

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NELSON BEUTER JÚNIOR

**Análise Exploratória dos Parâmetros de Qualidade Das Águas Pluviais do Polo
Petroquímico do Sul**

Porto Alegre, 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NELSON BEUTER JÚNIOR

**Análise Exploratória dos Parâmetros de Qualidade Das Águas Pluviais do Polo
Petroquímico do Sul**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof^a. Dra. Tânia Mara Pizzolato
Orientador

Prof^o. Dr. Marco Flôres Ferrão
Co-orientador

Mst. Pablo Ricardo Barrera
Co-orientador

Porto Alegre, 2013.

Dedico este trabalho ao meu querido pai, que sempre foi, e sempre será minha referência como homem e cidadão.

Agradeço aos meus colegas de empresa pelo apoio e dedicação para a realização deste trabalho, especialmente aos amigos do Laboratório da UNIB, que priorizaram as análises realizadas nesta pesquisa, dentro das rotinas diárias. Não posso deixar de fazer um agradecimento especial aos amigos Julio Cesar Weber e Roberto da Silva Silveira, pela entrega e compromisso que tiveram para comigo e a pesquisa.

Aos meus amigos e professores orientadores, Tânia e Marco Ferrão, pelo aporte científico e acadêmico entregues à realização desta monografia.

Ao amigo, colega e co-orientador Pablo Barrera, pelo apoio no desenvolvimento dos objetivos deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer à minha mãe Maria, minhas irmãs Carla e Elisângela, e à minha esposa Evelin, por compreenderem meus inúmeros momentos de ausência do convívio familiar e pelo apoio incondicional à concretização deste objetivo.

RESUMO

O Polo Petroquímico do Sul, localizado na cidade Triunfo/RS, é um dos maiores complexos industriais do país, e sua relevância econômica para o estado do Rio Grande do Sul é indiscutível. Devido à natureza da atividade petroquímica, considerando matérias-primas, insumos, processos e produtos, é reconhecida a existência de potenciais riscos à saúde de pessoas e meio ambiente. Em vista disso, requisitos legais e voluntários são aplicados às atividades e instalações das empresas, preconizando a manutenção da qualidade do ambiente em que o Polo está inserido. O Polo Petroquímico ocupa uma área de aproximadamente 3600 hectares, a qual é margeada pelo rio Caí, curso hídrico importante para o abastecimento da região metropolitana de Porto Alegre. A água das chuvas ou, águas pluviais, que entram em contato com áreas administrativas e regiões marginais às áreas industriais das empresas do Polo, é direcionada a uma bacia de acumulação e segurança localizada na Estação Ambiental Braskem, antes de alcançarem o rio Caí. Esta bacia, bem como as águas pluviais são rotineiramente monitoradas pela equipe de Meio Ambiente da empresa Braskem UNIB 2 RS, conforme um plano de monitoramento definido e consentido pelo órgão ambiental estadual (FEPAM). A presente pesquisa teve por objetivo avaliar a qualidade das águas pluviais que circulam na área do Polo Petroquímico do Sul, visando a elaboração de um programa de monitoramento consistente e que seja de caráter preventivo a possíveis eventos ambientais negativos ao rio Caí. Setenta amostragens foram realizadas no período de 13 a 19 de maio de 2013, em dez diferentes pontos de monitoramento na área do Polo. Vinte e cinco parâmetros físico-químicos foram avaliados em cada amostragem, e os resultados obtidos foram tratados estatisticamente usando metodologias de análise exploratória multivariada (Análise Hierárquica de Agrupamentos e Análise de Componentes Principais) e univariada. As análises estatísticas indicaram que três dos dez pontos de monitoramento investigados, foram considerados representativos da qualidade das águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul. A estatística permitiu ainda, indicar os parâmetros físico-químicos primordiais para monitorar a qualidade das águas em cada um dos dez pontos investigados. Os resultados fornecidos por esta pesquisa reúnem elementos suficientes para subsidiar a estruturação de um programa de monitoramento das águas pluviais, capaz de identificar com brevidade possíveis contaminações e permitir o emprego de ações mitigadoras que protejam e, mantenham qualidade das águas da Estação Ambiental Braskem e do rio Caí.

Palavras-chave: Polo Petroquímico do Sul. Águas pluviais. Monitoramentos ambientais. Qualidade das águas. Análise exploratória.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Imagem aérea do Polo Petroquímico do Sul.....	16
FIGURA 2 – Vista aérea dos pontos de monitoramento da pesquisa.....	24
FIGURA 3 – Preparação de frascaria para coleta.....	26
FIGURA 4 – Procedimento de descontaminação.....	28
FIGURA 5 – Amostragem e coleta das amostras de águas pluviais.....	28
FIGURA 6 – Acondicionamento e transporte de amostras.....	29
FIGURA 7 – Dendograma dos 24 parâmetros avaliados em todos os 10 pontos de monitoramento.....	38
FIGURA 8 – Dendograma das 70 amostragens realizadas, para correlação de 15 parâmetros físico-químicos (todos, excetuando os orgânicos).....	40
FIGURA 9 – Gráfico de escores, considerando PC1 e PC2.....	43
FIGURA 10 – Gráfico de pesos, considerando PC1 e PC2.....	43
FIGURA 11 – Gráfico de escores, considerando PC1 e PC3.....	44
FIGURA 12 – Gráfico de pesos, considerando PC1 e PC3.....	44
FIGURA 13 – Gráfico de escores, considerando PC1 e PC4.....	45
FIGURA 14 – Gráfico de pesos, considerando PC1 e PC4.....	45
FIGURA 15 – Gráfico de escores, considerando PC2 e PC3.....	46
FIGURA 16 – Gráfico de pesos, considerando PC2 e PC3.....	46
FIGURA 17 – Distribuição da ocorrência de desvios por parâmetros analíticos.....	49
FIGURA 18 – Distribuição da ocorrência de desvios por ponto de monitoramento.....	49
FIGURA 19 – Distribuição da ocorrência de desvios por data de amostragem.....	49
FIGURA 20 – Classificação dos pontos de amostragem conforme criticidade de monitoramento.....	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Identificação das amostras, grupo de analitos de interesse, tipo de frasco e preservante utilizado.....	25
TABELA 2 – Parâmetro, método padrão e laboratório responsável pela análise.....	30
TABELA 3 – Fonte primária e parâmetros indicativos de contaminação.....	31
TABELA 4 – Variâncias dos parâmetros avaliados na pesquisa.....	39
TABELA 5 – Porcentagem de variância dos dados explicada pela ACP.....	41
Tabela 6 – Frequências de ocorrência de desvio: absoluta e relativa.....	48
Tabela 7 – Parâmetros indicados para monitoramento.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ANA – Agência Nacional de Águas
PNQA – Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas
EAB – Estação Ambiental Braskem
UNIB – Unidade de Insumos Básicos
ACP – Análise de Componente Principal
HCA – Análise Hierárquica de Agrupamentos
FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler
SITEL – Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment
EPA – Environmental Protection Agency
PNRH – Política Nacional de Recursos Hídricos
SNGRH – Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
ASTM – American Society for Testing and Materials
SM – Standard Methods for Water and Wastewater
DQO – Demanda Química de Oxigênio
Benz – benzeno
Tol – tolueno
Xil – xileno
C9 Tot – Fração de hidrocarbonetos contendo até nove carbonos
Estir – estireno
Et-Benz – etil-benzeno
Et-OH – etanol
MEK-P – butanona ou metil-etil-cetona
Acet – acetaldeído
ETBE – etil-tert-butil-éter
Sulf – Sulfato
Na – sódio
Ca – cálcio
P – fósforo
Al – alumínio
Dur – dureza
Alc – alcalinidade
SS – Sólidos Sedimentáveis
OD – oxigênio dissolvido
pH – Potencial de íon H⁺
EH – Potencial de Oxi-redução
SDT – Sólidos Dissolvidos Totais
PC – Componente Principal

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	16
3.2 O POLO PETROQUÍMICO DO SUL.....	16
3.3 AS ÁGUAS PLUVIAIS DO PÓLO PETROQUÍMICO DO SUL.....	17
3.3.1 Possíveis fontes de contaminação da Rede Coletora de Pluviais.....	19
3.4 A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAÍ.....	20
3.5 MONITORAMENTOS AMBIENTAIS.....	21
3.5.1 Amostragem de águas superficiais.....	21
3.6 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL À QUALIDADE DAS ÁGUAS NO BRASIL.....	22
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 PLANEJAMENTO DE AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE COLETA.....	23
4.1.1 Localização dos pontos de monitoramento.....	23
4.1.2 Preparação de materiais de coleta.....	24
4.2 MONITORAMENTO, COLETA, PRESERVAÇÃO E ENCAMINHAMENTO DE AMOSTRAS.....	27
4.2.1 Monitoramento e Coleta.....	27
4.2.1.1 Procedimento de descontaminação de equipamentos.....	27
4.2.1.2 Procedimento de coleta.....	27
4.2.1.3 Procedimento de preservação de amostras e encaminhamento para laboratórios.....	29
4.3 ANÁLISE LABORATORIAL.....	29
4.3.1 Parâmetros físico-químicos monitorados.....	29
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	32
4.4.1 Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA).....	33
4.4.2 Análise de Componentes Principais (ACP).....	34

4.4.3 Análise de frequência de ocorrência.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS.....	37
5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP).....	41
5.3 ANÁLISE DE FREQUÊNCIA DE OCORRÊNCIA.....	48
5.4 AVALIAÇÃO GLOBAL.....	50
6 CONCLUSÕES.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
APÊNDICES.....	59

1 INTRODUÇÃO

O Polo Petroquímico do Sul, localizado na cidade de Triunfo, Rio Grande do Sul, é um complexo industrial de grande porte constituído de empresas de 1ª e 2ª gerações da cadeia petroquímica.

A variedade de compostos orgânicos envolvidos nos processo petroquímicos é grande. Compreende desde moléculas com baixo peso molecular, como são os casos dos gases eteno, propeno e butadieno, passando por moléculas intermediárias como os solventes benzeno, tolueno e xilenos, até moléculas residuais de processo de alto peso molecular como os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) (ANTUNES, 2007).

A gama de compostos descrita delibera exigências legais no que tange os controles de exposição ocupacional dos trabalhadores, bem como da qualidade das comunidades próximas e do meio ambiente em que o Polo está inserido. A Licença de Operação vigente (FEPAM, 2012), emitida pelo órgão ambiental do Rio Grande do Sul sintetiza grande parte dos requisitos legais referentes a aspectos ambientais (disponível em http://eta.fepam.rs.gov.br:81/doclics/signed/2012/516920_signed.pdf, acesso em 11 jun. 2013).

O monitoramento da qualidade das águas superficiais é um dos principais focos das atividades de controle ambiental na atualidade (STROBL; ROBILLARD, 2008), e consiste na aquisição de dados quantitativos e representativos de parâmetros físicos, químicos e biológicos de corpos d'água (SANDERS, et al., 1983).

Programas de avaliação de qualidade das águas superficiais são desenvolvidos em todo o planeta. No Brasil, a Agência Nacional de Águas (ANA) desenvolve o Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas (PNQA), que visa sistematizar e padronizar os monitoramentos das águas superficiais no território brasileiro. Apesar dos esforços iniciados com a publicação da lei que nº 9433/97, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos (BRASIL, 1997), a abrangência da padronização de procedimentos de coleta, preservação e análises realizadas no monitoramento dos corpos hídricos, ainda é limitado.

Segundo Sanders et al (1983), programas de monitoramentos devem ter uma rede de pontos de coleta representativa, aliada a uma sistemática consolidada de coleta de amostras, análises laboratoriais, gerenciamento e análise de dados.

Coletas periódicas em pontos pré-estabelecidos, são realizadas na área do Polo Petroquímico do Sul e periferias, objetivando detectar possíveis contaminações antes que impactos negativos atinjam a Bacia Hidrográfica do Rio Caí. Conforme dados disponibilizados pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler a qualidade das águas desta bacia hidrográfica são definidas como Classe 3, segundo a Resolução 357/2005 do CONAMA (BRASIL, 2005).

A via potencial de contaminação do Rio Caí, ocorre a partir das águas que extravasam da Bacia de Acumulação e Segurança da Estação Ambiental Braskem (EAB). Esta Bacia recebe todo o volume de águas pluviais (águas da chuva) das empresas do complexo industrial.

O monitoramento da qualidade das águas pluviais é realizado semanalmente pela equipe de Meio Ambiente da Braskem UNIB 2 RS (Unidade de Insumos Básicos). No entanto, os pontos monitorados contemplam somente uma parcela das possíveis fontes de contaminantes de ecossistemas aquáticos, que podem atingir a Bacia da EAB.

Em razão da importância do controle da qualidade destas águas, faz-se necessária a reestruturação de uma rotina de coletas e análises físico-químicas que reforce o caráter preventivo dos monitoramentos da rede de águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul.

Testes exploratórios são excelentes maneiras de subsidiar tecnicamente a estruturação de um plano de monitoramento ambiental. Em meados da década de 1980, a quimiometria, principalmente representada pela análise multivariada (WENNING; ERICKSON, 1994), tornou-se ferramenta importante na otimização de análises em diversas matrizes ambientais, tais como ar (COHEN et al., 1991), sedimentos (CASH; BREEN, 1992), tecidos biológicos (PIEPPONEN; LINDSTRÖM, 1989) e águas superficiais (BROWN et al., 1980; VEGA et al., 1998) e subterrâneas (MELLOUL; COLLIN, 1992).

A Análise de Componente Principal (ACP), bem como a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) tem sido bastante difundida em vários países, por ser prática, confiável na otimização da sistemática de monitoramento de águas superficiais (OUYANG, 2005; ANDRADE et al., 2007; KAZI et al., 2009; KHALIL et

al., 2010; DONG et al., 2010; OLSEN et al., 2012; MORETTO et al., 2012; ZHAO et al., 2012; MAASSEN et al., 2012; TRABELSI et al., 2013; WANG et al., 2013).

A ACP consiste em reduzir a dimensão de um grupo de dados, a partir da inter-relação entre algumas das variáveis presentes neste grupo de dados. O interesse desta análise é identificar quais são as variáveis que retêm o maior índice de variabilidade dentro do grupo de dados e, portanto, serão as variáveis representativas do mesmo. A estas variáveis dá-se o nome de componentes principais (JOLLIFFE, 2002). A HCA, por sua vez, projeta graficamente a relação hierárquica entre os indivíduos avaliados, de acordo com as suas similaridades (MANLY, 2008).

Desta maneira esta análise facilita definição de um número mínimo de pontos de monitoramento, com um mínimo de parâmetros físico-químicos analisados, e mantendo representatividade dos dados analíticos. Por consequência direta, a aplicação dos resultados da análise exploratória subsidia a estruturação de um programa de monitoramentos, que permita a economia de material humano e tecnológico, sem que a qualidade dos monitoramentos ambientais seja impactada.

Com base nestes princípios, buscou-se neste trabalho propor a redução do número de coletas na rotina de monitoramento de águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul, garantindo a manutenção da qualidade e representatividade dos dados obtidos. Para tal, foi aplicada a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) e Análise de Componentes Principais (ACP), em um universo que contemplou a análise de vinte e cinco parâmetros físico-químicos de qualidade da água, em dez pontos de coleta, monitorados pelo período de sete dias consecutivos. Complementarmente, foi feita a avaliação da frequência de ocorrência de desvios nas amostragens realizadas. Esta análise tem por objetivo apresentar a frequência com que parâmetros analíticos ultrapassam limites de referência preestabelecidos, bem como, verificar em que pontos de monitoramento a os desvios podem ser evidenciados com maior frequência.

Amostragens, assim como algumas análises do escopo definido (pH, O₂ dissolvido, potencial de oxi-redução - EH, Temperatura, Sólidos Dissolvidos Totais - SDT), foram realizadas pelo graduando com apoio da Equipe de Meio Ambiente da Braskem UNIB 2 RS. Os demais parâmetros foram analisados pelo Laboratório de Efluentes e Laboratório de Cromatografia da Braskem UNIB 2 RS.

Os monitoramentos compreenderam o período de 13 de maio de 2013 a 19 de maio de 2013, seguindo a mesma sequência de pontos de coleta e sempre no período da manhã (entre as 8h-12h). As análises laboratoriais foram realizadas no período de 13 de maio a 11 de junho.

O tratamento dos dados analíticos foi realizado com uso dos *softwares* Matlab 7.11 (MathWorks Inc.) e rotinas do PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.). Os resultados da HCA e ACP permitiram determinar os pontos de coleta de águas pluviais com maior representatividade do complexo industrial, além de indicar os parâmetros físico-químicos mais relevantes que devem ser monitorados, para a manutenção do controle dos padrões de qualidade das águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade das águas pluviais que circulam na área do Polo Petroquímico do Sul, a fim de subsidiar a estruturação de um programa e monitoramento de águas pluviais que preconize pela prevenção, frente possíveis acidentes ambientais por via hídrica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir do monitoramento de vinte e cinco parâmetros físico-químicos, em dez pontos na rede de águas pluviais, pelo período de sete dias consecutivos, aplicou-se a Análise Hierárquica de Agrupamentos, a Análise de Componentes Principais, e a análise de frequência de ocorrência para:

- Indicar os parâmetros que melhor representam alterações na qualidade das águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul;
- Indicar os pontos de monitoramento de maior relevância para monitoramento frequente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

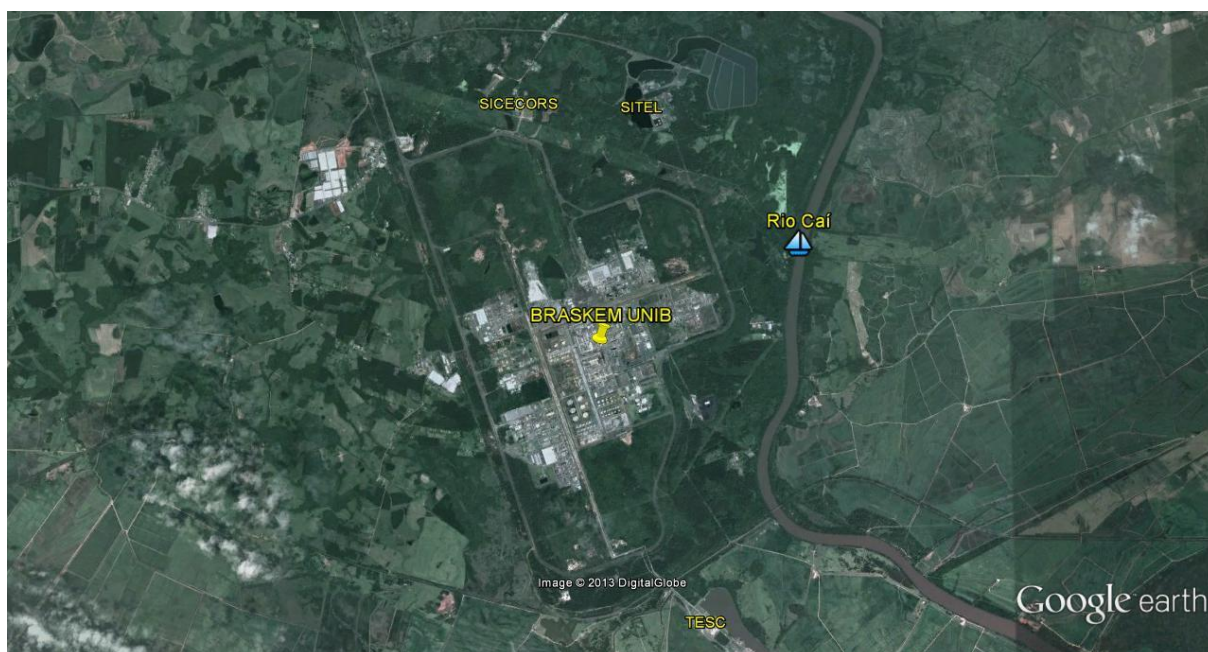
3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Com base nos objetivos e metodologias aplicadas neste trabalho, esta é uma pesquisa explicativa, do tipo *ex-post facto*. Segundo Gil (2002, p.49), “se obtém nesta modalidade de delineamento a constatação da existência de relação entre variáveis”.

3.2 O POLO PETROQUÍMICO DO SUL

O Polo Petroquímico do Sul está localizado na cidade de Triunfo, Rio Grande do Sul, no Km 419 da Rodovia BR-386, conhecida como Rodovia Tabaí-Canoas. Em relação à cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, o Polo encontra-se a 52 quilômetros de distância (Figura 1).

Figura 1: Imagem aérea do Polo Petroquímico do Sul



Fonte: Google Earth (Google Inc.)

Implantado no início da década de 1980, o Polo compreende uma área de aproximadamente 3600 hectares, e conta atualmente com aproximadamente 6.300

funcionários divididos nas cinco empresas que compõem o complexo básico (Braskem S/A, Lanxess Elastômeros do Brasil S/A, Innova S/A, Oxiteno S/A e White Martins Gases Industriais LTDA).

Dispõe de terminais rodoviários para transporte de produtos de primeira e segunda geração da cadeia petroquímica (solventes, plásticos e elastômeros) e um terminal ferroviário dedicado a produtos líquidos. Ainda, conta com o Terminal Santa Clara, um terminal hidroviário que além de escoar a produção de sólidos, líquidos e gases, é utilizado para recebimento de carvão mineral, principal insumo energético do complexo básico.

3.3 AS ÁGUAS PLUVIAIS DO PÓLO PETROQUÍMICO DO SUL

Por definição legal (BRASIL, 1934), o termo águas pluviais diz respeito a toda água que se origine por consequência de chuvas.

No caso da área em estudo, define-se que a água das chuvas poderá receber dois tratamentos distintos, dependendo da área do Polo Petroquímico que for atingida. No caso de a precipitação ocorrer nas áreas operacionais, a água será considerada efluente, devido a probabilidade de arraste de contaminantes a partir do contato com a superfície de equipamentos e piso com residuais de produtos químicos. Este efluente é encaminhado para o Sistema Integrado de Tratamento de Efluentes Líquidos (SITEL), onde após o tratamento é aspergido sobre o solo.

Por outro lado, no caso de a chuva atingir áreas administrativas, ou periféricas às plantas produtivas, a mesma será considerada como não-contaminada. Nesta situação, as águas pluviais são direcionadas para canaletas, espalhadas por todas as empresas que compõem o complexo básico. Estas canaletas, desaguam em diferentes pontos da Rede Coletora de Pluviais, que margeia as Tubovias Norte-Sul e Leste-Oeste, do Polo Petroquímico. Por gravidade, as águas escoam dos extremos da Tubovia Norte-Sul, convergem para as margens norte e sul da Tubovia Leste-Oeste e por fim, misturam-se na entrada da Bacia de Acumulação e Segurança da Estação Ambiental Braskem (EAB).

Esta bacia, como o próprio nome explicita, tem por finalidade acumular as águas dos pluviais das empresas do Polo Petroquímico, antes que elas sejam encaminhadas para o rio Caí. Esta acumulação se faz necessária por uma questão de segurança ambiental. A referente bacia possui um sistema de comportas, que permite o seu fechamento completo, de maneira que em caso de um evento de vazamento de produto químico para rede de águas pluviais, seja possível adotar medidas mitigadoras de contenção e remediação, sem que o rio Caí receba qualquer tipo de impacto negativo.

Tendo em vista que o fechamento das comportas confere a restrição completa à passagem de águas para o rio Caí, a condição de operação normal da Bacia da Estação Ambiental é com comportas abertas. A transferência de água desta bacia para o curso hídrico é contínua, de maneira que o monitoramento da qualidade das águas que extravasam para o rio Caí faz-se necessário.

Por questões legais (BRASIL, 2005), a qualidade da água que deve sair da Bacia da EAB para o rio deve possuir qualidade igual ou superior a do curso hídrico receptor. Para tanto, os monitoramentos realizados utilizam os limites de referência de potabilidade de águas Classe 2, que são mais restritivos em relação a águas de Classe 3, atual classificação do rio Caí conforme estudos da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler - FEPAM (disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_cai/cai.asp, acesso em 11 abr. 2013).

Os resultados dos monitoramentos das águas desta Bacia, são compilados em um relatório anual, que é enviado à FEPAM, em atendimento a requisito legal da Licença de Operação da Braskem UNIB 2 RS.

A sistemática de monitoramentos é definida sob anuência do órgão ambiental, e as análises laboratoriais são realizadas pela equipe de campo da Braskem UNIB 2 RS, Laboratório de Efluentes da Braskem UNIB 2 RS e do SITEL. Todos os ensaios analíticos e laboratórios competentes são credenciados pelo órgão ambiental para tal.

3.3.1 Possíveis fontes de contaminação da Rede Coletora de Pluviais

Dentro da concepção do sistema de drenagem de águas pluviais, a probabilidade de contaminações rotineiras é muito baixa. Inclusive em situações de emergência operacional, existem salvaguardas como: alinhamento de pluviais para rede de efluentes; ou fechamento das comportas das canaletas dentro das empresas.

A contaminação da Rede Coletora de Pluviais, no entanto, ainda é possível. O sistema de *underground* da rede de efluentes do complexo básico possui mais de 30 anos de uso, sob ação de compostos e condições que por vezes, podem ser prejudiciais à composição do concreto (pH ácido, por exemplo). A construção de novas plantas produtivas, bem como instalações provisórias para acomodação de operários e empreiteiras são mais um agravante. Portanto, a ocorrência de vazamentos não-intencionais de efluentes orgânicos, inorgânicos e sanitários são situações que não podem ser descartadas.

Atualmente, o plano de monitoramentos ambientais não permite evidenciar situações potenciais de risco ambiental, como as descritas no parágrafo anterior. Pode-se apenas, comprovar a ocorrência de um evento de contaminação de grande proporção, em virtude do ponto de monitoramento utilizado (saída da Bacia da EAB).

Não há histórico de ocorrências de grande porte, que tenham sido verificadas a partir de análises das amostras da saída da Bacia da EAB. A sua grande extensão e o seu volume podem atuar na diluição e bioremediação de pequenas contaminações.

Fica evidente que, para fins de cumprimento de requisitos legais, de atendimento aos padrões de emissão de efluentes em cursos hídricos, o monitoramento das águas pluviais do Polo Petroquímico apenas na saída da Bacia da EAB, é satisfatório.

No entanto, para fins de prevenção de acidentes ambientais, bem como para identificação de possíveis fontes primárias de contaminação por hora desconhecidas, novos pontos de monitoramento devem ser estabelecidos.

Os pontos de monitoramento definidos para esta pesquisa seguem este raciocínio, e serão descritos com maior profundidade na seção 4.1.1.

3.4 A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAÍ

Conforme dados disponibilizados no *website* da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler, a bacia hidrográfica do rio Caí:

Possui uma área de cerca de 5.057,25 km², correspondendo a 1,79% do Estado, localizada ao norte de Porto Alegre, entre o planalto brasileiro e a depressão central. Seu curso d'água tem uma extensão de 285 km. Ao todo 41 municípios, com toda ou com parte de sua área, compõem a bacia. A população total da bacia é de 383.929 habitantes, sendo em torno de 25% moradores da área rural e 75% da área urbana. A atividade econômica predominante da bacia é a agricultura, embora a indústria e o comércio sejam as atividades que geram mais divisas... O rio Caí em geral apresenta boa qualidade das águas, mas alguns arroios drenam áreas poluídas causando reflexos na foz destes arroios... Alguns fatores topográficos favorecem a qualidade das águas do rio Caí, dos quais destacamos: a ausência de grandes municípios próximos de suas margens, presença de corredeiras especialmente no trecho superior, e baixas temperaturas... Destacamos também a presença de metal cobre, agora fora dos padrões fixados pela nova legislação (Resolução CONAMA 357/05) para a Classe 3 (FEPAM, disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_cai/cai.asp. Acesso em 11 abr. 2013).

O Polo Petroquímico está inserido na região do curso inferior do rio Caí, que compreende o trecho do município de São Sebastião do Caí, Rio Grande do Sul, até a foz no delta do Jacuí, no município de Nova Santa Rita, Rio Grande do Sul.

Alguns trabalhos já foram realizados visando avaliar os impactos causados pelas atividades humanas na qualidade das águas do rio Caí. Amaral (2001) evidenciou a ocorrência de atividade genotóxica em pontos monitorados no curso inferior do rio Caí em virtude da elevada carga de efluentes sanitários urbanos lançados no corpo hídrico, e concluiu que “os prejuízos causados pelos dejetos urbanos podem ser tão ou mais nocivos que os impostos pelos de origem industrial” (AMARAL, 2001, p.9). Araujo (2003) desenvolveu um método multiclasse para determinação de pesticidas em matriz aquosa. Avaliou amostra do rio Caí, que não apresentou resíduos apreciáveis de pesticidas.

3.5 MONITORAMENTOS AMBIENTAIS

Segundo Chapman (1996), monitoramento ambiental é a coleta de informações em locais pré-estabelecidos e com frequência definida, a fim de se obterem dados que podem definir as condições atuais e podem inferir uma tendência.

3.5.1 Amostragem de águas superficiais

Sanders (1983), que especifica o monitoramento das águas superficiais como sendo a aquisição de dados quantitativos e representativos que caracterizam os aspectos físico, químicos e biológicos do corpo hídrico.

Strobl (2008) aponta que os monitoramentos atuais necessitam de um planejamento que atenda uma relação custo-benefício que contemple:

- Pontos de amostragem representativos;
- Frequências de amostragem adequadas;
- Seleção das variáveis de controle adequadas;
- Possíveis restrições logísticas e orçamentárias.

A Agência Nacional de Águas (ANA) é órgão brasileiro responsável pela padronização de procedimentos de coleta, preservação de amostras, e análise de dados de monitoramentos de águas superficiais.

A ANA lançou no ano de 2011, uma publicação que orienta o planejamento e execução de monitoramentos de corpos hídricos no território nacional (CETESB, 2011). A elaboração desta publicação foi realizada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que segue padrões internacionais como a *Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)*, a *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos (EPA) e a *European Commission*, para elaboração de procedimentos e atualizações de tecnologias de monitoramento ambiental.

3.6 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL À QUALIDADE DAS ÁGUAS NO BRASIL

A legislação brasileira é razoavelmente jovem, no que diz respeito à regulamentação de critérios e dispositivos de controle da qualidade das águas no Brasil. Segundo Farias (2007), no período compreendido entre o descobrimento do Brasil até a década de 1930, o Direito Ambiental brasileiro mostrava-se insipiente e despropositado. O Código das Águas, promulgado em 1934, pelo então Presidente Getúlio Vargas, por meio do Decreto nº 24.643 (BRASIL, 1934) foi o primeiro dispositivo jurídico a controlar as águas públicas nacionais, mas não define as competências para gestão da qualidade dos recursos hídricos, sejam eles superficiais ou subterrâneos.

O primeiro passo nesta evolução foi dado somente cinco décadas mais tarde. A Constituição Federal de 1988, no seu artigo 21, inciso XIX, define “instituir sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos e definir outorga de direitos de seu uso”. A consolidação ocorreu apenas em 1997, com a Lei nº 9433 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). A Lei nº 9984/2000 cria a Agência Nacional de Águas, que é a entidade federal responsável por implementar a PNRH e coordenar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SNGRH).

Em 1986, o CONAMA publicou a Resolução nº 20, na qual foram definidos os critérios para classificação dos corpos hídricos, com relação a concentração de uma listagem de parâmetros físicos, químicos e biológicos. O CONAMA nº 357/2005, atualmente vigente, atualizou os critérios para classificação de mananciais e estabeleceu condições e padrões para lançamento de efluentes.

Quanto à qualidade das águas para consumo, a legislação ambiental andou em paralelo com as leis que visavam essencialmente à saúde pública. A primeira versão dos padrões de potabilidade de águas foi publicada com a Portaria nº 56/Bsb/1977 do Ministério da Saúde, e passou por diversas atualizações. A última versão foi publicada pelo Ministério da Saúde na Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011.

4 METODOLOGIA

A metodologia foi dividida em quatro etapas fundamentais:

- A. Planejamento de amostragem e preparação de materiais de coleta;
- B. Monitoramento, coleta, preservação e encaminhamento de amostras;
- C. Análise laboratorial
- D. Análise estatística (tratamento dos dados obtidos).

O detalhamento de cada uma é apresentado a seguir.

A coleta de amostras e o monitoramento de campo foram realizados no período de 13 a 19 de maio de 2013.

As análises laboratoriais foram realizadas nos Laboratórios da UNIB 2 RS, no período de 13 a 11 de junho.

4.1 PLANEJAMENTO DE AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE COLETA

4.1.1 Localização dos pontos de monitoramento

As amostras foram coletadas em uma extensão de 3,0 Km, da rede coletora de águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul. Neste trecho, dez pontos de monitoramento foram estabelecidos (Figura 2). Os pontos ordenados de A a H caracterizam o perfil de qualidade das águas pluviais que margeiam diferentes setores produtivos da Braskem UNIB 2 RS ou das empresas coligadas (ou de segunda geração). Os pontos I e J definem a qualidade das águas do corpo receptor, no caso, a entrada e a saída da Bacia de Acumulação e Segurança da Estação Ambiental Braskem, respectivamente.

Figura 2: Vista aérea dos pontos de monitoramento da pesquisa



Fonte: Google Earth®

4.1.2 Preparação de materiais de coleta

Os materiais e equipamentos utilizados para coleta e monitoramento em campo foram os seguintes:

- frascos em geral;
- balde de aço inox (10L);
- frascos lavadores de Teflon®:
 - água desmineralizada;
 - acetona P.A.;
 - hexano P.A.;
- luvas nitrílicas descartáveis;
- galão de água desmineralizada (20L);
- galão para efluentes de descontaminação;
- funil para descontaminação, em alumínio;
- botas de borracha;
- caixas-térmicas para amostras;
- gelo-gel;
- planilhas de campo;

- medidores de campo:
 - pH e temperatura (Digimed DM-2 com eletrodo de difusão e compensação de temperatura);
 - Sólidos Dissolvidos Totais (Digimed DM-3 com eletrodo de platina e compensador de temperatura);
 - Potencial de Oxi-Redução (EH) (Digimed DM-2 com eletrodo de platina)
 - O₂ dissolvido (Hanna HI 9146, com eletrodo de célula eletroquímica).

Os frascos utilizados foram definidos com base na compatibilidade do constituinte dos mesmos com os analitos de interesse na amostra, bem como o volume necessário para cada ensaio. Os frascos utilizados foram identificados com letras, para definir cada grupo de amostras, conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1: Identificação das amostras, grupo de analitos de interesse, tipo de frasco e preservante utilizado.

IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA	ANALITOS	TIPO DE FRASCO	VOLUME	PRESERVAÇÃO
1	Benzeno, tolueno, xileno, estireno, etilbenzeno, C9 Total, ETBE	vial vidro com septo	40mL	Refrigeração (~4°C)
2	etanol, acetaldeído, MEK-P	vial vidro com septo	40mL	Refrigeração (~4°C)
3	DQO, alcalinidade, dureza, Ca, Na, Al, SO ₄ ²⁻ , P total, fenóis totais	Polietileno	1L	Refrigeração (~4°C)
4	SST	Polietileno	1L	Refrigeração (~4°C)
5*	DQO	Vidro	100mL	Química H ₂ SO ₄ (2mL/L)

*amostra coletada somente no sábado e domingo (18 e 19 de maio).

Todos os frascos e o balde de aço inox utilizados nas coletas foram previamente lavados conforme recomendações do CCME, seguindo o protocolo PN1461 para limpezas gerais (CCME, 2011, p. 27):

- 1) lavagem com solução HCl 5% v/v, seguido de enxágue abundante com água desmineralizada;
- 2) lavagem com solução detergente Extran® 2%, seguido de enxágues com água clarificada e água desmineralizada.

Os preservantes e etiquetas foram adicionados previamente à realização das coletas, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3: Preparação de frascos para coleta.



Fonte: Nelson Beuter Júnior

Os equipamentos foram previamente calibrados no laboratório da equipe de Meio Ambiente da Braskem UNIB 2 RS todos os dias, antes de cada saída de campo, conforme procedimentos definidos nos manuais técnicos dos respectivos fabricantes.

Os solventes usados para descontaminação em campo do balde de coleta foram acetona P.A. marca Panreac, pureza 99,5%, e hexano P.A., Merck, pureza 99,0%. O procedimento de descontaminação é aprofundado na seção 4.2.1.1. A água desmineralizada utilizada para os enxágues é produzida para consumo interno da Braskem UNIB 2 RS, por processo de osmose reversa.

4.2 MONITORAMENTO, COLETA, PRESERVAÇÃO E ENCAMINHAMENTO DE AMOSTRAS

4.2.1 Monitoramento e Coleta

Todos os monitoramentos e coletas foram realizados no período da manhã (9h – 12h), seguindo as instruções definidas nas seções a seguir.

4.2.1.1 Procedimento de descontaminação de equipamentos

Conforme recomendações do CCME no protocolo PN 1461 (CCME, 2011, p.28), este procedimento deve ser realizado a fim de eliminar possíveis contaminações cruzadas entre as amostras coletadas, quando as substâncias monitoradas a níveis de traços são compostos orgânicos (Figura 4).

Considerando que todas as amostras são coletadas com o mesmo balde, este procedimento de descontaminação faz-se indispensável:

- 1) Lavagem com hexano P.A, usando frasco lavador de Teflon®. Descarte em recipiente dedicado aos efluentes de lavagem;
- 2) Lavagem com acetona P.A., usando frasco lavador de Teflon®. Descarte em recipiente dedicado aos efluentes de lavagem;
- 3) Enxágue com água desmineralizada abundantemente. Descartar para recipiente dedicado aos efluentes de lavagem;
- 4) Repetir o enxague com água desmineralizada duas vezes mais.

4.2.1.2 Procedimento de coleta

O procedimento de coleta utilizado seguiu as recomendações da Agência Nacional de Águas (ANA).

As amostras que foram coletadas para este foram amostras simples (Figura 5). Conforme descrito no manual da ANA a “amostra simples (pontual ou instantânea) é

aquela coletada em uma única tomada de amostra, num determinado instante, para a realização das determinações e ensaios” (CETESB, 2011, p.53).

Figura 4: Procedimento de descontaminação



Fonte: Nelson Beuter Júnior

As coletas foram realizadas usando balde de aço-inox de 10L, confeccionado dentro das exigências da ANA (CETESB, 2011). Após a realização do processo de descontaminação descrito na seção anterior, o balde foi ambientado com água do ponto a ser amostrado, antes da coleta propriamente dita.

Figura 5: Amostragem e coleta das amostras de águas pluviais.



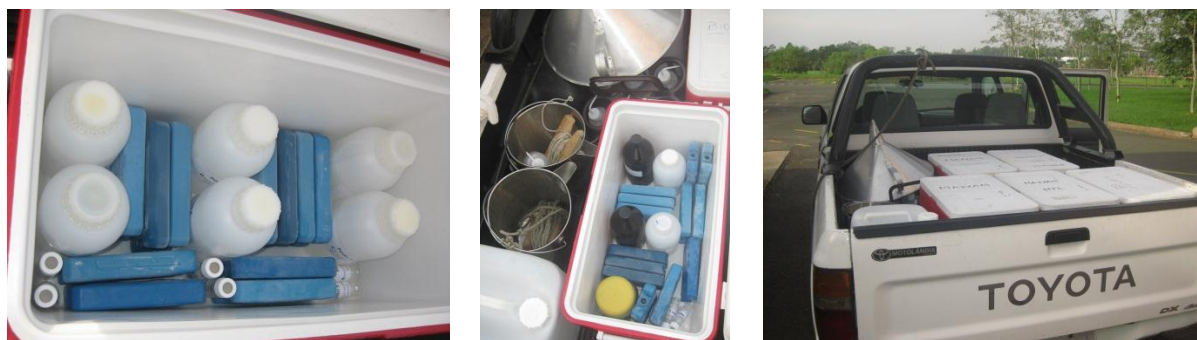
Fonte: Nelson Beuter Júnior

Com relação a ordem das amostras, priorizou-se a coleta dos *vials* com septo, destinados as análises de voláteis e oxigenados (frascos 1 e 2). Todos os frascos foram completamente preenchidos, sendo que para os frascos 1 e 2 houve o cuidado para a não-formação de bolhas de ar, após o fechamento do frasco, o que poderia provocar perdas de analitos.

4.2.1.3 Procedimento de preservação de amostras e encaminhamento para laboratórios

Logo após serem coletados, os frascos foram cuidadosamente acondicionados dentro de caixas-térmicas com gelo-gel, até a chegada aos laboratórios (Figura 6).

Figura 6: Acondicionamento e transporte de amostras



Fonte: Nelson Beuter Júnior

Conforme discriminado na Tabela 1, quanto aos métodos de preservação as amostras dos frascos 1, 2, 3 e 4 foram apenas refrigeradas a 4°C, até serem analisadas. No caso das amostras do frasco 5 foi realizada a preservação química aliada a refrigeração.

4.3 ANÁLISE LABORATORIAL

4.3.1 Parâmetros físico-químicos monitorados

As análises realizadas neste trabalho foram feitas pelos Laboratórios de Efluentes e Cromatografia da Braskem UNIB 2 RS, e em campo, pela equipe de Meio Ambiente da Braskem UNIB 2 RS, da qual o autor faz parte.

Todos os parâmetros avaliados foram analisados a partir de aplicação de metodologias referenciadas no *Standard Methods for Water and Wastewater* (ASSOCIATION, 2012), EPA, ASTM (*American Society for Testing and Materials*), e pela Agência Nacional de Águas (CETESB, 2011) conforme apresenta a Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetro, método padrão e laboratório responsável pela análise.

PARÂMETRO	MÉTODO PADRÃO	TÉCNICA	LABORATÓRIO
benzeno	EPA 8021B e EPA 5030C	Cromatografia Gasosa com Purge and Trap	Efluentes UNIB
tolueno	EPA 8021B e EPA 5030C	Cromatografia Gasosa com Purge and Trap	Efluentes UNIB
xilenos	EPA 8021B e EPA 5030C	Cromatografia Gasosa com Purge and Trap	Efluentes UNIB
etil-benzeno	EPA 8021B e EPA 5030C	Cromatografia Gasosa com Purge and Trap	Efluentes UNIB
estireno	EPA 8021B e EPA 5030C	Cromatografia Gasosa com Purge and Trap	Efluentes UNIB
C9 Total	EPA 8021B e EPA 5030C	Cromatografia Gasosa com Purge and Trap	Efluentes UNIB
ETBE	EAP 8021B e EPA 5030C	Cromatografia Gasosa com Purge and Trap	Efluentes UNIB
etanol	ASTM D 3695	Cromatografia Gasosa	Cromatografia UNIB
acetaldeído	ASTM D 3695	Cromatografia Gasosa	Cromatografia UNIB
butanona	ASTM D 3695	Cromatografia Gasosa	Cromatografia UNIB
DQO	ASTM D 1252	DQO Refluxo fechado	Efluentes UNIB
alcalinidade	SM 2320 B	Titulação Potenciométrica	Efluentes UNIB
Na	SM 3030, EPA 6010C	ICP-OES	Efluentes UNIB
Al	SM 3030, EPA 6010C	ICP-OES	Efluentes UNIB
sulfato	SM 4110-B	Cromatografia iônica	Efluentes UNIB
fósforo Total	SM 3030, EPA 6010C	ICP-OES	Efluentes UNIB
dureza	SM 3030, EPA 6010C	ICP-OES	Efluentes UNIB
fenóis totais	ASTM D1783	Absorção Molecular	Efluentes UNIB
Ca	SM 3030, EPA 6010C	ICP-OES	Efluentes UNIB
SS	SM 2540-F	Gravimetria	Efluentes UNIB
pH	ANA (CETESB, 2012)	potenciometria	Meio Ambiente (campo)
O ₂ dissolvido	ANA (CETESB, 2012)	célula eletroquímica	Meio Ambiente (campo)
temperatura da água	ANA (CETESB, 2012)	-	Meio Ambiente (campo)
SDT	ANA (CETESB, 2012)	condutimetria	Meio Ambiente (campo)
EH	ANA (CETESB, 2012)	potenciometria	Meio Ambiente (campo)

O apêndice A apresenta resumidamente cada uma das técnicas analíticas de laboratório empregadas neste trabalho.

Os parâmetros escolhidos neste trabalho não visam definir a potabilidade das águas pluviais conforme indicam o Índice de Qualidade Ambiental (IQA) e a Resolução CONAMA nº357/2005, para classificação de corpos hídricos, afinal, este trabalho já é desenvolvido pela equipe de Meio Ambiente da Braskem, monitorando a saída da Bacia da EAB, conforme já foi relatado na seção 3.3 deste trabalho.

O interesse desta pesquisa é caracterizar os dez pontos monitorados, seguindo como referencial os contaminantes prováveis que poderiam ser encontrados no percurso das canaletas das áreas administrativas e industriais, até a chegada na Bacia da EAB. As prováveis fontes primárias destas contaminações seriam contribuições de efluentes orgânico (ou de processo) e inorgânico. A Tabela 3 relaciona os parâmetros avaliados na pesquisa, com as possíveis origens.

Tabela 3: Fonte primária e parâmetros indicativos de contaminação

FONTE PRIMÁRIA	PARÂMETROS
EFLUENTE ORGÂNICO	benzeno, tolueno, xileno, estireno, etilbenzeno, C9 Total, ETBE, etanol, acetaldeído, MEK-P, DQO, alcalinidade, fenóis totais, pH, OD, temperatura
EFLUENTE INORGÂNICO	alcalinidade, dureza, Ca, Na, Al, SO_4^{2-} , P, SS, pH, SDT, temperatura, OD, EH, DQO

É possível notar que existem alguns parâmetros que são indicadores de mais de uma fonte primária. A existência destas correlações é desejável, e a aplicação das técnicas estatísticas HCA, ACP e análise de frequência de ocorrências, apontam quais parâmetros são recomendáveis para o controle rotineiro das águas pluviais, além de indicar os pontos mais representativos para monitoramento frequente.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Considerando os métodos multivariados existentes, a análise por agrupamentos hierárquicos (HCA) é comumente utilizada conjuntamente à análise de componentes principais (ACP). Enquanto a aplicação da ACP proporciona a obtenção de funções matemáticas entre as variáveis iniciais, que expliquem a maior variação possível existente no conjunto de dados, a HCA apresenta a similaridade entre as amostras (VICINI, 2005).

Desta forma, a aplicação em conjunto da HCA e ACP permitem a identificação dos grupos de amostras com maior similaridade com base nas variáveis estudadas, bem como os grupos de variáveis inter-relacionadas, permitindo assim a redução do número de variáveis.

Em um artigo de revisão recente de Olsen et al (2012), os autores fazem um apanhado de publicações da última década, relacionada com aplicação de ACP e HCA em monitoramentos ambientais. Dos artigos avaliados, mais da metade relatam aplicações bem sucedidas destas técnicas de análise multivariada, para avaliação da qualidade de águas superficiais. Destaca-se ainda, o uso destas ferramentas para monitoramentos de águas subterrâneas.

Ouyang (2005) avaliou a eficácia do plano de monitoramento da qualidade das águas do *St Johns River*, no estado da Flórida, Estados Unidos. A partir da aplicação da ACP e análise fatorial, concluiu que era possível reduzir o número de pontos de monitoramento e a quantidade de parâmetros físico-químicos analisados nas amostras, sem que a qualidade dos resultados globais de controle da qualidade da água do rio fosse afetada.

Dong et al (2010), Zhao et al (2012) e Wang et al (2013), aplicaram HCA e ACP para avaliar a qualidade de águas do mar, rios e lagos na China. Os resultados foram obtidos com intuito de prover subsídios técnicos para elaboração de planos de monitoramento ambiental no país.

No Brasil, a aplicação de técnicas estatísticas como HCA e ACP em monitoramentos ambientais é restrita, e pouca literatura foi produzida até o momento. Destaca-se a pesquisa desenvolvida por Andrade et al (2007), onde ACP foi utilizadas com a finalidade de identificar os fatores naturais e antrópicos, responsáveis por influenciar

diretamente a qualidade das águas do Rio Acaraú, no estado do Ceará. Moretto et al (2012), por sua vez, aplicaram as técnicas com a finalidade de identificar os parâmetros físicos, químicos e biológicos responsáveis pela variabilidade das características das águas da bacia hidrográfica do Rio Pardo, no estado do Rio Grande do Sul.

Nesta pesquisa, pretende-se seguir linha similar a adotada nos trabalhos descritos.

A HCA reúne em grupos de similaridade, tanto amostras coletadas como parâmetros analíticos avaliados.

Da ACP é extraído o conjunto de variáveis que correspondem a um valor próximo de 80% de variação dos dados avaliados. Em outras palavras, componentes principais que descrevam satisfatoriamente as alterações da qualidade das águas da rede de pluviais do Polo Petroquímico do Sul.

A análise de frequência de ocorrência de desvios, discrimina quais parâmetros analíticos ultrapassam limites de referência com maior frequência, bem como os pontos de monitoramento onde a ocorrência de desvios é recorrente.

Ao final, pretende-se indicar os pontos de amostragem e os parâmetros de qualidade da água de maior representatividade, considerando as proposições descritas nas seções 4.1 e 4.3.

4.4.1 Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)

O HCA é um método de análise multivariada utilizado para dividir as amostras em classes ou grupos, de modo que estas se agrupem por apresentarem similaridades quanto às variáveis estudadas. O agrupamento é feito através da localização da amostra no espaço. Para tal, calcula-se a distância euclidiana entre duas variáveis distintas (A e B) no espaço, que é definida pela equação

$$d_{AB} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (x_{Aj} - x_{Bj})^2}$$

onde x_{Aj} é a j-ésima coordenada da variável A.

Quanto menor for o valor de d_{AB} , maior é a correlação entre as variáveis A e B.

As distâncias euclidianas calculadas são transformadas em uma escala de similaridade utilizando o método de Ward. Segundo Hair et al (2005), o método de Ward consiste em um procedimento de agrupamento hierárquico no qual a medida de similaridade usada para juntar agrupamentos é calculada como a soma de quadrados entre os dois agrupamentos feita sobre todas as variáveis. Esse método tende a resultar em agrupamentos de tamanhos aproximadamente iguais devido a sua minimização de variação interna. Em cada estágio, combinam-se os dois agrupamentos que apresentarem menor aumento na soma global de quadrados dentro dos agrupamentos, ou seja, os indivíduos ou grupos de maior similaridade. Este procedimento é realizado até que todos os indivíduos sejam conectados. O resultado da aplicação do Método de Ward é o gráfico dendrograma.

4.4.2 Análise de Componentes Principais (ACP)

A Análise de Componentes Principais consiste na produção de combinações lineares das variáveis envolvidas na análise, com o objetivo de reduzir o número destas pela identificação do mínimo de combinações lineares que explicam a maior variância possível do sistema (MANLY, 2008).

Em outras palavras, a ACP gera combinações lineares de um grupo de p variáveis correlacionadas, transformando-as em outro conjunto de variáveis não correlacionadas e independentes (vetores ortogonais). As combinações lineares são dispostas em ordem decrescente de quantidade de informação estatística, de forma que as componentes principais serão os eixos ortogonais entre si, que contenham a maior variância possível do conjunto de variáveis avaliadas.

A representação simplificada da transformação linear realizada na ACP é apresentada pela seguinte notação matricial:

$$\mathbf{X P} = \mathbf{T}$$

onde \mathbf{X} corresponde a matriz de dados originais, \mathbf{P} corresponde a matriz de pesos (ou *loadings*) e \mathbf{T} é a matriz de escores.

O método de ACP promove o agrupamento de variáveis que possuem alta correlação. Desta forma, os dados originais introduzidos no *software* Matlab 7.11 (MathWorks Inc.) e, a partir da aplicação de rotinas analíticas do *software* PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.), realiza-se a transformação linear que produzem as componentes do sistema.

A partir da definição das componentes principais, montam-se os gráficos de escores e os gráficos de pesos, que relacionam as referentes componentes principais. A partir do estabelecimento destas relações, torna-se possível identificar a correlação entre os escores (no caso deste trabalho, as amostragens), bem como os pesos que contribuem para estas correlações (no caso, os parâmetros analíticos).

Nesta pesquisa, é desejável a normalização das variáveis, pois apenas desta forma torna-se possível relacionar os resultados de parâmetros analíticos, cujos resultados são dados em unidades de medida distintas.

A normalização é feita subtraindo de cada variável individual o valor da referente média amostral, seguido da divisão pelo referente desvio-padrão amostral. Nesta condição, todas as variáveis passarão a ter média igual a zero e variância iguais a um, o que as torna adimensionais.

4.4.3 Análise de frequência de ocorrência

A análise de frequência é empregada neste trabalho com a finalidade de avaliar a ocorrência sistemática de desvios dos parâmetros avaliados, nos diferentes pontos de amostragem. Os valores de referência utilizados para cada parâmetro foram baseados na legislação nacional vigente que define padrões de qualidade de águas superficiais (BRASIL, 2005) e de potabilidade (BRASIL, 2012).

Aos valores de compostos orgânicos aromáticos e oxigenados, preferiu-se adotar específico. Considerando a atividade fim das empresas do Polo Petroquímico do Sul, define-se que qualquer valor encontrado que seja superior ao limite de quantificação do método usado é considerado desvio.

Outro caso especial envolve o valor de referência da análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DQO não possui valor de referência publicado, devido a razão

de esta ser uma análise que sofre forte influência das características e composição dos corpos hídricos.

O valor de referência de DQO foi calculado considerando 188 (cento e oitenta e oito) análises realizadas durante o ano de 2012, no ponto de amostragem nº 10, equivalente a saída da Bacia da EAB (ponto de deságue no rio Cai). Todos os valores utilizados são apresentados no apêndice B.

O valor estipulado considera que o valor máximo admissível para a DQO é qualquer valor superior a média dos resultados acrescido de dois desvios-padrão ($\mu + 2\sigma$).

Os valores de referência considerados para cada parâmetro são discriminados no apêndice C.

As frequências de ocorrência para cada parâmetro são calculadas por percentil, e avaliadas conforme:

- Distribuições de ocorrências de desvios por parâmetro;
- Distribuições de ocorrências de desvios por ponto de monitoramento;
- Distribuições de ocorrências de desvios por dia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DE AGRUPAMENTOS

Em um primeiro momento, foi realizada a análise preliminar dos resultados obtidos usando a técnica de análise de agrupamentos (ou clusters). Esta análise é um método interessante, que mostra a correlação entre os vinte quatro parâmetros analíticos utilizados neste trabalho.

A amostra designada com o código A15 foi considerada um *outlier* em razão de apresentar resultados completamente diferentes do padrão das outras sessenta e nove amostras avaliadas. Os parâmetros responsáveis por esta situação foram SDT, EH, DQO, Sódio, Sulfato e DQO.

Os parâmetros fenóis totais e etil-benzeno não obtiveram resultados apreciáveis em nenhuma das amostras avaliadas, de maneira que os mesmos foram desconsiderados nas avaliações realizadas.

O dendrograma da Figura 7 mostra que a formação de três agrupamentos distintos (em vermelho, laranja e azul claro). Observa-se ainda que os parâmetros SDT e EH estão muito fracamente correlacionados aos demais.

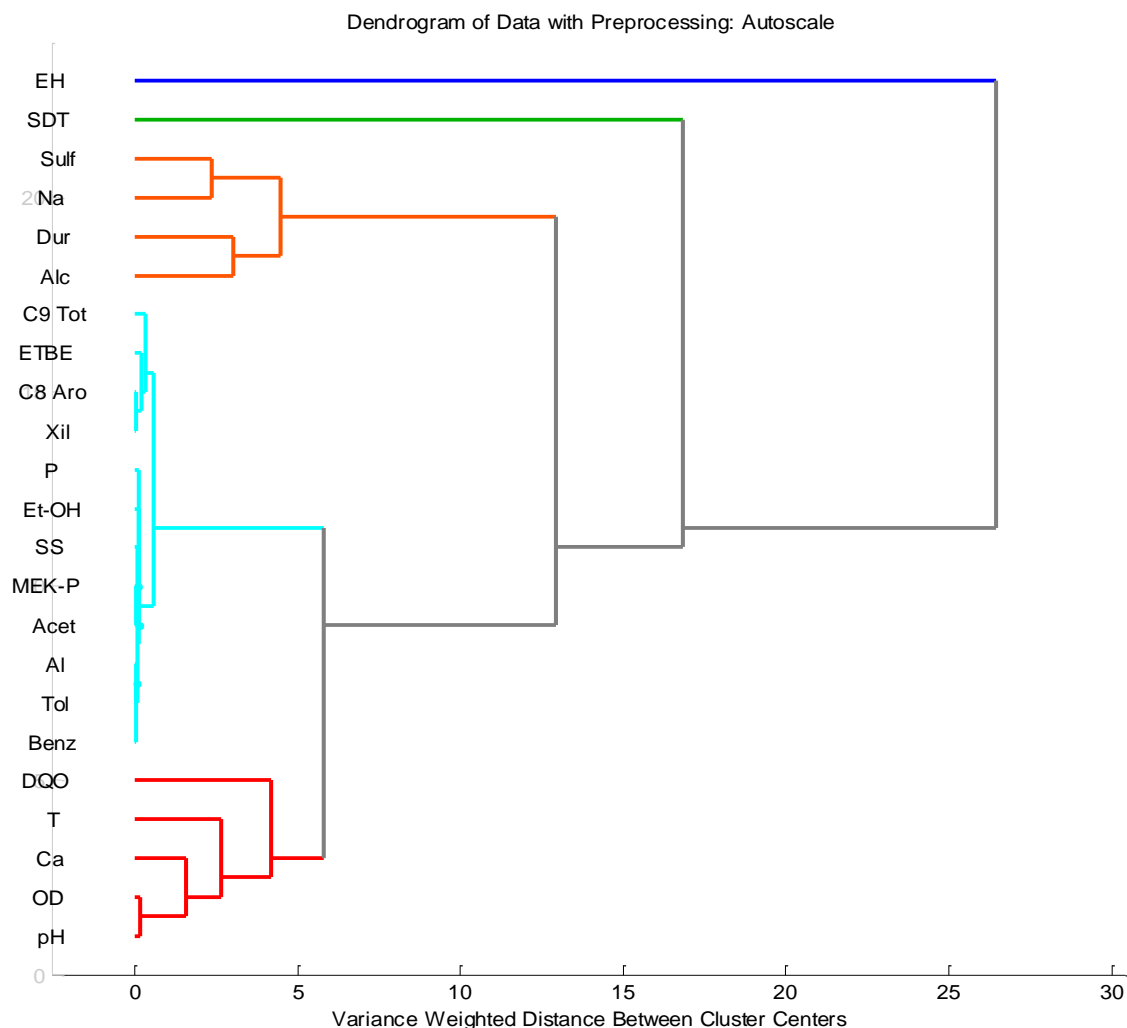
O grupo em azul é constituído por parâmetros orgânicos, com exceção dos parâmetros Alumínio, Fósforo e Sólidos Sedimentáveis. Evidencia-se que todos os parâmetros deste grupo estão fortemente correlacionados.

O alumínio, fósforo e sólidos sedimentáveis são, indubitavelmente, parâmetros inorgânicos, dentro do escopo analítico definido para este trabalho. No entanto, a sua presença dentro do grupo dos compostos orgânicos, pode ser explicada pelos resultados analíticos obtidos (disponíveis no apêndice D).

Tanto o alumínio, quanto o fósforo e os SS tiveram uma grande quantidade de resultados analíticos próximos aos valores de limite de quantificação.

Comportamento similar foi observado a todos os parâmetros orgânicos, que ficaram contidos neste *cluster*. Outro fato importante é visualizado na Tabela 4, onde são apresentadas as variâncias dos vinte e cinco parâmetros avaliados. Todos os compostos deste agrupamento possuem valores de variância muito pequenos.

Figura 7: Dendrograma dos vinte e cinco parâmetros avaliados em todos os dez pontos de monitoramento



Fonte: PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.)

Ao avaliar especificamente os parâmetros orgânicos, os baixos valores de variância são diretamente influenciados pela pequena ocorrência de resultados positivos, ou seja, acima do limite de quantificação. Nesta condição, a aplicação de ACP a este grupo de parâmetros torna-se pouco eficiente e representativa.

Portanto, com base nos resultados das variâncias e da análise de agrupamentos, não foi realizada a ACP com os nove parâmetros orgânicos descritos na Tabela 2, na seção 4.3.1. Optou-se para estes, apenas avaliar as frequências de ocorrência, as quais são discutidas na seção 5.3. A Análise de Componentes Principais feita para os demais parâmetros é apresentada na seção 5.2.

Os parâmetros inorgânicos, por sua vez, apresentaram comportamento completamente oposto quanto aos valores de variância. Sulfato, sódio, dureza e alcalinidade, todos obtiveram valores muito elevados, de maneira que deram origem a um grupo na análise de clusters.

Tabela 4: Variâncias dos parâmetros avaliados na pesquisa

PARÂMETRO	VARIÂNCIA	PARÂMETRO	VARIÂNCIA
EH	3088,71	OD	1,15
SDT	2749,40	P	0,39
Dur	735,15	pH	0,33
Na	360,29	Et-OH	0,19
Sulf	337,20	Benz	0,18
Alc	161,06	Acet	0,08
DQO	90,49	SS	0,08
Ca	54,15	Tol	0,05
T	43,76	MEK-P	0,04
C9 Tot	6,81	AI	0,02
Xil	2,85	Et-Benz	0,00
Estir	2,85	Fenóis	0,00
ETBE	2,42		

Os parâmetros SDT e EH foram obtiveram variâncias absurdamente elevadas, o que explica o fato de a correlação destes parâmetros com os demais ser mínima, conforme é observado no dendrograma da Figura 7.

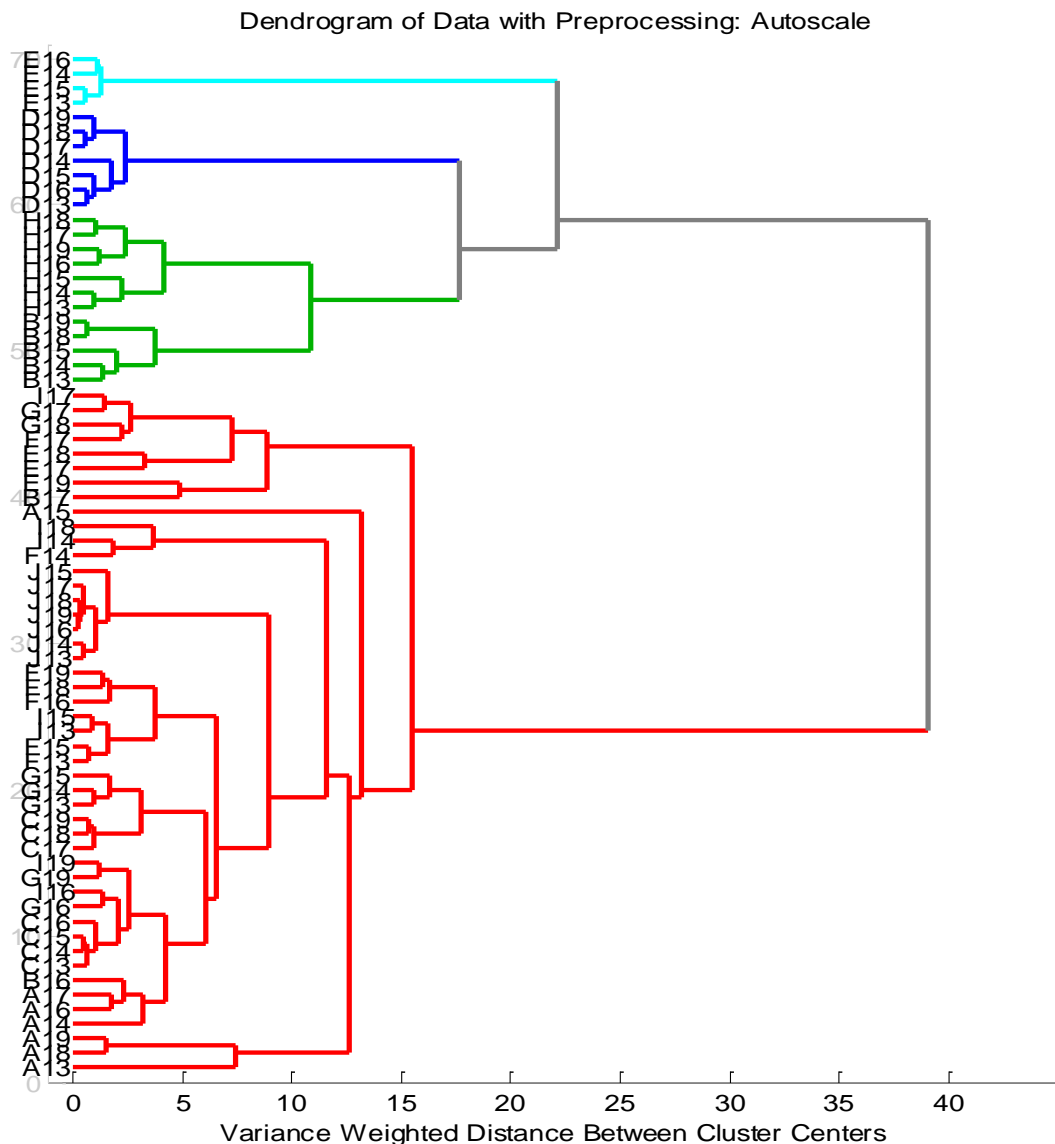
Ainda, verifica-se que á uma boa correlação dos parâmetros DQO, T, pH e OD, que podem sofrer influência tanto por agentes orgânicos quanto inorgânicos.

Este cluster ainda mostrou ter uma correlação razoavelmente forte com o cluster dos parâmetros orgânicos. Esta informação mostra que os parâmetros DQO, T, pH e OD nas amostras estudadas estão mais suscetíveis a influência de fatores de origem orgânica do que inorgânica.

A este cluster, evidencia-se ainda a presença do cálcio, que em uma primeira análise, provavelmente foi agrupado por uma razão estatística, mas não possui um significado prático.

Na Figura 8, o dendrograma apresenta as similaridades entre as setenta amostragens realizadas, considerando somente os parâmetros inorgânicos, descritos na Tabela 2 da seção 4.3.1. Um dos agrupamentos formados reúne 49/70 indivíduos, ou seja, mais de 67% das amostragens apresentam boa correlação. O percentual restante divide-se em três pequenos grupos, que entre si, possuem uma correlação razoável. Uma informação interessante observada neste dendrograma, é de que a similaridade do agrupamento majoritário, em relação aos três grupos menores é mínima.

Figura 8: Dendrograma das setenta amostragens realizadas, para correlação de 15 parâmetros físico-químicos (todos, excetuando os orgânicos)



Fonte: PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.)

Com respeito aos três *clusters* menores, evidencia-se que quatro dos dez pontos de monitoramento avaliados possuem grande dissimilaridade em relação aos demais. O primeiro agrupamento (discriminado em azul claro) é composto exclusivamente por quatro amostragens do ponto de monitoramento E. O segundo grupo (azul escuro), contém as sete amostragens realizadas no ponto D. O terceiro (verde) contém todas as doze amostragens, sendo cinco do ponto B e as sete do ponto H. O grande agrupamento representado em vermelho, por sua vez, possui as demais amostragens realizadas distribuídas de forma razoavelmente homogênea. Definitivamente, o padrão de similaridades seguido neste *cluster* não é ortodoxo, igual aos outros três agrupamentos.

Ainda, o dedrograma da Figura 8 mostra que a amostragem A15, possui uma similaridade baixa com qualquer outra das amostragens realizadas, o que justifica a sua exclusão do grupo de amostragens avaliadas, conforme citado no início da presente seção.

5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

Conforme discutido na seção 5.1, optou-se por excluir da ACP os parâmetros orgânicos avaliados nos monitoramentos. Desta maneira, considerando somente os quinze parâmetros remanescentes, a ACP mostrou que quatro componentes principais são necessárias para explicar um mínimo de 80% das variâncias, conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5: Porcentagem de variância dos dados explicada pela ACP.

COMPONENTE PRINCIPAL	VARIÂNCIA (%)	VARIÂNCIA ACUMULADA (%)
PC1	41,11	41,11
PC2	17,16	58,27
PC3	13,9	72,17
PC4	7,41	79,58

As Figuras 9, 11, 13 e 15 apresentam os gráficos de escores para as sessenta e nove amostragens avaliadas (a amostragem A15 foi descartada, conforme discutido

na seção 5.1), considerando as relações entre a quatro componentes principais (PC1, PC2, PC3 e PC4), que correspondem a 79,58% da variância do sistema.

Dentro da avaliação realizada neste trabalho, os dez pontos de monitoramento considerados, podem ser representados pelas 4 PCs avaliadas. Os parâmetros correspondem aos pesos dos componentes, ou *loadings*. O grau de variabilidade de um parâmetro analítico define se o peso da componente será maior ou menor.

Verifica-se a partir da análise das relações que a PC1 explica a variância dos pontos de monitoramento E e G. O ponto E, no entanto, é influenciado também pelas outras componentes principais.

A PC2 representa essencialmente a variação os pontos A e D. Relaciona-se razoavelmente com o ponto E.

A PC3 relaciona-se aos pontos B e H, mas também exerce influência sobre o ponto G e E.

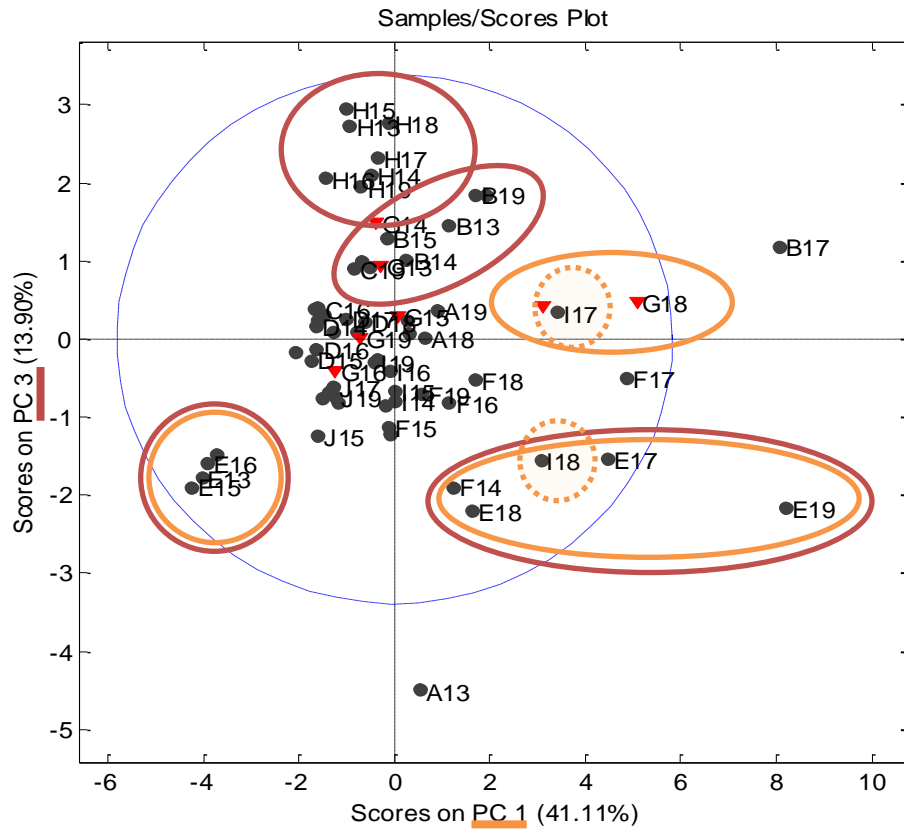
A PC4 exerce influência somente sobre o ponto E.

Os pontos C, F, I e J não são explicados por nenhuma das quatro componentes principais. Sendo assim, estes quatro pontos de monitoramento não são relevantes para descreverem as variações na qualidade da água da rede de pluviais.

Seguindo este raciocínio, temos que os pontos E e G, descritos pela primeira componente principal, são os mais importantes, diante da possibilidade de alteração da qualidade das águas em curto espaço de tempo. Este resultado é presumível, uma vez que E é uma ponto individual da rede de pluviais, que abastece a rede coletora principal, na qual o ponto de monitoramento G localiza-se a jusante do ponto E. Considerando que a PC1 representa 41,11% de toda a variação do sistema, é praticamente indiscutível a importância de monitoramento destes dois locais.

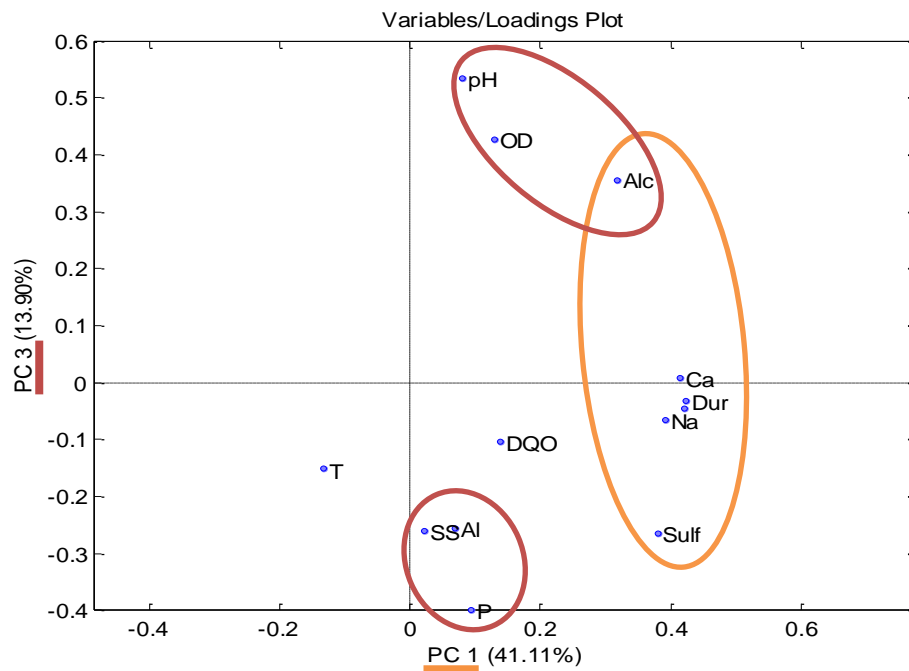
Os pontos A e D (PC2 com 17,16% da variância), B e H (PC3 13,90% da variância) também requerem atenção. Estes representam ainda uma parcela considerável dentro da variação da qualidade das águas da rede de pluvial. Os resultados mostram que há vulnerabilidades nas áreas operacionais as quais estes pontos margeiam. Monitorar regularmente estes pontos é recomendável.

Figura 11: Gráfico de escores, considerando PC1 e PC3



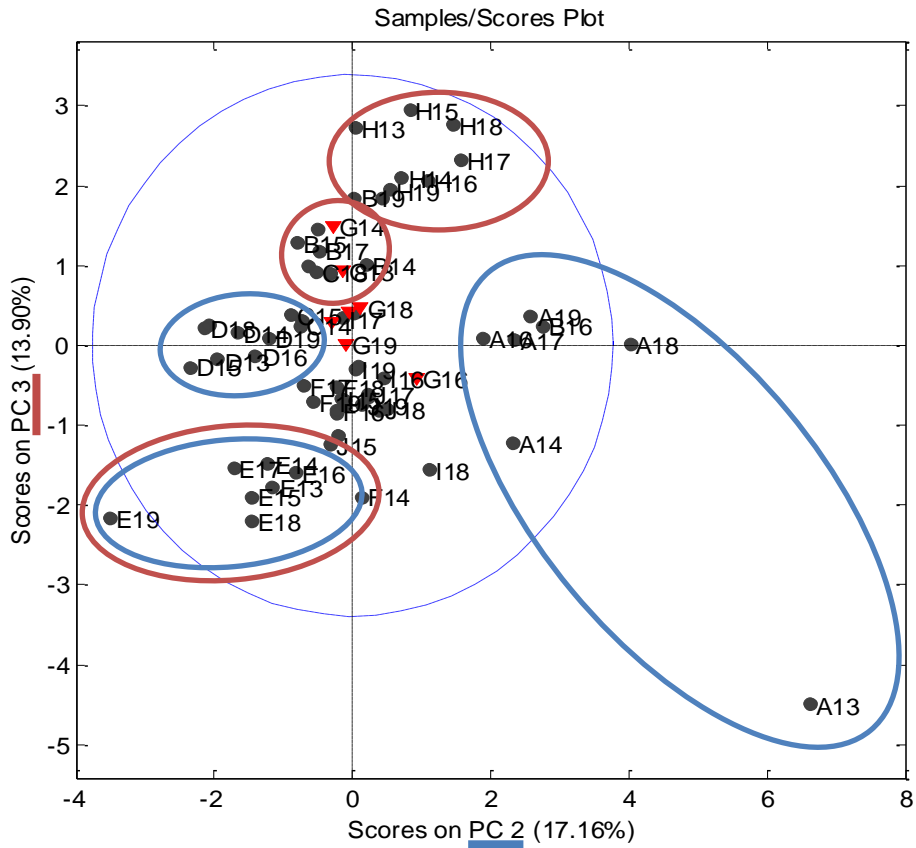
Fonte: PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.)

Figura 12: Gráfico de pesos, considerando PC1 e PC3



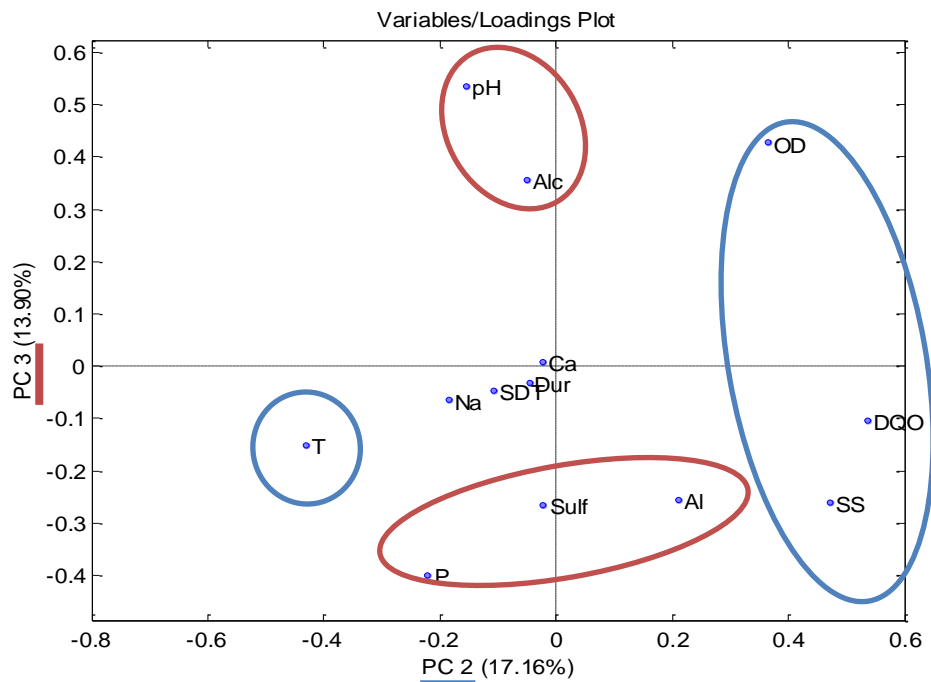
Fonte: PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.)

Figura 15: Gráfico de escores, considerando PC2 e PC3



Fonte: PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.)

Figura 16: Gráfico de pesos, considerando PC2 e PC3



Fonte: PLS_Toolbox 6.2.1 (Eigenvector Research Inc.)

As Figuras 10, 12, 14 e 16 apresentam os gráficos de pesos considerando os quinze parâmetros avaliados, dentro do universo de sessenta e nove amostragens realizadas, considerando as relações entre PC1, PC2, PC3 e PC4.

Observa-se que os parâmetros analíticos que exercem forte influência sobre a PC1 são sulfato, dureza, SDT, alcalinidade, Na e Ca. Presume-se, portanto que nos pontos de monitoramento E e G, estes seis parâmetros sejam os mais representativos.

No caso da PC2, os parâmetros DQO, T, SS e OD que estão relacionados com os pontos A e D.

Os parâmetros pH, OD, alcalinidade, SS, P e Al contribuem para a PC3, que compreende os pontos B e H.

Os parâmetros pH, SS, Al e P são os pesos principais da PC4, que contribuem para o ponto E.

Avaliando especificamente o ponto de monitoramento G, observa-se que os parâmetros determinantes que influenciam a qualidade neste ponto são exatamente os mesmos da PC1. Este ponto é muito importante, pois o mesmo caracteriza-se por uma amostra homogênea da mistura dos pontos A, B, C, D, E e F. Nos gráficos das Figuras 9, 11, 13 e 15, as amostragens do ponto G são discriminadas com a simbologia ▼.

Ao contrário das amostras dos pontos B, D, E e H, que formam nos gráficos de escores nítidos *clusters*, a influência da PC1 ocorre apenas sobre as amostras dos dias 17 e 18 de maio (G17 e G18). Coincidentemente, exatamente nestes dias, as amostras I17 e I18 são fortemente influenciadas pela PC1. Nota-se que, em nenhum outro caso as amostragens do ponto I sofreram influência significativa das componentes principais. Este resultado não é surpreendente, considerando que o ponto I (entrada da Bacia da EAB) equivale a uma mistura homogênea dos pontos G e H, mas mostra que os resultados no ponto I, sofrem influência direta de alterações da qualidade da água no ponto G.

5.3 ANÁLISE DE FREQUÊNCIA DE OCORRÊNCIA

A frequência de ocorrência para cada parâmetro foi calculada considerando o número de desvios detectados frente a setenta análises realizadas para cada parâmetro analítico. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Frequências de ocorrência de desvio: absoluta e relativa

PARÂMETRO	OCORRÊNCIAS (ABS)	OCORRÊNCIAS (REL)
OD	2	3%
Benz	8	11%
Tol	4	6%
Xil	13	19%
Estir	2	3%
C9 Tot	6	9%
ETBE	9	13%
Et-OH	2	3%
Acet	3	4%
MEK-P	4	6%
DQO	6	9%
SS	7	10%
Al	6	9%
P	34	49%
TOTAL	106	-

Os parâmetros SDT, etil-benzeno, fenóis, dureza, sódio e sulfato não apresentaram desvios com relação aos padrões legais brasileiros.

Os parâmetros temperatura, EH, alcalinidade e cálcio não possuem valor de referência publicado em legislação vigente, e por esta razão não foram avaliados nesta seção.

Os gráficos das Figuras 17, 18 e 19 apresentam a distribuição dos desvios observados por parâmetro, ponto de monitoramento e data de amostragem, respectivamente.

As matrizes de correlação das ocorrências com os pontos de amostragem e as datas de coleta encontra-se no apêndice E.

Evidencia-se que o parâmetro fósforo obteve alta frequência de ocorrência de desvios. Os principais contribuintes foram os pontos E, F, G e I, onde todas as amostras coletadas foram positivas para este parâmetro.

Figura 17: Distribuição da ocorrência de desvios por parâmetros analíticos

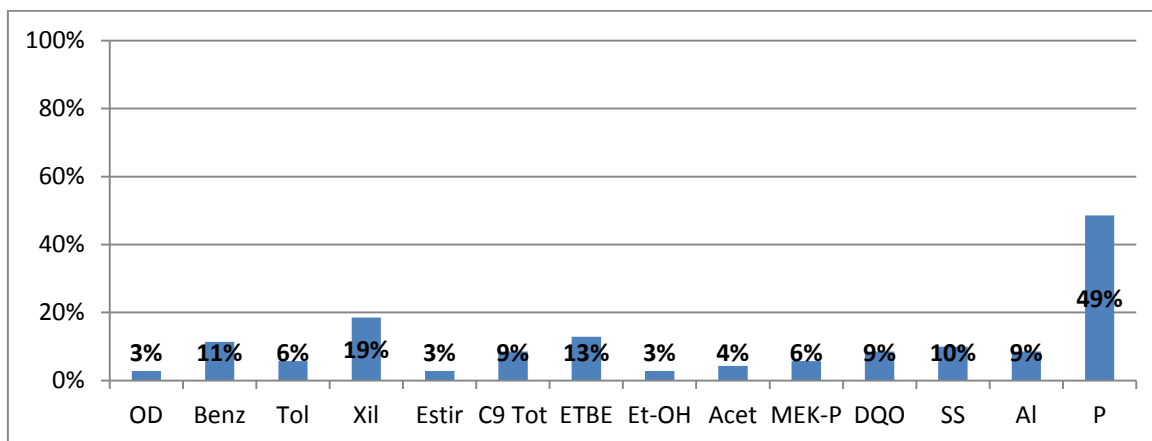


Figura 18: Distribuição da ocorrência de desvios por ponto de monitoramento

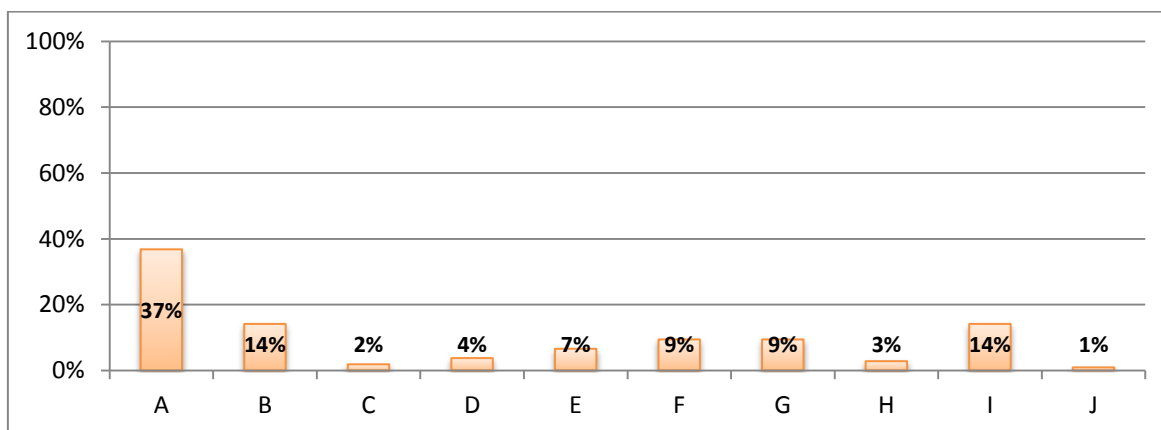
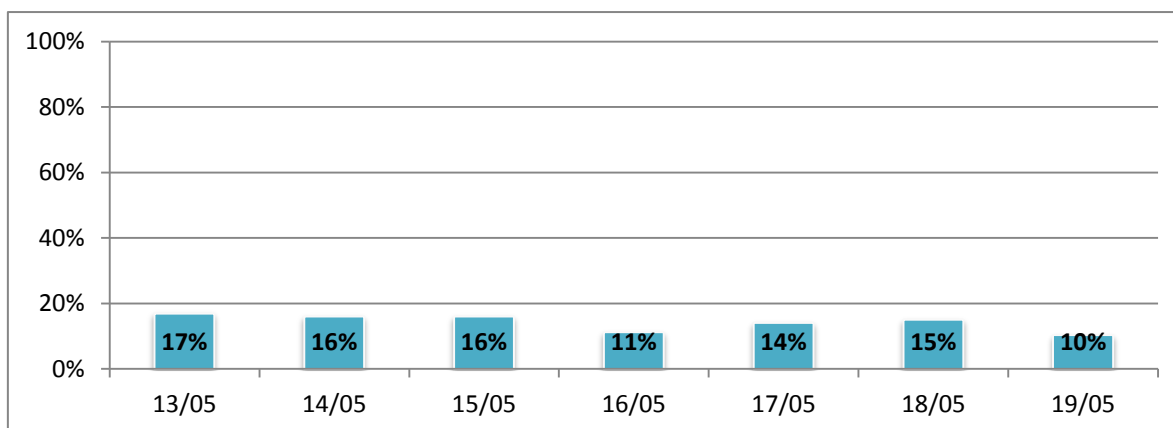


Figura 19: Distribuição da ocorrência de desvios por data de amostragem



Verifica-se ainda que houveram desvios em todos os nove parâmetros orgânicos avaliados no trabalho. Destes, destacam-se a obtenção no ponto B de seis resultados positivos para benzeno em sete amostras coletadas. No ponto A, verificou-se seis positivos para C9 Total em sete amostras coletadas, e todas amostras positivas para presença de ETBE e xilenos.

O ponto A foi o responsável pela maior parcela de desvios. Os pontos B e I também apresentaram frequências significativas.

O gráfico de distribuição por data de amostragem não mostra que houve influência significativa de fatores externos, como vazamentos agudos de produto ou efluente, que pudessem justificar os altos índices de desvios encontrados para o ponto A, ou para o parâmetro fósforo.

Presume-se desta maneira que, os desvios observados possuem perfil crônico, e que existe vulnerabilidade na rede de pluviais na área de influência do ponto A.

5.4 AVALIAÇÃO GLOBAL

Com base nos resultados obtidos pelas técnicas estatísticas discutidas durante todo o capítulo 5 deste trabalho, uma avaliação global pode ser realizada quanto a qualidade das águas pluviais nos dez pontos de monitoramentos avaliados neste trabalho.

A Figura 20 mostra a vista aérea do Polo Petroquímico, com os pontos de monitoramento marcados com diferentes cores, indicando o nível de criticidade para monitoramento de cada um dos pontos de amostragem.

Os pontos ressaltados em vermelho são considerados pontos críticos, e que requerem atenção especial, devido a forte influência que exercem sobre a qualidade das águas da Bacia da Estação Ambiental Braskem. Os pontos E e G foram definidos como críticos por serem fortemente relacionados a primeira componente principal, na ACP. O ponto A, foi incluído neste grupo devido a grande frequência de ocorrência de desvios constatado no período de avaliação da pesquisa, com destaque para os parâmetros C9 total, ETBE e xilenos.

Figura 20: Classificação dos pontos de amostragem conforme criticidade de monitoramento



Fonte: Google Earth (Google Inc.)

Os pontos B, D e H foram enquadrados no grupo de criticidade média, em virtude de serem influenciados diretamente pelas PC2 e PC3. Destes, no ponto B destaca-se a alta frequência de ocorrência de positivos para benzeno.

A HCA indicou preliminarmente à ACP que os pontos B, D, E e H seriam destacados dentre os demais, devido a formação de *clusters* de cada um destes pontos.

Os pontos C, F, I e J não obtiveram resultados significativos, que justifiquem o seu monitoramento. Mesmo que no ponto I tenha sido observada a ocorrência de desvios, principalmente para o parâmetro fósforo, não é necessário nível de atenção para monitorar este ponto, uma vez que este é composto exclusivamente das águas oriundas dos pontos G e H. A ACP mostrou que a PC1 somente influenciou o ponto I nos mesmos dias em que o ponto G também foi influenciado. Presume-se assim que o ponto I é um ponto dependente direto da qualidade das águas provenientes do ponto G. Se o ponto G é considerado crítico e necessita um controle rigoroso de amostragens, não se faz necessário monitorar o ponto I, com frequência.

O ponto J, saída da Bacia da Estação Ambiental Braskem, dentro da rotina de monitoramentos atualmente empregada pela equipe de Meio Ambiente da Braskem UNIB 2 RS, é monitorado diariamente. Considerando o perfil de dados obtidos,

verifica-se que o monitoramento deste ponto não possui qualquer significado prático, no que diz respeito a um monitoramento preventivo das águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul.

O fato de não ter sido verificada a ocorrência de desvios significativos no ponto J (foi observado somente um desvio, para OD), mostra que a qualidade das águas pluviais que estão sendo encaminhadas para o rio Caí possuem a qualidade adequada conforme regulamenta as legislações vigentes no Brasil.

Entretanto, se for avaliado o contexto dos dez pontos de monitoramentos avaliados na Rede Coletora de Águas Pluviais, evidenciou-se que a água que entra na Bacia da EAB (ponto I) possui qualidade razoavelmente inferior a que é direcionada ao rio Caí, a partir do ponto J. Esta diferença de qualidade pode ter várias explicações, no entanto, as prováveis devam ser a diluição dos analitos investigados pelo grande volume de água que compõe a Bacia, bem como a ação de microorganismos e características naturais do local, que promovam a degradação dos analitos.

Fica evidente, diante dos resultados obtidos, que é necessário alterar o Plano de Monitoramento de Águas Pluviais do Polo Petroquímico. Os pontos de monitoramento indicados pelas metodologias estatísticas utilizadas, bem como os parâmetros discriminados na Tabela 7, servem de subsídio para a reestruturação do plano atualmente vigente.

Tabela 7: Parâmetros indicados para monitoramento

PONTO	NÍVEL DE CRITICIDADE	PARÂMETROS	
		Indicados pela ACP	Indicados pela frequência de ocorrência
A	alto	DQO, T, SS e OD	C9 tot, ETBE, xil, MEK-P e P
B	médio	pH, OD, Alc, SS, P e Al	benz, tol, xil
C	baixo	-	-
D	médio	DQO, T, SS e OD	-
E	alto	Sulf, Dur, SDT, Alc, Na, Ca, pH, SS, P e Al	-
F	baixo	-	-
G	alto	Sulf, Dur, SDT, Alc, Na e Ca	P
H	médio	pH, OD, Alc, SS, P e Al	-
I	baixo	-	P
J	baixo	-	-

6 CONCLUSÕES

A aplicação de técnicas de análise exploratória apresentou resultados satisfatórios na avaliação da qualidade das águas pluviais do Polo Petroquímico do Sul, em diferentes pontos de monitoramento.

O uso dos métodos multivariados de Análise Hierárquica de Agrupamentos e a Análise de Componentes Principais e, complementarmente, a avaliação univariada de frequência de ocorrência de desvios, permitiram indicar os pontos de monitoramento de maior representatividade e os parâmetros analíticos de mais convenientes para o estabelecimento de uma nova rotina de monitoramento das águas pluviais do Polo.

Dos dez pontos de monitoramentos avaliados nesta pesquisa, três foram considerados críticos e requerem monitoramento frequente (pontos A, E e G). Outros três foram classificados em um nível intermediário de risco (B, D e H). Os demais pontos (C, F, I e J) não produzem impacto significativo sobre a qualidade das águas pluviais.

A ACP e a análise de frequência de ocorrência definiram para cada ponto de monitoramento, os parâmetros analíticos pertinentes, necessários para definir a qualidade das águas pluviais.

Sugere-se que os resultados obtidos nesta pesquisa, sirvam de subsídio técnico para embasar a reestruturação da rotina de monitoramento das águas pluviais, a fim de aumentar o caráter preventivo dos monitoramentos e, garantindo a qualidade das águas encaminhadas para o rio Caí.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁGUAS, A.N. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**. Agência Nacional de Águas. Brasília, 2011, 327 p.

AMARAL, V.S. **Monitoramento do impacto de dejetos industriais em amostras de água do Rio Caí através do Teste SMART em *Drosophila melanogaster***. 2001. 74 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Biologia Molecular). Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ANDRADE, E.M.; ARAÚJO, L.F.P.; ROSA, M.F.; GOMES, R.B.; LOBATO, F.A.O. Fatores determinantes da qualidade das águas superficiais na bacia do alto acaraú, Ceará, Brasil. **Ciência Rural**. v. 37, n.6, p. 1791-1797, 2007.

ANTUNES, A. M. S. **Setores da Indústria Química Orgânica**. Rio de Janeiro : E-papers, 2007. p. 242.

ARAUJO, M.B.C. **Estudo de um método multiclasse/multirresíduo para a determinação de pesticidas em amostras aquosas**. 2004. 173 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ASSOCIATION, A.P.H. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22^a ed. Maryland: APHA, 2012. 1496p.

BRASIL. Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934. Decreta o Código de Águas. **Coleção de Leis da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, v. 4, p. 679, 1934.

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Senado, 1988.

BRASIL. Lei nº 9433, de 08 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art.

1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 jan. 1997, p. 470.

BRASIL. Lei nº 9984, de 17 de julho de 2000. Cria a Agência Nacional de Águas – ANA, entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 jul. 2000, p. 1.

BRASIL. Congresso. Senado. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005, p. 58-63.

BRASIL. Congresso. Senado. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986 (Revogada pela Resolução CONAMA 357/2005). Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 jul. 1986.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 04 jan. 2000, p. 43.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 56/Bsb, de 14 de março de 1977. Dispõe sobre os padrões de potabilidade da água para consumo humano. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 mar. 1977.

BROWN, S.D.; SKOGERBOE, R.K.; KOWALSKI, B.R. Pattern recognition assessment of water quality data: Coal strip mine drainage. **Chemosphere**, Londres, v. 9, p. 265-276, 1980.

CASH, G.G.; BREEN, J.J. Principal Component Analysis and spatial correlation: Environmental Analytical Software tools. **Chemosphere**. Londres, v. 24, n. 11, p. 1607-1623, 1992.

CCME. PN1461: Protocols manual for water quality sampling in Canada. **Canadian Council of Ministers of the Environment**. Winnipeg, 2011, 186 p. Disponível em http://www.ccme.ca/assets/pdf/protocols_document_e_final_101.pdf. Acesso em 02 jun. 2013.

CHAPMAN, D. **Water Quality Assessments: A Guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring**. 2 ed. Londres, E&FN Spon, 1996. 651p.

COHEN, M.A.; RYAN, P.B.; SPENGLER, J.D.; ÖZNAYNAK, H.; HAYES, C. Source-receptor study of volatile organic compounds and particulate matter in the Kanawha valley, WV-II. Analysis of factors contributing to VOC and Particle Exposures. **Atmospheric Environment**. v. 25, n. 1, p. 95-107, 1991.

DONG, J.D.; ZHANG, Y.Y.; WANG, Y.S.; WU, M.L.; ZHANG, S.; CAI, C.H. Chemometry use in the evaluation of the sanya bay water quality. **Brazilian Journal of Oceanography**. v. 58, n. 4, p. 339-352, 2010.

FARIAS, T.Q. Evolução histórica da legislação ambiental. **Âmbito Jurídico**. Rio Grande, v. 10, n. 39, 2007.

FEPAM. Relatório da Bacia Hidrográfica do Caí. **FEPAM**, 1998. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_cai/cai.asp. Acesso em 11 abr. 2013.

FEPAM. Licença de Operação 2942/2012-DL. **FEPAM**, 2012. Disponível em: http://eta.fepam.rs.gov.br:81/doclics/signed/2012/516920_signed.pdf. Acesso em 11 jun. 2013.

GIL, A.C. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 4ed. São Paulo, Atlas, 2002. p. 176.

GOOGLE EARTH. Mountain View, CA: Google Incorporation, 2013. Disponível para download em: <http://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/index.html>

HAIR, J.F., TATHAM, R.L., ANDERSON, R.E., BLACK, W. **Análise Multivariada de Dados**. 5ed. Porto Alegre, Bookman, 2005. 593p.

JOLLIFE, I.T. **Principal Component Analysis**. 2ed. Nova Iorque, Springer, 2002. 488p.

KAZI, T.G.; ARAIN, M.B.; JAMALI, M.K.; JALBANI, N.; ALFRIDI, H.I.; SARFRAZ, R.A.; BAIG, J.A.; SHAH, A.Q. Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 72, p. 301-309, 2009.

KHALIL, B.; OUARDA, T.B.M.J.; ST-HILAIRE, A.; CHEBANA, F. A statistical approach for the rationalization of water quality indicators in surface water quality monitoring networks. **Journal of Hydrology**. v. 386, p. 173-185, 2010.

MAASSEN, S.; BALLA, D.; KALETTKA, T.; GABRIEL, O. Screening of prevailing process that drive surface water quality of running waters in a cultivated wetland region of Germany: A multivariate approach. **Science of the Total Environment**. v. 438, p. 154-165, 2012.

MANLY, B.J.F. **Métodos Estatísticos Multivariados**: uma introdução. 3 ed. Porto Alegre, Bookman, 2008. 229 p.

MATLAB. Version 7.11. Natick, MA: MathWorks Incorporation, 2010. 1 CD-ROM.

MELLOUL, A.; COLLIN, M. The 'principal components' statistical method as a complementary approach to geochemical methods in water quality factor identification; application to the Coastal Plain aquifer of Israel. **Journal of Hydrology**. v. 140, p. 49-73, 1992.

MORETTO, D.L.; PANTA, R.E.; COSTA, A.B.; LOBO, E.A. Calibration of water quality index (WQI) based on Resolution nº 357/2005 of the Environment National Council (CONAMA). **Acta Limnologica Brasiliensia**. v. 24, n.1, p. 29-42, 2012.

OLSEN, R.L.; CHAPPELL, R.W.; LOFTIS, J.C. Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal component analysis: Literature review and Illinois River watershed case study. *Water Research*. v. 46, p. 3110-3122, 2012.

OUYANG, Y. Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis. **Water Research**. v. 39, p. 2621-2635, 2005.

OUYANG, Y.; KIZZA, P.N.; WU, Q.T.; SHINDE, D.; HUANG, C.H. Assessment of seasonal variations in surface water quality. **Water Research**. v. 40, p. 3800-3810, 2006.

PLS_TOOLBOX. Version 6.2.1. Wenatchee, WA: Eigenvector Research Incorporation, 2011. 1 CD-ROM.

PIEPPONEN, S; LINDSTRÖM, R. Data analysis of heavy metal pollution in the sea by using Principal Component Analysis and Partial Least Squares Regression. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. Amsterdam, v. 7, p, 163-170, 1989.

SANDERS, T. G., WARD, R. C.; LOFTIS, J. C.; STEELE, T. D.; ADRIAN, D. D.; YEVJEVICH, V. **Design of Networks for Monitoring Water Quality**. Water Resources Publications, 1983. 336p.

STROBL, R. O. e ROBILLARD, P. D. **Network design for water quality monitoring of surface freshwaters: A review**. Journal of Environmental Management. 2008, v. 87, p. 639–648.

TRABELSI, E.L.B.; ARMI, Z.; ANNABI, N.T.; SHILI, A.; MAIZ, N.B. Water quality variables as indicators in the restoration impact assessment of the north lagoon of Tunnis, South Mediterranean. **Journal of Sea Research**. v. 79, p. 12-19, 2013.

WANG, Y.; WANG, P.; BAI, Y.; TIAM, Z.; LI, J.; SHAO, X.; MUSTAVICH, L.F.; LI, B.L. Assessment of surface water quality via multivariate statistical techniques: A case study of the Songhua River Harbin region, China. **Hydro-environment Research**. v. 7, p. 30-40, 2013.

WENNING, R.J.; ERICKSON, G.A. Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 13, n.10, p. 446-458, 1994.

VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBÁN, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. **Water Research**. v. 32, n. 12, p. 3581-3592, 1998.

VICINI, L. **Análise multivariada**: Da teoria à prática. Santa Maria, UFSM, 2005. 215p.

ZHAO, Y.; XIA, X.H.; YANG, Z.F.; WANG, F. Assessment of water quality in Baiyangdian Lake using multivariate statistical techniques. **Procedia Environmental Sciences**. v. 13, p. 1213-1226, 2012.

APÊNDICE A – METODOLOGIAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS

ANALITOS: **etanol, acetaldeído, butanona (MEK-P)**

MÉTODO PADRÃO: **ASTM D 3695** (CG-FID - *headspace*)

Amostras aquosas são analisadas por cromatografia gasosa, usando coluna capilar de fase estacionária polar e detector de ionização de chama (FID). Determinação das concentrações de analito são realizadas por padrão externo.

ANALITOS: **benzeno, tolueno, estireno, xileno, etil-benzeno, C9 total, etil-tertbutil-éter (ETBE)**

MÉTODO PADRÃO: **EPA8021B e EPA 5030C** (CG-FID – *Purge and Trap*)

A amostra é colocada em frasco *headspace*, do qual o amostrador automático transfere uma alíquota para o tubo de purga. Um gás inerte (N₂) é borbulhado através desta alíquota de amostra aquosa a temperatura ambiente, e os componentes voláteis são transferidos da fase aquosa para a fase vapor. A fase vapor passa através de uma coluna (*trap*) onde os componentes orgânicos voláteis são adsorvidos. Após completada a purga, a coluna adsorvente é aquecida e um fluxo de retorno de gás inerte desorve os componentes e arrasta para a coluna cromatográfica. Os componentes são separados em coluna capilar e detectados por detector de ionização de chama. A concentração dos componentes da amostra é calculada por padronização externa, a partir de uma mistura padrão.

ANÁLISE: **DQO**

MÉTODO PADRÃO: **ASTM D 1252** (MÉTODO COLORIMÉTRICO - REFLUXO FECHADO)

Uma alíquota de amostra é introduzida cuidadosamente no tubo de digestão, contendo H₂SO₄ conc, Hg₂SO₄ (<1% Hg) e K₂Cr₂O₇ (<0,2% Cr). Após o fechamento e agitação da amostra, o tubo é aquecido em bloco digestor por 2 horas a 148°C ± 4°C. Quando uma amostra é digerida, o ânion dicromato (Cr₂O₇²⁻) oxida o material passível de oxidação presente na amostra. Isto resulta na redução do cátion Cr⁶⁺ para Cr³⁺. Ambas as espécies de cromo são coloridas e absorvem na região visível do espectro. O ânion Cr₂O₇²⁻ absorve fortemente na região de 400nm. O cátion Cr³⁺ absorve fortemente na região de 600nm, onde a absorção do ânion Cr₂O₇²⁻ é próxima de zero. Para DQO com valores entre 100 e 900mg/L, o aumento do cátion

Cr³⁺ é determinado na região de 600nm. Valores maiores podem ser obtidos por diluição da amostra. Valores de DQO menores ou igual a 90mg/L são determinados seguindo o decréscimo do ânion Cr₂O₇²⁻ a 420nm.

ANALITOS: Na, Al, P, Ca, Dureza

MÉTODO PADRÃO: SM 3030, EPA 6010C (ICP-OES)

Amostra deve ser filtrada logo após a coleta, usando um sistema de filtração pré-condicionado contendo um filtro de membrana de policarbonato ou éster de celulose com tamanho de poro de 0,45µm por vácuo ou pressão.

A amostra filtrada é acidificada para pH 2 com ácido nítrico (HNO₃) concentrado de alta pureza e estocada até a análise ser realizada. Amostras para metais dissolvidos não necessitam ser digeridas.

Para a determinação de metais totais, é feita a digestão de uma alíquota da amostra com HNO₃ concentrado, sendo posteriormente analisada por ICP-OES.

A concentração de metais suspensos é determinada calculando a diferença entre metais totais e dissolvidos.

ANÁLISE: Alcalinidade (fenolftaleína e total)

MÉTODO PADRÃO: SM 2320 B (Titulação Potenciométrica)

Proceder titulação potenciométrica de 100mL de amostra de água, com solução titulante de H₂SO₄ 0,02N. Anotar os volumes de titulante gastos para atingir pH 8,3 (alcalinidade fenolftaleína) e pH 4,5 (alcalinidade total). Com base nos volumes anotados, aplicar as seguintes equações para obtenção dos resultados de alcalinidade, expressos em mg CaCO₃:

$$\text{Alcalinidade fenolftaleína} = V_F \times f \times 10$$

$$\text{Alcalinidade total} = V_T \times f \times 10$$

Onde V_F e V_T são os volumes de titulantes gastos para atingir pH 8,3 e pH 4,5, respectivamente, e f é o fator de padronização da solução de H₂SO₄ 0,02N.

ANALITO: SO₄²⁻

MÉTODO PADRÃO: SM 4110-B (Cromatografia Iônica)

A amostra de água é injetada em um fluxo de eluente de carbonato-bicarbonato e passada através de uma série de trocadores de íons. Os ânions de interesse são

separados com base na sua afinidade relativa com o trocador de ânion fortemente básico de baixa capacidade. Os ânions separados são diretamente levados a uma micromembrana supressora que provê a contínua supressão da condutividade do eluente e acentua a resposta do analito. Na supressora os ânions separados são convertidos em sua forma ácida altamente condutiva, enquanto a condutividade do eluente é bastante reduzida. Os ânions separados em sua forma ácida são medidos por condutividade. Eles são identificados com base no seu tempo de retenção comparado a padrões e quantificados através da área do pico.

ANALITO: Fenóis totais

MÉTODO PADRÃO: ASTM D 1783 (Absorção Molecular)

A determinação de compostos fenólicos em água é realizada por espectroscopia no UV-VIS. Uma alíquota da amostra reage em solução alcalina com a 4-aminoantipirina para produzir um complexo avermelhado. A reação de formação da cor avermelhada é iniciada pelo ferricianeto de potássio e a intensidade da cor tem proporção direta com a concentração de fenóis. Resultados são expressos em ppm (mg/L) de "fenol equivalente".

ANALITO: Sólidos Sedimentáveis

MÉTODO PADRÃO: SM 2540-F (Decantação)

Uma amostra bem misturada é colocada no cone de Imhoff até a marca de 1 litro e deixada em repouso por 60 minutos. O volume de sólidos sedimentado é determinado na escala do cone.

APÊNDICE B – RESULTADOS DE DQO EM 2012 (SAÍDA DA BACIA DA EAB)

Nº	DATA	DQO (mg/L)	Nº	DATA	DQO (mg/L)	Nº	DATA	DQO (mg/L)	Nº	DATA	DQO (mg/L)
1	02/01/12	14	48	23/03/12	5	95	15/06/12	10	142	02/10/12	17
2	03/01/12	11	49	26/03/12	19	96	18/06/12	10	143	03/10/12	11
3	04/01/12	16	50	27/03/12	13	97	19/06/12	7	144	04/10/12	13
4	05/01/12	10	51	28/03/12	13	98	21/06/12	12	145	05/10/12	9
5	06/01/12	12	52	29/03/12	13	99	22/06/12	12	146	09/10/12	22
6	09/01/12	13	53	30/03/12	9	100	25/06/12	14	147	15/10/12	18
7	10/01/12	9	54	02/04/12	9	101	26/06/12	8	148	16/10/12	12
8	11/01/12	19	55	03/04/12	19	102	27/06/12	17	149	17/10/12	15
9	12/01/12	13	56	04/04/12	6	103	28/06/12	9	150	18/10/12	14
10	13/01/12	14	57	09/04/12	16	104	29/06/12	10	151	19/10/12	15
11	14/01/12	11	58	10/04/12	13	105	02/07/12	9	152	24/10/12	5
12	15/01/12	13	59	11/04/12	12	106	03/07/12	9	153	26/10/12	29
13	16/01/12	11	60	12/04/12	12	107	05/07/12	7	154	29/10/12	12
14	17/01/12	13	61	13/04/12	13	108	09/07/12	5	155	30/10/12	12
15	20/01/12	6	62	16/04/12	12	109	10/07/12	12	156	31/10/12	12
16	20/01/12	6	63	17/04/12	12	110	11/07/12	8	157	05/11/12	16
17	23/01/12	10	64	20/04/12	13	111	12/07/12	11	158	06/11/12	12
18	23/01/12	10	65	23/04/12	13	112	13/07/12	6	159	07/11/12	20
19	24/01/12	10	66	02/05/12	12	113	16/07/12	9	160	08/11/12	13
20	24/01/12	10	67	03/05/12	5	114	17/07/12	11	161	09/11/12	16
21	25/01/12	12	68	04/05/12	10	115	19/07/12	11	162	12/11/12	15
22	25/01/12	12	69	07/05/12	10	116	20/07/12	7	163	13/11/12	16
23	26/01/12	14	70	08/05/12	11	117	23/07/12	9	164	14/11/12	12
24	26/01/12	14	71	09/05/12	10	118	24/07/12	11	165	19/11/12	18
25	13/02/12	11	72	10/05/12	12	119	25/07/12	10	166	20/11/12	18
26	14/02/12	14	73	11/05/12	8	120	26/07/12	11	167	21/11/12	17
27	15/02/12	12	74	14/05/12	16	121	27/07/12	6	168	22/11/12	13
28	16/02/12	16	75	15/05/12	9	122	30/07/12	11	169	23/11/12	20
29	17/02/12	19	76	16/05/12	6	123	02/08/12	11	170	26/11/12	18
30	23/02/12	17	77	17/05/12	10	124	03/08/12	13	171	27/11/12	14
31	24/02/12	12	78	21/05/12	22	125	07/08/12	9	172	28/11/12	19
32	27/02/12	12	79	22/05/12	7	126	08/08/12	8	173	29/11/12	17
33	28/02/12	13	80	23/05/12	8	127	09/08/12	13	174	30/11/12	19
34	01/03/12	9	81	24/05/12	9	128	10/08/12	11	175	03/12/12	17
35	05/03/12	13	82	25/05/12	13	129	15/08/12	6	176	04/12/12	17
36	06/03/12	24	83	28/05/12	13	130	16/08/12	10	177	05/12/12	19
37	07/03/12	12	84	29/05/12	9	131	20/08/12	10	178	06/12/12	16
38	08/03/12	10	85	30/05/12	10	132	21/08/12	6	179	07/12/12	13
39	09/03/12	11	86	31/05/12	11	133	23/08/12	9	180	10/12/12	33
40	12/03/12	11	87	01/06/12	6	134	24/08/12	5	181	12/12/12	19
41	13/03/12	15	88	04/06/12	8	135	28/08/12	9	182	13/12/12	16
42	15/03/12	16	89	05/06/12	12	136	30/08/12	10	183	14/12/12	18
43	16/03/12	14	90	06/06/12	10	137	31/08/12	12	184	17/12/12	17
44	19/03/12	13	91	11/06/12	14	138	03/09/12	9	185	20/12/12	16
45	20/03/12	18	92	12/06/12	7	139	04/09/12	11	186	21/12/12	24
46	21/03/12	10	93	13/06/12	8	140	05/09/12	10	187	26/12/12	13
47	22/03/12	11	94	14/06/12	10	141	06/09/12	9	188	28/12/12	20

MÉDIA (μ)

12,4

DESVIO PADRÃO (σ)

4,3

VALOR DE REFERÊNCIA ($\mu + 2\sigma$)

21,0

APÊNDICE C – VALORES DE REFERÊNCIA (PARÂMETROS ANALÍTICOS)

PARÂMETRO	VALOR DE REFERÊNCIA	FONTE
pH	6 a 9	CONAMA 357/2005
T (°C)	-	*
SDT (ppm NaCl)	500	CONAMA 357/2005
OD (mgO ₂ /L)	> 6	CONAMA 357/2005
EH (mV)	-	*
Benz (µg/L)	< LQ	**
Tol (µg/L)	< LQ	**
Xil (µg/L)	< LQ	**
Et-benz (µg/L)	< LQ	**
Estir (µg/L)	< LQ	**
C9 Tot (µg/L)	< LQ	**
ETBE (µg/L)	< LQ	**
Et-OH (µg/L)	< LQ	**
Acet (µg/L)	< LQ	**
MEK-P (µg/L)	< LQ	**
DQO	21	***
Alc (mg/L de CaCO ₃)	-	*
SS (mg/L)	virtualmente ausentes	CONAMA 357/2005
Fenóis (µg/L)	3	CONAMA 357/2005
Dur (mg/L)	500	PORTARIA MS 2914/2011
Na (mg/L)	200	PORTARIA MS 2914/2011
Ca (mg/L)	-	*
Al (mg/L)	0,1	CONAMA 357/2005
Sulf (mg/L)	250	CONAMA 357/2005
P (mg/L)	0,1	CONAMA 357/2005

NOTA: LQ - limite de quantificação; (*) não existe valor de referência definido na legislação nacional; (**) valor arbitrário, definido pela ausência de valores de referência na legislação nacional, para todos os parâmetros orgânicos avaliados na pesquisa; (***) valor calculado com base nos resultados analíticos obtidos nas amostras da saída da Bacia da EAB, no ano de 2012.

APÊNDICE D – RESULTADOS ANALÍTICOS OBTIDOS NA PESQUISA

DATA	HORA	AMOSTRA	SS mg/L	Fenóis µg/L	Dur mg/L de CaCO ₃	Ca mg/L	Na mg/L	Al mg/L	P mg/L	Sulf mg/L
13/05/13	09:30	A13	2	<10	53,2	14,8	14,9	0,3	0,6	61,5
14/05/13	09:00	A14	0,6	<10	51,6	14,4	18,6	0,2	0,2	37,5
15/05/13	09:10	A15	0,5	<10	85,9	19,4	63,9	0,1	0,1	193,2
16/05/13	09:30	A16	<0,1	<10	35,3	10,0	15,3	0,1	0,1	19,8
17/05/13	09:30	A17	0,1	<10	51,4	14,5	21,7	0,2	0,3	25,3
18/05/13	08:30	A18	0,8	<10	57,2	16,5	20,7	<0,1	0,2	20,5
19/05/13	08:30	A19	0,9	<10	70,0	21,6	20,1	<0,1	0,1	17,9
13/05/13	09:50	B13	<0,1	<10	68,6	21,4	23,2	<0,10	0,1	25,6
14/05/13	09:20	B14	<0,1	<10	55,7	17,3	21,6	<0,1	0,1	20,8
15/05/13	09:25	B15	<0,1	<10	55,6	17,3	18,7	<0,1	0,1	14,7
16/05/13	09:50	B16	<0,1	<10	50,5	15,4	14,1	0,1	0,1	26,0
17/05/13	09:50	B17	<0,1	<10	142,3	42,1	95,3	<0,1	0,4	71,1
18/05/13	08:50	B18	<0,1	<10	72,4	22,8	35,0	<0,1	0,1	26,3
19/05/13	08:45	B19	<0,1	<10	72,6	22,7	35,3	<0,1	0,1	22,6
13/05/13	09:55	C13	<0,1	<10	33,1	8,7	20,9	<0,10	<0,10	21,2
14/05/13	09:25	C14	<0,1	<10	33,9	8,9	20,9	<0,1	0,1	20,6
15/05/13	09:30	C15	<0,1	<10	32,8	8,6	21,5	<0,1	<0,1	19,6
16/05/13	09:55	C16	<0,1	<10	32,6	8,9	19,2	<0,1	<0,1	17,4
17/05/13	09:55	C17	<0,1	<10	36,3	9,6	34,0	<0,1	<0,1	24,3
18/05/13	08:55	C18	<0,1	<10	38,8	10,3	36,8	<0,1	0,1	24,9
19/05/13	08:50	C19	<0,1	<10	32,1	8,5	36,9	<0,1	0,1	18,8
13/05/13	10:10	D13	<0,1	<10	33,2	9,4	17,4	<0,10	0,1	18,5
14/05/13	09:40	D14	<0,1	<10	37,2	10,6	20,0	<0,1	0,1	20,8
15/05/13	09:50	D15	<0,1	<10	37,1	10,5	21,5	<0,1	0,1	20,9
16/05/13	10:15	D16	<0,1	<10	36,6	10,5	20,5	<0,1	0,1	18,7
17/05/13	10:10	D17	<0,1	<10	38,3	10,9	32,9	<0,1	0,1	22,9
18/05/13	09:15	D18	<0,1	<10	43,4	12,5	36,8	<0,1	0,3	24,8
19/05/13	09:12	D19	<0,1	<10	37,4	10,7	36,1	<0,1	0,1	20,5
13/05/13	10:15	E13	<0,1	<10	9,2	2,8	4,4	<0,10	1,7	3,5
14/05/13	09:45	E14	<0,1	<10	10,9	3,2	6,3	<0,1	2,0	5,2
15/05/13	09:55	E15	<0,1	<10	7,7	2,4	4,1	<0,1	1,8	2,4
16/05/13	10:25	E16	<0,1	<10	8,1	2,4	4,9	<0,1	1,9	3,2
17/05/13	10:15	E17	<0,1	<10	114,7	31,6	58,4	<0,1	2,2	65,0
18/05/13	09:10	E18	<0,1	<10	73,1	21,0	48,1	<0,1	2,8	41,3
19/05/13	09:08	E19	<0,1	<10	168,0	42,9	92,4	<0,1	2,7	92,3
13/05/13	10:35	F13	<0,1	<10	41,9	11,3	31,7	0,3	0,6	33,3
14/05/13	09:53	F14	<0,1	<10	61,0	16,2	40,3	0,6	0,4	54,2
15/05/13	10:10	F15	<0,1	<10	44,4	12,1	33,4	0,3	0,4	37,7
16/05/13	10:35	F16	<0,1	<10	46,3	12,8	47,0	0,2	0,6	57,0
17/05/13	10:25	F17	<0,1	<10	107,2	27,0	73,7	<0,1	0,5	77,5
18/05/13	09:35	F18	<0,1	<10	62,7	17,1	53,7	0,1	0,4	48,9
19/05/13	09:20	F19	<0,1	<10	51,7	13,8	48,7	<0,1	0,3	43,0

DATA	HORA	AMOSTRA	SS mg/L	Fenóis µg/L	Dur mg/L de CaCO ₃	Ca mg/L	Na mg/L	Al mg/L	P mg/L	Sulf mg/L
13/05/13	10:45	G13	<0,1	<10	46,4	13,2	21,2	0,1	0,4	29,6
14/05/13	10:12	G14	<0,1	<10	44,4	12,5	21,1	0,1	0,5	26,9
15/05/13	10:20	G15	<0,1	<10	49,2	13,7	32,4	0,1	0,4	32,8
16/05/13	10:45	G16	<0,1	<10	33,2	9,3	19,2	0,1	0,2	26,2
17/05/13	10:40	G17	<0,1	<10	73,8	16,1	62,9	<0,1	0,5	60,7
18/05/13	09:55	G18	<0,1	<10	103,6	27,0	75,3	0,1	0,8	70,3
19/05/13	09:35	G19	<0,1	<10	54,2	17,1	17,0	<0,1	0,2	19,5
13/05/13	10:50	H13	<0,1	<10	39,2	11,4	16,0	<0,10	0,1	12,0
14/05/13	10:15	H14	0,1	<10	44,3	12,9	17,3	0,1	0,1	14,3
15/05/13	10:30	H15	<0,1	<10	38,5	11,2	16,5	<0,1	<0,1	13,9
16/05/13	10:55	H16	<0,1	<10	32,1	9,5	13,2	<0,1	<0,1	9,7
17/05/13	10:45	H17	<0,1	<10	43,4	13,0	16,1	0,1	0,1	11,8
18/05/13	09:50	H18	<0,1	<10	45,6	13,4	18,2	<0,1	0,1	14,4
19/05/13	09:40	H19	<0,1	<10	41,9	12,2	17,5	<0,1	0,1	11,7
13/05/13	11:17	I13	<0,1	<10	49,3	13,9	20,1	0,2	0,3	28,2
14/05/13	10:50	I14	<0,1	<10	52,5	14,8	22,4	0,5	0,3	26,7
15/05/13	10:50	I15	<0,1	<10	51,2	14,4	29,4	0,2	0,3	31,5
16/05/13	11:40	I16	<0,1	<10	44,3	12,4	32,4	0,1	0,2	35,5
17/05/13	11:10	I17	<0,1	<10	92,4	24,4	56,2	<0,1	0,5	56,4
18/05/13	10:20	I18	<0,1	<10	81,6	21,3	55,8	0,8	0,6	50,2
19/05/13	10:10	I19	<0,1	<10	57,4	17,4	19,6	<0,1	0,3	22,6
13/05/13	11:12	J13	<0,1	<10	38,0	10,7	16,1	<0,10	0,1	22,3
14/05/13	11:07	J14	<0,1	<10	38,8	10,9	18,1	<0,1	0,1	23,2
15/05/13	11:15	J15	<0,1	<10	37,6	10,5	18,0	<0,1	<0,1	23,1
16/05/13	11:30	J16	<0,1	<10	38,4	10,7	18,5	<0,1	0,1	23,1
17/05/13	11:30	J17	<0,1	<10	40,4	11,6	17,3	<0,1	0,1	23,6
18/05/13	10:35	J18	<0,1	<10	40,6	11,4	18,7	<0,1	0,1	24,1
19/05/13	10:30	J19	<0,1	<10	39,7	11,1	19,1	<0,1	0,1	24,4

DATA	HORA	AMOSTRA	pH	T °C	SDT mg/L	OD mgO2/L	EH mV	DQO mg/L	Alc mg/L de CaCO ₃
13/05/13	09:30	A13	6,49	19,3	97,2	8,2	160	51	10.1
14/05/13	09:00	A14	7,11	21,2	91,6	7,9	324	24	29
15/05/13	09:10	A15	6,35	23,2	235	7,2	6	221	37.9
16/05/13	09:30	A16	6,67	13,6	65,5	8,9	322	16	27.8
17/05/13	09:30	A17	6,77	11,2	97,3	9,05	337	21	41.2
18/05/13	08:30	A18	6,9	13,4	93	9,2	363	37	46.1
19/05/13	08:30	A19	7,23	16,8	109,9	8,8	313	17	49.3
13/05/13	09:50	B13	7,84	21,2	122,8	7,4	280	7	62.8
14/05/13	09:20	B14	7,6	21,3	104	7,6	239	15	51.5
15/05/13	09:25	B15	7,78	31,4	88,8	7,58	297	9	57.6
16/05/13	09:50	B16	7,19	16,6	80,5	8,07	340	45	45.7
17/05/13	09:50	B17	8,5	14,1	290	7,74	314	26	74,7
18/05/13	08:50	B18	7,76	14,5	130,4	8,45	356	12	62.9
19/05/13	08:45	B19	7,62	16,9	118,2	8,37	290	7	66.7
13/05/13	09:55	C13	7,3	24,3	88	7,1	264	<5	36.6
14/05/13	09:25	C14	7,38	25,9	84,8	7,38	222	<5	30.9
15/05/13	09:30	C15	7,56	25,9	80,3	7,03	274	<5	32.1
16/05/13	09:55	C16	7,23	20,5	75,7	7,5	246	5	32.6
17/05/13	09:55	C17	7,87	18,9	101,7	7,3	277	<5	38.6
18/05/13	08:55	C18	7,68	20,2	102,1	7,9	337	<5	38
19/05/13	08:50	C19	7,55	22,5	88,8	7,95	290	5	40.9
13/05/13	10:10	D13	7,65	37,1	76,96	6,1	290	<5	32.5
14/05/13	09:40	D14	7,51	39,8	84,8	7,51	283	<5	33.1
15/05/13	09:50	D15	7,71	40,2	85,7	5,82	264	<5	35.5
16/05/13	10:15	D16	7,53	35,3	82	6,45	300	6	34.8
17/05/13	10:10	D17	7,78	36,9	96,2	6,55	335	<5	42.1
18/05/13	09:15	D18	7,83	36,7	103,1	6,73	310	<5	42.5
19/05/13	09:12	D19	7,87	37,5	95,5	6,35	277	18	42.5
13/05/13	10:15	E13	7	26,3	18,32	6,3	286	<5	9.5
14/05/13	09:45	E14	7,23	29,1	24	7,23	262	<5	9.4
15/05/13	09:55	E15	7,08	29,6	9,6	6,1	282	<5	9.1
16/05/13	10:25	E16	7	22,9	14	6,82	320	<5	9.9
17/05/13	10:15	E17	7,83	23,7	212	7,08	296	14	41.7
18/05/13	09:10	E18	7,08	23,2	137,6	7,51	322	8	30.6
19/05/13	09:08	E19	7,5	25,7	306	7	274	<5	62.1
13/05/13	10:35	F13	7,36	22,7	104,8	6,9	280	8	38.5
14/05/13	09:53	F14	7,15	24,6	139,6	7,15	260	9	33.5
15/05/13	10:10	F15	7,1	24,5	106,6	6,95	161	8	35.7
16/05/13	10:35	F16	7,44	22,1	134,5	7,35	194	12	40.4
17/05/13	10:25	F17	7,3	20,8	228	7,93	271	14	52.0
18/05/13	09:35	F18	7,15	20,3	146,1	7,55	282	11	42.9
19/05/13	09:20	F19	7,03	23,4	126,6	7,06	249	10	36.2
13/05/13	10:45	G13	8,3	22,4	99,6	8,1	203	8	34.1
14/05/13	10:12	G14	8,7	23,8	96	8,7	245	6	32.9

DATA	HORA	AMOSTRA	pH	T °C	SDT mg/L	OD mgO2/L	EH mV	DQO mg/L	Alc mg/L de CaCO ₃
15/05/13	10:20	G15	7,86	23,8	103,9	7,62	142	10	37.5
16/05/13	10:45	G16	7,05	19,9	80,9	7,75	207	17	25.7
17/05/13	10:40	G17	7,47	17,1	199,6	8,81	230	12	51.1
18/05/13	09:55	G18	7,7	17,5	219	9,9	203	14	52.2
19/05/13	09:35	G19	7,45	23,5	100	7,34	248	11	25.7
13/05/13	10:50	H13	8,9	20	74,08	8,9	165	5	40
14/05/13	10:15	H14	8,74	21,2	82,4	8,74	191	14	40.9
15/05/13	10:30	H15	8,96	21,5	73,4	10,35	106	11	27,4
16/05/13	10:55	H16	8,08	13,9	58,5	8,98	164	10	34.4
17/05/13	10:45	H17	7,96	12,4	81,6	9,95	161	11	44.3
18/05/13	09:50	H18	7,94	13,4	85,9	10,7	222	9	45.9
19/05/13	09:40	H19	7,9	16,5	80,1	8,79	187	7	45
13/05/13	11:17	I13	7,22	20,5	98,8	7,4	265	6	37.7
14/05/13	10:50	I14	7,23	21,6	102,8	7,23	286	9	40.5
15/05/13	10:50	I15	7,1	22,1	104,4	6,77	163	9	41.5
16/05/13	11:40	I16	7,04	17,7	105,6	7,45	244	12	34.3
17/05/13	11:10	I17	7,39	15,9	179,6	8,45	300	10	51.4
18/05/13	10:20	I18	7,01	16,9	171,5	8,4	254	11	45.8
19/05/13	10:10	I19	6,86	21,8	105,7	7,73	241	8	30
13/05/13	11:12	J13	6,67	19,2	79,36	6,2	240	7	32.9
14/05/13	11:07	J14	6,61	20,4	82	6,61	290	6	33
15/05/13	11:15	J15	6,53	20,4	77,4	5,3	191	9	33
16/05/13	11:30	J16	6,54	17,5	79,5	6,7	271	8	33.7
17/05/13	11:30	J17	6,46	17,9	79,2	7,01	277	6	32.9
18/05/13	10:35	J18	6,42	16,9	83,2	6,66	241	10	33.2
19/05/13	10:30	J19	6,54	16,7	83	6,47	219	7	33.4

DATA	HORA	AMOSTRA	Benz µg/L	Tol µg/L	Xil µg/L	Et-Benz µg/L	Estir µg/L	C9 Tot µg/L	ETBE µg/L	Et-OH µg/L	Acet µg/L	MEK-P µg/L
13/05/13	09:30	A13	<1	<1	4	<1	<1	10	5	<1	<1	<1
14/05/13	09:00	A14	<1	<1	4	<1	<1	10	3	<1	<1	<1
15/05/13	09:10	A15	<1	<1	7	<1	1	18	6	<1	<1	2
16/05/13	09:30	A16	<1	<1	9	<1	<1	<10	1	<1	<1	1
17/05/13	09:30	A17	<1	<1	7	<1	<1	10	6	<1	<1	1
18/05/13	08:30	A18	<1	<1	6	<1	<1	10	10	<1	<1	<1
19/05/13	08:30	A19	<1	<1	4	<1	<1	10	2	<1	<1	<1
13/05/13	09:50	B13	2	1	1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	09:20	B14	1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	09:25	B15	2	1	1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	09:50	B16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
17/05/13	09:50	B17	1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
18/05/13	08:50	B18	1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	08:45	B19	1	1	1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	09:55	C13	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	09:25	C14	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	2	1
15/05/13	09:30	C15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	09:55	C16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
17/05/13	09:55	C17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
18/05/13	08:55	C18	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	08:50	C19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	10:10	D13	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	09:40	D14	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	09:50	D15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	10:15	D16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	1	<1
17/05/13	10:10	D17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	1	<1
18/05/13	09:15	D18	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	09:12	D19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	10:15	E13	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	09:45	E14	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	09:55	E15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	10:25	E16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
17/05/13	10:15	E17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
18/05/13	09:10	E18	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	09:08	E19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	10:35	F13	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	09:53	F14	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	10:10	F15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	10:35	F16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
17/05/13	10:25	F17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
18/05/13	09:35	F18	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	09:20	F19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	10:45	G13	1	<1	1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	10:12	G14	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	10:20	G15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	10:45	G16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	1	3	<1	<1
17/05/13	10:40	G17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
18/05/13	09:55	G18	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1

DATA	HORA	AMOSTRA	Benz µg/L	Tol µg/L	Xil µg/L	Et-Benz µg/L	Estir µg/L	C9 Tot µg/L	ETBE µg/L	Et-OH µg/L	Acet µg/L	MEK-P µg/L
19/05/13	09:35	G19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	10:50	H13	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	10:15	H14	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	10:30	H15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	10:55	H16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
17/05/13	10:45	H17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	1	<1	<1	<1
18/05/13	09:50	H18	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	09:40	H19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	11:17	I13	<1	<1	1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	10:50	I14	<1	<1	<1	<1	1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	10:50	I15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	11:40	I16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	2	<1	<1
17/05/13	11:10	I17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
18/05/13	10:20	I18	1	1	1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	10:10	I19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
13/05/13	11:12	J13	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
14/05/13	11:07	J14	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
15/05/13	11:15	J15	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
16/05/13	11:30	J16	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
17/05/13	11:30	J17	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
18/05/13	10:35	J18	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1
19/05/13	10:30	J19	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<1	<1	<1	<1

APÊNDICE E – TABELAS DE CORRELAÇÃO DE FREQUENCIA DE OCORRÊNCIA DE DESVIOS

PARÂMETRO	OCORRÊNCIA (ABS)	OCORRÊNCIA (REL)	OCORRÊNCIA POR PONTOS										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
OD	2	3%				1							1
Benz	8	11%		6						1		1	
Tol	4	6%		3								1	
Xil	13	19%	7	3						1		2	
Estir	2	3%	1									1	
C9 Tot	6	9%	6										
ETBE	9	13%	7							1	1		
Et-OH	2	3%									1	1	
Acet	3	4%			1	2							
MEK-P	4	6%	3		1								
DQO	6	9%	4	2									
SS	7	10%	6								1		
Al	6	9%	1						3			2	
P	34	49%	4	1		1	7	7	7			7	
TOTAL	106	FREQUÊNCIAS	37%	14%	2%	4%	7%	9%	9%	3%	14%	1%	

PARÂMETRO	OCORRÊNCIA (ABS)	OCORRÊNCIA (REL)	OCORRÊNCIA POR DIAS							
			13/05	14/05	15/05	16/05	17/05	18/05	19/05	
OD	2	3%			2					
Benz	8	11%	2	1	1		1	2	1	
Tol	4	6%	1		1			1	1	
Xil	13	19%	4	1	2	1	1	2	2	
Estir	2	3%		1	1					
C9 Tot	6	9%	1	1	1		1	1	1	
ETBE	9	13%	1	1	1	2	2	1	1	
Et-OH	2	3%				2				
Acet	3	4%		1		1	1			
MEK-P	4	6%		1	1	1	1			
DQO	6	9%	1	1	1	1	1	1		
SS	7	10%	1	2	1		1	1	1	
Al	6	9%	2	2	1			1		
P	34	49%	5	5	4	4	6	6	4	
TOTAL	106	FREQUÊNCIAS	17%	16%	16%	11%	14%	15%	10%	