et al., 2000; SANUSI et al., 1995; SATSANGI et al., 1998).

A região Sul de Santa Catarina abriga grande parte das instalações industriais importantes do Estado, com várias fontes de emissões atmosféricas presentes, as quais influenciam na degradação da qualidade do ar.

No período de fevereiro a novembro de 2005 e agosto a novembro de 2006, o Laboratório de Controle e Qualidade do Ar da Universidade Federal de Santa Catarina (LCQAR/UFSC) realizou uma pesquisa para analisar a qualidade das águas de chuva em quatro municípios de Santa Catarina. A proposta deste estudo visou determinar a composição química das águas de chuva coletadas no litoral de Santa Catarina, nas cidades de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho. Essas estações registraram em diversos casos pH abaixo de 5,6, caracterizando a presença de chuvas ácidas nas regiões em estudo. Para complementar este estudo, utilizou-se gráficos de trajetórias das partículas que simulam a dispersão de poluentes através do modelo Hysplit_4 (Hybrid Single – Particle Lagrangian Integrated Trajectory - versão 4). Esta pesquisa foi uma extensão de um trabalho realizado anteriormente, onde os primeiros estudos de caracterização química das águas de chuva foram realizados entre fevereiro/1990 e fevereiro/1992, nas cidades de Tubarão, Capivari de Baixo e Florianópolis, através do Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Santa Catarina (DE MELO LISBOA e SANT'ANNA,1990; DE MELO LISBOA et al., 1992).

No presente trabalho, as estações de Tubarão, São Martinho e Criciúma foram monitoradas por voluntários, moradores dos locais em estudo, motivados pelo interesse no desenvolvimento da pesquisa. Os observadores voluntários (técnico Oto, responsável pela coleta e medida de pH na cidade de Criciúma (UNESC), João, responsável pela coleta e medida de pH na cidade de Tubarão, e Tiago, responsável pela coleta e medida de pH na cidade de São Martinho) receberam treinamento nos locais de coleta quanto aos cuidados a serem tomados com a coleta e realização das medidas de pH.

1.1 Justificativa

A poluição atmosférica pode ser considerada como a introdução direta ou indireta, de substâncias na atmosfera, resultante da atividade humana, que devido sua elevada concentração, tornam o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde humana e a qualidade do ambiente (FARMER, 1997). De acordo com Boubel et al. (1994, p.574) o ar não poluído é simplesmente um conceito, pois a atividade humana determina, por si só, que o ar não afetado pela mesma não existe em absoluto. Os problemas da poluição atmosférica existem em todas as escalas, desde a escala local até a escala global. Segundo Farmer (1997, p.246), as fontes individuais de emissões atmosféricas podem apresentar uma forte influência em áreas localizadas ou também afetar áreas muito distantes.

Na atmosfera existem diversas substâncias das quais grande parte se dissolvem na água ou reagem quimicamente, dependendo das características químicas predominantes e das condições físicas atmosféricas. As substâncias poluentes podem ter origem na emissão direta das fontes, ou podem ser formadas na atmosfera, através de reações fotoquímicas e químicas dos poluentes originais, principalmente por oxidação do dióxido de nitrogênio (NO_2) ou dióxido de enxofre (SO_2).

A água de chuva não tem a pureza que o senso comum lhe atribuiu, mas o fato é que, devido ao aumento da industrialização, somado ao crescente uso de veículos automotores, ela tem se tornado a cada dia mais impura. Parte desta impureza é natural e consiste sobretudo na presença de sais marinhos. A queima das florestas, as fuligens e gases que resultam de atividades antropogênicas também interferem no processo de formação das nuvens, resultando em chuvas ácidas.

Na região Sul de Santa Catarina, a queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão, está entre as fontes industriais que tem provocado alterações da qualidade ambiental em determinadas áreas, como ocorre nos municípios de Criciúma e Tubarão. A chuva ácida é uma das consequências desta poluição, provocando diversos impactos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo um dos mais importantes parâmetros nos estudos da poluição atmosférica. Dentro desse contexto, torna-se importante e oportuna a avaliação da acidez das águas de chuva coletadas nos municípios de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho, com ênfase para a avaliação da qualidade da água de chuva de Florianópolis e as simulações das trajetórias das partículas através do modelo Hysplit_4.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade das águas de chuva dos municípios de Tubarão, Criciúma, São Martinho e Florianópolis, com ênfase na identificação das possíveis influências marinhas e continentais, através das trajetórias das partículas simuladas utilizando o modelo Hysplit.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliar a composição química das águas de chuva de Florianópolis, através das medidas do potencial hidrogeniônico, análise dos cátions, dos ânions e metais-traço, para cada evento de chuva amostrado.
2. Relacionar as concentrações dos cátions, ânions e metais-traço encontrados nas águas de chuva de Florianópolis, com as possíveis influências das fontes de origem marinha e continentais, obtidas através das análises das trajetórias das partículas simuladas pelo modelo de dispersão Hysplit;
3. Avaliar o nível de acidez encontrado nas águas de chuva de Florianópolis, e compará-los com os níveis de acidez encontrados nas águas de chuva de Tubarão, Criciúma e São Martinho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

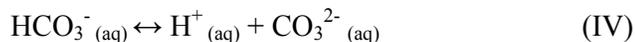
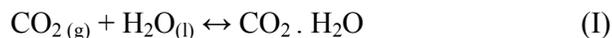
3.1 Chuva ácida

A chuva é um processo eficiente de remoção de material particulado, compostos químicos e gases poluentes presentes na atmosfera.

A ocorrência de chuvas ácidas é um problema ambiental muito conhecido mundialmente, em particular nas regiões de maior concentração industrial. A quantidade de substâncias depositadas e/ou transportadas pela chuva é influenciada principalmente pelas emissões locais e regionais, altitude em relação ao nível do mar e condições meteorológicas, como campo de vento e altura da camada de mistura (MIGLIAVACCA et al, 2005).

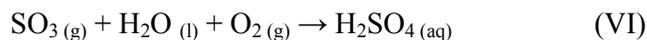
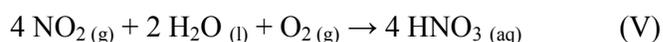
A queima de combustíveis fósseis para geração de energia, bem como a queima de biomassa, as emissões industriais e veiculares são as principais fontes de poluentes atmosféricos responsáveis pelo crescente aumento das concentrações de monóxido e dióxido de carbono; compostos de enxofre (dióxido de enxofre, sulfatos, ácido sulfúrico e sulfídrico); compostos de nitrogênio (óxidos de nitrogênio, nitritos, nitratos, amônia e ácido nítrico); compostos orgânicos de carbono (hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos); compostos halogenados (ácido clorídrico, ácido fluorídrico, cloretos e fluoretos) e material particulado (misturas de compostos no estado sólido ou líquido). Esses poluentes alteram as condições ácido-base dos aerossóis atmosféricos, e, como consequência a composição química da água de chuva.

A água de chuva apresenta caráter levemente ácido devido principalmente à presença no ar de ocorrências naturais de compostos de enxofre, de nitrogênio e de dióxido de carbono. Determinações dos níveis de acidificação e alterações na composição química da água de chuva têm sido verificadas ao longo das últimas décadas. Se as gotas de chuva formadas por condensação na atmosfera fossem constituídas somente de água, o pH observado deveria ser normalmente em torno de 7,00. Entretanto, a dissolução natural de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico nas diferentes formas de chuva, tende a diminuir o valor do pH. O pH natural das águas de chuva é levemente ácido devido à dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3), formado pelo equilíbrio entre o dióxido de carbono e a água (reações I e II), encontrados em abundância na atmosfera. Apesar de ser um ácido diprótico fraco, suas dissociações (reações III e IV) liberam quantidades suficientes de H^+ capazes de diminuir o pH do meio para 5,65. A chuva que apresenta um pH menor que 5,65, é considerada portanto, chuva ácida (BERNER; BERNER, 1996).

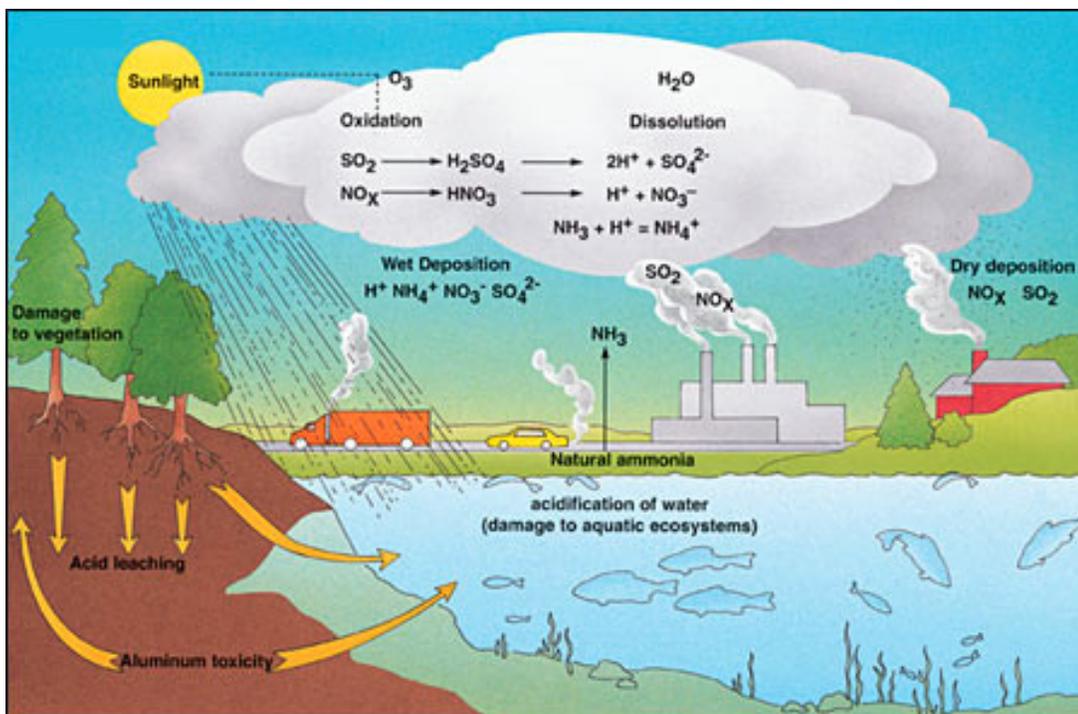


A acidificação das chuvas que apresentam valores de pH abaixo de 5,65 é atribuída à formação/dissolução de ácidos fortes. Dentre os componentes atmosféricos gasosos com maior impacto nos ecossistemas terrestres, destacam-se os compostos de nitrogênio e de enxofre. A elevada quantidade de gases contendo nitrogênio (NH_3 , NO e NO_2) e enxofre (SO_2) emitidos na atmosfera provenientes da combustão do carvão, gasolina e outros combustíveis fósseis, assim como dos resíduos agrícolas e da queima das florestas, são devolvidos à superfície terrestre através da água de chuva, geralmente sob a forma de ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (reações V e VI), respectivamente. Além disto, os gases SO_2 e o NO_x e seus derivados, os sulfatos e nitratos, antes de serem precipitados sobre a terra, contribuem para a degradação da visibilidade e para o aquecimento global (BERNER; BERNER, 1996).

Estes processos originam a chamada chuva ácida, que vem a ser uma enorme fonte de ácido sulfúrico e nítrico (BRADY; WEIL, 1999). Além disto, os gases SO_2 e o NO_x e seus derivados, os sulfatos e nitratos, antes de serem precipitados sobre a terra, contribuem para a degradação da visibilidade e para o aquecimento global (HARTMAN, 2005).



A queima de combustíveis fósseis para geração de energia está entre as principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos, pois libera resíduos gasosos, como óxidos de nitrogênio e de enxofre, que em contato com a água reagem formando ácido nítrico e ácido sulfúrico, presentes nas precipitações ácidas. Os poluentes atmosféricos são carregados pelos ventos, podendo viajar milhares de quilômetros, possibilitando que as chuvas ácidas atinjam grandes distâncias das fontes poluidoras, conforme ilustrado na Figura 1.

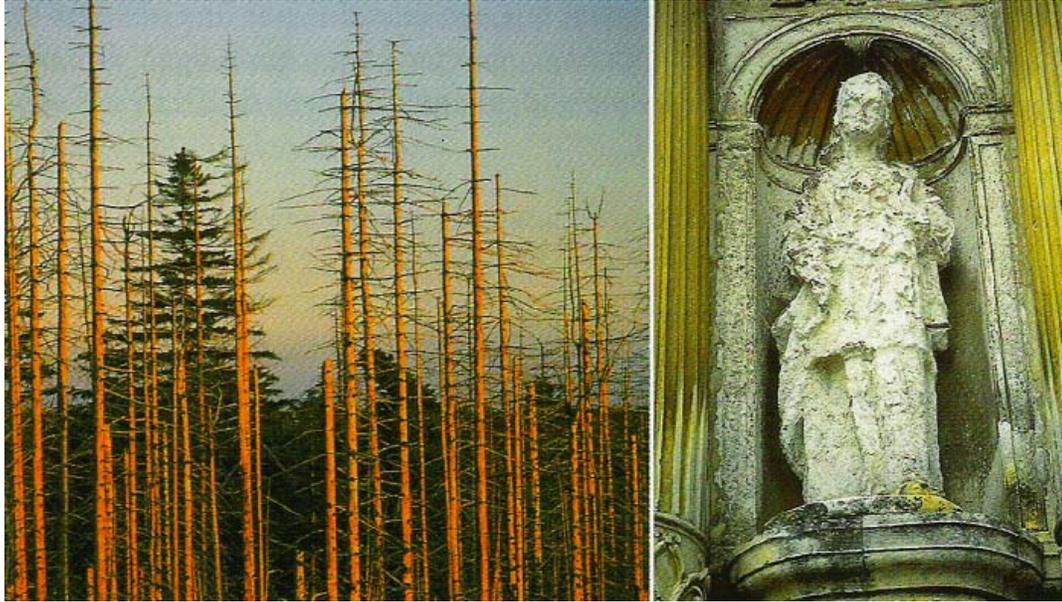


Fonte: Brookie - Education.

Figura 1. Formação de ácido sulfúrico e ácido nítrico, através da oxidação de óxidos de nitrogênio e enxofre, responsáveis pela formação da chuva ácida.

A chuva ácida, de uma forma geral, apresenta diversos impactos negativos, que podem ser observados diretamente no solo, na vegetação, nos ambientes aquáticos, em materiais e indiretamente sobre a saúde humana. A chuva ácida não mata árvores diretamente. Em vez disso, enfraquece-as danificando suas folhas, limitando os nutrientes disponíveis ou expondo-as lentamente a substâncias tóxicas liberadas do solo. Frequentemente, dano ou morte de árvores são resultados dos efeitos da chuva ácida em combinação com fatores que interagem. Além disso, a chuva ácida pode prejudicar colheitas, da mesma forma como faz com as árvores. Embora danificadas por outros poluentes existentes na atmosfera, como o ozônio, as plantações necessitam frequentemente, de que o solo seja corrigido com a adição de calcário moído, pois possui características alcalinas que neutralizam a acidez natural dos solos de algumas regiões (HARTMAN, 2005).

Em materiais, a chuva ácida contribui para a corrosão de metais e para a deterioração de pedras de mármore, bem como monumentos, estátuas e lápides, causando prejuízos para as cidades, pois exige uma manutenção mais frequente (GALLOWAY et al., 1982). Estes efeitos causados pelas chuvas ácidas estão representados na Figura 2.



Fonte: Netxplica ciências naturais, biologia e geologia.

Figura 2. Árvores e monumentos danificados através dos efeitos causados pela chuva ácida.

O trabalho de MIRLEAN et al., 2000, realizado na cidade de Rio Grande no Rio Grande do Sul, mostrou que existe predominância de precipitação levemente ácida, apresentando valores de pH entre 3,6 – 7,8.

Segundo VIEL (2001), em sua pesquisa realizada no campus da UFSC próximo ao prédio de laboratórios de química encontrou valores de pH entre 3,5 – 5,5, valores abaixo do valor de pH da água de chuva em equilíbrio com o CO₂ atmosférico, considerado 5,6.

MARQUES et al., 2006, encontraram valores de pH na faixa de 4,25 a 6,45, em seus estudos na cidade de Cuiabá – MT, caracterizando a presença de chuva levemente ácida na região.

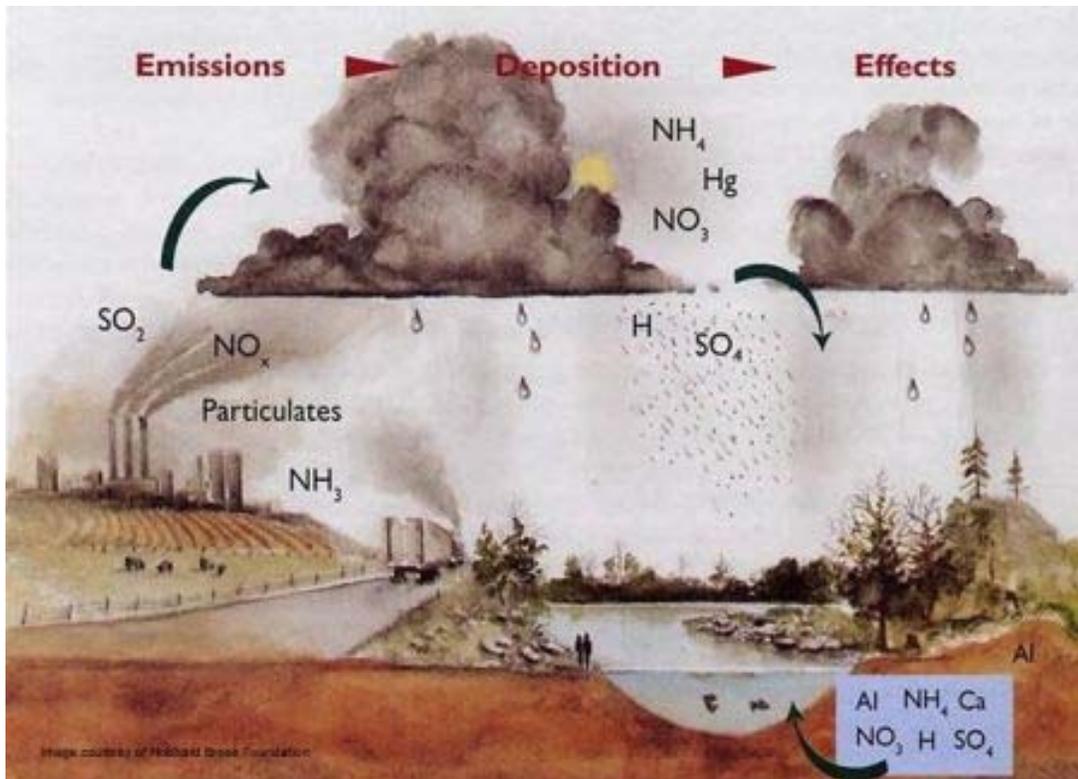
3.2 Espécies iônicas majoritárias na composição química da chuva

A água de chuva é composta por uma solução diluída de diversos cátions e ânions, é levemente ácida apresentando em sua origem um pH em torno de 5,65. Os compostos encontrados na água de chuva, derivados de diversas fontes emissoras, estão divididos em dois grupos distintos (BERNER; BERNER, 1996):

- ✓ Compostos derivados de partículas presentes no ar atmosférico, como sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca²⁺), cloreto (Cl⁻) e magnésio (Mg²⁺);

- ✓ Compostos derivados principalmente de gases atmosféricos, como o sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e amônia (NH_3^+).

Os compostos encontrados na composição da água de chuva, derivados de diversas fontes emissoras, que são depositados e que causam efeitos negativos ao meio ambiente, estão apresentados na Figura 3.



Fonte: Keetsa Pollution - Problem, 4 Dezembro, 2007.

Figura 3. Compostos encontrados na água de chuva, derivados de diversas fontes emissoras.

As concentrações dos íons presentes na água de chuva dependem da região e das influências meteorológicas. A qualidade da água de chuva que chega ao solo depende da natureza das espécies químicas encontradas. Além do mais, as nuvens podem incorporar e dissolver até o nível de saturação, todos os gases existentes na atmosfera. Alguns destes gases são altamente reativos quimicamente, sendo capazes de formar aerossóis ou de modificar a natureza química dos aerossóis existentes no interior das nuvens. Esse processo de limpeza da atmosfera através da incorporação de gases e aerossóis no interior das nuvens é denominado de *rainout*. Sendo assim, as águas de chuva apresentam uma qualidade inicialmente compatível com a qualidade das nuvens que lhe deram origem. Por outro lado, durante o seu

percurso em direção à superfície da Terra, as águas de chuva apresentam sua composição alterada em virtude do transporte de gases ou de aerossóis existentes abaixo do nível da base das nuvens. As partículas situadas abaixo do nível das nuvens são removidas pelas gotas de chuva através dos mecanismos de impacto inercial, interceptação e difusão browniana, enquanto que a concentração dos gases encontrada na água da chuva é influenciada por sua concentração na atmosfera, pelo tamanho das gotas de chuva e pelo valor de pH encontrado na água da chuva. A remoção dos gases e dos aerossóis abaixo do nível das nuvens através da chuva, é um processo de deposição úmida, denominado *washout*. Os processos de *washout* são observados principalmente em espécies que possuem um componente terrestre dominante como o cálcio, o potássio e o nitrato, uma vez que estes se encontram em maiores concentrações na atmosfera próxima ao solo (BERNER; BERNER,1996).

As principais fontes emissoras de íons para a atmosfera são o ambiente marinho (sal marinho), os continentes (poeira do solo) e a emissão através da queima de combustíveis fósseis (derivados do petróleo e do carvão mineral) e de biomassa. Devido ao fato que os cátions cálcio e potássio, presentes na água de chuva, estarem principalmente associados com a dissolução de poeira do solo, estes elementos podem ser utilizados como traçadores de massas de ar de origem continental (BERNER; BERNER,1996).

3.3 Poluentes aéreos e influências meteorológicas

Os poluentes aéreos são aqueles constituídos principalmente de óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, amônia, monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis, metais pesados e material particulado, gerados em diversas atividades industriais e nos grandes centros urbanos, devido à circulação de elevado número de veículos automotivos (BOUBEL et al., 1994, p. 574). Com a elevada concentração de gases e partículas provenientes de veículos automotores, estes tornam-se responsáveis pelos fortes decréscimos da qualidade do ar e significativos efeitos negativos na saúde humana, tanto à nível local como em áreas adjacentes afetadas pelo transporte de emissões (COLLS, 1997, p. 341).

O impacto na qualidade do ar depende das condições de dispersão dos poluentes que são emitidos pelas indústrias, que por sua vez é função da altura da chaminé, condições de emissão, relevo e meteorologia. Embora chaminés elevadas não constituam um processo de tratamento de gases, elas são uma forma eficiente e barata de impedir que a concentração de poluentes no ar atinja valores elevados, ao nível do solo, onde causariam desconforto e danos à saúde. Com chaminés na ordem de aproximadamente 200 metros, os poluentes são

transportados e dispersos para dezenas de quilômetros distante da fonte (GODOY, 1997). Utiliza-se previsões meteorológicas para prever condições desfavoráveis de dispersão de poluentes do ar.

Os estudos realizados pela comunidade científica internacional indicam que as principais fontes que contribuem para a poluição do ar em áreas urbanas são: o tráfego veicular, os aquecedores a gás, as emissões industriais e as emissões provenientes das termelétricas. O tráfego veicular, em particular, é responsável, por quase a totalidade das emissões de monóxido de carbono e de grande parte dos óxidos de nitrogênio e dos compostos orgânicos voláteis emitidos no ar em centros urbanos.

Condições meteorológicas (inversão térmica com pressões altas e ventos com velocidades baixas) desfavoráveis à dispersão de poluentes contribuem, para a degradação da qualidade do ar, podendo ocorrer episódios particularmente críticos de poluição atmosférica.

Os processos de urbanização de uma cidade produzem uma mudança radical nas propriedades atmosféricas e da superfície de uma região. Ayoade (1998), alerta que a poluição do ar afeta o clima das áreas urbanas de diversas formas. O próprio balanço energético das cidades sofre interferência, pois os poluentes refletem, dispersam e absorvem radiação solar.

Segundo Moreira e Tirabassi (2004, p. 166), o calor e a água, como produtos da atividade humana, acrescentam-se as fontes naturais de calor e água do sistema urbano. A consequência disto é que durante o dia a área urbana armazena mais calor e, durante a noite, especialmente em condições de vento fraco, a área urbana torna-se mais quente do que a área rural, sendo que a temperatura máxima encontra-se no centro da cidade, dando origem a conhecida “ilha de calor”. A ilha de calor tem uma influência direta sobre a capacidade difusiva da atmosfera e, portanto, sobre a diluição dos poluentes.

A estrutura de uma cidade apresenta também uma importante influência sobre o campo de vento, cuja velocidade geralmente diminui por efeito do atrito produzido através da superfície (edifícios de uma área urbana colocam uma resistência maior ao fluxo do vento em relação à área rural), enquanto a estrutura viária força a sua direção. Entretanto, pode-se considerar que a emissão dos poluentes atmosféricos em uma área urbana é devido essencialmente às fontes localizadas em diversas alturas. Como exemplo, próximo ao solo encontra-se o tráfego veicular e em locais mais altos, as chaminés industriais, incineradores de lixo e termelétricas para a produção de energia (MOREIRA; TIRABASSI, 2004, p. 166).

No Quadro 1 está representado as substâncias usualmente consideradas poluentes do ar e suas principais origens.

Quadro 1. Tipos de fontes e os principais poluentes emitidos na atmosfera.

Modalidade da Fonte	Tipos de Fontes	Poluentes
Antropogênicas Fixas	Processos Industriais	MP, SO _x , NO _x , CO, HC
	Caldeiras, Fornos e Aquecedores	MP, SO _x , NO _x , CO, HC
	Construção Civil	MP
	Queimadas Florestais	MP, Fumaça, SO _x , NO _x
	Exploração e beneficiamento	CO, HC
	Estocagem de materiais fragmentados	MP
Antropogênicas Móveis	Aviões	NO _x , HC, MP
	Navios e barcos	NO _x , HC, MP, SO _x , CO
	Automóveis e motos	NO _x , MP, CO, HC, Aldeídos
	Caminhões e ônibus	NO _x , HC, MP, SO _x , CO
Naturais	Oceanos	MP
	Decomposição biológica	SO ₂ , NO ₂ , HC
	Praias, dunas	MP
	Queimadas	CO, NO _x , MP, Fumaça
	Superfícies sem cobertura vegetal	MP

Fonte: Vanloon e Duffy, 2000.

3.4 Poluição atmosférica , saúde e padrões de qualidade do ar

A atmosfera é constituída de gases, partículas sólidas e líquidas. Além dos componentes naturais presentes na troposfera, são lançados na atmosfera gases e partículas, poluentes ou não que, sob diferentes condições meteorológicas de pressão, temperatura, umidade e radiação solar, sofrem reações químicas formando e removendo poluentes adicionais aos já emitidos.

Os gases poluentes presentes na atmosfera, são originados da produção primária e secundária. Os principais gases emitidos diretamente pelas fontes são os CO, SO_x, NO_x, CH₄, NH₃ e os compostos orgânicos voláteis (COV). Os gases de produção secundária são formados a partir de reações químicas e fotoquímicas na atmosfera, sendo exemplos o ozônio e hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos (HPA).

Além das ações nocivas ao meio ambiente, os gases tóxicos promovem aumento da morbidade e mortalidade da população. Os gases de efeito estufa (CO₂, O₃ troposférico, CH₄, N₂O e compostos halogenados) possuem um importante papel na alterações climáticas globais. Gases como os clorofluorcarbonos (CFC) e NO_x, emitidos na troposfera e que

atingem a estratosfera, são responsáveis pela destruição do ozônio estratosférico, que absorve a radiação ultravioleta prejudicial aos seres vivos.

Os gases possuem tempo de permanência na atmosfera que variam de minutos a séculos. O longo período de permanência e as consequências devido à sua presença na atmosfera, geram grandes discussões a respeito do controle das emissões de poluentes dos países desenvolvidos e em desenvolvimento.

Os aerossóis são partículas sólidas ou líquidas em suspensão em um gás. As partículas de aerossol atmosférico são constituídas por uma mistura de partículas de origem primária, aquelas originadas diretamente da fonte, e partículas secundárias, que são originadas da transformação gás-partícula. Os aerossóis que contribuem para a poluição atmosférica podem ser prejudiciais à saúde da população, influenciando diretamente em sua morbidade e mortalidade. Alguns aerossóis são cancerígenos, como por exemplo os aerossóis que contêm Arsênio, Cromo, Cádmio, Chumbo e compostos orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (SWIETLICKI et al, 1996). São responsáveis pela acidificação das chuvas, do solo e conseqüentemente da degradação de monumentos.

Os efeitos adversos da poluição atmosférica na saúde humana são muito antigos, havendo registros, obtidos em estudos arqueológicos, desde a época medieval. A partir da industrialização de grandes centros, vários períodos de altas concentrações de poluentes emitidos pelas indústrias, associados às condições meteorológicas desfavoráveis, mostraram na prática os efeitos dos poluentes sobre a saúde humana.

Mesmo com concentrações abaixo do padrão de qualidade do ar, o efeito da poluição na saúde do homem é mostrado estatisticamente, a partir da verificação da correlação entre variação de concentrações de poluentes e admissão em prontos socorros, e aumento de óbitos (MURRAY, 1998).

Os efeitos de toxicidade dos gases poluentes e do material particulado inalável da atmosfera são bem conhecidos na literatura. Através da respiração, os poluentes atingem as vias respiratórias, das narinas aos alvéolos pulmonares, promovendo diferentes processos de inflamação, que debilitam o sistema respiratório. Os efeitos adversos da poluição na saúde são mais visíveis em crianças, idosos e em pessoas que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares. A estas pessoas, os poluentes levam a um agravamento do quadro de saúde, promovendo infecções mais graves como bronquites, pneumonias, asma, câncer, até mesmo antecipação da morte (EPA, 2001).

Devido aos efeitos prejudiciais dos poluentes ao ser humano, foram definidos padrões de qualidade do ar. Os padrões de qualidade do ar definem, para cada poluente, o limite

máximo de concentração no qual a população pode ficar exposta, de forma a garantir proteção à saúde e bem estar, baseados em estudos de caracterização dos efeitos de cada poluente à saúde. Os padrões de qualidade do ar no Brasil, foram definidos pela portaria normativa nº 348 de 14/03/1990 do IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, e transformados em Resolução CONAMA nº 03/90. As evidências sobre os efeitos danosos do material particulado fino (PM_{2,5}) à saúde humana levaram a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) a criar um padrão de qualidade do ar específico para esta fração do particulado inalável (EPA, 2001).

No Quadro 2 está apresentado os padrões nacionais de qualidade do ar no Brasil, conforme o CONAMA.

Quadro 2. Padrões nacionais de qualidade do ar, conforme a Resolução do CONAMA Nº03/90

Poluentes	Tempo de Amostragem	Padrão Primário	Padrão Secundário	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24 horas (1)	240	150	Amostradores de grandes volumes
	MGA (2)	80	60	
Dióxido de enxofre	24 horas (1)	365	100	Pararosanilina
	MAA (3)	80	40	
Monóxido de carbono	1 hora (1)	40.000 (35ppm)	40.000 (35ppm)	Infra-vermelho
	8 horas (1)	10.000 (9ppm)	10.000 (9ppm)	Não dispersivo
Ozônio	1 hora (1)	160	160	Quimioluminescência
Fumaça	24 horas (1)	150	100	Reflectância
	MMA (3)	60	40	
Partículas Inaláveis	24 horas (1)	150	150	Separação Inercial/Filtração
	MAA (3)	50	50	
Dióxido de nitrogênio	24 horas (1)	320	190	Quimioluminescência
	MMA (3)	100	100	

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano;

(2) Média geométrica anual;

(3) Média aritmética anual.

A mesma Resolução Nº 03/90 do CONAMA estabeleceu níveis de qualidade do ar para episódios críticos, representada no Quadro 3.

Quadro 3. Níveis de qualidade do ar para episódios críticos, conforme a Resolução do CONAMA N.º03/90.

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
Partículas totais em suspensão (PTS) ($\mu\text{g.m}^{-3}$) 24h	375	625	875
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) 24h	800	1600	2100
SO ₂ X PTS ($\mu\text{g.m}^{-3}$)/ ($\mu\text{g.m}^{-3}$) 24h	65 x 10 ³	261 x 10 ³	393 x 10 ³
Monóxido de carbono (ppm) 8h	17.000	34.000	46.000
Ozônio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) 1h	400	800	1000
Fumaça ($\mu\text{g.m}^{-3}$) 24h	250	420	500
Partículas inaláveis ($\mu\text{g.m}^{-3}$) 24h	250	420	500
Dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) 1h	1130	2260	3000

3.5 Modelos matemáticos de dispersão atmosférica

Os modelos matemáticos de dispersão dos poluentes na atmosfera representam uma ferramenta interpretativa importante, capaz de melhorar o controle da qualidade do ar, aperfeiçoando planos que reduzam as emissões. Os fenômenos meteorológicos que atuam no processo de dispersão seguem uma seqüência de escalas (macroescala, mesoescala e microescala) de movimento em função da dinâmica da atmosfera (KAWANO, 2003).

A dispersão dos poluentes atmosféricos é influenciada pela movimentação do ar na micro e na mesoescala, e por ciclones e anticiclones na macroescala. Os fenômenos que ocorrem dentro de uma faixa vertical de dezenas de metros até 1km acima do solo (mesoescala) apresentam importância fundamental nos processos de transporte e dispersão sobre as emissões das fontes poluidoras. O transporte e diluição dos poluentes na micro e na mesoescala dependem dos fenômenos meteorológicos locais e da influência da topografia. Neste processo de dispersão, os fenômenos meteorológicos mais importantes incluem o vento (velocidade e direção), turbulência e estabilidade atmosférica (GODISCH, 1991).

O modelo matemático de dispersão atmosférica é uma ferramenta que pode descrever a causa (a fonte) de poluição com o efeito (a concentração do poluente atmosférico). Os modelos matemáticos de dispersão atmosférica contribuem para:

- A descrição e interpretação de dados experimentais;
- O controle em tempo real e/ou análise da qualidade do ar;

- Administrar as liberações acidentais e avaliar as áreas de risco;
- A identificação das fontes poluidoras;
- Determinar trajetórias de dispersão dos poluentes atmosféricos;
- A avaliação da contribuição de uma única fonte à carga poluidora;
- O planejamento do território.

Os modelos Lagrangeanos se diferenciam dos Eulerianos, porque utilizam um sistema de referência que segue o movimento de uma partícula na atmosfera. Nos modelos de trajetória das partículas, a dispersão de um poluente é simulada através de movimento de partículas, cujas trajetórias permitem calcular o campo de concentração das substâncias químicas desejáveis, a partir da hipótese básica de que as trajetórias destas partículas simulam o percurso das partículas do ar situadas na mesma posição no instante inicial (MOREIRA; TIRABASSI, 2004, p. 160).

Os modelos gaussianos baseiam-se na solução exata, mas não real, da equação de transporte e difusão na atmosfera, no caso em que o vento e o coeficiente de difusão turbulenta são constantes com a altura. A solução é forçada a representar situações reais através de parâmetros empíricos, denominados de sigmas. Podem ser modelos estacionários independentes do tempo, e considerados modelos tipo “pluma” e modelos tipo “puff”, que dependem do tempo (MOREIRA; TIRABASSI, 2004, p. 161).

3.5.1 Classificação dos modelos matemáticos de dispersão atmosférica

A escolha de um modelo matemático de dispersão está associada ao problema a ser resolvido e às características climáticas e orográficas do sítio em análise.

Segundo Moreira e Tirabassi (2004), os modelos podem ser classificados de acordo com:

As características da fonte e terreno:

- Fonte pontual ;
- Fonte de volume e área;
- Terreno plano;
- Terreno complexo.

A dimensão do campo que descreve:

- Modelo em escala local (distância da fonte inferior a 50 km);
- Modelo a meso-escala (campo de concentração na ordem de centenas de km);
- Modelo de circulação continental e planetária.

Resolução temporal da concentração produzida:

- Modelo episódico (resolução temporal inferior a uma hora);
- Modelo de breve intervalo temporal (resolução temporal superior ou igual a uma hora e inferior ou igual a 24 horas);
- Modelo climatológico (com resolução temporal superior a 24 horas).

Entre os conjuntos de modelos existentes em uso no mundo, com a devida aprovação da EPA (Environmental Protection Agency), destacam-se o HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model), o ISC3 (Industrial Source Complex) e o CALPUFF (Califórnia Puff Model), que devido as suas versatilidades de processamento simultâneo de diversas fontes e adequações às características meteorológicas e topográficas específicas, são largamente utilizados pelas empresas de Engenharia Ambiental e órgãos de controle ambiental.

Nesta pesquisa, trabalhou-se com o modelo de dispersão atmosférica HYSPLIT, utilizando-se os bancos de dados meteorológicos GDAS. As simulações das trajetórias das partículas geradas com até 72 horas, somente são possíveis com a utilização do modelo Hysplit.

3.5.2 Descrição do modelo HYSPLIT

O modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) é um sistema completo para cálculo de trajetórias simples a simulações complexas de dispersão e deposição de poluentes atmosféricos. As aplicações podem variar de uma necessidade de resposta a emergências atmosféricas, como no caso de liberações radioativas acidentais, aos perigos apresentados às operações de aviões devido a erupções vulcânicas e as avaliações rotineiras da qualidade do ar, tais como aquelas associadas com as emissões de poluentes antropogênicas (DRAXLER; TAYLOR, 1982).

Desenvolvido em conjunto pelo Laboratório de Recursos do Ar – ARL/NOAA – Air Resources Laboratory, pertencente ao NOAA (“*National Oceanic and Atmospheric Administration*”), e o Departamento Australiano de Meteorologia, o modelo utiliza aproximações de “puff” ou partícula e pode ser rodado on-line, na página da NOAA, ou através do “download” gratuito do software, também disponibilizado na página do laboratório (DRAXLER *et al*, 2005).

Segundo Draxler *et al* (2005), a versão inicial do modelo surgiu em 1982 e era utilizada somente para observação da velocidade dos ventos, sendo a dispersão suposta para se obter uma mistura uniforme durante o dia e nenhuma mistura no período noturno. Na revisão seguinte (DRAXLER; STUNDER, 1988), a variável de força de mistura foi introduzida baseando-se em um perfil de difusão com variação temporal e espacial. Em sua terceira versão (HYSPLIT 3, 1992), o uso de dados de velocidade do vento foi substituído por dados meteorológicos das análises ou das previsões a curto prazo dos modelos numéricos rotineiros de previsão do tempo. A versão atual (HYSPLIT_4) atualizou substancialmente seus algoritmos de estabilidade e mistura, sendo capaz de utilizar dados meteorológicos múltiplos e dados de saída de concentração. Futuras atualizações incluirão a assimilação de dados meteorológicos e de concentração de ar medidos localmente.

O método de cálculo do modelo é um híbrido entre as aproximações Euleriana e Lagrangiana. Os cálculos do advecção e difusão são feitos em uma estrutura lagrangiana, enquanto que as concentrações são calculadas em uma grade fixa. O transporte e a dispersão de um poluente são calculados supondo-se a liberação de um único “puff” com uma distribuição horizontal gaussiana. Um único puff liberado expandirá até que seu tamanho exceda a célula espacial do “grid” meteorológico e então se divida em diversos “puffs” (DRAXLER *et al*, 2005).

A direção da trajetória (*forward* e *backward*), pode ser calculada através de equações diferenciais, apresentando como referência, a variável tempo. A trajetória Forward é calculada em relação ao tempo presente/atual, e a Backward é calculada a trajetória reversa, ou seja, em relação ao tempo do passado.

3.5.2.1 Método de cálculo de trajetórias do modelo HYSPLIT

Supondo-se que uma partícula se deixe levar pelo vento passivamente, sua trajetória estará representada através da integral do tempo, em relação ao espaço, do vetor posição (Figura 4). A posição final se calcula a partir da velocidade através da posição inicial (P) e a posição da primeira aproximação (P’):

$$\mathbf{P}(t + \Delta t) = \mathbf{P}(t) + 0,5 [\mathbf{V}(\mathbf{P}, t) + \mathbf{V}'(\mathbf{P}', t + \Delta t)] \Delta t$$

$$\mathbf{P}(t + \Delta t) = \mathbf{P}(t) + \mathbf{V}(\mathbf{P}, t) \Delta t$$

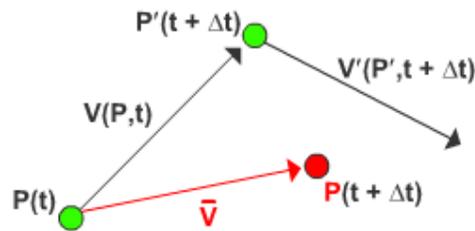


Figura 4. Ilustração dos vetores de posição das primeiras aproximações até a posição futura da trajetória das partículas de interesse.

Onde, P = posição inicial
 P' = posição da primeira aproximação
 P = posição futura (Trajetória)

3.5.2.2 Configuração do modelo HYSPLIT

O modelo HYSPLIT apresenta ferramentas que permitem o uso de saídas de diversos modelos, como por exemplo, GFS (Global Forecast System), ECMWF (European Centre to Medium Range Forecast Model), MM5 (Mesoscale Model 5), WRF Weather Research and Forecast Model, NAM (North American Model). Ele apresenta também, um programa capaz de converter os detalhes fisiográficos de uma região, como relevo, uso do solo e vegetação.

O modelo HYSPLIT pode ser utilizado em coordenadas sigma, de pressão, natural e isentrópica. A resolução espacial e o tamanho da grade das simulações, bem como a forma de coletar seus dados, são definidos pelo usuário. Assim, a calibração do Hysplit consiste na realização de testes de sensibilidade para escolher quais das opções apresentam melhores resultados.

3.6 Contaminação por metais pesados no meio ambiente

Embora a poluição atmosférica seja frequentemente relacionada como um produto do desenvolvimento da tecnologia moderna, a poluição ambiental causada por metais pesados iniciou-se com a domesticação do fogo. Nas cavernas, durante a queima de lenha e a conseqüente deposição de pequenas quantidades de traços de metais nesse ambiente, os níveis de metais foram sendo alterados. Portanto, com a descoberta da mineração e das técnicas de manuseio dos metais na Era Antiga, estava sendo constituído o elo entre a poluição por metais e a história da humanidade. Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, alguns desses elementos sendo benéficos, enquanto outros, danosos ao sistema biológico,

dependendo da dose e da forma química em que se encontram.

São denominados metais-traço, os elementos que compõem a fração inorgânica da água e que ocorrem em concentrações menores que 0,1% (1000,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Já metais-traço com densidade maior que $6,00 \text{ g.cm}^{-3}$, são denominados metais pesados. Estes elementos são de particular interesse, pois são potencialmente tóxicos para os seres humanos. Ainda que alguns sejam essenciais em pequenas quantidades, são tóxicos em quantidades maiores (PROCHNOW, 2005).

O meio ambiente contém metais pesados, resultado de processos industriais e naturais, como agricultura e pecuária. Em algumas situações, ocorre um aumento da quantidade de metais pesados no meio terrestre, aquático e atmosférico, gerando concentrações potencialmente tóxicas, onde, conseqüentemente o ser humano pode estar exposto. Alguns metais como cádmio, chumbo, cromo hexavalente, mercúrio, níquel, arsênio e berílio são reconhecidamente tóxicos para a população exposta, enquanto outros como, o ferro, cobre, manganês e zinco demonstram efeitos importantes para as funções celulares, podendo ser essenciais para o sistema imunológico do ser humano.

São inúmeras as fontes de contaminação do ar por metais. Podem ser tanto de origem natural como antropogênica, mas sua presença é mais significativa em atmosferas urbanas. Os metais-traço existem em grande parte na atmosfera na forma de óxidos, mas também podem apresentar-se na forma de cloretos, na qual tendem a serem mais voláteis, como no caso dos metais pesados: níquel, cádmio, mercúrio e cromo hexavalente. Dependendo das atividades antrópicas locais, podem também se apresentar na forma de sulfatos, nitratos, fosfatos, silicatos ou estruturas químicas mais complexas (DOMÉNECH, 1995).

Os seguintes metais serão de interesse na presente pesquisa: Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Fe e Mn.

3.6.1 Cádmio

O cádmio é um metal branco prateado, maleável e dúctil. É solúvel em ácidos diluídos. Seu íon divalente é incolor, mas o sulfeto de cádmio, apresenta uma coloração amarelada. É altamente resistente à corrosão, apresentando como ponto de ebulição 765°C e ponto de fusão 321°C . É solúvel em ácido e solução de nitrato de amônia. É ligeiramente solúvel em ácido nítrico e lentamente solúvel em ácido clorídrico a quente. É oxidado lentamente a CdO, através do ar (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O cádmio não é encontrado no meio ambiente como metal puro, sendo que na natureza

está associado a minérios de zinco. Pequenas quantidades de cádmio estão presentes no ar, na água, no solo e nas rochas. É encontrado também, nos grãos, carnes, laticínios e vegetais.

O cádmio e seus compostos apresentam baixa pressão de vapor, porém ocorrem na atmosfera na forma de material particulado suspenso, derivado de borrifos do mar, emissões industriais, queima de combustíveis fósseis ou erosão de solo. Em processos que envolvem temperaturas extremamente altas, como por exemplo indústria de ferro e aço, o cádmio pode volatilizar e ser emitido como vapor. Nos processos de combustão, é normalmente emitido associado a pequenas partículas passíveis de serem inaladas (diâmetro < 10 µm). O material particulado pode ser transportado a quilômetros de distância e a deposição pode ocorrer de 1 a 10 dias após sua emissão, o que faz com que possa haver contaminação em áreas distantes das fontes geradoras. O material particulado contendo cádmio é disperso pelo vento e pode depositar-se por gravimetria ou dissolver-se na umidade atmosférica e ser removido através da deposição úmida ou precipitação (CADMIUM ASSOCIATION, 2001).

A abundância de cádmio na crosta terrestre é em torno de 0,1 a 0,2 ppm (mg.kg⁻¹). Entretanto, o óxido de cádmio é a principal forma encontrada na atmosfera, embora os sais, como o cloreto de cádmio, possam ocorrer especialmente durante os processos de incineração (ATSDR, 1997).

A inalação de altas concentrações de cádmio em um período curto de tempo causa danos aos pulmões, levando a casos de edema pulmonar e óbito. A inalação de baixas concentrações a longo prazo pode provocar danos renais, pulmonares, propiciando, também o aparecimento de câncer (ATSDR, 1997).

O cádmio não está relacionado dentre aqueles compostos contidos na NR-15, do Ministério do Trabalho, que determina os “Limites de Tolerância¹”. No entanto, segundo a NR-9.3.5.1 – alínea “c”, deve-se considerar os valores da ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Esta determinação estabeleceu, portanto, que o índice biológico de exposição (BEI), a ser utilizado para o cádmio é de 0,01mg.m⁻³ de ar para o inalável² e 0,002 mg.m⁻³ de ar para o respirável. Para a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), o cádmio é classificado como provável carcinógeno para o homem, por inalação (Grupo B1). Enquanto que a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC)³,

¹ Entende-se por “Limite de Tolerância”, para os fins desta Norma, a concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral.

² Inalável – exposição pela via de absorção pulmonar, seja através das fossas nasais ou da boca.

classificou o cádmio como sendo um agente carcinogênico pertencente ao Grupo 1, ou seja, dentre aqueles que, comprovadamente, provocam o aparecimento de câncer em animais de experimentação e em humanos. Portanto, o cádmio é visto como um poluente importante para o mundo, sendo que após revisado pela IRPTC (International Register of Potentially Toxic Chemical of United Nations Environment Program) foi incluído na lista de substâncias e processos considerados potencialmente perigosos ao planeta.

3.6.2 Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado, macio, maleável e com alta densidade. Seu ponto de fusão é 327,4°C e de ebulição é 1.740°C. Dissolve-se facilmente em ácido nítrico em uma concentração de 8mol.L⁻¹ e, em ácido nítrico concentrado forma uma película protetora de nitrato de chumbo, que evita sua dissolução. O chumbo reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico, formando o cloreto e o sulfato de chumbo, ambos precipitados insolúveis. O chumbo elementar é atacado por ácidos orgânicos em presença de oxigênio (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Os níveis de chumbo no ar são frequentemente monitorados por diversos países, e essas concentrações variam muito de local para local. Grande parte do chumbo encontrado na atmosfera é proveniente de partículas finas, menores de 1µm em diâmetro. Essas partículas, quando lançadas ao ar, podem ser retiradas da atmosfera e transferidas para o solo através da deposição seca ou úmida. Aproximadamente 40 a 70 % da deposição do chumbo ocorrem por precipitação úmida, dependendo dos fatores como, localização geográfica e nível de emissão na área monitorada. O chumbo é removido da atmosfera de forma relativamente rápida. A deposição úmida é mais significativa do que a deposição seca para a remoção do chumbo da atmosfera (ATSDR, 1999).

Nos Estados Unidos, o Clean Air Act estabeleceu dois tipos de padrões de qualidade nacional do ar:

- O padrão primário, que visa estabelecer limites para a proteção da saúde pública, incluindo as populações sensíveis (crianças, asmáticos e idosos);
- O padrão secundário, que propõe limites para proteção do bem-estar público, incluindo proteção contra diminuição da visibilidade, danos aos animais, culturas, vegetação e construções.

O padrão (primário e secundário) para concentração de chumbo no ar foi estabelecido em 1,5 µg/m³, referente à média trimestral (USEPA, 2000). Já os valores-guia europeus

estabelecem um limite anual para o chumbo na atmosfera igual a $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (LEROYER et al., 2000, p. 281). Diversas pesquisas demonstram que as concentrações atmosféricas decrescem conforme a distância da fonte de emissão. Níveis de chumbo no ar próximos a fontes estacionárias onde as emissões não são controladas, como fundições de chumbo, variaram de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ na área de fundição a $1,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ a um quilômetro de distância (WHO, 2000).

Conforme a UNEP (1999), aproximadamente até 1970, quase toda a gasolina consumida no mundo continha chumbo e, em muitos casos, em concentrações acima de $0,14\text{g.L}^{-1}$. A partir do início dos anos 70, foram formados contínuos movimentos para a diminuição da concentração de chumbo na gasolina. Estes movimentos foram gerados devido às preocupações relacionadas aos efeitos sobre a saúde humana, e também pela necessidade de a gasolina estar livre de chumbo para permitir a utilização de conversores catalíticos, e conseqüentemente a redução de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.

Diversos países, como a Áustria (1993), Alemanha (1996), o Japão (1980), o Canadá (1993), os Estados Unidos (1996), a Suécia (1995) e a Dinamarca (1995), eliminaram completamente o uso de chumbo na gasolina. Em outros países, a gasolina contendo chumbo continua a ser vendida, embora em alguns destes países, a concentração do chumbo foi diminuída de forma significativa.

No Brasil, a utilização de chumbo tetraetila como aditivo na gasolina, tornou-se totalmente dispensável, a partir de 1993, quando através da Lei nº 7.823/93, ficou estabelecido a obrigatoriedade de se utilizar 22% de etanol como aditivo na gasolina (NEDER; COTTA, 1999).

O tamanho da partícula representa um fator relevante na determinação do transporte atmosférico do metal, pois partículas grandes, maiores que $20\mu\text{m}$, precipitam rapidamente e são depositadas relativamente próximas à fonte de emissão. Já as partículas menores podem ser transportadas a quilômetros de distância. Das emissões de chumbo lançadas pelos automóveis, cerca de 20 a 60% são depositadas próximas à fonte. As partículas de chumbo emitidas da combustão dos automóveis são menores do que $0,1\mu\text{m}$.

Estudos de mortalidade por câncer em humanos, tentando correlacionar exposição crônica ao chumbo e ocorrência de câncer, têm apresentado dificuldades no diagnóstico do risco relacionado ao metal. Isto acontece devido ao fato das populações expostas sofrerem diversas outras exposições sobrepostas a carcinógenos, como arsênio, cádmio, cromo hexavalente, além dos hidrocarbonetos aromáticos e tabagismo.

Estudos com animais de experimentação demonstram que sob elevadas concentrações

os compostos de chumbo inorgânico são carcinogênicos, principalmente para o rim. Baseado nestes estudos, a EPA e a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), classificam o chumbo elementar e os compostos inorgânicos no grupo 2B, considerados prováveis carcinogênicos para os humanos, e os compostos de chumbo orgânico foram classificados no grupo 3, sendo considerados não classificáveis como carcinogênicos (ASTDR, 1999).

3.6.3 Níquel

O níquel é um material prateado que ocorre naturalmente na crosta terrestre. É um elemento razoavelmente duro, com um brilho amarelado, devido em parte à existência de uma camada protetora de óxido. Ele é insolúvel em amônia e ligeiramente solúvel em ácido clorídrico, ácido sulfúrico a quente e solúvel no ácido nítrico. É resistente a corrosão, apresentando um ponto de fusão a 1.455°C e de ebulição a 2.730°C.

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes na natureza, vindo depois do ferro, do oxigênio, do magnésio e do silício. A concentração de níquel na crosta terrestre é cerca de 0,008%. As concentrações de níquel encontradas em mananciais estão compreendidas em uma faixa de 2,0 a 10,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Já nos oceanos, as concentrações de níquel variam em torno de 0,2 a 0,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (WHO, 2000).

O níquel atmosférico existe principalmente na forma de aerossóis, com diferentes concentrações nas partículas, dependendo do tipo da fonte. O metal é liberado para a atmosfera a partir das plantas em crescimento, em diferentes níveis, conforme a composição do solo (WHO, 2000). Queimadas produzem fumaça contendo partículas do metal. Parte do níquel atmosférico origina-se das poeiras dos meteoritos. As concentrações de níquel atmosférico em regiões remotas consideradas relativamente livres de emissões antrópicas, estão compreendidas em uma faixa, com valores menores do que 0,1 a 1 ng.m^{-3} nos oceanos e 1 a 3 ng.m^{-3} em áreas continentais (WHO, 2000).

De acordo com Sunderman et al. (1989, p. 5), a utilização de níquel e de seus compostos na indústria é muito diversificada. A aplicação de maior importância é a fabricação de aço inoxidável, pois o níquel é um elemento resistente à ação corrosiva de muitos ácidos, sais e álcalis. É um elemento muito utilizado na galvanoplastia, como camada-base no processo de eletro-coloração do alumínio. Serve também como catalisador em algumas reações de hidrogenação, como por exemplo, na fabricação de margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas.

A solubilidade do níquel na água e a biodisponibilidade para as plantas, é afetada

através do pH do solo, sendo que o decréscimo do pH geralmente libera o metal. A grande maioria dos compostos de níquel são relativamente solúveis em $\text{pH} < 6,50$. Entretanto, o metal existe predominantemente sob a forma insolúvel, como o hidróxido de níquel, em $\text{pH} > 6,70$. Portanto, a chuva ácida pode liberar o níquel a partir do solo e aumentar as concentrações do metal no lençol freático, elevando eventualmente o potencial de toxicidade para os microorganismos, animais e plantas (SUNDERMAN et al., 1988, p. 257).

Conforme a legislação brasileira, a Portaria 3.214, de 1978, do Ministério do Trabalho, em sua Norma Regulamentadora NR- 15, não apresenta Limites de Tolerância para o níquel. Porém na NR-9, é preconizado que se utilizem valores de entidade norte-americana American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Os limites de níquel no ar estabelecidos conforme ACGIH (2001), estão compreendidos em $1,5\text{mg.m}^{-3}$ para o níquel (elementar), $0,1\text{mg.m}^{-3}$ para o níquel como composto solúvel, $0,2\text{mg.m}^{-3}$ para o níquel na forma de composto insolúvel e $0,1\text{mg.m}^{-3}$ para o sulfeto de níquel . Para a ACGIH, o níquel na forma de composto insolúvel e o sulfeto de níquel, são considerados carcinogênicos.

3.6.4 Cromo

O cromo é um metal branco acinzentado, com ponto de ebulição igual a 2.642°C e ponto de fusão igual a 1.900°C . O cromo é solúvel em base forte, no ácido clorídrico concentrado ou diluído e no ácido sulfúrico concentrado a quente, mas é lentamente atacado pelo ácido sulfúrico diluído. É insolúvel no ácido nítrico (AZEVEDO; CHASIN, 2003)..

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas (ATSDR, 2000). O minério cromita é o composto de cromo mais abundante encontrado na natureza, contendo 40 a 50% de cromo (HSDB, 2000).

O cromo é emitido no ar através de processos industriais e processos de combustão, incluindo as queimadas de florestas (WHO, 2000). O estado de oxidação do cromo nas emissões não está definido quantitativamente, mas pode-se assumir que o calor da combustão pode oxidar proporções desconhecidas do elemento para a forma hexavalente. Enquanto suspenso no ar, esta forma é provavelmente estável, até que, ao se depositar no solo, pode entrar em contato com a matéria orgânica e reduzir-se a cromo trivalente.

O cromo está presente na atmosfera sob a forma particulada. O transporte e a distribuição da matéria particulada na atmosfera dependem do tamanho e da densidade da partícula. As partículas são depositadas na água e no solo através da chuva ou por meio de sedimentação. O diâmetro médio das partículas de cromo é de aproximadamente $1\mu\text{m}$ e a velocidade de deposição é de $0,5\text{ cm/s}$. As partículas de cromo com diâmetro $< 20\mu\text{m}$ podem

permanecer na atmosfera por longos períodos e conseqüentemente, são transportadas a grandes distâncias, o que não ocorre com partículas de diâmetros maiores (ATSDR, 2000).

Aproximadamente 40% do cromo está disponível na forma de cromo hexavalente, como cromato ou dicromato. O tempo de residência do metal na atmosfera é cerca de 10 dias. O cromo pode ser transportado na atmosfera como aerossol. Já o escoamento superficial da água de chuva no solo pode transportar tanto os compostos solúveis como os precipitados, para os rios. O cromo (VI) solúvel e não adsorvido e os complexos solúveis de cromo (III) podem ser lixiviados do solo para as águas profundas. Quanto maior o pH do solo, maior a capacidade de lixiviação do cromo (VI). Entretanto, o pH baixo presente nas chuvas ácidas pode facilitar a lixiviação no solo de compostos derivados do cromo (VI) e (III), solúveis em ácido. A concentração de cromo na água do mar está normalmente abaixo de $1,0\mu\text{g.L}^{-1}$ (ATSDR, 2000).

As principais fontes antropogênicas de contaminação ambiental de cromo e seus compostos são as emissões decorrentes das indústrias: de galvanoplastia; fabricação do cimento; soldagem de ligas metálicas; fundições; curtumes; fertilizantes. Além destas tem ainda as cinzas de carvão, incineração de lixo, lixos urbanos e industriais. Nestas atividades humanas nas quais o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente, o cromo aparece nas formas trivalente, hexavalente e elementar.

A toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o cromo (VI) considerado mais tóxico do que o cromo (III). Um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade é a facilidade que o cromo (VI) se introduz nas células, em comparação com o cromo (III).

Conforme a *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability* (1997), o cromo hexavalente está classificado em 16º lugar na lista das substâncias mais perigosas. Os principais efeitos reportados entre trabalhadores expostos a compostos de cromo foram alergia dérmica e problemas respiratórios. De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC, 1990, p. 257), o cromo hexavalente está classificado como carcinógeno do Grupo I. A exposição crônica a cromo foi associada com carcinoma celular e adenocarcinoma pulmonar em trabalhadores expostos a concentrações elevadas, aproximadamente 100 a 1000 vezes maiores do que aquelas encontradas no meio ambiente natural (ATSDR, 1993).

3.6.5 Cobre

O cobre pode ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos, apresentando-se na natureza tanto na forma elementar como na forma metálica. Entre as suas propriedades, destacam-se a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade e resistência a corrosão. A espécie metálica é estável em ambientes secos, reage lentamente com a umidade do ar formando um filme amorfo esverdeado de hidroxicarbonatos e hidroxissulfatos sobre a superfície do metal, protegendo-o contra qualquer tipo de oxidação. Esta forma é pouco solúvel em água e em solução salina, é solúvel em soluções ácidas somente na presença de um agente oxidante, como o ácido nítrico e o ácido sulfúrico concentrado. Na crosta terrestre, apresenta uma abundância natural de aproximadamente, 50mg.L^{-1} e nos oceanos $2,5 \times 10^{-4} \text{mg.L}^{-1}$. Como o cobre e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, sua erosão e lixiviação liberam quantidades significativas do metal, na forma de poeiras, para o ar atmosférico, para o solo e para as águas superficiais (JORDÃO et al., 1999).

A emissão de cobre no ar representa uma fração de 0,4% do cobre liberado para o meio ambiente (ATSDR, 1990).

As fontes antropogênicas de cobre incluem a emissão através de atividade de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pela queima de resíduos através dos incineradores industriais. Outras fontes de menor relevância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas e na agricultura, como fertilizantes, algicida e suplemento alimentar (WHO, 2000).

De acordo com Weng e Chen (2000, p. 945), o cobre pode ser lixiviado dos locais de disposição de resíduos, sendo que a forma do cobre nesses locais pode afetar a lixiviação, particularmente através da chuva ácida. Este processo aumenta consideravelmente quando o pH da água aplicada ao solo contaminado encontra-se abaixo de 3,4.

O cobre em concentração reduzida é um metal considerado essencial para o homem. A deficiência de cobre nos humanos é um indicativo de maior suscetibilidade a infecções bacterianas (DAMERON; HARRISON, 1998, p.1091).

Segundo Milne (1998, p. 1041), as quantidades requeridas para uma criança, variam de 0,1 a 0,5 mg.kg^{-1} de Cu de peso por dia. Já os adultos necessitam de 0,002 a 0,05 mg.kg^{-1} de Cu (1 a 3 mg por dia). Geralmente, as quantidades de cobre absorvidas pelo trato gastrointestinal decrescem com o aumento da ingestão do metal (WHO,2000).

3.6.6 Ferro

O ferro é o elemento mais abundante, correspondendo a 30% da massa total do planeta. É o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, depois do oxigênio, silício e alumínio (SIENKO; PLANE, 1997, p. 436).

Segundo Fresenius et al., (1998, p.804), a maior parte do ferro na crosta terrestre está presente como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidado na superfície da Terra a Fe^{3+} , forma insolúvel na água.

O ferro e seus compostos são liberados para a atmosfera principalmente sob a forma de material particulado. É removido por sedimentação ou através da água das chuvas, sendo essa remoção relacionada com o tamanho das partículas e com as condições meteorológicas do local, como a velocidade dos ventos e a temperatura do ar.

De acordo com Querol et al., (1999, p.89), as principais fontes naturais de contaminação do ferro correspondem ao desgaste natural das rochas contendo minérios de ferro, meteoritos e o escoamento superficial do metal. Entre as fontes antropogênicas de origem industrial, estão compreendidas as emissões através das atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e o uso de compostos de ferro como agente antidetonante da gasolina (ILO, 1997,p.63). Já entre as fontes antropogênicas de origem urbana estão os efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano. A utilização de fertilizantes na agricultura é outro fator relevante de contaminação ambiental de origem antropogênica (SHARMA et al., 2000, p.698).

O ferro é um elemento essencial a todas as formas de vida. A importância desse metal deve-se a sua incorporação a um grande número de enzimas e proteínas.

A intoxicação em curto prazo (aguda) é quase sempre acidental e é devida a ingestão de medicamentos contendo ferro, ocorrendo principalmente em crianças. A ingestão de aproximadamente 0,5g de ferro ou 2,5g de sulfato ferroso, produz manifestações de vômitos e ulceração do trato gastrointestinal, de uma a seis horas após a ingestão.

A IARC (The International Agency for Research on Câncer) classifica o processo de fundição do ferro e do aço como um processo carcinogênico para humanos. Substâncias carcinogênicas envolvidas no processo, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, sílica e fumos do metal, são identificados nesses ambientes de trabalho.

Não existem procedimentos preconizados e em rotina para vigilância da contaminação ambiental por ferro. O ferro não está presente na Norma Regulamentadora brasileira (NR-15), devido a toxicidade em longo prazo não estar comprovada.

3.6.7 Manganês

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, sob a forma particulada. É um metal abundante, compreendendo aproximadamente a 0,1% da crosta terrestre. Foi utilizado pelos romanos na fabricação de vidro. Encontra-se sempre sob a forma de ligante, sendo abundantes os óxidos, como pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), haumanita (Mn_3O_4), sulfetos, carbonatos e silicatos de manganês (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O manganês é o principal componente metálico nos nódulos, que são pontos ou cavidades nos quais há uma concentração de minerais, depositados nos oceanos. É um elemento abundante também nas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.

As concentrações de manganês que ocorrem naturalmente no ar são baixas, estando o metal presente sob diversas formas na atmosfera. A corrente de ar, seco ou úmido, contendo carbonatos, hidróxidos ou óxidos de manganês em baixas concentrações, pode transportar o metal para diversos ecossistemas. Os processos de combustão ou fusão podem originar finas partículas com alta concentração do metal, principalmente na forma de óxidos (WHO, 2000). O manganês tem sido encontrado em todas as amostras de material particulado atmosférico. A média anual em ambientes não poluídos e áreas rurais varia de 0,01 a $0,07 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Entretanto, em áreas industriais, as médias anuais podem ser maiores que $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Aproximadamente 80% do Mn encontrado no material particulado estão associados a partículas com diâmetro menor que $5 \mu\text{m}$, favorecendo a ampla distribuição do metal e a introdução no sistema respiratório (WEIGERT; RATTMANN, 1997, p.61).

O conteúdo de manganês nas águas é proveniente do solo e das rochas. Nos oceanos, o manganês é encontrado, principalmente, na forma de dióxido (MnO_2), produzido através da ação de bactérias sobre os sais do metal. O transporte do manganês é favorecido, principalmente através das variações de pH. Estudos demonstram que em meio ácido, o manganês circula na forma livre, podendo atingir águas subterrâneas (WHO, 2000).

Um valor de referência proposto recentemente pela Organização Mundial de Saúde para o metal no ar é de $0,15 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Este valor foi obtido em um estudo comparativo entre o comportamento de trabalhadores expostos ao dióxido de manganês, em um fábrica de bateria alcalina, e indivíduos não-ocupacionalmente expostos. Os trabalhadores expostos apresentavam falta de coordenação motora e retardo no tempo de reação. Os dados foram suficientes para desenvolver uma relação dose-resposta e calcular o NOAEL (Non Observed Adverse Effects Limit) para efeitos neurológicos, que é estimado em $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (WHO, 2000).

3.7 Espectrometria de absorção atômica

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos. Esses métodos podem detectar concentrações em partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb) e, em alguns casos, concentrações ainda menores, como partes por trilhão (ppt). Os métodos espectroscópicos são rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade (SKOOG, et al., 2006).

Tabela 1. Classificação dos métodos espectroscópicos atômicos.

Métodos de Atomização	Temperatura Típica de Atomização, °C	Tipos de Espectroscopia	Nome comum e Abreviações
Plasma acoplado indutivamente	6000 - 8000	Emissão	Espectroscopia de emissão em plasma acoplado indutivamente, ICPAES
		Massa	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, ICP-MS
Chama	1700 - 3150	Absorção	Espectroscopia de absorção atômica, EAA
		Emissão	Espectroscopia de emissão atômica, EEA
		Fluorescência	Espectroscopia de fluorescência atômica, EFA
Eletrotérmica	1200 – 3000	Absorção	Espectroscopia de absorção atômica eletrotérmica, EAAE
		Fluorescência	Espectroscopia de fluorescência atômica eletrotérmica, EFAE
Plasma de corrente contínua	5000 – 10000	Emissão	Espectroscopia de plasma , DCP-CC

Fonte: Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F. J.; Crouch, S.R., 2006.

A determinação de espécies atômicas somente é feita em meio gasoso, onde os átomos individuais ou íons elementares, se encontram separados uns dos outros. Conseqüentemente, a primeira etapa de todos os procedimentos de espectroscopia atômica é a atomização, um processo no qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma que produza uma fase

gasosa de átomos e íons. A eficiência e a reprodutibilidade da etapa de atomização, podem ter grande influência na sensibilidade, precisão e exatidão do método. Os plasmas indutivamente acoplados, chamas e atomizadores eletrotérmicos são os métodos de atomização mais amplamente utilizados. As chamas e os atomizadores eletrotérmicos são utilizados em espectrometria de absorção atômica, enquanto o plasma acoplado indutivamente é empregado em emissão óptica e em espectrometria de massa atômica (SKOOG et al., 2006). Na Tabela 1, está representado os métodos empregados para atomizar as amostras para estudos espectroscópicos atômicos.

3.7.1 Espectrometria de absorção atômica em chama (EAA)

A espectrometria de absorção atômica (AAS) passou por várias evoluções, até atingir as características atuais. Sua história começou em 1802 com os estudos das raias escuras no espectro contínuo do sol, realizados por Wollason. Em 1814, Fraunhofer estudou essas linhas mais detalhadamente. Já Brewster em 1820, realizou estudos de absorção na atmosfera do sol, e a técnica foi implementada após 45 anos por Kirchoff e Bunsen com a descoberta de que a matéria absorve luz no mesmo comprimento de onda que a luz é emitida. Em 1939 foi apresentado o primeiro trabalho analítico realizado por Woodson, que estudou a determinação de mercúrio no ar. A técnica foi introduzida em 1955 por Walsh na Austrália e por Alkemade e Milatz na Holanda. Walsh mostrou que íons metálicos podem ser reduzidos em uma chama, e que a concentração desses íons pode ser determinada através da absorção da luz monocromática incidente. O primeiro espectrômetro de absorção atômica comercial foi introduzido em 1959 e, desde então, a técnica foi sendo difundida e aperfeiçoada (SKOOG, 1997).

3.7.2 Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (EAAE)

A Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (EAAE) surgiu em 1959 proposta por Boris L'vov, que introduziu o forno de grafite para gerar átomos livres em espectrometria de absorção atômica. A idéia de Boris L'vov era que a atomização da amostra deveria ocorrer em um única etapa, dentro de um forno de grafite aquecido eletricamente, permitindo desta forma, alcançar uma melhor sensibilidade da técnica, com menor consumo de amostra. Assim, esta técnica ficou conhecida como espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, que faz uso de atomizadores metálicos ou de grafite, sendo este o mais comumente utilizado (SKOOG, 1997).

O uso da técnica de EAAE com forno de grafite ganhou um grande impulso desde a

introdução do conceito de STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace”) proposto por Slavim et al., 1981, sendo um conceito que faz uso formal do equipamento para reduzir as interferências a um mínimo, o qual inclui as seguintes condições que devem ser empregadas simultaneamente:

- Uso da plataforma;
- Medida de absorvância integrada;
- Uso de tubos de grafite com recobrimento pirolítico;
- Uso de forno de grafite com aquecimento transversal;
- Correção de fundo eficiente;
- Uso de modificador químico.

Os atomizadores eletrotérmicos oferecem simultaneamente as vantagens de uma alta sensibilidade e de empregar pequenos volumes de amostras. São utilizados os volumes de amostra entre 0,5 e 10 μL . Os limites de detecção para EAA eletrotérmica variam consideravelmente de um fabricante para outro, porque dependem do desenho do atomizador e das condições de atomização (SKOOG, 2006). A precisão dos métodos eletrotérmicos situa-se geralmente em uma faixa de 5% a 10%, comparada com 1%, que pode ser esperada para a atomização em chama ou plasma. A atomização eletrotérmica é aplicada somente quanto a atomização por plasma ou por chama produz limites de detecção inadequados ou quando a quantidade de amostras é extremamente limitada (SKOOG, 2006).

3.7.2 Cromatografia iônica

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é o tipo mais amplamente empregado de cromatografia por eluição. Esta técnica é utilizada por químicos para separar e determinar espécies em uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos. Na cromatografia líquida, a fase móvel é um solvente líquido, onde contem a amostra na forma de uma mistura de solutos. O tipo de cromatografia líquida de alta eficiência é definido pelo mecanismo de separação ou pelo tipo de fase estacionária, como por exemplo: cromatografia iônica ou troca iônica; cromatografia líquido-líquido ou partição; cromatografia líquido-sólido ou adsorção; cromatografia por afinidade; cromatografia por exclusão e cromatografia quiral (SKOOG, 2006). Atualmente existe dois tipos de cromatografia iônica em uso, a cromatografia de íons baseada em supressor e a de coluna única. Elas diferem no método utilizado para prevenir que a condutividade dos eletrólitos eluentes interfiram com a medida das condutividades dos analitos (SKOOG, 2006).

A cromatografia de íons utilizada na presente pesquisa, é baseada em supressor, onde a coluna do trocador iônico é seguida por uma coluna supressora que converte um eluente iônico em espécies não-iônicas que não interferem com a detecção condutométrica dos íons dos analitos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Localização da área de estudo

As áreas em estudo envolveram os municípios de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho. Florianópolis está localizada no Litoral Leste Catarinense e as cidades de Tubarão, Criciúma e São Martinho na Região Sul de Santa Catarina .

O Estado de Santa Catarina situa-se na América do Sul, mais precisamente na Região Sul do Brasil, entre os Paralelos 25°57'41" e 29°23'55" de latitude sul e entre os meridianos 48°19'37" e 53°50'00" de longitude oeste. Ao norte, Santa Catarina faz fronteira de 750 km com o Estado do Paraná. Já ao Sul com limita-se com o Estado do Rio Grande do Sul, através de 1014 km. A leste limita-se com o Oceano Atlântico, sendo que a linha litorânea com 561,4 km corresponde a 7% da costa brasileira. A oeste limita-se com a República Argentina, através de 211km. A Superfície do Estado é de 95.442,9 km², corresponde a 1,12% do território Brasileiro e a 16,57% da área da Região Sul.

A Região Sul do Estado de Santa Catarina está incluída entre as regiões que apresentam os níveis mais críticos de poluição do país. A poluição existente nesta região está atribuída às atividades de extração do carvão mineral. Devido a baixa qualidade deste carvão (altos teores de cinzas e de enxofre), anualmente são produzidas toneladas de rejeitos. Além da ocupação indevida do solo, estes rejeitos provocam a poluição atmosférica através da liberação de material particulado, emissão de gases e metais pesados. Parte deste carvão é queimado no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, situado no município de Capivari de Baixo, ao lado de Tubarão, liberando na atmosfera importantes quantidades de gases, material particulado e metais pesados.

A extração de carvão em Santa Catarina iniciou na primeira metade do século XIX, impondo uma nova paisagem social associada à ideologia do progresso e da modernidade na Região Sul de Santa Catarina (CAROLA, 2004). A preocupação com o impacto desta atividade econômica em relação ao meio ambiente e, conseqüentemente à saúde da população, teve início em 1978, quando a FATMA (Fundação do Meio Ambiente) através do Instituto de Pesquisas Hidráulicas, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, promoveu

a elaboração do Diagnóstico Ambiental da Região Sul Catarinense. Estas pesquisas obtiveram dados quantitativos e qualitativos de grande importância para o planejamento da política ambiental do Estado, sinalizando esta região como área crítica.

4.1.1 Município de Florianópolis

O Município de Florianópolis, possui 54 km de comprimento por 18 km de largura e uma área territorial de 424,40 km², dos quais aproximadamente 29 km² são de rios e lagoas, além de grande diversidade no que diz respeito aos aspectos físicos, como geologia, topografia, hidrografia e vegetação. Situa-se entre a latitude de 27°59'93" e longitude de 48°51'93". Sua população está estimada em 396.723 habitantes (de acordo com o último levantamento do IBGE - MISAN/RMMW/População Área Territorial 2007). Localiza-se à leste do Estado de Santa Catarina e é banhada pelo Oceano Atlântico. Grande parte de Florianópolis (97,23%) está situada na Ilha de Santa Catarina, onde se localizam mais de 100 praias. Florianópolis possui em seu cenário natural, praias, restingas, manguezais e dunas. A temperatura média anual é de aproximadamente 24°C. O clima é mesotérmico úmido, com precipitação significativa e bem distribuída durante o ano. A precipitação pluviométrica atinge uma média anual de 1200 mm. A economia da cidade está baseada no turismo, nas atividades do comércio, construção civil e prestação de serviços públicos.

4.1.2 Município de Tubarão

O município de Tubarão, localizado na Região Sul de Santa Catarina, possui uma área territorial de 284 Km². Situa-se entre a latitude 28°44'72" e longitude 48°95'87". Limita-se ao sul com Jaguaruna, a sudoeste com Treze de Maio, a oeste com Pedras Grandes, a noroeste com São Ludgero, ao norte com Gravatal, a leste com Capivari de Baixo e a sudeste com Laguna. Tubarão é a cidade pólo da microregião da AMUREL - Associação dos Municípios da Região de Laguna. De acordo com o IBGE (2007), sua população está estimada em 95.341 habitantes, sendo que 78,25% estão localizados na zona urbana e 21,75 na zona rural. De acordo com Godoy (2001), em Tubarão a combustão do carvão mineral é o principal alvo das queixas da população, uma vez que o município vizinho de Capivari de Baixo, está localizado o maior complexo termelétrico da América do Sul, a Usina Termelétrica Jorge Lacerda, que está localizada aproximadamente a 6 Km do centro da cidade de Tubarão e que lança diariamente cerca de 60 toneladas de material particulado (cinzas oriundas da combustão do carvão mineral, além de outras substâncias como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono).

4.1.3 Município de Criciúma

O município de Criciúma pertencente a Região Sul de Santa Catarina, está localizado a uma altitude de 46,00 metros acima do nível do mar. Possui uma área territorial de 236 km², latitude 28°68'95" e longitude 48°40'70". Sua população está estimada em 185.506 habitantes (de acordo com o último levantamento do IBGE - MISAN/RMMW/População Área Territorial 2007). Seu clima é temperado com temperatura média entre 15 e 30°C. Foi fundado no século XIX por italianos, que instalaram a primeira mina de carvão do sul do país. Atualmente o município tem sua economia baseada nos setores das indústrias de plásticos e descartáveis plásticos; metal-mecânica; confecções; cerâmica; caloríficos e extração mineral.

4.1.4 Município de São Martinho

O município de São Martinho pertence à Região Sul de Santa Catarina, está localizado a uma latitude de 28°16'47" e longitude 48°97'92". Sua população está estimada em 3.194 habitantes (de acordo com o último levantamento do IBGE - MISAN/RMMW/População Área Territorial 2007). Apresenta um clima mesotérmico úmido, com temperatura média anual de 20°C e uma altitude acima do nível do mar de 38 metros. É um município rural, cuja agropecuária é a base da econômica da cidade, destacando-se o plantio de milho, feijão e fumo, a pecuária, com criação de bovinos, suínos e aves. Os habitantes de São Martinho vivem intimamente ligados à agricultura. No município não existem indústrias e a agricultura é familiar. Os empreendimentos locais garantem a geração de empregos e valorizam o trabalho do artesão.

4.2 Amostragem da Água de Chuva

As amostras de água de chuva analisadas no desenvolvimento deste trabalho foram coletadas através de um Coletor Volumétrico de Chuva, projetado pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC. O coletor de água de chuva é composto de funil de fibra (1m²) apoiado em quatro armações de aço galvanizado a 1,5m do solo e um frasco coletor de vidro (5L), conectado a uma mangueira de ligação, conforme ilustrado nas Figura 5 e Figura 6. A principal razão para se ter projetado um coletor com uma área de captação desta grandeza consiste em obter volumes suficientes de água de chuva, para as inúmeras análises a serem efetuadas, mesmo na presença de chuvas de baixa intensidade.

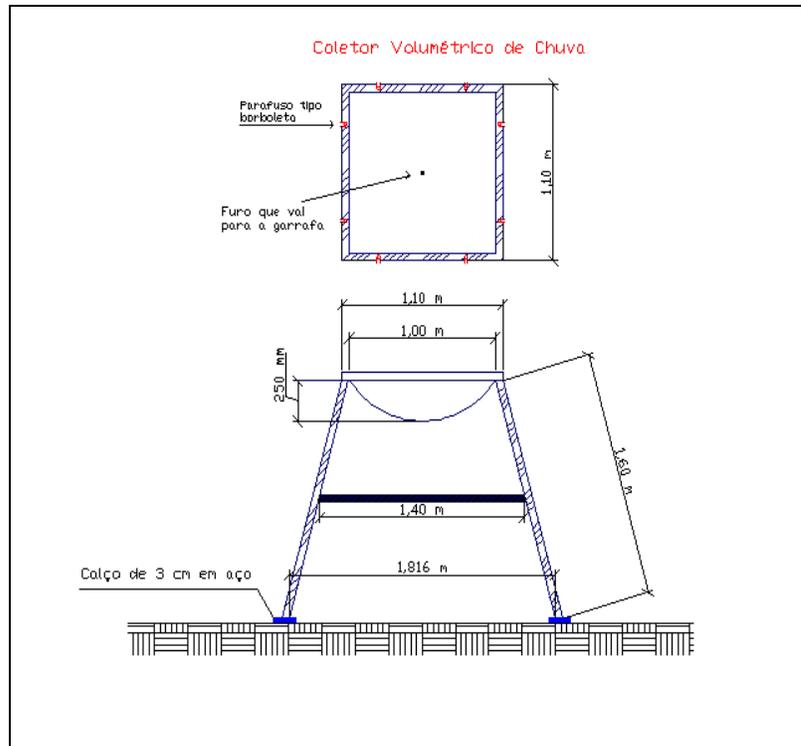


Figura 5. Representação esquemática do coletor volumétrico de água de chuva utilizado na presente pesquisa.

4.2.1 Metodologia empregada para a coleta das amostras das águas de chuva

O período de amostragens das águas de chuva coletadas em Tubarão, Criciúma e São Martinho, foi de fevereiro a novembro de 2005. A metodologia aplicada para coleta das amostras neste período, iniciou com amostragens e medidas de pH em intervalos de cinco minutos, do início da chuva até os primeiros 40 minutos, dependendo do evento chuvoso (porque há eventos de curto período que não cumprem os 40 minutos de coleta direta). Os observadores voluntários responsáveis pela coleta e análise de pH das amostras das estações de Tubarão, Criciúma e São Martinho, receberam treinamento (coleta das amostras, calibração do pHmetro, análises de pH e medidas a serem tomadas para eliminar possíveis contaminações durante o procedimento) no local em que foi efetuado a pesquisa.

Em um segundo momento da pesquisa, foi realizado a coleta das águas de chuva somente na cidade de Florianópolis no período e agosto a novembro de 2006. A metodologia aplicada para coleta das amostras neste período iniciou com amostragens e medidas de pH em intervalos de cinco minutos do início da chuva até um período de 40 minutos, dependendo do evento chuvoso (porque há eventos de curto período que não cumprem os 40 minutos de coleta direta).

As amostras de água de chuva coletadas em intervalos de cinco minutos foram acondicionadas em frascos de polietileno. Utilizou-se um frasco de polietileno para cada intervalo de cinco minutos coletado. As medidas de pH da água de chuva foram efetuadas em cada intervalo de cinco minutos. Após as medidas de pH em cada intervalo da coleta, misturou-se as águas de chuva coletadas em cada intervalo em um frasco de 5 L e obteve-se um valor de pH da mistura, que consiste da mistura homogênea das águas de chuva coletadas em cada intervalo de cinco minutos, do início da chuva até os 40 minutos (monitoramento realizado em 2005 e 2006).

As amostragens de água de chuva foram realizadas através de um coletor volumétrico, (conforme apresentado no item 4.1.1). Os coletores foram instalados 1,5m acima da superfície do solo. As áreas adjacentes aos pontos de coleta eram abertas, ou seja, sem obstáculos que pudessem mudar significativamente a direção do vento ou que pudessem influenciar na quantidade ou qualidade da água de chuva coletada. A frequência de amostragem ao longo do trabalho foi por evento chuvoso, com as amostras sendo separadas em várias alíquotas, para a realização das análises físico-químicas, dos cátions, ânions, e metais pesados.

O procedimento de limpeza dos coletores volumétricos e dos frascos coletores das amostras de água de chuva foram realizados em cada evento de chuva coletado. Efetuou-se a limpeza dos coletores volumétricos e frascos para a amostragem com água deionizada e água Tipo I (Ultra-pura) através de várias lavagens (5 vezes). Após a coleta, as amostras para análise de metais foram preservadas com ácido nítrico bidestilado (Aldrich) e as amostras para análise físico-química foram acondicionadas em temperatura aproximadamente de 4°C.

4.2.2 Determinação dos pontos de amostragem

Para efetivar este estudo, foram implementadas uma estação de amostragem em cada uma das cidades estudadas, ou seja, Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho. As estações de Tubarão, Criciúma e São Martinho foram monitoradas por um observador voluntário (Quadro 4). A estação de amostragem localizada em Florianópolis, foi monitorada pela pesquisadora da presente pesquisa.

Quadro 4. Relação dos observadores voluntários da presente pesquisa.

Observadores voluntários	Estação de Amostragem	Período de Amostragem
João Oto	UNESC – Criciúma	01/04/2005 a 11/11/2005
José de Souza	Residência – Tubarão	10/03/2005 a 06/11/2005
Tiago das Neves	Residência – São Martinho	26/02/2005 a 08/08/2005
Renata F. Martins	UFSC - Florianópolis	15/08/2006 a 29/11/2006

Na Figura 6 está apresentada a estação coletora de água de chuva de Florianópolis, localizada precisamente na latitude $27^{\circ}59'93''S$ e longitude $48^{\circ}51'93''W$. O coletor volumétrico foi instalada no campus da UFSC, próximo a Biblioteca Central, onde há um intenso fluxo de veículos leves (automóveis) e pesados (ônibus).



Figura 6. Coletor volumétrico instalado no campus da UFSC.

Na Figura 7 está apresentada a estação coletora localizada na cidade de Criciúma, localizada precisamente na latitude $28^{\circ}68'95''S$ e longitude $49^{\circ}40'70''W$. O coletor volumétrico foi instalado no campus da UNESC, próxima à atividades industriais.



Figura 7. Estação coletora em Criciúma, campus da UNESC.

Na Figura 8 está apresentada a estação coletora localizada na região central da cidade de Tubarão, localizada precisamente na latitude $28^{\circ}44'72''\text{S}$ e longitude $48^{\circ}95'87''\text{W}$. O coletor volumétrico foi instalado na residência de um observador voluntário.



Figura 8. Estação coletora em Tubarão, residencial.

Na Figura 9 está apresentada a estação coletora de água de chuva do município de São Martinho, localizada precisamente na latitude $28^{\circ}16'47''\text{S}$ e longitude $48^{\circ}97'92''$. O coletor volumétrico foi instalado na residência de um observador voluntário.



Figura 9. Estação coletora em São Martinho.

4.3 Análises físico-químicas das águas de chuva

As análises físico-químicas das amostras de água de chuva foram realizadas no Laboratório LIMA do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

4.3.1 Medidas do Potencial Hidrogeniônico (pH)

As medidas de pH das amostras de água de chuva foram efetuadas através do método potenciométrico, utilizando-se um pHmetro Lutron-206 (precisão de 0,02 unidades de pH), calibrado com soluções tampão de pH 7,00 e pH 4,00 (Synth), conforme Figura 10.

As medidas de pH das amostras de água de chuva foram realizadas imediatamente após a coleta, em intervalos de cinco minutos, durante um período de quarenta minutos. Após os primeiros 40 minutos de chuva, mediu-se o pH de uma amostra representativa deste intervalo de tempo. As medidas de pH das amostras de água de chuva foram realizadas imediatamente após a coleta, em cada intervalo de cinco minutos. Após as medidas de pH em cada intervalo da coleta, misturaram-se as águas de chuva coletadas em cada intervalo em um frasco de 5 L e obteve-se um valor de pH da mistura, que consiste da mistura homogênea das águas de chuva coletadas em cada intervalo de cinco minutos, do início da chuva até os 40 minutos (monitoramento realizado em 2005 e 2006).



Figura 10. pHmetro utilizado para as medidas de pH das águas de chuva das estações coletoras.

4.3.2 Medidas de Condutividade

A condutividade de uma água mede sua capacidade de conduzir a corrente elétrica. Determinada no vapor condensado, ela permite o julgamento de sua pureza, pois representa uma medida direta de substâncias ionizáveis. A água quimicamente pura, é altamente resistente à passagem da corrente elétrica, apresentando uma condutividade extremamente baixa (APHA,1992). Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água. A condutividade é determinada fisicamente através da medida da resistência específica de uma célula eletrolítica conectada a um circuito externo, consistindo de uma ponte de Wheastone, alimentada por uma corrente alternada de baixa voltagem e perfeitamente simétrica. As análises de condutividade foram realizadas através de um condutímetro Lutron CD 4303 (precisão de 1% da escala), utilizando-se uma micro-célula termostatizada a 25°C. As medidas de condutividade foram realizadas imediatamente após a coleta das amostras. A faixa de leitura do instrumento foi aferida experimentalmente, comparando a sua resposta com a verdadeira condutância da solução padrão de cloreto de potássio 0,01M (Nuclear, grau P.A.). Esta análise prossegue os cumprimentos dos requisitos estabelecidos pelo método American Public Health Association – Standard methods for the examination of water and wastewater. As análises foram realizadas no Laboratório do LIMA, pertencente ao Departamento de Engenharia Ambiental da UFSC.

4.3.3 Análise de Dureza

A análise de dureza total das águas é atribuída à presença de sais solúveis de cálcio e magnésio. O termo dureza indica basicamente a quantidade destes dois cátions, devido estes estarem presentes em maior quantidade dissolvidos na água.

A dureza é dividida em: temporária e permanente. A dureza temporária é também conhecida por “dureza de bicarbonatos”. Sendo que os bicarbonatos de cálcio e magnésio, pela ação de substâncias alcalinas se transformam em carbonatos, que são insolúveis. Já a dureza permanente deve-se a presença de sulfatos ou cloretos de cálcio ou magnésio, que reagem com as substâncias alcalinas, formando também os carbonatos (APHA,1992).

De acordo com PEREIRA et al. (1987), há uma relação entre dureza total e alcalinidade total, onde:

- ✓ Dureza total > alcalinidade total, a água contém dureza de carbonatos e de bicarbonatos;
- ✓ Dureza total = alcalinidade total, a água contém somente dureza de carbonatos;
- ✓ Dureza total < alcalinidade total, a água possui somente dureza de carbonatos, o excesso de alcalinidade corresponde a carbonatos e bicarbonatos de sódio.

As análises de dureza da água foram realizadas através do método volumétrico de complexação, o qual consiste de uma titulação cujo agente complexante é etilendiaminatetracético (EDTA) 0,01 M padronizado, e o eriocromo T como indicador. Este agente complexante possui a propriedade de unir-se a cátions inorgânicos como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} para formar um complexo solúvel. As análises de dureza foram realizadas no dia seguinte após a coleta das amostras. Esta análise prossegue os cumprimentos dos requisitos estabelecidos pelo método American Public Health Association – Standard methods for the examination of water and wastewater: titrimetric method EDTA. As análises foram realizadas no Laboratório do LIMA, pertencente ao Departamento de Engenharia Ambiental da UFSC.

4.4 Análises Químicas

4.4.1 Análise dos cátions – Na^+ e K^+

A composição química da água de chuva é influenciada pelas partículas presentes na atmosfera (aerossóis), que podem atuar como núcleos de condensação para o vapor d'água ou serem removidos da atmosfera através da chuva (REIMANN et al.,1998). A presença de diferentes espécies químicas nas precipitações atmosféricas é o reflexo da composição do ar

atmosférico na troposfera. Entre as espécies mais abundantes presentes nas águas de chuva encontram-se dois grupos principais:

- a. Íons derivados primariamente das partículas presentes no ar (Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio e Cloreto);
- b. Íons que provêm principalmente dos gases atmosféricos (Sulfato, Nitrato e Amônia).

Essas espécies são derivadas principalmente de contribuições marinhas (aerossóis marinhos), do continente (poeira dos solos, emissões biológicas) e de fontes antrópicas (emissões industriais, emissões veiculares e queima de biomassa).

Em uma atmosfera considerada não poluída, as concentrações de íons nas águas de chuva seguem uma ordem hierárquica decrescente, baseada nas fontes de contribuições marinhas e continentais.



Marinha

Continental e antropogênica

Esta ordem demonstra que os cátions cloreto, sódio e magnésio encontrados nas águas de chuva podem ser originados de contribuições marinhas, enquanto que o cálcio tem origem predominantemente continental. Ou seja, a importância relativa de cada íon fica expressa por sua posição representada na seqüência, onde da esquerda para a direita indica a importância das fontes de contribuição marinha em relação às fontes de contribuição continental e antropogênica (VANLOON et al., 2000). As concentrações dos íons majoritários presentes nas águas de chuva de origem continental ou marinha reportadas pela literatura estão apresentadas na Tabela 2.

Os cátions sódio (Na^+) e potássio (K^+) foram analisados através da Fotometria de chama (Orion). As amostras foram preservadas com ácido nítrico bidestilado e analisadas sete dias após a coleta. As soluções analíticas utilizadas foram da Aldrich Chemical Company. As análises foram realizadas no Laboratório de Absorção Atômica da Central de Análise, pertencente ao Departamento de Química da UFSC.

Tabela 2. Concentrações típicas de íons majoritários nas águas de chuva de origem continental e marinha ($\mu\text{mol.L}^{-1}$).

Íon	Contribuição Continental	Contribuição Marinha
Na^+	8,70 a 43,5	43,5 a 217,5
Mg^{2+}	2,06 a 20,6	16,5 a 61,7
K^+	2,56 a 7,67 ^a	5,44 a 15,3
Ca^{2+}	2,49 a 74,8 ^a	5,00 a 34,4
H^+	pH = 4 a 6	pH = 5 a 6
Cl^-	5,64 a 56,4	28,2 a 282,1
SO_4^{2-}	10,5 a 31,2 ^{a,b}	10,5 a 31,2
NO_3^-	6,45 a 21,0 ^b	1,61 a 8,06

Fonte: Adaptada de BERNER & BERNER, 1996.

^a Áreas remotas continentais: $\text{K}^+ = 0,512$ a $1,79 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $\text{Ca}^{2+} = 0,499$ a $4,99 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $\text{SO}_4^{2-} = 2,08$ a $8,33 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

^b Áreas poluídas: $\text{SO}_4^{2-} = 31,2$ a $83,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $\text{NO}_3^- = 16,1$ a $48,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

4.4.2 Análise dos ânions - Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^-

As chuvas ácidas, assim consideradas quando apresentam pH inferior a 5,70 referem-se tanto à deposição seca como a úmida. Uma vez precipitada no meio ambiente, destroem florestas, corroem monumentos, matam os lagos, alteram a saúde do homem e também dos ecossistemas. As fontes naturais que acidificam as águas de chuva consistem da presença de sais marinhos (BRILHANTE; CALDAS, 2004). Os principais gases e fuligens que resultam das atividades antropogênicas e que interferem no processo de formação das nuvens, acidificando as chuvas, são os óxidos de enxofre (SO_x) e os óxidos de nitrogênio (NO_x), ambos provenientes principalmente da queima dos combustíveis fósseis, derivados do carvão e do petróleo. Estes óxidos, quando na presença da radiação solar e de catalisadores, formam os ácidos sulfúrico e nítrico, resultantes da combinação do vapor d'água com partículas de sulfatos (SO_4^{2-}) ou nitratos (NO_3^-) (KELLER, 1996).

Os ânions cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-) foram analisados através da cromatografia iônica, em um cromatógrafo Dionex (Modelo DX-120), equipado com um detector de condutividade iônica (Figura 11).

Utilizou-se coluna de separação aniônica modelo Íon Pac^R AS14A-Ultra II 4 mm-PIN 061561, com solução eluente de $1,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Na_2CO_3 e $1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ de NaHCO_3 . A vazão da solução eluente foi de 1 mL.min^{-1} .

Os padrões utilizados para a quantificação das amostras foram: Nitrito de sódio da J.T.Baker (99,5% de pureza); Bicarbonato de sódio J.T.Baker (100% de pureza); Carbonato

de sódio J.T.Baker (100% de pureza); Cloreto de sódio J.T.Baker (99,9% de pureza); Sulfato de sódio da Merck (99,8% de pureza) e Nitrato de sódio Mallinckrodt AR (ACS) (100% de pureza).

A calibração do equipamento foi realizada com a injeção em triplicata de soluções padrão preparadas imediatamente no início das análises, contendo os ânions de interesse (Cloreto, Nitrato e Sulfato) nas concentrações de 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0 e 3,0mg.L⁻¹. O tempo de análise para cada amostra foi de 16 minutos. As análises de ânions nas águas de chuva coletadas foram realizadas 48 horas, após a coleta. Esta análise, prossegue os cumprimentos dos requisitos estabelecidos pelo método American Public Health Association, 1992. As análises foram realizadas no Laboratório do LIMA, pertencente ao Departamento de Engenharia Ambiental da UFSC.



Figura 11. Cromatógrafo iônico Dionex – Modelo DX-120.

Para a realização das análises dos ânions, as amostras de água de chuva foram filtradas em micro-filtro Millipore 0,45µm. Em seguida, foram acondicionadas em frascos de polietileno para a realização das mesmas. A Figura 12 ilustra, o sistema de filtração da água de chuva utilizado para a análise dos ânions através da cromatografia iônica e para a verificação da presença de fuligem nos subseqüentes estudos de investigação das trajetórias das partículas, geradas pelo modelo HYSPLIT.



Figura 12. Ilustração do sistema de Filtração da água de chuva de Florianópolis, utilizando o micro-filtro Millipore 0,45 μm .

4.4.3 Análise dos metais

Os metais (Cobre, Níquel, Cádmio, Chumbo, Ferro, Cromo, Magnésio, Cálcio e Manganês) foram analisados através de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com forno de grafite da Varian (ETAAS), modelo Spectra AA - 640 Z, conforme Figura 13. As análises foram realizadas no Laboratório de Absorção Atômica do Centro de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Tubos de grafite revestidos piroliticamente (Varian), foram utilizados nas análises dos metais pesados. Utilizou-se no sistema argônio como gás de purga e de refrigeração, com pureza de 99,99% da White Martins do Brasil. Utilizou-se como fonte de radiação Lâmpadas de cátodo oco (Varian). Os parâmetros operacionais estão relacionados na Tabela 3. As amostras de água de chuva foram acondicionadas em frascos âmbar e preservadas com ácido nítrico bidestilado. As análises de metais pesado foram sendo realizadas a cada duas semanas após a coleta.

As análises foram realizadas no Laboratório do LIMA, pertencente ao Departamento de Engenharia Ambiental da UFSC.



Figura 13. Espectrômetro de Absorção Atômica com forno de grafite.

Tabela 3. Parâmetros instrumentais para as determinações de metais pesados nas amostras de água de chuva através da ETAAS.

	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Limite de Detecção ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Cd	326,1	0,5	4	$4,80 \times 10^{-4}$
Pb	405,8	0,1	5	$4,25 \times 10^{-3}$
Ni	341,5	0,1	4	$2,21 \times 10^{-3}$
Cu	327,4	0,1	4	$1,73 \times 10^{-2}$
Fe	372,0	0,2	5	$1,34 \times 10^{-3}$
Cr	452,4	0,1	7	$4,23 \times 10^{-3}$
Mg	285,2	0,5	4	$3,49 \times 10^{-4}$
Ca	422,7	0,1	10	$2,96 \times 10^{-3}$
Mn	403,1	0,2	5	$1,82 \times 10^{-4}$

4.4.4 Análise dos metais-traço

Os metais-traço (Molibdênio, Antimônio, Selênio, Mercúrio, Arsênio, Bário) foram analisados através de um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFSC.

4.4.5 Aplicação do modelo HYPLIT

Para o desenvolvimento dos gráficos das trajetórias reversas das partículas de dispersão de cada evento chuvoso, utilizou-se o modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model). O modelo Hysplit foi rodado on-line, na página da NOAA.

Para calcular as trajetórias reversas das partículas de dispersão, utilizou-se o modelo de previsão numérica GDAS, acoplado ao modelo HYSPLIT.

Para o desenvolvimento dos gráficos das trajetórias reversas das partículas, foram inseridos as coordenadas geográficas das cidades onde foram realizadas as coletas das amostras.

As variáveis de entrada para aplicação do HYSPLIT foram inseridas na seguinte seqüência: modelo GDAS, latitude e longitude, trajetória backward, datas de coleta das amostras, horário aproximado da coleta, número de rodadas por hora, distância da altura em relação ao solo de 500m, 1500m e 2500m.

4.4.6 Estação meteorológica

Os parâmetros meteorológicos, quantidade de precipitação acumulada em milímetros durante 24 horas, utilizados na presente pesquisa, foram medidos através da estação meteorológica que está localizada ao lado do coletor volumétrico de chuva no campus da UFSC em Florianópolis. A estação meteorológica pertence ao Laboratório de Hidrologia do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.



Figura 14. Estação meteorológica situada no campus da UFSC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No período de agosto a novembro de 2006, coletou-se 22 amostras de águas de chuva na estação do campus da UFSC, no município de Florianópolis. Neste período, analisou-se medidas de pH, condutividade, alcalinidade, concentrações dos principais cátions, ânions e elementos traço. Com o objetivo de tentar identificar a origem das águas de chuva de Florianópolis, avaliou-se a trajetória da pluma de dispersão dos poluentes atmosféricos em cada evento de chuva coletado na presente pesquisa, através do modelo Hysplit 4 – Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory. A frequência de amostragem ao longo da pesquisa foi por evento chuvoso e volume de amostra.

Observação: Vale ressaltar que, na presente pesquisa foi enfatizado o município de Florianópolis como destaque especial, porque a estação se localizava no campus da UFSC, facilitando as coletas das amostras e as realizações das análises. Primeiramente, serão apresentados os resultados de análises das amostras de água de chuva coletadas no município de Florianópolis.

5.1 Composição química da água de chuva de Florianópolis

5.1.1 Acidez na água de chuva de Florianópolis

Convencionalmente, a chuva é considerada ácida quando apresenta pH inferior a 5,70. Entretanto, GALLOWAY et al. 1995, atribuíram um valor de pH igual a 5,00, como limite inferior para águas de chuva acidificadas por substâncias de origem natural, e abaixo deste valor como contribuição de origem antrópica.

Os valores de pH das amostras de água de chuva coletadas em cada evento chuvoso no campus da UFSC em intervalos de cinco minutos e em um período de quarenta minutos, estão representados na Figura 15. A legenda apresentada ao lado do gráfico corresponde ao dia e a hora de início da chuva de cada evento coletado. As medidas de pH para cada intervalo das amostras de água de chuva coletada, estão apresentadas no Apêndice A. As medidas de pH variaram entre os intervalos de 4,29 a 5,73. Os valores de pH na água de chuva de Florianópolis mostraram que existe predominância de chuvas ácidas neste município.

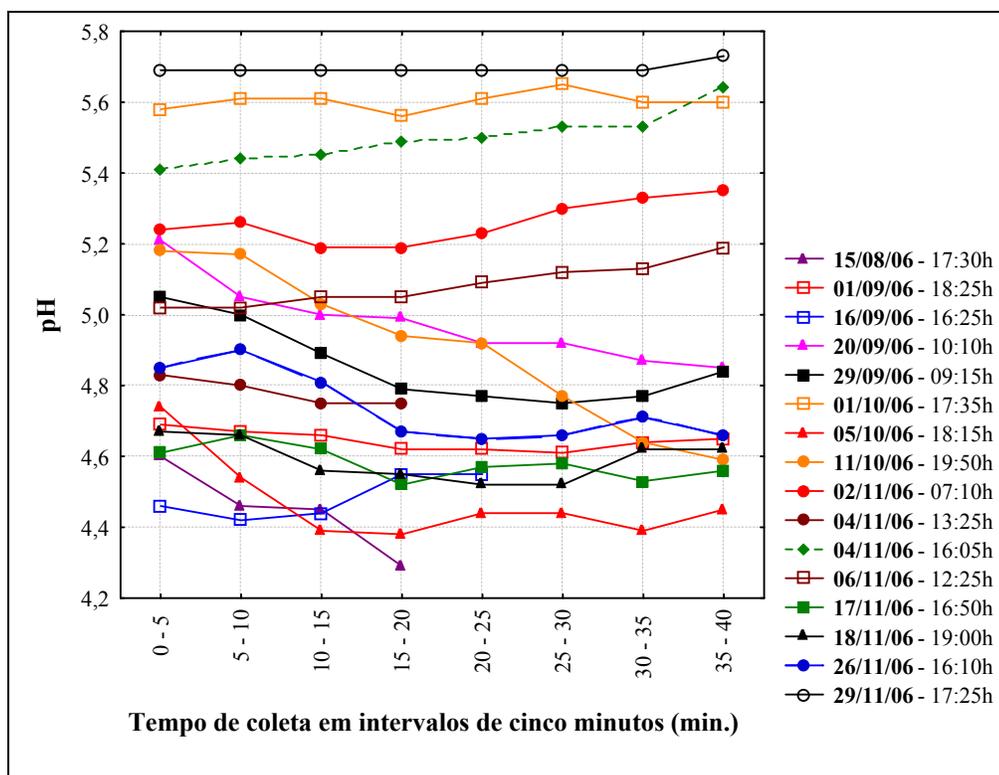


Figura 15. Variação dos valores de pH correspondente a cada evento de chuva coletado em intervalos de cinco minutos, em Florianópolis no período de agosto a novembro de 2006.

As porcentagens dos valores pH das amostras de água de chuva coletadas em cada evento chuvoso no campus da UFSC em intervalos de cinco minutos e em um período de quarenta minutos, estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de Florianópolis.

Intervalos (min.)	pH < 5,00 (%)	pH ≥ 5,00 (%)	pH < 5, (%)	pH ≥ 5,70 (%)
0 – 5	50,0	50,0	93,7	6,25
5 – 10	50,0	50,0	93,7	6,25
10 – 15	56,2	43,7	93,7	6,25
15 – 20	68,7	31,2	93,7	6,25
20 – 25	64,3	35,7	92,9	7,14
25 – 30	61,5	38,5	92,3	7,69
30 – 35	61,5	38,5	92,3	7,69
35 – 40	61,5	38,5	92,3	7,69

A Figura 15 e Tabela 4 demonstram que durante os primeiros 10 minutos de coleta das amostras de água de chuva ocorreu um equilíbrio entre os valores de pH, apresentando 50% para valores de pH maiores do que 5,00 e 50% para valores menores ou iguais a 5,00 (Figura 16). Este comportamento pode estar associado à possível existência de componentes alcalinos derivados de poeiras e cinzas, encontrados na baixa camada da atmosfera, perto do solo, e que em sua composição contém carbonatos, óxidos e silicatos capazes de neutralizar a acidez nos primeiros instantes de coleta das amostras de água de chuva (SANUSI et al., 1996).

Para o intervalo de coleta de 10 a 15 minutos da amostra de água de chuva, observou-se um aumento para 56,25% para os valores de pH menores do que 5,00 e conseqüentemente uma diminuição para 43,75% para os valores de pH maiores ou iguais a 5,00 (Figura 16). Já para o intervalo de 15 a 20 minutos os valores de pH foram os mais baixos registrados durante toda coleta, apresentando 68,75% para valores de pH menores do que 5,00 e 31,25% para os valores maiores ou iguais a 5,00 (Figura 16).

Entre 20 a 25 minutos de coleta das amostras de água de chuva, observou-se um decréscimo nos valores de pH menores do que 5,00 e um acréscimo nos valores de pH maiores ou iguais a 5,00 (Figura 15).

Para os intervalos de 25 a 40 minutos, obteve-se um comportamento semelhante nas medidas de pH, com 38,46% para valores de pH maiores ou iguais a 5,00 e 61,54% para valores menores do que 5,00 (Figura 16). Esta situação pode evidenciar que após decorridos vinte minutos de chuva coletada tenha ocorrido um processo natural de limpeza da atmosfera, com o conseqüente aumento dos valores de pH. Este comportamento foi constatado observando-se os valores de pH coletados no mesmo dia em diferentes horários. Como por exemplo, o dia 04/11/2006, onde na primeira coleta realizada às 13:25h os valores de pH variaram de 4,75 a 4,83 e na segunda coleta realizada às 16:05h os valores de pH variaram de 5,41 a 5,64 (Apêndice A).

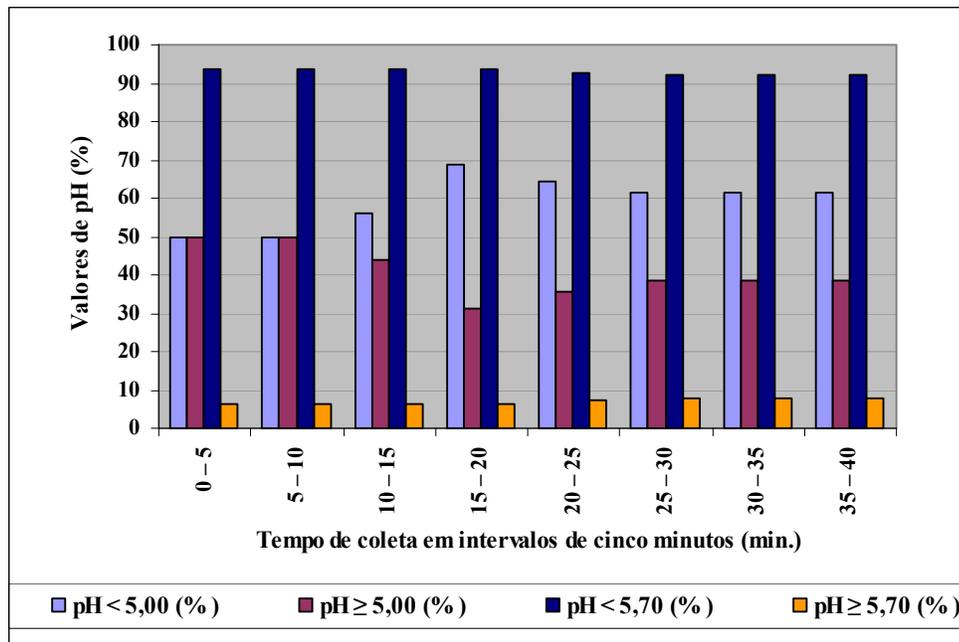


Figura 16. Perfil dos valores de pH da água de chuva coletada em Florianópolis em intervalos de cinco minutos.

Mediante a análise da Figura 15 e Figura 16 e Tabela 4, observou-se nos primeiros vinte minutos de coleta, uma predominância significativa de 93,75 % para valores de pH menores do que 5,70 e de 6,25% para valores maiores ou iguais a 5,70 (Figura 16). Sendo assim, pode-se admitir que as primeiras parcelas de chuva, devido ao processo natural de limpeza atmosférica, são mais concentradas em compostos dispersos no ar local e conseqüentemente refletem a poluição atmosférica da área. Desta forma, os resultados demonstram que a região apresenta condições geradoras de chuva ácida e muito provavelmente de origem local e antropogênica.

A Figura 17 representa os valores de pH da mistura de 40 minutos de coleta das águas de chuva de Florianópolis em intervalos de cinco minutos no período de 15 de agosto a 29 de novembro de 2006. Os valores da pH médio da mistura das amostras de água de chuva coletadas em intervalos de cinco minutos estão representados na Tabela 5. Os valores da média de pH da mistura dos intervalos coletados em cinco minutos variaram de 4,44 a 5,69. A média aritmética e desvio padrão dos valores de pH da mistura, foram de $4,94 \pm 0,41$ (N= 19), um resultado inferior ao valor de pH da água de chuva em equilíbrio com o CO₂ atmosférico (pH= 5,70).

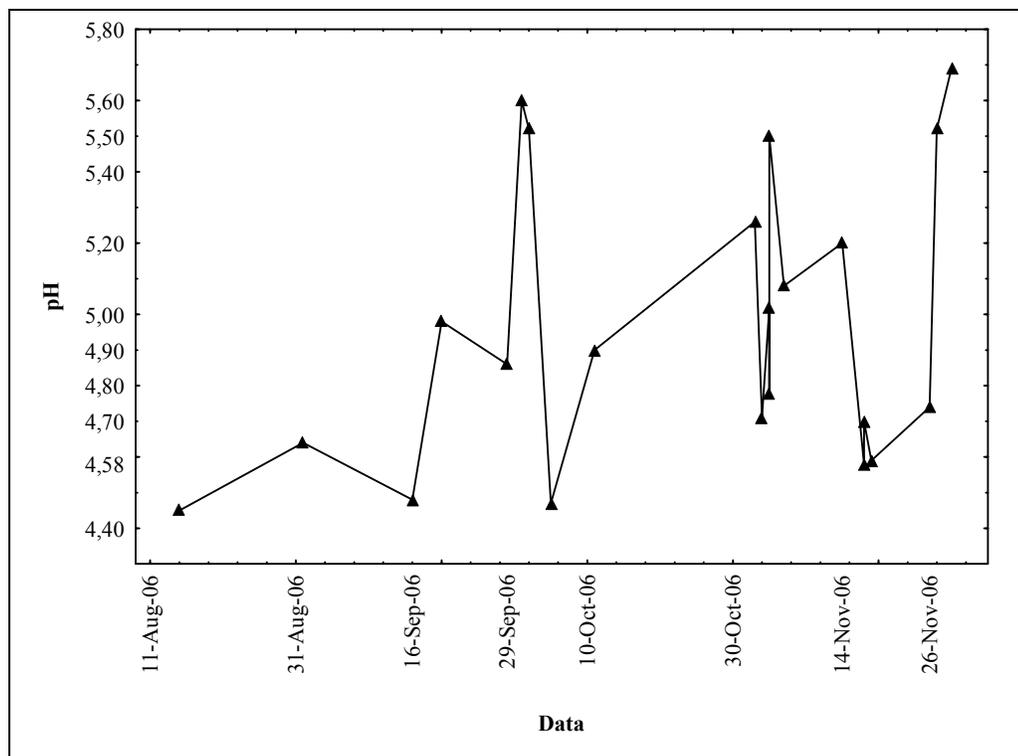


Figura 17. Valores de pH da mistura de quarenta minutos de coleta das amostras de água de chuva em intervalos de cinco minutos coletadas no município de Florianópolis no período de agosto a novembro de 2006.

A Figura 18 representa a variação dos valores de pH da mistura das águas de chuva coletadas em intervalos de cinco minutos durante um período de quarenta minutos em Florianópolis e a quantidade de precipitação total acumulada, em mm durante 24 horas, registrada em cada evento amostrado no período de agosto a novembro de 2006. O valor mínimo do pH da mistura encontrado foi de 4,44 para o evento do dia 05/10/06 e o máximo foi de 5,69 para o evento do dia 29/11/06, demonstrando caráter ácido para todos os eventos de chuva coletados. Observou-se que existe uma relação entre as medidas de pH e a quantidade de precipitação total acumulada, pois valores de pH baixo, inferiores a 5,00 foram medidos em quase todos os eventos, com chuva de menor quantidade, exceto no evento do dia 02/11/06, onde o valor de pH medido foi igual a 5,25. Este comportamento pode indicar que as concentrações mais elevadas de cátions e ânions estão associadas aos menores volumes de precipitação.

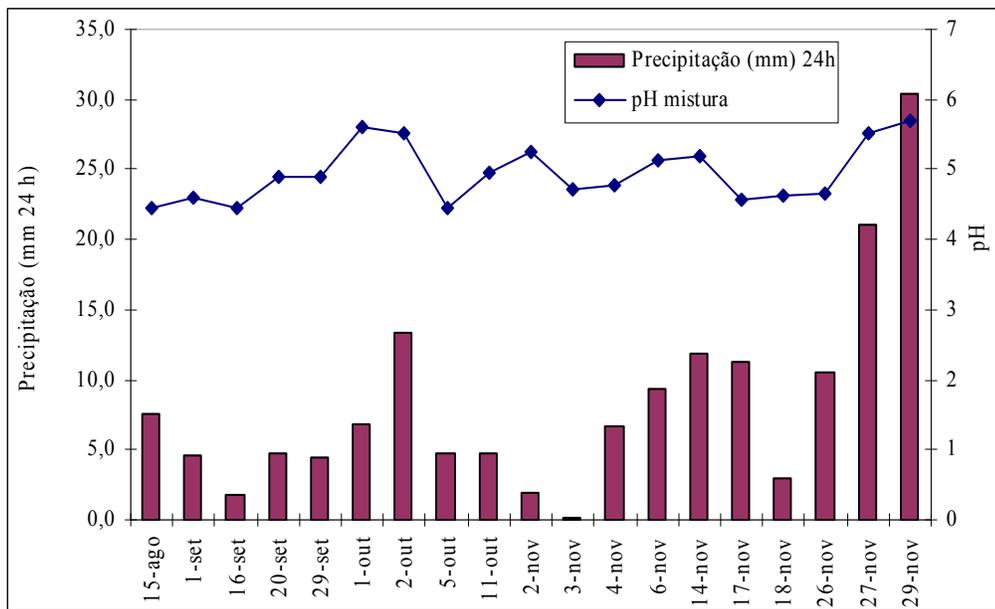


Figura 18. Variação do pH da mistura e quantidade das águas de chuva coletadas em Florianópolis no período de agosto a novembro de 2006.

O pH pode ser considerado como uma das variáveis ambientais de maior importância em ecossistemas aquáticos, pois interfere no tipo de comunidade das espécies presentes, na natureza química da água, no balanço de CO₂ e na solubilidade dos sais.

De acordo com a legislação do CONAMA 357, o pH médio para águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, deve estar compreendido em uma faixa de valores entre 6,00 a 9,00. Entretanto, os eventos amostrados na estação do campus da UFSC apresentaram valores de pH inferiores a 6,00. Este comportamento observado nas águas de chuva de Florianópolis, evidência a influência de poluentes atmosféricos sobre a região, demonstrando que a água de chuva não deve ser destinada ao abastecimento para consumo humano, através de cisternas, sem o tratamento adequado.

5.1.2 Condutividade

Os valores de condutividade das águas de chuva para cada evento amostrado em Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006, estão representados na Figura 19.

O valor mínimo de 3,30 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi registrado no evento do dia 11/10/06 e o valor máximo de 47,60 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o evento do dia 18/11/06. Observou-se elevados valores de condutividade nos eventos do dia 01/09 (21,30 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 29/09 (31,00 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 02/11 (29,30 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 14/11 (45,10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 17/11 às 16:50h (21,20 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 18/11 (47,60 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),

devido a grande contribuição no aporte de espécies iônicas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) encontradas nestes eventos de chuva coletados (Tabela 6). Os valores de condutividade para cada evento de chuva coletado estão apresentados na Tabela 5.

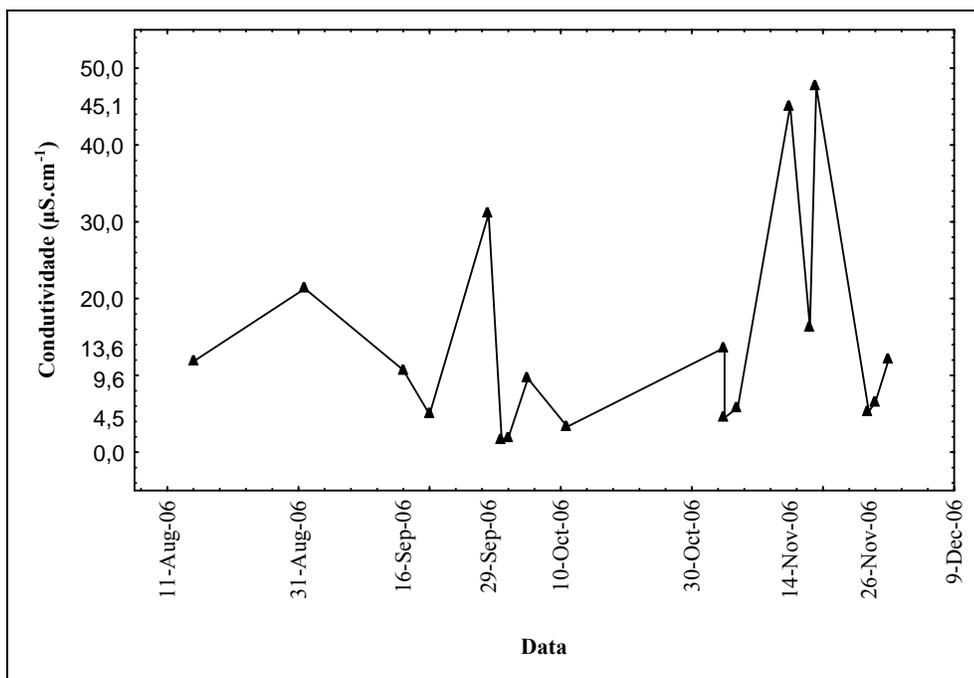


Figura 19. Condutividade da água de chuva coletada no campus da UFSC , 2006.

O acréscimo da condutividade elétrica na água de chuva de todos os eventos coletados, foi paralelo ao acréscimo da concentração das espécies iônicas, sódio, potássio, cálcio e magnésio encontradas na mesma, demonstrando a forte relação entre esses parâmetros. Este comportamento pode ser verificado, comparando os valores de pH e condutividade apresentados na Figura 20 com os valores dos cátions apresentados na Tabela 6.

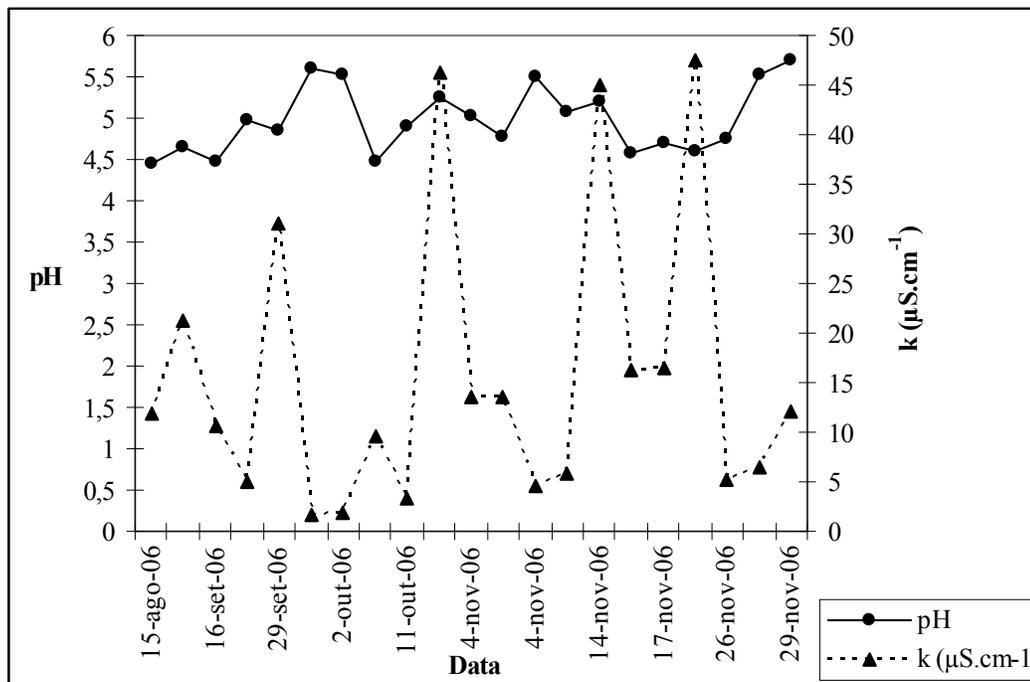


Figura 20. Relação entre pH e condutividade das amostras de água de chuva coletadas no campus da UFSC, 2006.

Quando o pH e a condutividade aumentam proporcionalmente, isto significa que os sais dissolvidos apresentam características básicas, ou seja, acabam por neutralizar a solução. E quando o pH diminui e a concentração dos sais dissolvidos aumenta, isto indica que eles possuem características ácidas (MIRLEAN et al., 2000).

Na Figura 20, observou-se que os valores de pH aumentam de acordo com o aumento da condutividade, sugerindo a presença de compostos básicos na atmosfera, provavelmente de aerossóis marinhos, tendo em vista a localização da cidade.

5.1.3 Dureza

A Figura 21 representa a dureza encontrada nas águas de chuva para cada evento amostrado em Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.

O valor mínimo de $0,89 \text{ mg.L}^{-1}$ de CaCO_3 foi registrado nos eventos do dia 02/10/06; 11/10/09; 06/11/06 e 29/11/06 e o valor máximo de $5,69 \text{ mg.L}^{-1}$ de CaCO_3 para o evento do dia 14/11/06, devido a grande contribuição no aporte de espécies iônicas (Na, K, Ca e Mg) encontradas nestes eventos de chuva coletados (Tabela 6). Os valores de dureza encontrados em cada evento de chuva coletado, estão apresentados na Tabela 5.

A análise da Figura 21 demonstra que os valores de dureza mais significativos encontrados nos eventos dos dias 29/09; 14/11; 17/11 e 18/11, estão em concordância com os elevados valores das espécies iônicas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) encontrados nos mesmos (Tabela 6). A dureza encontrada nas águas de chuva do presente estudo apresentou valores maiores em relação à alcalinidade (Figura 21), podendo evidenciar que as águas de chuva contêm dureza de carbonatos e bicarbonatos.

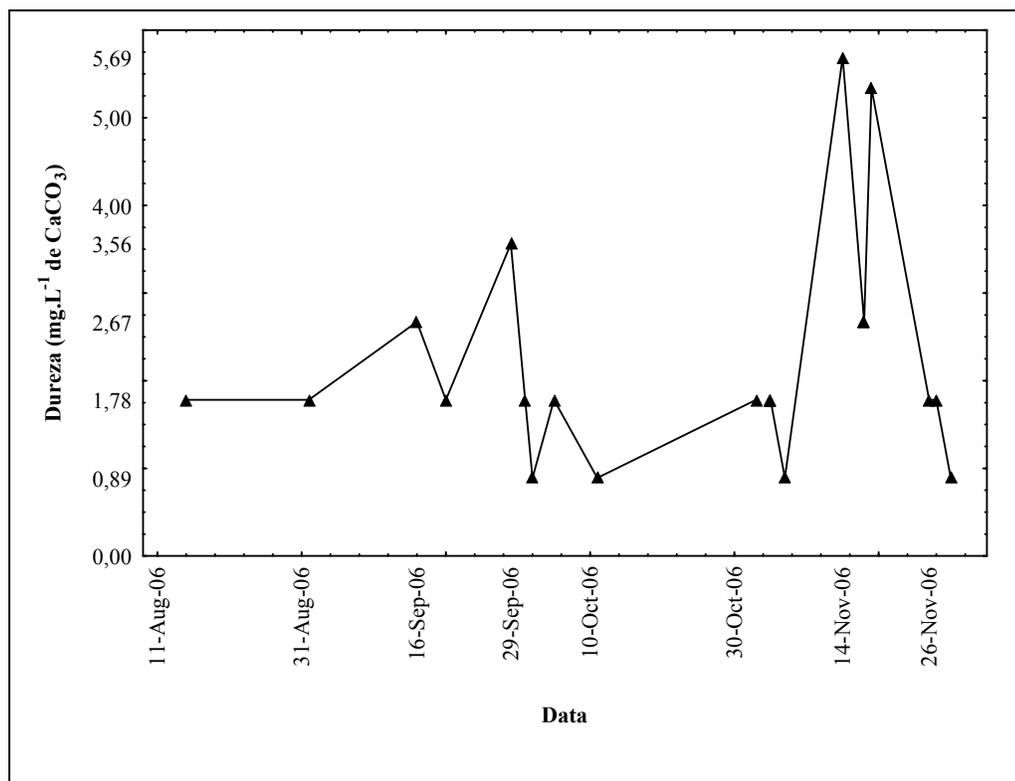


Figura 21. Dureza da água de chuva coletada no campus da UFSC em Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.

A Tabela 5 apresenta os valores de pH da mistura de 40 minutos de coleta para cada intervalo de cinco minutos, condutividade, dureza e alcalinidade das águas de chuva coletadas em Florianópolis.

Tabela 5. Valores de pH da mistura, condutividade, dureza e alcalinidade em cada evento amostrado em Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.

Data de Coleta das Amostras	Tempo (h)	pH Mistura	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Dureza ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3)	Alcalinidade ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3)
15/Agosto	17:30	4,46	11,80	1,78	0,063
01/Setembro	18:25	4,61	21,30	1,78	0,080
16/Setembro	16:25	4,46	10,70	2,67	0,030
20/Setembro	10:10	4,90	4,90	1,78	0,020
29/Setembro	09:15	4,89	31,00	3,56	0,020
01/Outubro	17:35	5,61	1,70	1,78	0,030
02/Outubro	14:30	5,52	1,90	0,89	0,020
05/Outubro	18:15	4,44	9,6	1,78	0,020
11/Outubro	19:50	4,95	3,3	0,89	0,024
02/Novembro	07:10	5,25	29,3	2,69	0,020
04/Novembro	11:30	5,02	13,60	1,78	0,024
04/Novembro	13:25	4,77	4,90	1,78	0,020
04/Novembro	16:05	5,43	4,50	1,78	0,020
06/Novembro	12:25	5,12	5,80	0,89	0,020
14/Novembro	09:50	5,20	45,10	5,69	0,040
17/Novembro	16:50	4,56	21,20	3,52	0,072
17/Novembro	21:30	4,70	16,30	2,67	0,060
18/Novembro	19:00	4,67	47,60	5,34	0,043
26/Novembro	16:10	4,66	5,30	1,78	0,020
27/Novembro	20:15	5,52	6,50	1,78	0,040
29/Novembro	17:25	5,69	12,00	0,89	0,020

5.1.4 Concentração dos cátions: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+

5.1.4.1 Sódio (Na^+)

As concentrações de sódio (Na^+) das amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis estão representadas na Figura 22. As concentrações de sódio variaram de 4,35 a 295,8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de 54,4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

As elevadas concentrações de Na^+ 165,3 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 108,7 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 91,3 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 278,4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 295,8 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram encontradas nos eventos do dia 29/09/06, 02/11/06, 03/11/06, 14/11/06 e 18/11/06, respectivamente. Observou-se que as elevadas concentrações

de sódio estão em concordância com as elevadas concentrações de cloretos encontradas nos mesmos eventos coletados (Tabela 7). Este comportamento, sugere a forte influência dos aerossóis marinhos sobre a cidade de Florianópolis.

Comparando os resultados encontrados nas águas de chuva de Florianópolis com a faixa de concentração dos cátions obtidos na literatura (Tabela 2), observou-se que 77,3 % das amostras coletadas apresentaram valores de sódio dentro da faixa de concentração para chuvas de origem continental e 22,7 % apresentaram elevadas concentrações de sódio, indicando uma forte influência marinha na composição iônica das águas de chuva.

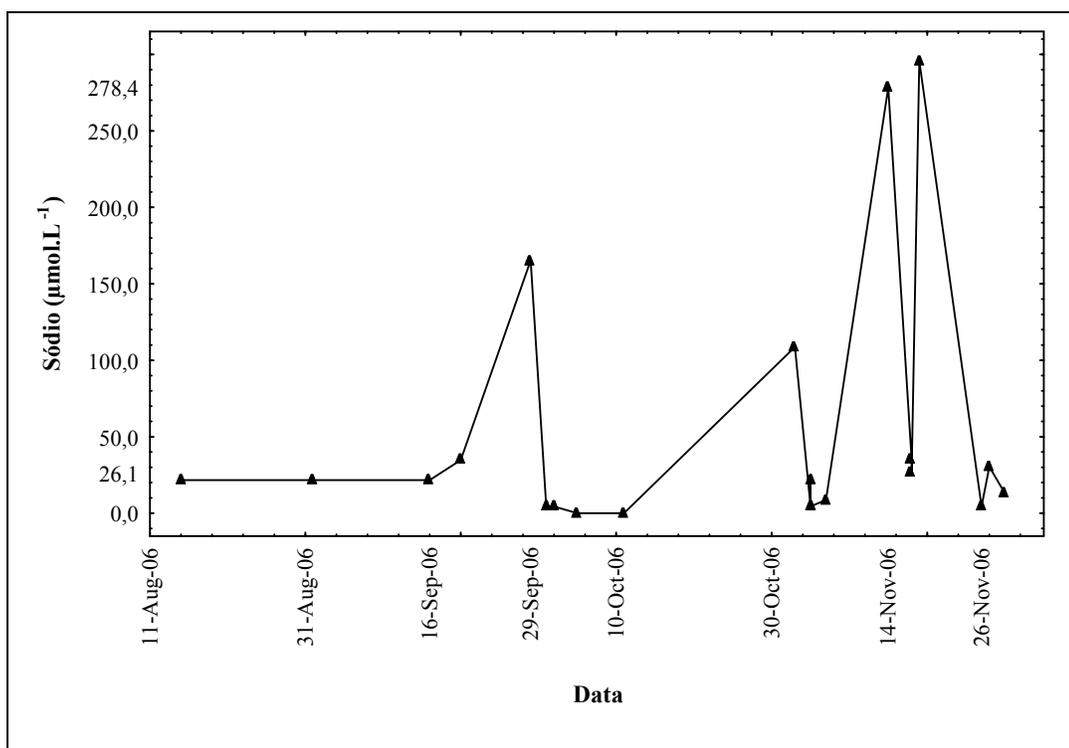


Figura 22. Concentração de sódio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.

5.1.4.2 Potássio (K⁺)

As concentrações de potássio (K⁺) das amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis estão apresentadas na Figura 23. As concentrações de potássio variaram de 2,56 a 10,2 µmol.L⁻¹. A média aritmética encontrada foi de 3,13 µmol.L⁻¹.

As elevadas concentrações de K⁺, 10,2 µmol.L⁻¹; 7,67 µmol.L⁻¹; 7,67 µmol.L⁻¹ e 10,2 µmol.L⁻¹ foram encontradas nos eventos do dia 01/09/06, 03/11/06, 17/11/06 e 18/11/2006, respectivamente. Comparando os dados encontrados nas águas de chuva de Florianópolis com

a faixa de concentração de potássio obtida na literatura (Tabela 2), observou-se que as elevadas concentrações de K^+ encontradas nos dias 01/09; 03/11; 17/11 e 18/11, apresentaram um transporte local indicando influência de origem marinha no município.

Os demais eventos coletados apresentaram valores iguais ou menores de $5,11 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

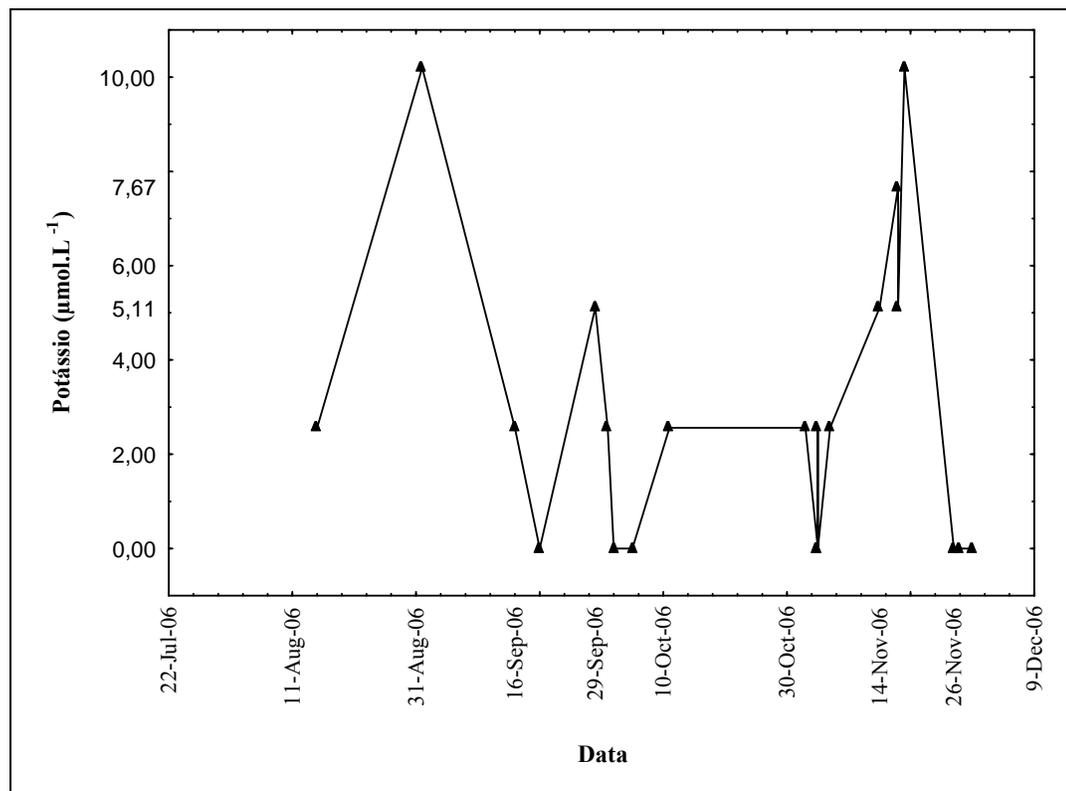


Figura 23. Concentração de potássio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.

5.1.4.3 Cálcio (Ca^{2+})

As concentrações de cálcio (Ca^{2+}) das amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis estão representadas na Figura 24. As concentrações de cálcio variaram de $6,06$ a $58,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de $7,98 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

As elevadas concentrações de Ca^{2+} , $10,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $11,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $58,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $14,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $10,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$, foram encontradas nos eventos do dia 29/09/06, 05/10/06, 02/11/06, 03/11/06 e 04/11/06, respectivamente.

Comparando os dados encontrados nas águas de chuva de Florianópolis com a faixa de concentração de cálcio obtida na literatura (Tabela 2), observou-se que a elevada

concentração de cálcio encontrada no dia 02/11 ($58,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$), indica uma forte influência continental para este evento de chuva coletado.

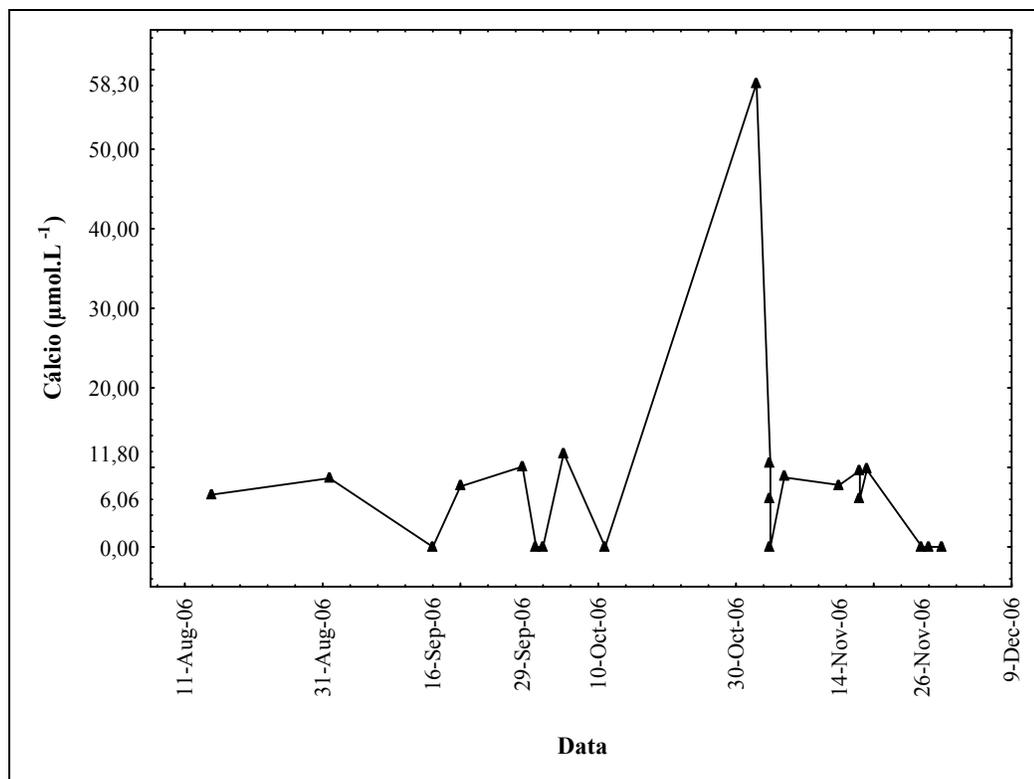


Figura 24. Concentração de cálcio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.

5.1.4.4 Magnésio (Mg^{2+})

A Figura 25 demonstra as concentrações de Mg^{2+} das águas de chuva coletadas em Florianópolis. As concentrações de magnésio variaram de $0,786$ a $37,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e a média aritmética encontrada foi de $9,01 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Comparando os dados encontrados nas águas de chuva de Florianópolis com a faixa de concentração de magnésio obtida na literatura (Tabela 2), observou-se que as elevadas concentrações de Mg^{2+} encontradas nos dias 29/09 ($20,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$); 02/11 ($28,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$); 03/11 ($16,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$); 14/11 ($34,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e 18/11 ($37,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$), apresentaram um transporte local indicando uma forte influência de origem marinha. Estas elevadas concentrações de magnésio estão associadas às elevadas concentrações de cloreto e sódio encontradas nos mesmos eventos amostrados.

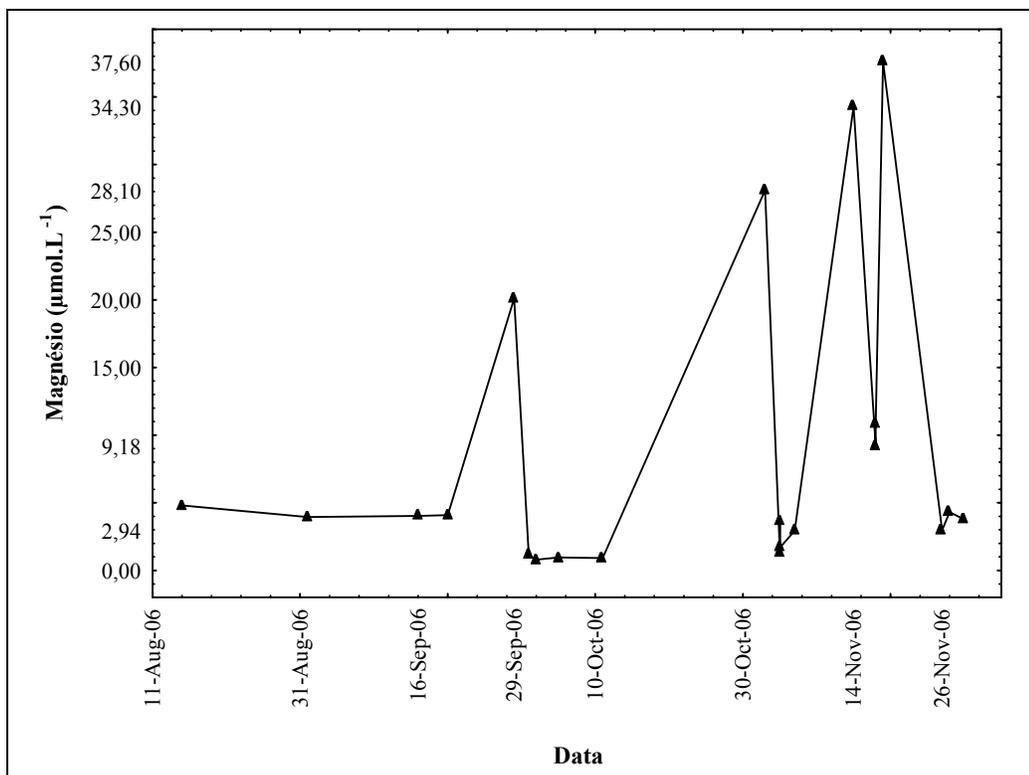


Figura 25. Concentração de magnésio das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.

Segundo FORTI et al., 1990, os cátions cálcio, magnésio e potássio encontrados em centros urbanos são, em geral, associados à ressuspensão de poeira do solo, bem como às atividades das construções civis.

Observou-se que o íon Na^+ foi entre os cátions, o que apresentou as concentrações mais elevadas. Estas elevadas concentrações de sódio estão em concordância com a proximidade da área de estudo com o Oceano Atlântico.

Os valores referentes às concentrações dos cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Concentrações dos cátions encontrados nas amostras de água de chuva de Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.

Data de Coleta das Amostras	Tempo (hs)	Sódio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Potássio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Cálcio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Magnésio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
15/Agosto	17:30	21,7	2,56	6,59	4,81
01/Setembro	18:25	21,7	10,2	8,66	3,94
16/Setembro	16:25	21,7	2,56	ND	4,02
20/Setembro	10:10	34,8	ND	7,61	4,09
29/Setembro	09:15	165,3	5,11	10,1	20,1
01/Outubro	17:35	4,35	2,56	<LD	1,13
02/Outubro	14:30	4,35	ND	<LD	0,786
05/Outubro	18:15	ND	ND	11,8	0,955
11/Outubro	19:50	ND	2,56	<LD	0,913
02/Novembro	07:10	108,7	2,56	58,3	28,1
03/Novembro	23:00	91,3	7,67	14,1	16,6
04/Novembro	11:30	4,35	N.D	10,4	1,36
04/Novembro	13:25	21,7	2,56	6,06	3,67
04/Novembro	16:05	4,35	ND	<LD	1,67
06/Novembro	12:25	8,69	2,56	8,76	2,94
14/Novembro	09:50	278,4	5,11	7,78	34,3
17/Novembro	16:50	34,8	7,67	9,62	9,18
17/Novembro	21:30	26,1	5,11	6,08	10,9
18/Novembro	19:00	295,8	10,2	9,69	37,6
26/Novembro	16:10	4,35	ND	***	2,96
27/Novembro	20:15	30,4	ND	<LD	4,31
29/Novembro	17:25	13,1	ND	<LD	3,76

***Detectado, porém não quantificado

ND: Não detectado

LD: Limite de detecção

Segundo FORTI et al., 1990, os cátions cálcio, magnésio e potássio encontrados em centros urbanos são, em geral, associados à ressuspensão de poeira do solo, bem como às atividades das construções civis.

Observou-se que o íon Na^+ foi entre os cátions, o que apresentou as concentrações mais elevadas. Estas elevadas concentrações de sódio estão em concordância com a proximidade da área de estudo com o Oceano Atlântico.

5.1.5 Concentração dos ânions: Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^-

5.1.5.1 Cloretos (Cl^-)

As concentrações de Cl^- das águas de chuva coletadas em Florianópolis, variaram de 2,54 a $346,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (Figura 26). A média aritmética encontrada foi de $56,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Os valores referentes às concentrações de cloretos (Cl^-) das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 7.

Comparando as concentrações de cloretos encontradas nas águas de chuva de Florianópolis, com a faixa de concentração de cloreto obtida na literatura (Tabela 2), observou-se que as elevadas concentrações de cloretos encontradas nos dias 29/09 ($177,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$); 02/11 ($68,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$); 14/11 ($336,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e 18/11 ($346,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$), apresentaram um transporte local indicando uma forte influência de origem marinha. Este comportamento pode ser evidenciado associando as elevadas concentrações de cloreto com as elevadas concentrações de sódio encontradas nos mesmos eventos amostrados.

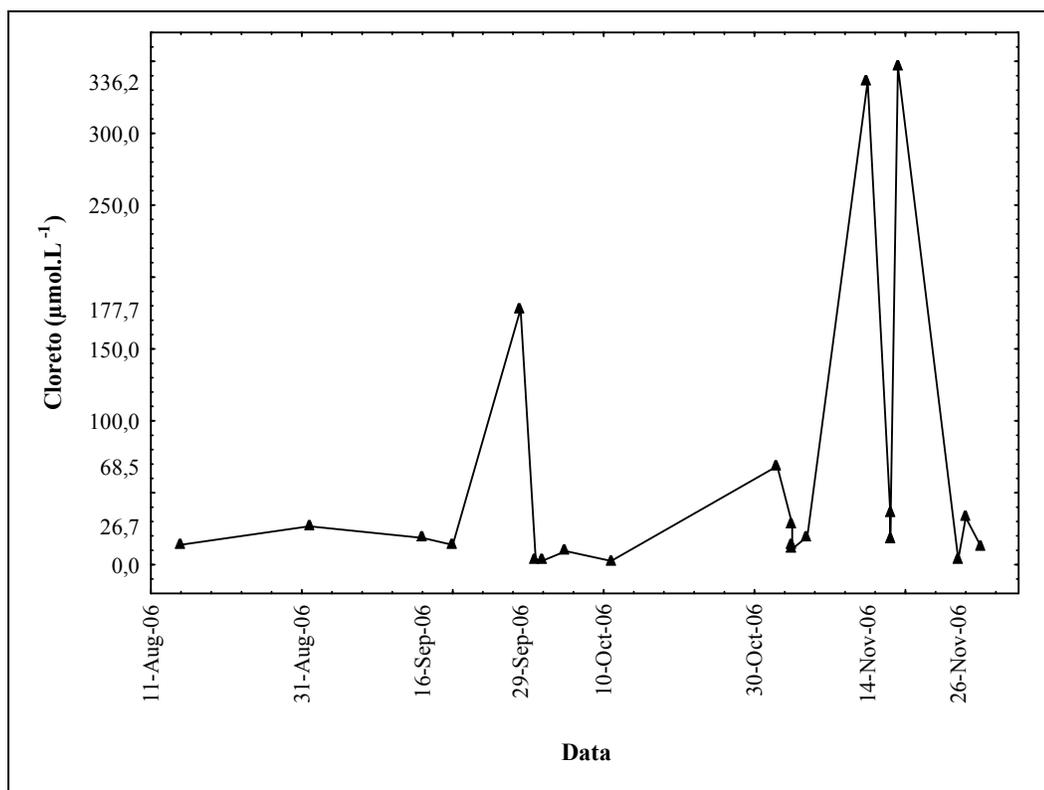


Figura 26. Concentração de cloreto das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.

5.1.5.2 Sulfatos (SO_4^{2-})

As concentrações de SO_4^{2-} das águas de chuva coletadas em Florianópolis estão apresentadas na Figura 27. As concentrações variaram de 1,02 a 22,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e a média aritmética encontrada, foi de 10,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Os valores referentes às concentrações de sulfato (SO_4^{2-}) das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 7.

Observaram-se significativas concentrações de SO_4^{2-} nos eventos do dia 15/08 (16,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 01/09 (16,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 16/09 (15,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e 17/11 às 21:30h (14,1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Concentrações mais elevadas foram encontradas nos dias 29/09 (22,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 04/11 às 11:30h (18,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 14/11 (20,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 17/11 às 16:50h (17,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e 18/11 (22,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

O sulfato (SO_4^{2-}) encontrado na água de chuva de Florianópolis, pode ser atribuído a emissões do processo de combustão do carvão, gasolina, diesel e outros combustíveis fósseis. Considerando-se que o tempo de residência dos óxidos de enxofre na atmosfera é longo (variam de 2 a 6 dias), os efeitos das emissões podem ter abrangência local, regional e até mesmo continental.

Ao analisar os eventos coletados no mesmo dia em diferentes horários, observou-se o processo natural de limpeza da atmosfera, através das diminuições gradativas das concentrações encontradas. Como por exemplo: o dia 04/11/2006, na primeira coleta realizada às 11:30h a concentração de sulfato encontrada foi de 18,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Já na segunda coleta realizada às 13:25h, a concentração de sulfato foi de 7,03 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e na terceira coleta realizada às 16:05h, concentração encontrada foi de 3,51 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

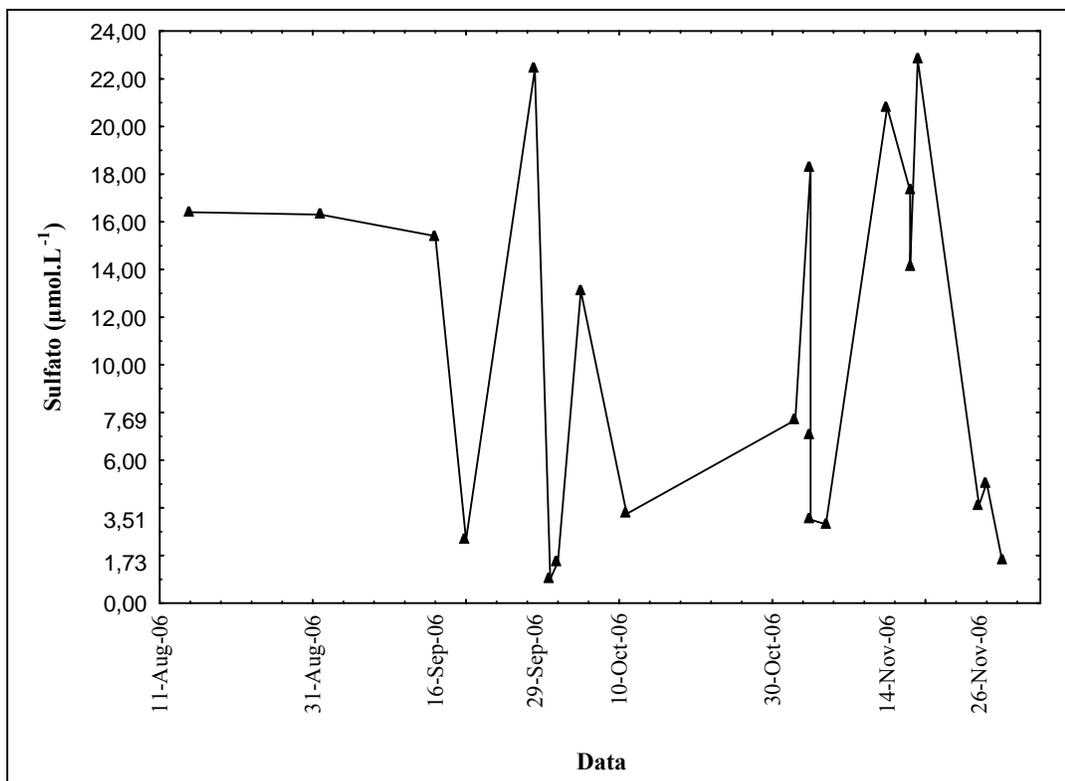


Figura 27. Concentração de sulfato das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.

5.1.5.3 Nitrato (NO_3^-)

A Figura 28 representa as concentrações de NO_3^- das águas de chuva coletadas em Florianópolis. As concentrações de nitrato variaram de 2,59 a 49,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de 13,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Os valores referentes às concentrações de nitratos (NO_3^-) das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 7. Observaram-se elevadas concentrações de NO_3^- nos dias 15/08 (19,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 01/09 (38,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 29/09 (17,6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 05/10 (18,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 04/11 às 11:30 h (22,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 17/11 às 16:50 h (49,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); 17/11 às 21:30 h (35,1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

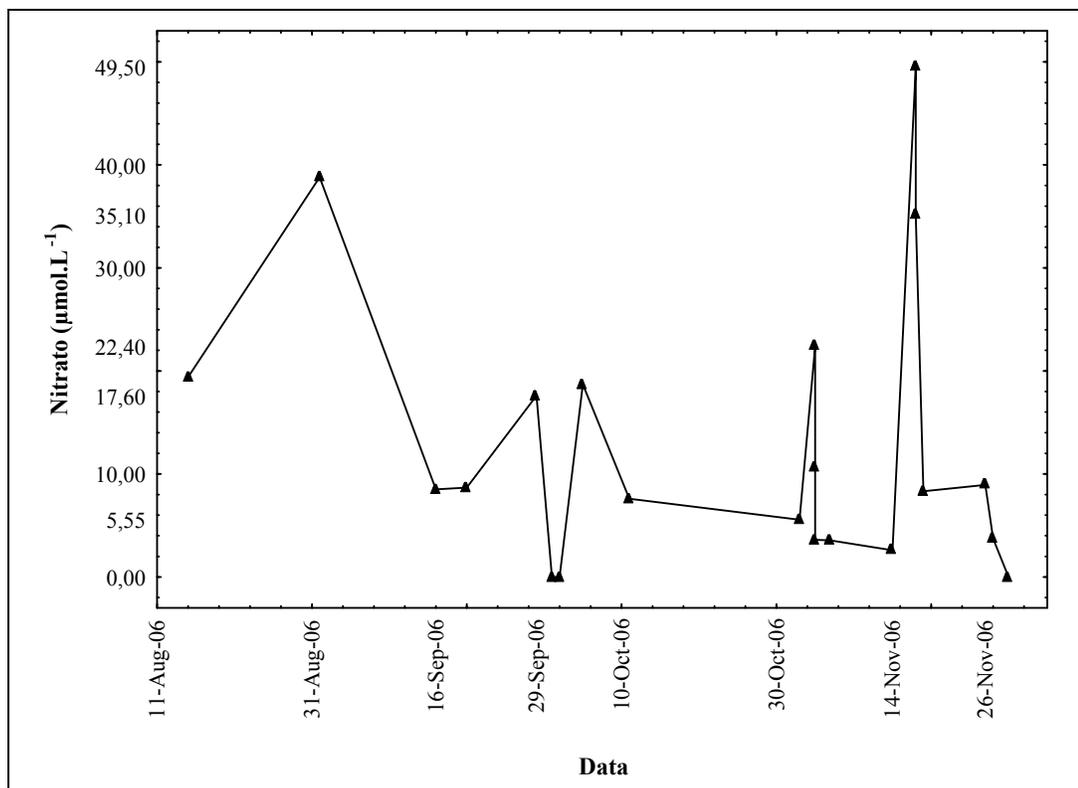


Figura 28. Concentração de nitrato das águas de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 no campus da UFSC.

As elevadas concentrações de nitrato encontradas nas águas de chuva de Florianópolis, podem ser provenientes predominantemente da oxidação de óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) emitidos pela queima de combustíveis fósseis através da frota veicular e das queimadas realizadas no norte do Brasil.

Os valores referentes às concentrações dos ânions (Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^-) das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Concentrações dos ânions encontrados nas amostras de água de chuva de Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.

Data de Coleta das Amostras	Tempo (hs)	Cloretos ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Sulfato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Nitrato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
15/Agosto	17:30	13,9	16,4	19,4
01/Setembro	18:25	26,7	16,3	38,8
16/Setembro	16:25	18,6	15,4	8,51
20/Setembro	10:10	13,8	2,66	8,68
29/Setembro	09:15	177,7	22,4	17,6
01/Outubro	17:35	3,72	1,02	ND
02/Outubro	14:30	2,91	1,73	ND
05/Outubro	18:15	9,48	13,1	18,7
11/Outubro	19:50	2,54	3,75	7,59
02/Novembro	07:10	68,5	7,69	5,55
03/Novembro	***	***	***	***
04/Novembro	11:30	28,3	18,3	22,4
04/Novembro	13:25	13,9	7,03	10,6
04/Novembro	16:05	10,9	3,51	3,61
06/Novembro	12:25	19,5	3,31	3,55
14/Novembro	09:50	336,2	20,8	2,59
17/Novembro	16:50	36,1	17,3	49,5
17/Novembro	21:30	17,4	14,1	35,1
18/Novembro	19:00	346,4	22,8	8,31
26/Novembro	16:10	3,64	4,11	8,95
27/Novembro	20:15	32,8	5,04	3,72
29/Novembro	17:25	12,7	1,83	ND

*** Quantidade insuficiente de amostra.

5.1.6 Concentração dos metais de interesse na pesquisa: Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Fe e Mn

5.1.6.1 Cádmiio (Cd)

As concentrações de Cádmiio (Cd) obtidas das águas de chuva do presente estudo, estão representadas na Figura 29. As concentrações de Cádmiio variaram de $1,24 \times 10^{-3}$ a $6,68 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e a média aritmética encontrada foi de $7,91 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Os valores referentes às concentrações de cádmio das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 9.

Elevadas concentrações de Cádmio, $5,91 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $6,68 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $3,39 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ foram encontradas nos dias 02/11/06; 03/11/06 e 17/11/06 às 16:50 h, respectivamente.

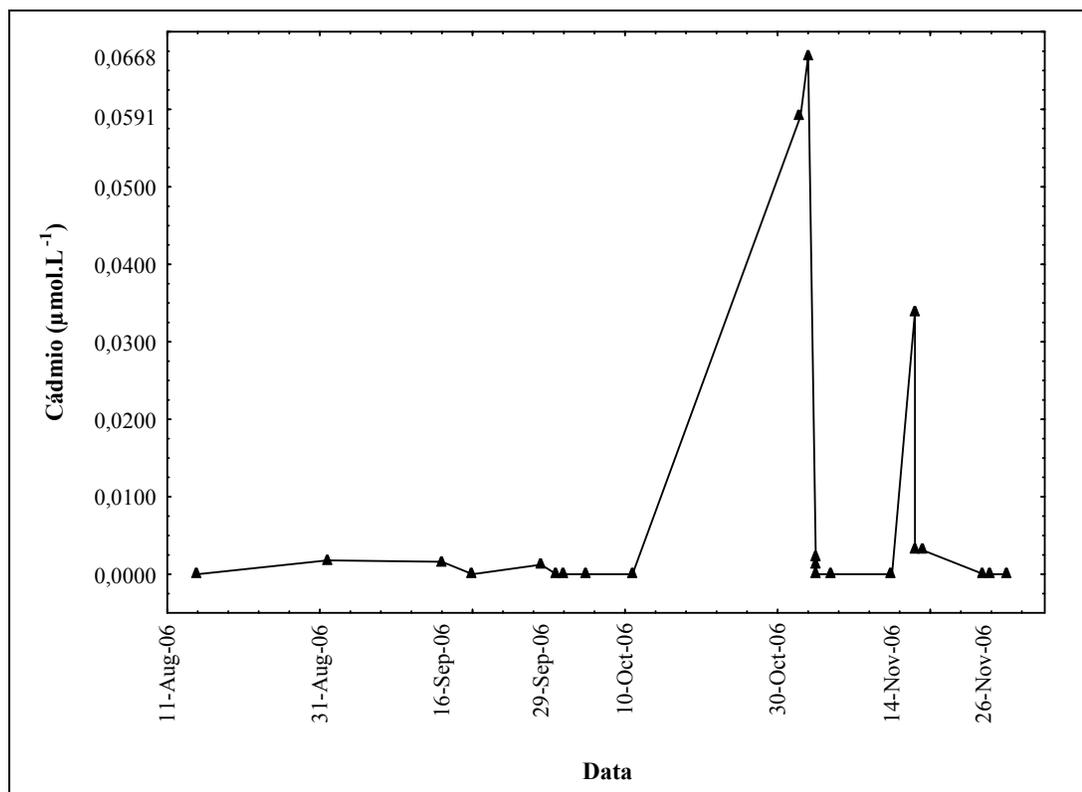


Figura 29. Concentrações de Cádmio encontradas nas águas de chuva, coletadas entre agosto a novembro de 2006, no campus da UFSC de Florianópolis.

De acordo com a Legislação do CONAMA 357, os valores considerados limites para o cádmio em águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano, estão compreendidos em $8,89 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Cd total para águas tipo Classe 1³ e $8,89 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Cd total para águas tipo Classe 3⁴.

Considerando-se os valores encontrados nos eventos do dia 02/11; 03/11 e 17/11 às 16:50 horas com os valores estabelecidos para águas Classe 1, constatou-se que a água de chuva amostrada em Florianópolis apresenta contaminações com metais considerados tóxicos,

³ Águas tipo Classe 1: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado.

⁴ Águas do tipo Classe 3: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado.

e conseqüentemente não está destinada ao abastecimento para consumo humano, através de cisternas, sem tratamento adequado.

5.1.6.2 Chumbo (Pb)

As concentrações de Chumbo (Pb) encontradas nas amostras de água de chuva Florianópolis, estão apresentadas na Figura 30. As concentrações de Chumbo variaram de $6,71 \times 10^{-3}$ a $2,84 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de $7,56 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Os valores referentes às concentrações de chumbo das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 9.

As maiores concentrações de Chumbo encontradas na presente pesquisa foram: $1,53 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $1,75 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$, $2,84 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $1,84 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $1,88 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$, para os eventos dos dias 15/08/06, 16/09/06, 02/11/06; 03/11/06 e 17/11/06 às 16:50 h, respectivamente.

De acordo com a Legislação do CONAMA 357, os valores limites para o chumbo em águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano, estão compreendidos em $4,83 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb total para águas tipo Classe 1 e $1,59 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Pb total para águas tipo Classe 3.

Considerando-se os valores encontrados nos eventos do dia 15/08, 16/09, 02/11; 03/11 e 17/11 às 16:50 horas com os valores estabelecidos para águas Classe 1 e Classe 3, constatou-se que as concentrações de chumbo encontradas nas águas de chuva de Florianópolis estão abaixo dos valores estipulados pela Legislação.

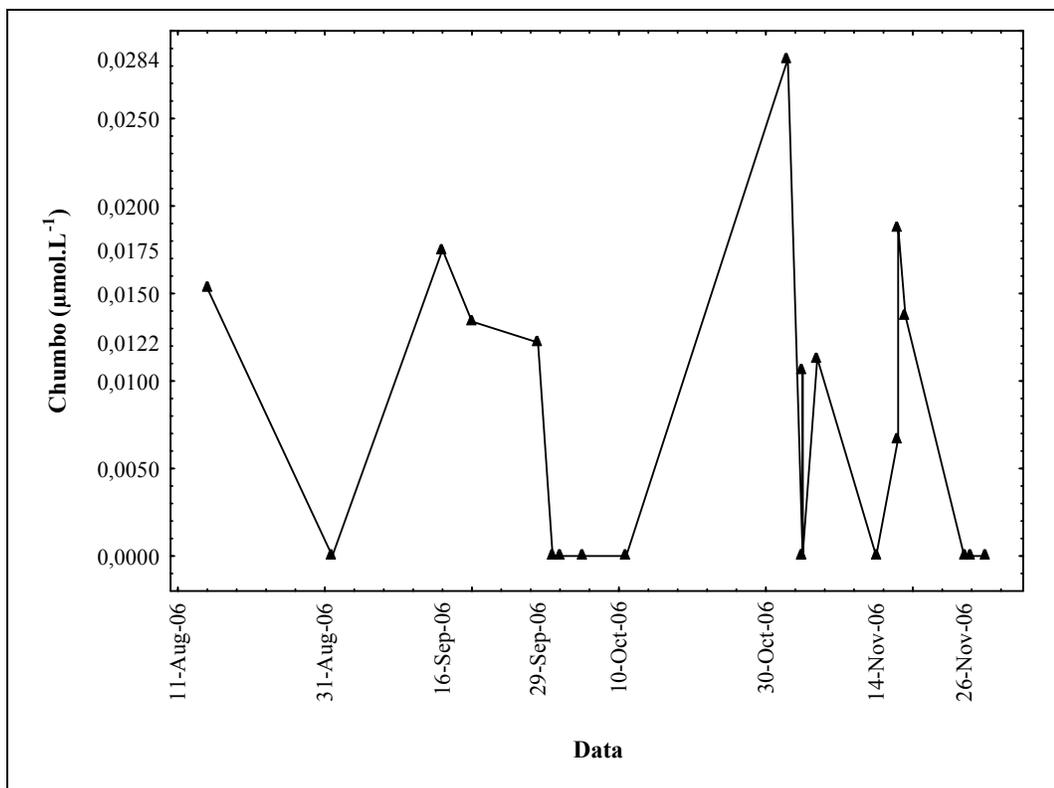


Figura 30. Concentrações de Chumbo encontradas nas águas de chuva, coletadas entre agosto a novembro de 2006, no campus da UFSC de Florianópolis.

5.1.6.3 Níquel (Ni)

A Figura 31 apresenta as concentrações de Níquel (Ni) obtidas das águas de chuva no decorrer do período de coleta no campus da UFSC em Florianópolis. As concentrações de Ni variaram de $3,75 \times 10^{-3}$ a $1,52 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de $4,71 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Os valores referentes às concentrações de níquel das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 9.

As maiores concentrações de Níquel, $1,11 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $1,04 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $1,52 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $1,45 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$, foram encontradas nos dias 15/08/06, 01/09/06, 06/11/06 e 26/11/06, respectivamente.

De acordo com a Legislação do CONAMA 357, os valores limitantes para o níquel em águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano é $4,26 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Ni total para águas tipo Classe 1 e Classe 3.

Considerando-se os valores encontrados nos eventos do dia 15/08, 01/09, 06/11e 26/11 com os valores estabelecidos para águas Classe 1 e Classe 3, constatou-se que as concentrações de níquel encontradas nas águas de chuva de Florianópolis estão abaixo dos valores vigentes pela Legislação.

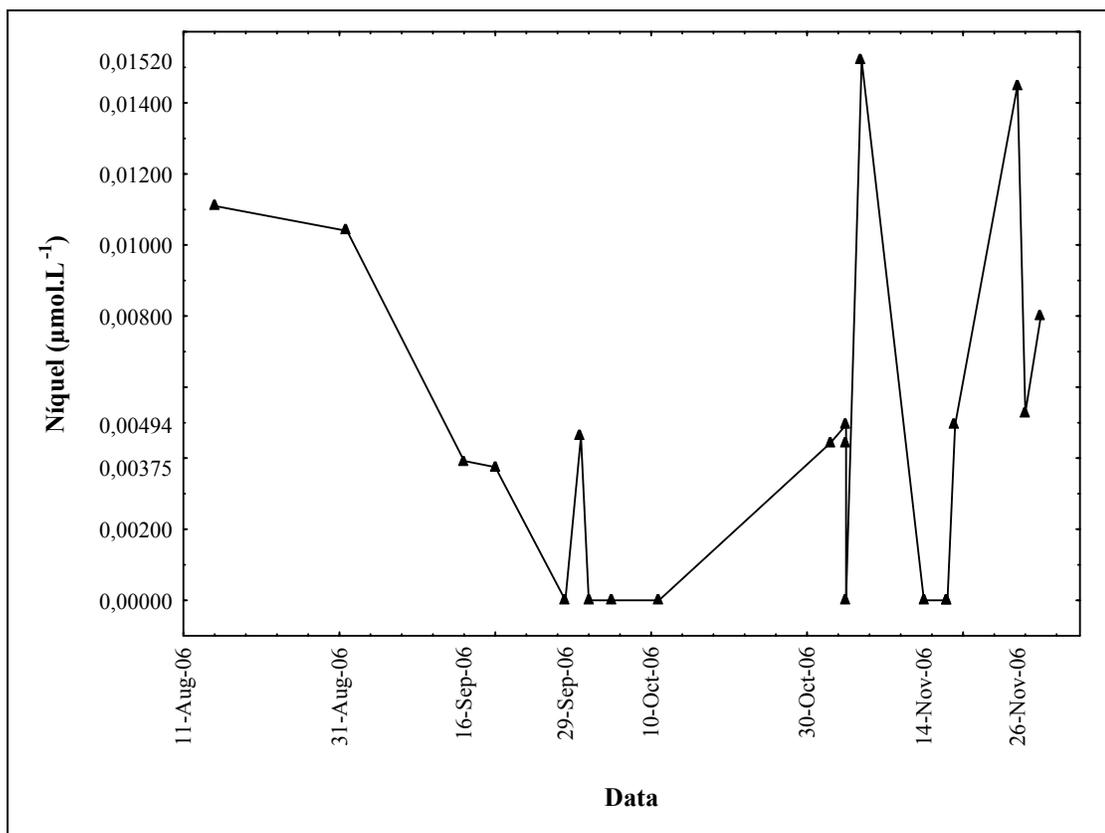


Figura 31. Concentrações de Níquel encontradas nas águas de chuva, coletadas entre agosto a novembro de 2006, no campus da UFSC de Florianópolis.

5.1.6.4 Cromo (Cr)

A Figura 32 apresenta as concentrações de Cromo (Cr) obtidas das águas de chuva no decorrer do período de coleta no campus da UFSC em Florianópolis. As concentrações de Cr variaram de $8,46 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$ a $2,42 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de $7,86 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Os valores referentes às concentrações de cromo das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 9.

As maiores concentrações de Cromo, $2,27 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $2,42 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $2,09 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $2,11 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; foram encontradas nos dias 15/08/06, 16/09/06, 29/09/06 e 03/11/06, respectivamente.

De acordo com a Legislação do CONAMA 357, os valores limites para o cromo total em águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano, está compreendido em $9,62 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Cr total para águas tipo Classe 1 e Classe 3. Considerando-se os valores encontrados nos eventos do dia 15/08, 16/09, 29/09 e 03/11 com os valores estabelecidos para águas Classe 1 e Classe 3, constatou-se que as concentrações de cromo total encontradas nas águas de chuva de Florianópolis estão abaixo dos valores vigentes pela Legislação.

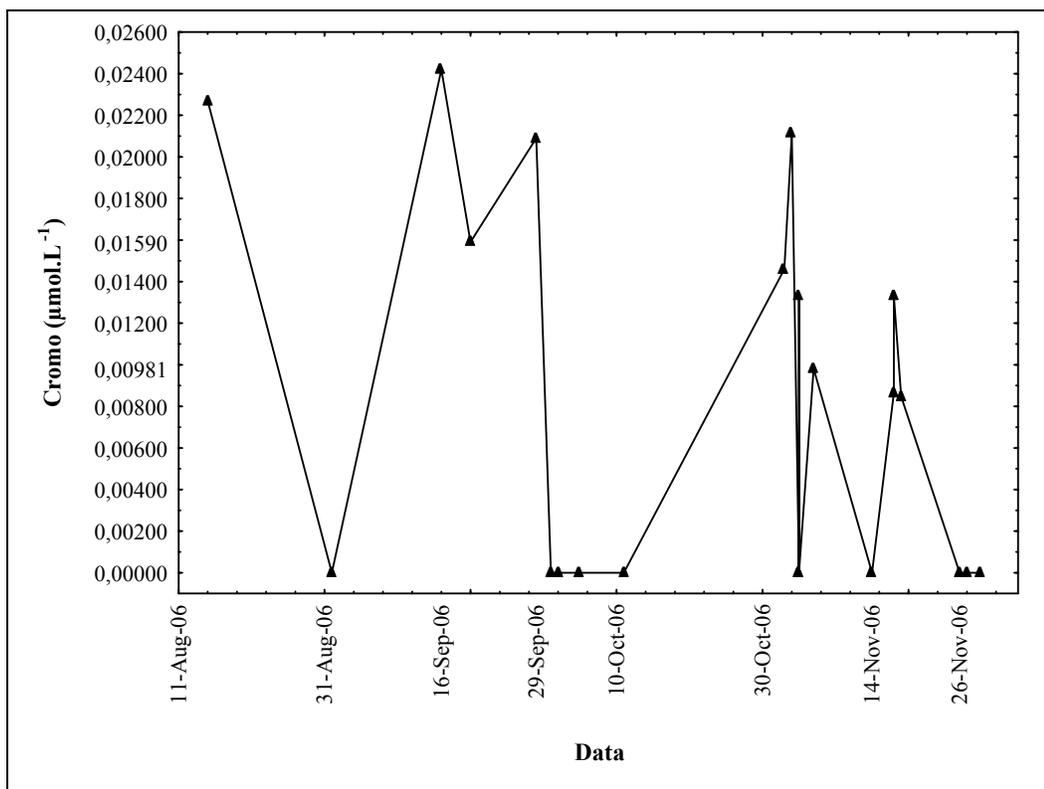


Figura 32. Concentrações de Cromo encontradas nas águas de chuva, coletadas entre agosto a novembro de 2006, no campus da UFSC de Florianópolis.

5.1.6.5 Cobre (Cu)

As concentrações de Cobre (Cu) obtidas nas amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis, estão apresentadas na Figura 33. As concentrações de Cu variaram de $3,34 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ a $1,22 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de $2,30 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Os valores referentes às concentrações de cobre das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 8.

As maiores concentrações de Cobre, $1,22 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $6,12 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $5,07 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $8,77 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $5,41 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$, foram encontradas nos dias

15/08/06, 16/09/06, 02/11/06, 03/11/06 e 17/11/06 as 16:50h, respectivamente. De acordo com a Legislação do CONAMA 357, os valores limitantes para o cobre dissolvido em águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano, está compreendido em $1,42 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Cu dissolvido para águas tipo Classe 1 e $2,04 \times 10^{-1} \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cu dissolvido para águas tipo Classe 3.

Considerando-se os valores encontrados nos eventos do dia 15/08, 16/09, 02/11, 03/11 e 17/11 as 16:50h com os valores estabelecidos para águas tipo Classe 1 e Classe 3, constatou-se que as concentrações de cobre encontradas nas águas de chuva de Florianópolis são consideráveis, porém, estão abaixo dos valores vigentes pela Legislação.

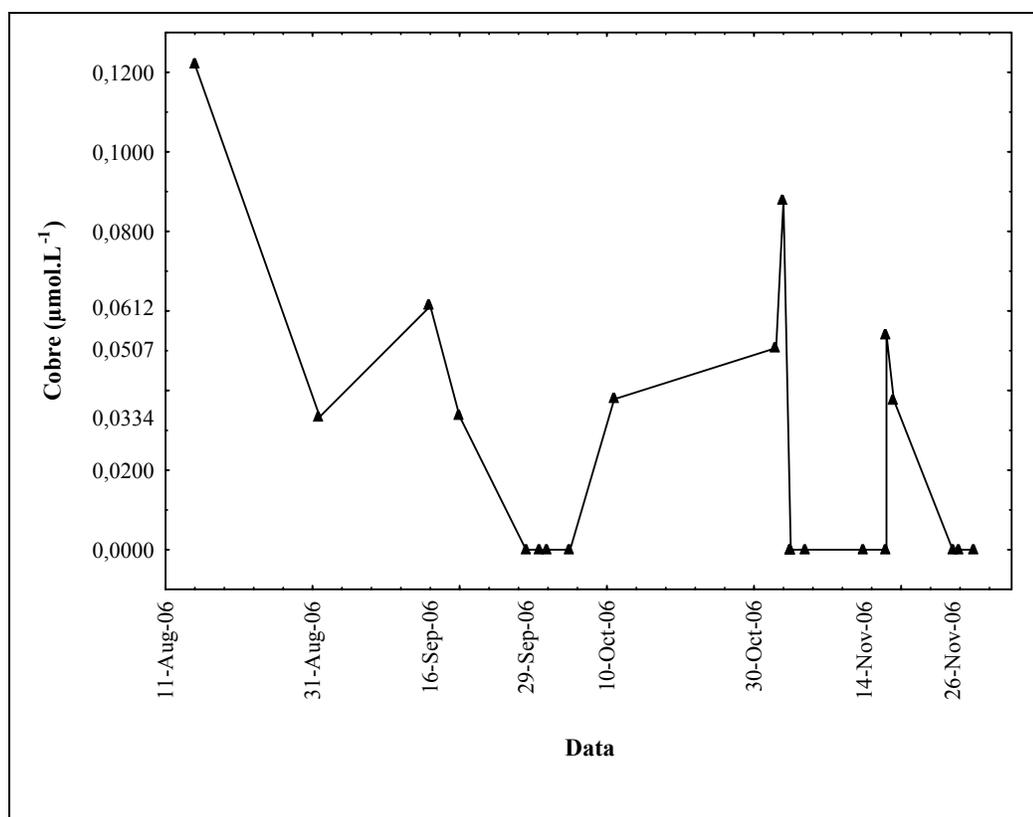


Figura 33. Concentrações de Cobre encontradas nas águas de chuva, coletadas entre agosto a novembro de 2006, no campus da UFSC de Florianópolis.

5.1.6.6 Ferro (Fe)

A Figura 34 apresenta as concentrações de Ferro (Fe) obtidas das águas de chuva no decorrer do período de coleta no campus da UFSC em Florianópolis. As concentrações de Fe variaram de $8,42 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$ a $1,32 \mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de $3,40 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Os valores referentes às concentrações de ferro das amostras de águas de chuva

coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 8.

As maiores concentrações de Ferro, $4,97 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $5,32 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $4,67 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $1,32 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $6,61 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $2,74 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $3,08 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $3,58 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$; $1,03 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $3,91 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$, foram encontradas nos dias 15/08/06, 16/09/06, 29/09/06, 02/11/06, 03/11/06, 04/11/06 às 13:25h, 06/11/06, 17/11/06 às 16:50h, 17/11/06 às 21:30h e 18/11/06, respectivamente.

De acordo com a Legislação do CONAMA 357, o valor limitante para o Ferro em águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano, está compreendido em $5,37 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Fe dissolvido para águas tipo Classe 1 e $89,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Fe dissolvido para águas tipo Classe 3.

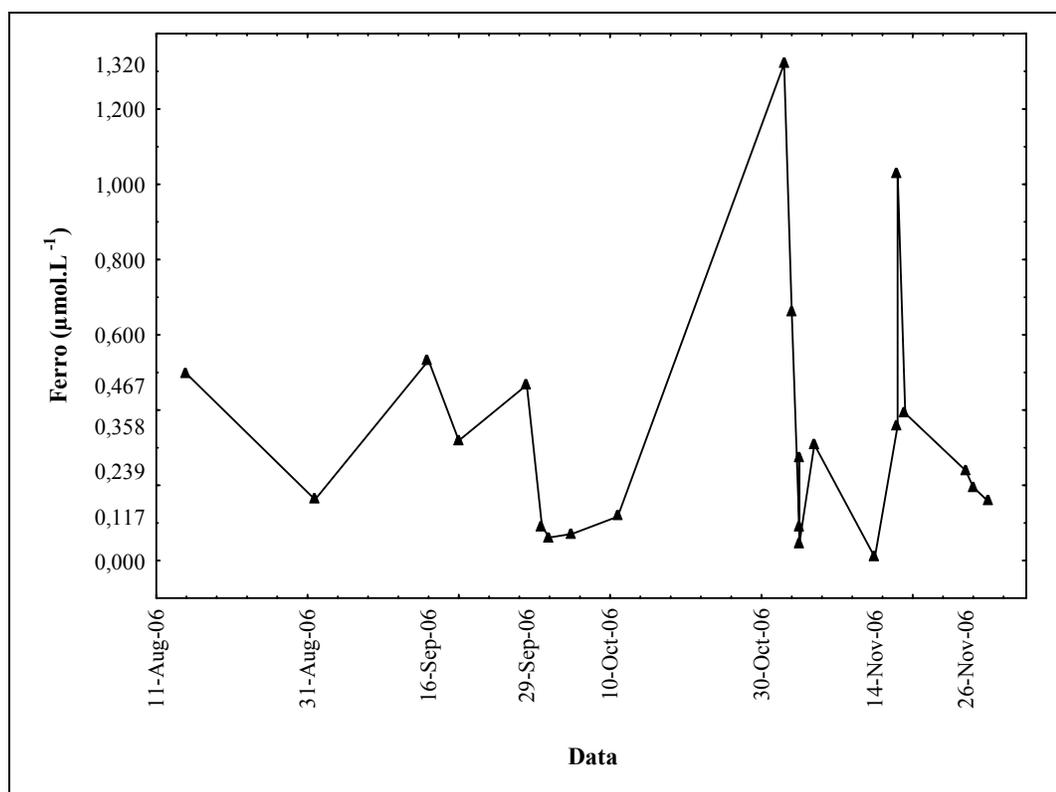


Figura 34. Concentrações de Ferro encontradas nas águas de chuva, coletadas entre agosto a novembro de 2006, no campus da UFSC de Florianópolis.

Considerando-se os valores encontrados nos eventos do dia 15/08, 16/09, 29/09, 02/11, 03/11, 04/11 às 13:25h, 06/11, 17/11 às 16:50h, 17/11 às 21:30h e 18/11 com os valores estabelecidos para águas tipo Classe 1 e Classe 3, constatou-se que as concentrações de Ferro encontradas nas águas de chuva de Florianópolis, estão muito abaixo dos valores vigentes pela Legislação.

5.1.6.7 Manganês (Mn)

As concentrações de Manganês (Mn) encontradas nas amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis, estão apresentadas na Figura 35. As concentrações de Mn variaram de $7,28 \times 10^{-4} \mu\text{mol.L}^{-1}$ a $2,38 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$. A média aritmética encontrada foi de $5,20 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Os valores referentes às concentrações de manganês das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 8.

As maiores concentrações de Manganês, foram observadas nos eventos do dia 15/08/06 ($8,19 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$); 01/09/06 ($1,01 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$); 03/11/06 ($1,47 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$); 17/11/06 ($2,02 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) às 16:50h e 17/11/06 ($2,38 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) às 21:30h.

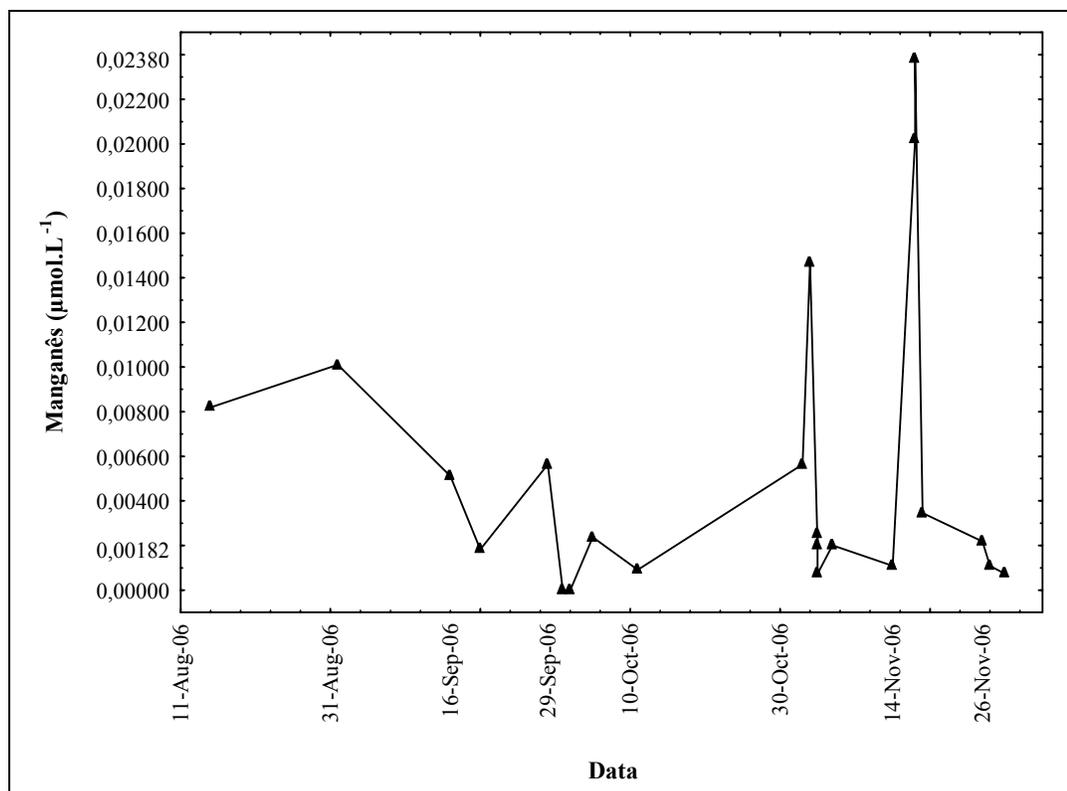


Figura 35. Concentrações de Manganês encontradas nas águas de chuva, coletadas entre agosto a novembro de 2006, no campus da UFSC de Florianópolis.

De acordo com a Legislação do CONAMA 357, os valores limitantes para o manganês em águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano, estão compreendidos em $1,82 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Mn total para águas tipo Classe 1 e $9,10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Mn total para águas tipo Classe 3. Considerando-se os valores encontrados nos eventos do dia 15/08/06, 01/09/06, 03/11/06, 17/11/06 às 16:50h e 17/11/06 às 21:30h com os valores estabelecidos para águas

Classe 1, constatou-se que as concentrações de Manganês encontradas nas águas de chuva de Florianópolis, estão muito abaixo dos valores vigentes pela Legislação.

Os valores referentes às concentrações dos metais (Mn, Fe e Cu) das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis, encontram-se apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados das análises elementos traço nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, 2006.

Data de Coleta das Amostras	Tempo (hs)	Manganês ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Ferro ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Cobre ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
15/Agosto	17:30	$8,19 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{-1}$	$1,22 \times 10^{-1}$
1/Setembro	18:25	$1,01 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-1}$	$3,34 \times 10^{-2}$
16/Setembro	16:25	$5,10 \times 10^{-3}$	$5,32 \times 10^{-1}$	$6,12 \times 10^{-2}$
20/Setembro	10:10	$1,82 \times 10^{-3}$	$3,19 \times 10^{-1}$	$3,35 \times 10^{-2}$
29/Setembro	09:15	$5,64 \times 10^{-3}$	$4,67 \times 10^{-1}$	***
01/Outubro	17:35	***	$8,86 \times 10^{-2}$	<LD
02/Outubro	14:30	N.D	$6,14 \times 10^{-2}$	<LD
05/Outubro	18:15	$2,37 \times 10^{-3}$	$7,11 \times 10^{-2}$	<LD
11/Outubro	19:50	$9,10 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-1}$	$3,78 \times 10^{-2}$
02/Novembro	07:10	$5,64 \times 10^{-3}$	1,32	$5,07 \times 10^{-2}$
03/Novembro	23:00	$1,47 \times 10^{-2}$	$6,61 \times 10^{-1}$	$8,77 \times 10^{-2}$
04/Novembro	11:30	$2,01 \times 10^{-3}$	$8,81 \times 10^{-2}$	<LD
04/Novembro	13:25	$2,55 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-1}$	***
04/Novembro	16:05	$7,28 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-2}$	***
06/Novembro	12:25	$2,01 \times 10^{-3}$	$3,08 \times 10^{-1}$	***
14/Novembro	09:50	$1,09 \times 10^{-3}$	$8,42 \times 10^{-3}$	<LD
17/Novembro	16:50	$2,02 \times 10^{-2}$	$3,58 \times 10^{-1}$	***
17/Novembro	21:30	$2,38 \times 10^{-2}$	1,03	$5,41 \times 10^{-2}$
18/Novembro	19:00	$3,46 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-1}$	$3,76 \times 10^{-2}$
26/Novembro	16:10	$2,18 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-1}$	***
27/Novembro	20:15	$1,09 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-1}$	<LD
29/Novembro	17:25	$7,28 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-1}$	***

Os valores referentes às concentrações dos metais-traço (Pb, Cd, Cr e Ni) das amostras de águas de chuva coletadas em Florianópolis encontram-se apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados das análises elementos traço nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, 2006.

Data de Coleta das Amostras	Tempo (hs)	Chumbo ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Cádmio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Cromo ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Níquel ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
15/Agosto	17:30	$1,53 \times 10^{-2}$	***	$2,27 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$
1/Setembro	18:25	***	$1,78 \times 10^{-3}$	***	$1,04 \times 10^{-2}$
16/Setembro	16:25	$1,75 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-3}$
20/Setembro	10:10	$1,34 \times 10^{-2}$	***	$1,59 \times 10^{-2}$	$3,75 \times 10^{-3}$
29/Setembro	09:15	$1,22 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$2,09 \times 10^{-2}$	***
1/Outubro	17:35	<LD	ND	***	$4,61 \times 10^{-3}$
2/Outubro	14:30	<LD	<LD	***	<LD
5/Outubro	18:15	<LD	<LD	***	<LD
11/Outubro	19:50	<LD	***	***	ND
2/Novembro	07:10	$2,84 \times 10^{-2}$	$5,91 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$4,43 \times 10^{-3}$
03/Novembro	23:00	$1,84 \times 10^{-2}$	$6,68 \times 10^{-2}$	$2,11 \times 10^{-2}$	$8,18 \times 10^{-3}$
4/Novembro	11:30	<LD	$2,13 \times 10^{-3}$	***	$4,94 \times 10^{-3}$
4/Novembro	13:25	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$4,43 \times 10^{-3}$
4/Novembro	16:05	***	***	***	***
6/Novembro	12:25	$1,13 \times 10^{-2}$	***	$9,81 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-2}$
14/Novembro	09:50	ND	***	***	***
17/Novembro	16:50	$6,71 \times 10^{-3}$	$3,39 \times 10^{-2}$	$8,65 \times 10^{-3}$	<LD
17/Novembro	21:30	$1,88 \times 10^{-2}$	$3,11 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-2}$	***
18/Novembro	19:00	$1,37 \times 10^{-2}$	$3,11 \times 10^{-3}$	$8,46 \times 10^{-3}$	$4,94 \times 10^{-3}$
26/Novembro	16:10	***	***	***	$1,45 \times 10^{-2}$
27/Novembro	20:15	***	***	***	$5,28 \times 10^{-3}$
29/Novembro	17:25	<LD	<LD	***	$8,01 \times 10^{-3}$

L.D= Limite de detecção

*** = Detectado, porém não quantificado.

Os valores de mínimo, máximo e médias aritméticas dos íons majoritários, metais-traço e metais pesado encontrados nas amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis, estão apresentadas na Tabela 10

Tabela 10. Valores de mínimo, máximo e médias aritméticas dos íons majoritários e metais em água de chuva de Florianópolis, coletadas entre agosto a novembro de 2006 (n=22).

Espécie	Mínimo ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Máximo ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Média aritmética ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Na ⁺	4,35	295,8	54,4
K ⁺	2,56	10,2	3,13
Ca ²⁺	6,08	58,3	7,98
Mg ²⁺	0,786	37,6	9,01
Cl ⁻	2,54	346,4	56,9
SO ₄ ²⁻	1,02	22,8	10,4
NO ₃ ⁻	2,59	49,5	13,0
Mn	$7,28 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-2}$	$5,20 \times 10^{-3}$
Fe	$8,42 \times 10^{-3}$	1,32	$3,40 \times 10^{-1}$
Cu	$3,34 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-1}$	$2,30 \times 10^{-2}$
Pb	$6,71 \times 10^{-3}$	$2,84 \times 10^{-2}$	$7,56 \times 10^{-3}$
Cd	$1,24 \times 10^{-3}$	$6,68 \times 10^{-2}$	$7,91 \times 10^{-3}$
Cr	$8,46 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^{-2}$	$7,86 \times 10^{-3}$
Ni	$3,75 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$4,71 \times 10^{-3}$

Durante o período estudado, a variabilidade das concentrações dos ânions, cátions, metais-traço e metais pesado foram muito elevada, como apresentado na Tabela 10.

Utilizando-se como parâmetro as médias aritméticas encontradas nas águas de chuva de Florianópolis, o cátion predominante encontrado foi o sódio (Na⁺), com uma concentração média de 54,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Entre os ânions, obteve-se o cloreto (Cl⁻), com uma média de 56,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$; o sulfato (SO₄²⁺), com uma média de 10,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e o nitrato, apresentando uma média de 13,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Entre os metais-traço, foram encontrados o chumbo (Pb), com uma média de $7,56 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e o Cádmiio (Cd), com uma média de $7,91 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Entre os metais pesado, foi encontrado o ferro (Fe), com uma média de $3,40 \times 10^{-1}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

5.1.7 Análise das trajetórias das plumas de dispersão, geradas através do modelo de dispersão HYSPLIT para cada evento de chuva amostrado em Florianópolis

Neste item, serão apresentados os resultados das trajetórias das partículas, simuladas para cada evento de chuva amostrado, através do modelo de dispersão HYSPLIT.

Para estudar as possíveis hipóteses que serão analisadas, através do modelo HYSPLIT, com base nas análises físico-químicas, análises dos cátions, ânions e metais-traço, serão apresentados ilustrações dos micro-filtros (Millipore 0,45 μm) utilizados no decorrer das análises de cromatografia iônica para filtração das amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis.

5.1.7.1 Trajetória das partículas para o evento de 15 de agosto de 2006 às 17:30h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 15/08/2006 às 17:30h em Florianópolis, estão representadas na Figura 36, em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 36, observou-se que a inclinação das linhas vermelha e azul para os níveis de 500 e 1500m, percorreram trajetórias até aproximadamente 500m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 1600m de altura em relação ao solo.

Na Figura 36, na análise da trajetória para o nível de 500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provinda da região norte e centro-oeste do Brasil, passando pela região do Rio Grande do Sul. Para os níveis de 1500 e 2500m, observou-se um transporte de poluentes de origem continental provenientes da região norte e centro-oeste do Brasil.

A Figura 36, representa o micro-filtro Millipore (0,45 μm), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 15/08/2006 às 17:30 horas. Observou-se a presença de fuligem retida no micro-filtro.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão e a presença de fuligem retida no micro-filtro, demonstram que as concentrações dos ânions SO_4^{2-} (16,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- (19,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$); dos metais-traço Pb ($1,53 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($2,27 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$), Ni ($1,11 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$), Cu ($1,22 \times 10^{-1}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($4,97 \times 10^{-1}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem estar relacionadas com o transporte de poluentes de origem continental, provenientes da região norte e centro-oeste do Brasil, podendo estar

relacionado com as queimadas que ocorrem nestas regiões. Este comportamento pode ser evidenciado, relacionando-se a origem das trajetórias de dispersão, representada na Figura 36, com os focos das queimadas acumuladas no mês de agosto, nas regiões norte e centro-oeste do Brasil, apresentado na Figura 37.

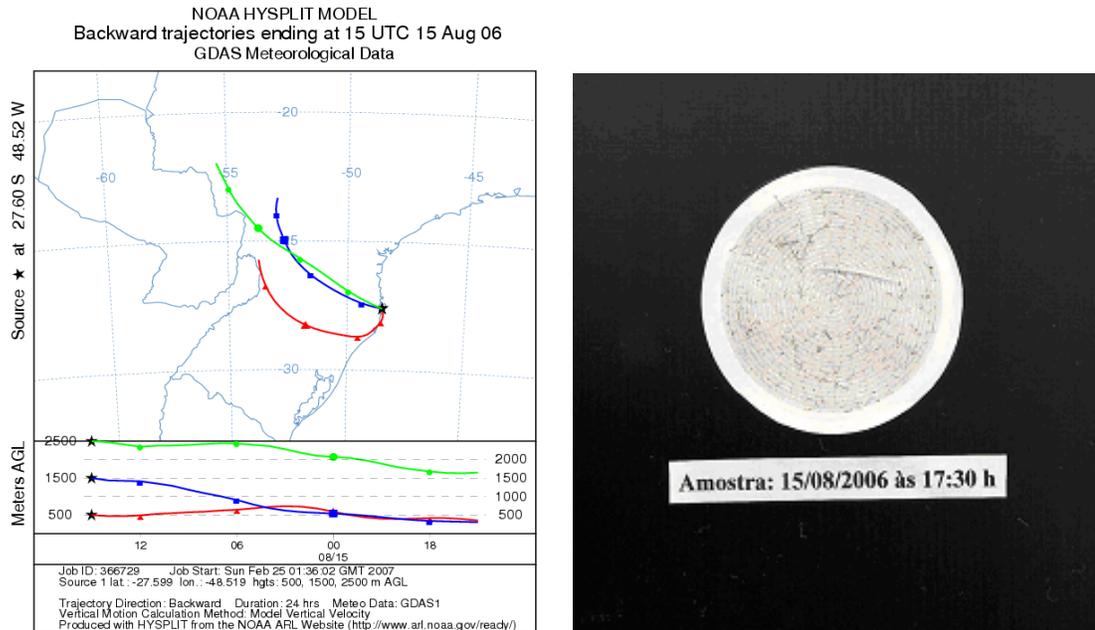


Figura 36. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 15/08/2006.

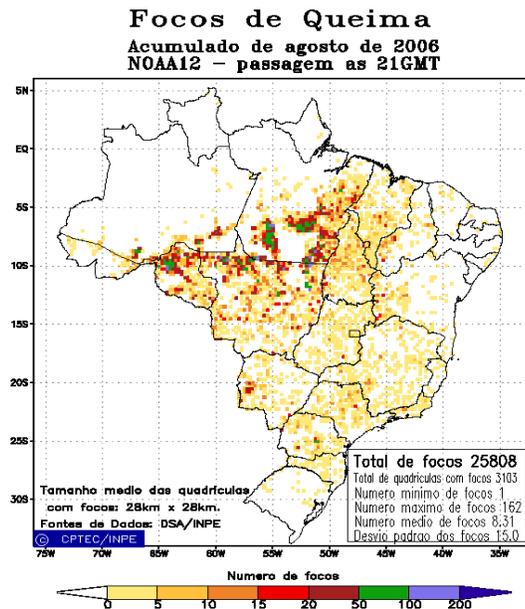


Figura 37. Focos de queimadas acumuladas no mês de agosto de 2006.

5.1.7.2 Trajetória das partículas para o evento de 01 de setembro de 2006 às 18:25h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 01/09/2006 às 18:25h em Florianópolis, estão representadas na Figura 38, em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Analisando-se a Figura 38, observou-se que a inclinação das linhas vermelha e azul, para os níveis de 500 e 1500m, percorreram uma trajetória até aproximadamente 1000 e 300m de altura em relação ao solo, respectivamente. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2000m de altura em relação ao solo.

Para o nível de 500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha provenientes do Oceano Atlântico. Nas trajetórias para os níveis de 1500 e 2500m, observou-se as plumas de poluentes de origem continental, provenientes do Paraguai.

A Figura 38 ilustra, o micro-filtro Millipore (0,45 μ m), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva, coletada no evento 01/09/2006 às 18:25 horas. Observou-se a presença de fuligem retida no filtro.

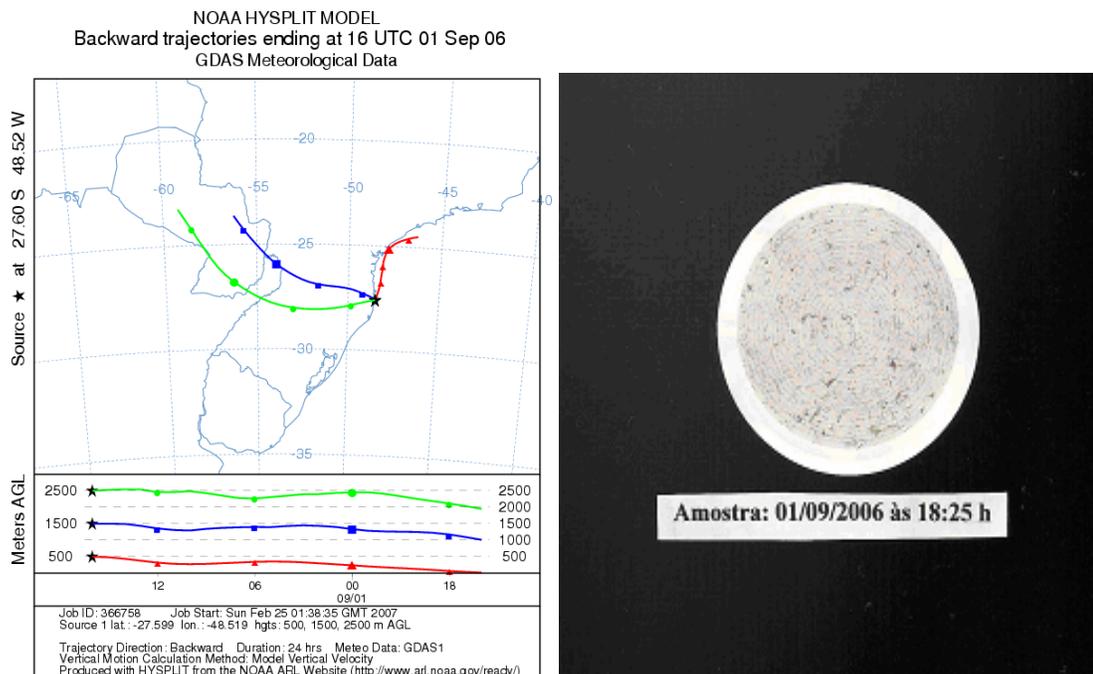


Figura 38. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 01/09/2006.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão e a presença de fuligem retida no micro-filtro, podem demonstrar que a concentração do ânion Cl^- ($26,68 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrada neste evento amostrado, seja proveniente do transporte de massas de ar de origem marinha, provindas do Oceano Atlântico, do nível de 500m de altura em relação ao solo. Os ânions SO_4^{2-} ($16,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- ($38,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$); os metais-traço, Cd ($1,78 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Ni ($1,04 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrados neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de poluentes de origem continental provenientes do Paraguai, para os níveis de 1500 e 2500m.

5.1.7.3 Trajetória das partículas para o evento de 16 de setembro de 2006 às 16:25h

As trajetórias partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 16/09/2006 às 16:25h em Florianópolis, estão representadas na Figura 39 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 39, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória até 1000m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até 2000m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 600m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500 m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha provenientes do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível de 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes do Rio Grande do Sul.

A Figura 39 ilustra, o micro-filtro Millipore ($0,45 \mu\text{m}$), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva, coletada no evento 16/09/2006 às 16:25 horas. Observou-se a presença de pouca de fuligem retida no filtro. Esta situação pode evidenciar o transporte de poluentes de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para os níveis de 500 e 1500m de altura em relação ao solo. Na trajetória para o nível de 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes do Rio Grande do Sul.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão e a presença de fuligem retida no micro-filtro, pode demonstrar que a concentração do ânion Cl^- ($18,64 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrada neste evento amostrado, pode evidenciar o transporte de poluentes de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para o nível de 500m de altura em relação ao solo. Os ânions SO_4^{2-} ($15,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- ($8,51 \mu\text{mol.L}^{-1}$); os metais-traço, Pb ($1,75 \times$

$10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cd ($1,61 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($2,42 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Ni ($3,92 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrados neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de poluentes de origem continental provenientes do Rio Grande do Sul, para a trajetória de 2500m.

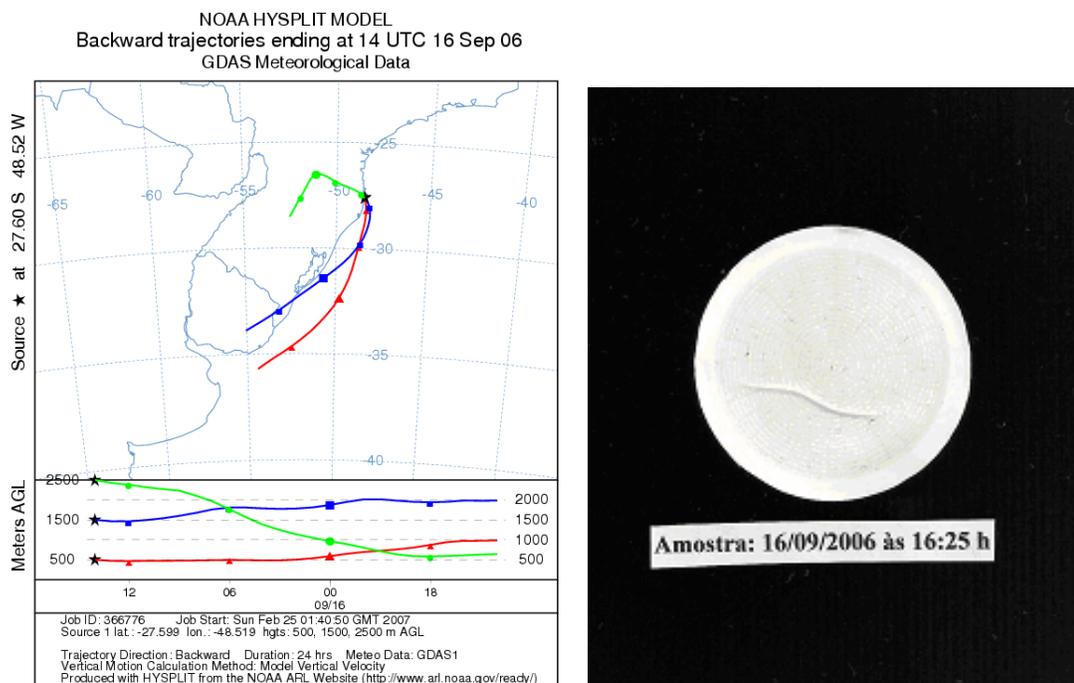


Figura 39. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 16/09/2006.

5.1.7.4 Trajetória das partículas para o evento de 20 de setembro de 2006 às 10:10h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a da água de chuva coletada no dia 20/09/2006 às 10:10h em Florianópolis, estão representadas na Figura 40 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 40, observou-se que a inclinação das linhas vermelha, azul e verde para os níveis de 500, 1500 e 2500m, permaneceram em seus níveis de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500 m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha provenientes do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível de 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes da região oeste do Estado de Santa Catarina.

A Figura 40 ilustra, o micro-filtro Millipore ($0,45\mu\text{m}$), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva, coletada no evento 20/09/2006 às 10:10 horas. Não foi observada presença de fuligem retida no micro-filtro, demonstrando que a trajetória de transporte dos poluentes de origem marinha ocorreu nos níveis de 500 e 1500m de altura em relação ao solo.

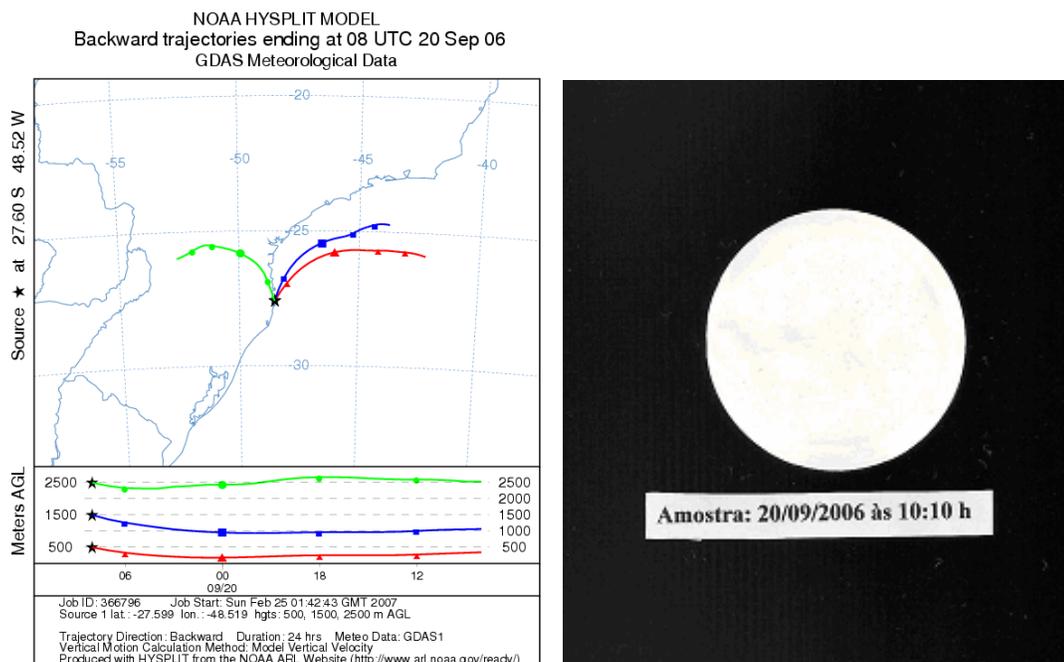


Figura 40. Trajetória das partículas e do micro-filtro Millipore para o evento do dia 20/09/2006.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações dos ânions Cl^- ($13,82 \mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($2,66 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- ($8,68 \mu\text{mol.L}^{-1}$); encontrados neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de poluentes de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para o nível de 500 e 1500m de altura em relação ao solo. Os metais-traço, Pb ($1,34 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Fe ($3,19 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($1,59 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Ni ($3,75 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), podem ser de origem continental, provenientes da região oeste de Santa Catarina, para a trajetória de 2500m de altura em relação ao nível do solo.

5.1.7.5 Trajetória das partículas para o evento de 29 de setembro de 2006 às 09:15h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 29/09/2006 às 09:15h em Florianópolis, estão representadas na Figura 41, em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 41, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 700m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente

2000m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2400m de altura em relação ao solo.

Para o nível de 500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para os níveis de 1500 e 2500m, observou-se plumas de poluentes de origem continental, provenientes da região centro-oeste do Brasil.

A Figura 41 ilustra, o micro-filtro Millipore (0,45 μ m), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva, coletada no evento 29/09/2006 às 09:15 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou pouca quantidade de fuligem retida no micro-filtro. Este comportamento pode evidenciar que o transporte de poluentes a ser considerado neste evento é de origem marinha e ocorreu no nível de 500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão e a pouca quantidade de fuligem retida no micro-filtro, pode demonstrar que a concentração de Cl⁻ (177,7 μ mol.L⁻¹), encontrada neste evento amostrado, podendo evidenciar o transporte de poluentes de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para a trajetória de 500m de altura em relação ao solo.

As concentrações de SO₄²⁻ (22,4 μ mol.L⁻¹) e NO₃⁻ (17,6 μ mol.L⁻¹); os metais-traço, Pb (1,22 x 10⁻² μ mol.L⁻¹), Cd (1,24 x 10⁻³ μ mol.L⁻¹), Cr (2,09 x 10⁻² μ mol.L⁻¹) e Fe (4,67 x 10⁻¹ μ mol.L⁻¹), encontrados neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de origem continental, provenientes da região centro-oeste do Brasil para a trajetória de 1500 e 2500m de altura em relação ao nível do solo. Esta evidencia pode ser comprovada, através da análise do mapa das queimadas acumuladas no mês de setembro, representado na Figura 42.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 07 UTC 29 Sep 06
 GDAS Meteorological Data

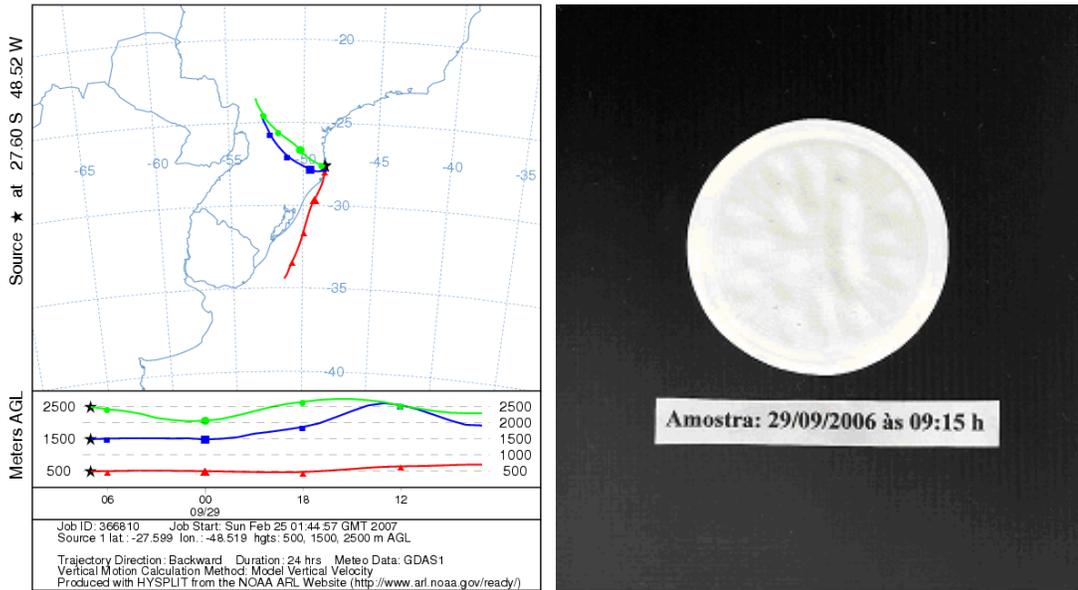


Figura 41. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 29/09/2006.

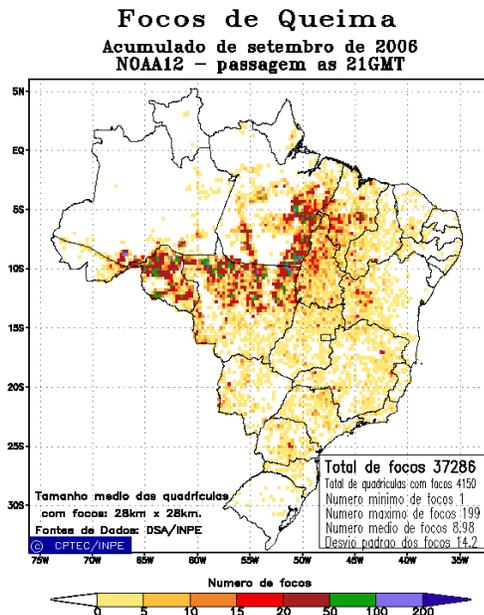


Figura 42. Focos de queimadas acumuladas no mês de setembro de 2006.

5.1.7.6 Trajetória das partículas para o evento de 01 de outubro de 2006 às 17:35h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 01/10/2006 às 17:35h em Florianópolis, estão representadas na Figura 43 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 43, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória até 500m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 1200m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2300m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível de 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes do Estado do Paraná.

A Figura 43 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva, coletada no evento 01/10/2006 as 17:35 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro. Esta situação pode evidenciar que o transporte de poluentes a ser considerado neste evento seja de origem marinha e ocorreu nos níveis de 500 e 1500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que a concentração de Cl^- (3,72 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} (1,02 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrada neste evento amostrado, podendo evidenciar o transporte de poluentes de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para as trajetórias de 500 e 1500m de altura em relação ao solo.

Os metais-traço, Ni ($4,61 \times 10^{-3}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($8,86 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrados neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de origem continental, provenientes do Estado do Paraná para a trajetória de 2500m de altura em relação ao nível do solo. O Nitrato e os demais metais-traço analisados neste evento, não foram detectados.

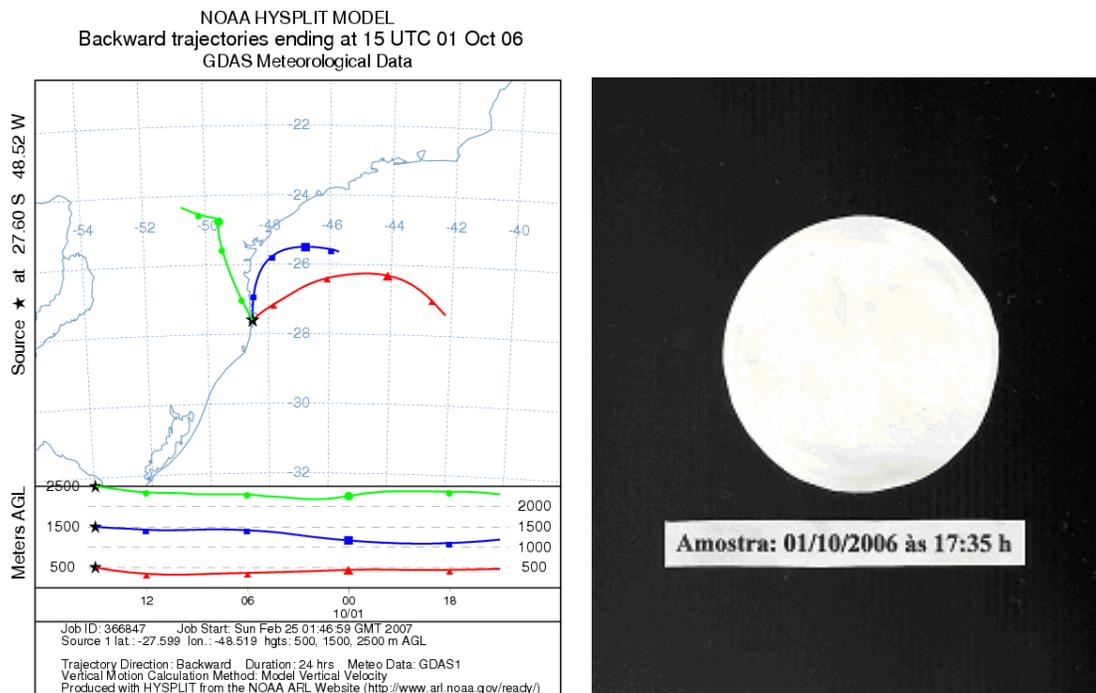


Figura 43. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 01/10/2006.

5.1.7.7 Trajetória das partículas para o evento de 02 de outubro de 2006 à 14:30h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 02/10/2006 às 14:30h em Florianópolis, estão representadas na Figura 44 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 44, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 400m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 900m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 1600m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível de 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes da região centro-oeste do Brasil.

A Figura 44 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva, coletada no evento 02/10/2006 às 14:30 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no micro-filtro. Este comportamento pode evidenciar que o transporte de poluentes a ser considerado neste evento, é de origem marinha e ocorreu nos níveis de 500 e 1500m de altura em relação ao solo.

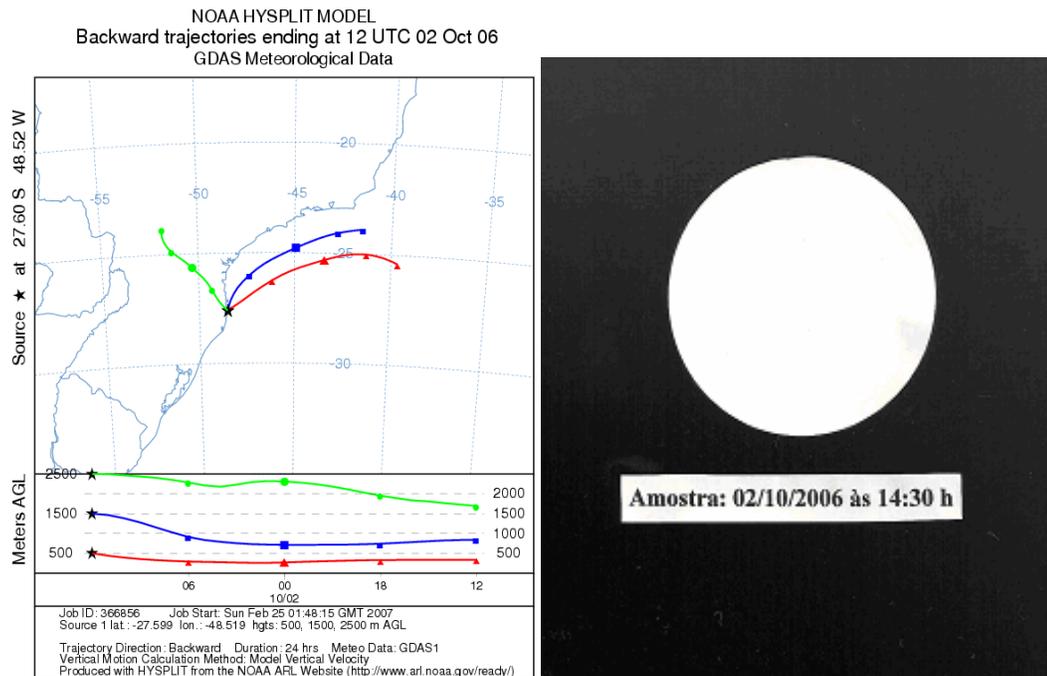


Figura 44. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 02/10/2006.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações de Cl^- ($2,91 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e SO_4^{2-} ($1,73 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, pode evidenciar o transporte de poluentes de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico, para as trajetórias de 500 e 1500m de altura em relação ao solo. O único metal pesado encontrado neste evento foi o ferro apresentando uma concentração de $6,14 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$. O Nitrato e os demais metais-traço analisados neste evento, não foram identificados.

5.1.7.8 Trajetória das partículas para o evento de 05 de outubro de 2006 às 18:15h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 05/10/2006 às 18:15h em Florianópolis, estão representadas na Figura 45 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 45, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu a trajetória e se depositou a um nível abaixo de 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m percorreu uma trajetória até aproximadamente 1400m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m,

percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2200m de altura em relação ao solo.

Para o nível de 500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para os níveis de 1500 e 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes da região noroeste do Brasil.

A Figura 45 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m), utilizado para a filtração da amostra de água de chuva, coletada no evento 05/10/2006 às 18:15 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou fuligem retida no filtro. Este comportamento pode evidenciar que o transporte de poluentes a ser considerado neste evento é de origem continental e ocorreu nos níveis de 1500 e 2500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão podem demonstrar que a concentração de Cl^- (9,48 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrada neste evento amostrado, seja proveniente de fontes emissoras de origem marinha do Oceano Atlântico, para a trajetória de 500m de altura em relação ao solo.

A presença de fuligem retida no micro-filtro e as elevadas concentrações de SO_4^{2-} (13,1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- (18,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrados neste evento, podem evidenciar a pluma de dispersão proveniente do norte do Brasil, para as trajetórias de 1500 e 2500m de altura. Este comportamento, pode estar relacionado com a emissão destes ânions, SO_4^{2-} e NO_3^- , através da queima de biomassa e as atividades agrícolas, muito frequentes na região norte do Brasil (Figura 46).

O único metal pesado encontrado neste evento foi o ferro apresentando uma concentração de $7,11 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Os demais metais-traço analisados neste evento não foram detectados.

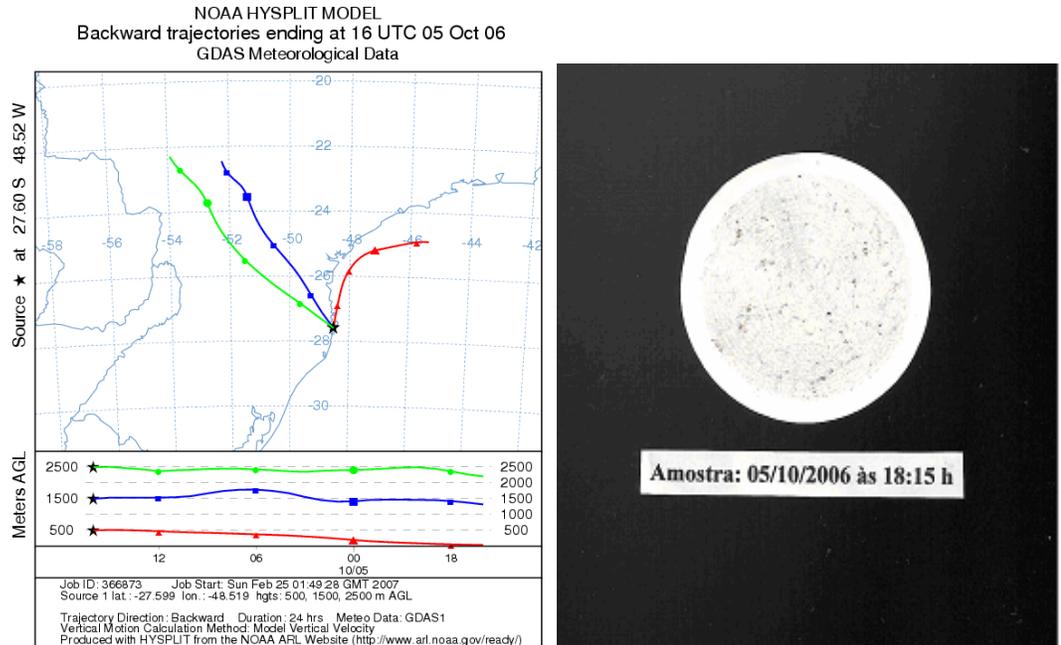


Figura 45. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 05/10/2006.

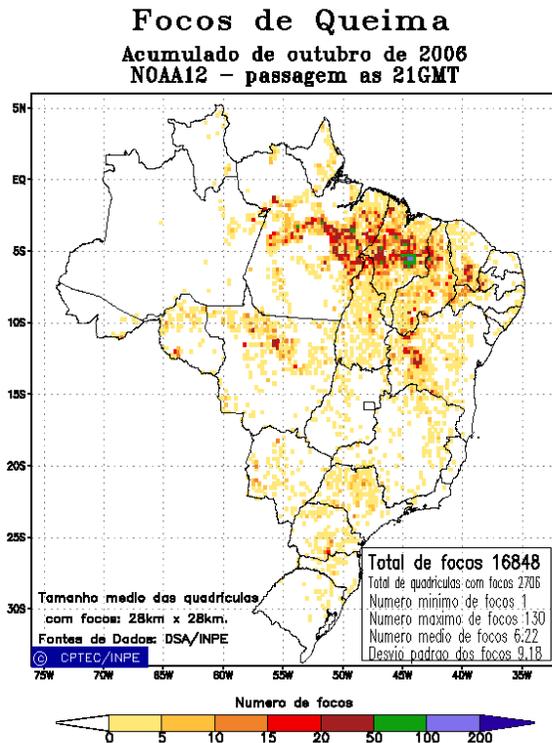


Figura 46. Focos de queimadas acumuladas no mês de outubro de 2006.

5.1.7.9 Trajetória das partículas para o evento de 11 de outubro de 2006 às 19:50h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 11/10/2006 às 19:50h em Florianópolis, estão representadas na Figura 47 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 47, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 1400m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 2000m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 3000m de altura em relação ao solo.

Na trajetória para os níveis de 500, 1500 e 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes da região sudeste do Brasil.

A Figura 47 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 11/10/2006 às 19:50 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro.

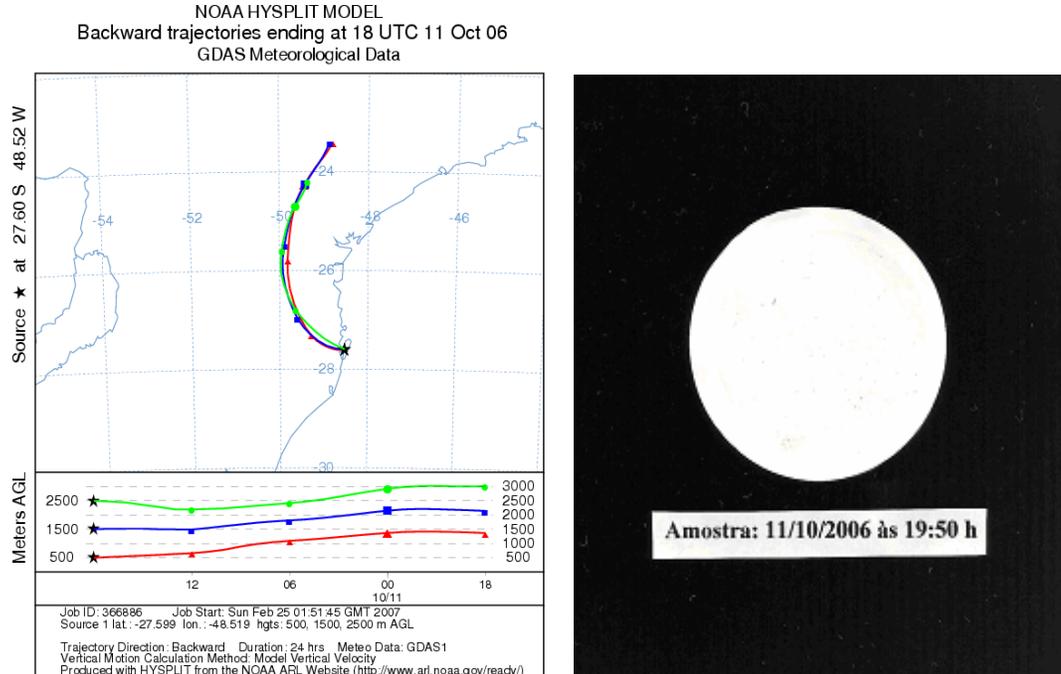


Figura 47. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 11/10/2006.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações de Cl^- ($2,54 \mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($3,75 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- ($7,59 \mu\text{mol.L}^{-1}$), Fe ($1,17 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e o Cu ($3,78 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de poluentes de origem continental, provenientes da região sudeste do Brasil, para as trajetórias em 500, 1500 e 2500m de altura em relação ao solo. Os demais metais-traço analisados neste evento, não foram detectados.

5.1.7.10 Trajetória das partículas para o evento de 02 de novembro de 2006 às 07:10h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 02/11/2006 às 07:10h em Florianópolis, estão representadas na Figura 48 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 48, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, permaneceu em seu nível inicial de 500m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 1000m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 1600m de altura em relação ao solo.

Para o nível de 500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para os níveis de 1500 e 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes da região centro-oeste e sudeste do Brasil, respectivamente.

A Figura 48 ilustra, o filtro Millipore ($0,45\mu\text{m}$) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 02/11/2006 às 07:10 horas. Observou-se que após a filtração, a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que a elevada concentração de Cl^- ($68,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$), podem estar associada ao transporte de origem marinha para a trajetória de 500m de altura em relação ao solo.

As concentrações de SO_4^{2-} ($7,69 \mu\text{mol.L}^{-1}$), NO_3^- ($5,55 \mu\text{mol.L}^{-1}$), Pb ($2,84 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cd ($5,91 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($1,46 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Ni ($4,43 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cu ($5,07 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($1,32 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de poluentes de origem continental, provenientes da região centro-oeste e sudeste do Brasil para as trajetórias de 1500 e 2500m de altura em relação ao solo.

Considerando que a elevada concentração de cálcio ($58,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$) encontrada no evento do dia 02/11 está em concordância com a faixa de concentração obtida na literatura (Tabela 2), acredita-se que a contribuição da fonte de poluição é de origem continental com níveis acima de 1500m em relação ao solo.

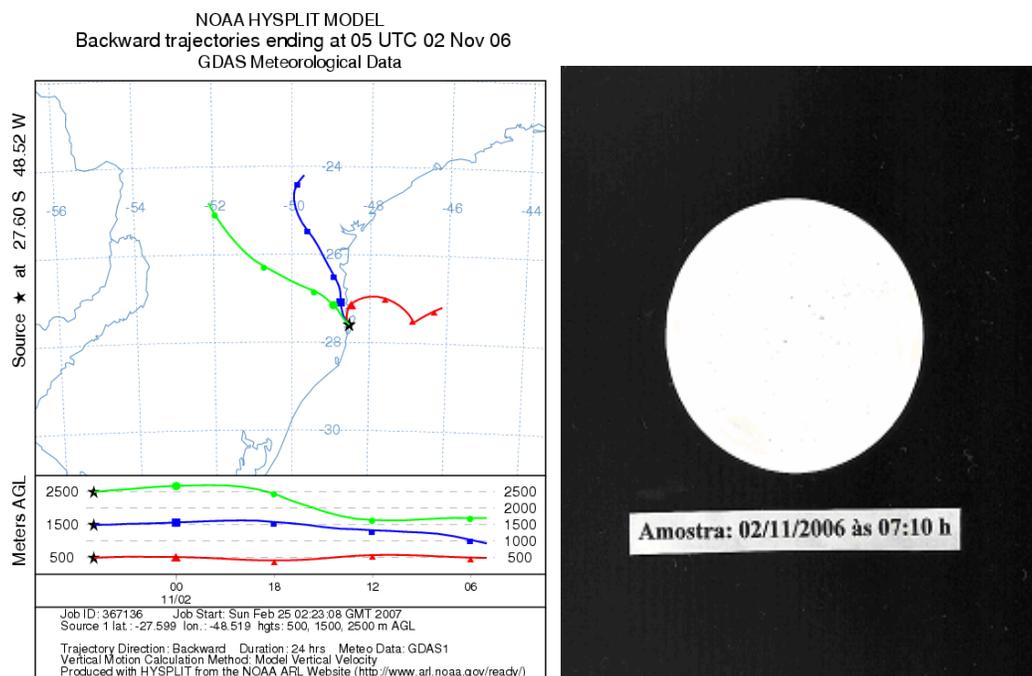


Figura 48. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 02/11/2006.

5.1.7.11 Trajetória das partículas para o evento de 03 de novembro de 2006 às 23:00h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 03/11/2006 às 23:00h em Florianópolis, estão representadas na Figura 49 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m), em relação ao solo.

Na Figura 49, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 2000m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 3500m de altura em relação ao solo.

Para o nível de 500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para os níveis de 1500 e 2500m, observou-se uma pluma de poluentes de origem continental, provenientes do Rio Grande do Sul.

Não foi possível realizar as análises de cloreto, sulfato e nitrato, devido a quantidade insuficiente da amostra de água de chuva coletada neste evento.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as elevadas concentrações de Pb ($1,84 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cd ($6,68 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($2,11 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Ni ($8,18 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cu ($8,77 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($6,61 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar a pluma de dispersão de origem continental, provenientes do Rio Grande do Sul, ou do Sul de Santa Catarina, para as trajetórias de 1500 e 2500m de altura em relação ao solo. Atribuí-se como hipótese de contaminação para esta elevada concentração de cádmio encontrada, a queima de combustíveis fósseis, que pode ser proveniente da Termelétrica, situada em Capivari de Baixo ou do combustível BPF (Baixo Ponto de Fulgor), utilizado para o funcionamento da caldeira do Hospital Universitário, composto este, produzido da última borra do petróleo.

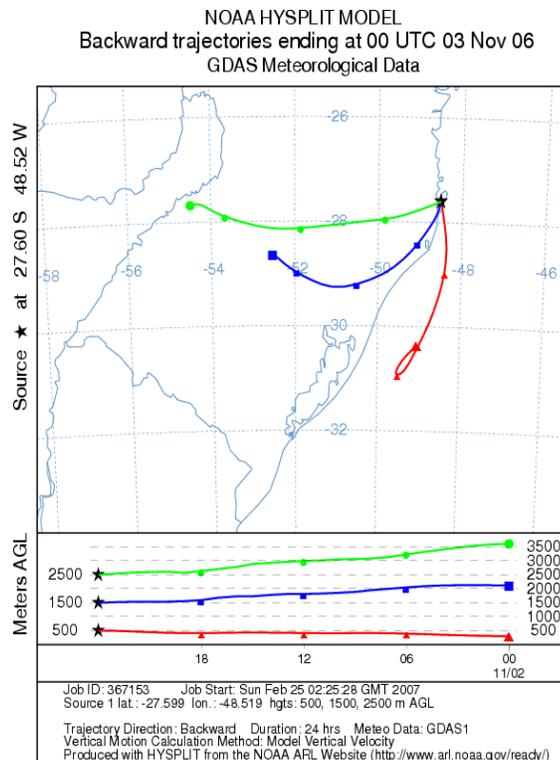


Figura 49. Trajetória das partículas para o evento do dia 03/11/2006.

5.1.7.12 Trajetória das partículas para o evento de 04 de novembro de 2006 às 11:30h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 04/11/2006 às 11:30h em Florianópolis, estão representadas na Figura 50 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 50, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória abaixo de 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até 1000m de altura em relação ao solo. A linha verde, para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até 1500m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500m de altura, observou-se um transporte de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível 2500m, observou-se um transporte de origem continental.

A Figura 50 ilustra, o filtro Millipore ($0,45\mu\text{m}$) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 04/11/2006 às 11:30 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou fuligem retida no filtro, podendo evidenciar que o transporte de poluentes a ser considerado neste evento é de origem continental e ocorreu no nível de 2500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão e a fuligem retida no filtro, podem demonstrar que as elevadas concentrações de Cl^- ($28,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($18,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$), NO_3^- ($22,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cd ($2,13 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Ni ($4,94 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($8,81 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar a pluma de dispersão do transporte de poluentes de origem Continental, provenientes da região oeste de Santa Catarina, para a trajetória de 2500m de altura em relação ao solo. Sendo que, a elevada concentração de Cl^- ($28,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e SO_4^{2-} ($18,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$), pode está relacionada também, com o transporte de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico. Os demais metais-traço analisados não foram detectados.

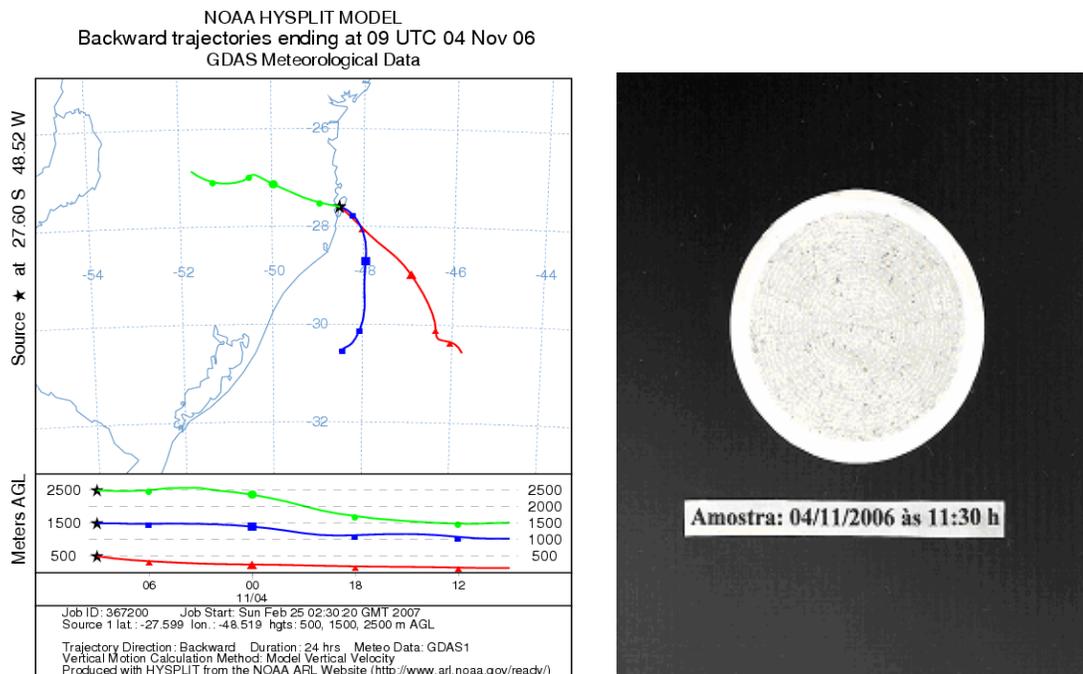


Figura 50. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 04/11/2006 às 11:30 horas.

5.1.7.13 Trajetória das partículas para o evento de 04 de novembro de 2006 às 13:25h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 04/11/2006 às 13:25h em Florianópolis, estão representadas na Figura 51 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 51 observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória abaixo de 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até 1000m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 1500m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível 2500m, observou-se um transporte de origem continental, provenientes da região oeste de Santa Catarina. A Figura 51 ilustra, o micro-filtro Millipore (0,45 μ m) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 04/11/2006 as 13:25 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou pouca fuligem retida no micro-filtro em relação ao horário coletado anteriormente.

Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou pouca fuligem retida no filtro em relação ao horário coletado anteriormente. Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as elevadas concentrações de Cl^- ($13,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($7,03 \mu\text{mol.L}^{-1}$), NO_3^- ($10,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$), Pb ($1,06 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cd ($1,24 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($1,33 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) Ni ($4,43 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($2,74 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar um transporte de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico, para a trajetória de 500m e um transporte de origem Continental, proveniente da região oeste de Santa Catarina, para a trajetória de 2500m de altura em relação ao solo. Os demais metais-traço analisados não foram detectados. Observou-se uma diminuição gradativa nas concentrações analisadas neste evento em relação ao horário anterior. Este comportamento pode evidenciar que após decorridas duas horas de chuva coletada, tenha ocorrido um processo natural de limpeza da atmosfera.

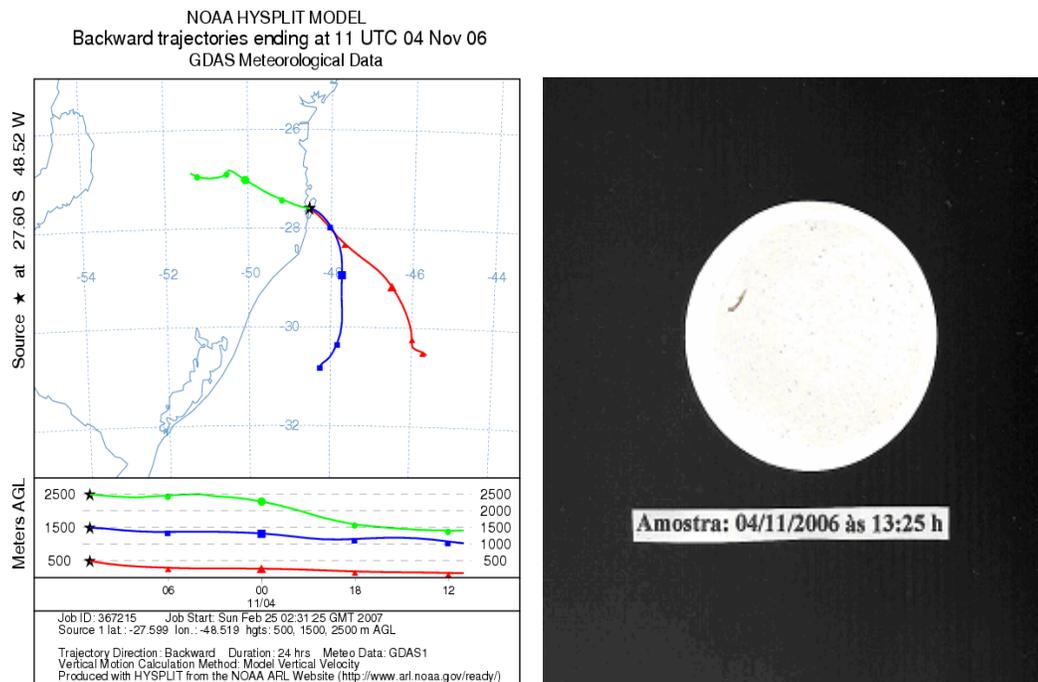


Figura 51. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 04/11/2006 às 13:25 horas.

5.1.7.14 Trajetória das partículas para o evento de 04 de novembro de 2006 às 16:05h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 04/11/2006 às 16:05h em Florianópolis, estão representadas na Figura 52 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 52, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória abaixo de 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 1100m de altura em relação ao solo. A linha verde, para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 1300m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500m de altura, observou-se um transporte de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível 2500m, observou-se um transporte de origem continental, proveniente do planalto pertencente ao Estado de Santa Catarina.

A Figura 52 ilustra, o filtro Millipore ($0,45\mu\text{m}$) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 04/11/2006 às 16:05 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou pouca fuligem retida no filtro em relação aos horários coletados anteriormente.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações de Cl^- ($10,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($3,51 \mu\text{mol.L}^{-1}$), NO_3^- ($3,61 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para a trajetória de 500m de altura em relação ao solo. O único metal detectado neste evento, foi o Fe ($4,24 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), podendo evidenciar o transporte de origem Continental, provenientes da região oeste de Santa Catarina, para a trajetória de 2500m de altura em relação ao solo.

Observou-se uma diminuição gradativa nas concentrações analisadas em relação aos horários anteriores, coletados neste mesmo evento de amostragem. Este comportamento pode evidenciar que após decorridas aproximadamente duas horas e meia de chuva coletada, tenha ocorrido um processo natural de limpeza da atmosfera.

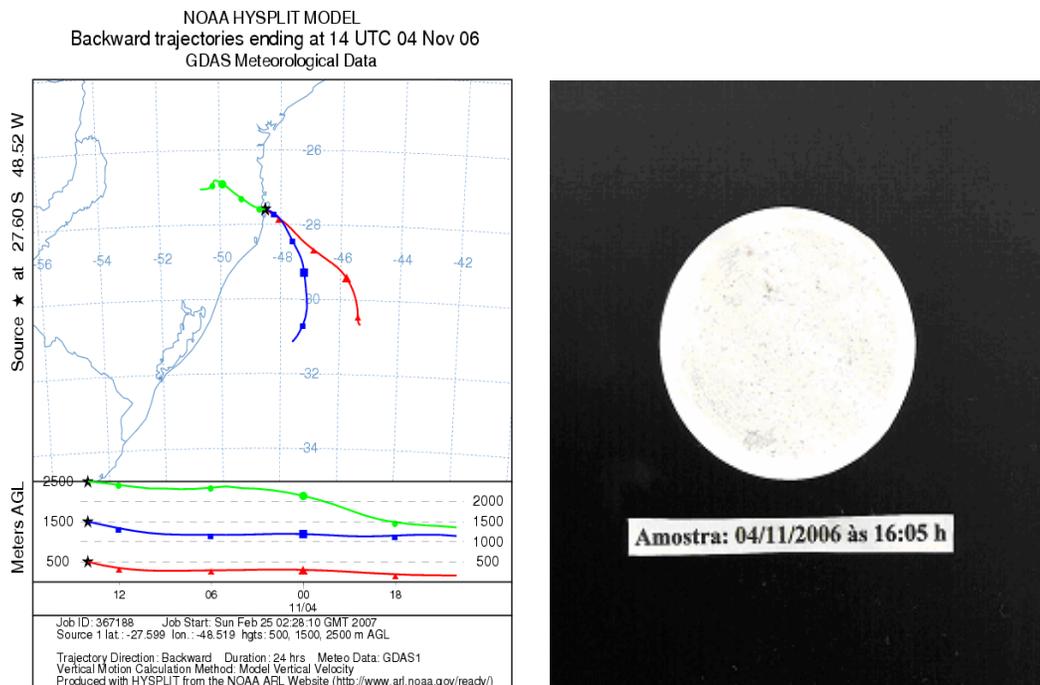


Figura 52. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 04/11/2006 às 16:05 horas.

5.1.7.15 Trajetória das partículas para o evento de 06 de novembro de 2006 às 12:25h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 06/11/2006 às 12:25h em Florianópolis, estão representadas na Figura 53 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 53 observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória abaixo de 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 1100m de altura em relação ao solo. A linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 1500m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500m de altura, observou-se um transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico. Na trajetória para o nível 2500m, observou-se um transporte de origem continental, proveniente da região sudeste do Brasil.

A Figura 53 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 06/11/2006 às 12:25 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações de Cl^- (19,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} (3,31 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), NO_3^- (3,55 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de origem marinha

proveniente do Oceano Atlântico para a trajetória de 500m de altura em relação ao solo. O Pb ($1,13 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($9,81 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Ni ($1,52 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($3,08 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$), podem evidenciar o transporte de poluentes de origem Continental, proveniente da região sudeste do Brasil, para a trajetória de 2500m de altura em relação ao solo. Os demais metais-traço analisados não foram detectados.

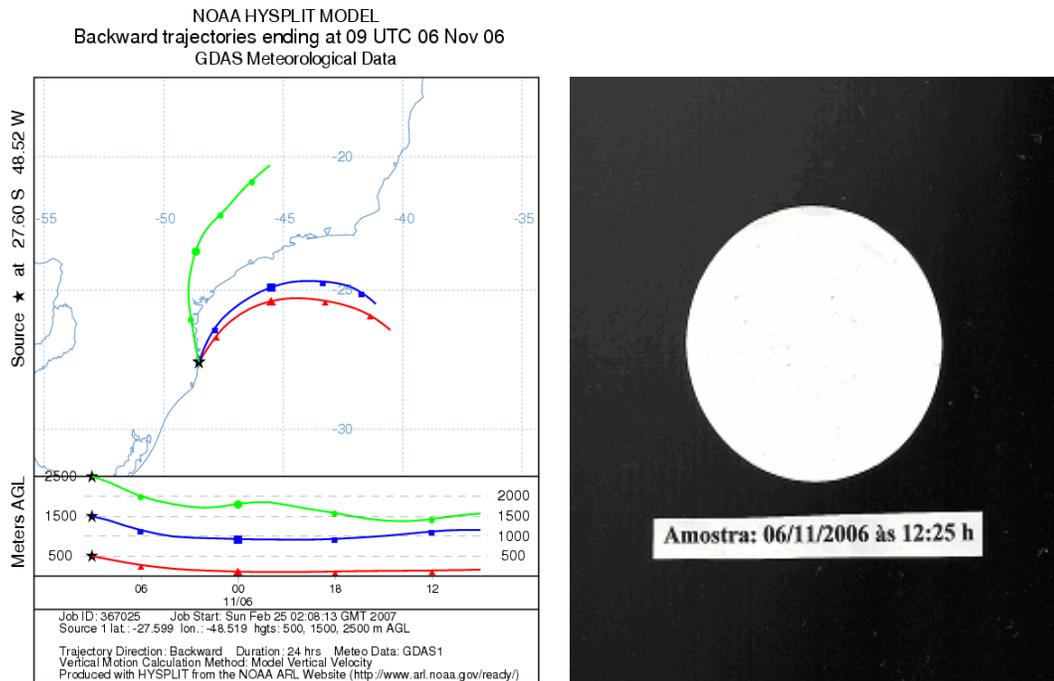


Figura 53. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 06/11/2006.

5.1.7.16 Trajetória das partículas para o evento de 14 de novembro de 2006 às 09:50h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 14/11/2006 às 09:50h em Florianópolis, estão representadas na Figura 54 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 54, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória abaixo de 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 1000m de altura em relação ao solo. A linha verde, para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2700m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500, 1500m e 2500m de altura, observou-se um transporte de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico.

A Figura 54 ilustra, o filtro Millipore (0,45µm) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 14/11/2006 às 09:50 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro, podendo evidenciar o transporte de origem marinha nos níveis de 500, 1500 e 2500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as elevadas concentrações de Cl^- (336,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} (20,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), NO_3^- (2,59 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento, podem evidenciar o transporte de poluentes de origem marinha proveniente do Oceano Atlântico para os níveis de 500, 1500 e 2500m de altura em relação ao solo. O único metal encontrado foi o Fe com uma concentração muito baixa de $8,42 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$. Os demais metais-traço analisados não foram detectados.

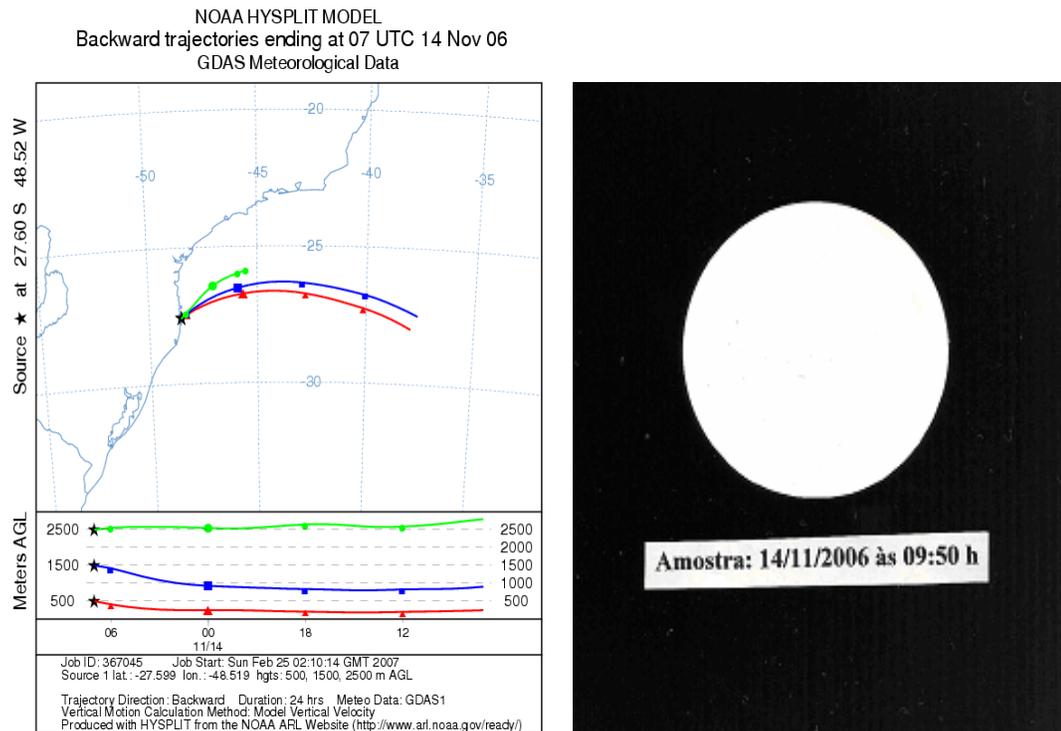


Figura 54. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 14/11/2006.

5.1.7.17 Trajetória das partículas para o evento de 17 de novembro de 2006 às 16:50h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 17/11/2006 às 16:50h em Florianópolis, estão representadas na Figura 55 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 55, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória e permaneceu no nível de 500m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória e permaneceu no nível de 1500m de altura em relação ao solo. A linha verde, para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2600m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500, 1500 e 2500m de altura, observou-se um transporte de origem continental, proveniente da região norte do Brasil.

A Figura 55 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 17/11/2006 às 16:50 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou uma elevada quantidade fuligem retida no filtro.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão e da elevada quantidade de fuligem retida no micro-filtro, pode demonstrar que as elevadas concentrações de Cl⁻ (36,1 μ mol.L⁻¹), SO₄²⁻ (17,3 μ mol.L⁻¹), NO₃⁻ (49,5 μ mol.L⁻¹), Pb (6,71 x 10⁻³ μ mol.L⁻¹), Cd (3,39 x 10⁻² μ mol.L⁻¹), Cr (8,65 x 10⁻³ μ mol.L⁻¹) e Fe (3,58 x 10⁻¹ μ mol.L⁻¹), encontradas neste evento amostrado, pode evidenciar um transporte de origem continental, proveniente das queimadas que ocorrem na região norte e centro-oeste do Brasil, para as trajetórias de 500, 1500 e 2500m de altura em relação ao solo. Este comportamento, pode ser evidenciado através do mapa de foco das queimadas acumuladas em novembro, representado na Figura 56.

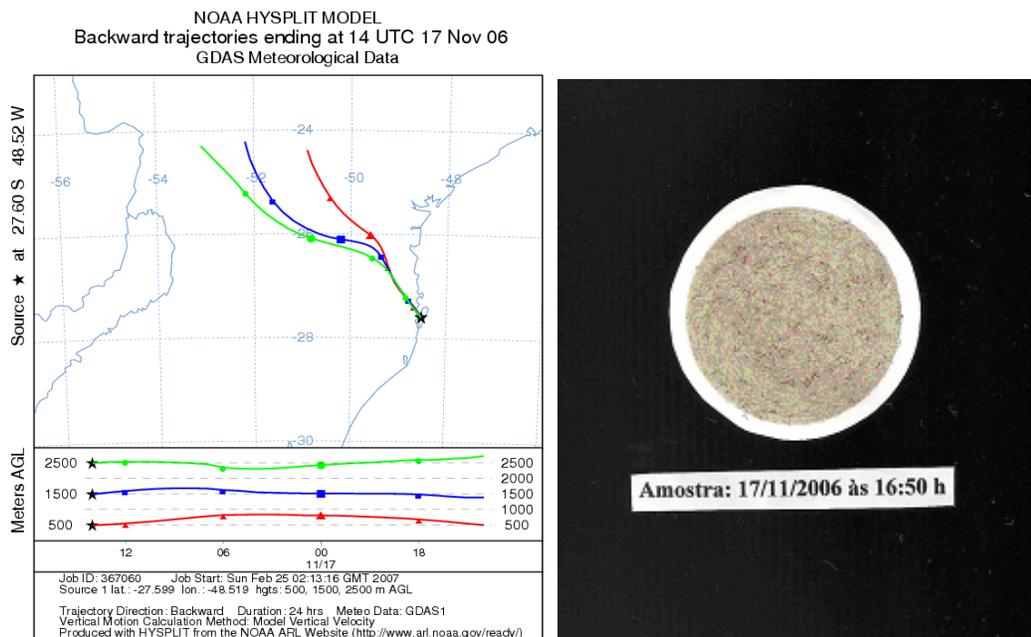


Figura 55. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 17/11/2006 às 16:50 horas.

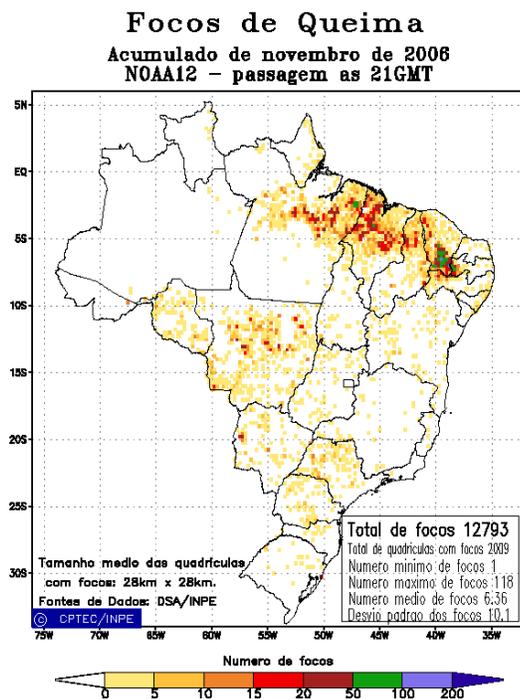


Figura 56. Focos de queimadas acumuladas no mês de Novembro de 2006.

5.1.7.18 Trajetória das partículas para o evento de 17 de novembro de 2006 às 21:30h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 17/11/2006 às 21:30h em Florianópolis, estão representadas na Figura 57 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 57, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória de aproximadamente 600m de altura em relação ao solo. A inclinação das linhas azul e verde para os níveis de 1500m e 2500m, percorreram uma trajetória até aproximadamente 1800m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500, 1500 e 2500m de altura, observou-se um transporte de origem continental, proveniente da região norte do Brasil.

A Figura 57 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 17/11/2006 às 21:30 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva apresentou uma elevada quantidade fuligem retida no filtro.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão e da elevada quantidade de fuligem retida no micro-filtro, pode demonstrar que as elevadas concentrações de Cl⁻ (17,4 μ mol.L⁻¹), SO₄²⁻ (14,1 μ mol.L⁻¹), NO₃⁻ (35,1 μ mol.L⁻¹), Pb (1,88 x 10⁻² μ mol.L⁻¹),

Cd ($3,11 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($1,33 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($1,03 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, pode evidenciar um transporte de origem continental, proveniente das queimadas que ocorrem na região norte e centro-oeste do Brasil, para as trajetórias de 500, 1500 e 2500m de altura em relação ao solo (Figura 56).

Observou-se uma diminuição gradativa nas concentrações de cloreto, sulfato e nitrato em relação as concentrações encontrada no horário anterior. Este comportamento, pode evidenciar que após decorridas aproximadamente quatro horas de chuva coletada, tenha ocorrido um processo natural de limpeza da atmosfera.

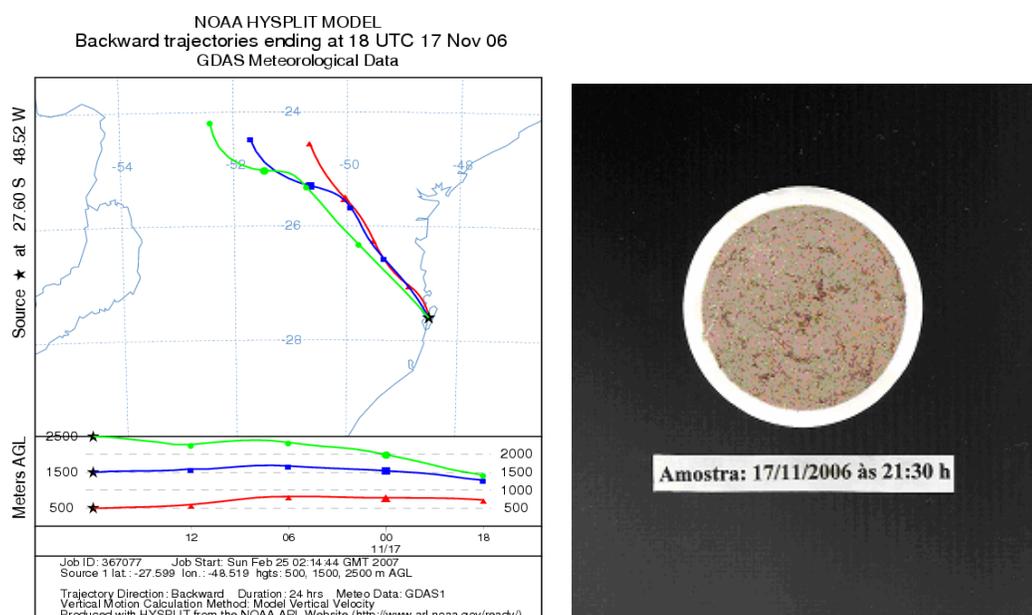


Figura 57. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 17/11/2006 às 21:30 horas.

5.1.7.19 Trajetória das partículas para o evento de 18 de novembro de 2006 às 19:00h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 18/11/2006 às 19:00h em Florianópolis, estão representadas na Figura 58 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 58, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória de aproximadamente 400m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha azul para o nível de 1500m, percorreu uma trajetória até aproximadamente 1000m de altura em relação ao solo. A linha verde, para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2100m de altura em relação ao solo.

Para o nível de 500m de altura em relação ao solo, observou-se um transporte de origem marinha, provindo do Oceano Atlântico. Para os níveis de 1500 e 2500m de altura, observou-se um transporte de origem continental, proveniente da região centro-oeste do Brasil.

A Figura 58 ilustra, o filtro Millipore (0,45µm) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 18/11/2006 às 19:00 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro, podendo evidenciar que o transporte de poluentes a ser considerado neste evento é de origem marinha e ocorreu no nível de 500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que a elevada concentração de Cl^- ($346,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$), pode ser de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico, para a trajetória de 500m de altura em relação ao solo.

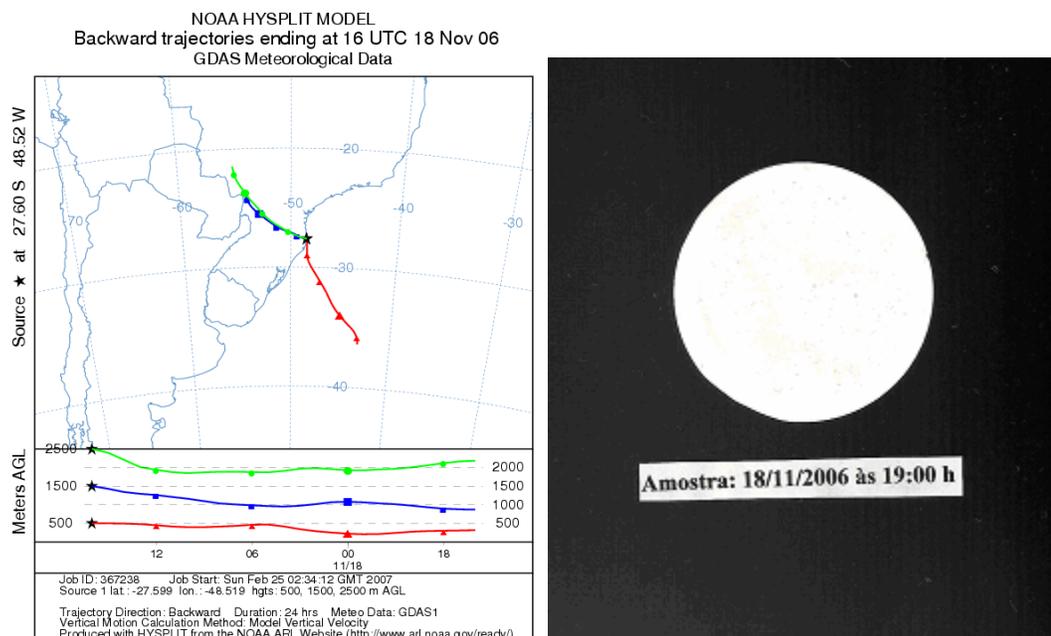


Figura 58. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 18/11/2006.

As elevadas concentrações de SO_4^{2-} ($22,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- ($8,31 \mu\text{mol.L}^{-1}$), Pb ($1,37 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cd ($3,11 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Cr ($8,46 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$), Ni ($4,94 \times 10^{-3} \mu\text{mol.L}^{-1}$),

Cu ($3,76 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e Fe ($3,91 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem estar relacionadas a fontes emissoras de origem continental, proveniente das queimadas que ocorrem na região norte e centro-oeste do Brasil, para as trajetórias de 1500 e 2500m de altura em relação ao solo. Este comportamento pode ser evidenciado, relacionando as trajetórias geradas através do modelo HYSPLIT para este evento amostrado, com o mapa de foco das queimadas do mês de novembro, representado na Figura 56.

5.1.7.20 Trajetória das partículas para o evento de 26 de novembro de 2006 às 16:10h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 26/11/2006 às 16:10h em Florianópolis, estão representadas na Figura 59 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 59, observou-se que a inclinação da linha vermelha para o nível de 500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 400m de altura em relação ao solo. A inclinação das linhas azul e verde para os níveis de 1500 e 2500m, percorreram uma trajetória até aproximadamente 1000m de altura em relação ao solo.

Para o nível de 500m de altura em relação ao solo, observou-se um transporte de origem marinha, provindo do Oceano Atlântico. Para os níveis de 1500 e 2500m de altura, observou-se um transporte de origem continental, proveniente da região centro-oeste do Brasil.

A Figura 59 ilustra, o filtro Millipore ($0,45\mu\text{m}$) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 26/11/2006 às 16:10 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro, podendo evidenciar que o transporte de poluentes a ser considerado neste evento é de origem marinha e ocorreu no nível de 500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações de Cl^- ($3,64 \mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($4,11 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- ($8,95 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar a pluma de dispersão dos poluentes de origem marinha, provenientes do Oceano Atlântico para 500m de altura em relação ao solo. O Ni ($1,45 \times 10^{-2} \mu\text{mol.L}^{-1}$) e o Fe ($2,39 \times 10^{-1} \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrados, podem ser de origem continental, provenientes da região centro-oeste do Brasil, para as trajetórias de 1500 e 2500m de altura em relação ao solo.

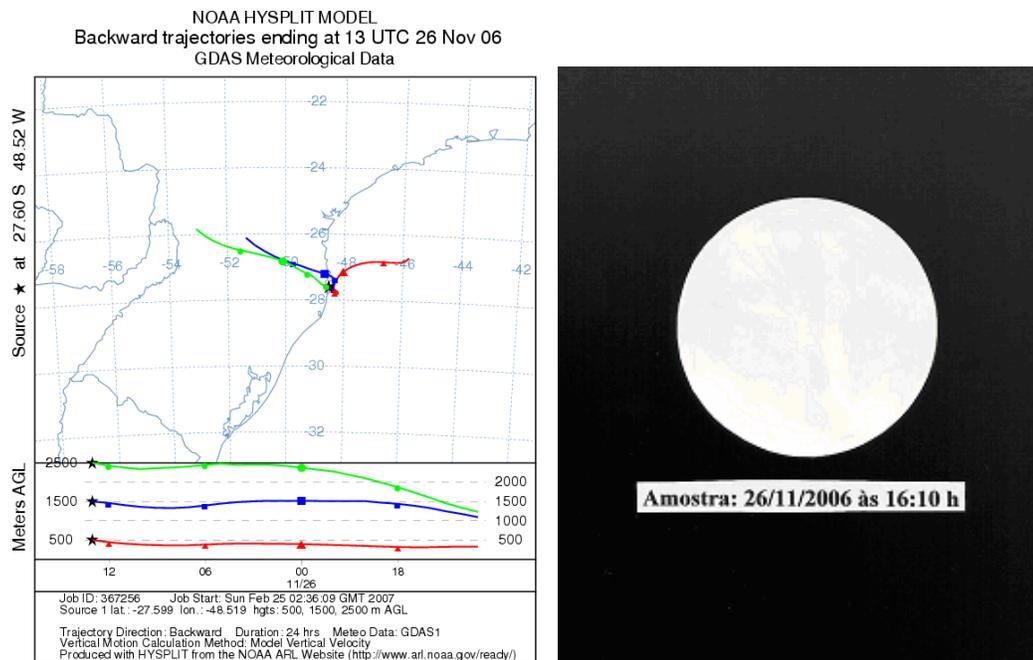


Figura 59. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 26/11/2006.

5.1.7.21 Trajetória das partículas para o evento de 27 de novembro de 2006 às 20:15h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 27/11/2006 às 20:15h em Florianópolis, estão representadas na Figura 60 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 60, observou-se que a inclinação das linhas vermelha, azul e verde para os níveis de 500, 1500 e 2500m, percorreram suas respectivas trajetórias até aproximadamente 500m de altura em relação ao solo.

A Figura 60 ilustra, o filtro Millipore ($0,45\mu\text{m}$) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 27/11/2006 às 20:15 horas. Observou-se que após a filtração, a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro. Este comportamento, pode evidenciar o transporte de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico nas trajetórias de 500, 1500 e 2500 m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações de Cl^- ($32,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($5,04 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e NO_3^- ($3,72 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento, podem evidenciar o transporte de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para 500, 1500 e 2500m de altura em relação ao solo.

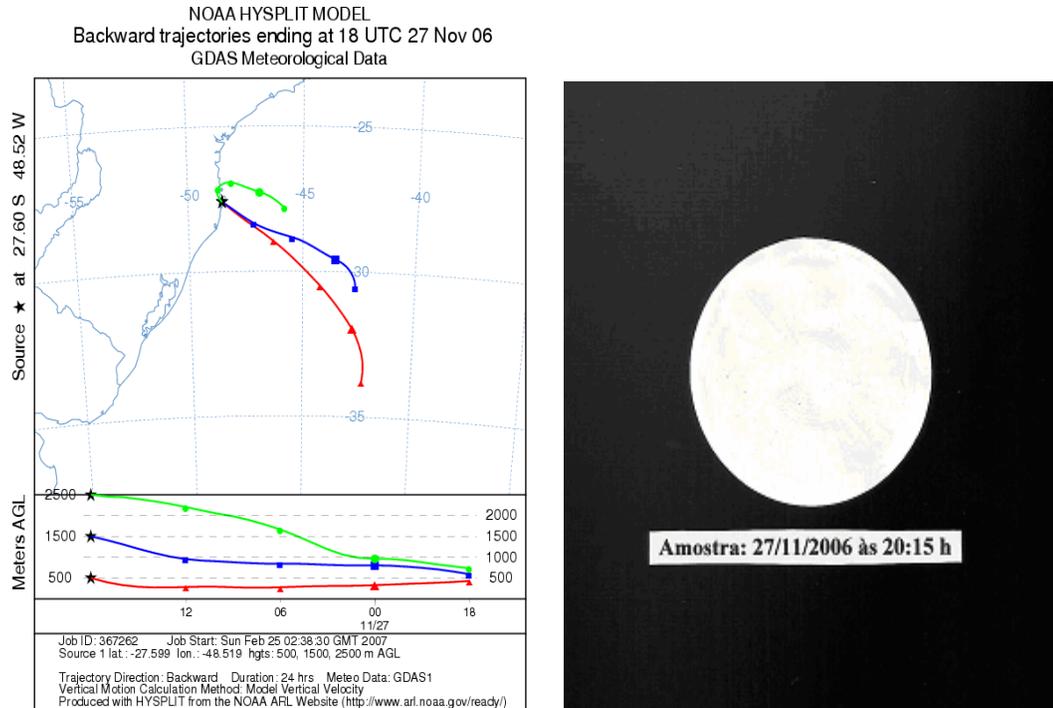


Figura 60. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 27/11/2006.

5.1.7.22 Trajetória das partículas para o evento de 29 de novembro de 2006 às 17:25h

As trajetórias das partículas que possam ter influenciado a qualidade da água de chuva coletada no dia 29/11/2006 às 17:25h em Florianópolis, estão representadas na Figura 61 em três níveis de altura (500, 1500 e 2500 m) em relação ao solo.

Na Figura 61, observou-se que a inclinação das linhas vermelha e azul, para os níveis de 500 e 1500m, percorreram suas respectivas trajetórias em níveis abaixo de 300m de altura em relação ao solo. A inclinação da linha verde para o nível de 2500m, percorreu uma trajetória de até aproximadamente 2400m de altura em relação ao solo.

Para os níveis de 500 e 1500m de altura em relação ao solo, observou-se um transporte de origem marinha, provindo do Oceano Atlântico. Para o nível de 2500m de altura, observou-se um transporte de origem continental, provenientes do Rio Grande do Sul.

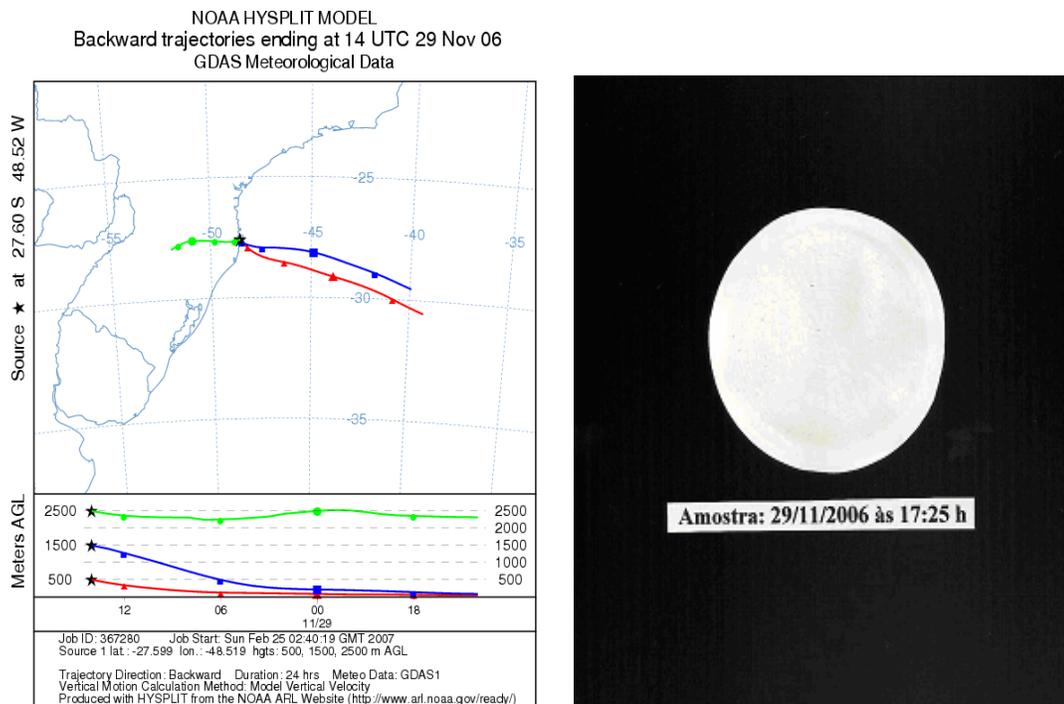


Figura 61. Trajetória das partículas e micro-filtro Millipore para o evento do dia 29/11/2006.

A Figura 61 ilustra, o filtro Millipore (0,45 μ m) utilizado para a filtração da amostra de água de chuva coletada no evento 29/11/2006 às 17:25 horas. Observou-se que após a filtração a água de chuva não apresentou fuligem retida no filtro, podendo evidenciar que o transporte de origem marinha para as trajetórias nos níveis de 500 e 1500m de altura em relação ao solo.

Os dados obtidos através das análises das trajetórias da pluma de dispersão, podem demonstrar que as concentrações de Cl^- (12,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e SO_4^{2-} (1,83 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), encontradas neste evento amostrado, podem evidenciar o transporte de origem marinha, proveniente do Oceano Atlântico para as trajetórias de 500 e 1500m de altura em relação ao solo. Os metais-traço analisados neste evento, não foram detectados.

5.2 Acidez na água de chuva de Tubarão, Criciúma e São Martinho

Além das amostras coletadas no campus da UFSC em Florianópolis no período de agosto a novembro de 2006, realizaram-se coletas de águas de chuva entre fevereiro a novembro de 2005, nos municípios de Tubarão, Criciúma e São Martinho, localizados no Sul de Santa Catarina. Foram efetuadas medidas de pH em 19 amostras na estação de Tubarão, 16

amostras na estação de São Martinho e 08 amostras na estação de Criciúma. Os municípios de Tubarão e Criciúma, foram escolhidos, devido estas cidades estarem próximas da Termelétrica Jorge Lacerda e olarias da região. O município de São Martinho por ser uma cidade rural, distante das indústrias, foi escolhida para servir como referência para as demais estações estudadas. A frequência de amostragem ao longo da pesquisa foi por evento chuvoso e volume de amostra, com as amostras sendo separadas em alíquotas de acordo com as técnicas analíticas aplicadas.

Na Figura 62, estão apresentados os valores de pH das amostras de água de chuva do município de Tubarão, coletados em intervalos de cinco minutos, durante um período de quarenta minutos. Os valores de pH na água de chuva de Tubarão demonstraram que existe predominância de chuva ácida na região. As medidas de pH de todas as parcelas de chuva coletadas em Tubarão variaram entre os intervalos de 3,30 a 7,02 (Apêndice B).

A Figura 62 e a Tabela 11 demonstram que, para os primeiros 5 minutos de chuva coletados, 68,42% dos valores de pH registrados são menores do que 5,00 e 31,58% maiores ou iguais a 5,00. Para os intervalos de 5 a 10 e 10 a 15 minutos, observou-se um decréscimo estável para 63,16% nos valores de pH menores do que 5,00 e um acréscimo para 36,84% nos valores de pH maiores ou iguais a 5,00. Para o intervalo de 15 a 20 minutos os valores de pH foram os mais baixos registrados durante todo o intervalo de coleta, apresentando 73,68% para valores de pH menores do que 5,00 e 26,32% para os valores de pH maiores ou iguais a 5,00. Sendo assim, pode-se admitir que as primeiras parcelas de chuva, devido ao processo natural de limpeza atmosférica, são mais concentradas em compostos dispersos no ar local e conseqüentemente refletem a poluição atmosférica da área. Desta forma, os resultados demonstram que o município de Tubarão, apresenta condições geradoras de chuvas ácidas e muito provavelmente de origem local e antropogênica.

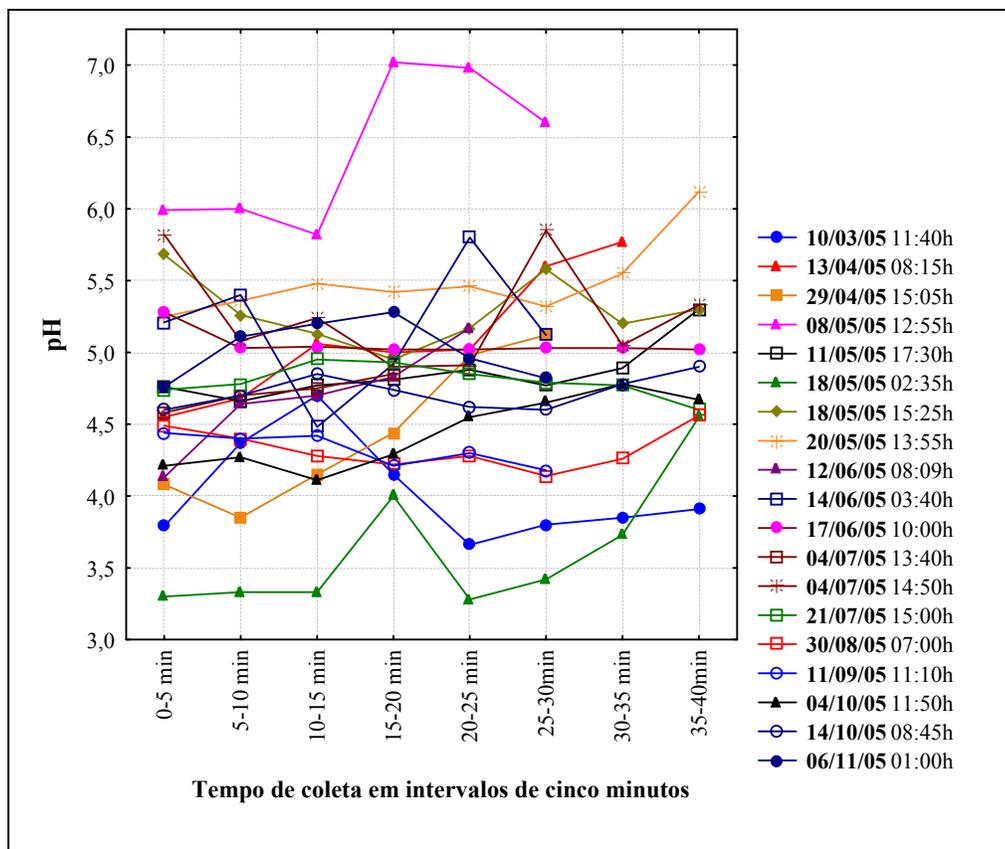


Figura 62. Variação do pH das águas de chuva da estação de Tubarão coletadas em intervalos de cinco minutos durante um período de quarenta minutos.

Para os intervalos de 20 a 40 minutos, observou-se um aumento nos valores de pH menores do que 5,00 e um decréscimo nos valores de pH maiores ou iguais a 5. Estes dados podem evidenciar, que após decorridos vinte minutos de chuva, ocorreu o processo natural de limpeza da atmosfera, com o conseqüente aumento dos valores de pH. Este comportamento foi constatado observando-se os valores de pH registrados no dia 18/05/2005, onde na coleta realizada às 02:35h os valores de pH variaram entre os intervalos de 3,30 a 4,55 e a coleta realizada às 15:25h os valores de pH variaram entre os intervalos de 5,26 a 5,30. Os baixos valores de pH observados nas águas de chuva de Tubarão, demonstram como realmente esta região está mais sujeita as emissões ácidas em relação às demais regiões estudadas.

Na análise da Figura 62, os resultados demonstram uma predominância significativa de 94,74 % para valores de pH menores do que 5,70. Este comportamento pode evidenciar que os baixos valores de pH observados nas águas de chuva de Tubarão, podendo comprovar como realmente esta região está mais sujeita as emissões ácidas em relação às demais regiões estudadas.

Tabela 11. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de Tubarão.

Intervalos (min.)	pH < 5,00 (%)	pH ≥ 5,00 (%)	pH < 5,70 (%)	pH ≥ 5,70 (%)
0 – 5	68,42	31,58	89,47	10,53
5 – 10	63,16	36,84	94,74	5,26
10 – 15	63,16	36,84	94,74	5,26
15 – 20	73,68	26,32	94,74	5,26
20 – 25	61,11	38,89	88,89	11,11
25 – 30	52,94	47,06	88,24	11,76
30 – 35	58,33	41,67	91,67	8,33
35 – 40	54,55	45,45	90,90	9,10

Na Figura 63 está apresentado os valores de pH das amostras de água de chuva do município de Criciúma coletados em intervalos de cinco minutos durante um período de quarenta minutos. Os valores de pH na água de chuva de Criciúma demonstraram que existe predominância de chuvas ácidas na região. As medidas de pH de todas as parcelas de chuva coletadas em Criciúma variaram entre os intervalos de 4,16 a 5,72 (Apêndice C).

A Figura 63 e a Tabela 12 demonstram que, para os primeiros 5 minutos de chuva coletados, 62,50% dos valores de pH registrados são maiores ou iguais a 5,00 e 37,50% correspondem a valores de pH menores do que 5,00. Para os intervalos de 5 a 10 e 10 a 15, observou-se um decréscimo nos valores de pH demonstrando um equilíbrio de 50% para valores de pH maiores ou iguais a 5,00 e 50% para valores menores do que 5,00. Para o intervalo de 25 a 30 minutos os valores de pH foram os mais baixos registrados durante todo o intervalo de coleta, apresentando 71,43% para valores de pH menores do que 5,00 e 28,57% corresponderam a valores de pH maiores ou iguais a 5,00. Assumindo, que neste intervalo de tempo, devido ao processo natural de limpeza atmosférica ocorreram elevadas concentrações de compostos dispersos no ar local, refletindo a poluição atmosférica da área estudada. Já para os intervalos de 30 a 40 minutos, observou-se um decréscimo nos valores de pH menores do que 5,00 e um acréscimo de nos valores de pH maiores ou iguais a 5,00. Evidenciando com isto, que após os vinte minutos de chuva coletados, ocorreu o processo natural de limpeza da atmosfera, com o conseqüente aumento dos valores de pH.

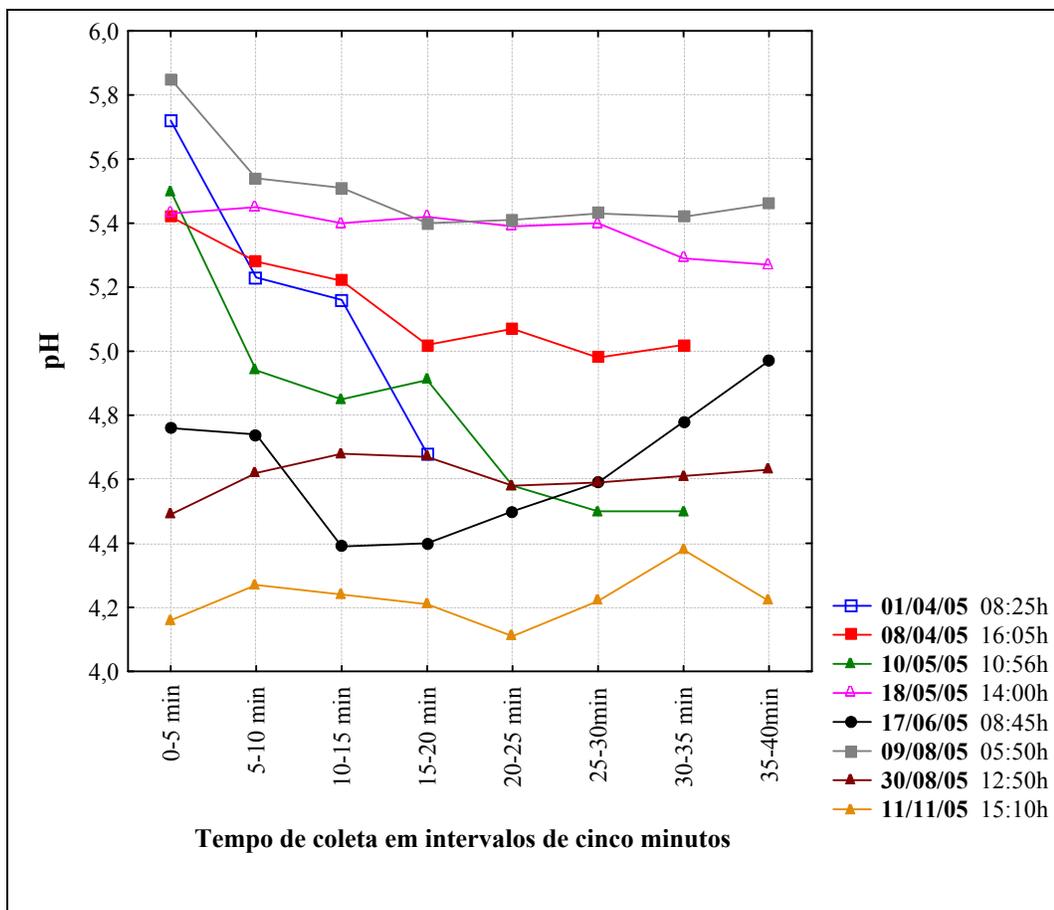


Figura 63. Variação do pH das águas de chuva da estação de Criciúma coletadas em intervalos de cinco minutos durante um período de quarenta minutos.

Observou-se na Figura 63, que decorridos cinco minutos de chuva coletados o pH apresentou uma predominância de 100,00 % para valores de pH inferiores a 5,70. Os baixos valores de pH observados nas águas de chuva de Criciúma, podem evidenciar que o progresso ocasionado pela exploração do carvão e posteriormente pelas instalações de um vasto parque cerâmico, fez-se acompanhar de intensa degradação ambiental. Evidenciando-se com isto, a ocorrência de deposição ácida na região.

Tabela 12. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de Criciúma.

Intervalos (min.)	pH < 5,00 (%)	pH ≥ 5,00 (%)	pH < 5,70 (%)	pH ≥ 5,70 (%)
0 – 5	37,50	62,50	75,00	25,00
5 – 10	50,00	50,00	100,00	0,00
10 – 15	50,00	50,00	100,00	0,00
15 – 20	62,50	37,50	100,00	0,00
20 – 25	57,14	42,86	100,00	0,00
25 – 30	71,43	28,57	100,00	0,00
30 – 35	57,14	42,86	100,00	0,00
35 – 40	60,00	40,00	100,00	0,00

Na Figura 64 está apresentado os valores de pH das amostras de água de chuva do município de São Martinho coletados em intervalos de cinco minutos durante um período de quarenta minutos. Os valores de pH na água de chuva de São Martinho demonstraram que existe uma predominância de chuva levemente ácida na região. As medidas de pH de todas as parcelas de chuva coletadas em São Martinho variaram entre os intervalos de 4,07 a 7,85 (Apêndice D). A Figura 64 e a Tabela 13 demonstram que para os intervalos de 0 a 5 minutos de chuva coletados, 87,50 % são referentes a valores de pH maiores ou iguais a 5,00 e 12,50 % dos valores de pH registrados são inferiores a 5,00. Nos intervalos de 5 a 10, 10 a 15 e 15 a 20 minutos, constatou-se um decréscimo gradativo para 81,25% para valores de pH maiores ou iguais a 5,00 e 18,75% para valores de pH menores do que 5,00. No intervalo de 20 a 30 minutos, observou-se um decréscimo para 75% para valores de pH maiores ou iguais a 5,00 e um acréscimo de 25,00% para valores de pH inferiores a 5,00. Já para os intervalos de 25 a 40 minutos, obteve-se uma estabilidade nos valores de pH com 85,71% para valores de pH maiores ou iguais a 5,00 e 14,29% para valores de pH inferiores a 5,00.

Na Figura 64, observou-se uma predominância de 62,50 % para valores de pH inferiores a 5,70. Os valores de pH mais próximos da neutralidade observados nas águas de chuva de São Martinho, evidenciam um comportamento diferente, quando relacionado às demais estações. Este comportamento pode está ocorrendo devido o município de São Martinho ser considerado uma área rural, onde, segundo Sanusi et al. (1996), é possível existir um importante componente alcalino que é transportado para a atmosfera, derivado de poeiras e cinzas, que em sua composição contém carbonatos, óxidos e silicatos capazes de neutralizar a acidez presente na água de chuva.

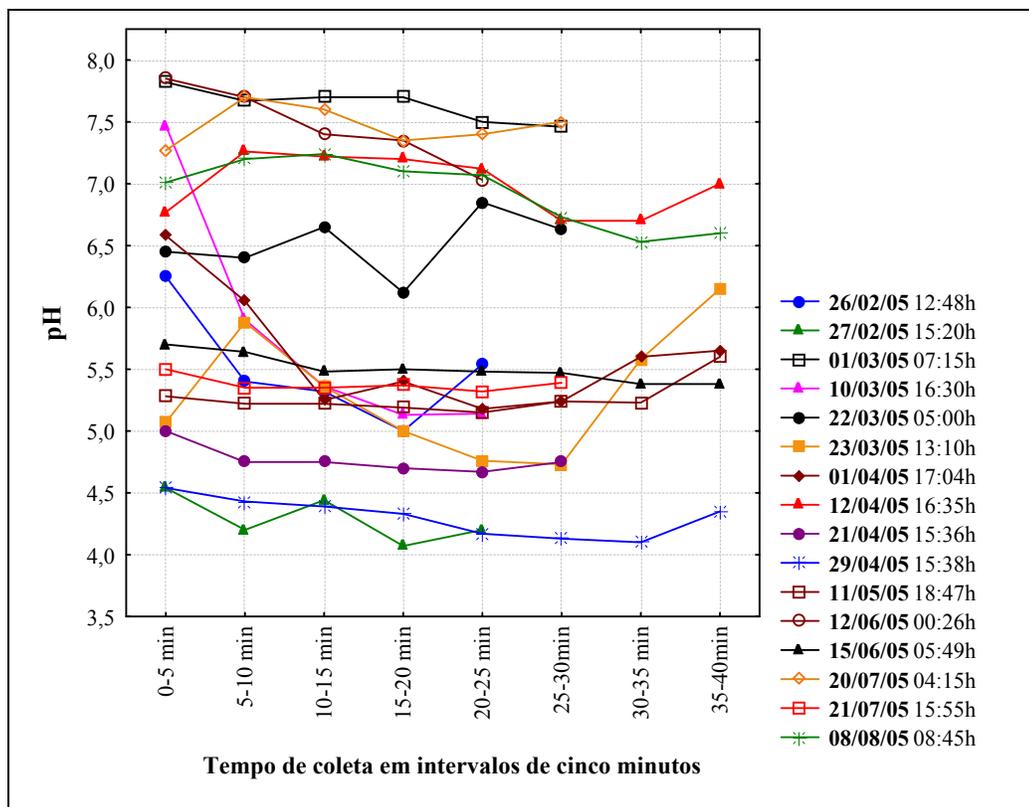


Figura 64. Variação do pH das águas de chuva da estação de São Martinho coletadas em intervalos de cinco minutos durante um período de quarenta minutos.

Tabela 13. Relação entre intervalos de coleta das amostras e valores de pH para o município de São Martinho.

Intervalos (min.)	pH < 5,00 (%)	pH ≥ 5,00 (%)	pH < 5,70 (%)	pH ≥ 5,70 (%)
0 – 5	12,50	87,50	37,50	62,50
5 – 10	18,75	81,25	43,75	56,25
10 – 15	18,75	81,25	62,50	37,50
15 – 20	18,75	81,25	62,50	37,50
20 – 25	25,00	75,00	62,50	37,50
25 – 30	25,00	75,00	58,33	41,67
30 – 35	14,29	85,71	71,43	28,57
35 – 40	14,29	85,71	57,14	42,86

Nos eventos de chuva coletados observou-se medidas de pH inferiores a 5,70, indicando caráter predominantemente ácido das águas de chuva na região em estudo. Das quatro estações estudadas, verificou-se que os valores de pH mais baixos foram encontrados nas estações localizadas em Florianópolis, Tubarão e Criciúma. Na estação localizada em São Martinho, observou-se pH mais elevado, quando comparado às demais estações.

Nas Tabela 14 e Tabela 15, estão apresentados os resultados das análises de metais-traço analisados nas amostras de água de chuva dos municípios de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho, coletadas no período de agosto a novembro de 2005.

Na amostras coletadas em Florianópolis e Criciúma em 30 de agosto de 2005, verificou-se concentrações significantes de Zinco, Magnésio e Cálcio, se comparado ao município de São Martinho, onde foram observadas concentrações mais baixas desses elementos. Atribui-se à presença de contribuição do aerossol marinho para explicar os teores de Magnésio. A elevada concentração de Cálcio pode ser atribuída, a possíveis origens antropogênicas/continentais (Tabela 14).

Observou-se, a presença de Molibdênio, Antimônio, Selênio, Mercúrio, Cádmio, Chumbo e Arsênio, para as estações de Florianópolis, Criciúma e Tubarão. Todos estes elementos são encontrados em quantidades significativas na composição do carvão e são considerados tóxicos em concentrações relativamente baixas (Tabela 14 e Tabela 15).

Tabela 14. Resultado das determinações de metais pesados nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, Criciúma e São Martinho, agosto a novembro de 2005.

Estações	Zinco (µg/L)	Cobre (µg/L)	Níquel (µg/L)	Cádmio (µg/L)	Chumbo (µg/L)	Magnésio (µg/L)	Cálcio (µg/L)
Florianópolis (30/08/2005)	18,60±0,31	2,40±0,02	1,03±0,08	0,04±0,01	0,94 ±0,04	127,35 ±18	426,93 ±9,34
Florianópolis (10/11/2005)	1,70±0,02	0,26±0,03	0,16±0,01	0,003±0,001	0,22 ±0,01	43,90 ±0,03	52,00 ±3,49
Criciúma (30/08/2005)	15,32±0,15	0,93±0,02	0,60±0,02	0,04±0,01	0,64 ±0,01	53,17 ±0,24	270,13 ±1,58
Criciúma (11/11/2005)	6,40±0,09	0,70±0,01	0,47±0,01	0,02 ±0,01	1,13 ±0,01	109,04 ±0,99	95,01 ±2,12
São Martinho (30/08/2005)	3,12±0,02	0,17±0,01	0,05±0,02	0,004±0,001	0,10 ±0,01	2,62 ±0,07	61,63 ±2,08
Tubarão (04/11/2005)	41,67±0,73	2,72±0,03	0,45±0,02	0,02 ±0,01	0,91 ±0,01	26,10 ±0,26	125,53 ±1,32
Tubarão (09/11/2005)	37,10±0,50	3,31±0,06	3,83±0,02	0,04 ±0,01	2,11 ±0,02	231,56±39,80	851,20 ±3,53

***LOD** = Desvio padrão de dez leituras do branco da amostra.

Tabela 15. Resultado das determinações de metais traço nas amostras de água de chuva das estações de Florianópolis, Criciúma, São Martinho e Tubarão.

Estações	Molibdênio (µg/L)	Antimônio (µg/L)	Selênio (µg/L)	Mercúrio (µg/L)	Arsênio (µg/L)	Bário (µg/L)
Florianópolis (30/08/2005)	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,01 ± 0,01	4,75 ± 0,07
Florianópolis (10/11/2005)	0,004 ± 0,001	1,16 ± 0,12	0,08 ± 0,02	<LOD*	<LOD*	0,45 ± 0,02
Criciúma (30/08/2005)	0,19 ± 0,02	0,025 ± 0,001	<LOD*	0,23 ± 0,02	0,03 ± 0,01	1,78 ± 0,03
Criciúma (11/11/2005)	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,01 ± 0,01	1,32 ± 0,03
São Martinho (30/08/2005)	<LOD*	<LOD*	<LOD*	0,19 ± 0,01	<LOD*	<LOD*
Tubarão (04/11/2005)	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,20 ± 0,02	<LOD*	0,08 ± 0,01	1,58 ± 0,04
Tubarão (09/11/2005)	0,04 ± 0,01	12,00 ± 0,84	0,28 ± 0,10	<LOD*	0,24 ± 0,01	5,32 ± 0,18

* LOD = Desvio padrão de dez leituras do branco da amostra.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante a presente pesquisa, pode-se concluir, especificamente que:

As águas de chuva apresentaram, na maioria dos casos registrados, valores de pH inferiores a 5,65 indicando características de chuvas ácidas. As medidas de pH das águas de chuva de Florianópolis, variaram entre os intervalos de 4,29 a 5,73. No município de Tubarão as medidas de pH de todas as parcelas de chuva coletadas, variaram entre os intervalos de 3,30 a 7,02. Para o município de Criciúma as medidas de pH variaram entre os intervalos de 4,16 a 5,72. Os valores de pH medidos na água de chuva coletada em São Martinho, variaram entre os intervalos de 4,07 a 7,85. Das quatro estações estudadas, verificou-se que os valores de pH mais baixos foram encontrados nas estações localizadas em Florianópolis, Tubarão e Criciúma. Na estação localizada em São Martinho, observou-se pH mais elevado, menos ácido, quando comparado às demais estações

Os valores de condutividade elétrica encontrados nas águas de chuva de todos os eventos coletados em Florianópolis, mostraram-se em concordância com as concentrações das espécies iônicas, sódio, potássio, cálcio e magnésio encontradas na mesma, demonstrando a forte relação entre esses parâmetros.

Durante o período estudado em Florianópolis, a variabilidade das concentrações dos ânions, cátions e metais-traço encontrados nas amostras de água de chuva, foi muito elevada.

Utilizando-se como parâmetro as médias aritméticas encontradas nas águas de chuva de Florianópolis, o cátion predominante encontrado foi o sódio (Na^+), com uma concentração média de $1.250,00 \mu\text{L}^{-1}$. Entre os ânions, obteve-se o cloreto (Cl^-), com uma média de $844,09 \mu\text{L}^{-1}$; o sulfato (SO_4^{2-}), com uma média de $954,41 \mu\text{L}^{-1}$ e o nitrato, apresentando uma média de $770,04 \mu\text{L}^{-1}$. Entre os metais-traço, foram encontrados o chumbo (Pb), com uma média de $1,57 \mu\text{L}^{-1}$ e o Cádmio (Cd), com uma média de $0,89 \mu\text{L}^{-1}$. Entre os metais pesado, foi encontrado o ferro (Fe), com uma média de $18,75 \mu\text{L}^{-1}$.

Os principais fatores de contribuição ácida observados na presente pesquisa, realizada em Florianópolis foram, as elevadas concentrações de sulfato e nitrato encontradas nas águas de chuva, tornando o meio mais ácido. Os elevados valores de sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-), encontrados na água de chuva de Florianópolis, podem ser atribuídos as emissões do processo de foto-oxidação dos gases de enxofre para a atmosfera, através da combustão do carvão,

gasolina, diesel e principalmente, através da queima de biomassa e atividades agrícolas.

Ao comparar as concentrações dos ânions e dos metais-traço, encontrados nas amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis, nos eventos do dia 04/11/06 e do dia 17/11/06 nos diferentes horários, observou-se uma diminuição gradativa nas concentrações de cloreto, sulfato, nitrato e metais-traço, em relação às concentrações encontradas no horário anteriores. Este comportamento, pode comprovar que após decorridas as primeiras chuvas coletadas, tenha ocorrido um processo natural de limpeza da atmosfera.

As amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis apresentaram acidez elevada e concentrações consideráveis de metais altamente tóxicos, como por exemplo (cádmio) e o chumbo. De acordo com os limites estabelecidos pela Legislação do CONAMA 357, concluiu-se que as águas de chuva de Florianópolis não estão destinadas ao abastecimento para consumo humano, através de cisternas, sem tratamento adequado para a mesma.

As análises das trajetórias geradas, através do modelo HYSPLIT, demonstraram que as elevadas concentrações de Cl^- encontradas na água de chuva de Florianópolis, podem comprovar as fontes de origem marinha provenientes do Oceano Atlântico. Já as elevadas concentrações SO_4^{2+} , NO_3^- e metais-traço, podem estar relacionadas com as fontes de origens continentais, provenientes das queimadas da região norte e centro-oeste do Brasil.

Observou-se que as plumas de dispersão simuladas através do modelo HYSPLIT, apresentaram uma predominância para as fontes de origem marinha nos níveis de 500m de altura acima do solo e para fontes de origem continental nos níveis de 1500 e 2500m. Este comportamento observado, pode comprovar que os efeitos dos impactos ambientais podem ser causados por emissões provenientes de fontes de longas distâncias.

De acordo com os resultados encontrados nas trajetórias das plumas de dispersão, geradas através do modelo HYSPLIT, concluiu-se que o modelo apresentou boas respostas quanto as contribuições das origens das fontes marinhas ou continentais, encontradas nos eventos coletados em Florianópolis.

6.2 RECOMENDAÇÕES

Embora todos os objetivos do presente trabalho tenham sido alcançados, recomendações podem ser feitas visando à melhoria da qualidade de trabalhos futuros. Entre estas, pode-se citar:

A medida do volume das amostras de águas de chuva coletadas durante a pesquisa é necessária, porque o volume de chuva coletado no evento, pode influenciar na composição química da mesma. Essa dependência do volume de chuva requer o uso da média ponderada pelo volume (MPV) nos cálculos das concentrações médias. Este cálculo segue uma lógica inversamente proporcional ao fator de diluição atmosférica, ou seja, quanto maior o volume de chuva, mais os compostos se diluem, e quanto menor o volume, mais concentrado será a substância a ser analisada. A não utilização dos cálculos da concentração média pelo volume, pode gerar dúvidas, no decorrer das análises das concentrações das substâncias de interesse na pesquisa. Devido, a este fato, recomenda-se que para as próximas pesquisas, seja medido o volume total das amostras de água de chuva a serem analisadas.

A presente dissertação alcançou os objetivos propostos. Portanto, os estudos realizados durante o período de desenvolvimento deste trabalho, contribuíram para o conhecimento dos impactos ambientais causados por emissões provindas de longas distâncias.

Existe relativamente pouca informação disponível sobre a química da atmosfera de áreas tropicais e subtropicais quando comparadas a áreas temperadas. Devido a isto, se faz necessário, pesquisas do estudo da composição química das águas de chuva de diversas regiões do Brasil. Algumas pesquisas em áreas tropicais têm sido realizadas em áreas urbanas (FORNARO; GUTZ, 2003; MIGLIAVACCA et al., 2005; MIRLEAN; VANZ, 2000).

O modelo HYSPLIT é gratuito e pode ser instalado em PC independentes, bem como ser rodado diretamente na internet através do modo “on line” do programa. Ele apresenta diversas facilidades de visualização e resultados, que incluem a geração de imagens e animações, além de saídas para sistemas de geo-processamento e para o programa Google Earth. Este modelo pode ser utilizado para diferentes pesquisas, com investimentos financeiros mínimos. Além disto, o programa funciona com saídas de modelo do NCEP e CPTEC/INPE, que são públicas e conferem independência ao mesmo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **Material particulado em suspensão no ar ambiente** - Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume. NBR 9547 Rio de Janeiro: ABNT, 1998. 15 Ap.

AYOADE, J.O. **Introdução a climatologia para os trópicos**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998, p.322.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D.C. **Inorganic pollutants**. In: Chemical principle of environmental pollution. 1ª Edição. Londres: Blackie Academic & Professional, 1993.

AMOROSO, G.G.; FASSINA, V. **Stone decay and conservation**. Amsterdam: Elsevier. p. 453.

ANDRADE, J. B. ; SARNO, P. Química nova, 1990, v.13, 213.

ASSUNÇÃO, J. V. **Poluição Atmosférica**. In: CASTELANO, E. G. , ed. Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias. São Paulo, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1998.

ASTM. **Annual Book of Standards**. Part 31. Water American Society for testing and materials, 1998.

ASTM. **Tests for Acidity or Alkalinity of Water**, 1997.

ATSDR. **Agency for toxic substances and disease registry**. Toxicological profile for cadmium. Atlanta: ATSDR, 1997, p.347.

ATSDR. **Agency for toxic substances and disease registry**. Toxicological profile for lead. Atlanta: ATSDR, 1999, p.587.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais – gerenciamento da toxicidade**. Editora Atheneu, São Paulo, 2003.

BAID. C. **A química da poluição do ar na troposfera**: In: Química Ambiental. 2ª Edição. Porto Alegre. Bookman, 2002. p 107-176.

BAUMBACH, G. **Air quality control**. Berlin, Springer- Verlag, 1996.

BERNER, E.K. e BERNER,R.A., **Global Environment: water, air and geochemical cycles**. Prentice Hall, New Jersey, 1996, p. 62-130.

BRADY, N.C.; Weil, R. R.; **The nature and Properties of Soils** (Twelfth edition). Prentice Hall, Upper Saddle River: New Jersey, 1999.

BOUBEL, W. R.; Fox, D. L.; Turner, D. B.; Stern, A. C.; **Fundamentals of Air Pollution** (Third edition); Academic Press; London, 1994, 574p.

BROOKIE – EDUCATION. Disponível: http://www.brookie.org/atf/cf/{CFA4686E-CDCA-4399-9907-BBA7EC2507AB}/Threats_AcidDeposition_Image1.jpg.

CADMIUM ASSOCIATION. **Cadmium products the issues and answers**. Disponível: <http://www.cadmium.org>.

CAROLA, C.R. **Modernização, cultura e ideologia do carvão em Santa Catarina**. In: Filho, A.G. Memória e cultura do carvão em Santa Catarina. Editora Cidade Futura, Florianópolis, p. 400, 2004.

CETESB – **Companhia de tecnologia de saneamento ambiental**. Relatório anual de qualidade do ar, São Paulo, 2005, p. 153.

COLLS, J.; **Air Pollution, An Introduction**. E & FNSpon: London, 1997, 341p.

DAMERON, C. T; HARRISON M.D. **Mechanisms for protection against copper toxicity**. AmJ. Clin. Nutr., p. 1091, 1998.

DE MELO LISBOA, H. e SANT'ANNA, F. - **Análise da qualidade das águas de chuva de Tubarão - SC**. VI Congresso Brasileiro de Meteorologia, Salvador, BA, 1990.

DE MELO LISBOA, H., COSTA, R.H.R. e WALTORTT - "**Análise da qualidade das águas de chuva no campus universitário da UFSC no período de maio de 1991 a janeiro de 1992**", in anais do VII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Vol.1, São Paulo, de 28.09 a 02.10.1992.

DE SOUZA, P. A.; DE MELLO, W. Z.; MALDONADO, J. **Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande**, R.J. Química Nova, v. 29, p. 471 - 476, 2006.

DOMENÉCH, X. **Química atmosférica, origem y efectos de la contaminación**. Miraguano ediciones, Espanha, 1995.

DRAXLER, R.R.; TAYLOR, A.D. **Horizontal dispersion parameters for long-range transport modeling**. J. Appl. Meteorol., 1982, 21. 367-372.

DRAXLER, R.R.; STUNDER, B.J.B. **Modeling the CAPTEX vertical tracer concentration profiles**. J. Appl. Meteorol., 1988, 27, 617-625.

DRAXLER, R.; STUNDER, B.; ROLPH, G.; TAYLOR, A. **HYSPLIT_4 User's Guide: Model access via NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2005. Version 4.7**. Disponível na internet: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.

EAGLEMAN, J. R. **Meteorology: the atmosphere in action**. 2 ed. Belmont, Wadsworth Publishing Company, 1985.

ECOCONSULT, **Saneamiento Integral de la región hidrográfica "Sul Catarinense – RH-9"**. Primeira fase. Diagnóstico ambiental. Primeira Parte - Introdução. Madrid (Espana): Ingenieria del Medio Ambiente S. A., 1998.

EPA. **Air quality criteria for particulate matter and sulphur oxides**. Washington: EPA, 1981. v. 2.

EPA. **Environmental protection agency for ambient air monitoring network interagency**.

Washington: EPA, 1979.

EPA. **User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC₃) Dispersion Models, Volume I - User Instructions.** EPA-454/B-95-003b. U.S. Environmental Protection Agency. North Carolina. 1995.

EPA. **Quality assurance handbook for air pollution measurements systems, ambient air specific methods.** Washington: EPA, 1987. v. 2.

FARMER, A.; **Managing Environmental Pollution**, Routledge: London, 1997, 246p.

FRESENIUS, W.; QUENTIN, K. E.; SCHNEIDER, W. **Water analysis – a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance.** Springer, p. 804, 1998.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. **Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo Metropolis, Brasil : Part 2 – contribution of formic and acetic acids.** Atmospheric Environment, v. 37, p. 117 – 128, 2003.

FORTI, M. C.; MELFI, A. J. ; ASTOLFO, R.; FOSTIER, A. H. **Rainfall chemistry composition in two ecosystems in the Northeastern Brazilian Amazon (Amapa State).** Journal of Geophysical Research, v. 105, p.28895 – 28905, 2000.

GALLOWAY, J. N.; Schesinger, W. H.; Levy II, H. L.; Michaels, A.; Schnoor, J. L.; **Global Biogeochem.** Cy. 1995, 9:235.

GIORGIO, J. A. del. **Contaminación atmosférica: Métodos de medida y redes de vigilância.** Madrid: Editorial Alhambra, 1977.

GODISH, T. **Air quality.** Chelsea, Michigan. Lewis Publisher. 2^a ed., 1991.

GODOY, M. L.D.P. **Avaliação do impacto ambiental causado pela emissão atmosférica de elementos traço pelo complexo termelétrico Jorge Lacerda, Capivari de Baixo- SC.** Rio de Janeiro, 2001.

HARTMAN, C. L. **Impactos ambientais ocasionados pela chuva ácida.** Revista Unicsul, nº12, 2005.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Cooper. **Toxicology occupational medicine and environmental series**, Micromedex, 2000.

HU, G. P.; BALASUBRAMANIAN, R. **Wet deposition of trace metals in Singapore.** Water, Air & Soil Pollution, v. 144, p. 285-300, 2003.

IBGE. Disponível: <http://www.ibje.gov/home/>, acesso em fevereiro 2007.

ILO - INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. Encyclopaedia of occupational health and safety. **Metals: chemical properties and toxicity**, 4^a ed, v. 3, p. 63, 1997.

JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.L.; JHAM, G.N.; BELATO, C.R. Distribution of heavy metals

in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. *Environmental Technology*, v. 20, 1999.

LACERDA, L. D. **Heavy metals atmospheric inputs from energy generation in Brazil**, 1995.

LARA, L. B. L.S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYRES, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. **Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba**. River Basin, Southeast. Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 4937 – 4945, 2001.

LEAL, T. F. M.; FONTINELE, A. P. G.; PEDROTI, J. J.; FORNARO, A. **Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo**. *Química nova*, v. 27, p. 855-861, 2004.

KAWANO, M. **Desenvolvimento, validação e aplicação de um modelo matemático para dispersão de poluentes atmosféricos**. Dissertação de mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

KELLER, E. A. **Environmental geology**. New Jersey, 1996.

KEETSA POLLUTION PROBLEM, 2007.

Disponível: <http://keetsa.com/blog/wp-content/uploads/2007/12/arain1.jpg>

KIEBER, R. J.; PEAKE, B.; WILLEY, J.D., AVERY, G. B. **Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater**. *Atmospheric Environment*, v. 34, 2000.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 4 ed. London: Brooks/Sole Publishing Company, 1984. 612 p.

MARQUES, R.; GONÇALVES, C. A.; SILVA, E. C.; BARBOSA, M.A.; ARRUDA, D.; EVANGELISTA, S.; MAGALHÃES, A. **Ensaio preliminares para o monitoramento da acidez da chuva em Cuiabá-MT**. *Caminhos da geografia* 21 (17) 225-236, 2006.

MIGLIAVACCA, D. M., TEIXEIRA, E. C. e MACHADO, A. C.M.; **Composição química da precipitação atmosférica no Sul do Brasil**, *Química Nova*, Vol. 38, nº. 3, 371-379, 2005.

MIGLIAVACCA, D. M., TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M.; FACHEL, J. **Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil**. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 1641-1656, 2004.

MIRLEAN, N.; VANZ, A.; BAISCH, P.; **Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande**, RS. *Química Nova*, 23(5). 590-594, 2000.

MILANO, L. B. M. **Análise da Qualidade da Água da Chuva na Região Metropolitana de Porto Alegre e Fatores Meteorológicos Associados**. *Revista Brasileira de Engenharia*, Caderno de Recursos Hídricos. vol.7, n.2, p. 39-67, 1989.

MILNE, .B. **Cooper intake and assessment of cooper status**. *Am. J. Clin. Nutr.*, v. 67S, p. 1041 – 1045, 1998.

MOREIRA, D., TIRABASSI, T. **Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera:** um instrumento técnico para a gestão ambiental. Revista Ambiente & Sociedade, v.7,nº2, p.159-171, 2004.

NEDER AVF, COTTA TARG. **Redução dos riscos de exposição ambiental e ocupacional ao chumbo.** Brasília, maio, 1999. Projeto MMA/OPAS. Relatório da 1ª etapa do projeto.

NETXPLICA CIÊNCIAS NATURAIS, BIOLOGIA E GEOLOGIA., 2007.

Disponível: http://schools.ceh.ac.uk/images/acidrain_fig1.gif

NUNES, A. V.; MULLER, E.; SANTOS, M. A. M. dos. **Diagnóstico do carvão mineral catarinense.** Florianópolis: Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina. Secretaria do Estado da Ciência e Tecnologia, das Minas e Energia, 1990. 77p. il.

PEREIRA, D.N.; GOLDSTEIN, E.G.; ZAGATO, P.A.; SASSI, R. **Bioensaios - um programa a serviço do controle da poluição.** Ambiente. Vol.2 32-36, 1987.

PROCHNOW, T.R. Biomonitoramento de metais em suspensão atmosférica na sub-bacia do arroio sapucaia, Tese de Doutorado – UFRGS, RS-Brasil, Porto Alegre, 2005.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.M.A.; ORTIZ, L.; ALZAGA, R.; BAYONA, J.M.; LA ROSA, J. **Physico-chemical characterization aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill.** Sci. Total Environ., v. 242, p. 89-104, 1999.

RADZI ABAS., M.; AHMAD-SHAH, A.; AWEAND, M.N. **Environment Pollution**, 1992, 75, p. 209-213.

REIMANN, C.; GREGUREK, D.; STUMPFL, E.F. **Trace elements and precious metals in snow samples from the immediate vicinity of nickel processing plants.** Environmental Pollution, vol. 102, 1998.

SANCHEZ, J. C. D. Emissão de elementos-traços provenientes da combustão de carvão em caldeira de grande porte. Dissertação de Mestrado - UFRGS, PPGEMM, Porto Alegre, 1987.

SANUSI, A., WORTHAM, M.M., MIRABEL, P.; **Chemical composition of rainwater in eastern France.** Atmospheric Environment 1996, 30 (1), 59-71.

SHARMA, V.K.; RHUDY, K.B.; CARGILL, J.C.; TACKER, M.E.; VAZQUEZ, F.G. **Cases and solutions: metals and grain size distribution in soil of the middle Rio Grande basin, Texas, USA.** Environmental Geology, v. 39, p 698-704, 2000.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Elementos de transição II.** Química, São Paulo: Nacional, cap. 21, 1997.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Principles of instrumental analysis.** Ed. Saunders golden sunburst series, 5ª edition, 1997.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica,** Ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.

SUNDERMAN JR FW, DINGLE B., HOPFER SM, SWIFT T. **Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidently ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride.** Am. J. Ind Med., New York, v. 14, p 257- 566 , 1988.

SUNDERMAN JR FW, **Niquel y compuestos.** In: PARMEGGIANI L. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, Madrid: Ministerio de Trabajo Y Seguridade Social, v. 2, 1989.

TEIXEIRA, E.C. & PIRES, M.J.R. (Coord). **Meio ambiente e carvão - impactos da exploração e utilização.** Porto Alegre: Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental. FINEP/CAPES/PADCT/GTM/PUCRS/UFSC/FEPAM, 2002. p: 45-68.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME / WORLD HEALTH ORGANIZATION. GEMS/AIR. **Methodology review handbook series.** Nairobi, UNEP/ Geneva, WHO, 1994, V. 3: measurement of suspended particulate matter in ambient air.

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

VIEL, F. C. **Avaliação da especiação química de cobre nas águas de chuva de Florianópolis e magnitude da sua deposição utilizando a voltametria de redissolução catódica.** Dissertação de mestrado, UFSC, 2001.

WEIGERT, W.; RATTMANN, C.C.; **Utilização de orto-poliófosfato no tratamento de água.** Revista Técnica Sanepar, v.7, p.61-67, 1997.

WENG, H.; CHEN, X. **Impacto of polluted canal water on adjacent soil and groundwater systems.** Environmental Geology, v. 39 , nº 28, 2000.

Wet Deposition e Dry Deposition.

Disponível:http://web.mit.edu/12.000/www/m2006/final/threats/threat_pollution_files/image008.gif.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION; **Environmental health criteria – Inorganic Lead.** Geneva: WHO, 1999.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION; **Guidelines for air quality.** Geneva, 2000.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A. Medidas de pH coletadas em intervalos de cinco minutos para cada evento amostrado em Florianópolis, no período de agosto a novembro de 2006.

Data da Coleta	Tempo (h)	pH 0-5 (min)	pH 5-10 (min)	pH 10-15 (min)	pH 15-20 (min)	pH 20-25 (min)	pH 25-30 (min)	pH 30-35 (min)	pH 35-40 (min)	pH da mistura
15/08/2006	17:30	4,60	4,46	4,45	4,29	*	*	*	*	4,46
01/09/2006	18:25	4,69	4,67	4,66	4,62	4,62	4,61	4,64	4,65	4,61
16/09/2006	16:35	4,46	4,42	4,44	4,55	4,55	-	-	-	4,46
20/09/2006	10:10	5,21	5,05	5,00	4,99	4,92	4,92	4,87	4,85	4,90
29/09/2006	09:15	5,05	5,00	4,89	4,79	4,77	4,75	4,77	4,84	4,89
01/10/2006	17:35	5,58	5,61	5,61	5,56	5,61	5,65	5,60	5,60	5,61
02/10/2006	14:30	*	*	*	*	*	*	*	*	5,52
05/10/2006	18:15	4,74	4,54	4,38	4,38	4,44	4,44	4,39	4,45	4,44
11/10/2006	19:50	5,18	5,17	5,03	4,94	4,92	4,77	4,64	4,59	4,95
02/11/2006	07:10	5,24	5,26	5,19	5,19	5,23	5,30	5,33	5,35	5,25
03/11/2006	23:00	**	**	**	**	**	**	**	**	4,71
04/11/2006	11:30	***	***	***	***	***	***	***	***	5,02
04/11/2006	13:25	4,83	4,80	4,75	4,75	-	-	-	-	4,77
04/11/2006	16:05	5,41	5,44	5,45	5,49	5,50	5,53	5,53	5,64	5,43
06/11/2006	12:25	5,02	5,02	5,05	5,05	5,09	5,12	5,13	5,19	5,12
14/11/2006	09:50	****	****	****	****	****	****	****	****	5,20
17/11/2006	16:50	4,61	4,66	4,62	4,52	4,57	4,58	4,53	4,56	4,56
17/11/2006	21:30	**	**	**	**	**	**	**	**	4,70
18/11/2006	19:00	4,67	4,66	4,56	4,55	4,52	4,52	4,62	4,62	4,67
26/11/2006	16:10	4,85	4,90	4,81	4,67	4,65	4,66	4,71	4,66	4,66
27/11/2006	20:15	***	***	***	***	***	***	***	***	5,52
29/11/2006	17:25	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69	5,73	5,69

* Não foi possível coletar no período de quarenta minutos, devido estar em reunião do projeto.

** Não foi possível coletar no período de quarenta minutos, devido ao horário.

*** Eventos de curto período que não cumprem os 40 minutos de coleta direta.

APÊNDICE B. Medidas de pH coletadas em intervalos de cinco minutos para cada evento amostrado em Tubarão, no período de março a novembro de 2005.

Data da Coleta	Tempo (h)	pH 0-5 (min)	pH 5-10 (min)	pH 10-15 (min)	pH 15-20 (min)	pH 20-25 (min)	pH 25-30 (min)	pH 30-35 (min)	pH 35-40 (min)	pH da mistura
10/03/2005	11:40	3,79	4,37	4,7	4,15	3,66	3,80	3,85	3,91	4,10
13/04/2005	08:15	4,55	4,68	5,06	5,00	5,02	5,60	5,77	*	5,55
29/04/2005	15:05	4,08	3,85	4,15	4,44	4,98	5,12	*	*	4,40
08/05/2005	12:55	5,99	6,00	5,82	7,02	6,98	6,60	*	*	6,20
11/05/2005	17:30	4,76	4,66	4,77	4,81	4,88	4,77	4,89	5,30	4,77
18/05/2005	02:35	3,30	3,33	3,33	4,00	3,28	3,42	3,73	4,55	3,62
18/05/2005	15:25	5,68	5,26	5,13	4,95	5,17	5,58	5,20	5,30	5,50
20/05/2005	13:55	5,25	5,36	5,48	5,42	5,46	5,32	5,55	6,12	5,42
12/06/2005	08:09	4,13	4,64	4,70	4,83	5,17	*	*	*	5,05
14/06/2005	03:40	5,21	5,40	4,48	4,92	5,80	5,12	*	*	5,27
17/06/2005	10:00	5,28	5,03	5,04	5,02	5,02	5,03	5,03	5,02	5,02
04/07/2005	13:40	4,58	4,70	4,75	4,85	*	*	*	*	4,70
04/07/2005	14:50	5,82	5,08	5,24	4,90	4,91	5,85	5,05	5,33	5,50
21/07/2005	15:00	4,74	4,78	4,95	4,93	4,85	4,79	4,77	4,60	4,77
30/08/2005	07:00	4,49	4,40	4,28	4,22	4,28	4,14	4,26	4,56	4,23
11/09/2005	11:10	4,44	4,40	4,42	4,21	4,30	4,18	*	*	4,40
04/10/2005	11:50	4,21	4,27	4,11	4,29	4,55	4,65	4,78	4,67	4,63
14/10/2005	08:45	4,60	4,70	4,85	4,74	4,62	4,60	4,78	4,90	4,84
06/11/2005	01:00	4,76	5,11	5,20	5,28	4,96	4,82	*	*	4,89

* Eventos de curto período que não cumprem os 40 minutos de coleta direta.

APÊNDICE C. Medidas de pH coletadas em intervalos de cinco minutos para cada evento amostrado em Criciúma, no período de abril a novembro de 2005.

Data da Coleta	Tempo (h)	pH 0-5 (min)	pH 5-10 (min)	pH 10-15 (min)	pH 15-20 (min)	pH 20-25 (min)	pH 25-30 (min)	pH 30-35 (min)	pH 35-40 (min)	pH da mistura
01/04/2005	08:25	5,72	5,23	5,16	4,68	*	*	*	*	5,45
08/04/2005	16:05	5,42	5,28	5,22	5,02	5,07	4,98	5,02	*	5,11
10/05/2005	10:56	5,50	4,94	4,85	4,91	4,58	4,50	4,50	*	4,80
18/05/2005	14:00	5,43	5,45	5,40	5,42	5,39	5,40	5,29	5,27	5,41
17/06/2005	08:45	4,76	4,74	4,39	4,40	4,50	4,59	4,78	4,97	4,62
09/08/2005	05:50	5,85	5,54	5,51	5,40	5,41	5,43	5,42	5,46	5,45
30/08/2005	12:50	4,49	4,62	4,68	4,67	4,58	4,59	4,61	4,63	4,62
11/11/2005	15:10	4,16	4,27	4,24	4,21	4,11	4,22	4,38	4,22	4,23

* Eventos de curto período que não cumprem os 40 minutos de coleta direta.

APÊNDICE D. Medidas de pH coletadas em intervalos de cinco minutos para cada evento amostrado em São Martinho, no período de fevereiro a agosto de 2005.

Data da Coleta	Tempo (h)	pH 0-5 (min)	pH 5-10 (min)	pH 10-15 (min)	pH 15-20 (min)	pH 20-25 (min)	pH 25-30 (min)	pH 30-35 (min)	pH 35-40 (min)	pH da mistura
26/02/2005	12:48	6,25	5,40	5,32	5,00	5,54	*	*	*	5,50
27/02/2005	15:20	4,54	4,20	4,44	4,07	4,20	*	*	*	4,31
01/03/2005	07:15	7,82	7,67	7,70	7,70	7,50	7,46	*	*	7,37
10/03/2005	16:30	7,47	5,90	5,36	5,13	5,14	*	*	*	5,81
22/03/2005	05:00	6,45	6,40	6,65	6,12	6,85	6,63	*	*	6,39
23/03/2005	13:10	5,07	5,88	5,36	5,00	4,76	4,73	5,58	6,15	5,31
01/04/2005	17:04	6,58	6,05	5,25	5,40	5,18	5,24	5,60	5,65	5,26
12/04/2005	16:35	6,77	7,26	7,22	7,20	7,12	6,70	6,70	7,00	6,32
21/04/2005	15:36	5,00	4,75	4,75	4,70	4,67	4,75	*	*	4,63
29/04/2005	15:38	4,54	4,43	4,39	4,33	4,17	4,13	4,10	4,35	4,30
11/05/2005	18:47	5,28	5,22	5,22	5,19	5,15	5,24	5,23	5,60	5,24
12/06/2005	00:26	7,85	7,70	7,40	7,35	7,03	*	*	*	7,60
15/06/2005	05:49	5,70	5,64	5,48	5,50	5,48	5,47	5,38	5,38	5,53
20/07/2005	04:15	7,27	7,70	7,60	7,35	7,40	7,50	*	*	7,60
21/07/2005	15:55	5,50	5,35	5,35	5,37	5,32	5,39	*	*	5,32
08/08/2005	08:45	7,01	7,20	7,24	7,10	7,07	6,73	6,53	6,60	6,51

* Eventos de curto período que não cumprem os 40 minutos de coleta direta.

