

TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA AVALIAÇÃO DA ÁGUA DAS CHUVAS EM CUBATÃO, SP.

MARILDA ZANONI MARIOTTI ABBAS

Ecóloga

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura.

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil

Janeiro - 1989

A122t

Abbas, Marilda Zanoni Mariotti
Técnicas quimiométricas na avaliação da
água das chuvas em Cubatão, SP. Piracicaba,
1989.
122p. ilus.

Diss. (Mestre) - ESALQ
Bibliografia

1. Água pluvial - Análise - Técnica quimiométrica 2. Chuva ácida - Análise - Técnica quimiométrica 3. Chuva ácida - Aspecto ambiental - Cubatão, SP 4. Poluição química - Cubatão, SP 5. Quimiometria - Cubatão, SP I. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba.

CDD 551.5781

TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA AVALIAÇÃO DA ÁGUA DAS CHUVAS EM CUBATÃO, SP.

MARILDA ZANONI MARIOTTI ABBAS

Aprovada em: 29.03.89

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Roy Edward Bruns

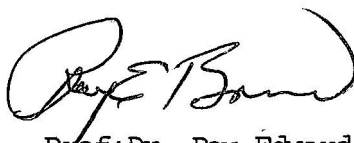
UNICAMP

Prof. Dr. Elias Ayres Guidetti Zagatto

CENA/USP

Prof. Dr. Valter de Paula Lima

ESALQ/USP



Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Orientador

À ECOLOGIA,
razão de minha perseverança,
DEDICO.

Não há vida sem água. A água é um bem precioso, indispensável a todas as atividades humanas.

As disponibilidades de água doce não são inesauríveis. É indispensável preservá-las, controlá-las e, se possível, crescer-las.

Alterar a qualidade da água significa prejudicar a vida do homem e dos outros seres vivos que dela dependem.

A qualidade da água deve ser de tal que satisfaça as exigências das utilizações previstas: mas deve, especialmente, satisfazer as exigências da saúde pública.

Quando a água, depois de ser utilizada, for restituída ao seu ambiente natural, a mesma não deve comprometer os possíveis usos que podem ser feitos, tanto públicos como privados.

A conservação de uma cobertura vegetal apropriada, de preferência florestal, é essencial a conservação dos recursos hídricos.

Os recursos hídricos devem ser objeto de um inventário.

A boa gestão da água deve ser objeto de um plano estabelecido pelas autoridades competentes.

A salvaguarda da água implica num importante esforço de pesquisa científica, de formação de especialistas e de informação pública.

A água é um patrimônio comum cujo valor deve ser reconhecido por todos. Cada um tem o dever de economizá-la e de utilizá-la com atenção.

A gestão dos recursos hídricos deveria ser enquadrada, preferivelmente, na bacia natural ao invés de entre fronteiras administrativas e políticas.

A água não tem fronteiras. É um recurso que necessita de uma cooperação internacional.

(Carta Européia da Água. Estrasburgo, 1968.)

AGRADECIMENTOS

- . A Deus, por ter-me conduzido confiante no alcance deste objetivo.
- . Ao orientador, Prof. Dr. Roy Edward Bruns, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pelos ensinamentos, compreensão e amizade, concedendo-me a oportunidade de concretização deste estudo.
- . À Prof.^a Dr.^a Ieda Spacino Scarmúnio, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Londrina, pelo inestimável apoio e dedicação.
- . Ao Dr. José Roberto Ferreira, do Instituto de Pesca da Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, pelo constante estímulo e pelas valiosas sugestões.
- . Aos pesquisadores da Seção de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (Drs Francisco José Krug, Maria Fernanda Guiné Rosias, Elias Ayres Guidetti Zagatto, Henrique Bergamin Filho, Antônio Otávio Jacintho, Boaventura Freire dos Reis), pela acolhida e compreensão. Foi neste ambiente de trabalho e amizade, que obtive estímulo e a disciplina no hábito de tentar.
- . Ao Prof. Dr. Valter de Paula Lima (ESALQ/USP), por ter me inspirado o interesse pelo assunto.
- . Aos meus pais, por indicarem o caminho, e ao Wilian, meu esposo, por facilitar a caminhada.

- . À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), financiadora do estudo.
- . À Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB): João Ciarrochi Lopez, José Luiz Ramela Bertoli, Bruno Maset Filho, Ivan Ronaldo Horcel, Antonio Carlos Domingues; e ao Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE): Lycia Maria Moreira-Nordemann, Olga Maria Danelon, Domingos D. Sardela, pelos recursos e facilidades concedidas na obtenção dos dados químicos.
- . À Eletrecidade de São Paulo (ELETROPAULO S/A) e ao Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), de São Paulo (Yoti Kagawa) e de Piracicaba (Luiz Roberto Moretti, Sebastião Vainer Busquilia) pela cessão dos dados pluviométricos. Ao Odair Bastos de Almeida, pela ordenação dos mesmos.
- . À Cristina Pereira, Janeti L. Bombini de Moura, Silvia Maria Zinsly, Lianar Donizete Antonioli, Lidionete Pansiera Brajão, Marília Ribeiro Garcia Henyei, Pedrila de Fátima Pellegrinotti (CENA-ESALQ), pela colaboração na aquisição e normalização das referências bibliográficas.
- . Ao Dr Clodoaldo Rodrigues Gomes, da CONSTRUSERV Sistemas de Controle de Erosão Ltda, pelo empenho na complementação da literatura, particular incentivador e amigo.

- . Ao Silvio de Oliveira, do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), 7º Distrito, pelas valiosas informações e discussões acerca da climatologia de Cubatão.

- . À Suely de Souza Costa, por facilitar-me o entendimento dos conceitos estatísticos.

- . Ao Paulo Sérgio Souza e Romeu Vergili Junior, pelas instruções de computação.

- . À Ana Cecília e Antonio C. de Lacerda, pela disponibilidade do equipamento para a digitação prévia do trabalho.

- . À Maria A. Calegari Soares, Cleosval Bissi, Celso de Aguiar, Benedito Herculano Davanzo, pelos úteis serviços datilográficos e gráficos.

- . À Sra Diva Athiê e Oscar Fontão Lima Filho, pela versão do resumo em inglês.

- . À Otávio Minorô Matsumoto, João Geraldo Brancalion, Romeu Aparecido Rocha e Adilson Correa da Silva, pelo esmero na elaboração das ilustrações.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xiv
SUMMARY.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	6
2.1. Caracterização da região de Cubatão.....	6
2.1.1. Histórico.....	6
2.1.2. Localização.....	8
2.1.3. Geologia, solos e vegetação.....	9
2.1.4. Relevo.....	11
2.1.5. Aspectos climáticos.....	11
2.1.5.1. Ventos.....	13
2.1.5.2. Pressão atmosférica.....	17
2.1.5.3. Temperatura.....	17
2.1.5.4. Chuvas.....	18
2.2. Composição química das chuvas.....	19
2.2.1. Formas de coleta de amostras.....	19
2.2.2. Fatores que condicionam a química das águas	22

	Página
2.2.3. Técnicas quimiométricas na caracterização química das águas.....	28
2.2.4. Natureza e origem da precipitação ácida.....	30
3. EXPERIMENTAL.....	37
3.1. Materiais.....	39
3.2. Métodos.....	41
3.2.1. Procedimentos de coleta de amostras.....	41
3.2.2. Métodos de análises químicas.....	43
. Sódio e potássio.....	44
. Cálcio e magnésio.....	44
. Sulfato.....	44
. Cloreto.....	45
. Amônio.....	45
. Fosfato total.....	45
. pH.....	45
3.2.3. Métodos matemáticos e estatísticos....	46
3.2.3.1. Estruturação do conjunto de dados..	46
3.2.3.2. Sistema computacional ARTHUR.....	48
3.2.3.2.1. Autoescalamento.....	48
3.2.3.2.2. Correlação.....	50
3.2.3.2.3. Índice de Fischer.....	51
3.2.3.2.4. Análise de componentes principais.....	53
3.2.3.2.5. Rotação Varimax.....	56

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. Pluviometria.....	58
4.2. Composição química da precipitação total.....	61
4.3. pH.....	85
5. CONCLUSÕES.....	87
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
7. APÊNDICE.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Localização geográfica do município de Cubatão, São Paulo.....	10
2	Topografia do município de Cubatão, São Paulo..	12
3	Fluxo de vento observado em Cubatão no período noturno, sob condições de alta pressão (anticiclone).....	14
4	Fluxo de vento observado em Cubatão, no período diurno, sob condições de alta pressão (anticiclone).....	16
5	Localização das estações de amostragens.....	38
6	Coletor de precipitação.....	40
7	Construção da matriz de dados (X).....	46
8	Índices de Fischer: (a) alto e (b) baixo, envolvidos na discriminação de um par de categorias (I e II).....	52

Figura		Página
9A	Distribuição mensal da pluviometria de 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Cubatão Centro e Vila Parisi.....	59
9B	Distribuição mensal da pluviometria de 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Santos e Serra do Mar.....	60
10A	Variações sazonais nos teores de Ca^{2+} (mg/l) contidos nas precipitações totais das estações de Cubatão Centro e Vila Parisi, em função da pluviometria (mm), para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.....	64
10B	Variações sazonais nos teores de Ca^{2+} (mg/l) contidos nas precipitações totais das estações de Santos e Serra do Mar, em função da pluviometria (mm), para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.....	65
11	Importância dos ions SO_4^{2-} e Ca^{2+} na separação das chuvas de Vila Parisi em relação às demais estações de coleta.....	79
12	Projeção do conjunto total na primeira (CP_1) e segunda (CP_2) componentes principais.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Postos pluviométricos envolvidos no estudo.....	42
2	Conjunto de dados originais referente a água das chuvas de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.....	114
3	Composição do conjunto de dados.....	147
4	Distribuição mensal da pluviometria (mm) de 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar.....	121
5	Distribuição mensal do número de dias de chuva para 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar.....	122
6	Composição iônica média (mg/l) da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.....	62

Tabela	Página	
7	Composição iônica (mg/l) da precipitação total de algumas regiões do mundo.....	68
8	Razões aproximadas entre os ions contidos na água do mar e na água da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.....	71
9	Principais coeficientes de correlação (r) para os ions da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir da equação 4.....	75
10	Índices de Fischer (I.F.), para os ions contidos na precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir das equações 5 e 6.....	77
11	Valores dos pesos (loadings) para as quatro componentes principais da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir das equações 7 a 10.....	81

Tabela

Página

12	Valores dos pesos após rotação (Varimax) para as quatro componentes principais da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir das equações 11 e 12.....	84
----	--	----

TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA AVALIAÇÃO DA ÁGUA DAS CHUVAS EM CUBATÃO, SP.

Autora: MARILDA ZANONI MARIOTTI ABBAS

Orientador: PROF. DR. ROY EDWARD BRUNS

RESUMO

Com o objetivo de avaliar a composição química da precipitação total (úmida + seca) de Cubatão, amostras de água de chuvas foram coletadas em várias localidades na região de Cubatão, no período de maio de 1984 a outubro de 1985. Níveis de alguns ions inorgânicos (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-}) foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, titulação e turbidimetria. Métodos quimiométricos (autoescalamento, correlação, índice de Fischer, componente principal e rotação Varimax de fatores) foram usados no tratamento dos dados. Os resultados mostraram que a concentração iônica na água das chuvas de Vila Parisi é maior do que a de Cubatão Centro, Santos e Serra do Mar. A composição iônica das chuvas de Vila Parisi está relacionada principalmente às atividades antropogênicas locais (poluição industrial). Nas demais áreas, além da influência deste fator sobre a qualidade das águas, existe também uma contribuição natural oceânica envolvendo os teores de Cl^- e Na^+ . Os resultados podem também ser explicados em função das condições de ventos e topografia da região, os quais influenciaram os diferentes índices pluviométricos.

TECHNIQUES CHEMOMETRIC IN THE EVALUATION OF RAINWATER IN CUBATÃO, SP.

Author: MARILDA ZANONI MARIOTTI ABBAS

Adviser: PROF. DR. ROY EDWARD BRUNS

SUMMARY

With the aim of estimating the chemical composition of bulk precipitation (wet + dry) in Cubatão, rainwater samples were collected at several localities in the Cubatão region during May 1984-October 1985. The levels of some inorganic ions (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-}) were measured by atomic absorption spectrophotometry, titration and turbidimetry. Chemometric methods (autoscaling, correlation, Fischer index, principal components and Varimax rotation of factors) were used in the data treatment. The results showed that ion concentration in rainwater from Vila Parisi is higher than those of Cubatão Centro, Santos and Serra do Mar. The ion composition of the Vila Parisi rainwater seems to be mainly determined by local anthropogenic activities (industrial pollution). Besides the influence of this factor on the water quality at the other locations, there is also a natural oceanic contribution involving Cl^- and Na^+ contents. The results could also be explained as a function of the region which influences the different pluviometric indices.

1. INTRODUÇÃO

Enquanto a química analítica através de suas técnicas instrumentais automatizadas tem facilitado a determinação quantitativa e qualitativa de espécies químicas, a quimiometria como um ramo desta ciência emprega técnicas extraídas da matemática e estatística aplicada, como ferramenta para auxiliar a análise e a interpretação dos resultados. Estas, quando aplicadas a um sistema químico, composto por mais de três variáveis, procuram encontrar relações importantes entre as medidas efetuadas, ou mesmo entre as amostras, tornando acessível o conhecimento da estrutura dos dados analisados.

Os princípios matemáticos e estatísticos básicos que envolvem algumas das técnicas difundidas em quimiometria, por exemplo, análise multivariada e reconhecimento de padrões, tem sido assimilados em outras ciências, como geologia (KOWALSKI et alii, 1972 ; JORESKOG et alii, 1976; DAVIS, 1973; ZAGATTO, 1981; BISANI et alii, 1983), agricultura (WILLIAMS, 1976; KWAN & KOWALSKI, 1978), direito (DUEWER & KOWALSKI, 1975; SAXBERG et alii, 1978), ecologia (PIELOU, 1984), medicina (KOWALSKI, 1975; JANSEN et alii, 1981), etc., mostrando assim a potencialidade de utilização destes métodos em outras áreas da pesquisa.

Com relação às ciências ambientais, pode-se citar estudos relativos à classificação de águas minerais e à verificação da autenticidade de águas comercializadas (SCARMÍNIO, 1981), à avaliação de índices de qualidade de águas subterrâneas (DAWDY & FEITH, 1967), águas superficiais (VANDEGINSTE & LERSEL, 1978; HARPER & KOWALSKI, 1979; BARTELS et alii, 1985), águas de irrigação e de escoamento (JOUNG et alii, 1979). As avaliações destes índices foram baseadas na análise de parâmetros físico-químicos dessas águas. Com esta mesma finalidade, conduziram-se estudos de poluição oceânica devido a presença de hidrocarbonetos e metais pesados utilizando-se moluscos (mexilhões) como bioindicadores (KWAN & CLARK, 1981; KVALHEIM et alii, 1983; POPHAM & D'AURIA, 1983). Em sedimentos de lagos procederam-se estudos da concentração de algumas espécies químicas, incluindo metais, da percentagem de matéria orgânica e granulometria desses substratos (HOPKE, 1976).

Em estudos da química da atmosfera, tais técnicas se revelaram satisfatórias na identificação de fontes de poluição do ar de regiões urbanas (BLIFFORD JUNIOR & MEEEXER, 1967; HOPKE et alii, 1976; GATZ, 1978; HENDRY & HIDY, 1979; ALPERT & HOPKE, 1980; ROSCOE et alii, 1982; KOUTRAKIS & SPENGLER, 1987), e de regiões ainda não muito alteradas (van SPEN & ADAMS, 1983). Quando aplicadas na análise de dados relativos à composição química da precipitação, foram úteis na identificação de fontes poluidoras das chuvas (KNUDSON et alii, 1977; THORNTON & EISENREICH, 1982; DUYSINGS et alii, 1986; MOLDAN et alii, 1987).

Muito embora tais recursos sejam ainda de utilização restrita neste tipo de estudo, a preocupação em se conhecer a natureza iônica das águas de precipitação, bem como seus efeitos ambientais, é verificada em períodos que antecedem a um século (COWLING, 1982).

Em virtude de as gotas de chuva removerem com facilidade gases e partículas presentes no ar, a precipitação é tida como um agente depurador da atmosfera (PETRENCHUK & SELEZNEVA, 1970 ; GALLOWAY & COWLING, 1978). Contudo, a presença de substâncias resultantes deste processo altera a composição iônica das chuvas, provocando perturbações por vezes irreversíveis no ambiente. Muitos estudos revelaram que os efeitos decorrentes das alterações físico-químicas das chuvas estendiam-se às áreas agrícolas e florestais, aos solos, às obras civis e arquitetônicas e à saúde humana (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1979; SUÉCIA, Ministério de Agricultura, 1982).

Nas últimas décadas, este assunto tem sido amplamente debatido em alguns países norte-americanos e europeus ao se depa- rarem com seus recursos naturais ameaçados, uma vez que a poluição do ar e das chuvas, tornou-se uma questão além fronteiras. Na Suécia, por exemplo, o alerta para o problema ocorreu na década de cinquenta, quando os lagos apresentaram sintomas de degradação, levando ao extermínio inúmeras espécies de peixes (SUÉCIA, Ministério de Agricultura, 1982).

A carência de conhecimentos das interações existentes entre as causas e efeitos dessas águas de precipitação, levou a comunidade científica internacional a adotar rotineiramente a análise da composição iônica das chuvas.

Em âmbito nacional, entretanto, a ausência de estudos sobre o assunto tem limitado este conhecimento justificando estudos, principalmente em regiões poluídas, como Cubatão, onde os elevados índices de poluição do ar já foram reconhecidos e mensurados (SALVADOR FILHO et alii, 1981; ORSINI et alii, 1982; ROSSINI et alii, 1983).

A urgência de medidas eficazes de controle da poluição ambiental de Cubatão, levou a CETESB em 1983 à implantação de um amplo programa de levantamento de dados, além de projetos de educação ambiental e participação comunitária (GALVÃO FILHO et alii, 1985). Neste projeto, a caracterização iônica das chuvas integrou as prioridades relativas ao monitoramento da qualidade das águas, dando início em 1984 a uma extensa campanha de amostragem de chuvas na região de Cubatão (LOPEZ, 1984-85).

Alguns dos resultados obtidos neste projeto forneceram subsídios para a realização do presente estudo que por sua vez objetiva:

- a) determinar a composição iônica da precipitação total (úmida+seca) através de determinações qualitativas e quantitativas de alguns constituintes inorgânicos tais como: sódio, cálcio, potássio, mag

nésio, cloreto, sulfato, amônio e fosfato total, presentes em amostras coletadas nas regiões de Cubatão e Santos;

- b) sugerir o uso de técnicas de análise multivariada de dados (autoescolonamento, correlação, índice de Fischer, componentes principais e representações gráficas, rotação Varimax de fatores), como ferramenta para auxiliar a análise e a interpretação dos resultados obtidos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Caracterização da região de Cubatão

2.1.1. Histórico

A evolução do ecossistema de Cubatão como um todo, tem sido marcada por intervenções antrópicas distintas. Mudanças ambientais ocorreram sob o domínio de civilizações primitivas (sedentárias e nômades), as quais utilizavam os recursos naturais da região como meio de subsistência (BRANCO, 1984).

A partir da colonização portuguesa, verificou-se uma influência mais agressiva ao meio, uma vez que atividades como: queimadas, ciclo agrícola (cana-de-açúcar, banana, cereais, café), extração de lenha para a produção de carvão vegetal, desmatamento para a construção de habitações, exploração de portos de areia, abertura de estradas e aterros de mangues, exploração do mangue pelos curtumes, foram iniciadas (BRANCO, 1984; BRAGANÇA et alii, 1987; SILVA FILHO, 1988).

Contudo, segundo GOLDENSTEIN (1972), as verdadeiras consequências prejudiciais a este ecossistema, surgiram a partir do processo de industrialização, tanto em sua primeira fase (1912-1918),

como em sua segunda fase (1950 até os dias atuais). O período transitório (1918-1950) não acompanhou o mesmo ritmo de desenvolvimento observado nas demais etapas, com exceção da construção da LIGHT (1926 - 1933), visando a ampliação do potencial energético da metrópole. Ainda nesta fase, as dificuldades de importação de matéria-prima durante a guerra limitaram naturalmente a expansão industrial em Cubatão. O estabelecimento do complexo petroquímico e siderúrgico foi o marco da segunda etapa de industrialização. A sua implantação supriu as necessidades de expansão e descentralização do parque industrial de São Paulo, sem contudo, ter ocorrido uma avaliação prévia da vocação ambiental da região. A proximidade de Cubatão com o porto de Santos e a existência de transporte rodo-ferroviário ligando a Baixada Santista ao Planalto, foram fatores decisivos para a escolha do local.

Atualmente, mais de vinte complexos industriais de base relacionados ao refino do petróleo e derivados, à siderurgia, às cimenteiras e às indústrias de papel e fertilizantes se concentram em uma estreita planície de mangues aterrados (40 Km²), sopé da Serra do Mar. Operam neste local, cerca de 111 fábricas, responsáveis por 300 fontes poluidoras do ar, água e solo (GALVÃO FILHO, 1987). Segundo SALVADOR FILHO et alii, (1981), as indústrias químicas (fertilizantes, petróleo e correlatas) são responsáveis pelas mais expressivas emisões de poluentes atmosféricos, aparecendo em segundo plano as indústrias siderúrgicas. Esses poluentes ocorrem na forma de partículas, gases e vapores (GUIMARÃES & LAZZARINI, 1985).

Estudos meteorológicos e de qualidade do ar evidenciam na região a presença de duas bacias aéreas: a de Cubatão e a de Vila Parisi. Estas bacias se apresentam distintas entre si em função, entre outras coisas, do tipo de indústria predominante, de sua localização e dos processos envolvidos na produção. As emissões gasosas orgânicas resultantes da combustão do petróleo e derivados, predominam em Cubatão Centro. Já em Vila Parisi (Vale do Mogi), destacam-se as emissões de material particulado originárias dos complexos de fertilizantes, cimento e aço (ORSINI et alii, 1982; MILLER et alii, 1985).

Com a manutenção e a expansão da atividade industrial, seguiu-se paralelamente um processo contínuo de degradação ambiental. Consequências evidentes desta atividade podem ser verificadas na vegetação circundante ao parque industrial Serra do Mar (Paranapiacaba, Morrão e Cubatão), que é afetada sobretudo pela poluição atmosférica existente (BRAGANÇA et alii, 1987). Sabe-se ainda, que esta poluição estende-se a outros compartimentos (águas superficiais e solos) do ecossistema (VASCONCELOS & ABREU, 1987), o que pode comprometer a integridade das comunidades bióticas.

2.1.2. Localização

A região estudada, abrange em sua maior parte, áreas do município de Cubatão. Tal município, ocupa a porção sudeste do Estado de São Paulo, entre as latitudes 23°50' e 24°00' sul e 46°20'

e 46°30' longitudes oeste, possuindo uma área de 160 Km². Os limites territoriais são distintos tanto no setor norte quanto no sul, marcados respectivamente pelas escarpas e esporões do Planalto Atlântico Paulistano (Serra do Mar), e pelos municípios litorâneos de São Vicente e Santos (ROSSIN et alii, 1983). Embora não seja banhado pelo Oceano Atlântico, Cubatão integra a área central do litoral paulista conhecida por Baixada Santista (Figura 1), que por sua vez representa o elo entre o Litoral Norte e Sul do Estado (CETESB, 1985a).

2.1.3. Geologia, solos e vegetação

O município de Cubatão é constituído geologicamente pelo embasamento cristalino e cobertura sedimentar litorânea, de acordo com a classificação de RODRIGUES (1965).

O embasamento cristalino é de idade pré-devoniana e possui como material de origem, granitos e gnaisses. Segundo o levantamento de solos do Estado de São Paulo a nível de reconhecimento, cerca de 69 Km² da área total mapeada (143 Km²), correspondem aos Solos Campos do Jordão associado ao Litossol fase substrato granito gnaisse (LJ + Li - gr). A vegetação que se observa nesta associação de solos, é a Floresta Latifoliada Tropical (BRASIL, Ministério da Agricultura, 1960).

A cobertura sedimentar é de idade cenozóica, formada a partir de processos de sedimentação fluvio-marinhos. Neste tipo

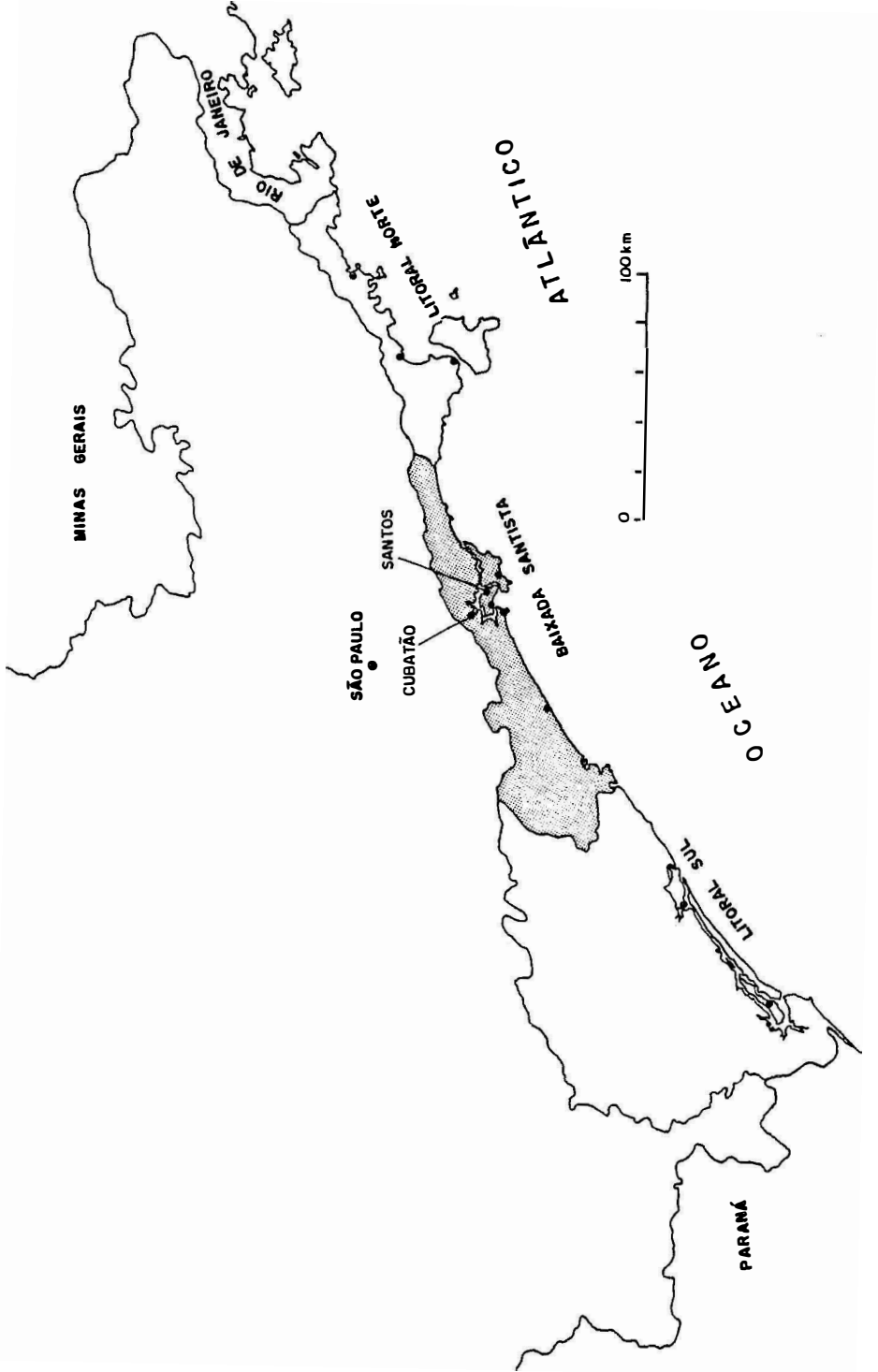


Figura 1. Localização geográfica do município de Cubatão, São Paulo.

Fonte: CETESB (1985a)

de terreno foram identificados 74 Km² de Solos Podzol-Hidromórficos associados aos Solos Hidromórficos (PH + HI). As áreas ocupadas por esta associação de solos, acham-se encobertas por manguezais e vegetação litorânea denominada "jundu" ou "nhundu" (BRASIL, Ministério da Agricultura, 1960).

2.1.4. Relevo

Ambas as áreas geológicas são responsáveis pelas duas formas de relevo existentes na Baixada Santista, conferindo à região contrastes morfológicos acentuados. Nos trechos referentes às superfícies cristalinas, o relevo é montanhoso em 58% do território, com altitudes que variam entre 200 e 1000 metros, correspondendo respectivamente a morros e serras. Estas elevações são intercaladas pela ampla baixada litorânea sedimentar, que representam 42% do território, e possuem declividade quase nula (RODRIGUES, 1965; CETESB, 1985b). Na Figura 2, estão representadas as irregularidades topográficas citadas.

2.1.5. Aspectos climáticos

Segundo NIMER (1972), a região apresenta uma climatologia diversificada com relação ao regime térmico e pluviométrico, característico da região sudeste brasileira. Estas variações são devi

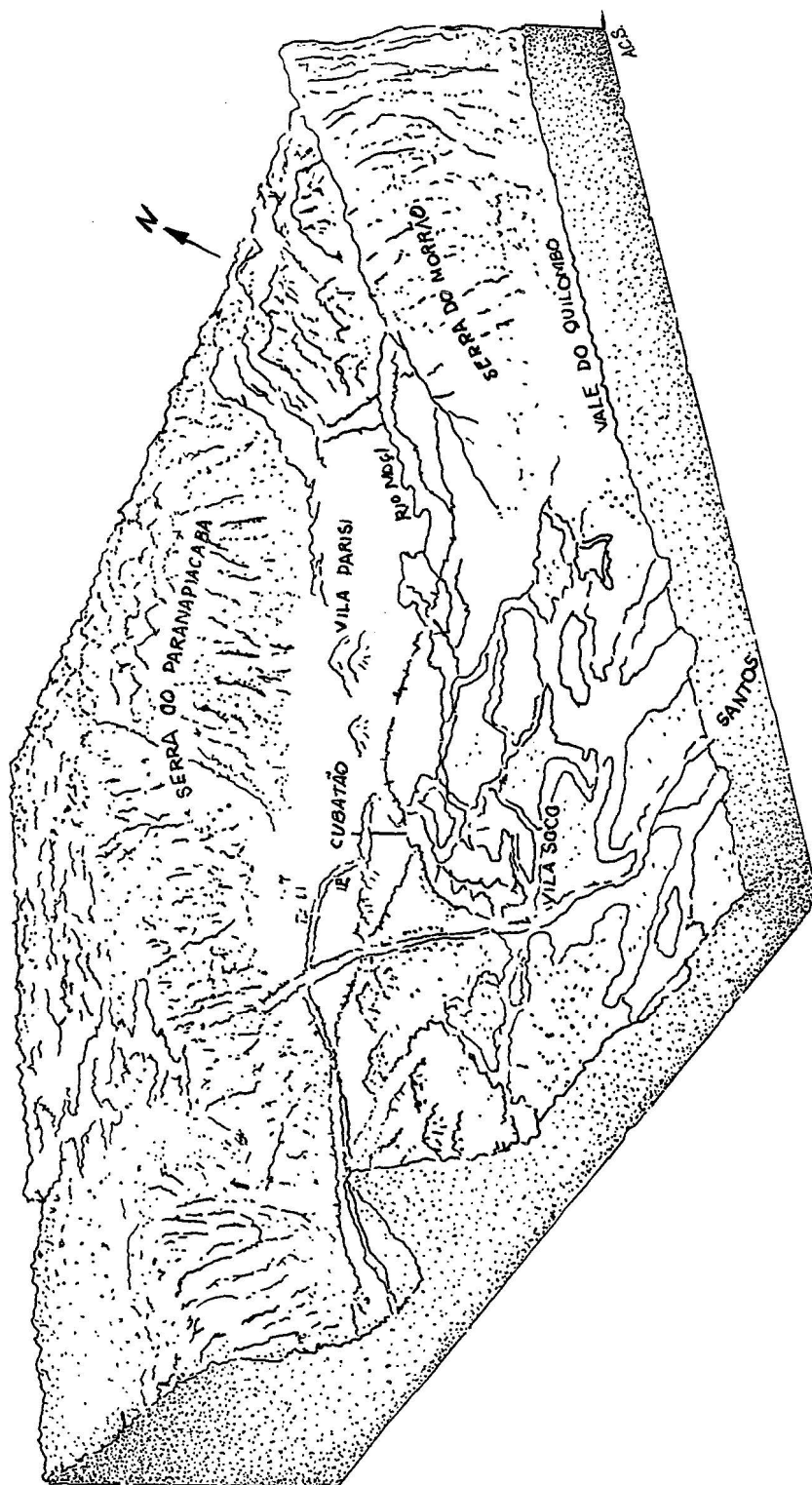


Figura 2. Topografia do município de Cubatão, São Paulo

Fonte: OLIVEIRA (1985)

das a influência marcante exercida pelo trópico, oceano, relevo e sistema de circulação atmosférica.

A região de Cubatão localizada em posição estratégica a estes fatores e sujeita a uma intensa urbanização, encontra-se praticamente individualizada das demais áreas da Baixada Santista, apresentando características climáticas distintas, somente relevadas a nível micrometeorológico (OLIVEIRA & SAGULA, 1985). Isto explica porque os inúmeros sistemas mundiais de classificação climática a nível de macroescala não definem adequadamente o clima local.

2.1.5.1. Ventos

Baseado em estudos experimentais envolvendo a análise do fluxo de vento de superfície em Cubatão, OLIVEIRA & SAGULA (1985) observaram que esta variável é totalmente influenciada pela topografia local, com velocidade média de 1,5 m/s. Durante a noite e madrugada, o resfriamento da Serra do Mar dá origem a ventos norte-nordeste (brisa terrestre), que juntamente com as correntes descendentes (catábicas) sopram em direção ao oceano. No Vale do Mogi, o ar frio do topo da Serra, é drenado para o fundo do vale, caracterizando um movimento circular fraco na área de Vila Parisi (Figura 3). No período diurno, o aquecimento da Serra do Mar, induz à formação de ventos sul-sudoeste (brisa marítima), que juntamente com as correntes ascen

denes (anabáticas) sopram em direção ao continente (Figura 4).

Segundo estes mesmo autores, a presença de anticiclones principalmente no inverno causam alta estabilidade atmosférica, favorável a ocorrência de inversões térmicas que se prolongam por vários dias na região. Esta situação impede a dissipação dos poluentes, levando a episódios críticos de poluição do ar. Neste período, pode ocorrer ventos de baixa velocidade ou momentos de calmaria (ausência de ventilação). O deslocamento do anticiclone para o oceano, induz a rajadas de ventos (nordeste-noroeste) fortes (acima de 10 m/s), provocando a ressuspensão de partículas depositadas no solo e nos pátios das indústrias, causando aumentos bruscos nas concentrações de poeiras na atmosfera.

Contudo, a necessidade de conhecimentos acerca da circulação dos poluentes na atmosfera da região, conduziu a uma análise vertical do fluxo de vento neste local (OLIVEIRA¹). Do ponto de vista micrometeorológico, os resultados revelaram que o comportamento dos ventos diurno e noturno anteriormente observados, se mantiveram nas direções citadas até aproximadamente a uma altura de 300 m. A partir desta (até 1000 m), foram observadas a presença de correntes atmosféricas se movimentando em sentido contrário.

¹OLIVEIRA, S. de. (Instituto Nacional de Meteorologia, 7º Distrito, São Paulo) Comunicação Pessoal, 1988.

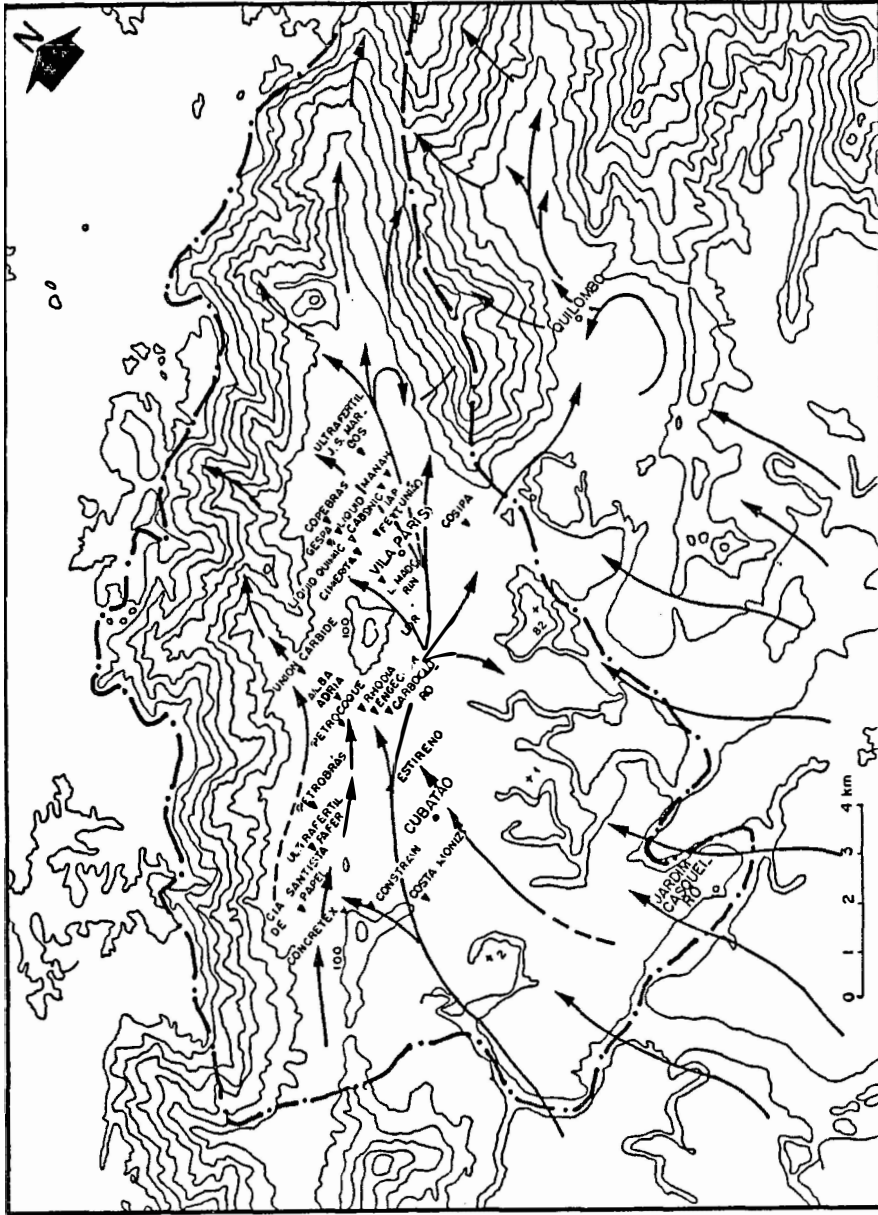


Figura 4. Fluxo de vento observado em Cubatão no período diurno, sob condições de alta pressão (anticiclone).

Fonte: OLIVEIRA & SAGUA (1985)

2.1.5.2. Pressão atmosférica

A pressão atmosférica é de 1013,2 mb (maio a setembro), oscilando entre 1014 e 1018 mb (OLIVEIRA,1985) indicando com isso a presença de anticiclones semiestacionários na região, e estabilidade atmosférica.

2.1.5.3. Temperatura

De acordo com OLIVEIRA (1985), a temperatura do ar em Cubatão sofre uma variação horária devido a ocorrência do resfriamento noturno e aquecimento diurno da superfície do solo. Esta situação caracteriza respectivamente na região, períodos de estabilidade e instabilidade termodinâmica. A estabilidade noturna está relacionada a um baixo poder diluidor da atmosfera, enquanto que sob condições de instabilidade diurna, observa-se o início da dispersão atmosférica.

O mesmo autor afirma que em qualquer mês do ano, a temperatura média de Cubatão é superior à de Santos (17-25°C), evidenciando a presença do efeito de ilha de calor decorrente da concentração industrial, ocupação urbana, etc. Esta situação, torna a região bastante desconfortável do ponto de vista térmico, uma vez que contribui para que no centro da cidade de Cubatão, se verifique uma taxa calou

rífica 10°C mais elevada do que nos arredores.

2.1.5.4. Chuvas

A chuva ou precipitação pluviométrica é a principal forma pela qual a água retorna da atmosfera para o solo nas regiões tropicais e subtropicais. A chuva tem sua origem nas nuvens, que por sua vez são formadas pela expansão e conseqüente resfriamento do ar ascendente. Na presença de núcleos de condensação (aerossóis marinhos, urbano-industriais, etc.), o vapor d'água se condensa originando gotículas. Por crescimento e aglutinação, estas atingem uma dimensão, de tal modo que o peso (gravidade) anula as forças ascendentes exercidas sobre as mesmas, dando início ao processo de precipitação (REICHARDT, 1987; TUBELIS & NASCIMENTO, 1980a; TUBELIS & NASCIMENTO, 1980b).

De acordo com OLIVEIRA (1985), a precipitação na região de Cubatão é de caráter orográfico e influenciada pelo avanço de sistemas frontais e brisa marítima. A sua distribuição na região é dependente dos ventos sudoeste e oeste-noroeste.

2.2. Composição química das chuvas

2.2.1. Formas de coleta de amostras

A busca de dados cada vez mais precisos acerca da química da precipitação tem despertado o interesse em torno da metodologia adotada na coleta desse substrato. A diversidade, tanto dos procedimentos, como das técnicas analíticas em uso, é uma característica inerente a este tipo de estudo. Segundo GALLOWAY & LIKENS (1976), as etapas mais limitantes nos trabalhos sobre o assunto, são relativas à coleta e armazenamento das amostras, envolvendo: tipo de coletor, mudanças geoquímicas ou biológicas das águas após a coleta, armazenamento, lixiviação ou adsorção de substâncias na superfície coletora, intervalo de amostragem entre e intra eventos de precipitação, etc.

Procurando estabelecer melhorias nos procedimentos de amostragens, esses mesmos autores enfatizaram ser importante estabelecer previamente qual o componente da precipitação atmosférica a ser amostrado (GALLOWAY & LIKENS, 1978). Assim subdividiram-se na:

- a) precipitação úmida: elementos depositados por ocasião da chuva e neve;
- b) deposição seca: partículas, aerossóis e gases depositados pela ação gravitacional, impactação (choque) e adsorção, respectivamente;
- c) precipitação total: mistura da precipitação úmida e deposição seca.

A distinção entre chuva e precipitação total, nem sempre é mencionada nestes estudos. Entretanto, WHITEHEAD & FETH (1964), revelaram que cada componente apresenta características iônicas próprias, pois em seus estudos, amostras de precipitação total apresentaram concentrações quatro a dez vezes mais elevadas do que as águas de chuva em uma mesma localidade. A maior percentagem desta mineralização foi derivada da deposição seca sobre o coletor. Segundo estes autores, a precipitação total é um componente extremamente importante quando se deseja averiguar a contribuição da mineralização atmosférica na qualidade química das águas naturais. Contudo, quando o objetivo envolver a composição química da precipitação úmida, a influência da deposição seca deve ser excluída das amostras (GALLOWAY & LIKENS, 1978).

Em função da natureza do componente a ser amostrado, são definidos basicamente três tipos de coletores:

- a) coletores úmidos: coletam apenas a fração úmida;
- b) coletores seco-úmidos: coletam automaticamente a fração seca e úmida em recipientes separados;
- c) coletores totais: coletam a mistura da fração úmida e seca no mesmo recipiente, através de uma superfície coletora continuamente aberta para a atmosfera. Por se tratar de um modelo de fácil execução e baixo custo, são os mais usados em estudos da química da precipitação (COSCIO et alii, 1982).

GALLOWAY & LIKENS (1976) testando a eficiência de dez diferentes modelos de coletores úmidos, seco-úmidos e totais, verificaram que:

- a) para a análise química orgânica das chuvas, deverão ser empregados materiais de vidro, aço inoxidável ou alumínio, e para a análise química inorgânica, recipientes plásticos;
- b) no uso de um coletor automático, este deve ser resistente, capaz de suportar longos períodos no campo. COSCIO et alii (1982), também propuseram a utilização de um coletor automático, altamente sofisticado;
- c) em estudos que requerem alto grau de precisão, as amostras deverão ser coletadas logo após a chuva. Dependendo dos parâmetros químicos a serem analisados, as coletas poderão ser efetuadas semanalmente, se o pH for menor que 4,5;
- d) via de regra, as análises químicas deverão ser conduzidas imediatamente após a coleta. Na impossibilidade, acondicionar as amostras a 4°C (pH < 4,5). O uso de preservativos como biocidas devem ser evitados, reduzindo-se o tempo de amostragem. SEYMOUR & STOUT (1983) coletaram amostras parceladas de chuva (0,23 mm) durante um único evento de precipitação, e, verificaram a importância da redução do tempo de amostragem na avaliação das alterações químicas das águas. No entanto, intervalos de um mês, uma semana ou um dia, são frequentemente considerados na coleta das amostras.

Contudo, as dificuldades que envolvem a coleta da chuva não se resumem aos itens mencionados. RODDA & SMITH (1986), observaram a influência de outros fatores, como a altura do coletor, a velocidade do vento acima da superfície coletora e a evaporação da amostra. LEWIS JUNIOR & GRANT (1978), chamaram a atenção também para os problemas relativos a textura e composição das superfícies coletoras, contaminação por pássaros, insetos, pólen, elementos orgânicos liberados da vegetação local, etc. Estes mesmos autores sugeriram ainda que o coletor de precipitação total deve ter uma superfície coletora de aproximadamente 8.300 cm^2 em regiões de baixa pluviometria e de 1.200 cm^2 em locais onde as chuvas são abundantes. O volume aproximado de água requerido para determinar em torno de 14 espécies químicas de interesse ambiental (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_3^+ , NO_3^- , N orgânico dissolvido, PO_4^{3-} , P orgânico dissolvido, C orgânico dissolvido e Si) é de 1,2 litros, observando os métodos de análise mais sensíveis (absorção atômica, cromatografia gasosa, etc.).

2.2.2. Fatores que condicionam a química das águas

A variável precipitação pluviométrica, há tempo tem sido investigada no tocante à sua distribuição temporal e espacial para a definição de climas (TUBELIS & NASCIMENTO, 1980b). Contudo, o conhecimento da natureza química destas águas data das últimas décadas e atualmente integra os principais estudos relativos à química da atmosfera (SPAR, 1967).

Ainda que em quantidades variáveis, sabe-se que as principais espécies químicas presentes na precipitação de qualquer região do planeta são: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- (MELLO & MOTTA, 1987). Estas, conferem a água das chuvas um teor de impurezas, que dependendo de sua origem, podem ser naturais ou artificiais. Segundo COLIN *et alii* (1987), a incorporação dos elementos à água pode ocorrer durante o processo de formação da precipitação, onde os aerossóis atuam como núcleos de condensação; ou por remoção dos poluentes, durante a queda das chuvas. Ao encontrarem seu caminho nas águas pluviais, os poluentes alteram a natureza iônica deste substrato, acarretando na maioria das vezes, prejuízos aos meios receptores: acidificação de lagos, rios e águas subterrâneas, resultando em declínio e desaparecimento de peixes, algas, etc; possíveis reduções na produtividade de florestas, danos em culturas agrícolas, deterioração de obras civis e arquitetônicas, contaminação do suprimento de água potável por metais, etc (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1979).

De acordo com COWLING (1982), a influência da poluição do ar sobre a composição química da chuva foi observada pela primeira vez por SMITH (1852), em áreas industriais de Manchester, Inglaterra. No livro "Air and rain: the beginning of a chemical climatology", SMITH (1872), enunciou o termo "chuva ácida" e inúmeras das principais idéias que atualmente caracterizam o assunto e suas consequências ambientais. Baseando-se em estudos desenvolvidos na Inglaterra, Escócia e Alemanha, observou que a química da chuva era influenciada por fatores, tais como: a combustão do carvão, a de

composição da matéria orgânica, a direção do vento, a proximidade do oceano, a quantidade e frequência da chuva. Nesta ocasião, SMITH também propôs com detalhes alguns procedimentos de coleta e análise da precipitação. No entanto segundo COWLING (1982), a divulgação destes estudos e conceitos, somente ocorreram em 1981 por GORHAM. Desde então, trabalhos cada vez mais frequentes sobre a química das chuvas tem confirmado as idéias pioneiras de SMITH.

Embora MELLO & MOTTA (1987) identifiquem uma fonte predominantemente marinha para Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , a presença destas espécies nas chuvas pode estar associada a fatores diversos.

Dentre as fontes naturais, THORNTON et alii (1981) reconheceram que além do oceano, as poeiras do solo e as emissões vulcânicas são também importantes. A fonte artificial é representada pelas emissões resultantes das atividades humanas, sendo que as mais expressivas segundo DIX (1981), são originárias:

- a) da queima de combustíveis para a produção de energia;
- b) dos veículos de transportes movidos à petróleo e derivados;
- c) de resíduos gasosos, poeiras e calor emanados das indústrias químicas e metalúrgicas, das indústrias de cimentos, tijolos e areias e das estações geradoras de energia elétrica.

JUNGE & WERBY (1958), observaram que os teores de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- nas chuvas de várias regiões dos Estados

Unidos foram influenciados pelo solo e oceano. Porém, um excesso de SO_4^{2-} registrado em áreas continentais foi relacionado a decomposição da matéria orgânica e fontes de poluição industrial.

VISSER (1961) ressaltou que as ocorrências de Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , bem como de Ca^{2+} , PO_4^{3-} e compostos nitrogenados nas chuvas de Kampala (Uganda), foram influenciadas respectivamente pelas águas do Lago Vitória e poeiras do solo. Woodcock & Mordy¹, citados por VISSER (1961), constataram que a presença de extensos ambientes aquáticos pode afetar a natureza iônica da chuva.

STALLARD & EDMOND (1981) verificaram a influência das fontes marinhas e terrestres na química da precipitação ao longo da Bacia Amazônica (desde o Atlântico à Iquitos, Peru). Concentrações de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Cl^- registrados nas chuvas foram semelhantes aos teores iônicos oceânicos para estes ions. A fonte terrestre contribuiu com teores de K^+ , Ca^{2+} , S, P e N, decorrentes das emissões gasosas e partículas resultantes das atividades biológicas, queima da vegetação, etc.

TAVARES et alii (1983) observaram que a química da chuva e material particulado coletados em Ubatuba (Litoral Norte do Estado de São Paulo), São José dos Campos (Vale do Paraíba) e Campos do Jordão (Serra da Mantiqueira), foram controlados por processos na

¹ WOODCOCK, A.H. & MORDY, W.A. Salt nuclei wind and daily rainfall in Hawaii, Tellus, Kopenhagem, 7:291-300, 1955.

turais e antropogênicos. O decréscimo nos teores de Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- presentes em ambas as amostras foi verificado a medida que as regiões distanciaram da costa marinha. Este comportamento revelou ser o oceano a fonte principal destes ions na chuva. Os teores de Ca^{2+} e K^+ , foram influenciados por fontes continentais, provavelmente originárias do solo e vegetação. Concentrações de material particulado foram expressivas em São José dos Campos por influência do grau de industrialização existente. Em função dos baixos teores iônicos registrados nas chuvas de Campos do Jordão, esta foi considerada uma região que ainda mantém características de um ambiente natural.

Segundo HENDRY et alii (1981), informações acerca do conteúdo de fósforo nas águas de chuva são relativamente escassos e recentes. Nas últimas décadas a presença deste elemento tem sido intensivamente investigada nas chuvas de várias localidades da Flórida. O objetivo destes estudos era determinar o aporte deste elemento no ecossistema, bem como o seu papel na eutroficação de pequenos lagos da região. Sendo o fósforo de ciclo do tipo sedimentar, fluxos deste elemento são verificados com predominância nos compartimentos solo-rocha-água. A deposição atmosférica de fósforo ocorre através de partículas resultantes das atividades relativas à agricultura, mineração e queimadas. Amostras de chuvas coletadas em vinte e quatro locais da Flórida, revelaram altos teores deste elemento em áreas de mineração de fosfato. Baixas concentrações foram observadas em regiões florestadas e costeiras.

A composição química da chuva pode, no entanto, sofrer variações em função do relevo e da climatologia, conforme demonstrou o estudo de MATVEEV (1970), desenvolvido em regiões do continente Antártico.

RIBEIRO FILHO (1975) observou o comportamento de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ nas chuvas de certas áreas costeiras e não costeiras do Estado da Bahia. Para as estações mais próximas da costa (Salvador, Cruz das Almas e Serrinha), as razões $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, permaneceram constantes devido a presença de ventos alísios. Aumentos destas razões foram observados sob incidência de massas continentais. A razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ próxima ao valor marinho, revelou a contribuição oceânica destes ions na precipitação. Nas estações não-costeiras (Jaguaquara, Itaberaba, Jacobina e Lençóis), as razões $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ e K^+/Na^+ aumentaram devido ao excesso de Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ originários de poeiras continentais.

TANAKA et alii (1980) investigaram a influência de diferentes regimes de fluxos de vento na composição química das chuvas de Tallahassee, Flórida, cerca de 50 Km do Golfo do México. A precipitação sob o domínio de ventos norte originária de áreas poluídas e continentais, apresentou teores iônicos diferenciados daquela sob regime de ventos sul (Golfo do México). Nesta última, as concentrações iônicas foram menores e as altas correlações entre S , K^+ , Ca^{2+} e demais espécies analisadas, indicaram uma forte influência marinha.

2.2.3. Técnicas quimiométricas na caracterização química das águas

KNUDSON et alii (1977) investigaram a composição iônica das chuvas do Canal Puget, através da análise de componentes principais. Cada componente extraído contribuiu com 42,3%, 15,2% e 11,6%, totalizando 70% da variância dos dados. Os ions ressaltados nestes componentes sugeriram uma provável influência marinha de Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- e K^+ . As demais espécies determinadas (As, Sb, Cd, Cu, NO_3^- , H^+) estiveram relacionadas com fontes industrial e urbana, respectivamente.

REID et alii (1981) verificaram através da análise estatística dos dados, quatro fontes responsáveis pelas variações iônicas das chuvas de Glendye, Escócia, contribuindo com 86,6% da variância total:

- a) oceano: Na^+ , Mg , Cl^- ;
- b) poluição industrial e queima de combustíveis fósseis: S e N;
- c) poeiras terrestres: Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} ;
- d) dejetos de animais: NH_4^+ .

THORNTON & EISENREICH (1982) observaram que a composição química da chuva pode variar em função do local, do tipo de solo, da cobertura vegetal e das práticas antropogênicas de utilização dos solos (agricultura, mineração). Três componentes principais

foram extraídas dos dados, contribuindo com 71% da variância. Dentre os ions analisados, destacaram-se dois grupos distintos: Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , NH_4^+ e metais pesados. Em áreas agrícolas, o solo contribuiu satisfatoriamente para a presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Juntamente com NH_4^+ , tais espécies foram responsáveis pelo caráter aproximadamente neutro da chuva. Em regiões florestadas, fontes antropogênicas voltadas à mineração e à industrialização, determinaram a ocorrência de SO_4^{2-} , NH_4^+ e a presença de baixas concentrações de metais na precipitação.

DUYSINGS et alii (1986) verificaram a influência de fontes terrestre e marinha nas chuvas do aquífero Tenkink, Holanda. Estas informações foram extraídas de 70% da variância dos dados. As fontes terrestres envolveram:

- a) atividades industriais provenientes de Ruhr (Cl^- , SO_4^{2-});
- b) atividades rurais (NO_3^-);
- c) poeiras do solo (K^+ , Ca^{2+} e excesso de Na^+ e Mg^{2+}).

O oceano contribuiu com teores elevados de Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- , e com uma pequena parcela de K^+ e Ca^{2+} .

Correlações consideráveis entre Na^+ - Cl^- (0,79), Mg^{2+} - Cl^- (0,73), Na^+ - Mg^{2+} (0,90) e NH_4^+ - SO_4^{2-} (0,83), foram evidenciadas. Correlações entre os teores iônicos e direção do vento foram pouco relevantes neste estudo, exceto para o SO_4^{2-} . A presença deste íon na chuva esteve relacionada aos ventos de sul, e refletiram

a influência de uma área industrial situada a 70 Km ao sul da área estudada.

MOLDAN et alii (1987) submeteram os dados analíticos da química da precipitação da Tchecoslováquia à rotação Varimax. Os resultados identificaram que as fontes mais importantes na mineralização da água da chuva foram:

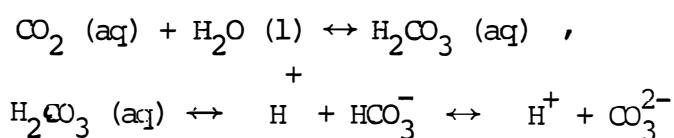
- a) queima de combustíveis fósseis: SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+}
 NO_3^- ;
- b) respingos marinhos: Na^+ , Cl^- ;
- c) poeiras do solo: K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ ;
- d) emissões de veículos: NO_3^- ;
- e) produção de cimento: SO_4^{2-} e Ca^{2+} .

2.2.4. Natureza e origem da precipitação ácida

Conforme observado por COWLING (1982); ABELSON (1983), etc, a ocorrência de precipitação ácida bem como seus efeitos ambientais não são fenômenos recentes. Contudo, a partir da Revolução Industrial, consumos crescentes de combustíveis fósseis têm conduzido a um aumento dos contaminantes atmosféricos, intensificando o processo de acidificação das chuvas (FRINK & VOIGHT, 1976).

De acordo com CORHAM (1976); COOPER JUNIOR et alii

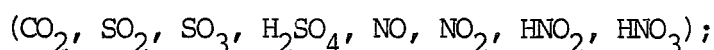
(1976), as reações que ocorrem na precipitação são decorrentes de uma ampla variedade de ácidos e bases originários tanto de fontes naturais quanto antropogênicas. São consideradas ácidas, chuvas com um pH inferior a 5,6 (HEM, 1970; KERR, 1981; SMITH, 1981; SAGE, 1982, etc.), decorrente do equilíbrio entre o CO₂ atmosférico e as moléculas de água, segundo as reações:



Outras espécies químicas atmosféricas também participam da acidez das chuvas, como por exemplo, ácidos minerais fortes (H₂SO₄ e HNO₃), ácidos orgânicos fracos (fórmico, acético, oxálico, benzóico) e ácidos de Bronsted (óxidos de Fe e Al). Os óxidos de enxofre e nitrogênio considerados os precursores da acidez da precipitação, estão na maioria das vezes associados à poluição do ar, devido a queima de combustíveis fósseis. Na água das chuvas a tendência destes compostos é de se manterem na forma dissociada (H⁺, SO₄²⁻ e H⁺, NO₃⁻), tornando a precipitação artificialmente mais ácida (pH < 5,6), KERR (1981), TABATABAI (1984).

STUMM et alii (1987) relataram que na formação da chuva ácida, três principais reações estão envolvidas:

a) oxidação em fase gasosa ou líquida originando óxidos de C, S e N

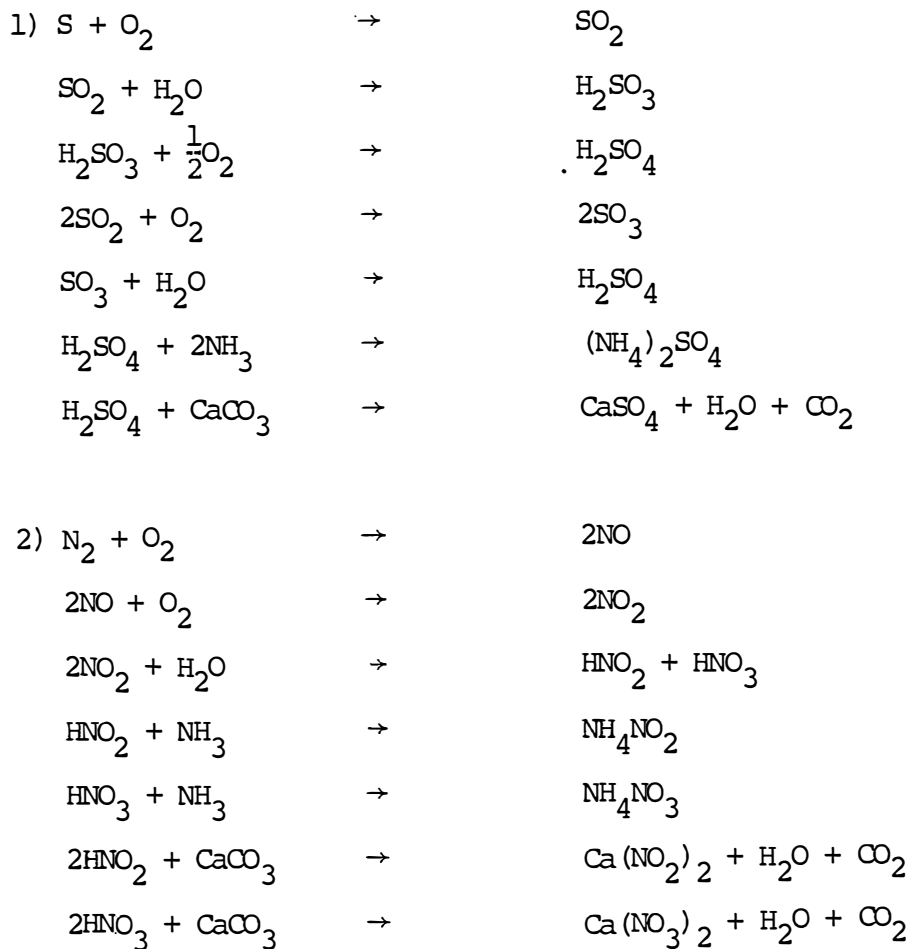


b) absorção de gases pela água e interações dos ácidos produzidos

(H_2SO_3 , H_2SO_4 , HNO_3) com os gases de amônia (NH_3) e carbonatos presentes em poeiras atmosféricas;

c) remoção e dissolução parcial de aerossóis na água sendo estes produzidos a partir da interação do vapor d'água e partículas marinhas e terrestres ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3).

As etapas que envolvem algumas destas reações, foram descritas por COOPER JUNIOR et alii (1976) como:



Contudo, a determinação do grau de alteração do pH da chuva a partir da influência antropogênica é ainda uma incógnita. Isto porque, o padrão natural de pH 5,6 não deve ser tomado como valor genérico para todo o globo. Índices naturais de pH podem variar em função das peculiaridades de cada região, conforme demonstram alguns estudos conduzidos por GALLOWAY et alii (1982). Assim, diferentes níveis de acidez das chuvas têm sido observados tanto em áreas distantes como próximas de centros urbanos e industrializados.

Na Amazônia venezuelana, HAINES et alii (1983) obtiveram valores médios de pH=4,7 (mínimo de 4,0 e máximo de 6,7), devido a formação de ácido sulfúrico, proveniente da oxidação do sulfeto de hidrogênio volatilizado de alagados da região. A presença de ácidos orgânicos como o fórmico (HCOOH) e o acético (CH₃COOH), devido à queima de biomassa, também contribuíram para os índices registrados.

Em regiões naturais do Alasca, Venezuela, Austrália, Bermuda e Oceano Índico, GALLOWAY et alii (1982) observaram que o pH variou entre 4,5 e 5,6. Neste caso a acidez das águas foi provavelmente controlada por uma mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos e pela ausência de compostos como NH₃ e CaCO₃.

No Parque Nacional da Tijuca, SILVA FILHO (1985) avaliou o grau médio de acidez das chuvas em 4,6 (mínimo de 3,8 e máximo de 5,4). Em seu trabalho, não foram quantificadas as espécies iônicas responsáveis por tais índices.

Em regiões industrializadas do sul da Suécia, GRANAT (1978) observou variações do pH das chuvas entre 4,1 e 4,6 devido à presença dos ácidos H_2SO_4 e HNO_3 . CHARLSON & RODHE (1982) identificaram valores de pH de 4,3 no norte da Europa e leste da América do Norte.

Estudos desenvolvidos por MELLO & MOTTA (1986) em Niterói - RJ, indicaram índices de pH=4,7 (mínimo de 4,3 e máximo de 5,3), os quais foram conseqüências da dissociação dos ácidos H_2SO_4 (83%) e HNO_3 (7%). A presença de SO_4^{2-} nas chuvas foi atribuída à hidrólise e oxidação do dióxido de enxofre atmosférico (73%) e sal marinho (27%). A maior parte do NO_3^- na chuva desta localidade foi formada a partir de óxidos de nitrogênio emitidos de veículos motorizados. Segundo estes mesmo autores, a presença de SO_4^{2-} e NO_3^- de correntes de emissões naturais, são significativos no processo de acidez da precipitação.

Segundo MELLO & MOTTA (1987), a amônia (NH_3) contribuiu para a alcalinidade das chuvas do Parque Nacional da Tijuca da seguinte maneira: a cada molécula que se hidrolizava na formação dos ions amônio (NH_4^+), um hidrogênio era consumido.

A água das chuvas contém também uma reserva iônica básica, constituída por material particulado rico em K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} de origem terrestre. A presença destes cátions nas águas, contribuiu para reduzir a acidez da precipitação (SAGE, 1982).

GORHAM (1976) ressaltou que as bases mais importantes envolvidas na neutralização das chuvas foram: Ca^{2+} , Na^+ e NH_3^+ presentes em suspensão na atmosfera. Este mesmo autor apontou outros elementos importantes no aumento da alcalinidade das chuvas, como por exemplo, a presença de aerossóis marinhos em regiões litorâneas, pólenes (Salmi¹, citado por GORHAM, 1976), poeiras de ruas não pavimentadas (TAMM & TROEDSON, 1955). Segundo TABATABAI (1984), Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na precipitação podem atuar como agentes neutralizadores de certos ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), produzidos a partir de gases de S, N e Cl, respectivamente. KASINA (1980) relatou que os componentes ácidos da precipitação podem ser parcialmente neutralizados por substâncias alcalinas presentes na forma de carbonatos, diferentes formas de óxidos e amônia. Este autor observou que a neutralização das chuvas de Cracovia, Polônia, foi ocasionada pela presença de compostos de cálcio emitidos artificialmente na atmosfera da região.

MOREIRA-NORDEMANN et alii (1983) enfatizaram que o pH de $6,2 \pm 0,45$ (mínimo de 5,8 e máximo de 6,8) das chuvas de Vila Parisi, em Cubatão, foi devido às emissões de material particulado contendo altos teores de fosfato, provenientes de indústrias de fertilizantes existentes neste local.

¹SALMI, M. The geological effect of dusty rains in Finland.

Eripainos Geologilchdesta, 6:6, 1969.

Em regiões não marinhas, ICHIKUNI (1978) relatou que a maior parte do cálcio encontrado na precipitação foi originária dos solos, fertilizantes ou de resíduos industriais. Entretanto, em regiões litorâneas, altos teores de cálcio podem resultar da ocorrência de fracionamento a partir do rompimento das bolhas ("bursting bubbles") da superfície do oceano (Sugawara et alii¹, Koyama et alii², citados por ICHIKUNI, 1978).

¹ SUGAWARA, K.; DANA, S.; KOYAMA, T. Separation of the components of atmospheric salts and their distribution. Bulletin of Chemical Society of Japan, Tokio, 22:47-52, 1949.

² KOYAMA, T. & SUGAWARA, K. Separation of the components of atmospheric salts and their distribution. Bulletin of Chemical Society of Japan, Tokio, 26:123-126, 1953.

3. EXPERIMENTAL

As etapas experimental e analítica que subsidiaram o presente estudo foram realizadas por ocasião do Projeto Controle da Poluição Ambiental em Cubatão, no período de maio de 1984 a outubro de 1985, propostas pela CETESB e com a colaboração do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), de São José dos Campos-SP.

O número reduzido de coletores de chuva disponíveis na ocasião do estudo foi um fator limitante na implantação da rede de amostragem. Da mesma forma, áreas que a princípio mostravam-se ideais para a instalação dos coletores, nem sempre foram selecionadas após o reconhecimento a nível de campo. As dificuldades de acesso aos locais, bem como a falta de segurança e manutenção dos coletores, influenciaram decisivamente na escolha dos locais. Com o apoio logístico da CETESB, quatro estações de amostragem foram então selecionadas (Figura 5), três delas localizadas no município de Cubatão (Cubatão Centro-CC, Vila Parisi-VP, Serra do Mar-SM) e uma no município de Santos (Santos-SS). Nas respectivas estações de amostragem, procedeu-se a instalação dos coletores da seguinte forma, a saber: em Cubatão Centro, o coletor foi fixado sobre o teto de um edifício de aproximadamente doze metros de altura, onde atua a regional da CETESB;

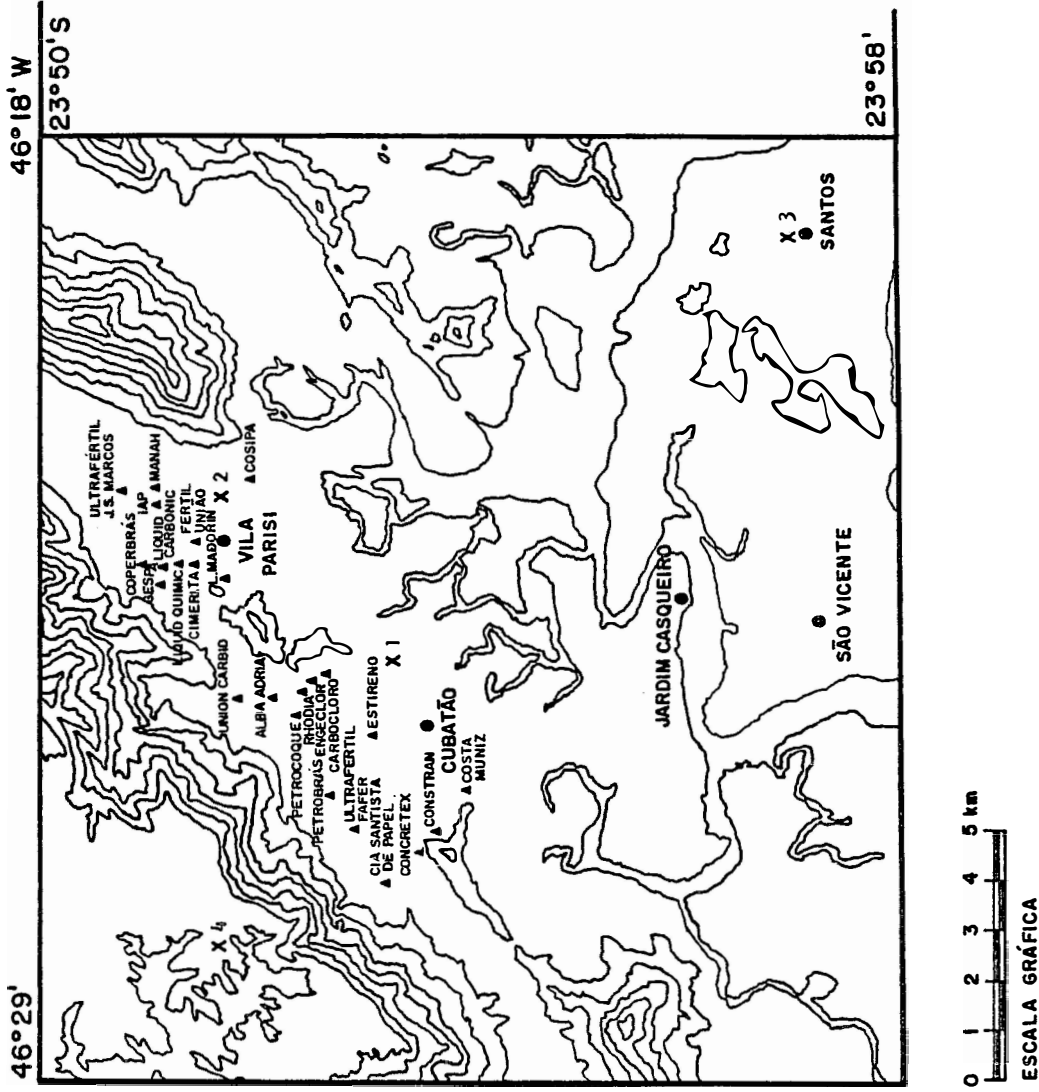


Figura 5. Localização das estações de amostragens: (1) refere-se à Cubatão Centro; (2) à Vila Parisi; (3) a Santos; (4) à Serra do Mar e principais indústrias (▲).

em Vila Parisi, sobre um patamar à meio metro de altura do solo, nas dependências do Posto de Puericultura Municipal; na estação litorânea de Santos, o coletor foi colocado sobre uma laje à três metros de altura do solo, em área também pertencente à regional da CETESB; e na Serra do Mar, utilizaram-se as dependências do posto pluviométrico Barragem de Pedras da ELETROPÁULO S/A (P12-002 23-46-12C), região limítrofe entre Cubatão e São Bernardo do Campo-SP.

3.1. Materiais

O modelo de coletor empregado neste estudo (Figura 6) era constituído de uma cuba de acrílico de aproximadamente 60 cm de diâmetro (superfície coletora equivalente a $2,827 \text{ m}^2$) e 2 mm de espessura. Sua secção reta foi vedada por um tecido de nylon branco, para evitar a entrada de folhas, insetos, etc., sendo a estrutura sustentada à um metro do solo, por um tripé de madeira. Na extremidade inferior desta cuba, conectou-se uma mangueira de polietileno de 2,54 cm de diâmetro, que conduzia a água recolhida a um recipiente armazenador (10 litros) também de polietileno (RIBEIRO FILHO, 1975; SEGRE & VACCARI, 1981).

Previamente à montagem do coletor, todas as peças que o constituíam (cubas, telas, mangueiras, conexões e botijões) foram lavadas em solução de HNO_3 (50%) e com água deionizada. Após a instalação, todo o instrumental foi novamente enxaguado com água deionizada.



Figura 6. Coletor de precipitação.
Estação de amostragem Serra
do Mar, localizada no pos-
to pluviométrico Barragem de
Pedras (ELETROPAULO S/A).

Nas estações, os coletores permaneceram livres de influências de muros, paredes, tetos, copas de árvores, etc., obedecendo sempre que possível um raio superior a 10 metros.

Em função da disponibilidade de dados existentes, agruparam-se em tabelas e figuras os regimes pluviométricos da região estudada. Para Cubatão Centro e Santos, o período abrangido foi de 1940 à 1983; para Vila Parisi, 1953 à 1964; Serra do Mar, 1925 à 1983. São também apresentados os índices de precipitação ocorridos no período de amostragem deste trabalho (Tabelas 4 e 5, apêndice; Figuras 9A (p.59) e 9B (p.60)).

3.2. Métodos

3.2.1. Procedimentos de coleta de amostras

As coletas de amostras foram realizadas semanalmente mediante a troca dos recipientes armazenadores. Entre uma amostragem e outra, não procedeu-se a substituição total dos coletores. Procurou-se fazer uma manutenção das cubas que permaneceram no campo, lavando-as com água deionizada por ocasião da troca dos recipientes.

A medida do volume de chuva precipitado a cada amostragem foi obtida através de registros fornecidos pelos postos pluviométricos do DAEE e ELETROPAULO, próximos as estações coletoras (Tabela 1). Do volume total de água coletada nos recipientes ama

Tabela 1. Postos pluviométricos envolvidos no estudo

Estações de amostragens de precipitação	Posto pluviométrico	Código	Altitude (m)
Cubatão Centro	Cubatão	(E ₃ - 101) ¹	6
Vila Parisi	Piaçaguera	(E ₃ - 038R) ¹	15
Santos	Ponta da Praia	(E ₃ - 070) ¹	3
Serra do Mar	Barragem de Pedras	(P ₁₂ -002-23-46-12C) ²	700

¹ Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE/CTH)

² Eletricidade de São Paulo S/A (ELETROPAULO).

zenadores, alíquotas de 1 litro foram retiradas e colocadas em frascos de polietileno, sem preservação química. As amostras foram mantidas a uma temperatura de 2 a 4°C, no ínterim entre a amostragem e análise química (VAN LOON, 1972).

As amostras obtidas neste estudo referem-se à precipitação total (úmida e seca). Este tipo de amostragem envolve a fração iônica dissolvida na chuva, incluindo àquela resultante da lavagem de elementos depositados no coletor durante a ausência de precipitação (WHITEHEAD & FETH, 1964). O emprego deste sistema de amostragem, esteve de acordo com o comumente adotado na maioria dos estudos convencionais sobre a composição iônica da chuva (COSCIO et alii, 1982).

Durante a campanha de amostragem foram coletadas 187 amostras, assim distribuídas por estação:

Cubatão Centro (CC)	= 48
Vila Parisi (VP)	= 45
Santos (SS)	= 49
Serra do Mar (SM)	= 45

3.2.2. Métodos de análises químicas

Foram quantificadas nas amostras de chuva a presença de alguns constituintes inorgânicos metálicos (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}):

e não metálicos (Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e NH_4^+), apontados como ions relevantes em estudo preliminar desenvolvido na região por ORSINI et alii (1982); MOREIRA NORDEMANN et alii (1983).

As determinações dos teores iônicos foram realizadas pela Divisão de Química Inorgânica da CETESB, empregando-se as técnicas analíticas apresentadas a seguir:

Sódio e Potássio: Os teores destes ions foram obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro modelo Perkin Elmer 603, com limites de detecção 0,015 mg Na/l e 0,04 mg K/l, (APHA, 1981; PERKIN ELMER CORPORATION, 1982).

Cálcio e Magnésio: As determinações destes ions foram realizadas a partir da dureza total através de titulação com EDTA e indicador erio-cromo negro T, sendo que para o cálcio utilizou-se o indicador murexida. O cálculo do magnésio foi obtido a partir da diferença entre a dureza total e o cálcio. Os limites de detecção dos mesmos são de 0,05 mg Ca/l e 0,05 mg Mg/l (CETESB, 1978a; APHA, 1981).

Sulfato: As determinações de sulfato foram feitas por turbidimetria com cloreto de bário. A leitura das amostras foi conduzida com auxílio de um espectrofotômetro Bausch Lomb, modelo SPECTRONIC 20, e o limite de detecção do método é de 2 mg SO_4 /l (CETESB, 1978c; APHA, 1981); BAUSCH & LOMB ANALYTICAL SYSTEMS DIVISION, s.d.).

Cloreto: As determinações de cloreto foram feitas por espectrofotometria com tiocianato de mercúrio e nitrato férrico, utilizando-se um autoanalisador Technicon CSM₆. O limite de detecção para o método é de 0,5 mg Cl/l, (TECHNICON INSTRUMENTS CORPORATION, 1971; APHA, 1981).

Amônio: As determinações de amônio foram feitas por espectrofotometria através do método do fenol-alcalino, empregando-se um autoanalisador Technicon MTII WATER. O limite de detecção para este método é 0,005 mg NH₄⁺/l (TECHNICON INSTRUMENTS CORPORATION, 1973; APHA, 1981).

Fosfato Total: As determinações deste íon foram feitas por espectrofotometria com molibdato de amônio, através de um autoanalisador Technicon MTII WATER, sendo o limite de detecção igual a 0,003 mg PO₄/l. Previamente as amostras foram submetidas a uma digestão ácida para destruição de matéria orgânica presente (TECHNICON INSTRUMENTS CORPORATION, 1973; JIMENEZ ROMÁN, 1981; APHA, 1981).

pH: Tentativas no sentido de se estabelecer medições apropriadas deste parâmetro foram consideradas. Porém, a dificuldade técnica em se efetuar estas aferições em tempo hábil para todos os locais de amostragem, prejudicou a confiabilidade dos resultados, motivo pelo qual os dados foram omitidos na maioria das estações, exceto para Santos. A correta determinação do pH de acordo com CETESB (1978b), deveria ser efetuada logo após a chuva, ou até seis horas após a coleta quando do acondicionamento das amostras a 4°C.

3.2.3. Métodos matemáticos e estatísticos

3.2.3.1. Estruturação do conjunto de dados

Para a manipulação apropriada, o conjunto de dados foi arranjado na forma de uma matriz X , de acordo com o esquema apresentado na Figura 7. O elemento X_{ki} nesta figura, corresponde ao valor da variável i para a amostra k .

		V a r i á v e l						
		1	2	3	...	i	...	P
A m o s t r a	1	X_{11}	X_{12}	X_{13}	...	X_{1i}	...	X_{1P}
	2	X_{21}	X_{22}	X_{23}	...	X_{2i}	...	X_{2P}
	3	X_{31}	X_{32}	X_{33}	...	X_{3i}	...	X_{3P}
						
	K	X_{K1}	X_{K2}	X_{K3}	...	X_{Ki}	...	X_{KP}
						
N	X_{N1}	X_{N2}	X_{N3}	...	X_{Ni}	...	X_{NP}	

$N \times P$

Figura 7. Construção da matriz de dados (X).

A matriz que abrange todos os dados deste estudo, possui uma ordem 187×9 (N x P), sendo assim distribuída: 187 amostras de águas pluviais e nove variáveis (Tabela 2, apêndice). As amostras são relativas as coletas efetuadas nos quatro pontos anteriormente descritos (Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar), e as variáveis são constituídas das medidas dos volumes de chuva precipitado (mm) e das concentrações de oito espécies químicas inorgânicas (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e PO_4^{3-}). Para a obtenção de informações mais detalhadas acerca da composição iônica da precipitação de cada ponto de amostragem, este conjunto foi dividido em quatro classes ou categorias (Tabela 3).

Tabela 3. Composição do conjunto de dados

Estações de amostragens	Número da categoria	Dimensão do conjunto
CC	1	48 x 9
VP	2	45 x 9
SS	3	49 x 9
SM	4	45 x 9
CC + VP + SS + SM	TOTAL	187 x 9

3.2.3.2. Sistema computacional ARTHUR

O conjunto de dados (total e categorias) contidos nas Tabelas 2 (apêndice) e 3 , foi submetido a tratamentos matemáticos e estatísticos multivariados. Para tanto, utilizaram-se métodos contidos no sistema computacional ARTHUR escrito em FORTRAN-IV para computadores de grande porte (HARPER et alii, 1977), atualmente segmentado e modificado para executar no microcomputador DICON, de 8 bits , ambos disponíveis no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (BRUNS & SCARMÍNIO, 1988).

Dentre os principais programas deste sistema, foram selecionados para esta pesquisa: autoescalamento, correlação, índice de Fischer, componentes principais, representações gráficas (VARVAR). Além destes, foi também empregada a rotação Varimax. Este programa, contudo, não faz parte do sistema ARTHUR original. Os procedimentos básicos foram modificados por BRUNS & SCARMÍNIO (1988), a partir de COOLEY & LOHNES (1971).

3.2.3.2.1. Autoescalamento

Para a análise dos dados, houve a necessidade de se proceder uma padronização dos mesmos. Deste modo, as variáveis (volu

me de chuva e concentração iônica) expressas em unidades não diretamente comparáveis (mm e mg/l) e com diferentes magnitudes, sofreram uma transformação. O objetivo deste procedimento foi o de minimizar o efeito de tais divergências, sem perda de informação estatística. Isto foi possível através do autoescalonamento das variáveis, sendo-lhes atribuído o mesmo peso na etapa inicial dos cálculos. Para tanto, subtraiu-se a média das variáveis (\bar{X}_i) dos valores individuais (X_{ki}) e dividiu-se pelo desvio padrão (S_i) das mesmas, resultando em novos valores com média igual a zero e variância igual a um. Como as variâncias de todas as variáveis são iguais, seus pesos estatísticos nos cálculos também os são, permitindo que as mesmas sejam comparáveis umas com as outras (KOWALSKI & BENDER, 1972).

O autoescalonamento envolve os seguintes cálculos:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{K=1}^N X_{Ki} \quad , \quad (1)$$

onde:

N = número total de amostras

$$S_i = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{K=1}^N (X_{Ki} - \bar{X}_K)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$X'_{Ki} = \frac{X_{Ki} - \bar{X}_i}{S_i} \quad , \quad (3)$$

onde:

x'_{Ki} = valor autoescalonado da variável i para a amostra K .

3.2.3.2.2. Correlação

Para se avaliar a interdependência entre todos os pares de variáveis, estimaram-se os coeficientes de correlação (r) para o conjunto total e categorias, baseado no seguinte cálculo:

$$r_{i,j} = \frac{\sum_{K=1}^N (x_{K,i} - \bar{x}_i) \cdot (x_{K,j} - \bar{x}_j)}{\left[\sum_{K=1}^N (x_{K,i} - \bar{x}_i)^2 \sum_{K=1}^N (x_{K,j} - \bar{x}_j)^2 \right]^{1/2}} \quad (4)$$

onde:

$r_{i,j}$ = Coeficiente de correlação entre as variáveis i e j para as amostras

Os conceitos básicos de correlação estão contidos em SOUNIS (1975); SHARAF et alii (1986), etc.

3.2.3.2.3. Índice de Fischer

Para poder avaliar dentro do conjunto quais as variáveis mais relevantes para discriminar duas categorias diferentes, estimou-se o Índice de Fischer (KOWALSKI & BENDER, 1972).

Considerando-se a variável i das amostras de duas categorias diferentes (I e II), o Índice de Fischer (IF) corresponde a divisão do quadrado da diferença dos valores médios de i para as categorias I e II, pela soma de suas variâncias nestas duas categorias:

$$IF_{i(I,II)} = \frac{(\bar{X}_i(I) - \bar{X}_i(II))^2}{S_i^2(I) + S_i^2(II)} \quad (5)$$

$$S_i^2(I) = \frac{N_I \sum_{K=1}^{N_I} X_K^2(I) - \left[\sum_{K=1}^{N_I} X_K(I) \right]^2}{(N_I - 1)} \quad (6)$$

onde:

\bar{X}_i = média da variável i

$S_i^2(I)$ = variância da variável i para as amostras da categoria I

I e II = categorias das amostras

N_I = número de amostras na categoria I.

O valor do índice de Fischer aumenta com o aumento do numerador da expressão (5) e com a diminuição do seu denominador. Assim quanto maior o índice de Fischer maior será o potencial discriminador da variável i para o par de categorias consideradas (Figura 8). Nesta figura, índices de Fischer altos (pequena variância), são responsáveis pela separação das categorias I e II (a). Da mesma forma, variáveis que exibem picos mais estreitos também apresentam maior resolução na separação destas categorias. Índices de Fischer baixos (grande variância), revelam uma sobreposição das categorias e pequeno poder de discriminação (b).

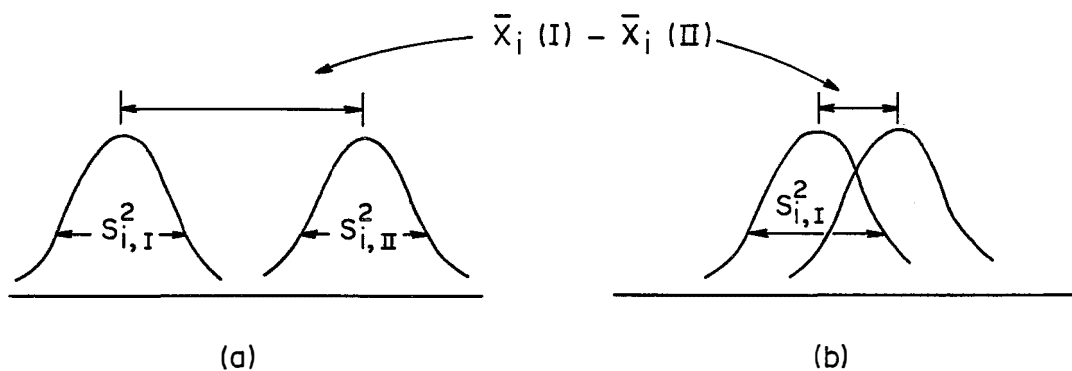


Figura 8. Índices de Fischer: (a) alto e (b) baixo, envolvidos na discriminação de um par de categorias (I e II).

3.2.3.2.4. Análise de componentes principais

Importantes informações acerca da distribuição estatística dos dados foram obtidas, empregando-se este método de cálculo, o qual foi útil no mapeamento e na redução da dimensionalidade do estudo.

Este método consiste na projeção do espaço original-P (neste estudo P=9) ocupado pelas P-variáveis, em um outro espaço de ordem inferior, em duas ou três dimensões, a fim de facilitar a visualização do conjunto de dados.

Isto é possível através de uma rotação dos eixos originais, resultando um novo sistema de eixos denominados de principais. Através da diagonalização da matriz de covariância (COV), são extraídos os autovetores correspondentes aos autovalores. Esta matriz de covariância (COV) é obtida, multiplicando-se a matriz de dados pela sua transposta, constituída dos elementos:

$$(COV)_{il} = \frac{N}{\sum_{k=1}^N} (X_{ki} - \bar{X}_i) \cdot (X_{kl} - \bar{X}_l) / (N-1) \quad (7)$$

onde:

N = número de amostras

X_{kl} = valor numérico da l-ésima variável para a k-ésima amostra

\bar{X}_i = média aritmética desta variável relativa às N amostras.

Após a diagonalização da matriz de covariância, tem-se como solução:

$$\text{(COV)} \quad \underset{\sim}{V}_i = \lambda_i \cdot \underset{\sim}{V}_i \quad (8)$$

onde:

$\underset{\sim}{V}_i$ = i-ésimo autovetor correspondente ao i-ésimo autovalor, λ_i .

As projeções das amostras ao longo do sistema de eixos rodados (autovetores ou componentes principais) são chamados de escores e formam um espaço bidimensional, que aproxima o espaço de nove dimensões.

Os autovetores ou componentes principais são combinações lineares das concentrações X_{ki} , e pode ser escrito como:

$$\text{(Escores)}_{Kl} = \sum_i X_{Ki} \cdot V_{il} \quad (9)$$

onde:

V_{il} = peso (loading) da i-ésima variável no l-ésimo componente

Os coeficientes lineares (V_{i1}) são os pesos de cada variável na componente principal e mostram as importâncias relativas das variáveis neste componente.

A projeção dos autovetores retém portanto a máxima quantidade de variância do conjunto de dados para dimensões reduzidas uma vez que ocorre uma mínima perda de informação estatística.

Sabendo que cada autovalor é proporcional à variância ao longo do autovetor correspondente, a soma de todos os autovalores deve corresponder a 100% da variância. Os 1 primeiros autovetores quando ordenados em ordem decrescente segundo seus autovalores, expressam uma percentagem de variância dada por:

$$\%V = \frac{\sum_{i=1}^l \lambda_i}{\sum_{i=1}^M \lambda_i} \cdot 100 \quad (10)$$

Assim a redução da dimensão do espaço-P é possível, excluindo-se os autovetores correspondentes aos menores autovalores (pequenas variâncias), facilitando a visualização e análise do conjunto como um todo (SHARAF et alii, 1986).

3.2.3.2.5. Rotação Varimax

A técnica da Rotação Varimax é uma transformação ortogonal que tem sido empregada para auxiliar na interpretação dos componentes principais, de modo a maximizar a variância contida nos pesos (loadings) de cada componente. Conseqüentemente, ocorre uma diminuição do número de variáveis com pesos intermediários, e um aumento do número de variáveis com pesos grandes e pequenos.

Para um melhor entendimento deste processo, é necessário definir a comunalidade (h_i^2), dada pela equação:

$$h_i^2 = \sum_{j=1}^p v_{ij}^2 \quad , \quad (11)$$

onde:

i = valores dos índices de todas as variáveis (1, 2, ...P)

v_{ij} = peso da variável i no componente j

h_i^2 = comunalidade da variável i

Na prática, é comum maximizar a variância dos quadrados dos pesos ao invés das variâncias dos pesos, para evitar problemas com os diferentes sinais destes (COOLEY & LOHNES, 1971; DAVIS, 1973 ;

JORESKOG et alii, 1976).

A rotação Varimax maximiza a seguinte função:

$$V = \frac{\frac{1}{\sum_{j=1}^P \left[P \sum_{i=1}^P (v_{i,j}^2/h_i^2)^2 - \left(\sum_{i=1}^P v_{i,j}^2/h_i^2 \right)^2 \right]}{P^2}} \quad (12)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Pluviometria

A diversificação dos índices pluviométricos em vários locais da Baixada Santista tem sido atribuída a orografia deste local. Em geral as áreas estão sujeitas a uma pluviometria elevada a medida que se aproximam da Serra do Mar. Tal comportamento decorre da orientação paralela que a Serra assume com relação ao oceano, atuando como barreira climática, favorecendo a elevação da umidade relativa (70-90%) e a nebulosidade (SANTOS, 1965; NIMER, 1972). Estas características mostraram-se em acordo com os dados levantados neste trabalho (Tabela 4 (apêndice), Figuras 9A e 9B). Observou-se ainda que este padrão pluviométrico foi mantido durante vários anos que precederam o presente estudo (OLIVEIRA, 1985).

Segundo as informações disponíveis, verificou-se que a região de Cubatão, por oferecer menos obstáculos topográficos entre a costa e a Serra do Mar, permite o escoamento livre do ar úmido, para formar no topo desta elevação nebulosidade suficiente para manter os níveis elevados de precipitação. Ao contrário, na área de Vila Parisi, os contrastes morfológicos do relevo sendo mais acentuados, contribuíram para reter maior umidade no trajeto à Serra do Mar, reduzindo

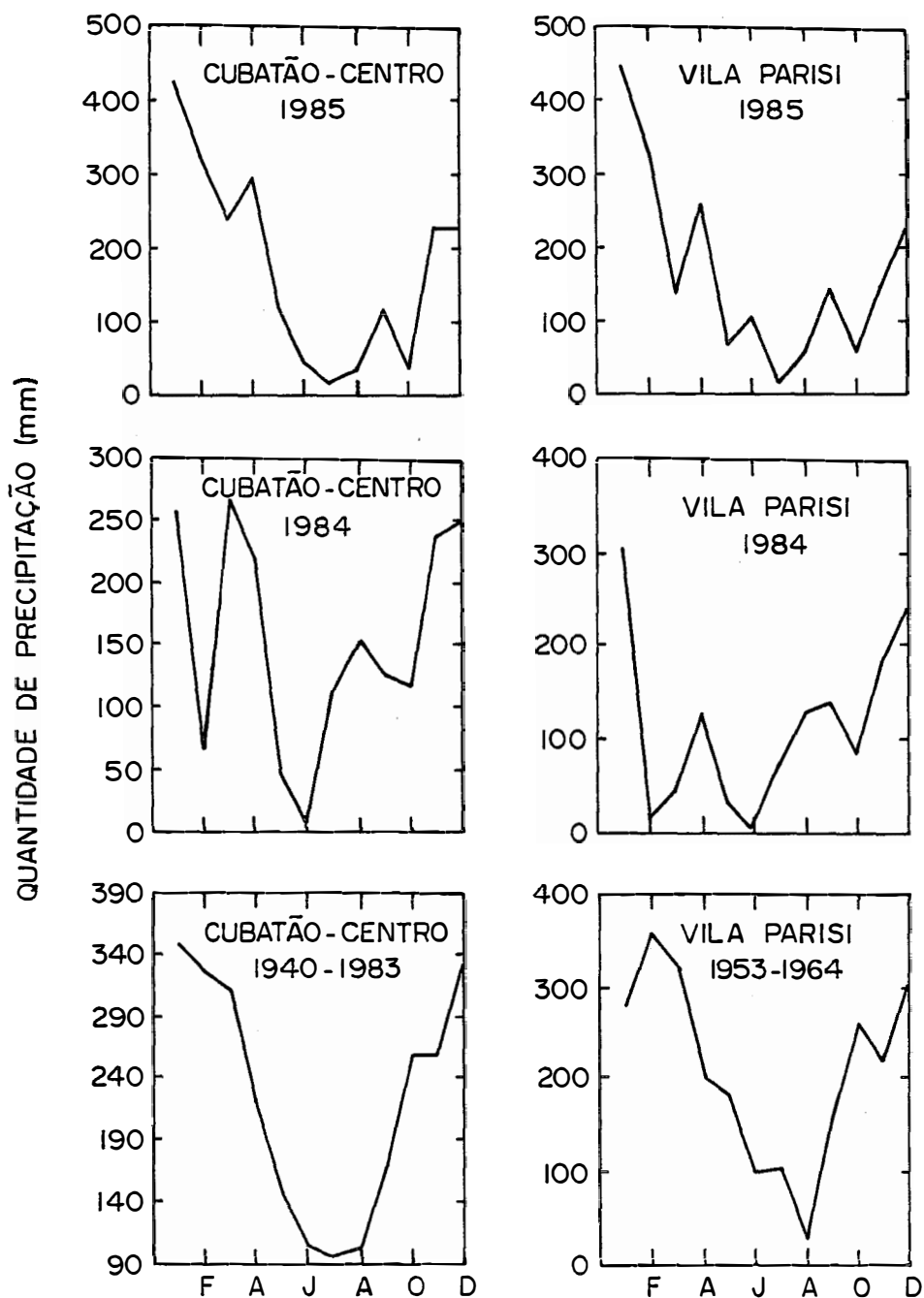


Figura 9A. Distribuição mensal da pluviometria de 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Cubatão Centro e Vila Parisi.

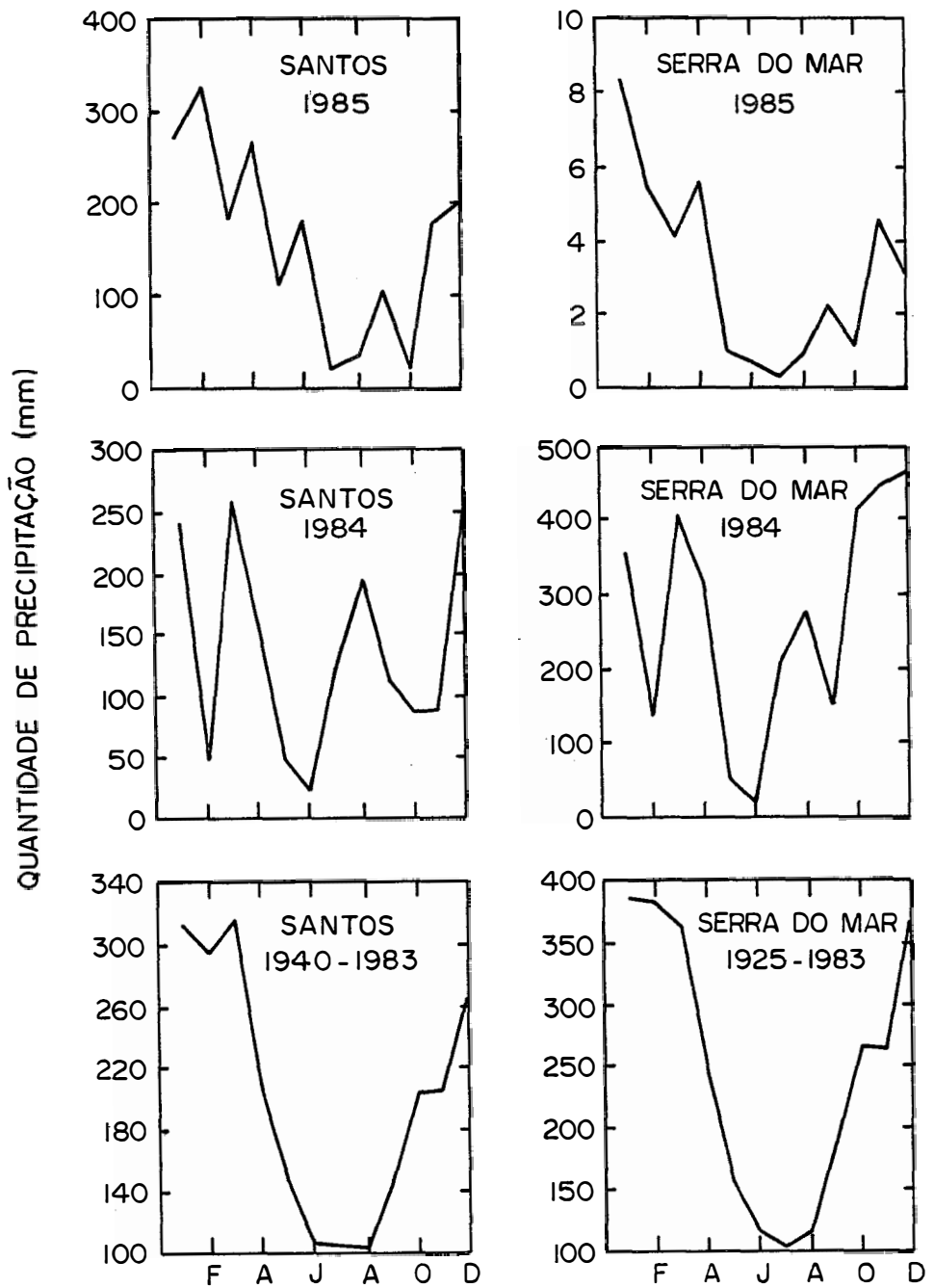


Figura 9B. Distribuição mensal da pluviometria de 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Santos e Serra do Mar.

a precipitação neste local (OLIVEIRA¹). Dados médios da pluviometria para as áreas consideradas, revelaram que enquanto nas estações de Cubatão Centro, Santos e Serra do Mar choveu 186, 173 e 197 dias, respectivamente, em Vila Parisi, estes valores diminuíram para 129 dias, constituindo a menos chuvosa das estações estudadas (Tabela 5, apêndice).

De acordo com OLIVEIRA (1985), os meses de verão (dezembro a fevereiro) foram favorecidos com altos índices pluviométricos (873,3 - 1139,3 mm). Para os meses de inverno, este mesmo autor registrou índices de pluviosidade compreendidos entre 232,6 e 336,8 mm. Embora apresentasse um inverno mais seco (97,0 - 238,3 mm), o ano de 1985 foi mais chuvoso (1901,7 - 3741,5 mm) que o ano de 1984 (1378,0-3250,1 mm).

4.2. Composição química da precipitação total

Dados relativos às médias aritméticas, desvio padrões e índices de assimetria das nove variáveis envolvidas no estudo são apresentados na Tabela 6.

Verifica-se uma variação positiva do índice de assimetria entre 2,43 (NH_4^+) e 5,60 (PO_4^{3-}), o que implica em uma distri

¹ OLIVEIRA, S. de. (Instituto Nacional de Meteorologia, 7º Distrito, São Paulo). Comunicação Pessoal, 1988.

Tabela 6. Composição iônica média (mg/l) da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.

Variáveis	I.A. ¹	Total	Cubatão Centro	Vila Parisi	Santos	Serra do Mar
Chuva (mm)	3,32	66,75±86,75	55,19±60,18	56,34±63,62	49,81±52,49	107,90±136,30
Na ⁺	5,41	3,55± 4,85	3,62± 4,36	2,95± 2,43	5,18± 7,58	2,27± 2,37
Ca ²⁺	4,62	8,55±16,15	4,32± 5,01	24,88±26,22	3,95± 4,02	1,73± 2,79
K ⁺	4,40	1,49± 3,01	0,58± 0,60	4,55± 4,95	0,69± 0,76	0,28± 0,30
Mg ²⁺	3,17	1,64± 2,55	1,00± 1,01	3,69± 3,91	1,05± 1,26	0,90± 1,92
Cl ⁻	5,13	8,40±10,71	7,71± 8,14	10,34±11,10	10,74±15,18	4,67± 3,86
SO ₄ ²⁻	3,69	15,50±28,81	7,67± 9,07	47,29±44,42	4,50± 6,17	4,04± 5,93
NH ₄ ⁺	2,43	1,30± 2,16	1,25± 1,63	3,17± 3,28	0,47± 0,75	0,36± 0,62
PO ₄ ³⁻	5,60	8,16±23,72	1,02± 1,49	31,00±40,72	1,46± 3,56	0,23± 0,39

¹I.A. = Índice de Assimetria

buição não normal dos dados. Os teores iônicos médios contidos nesta tabela revelam uma variabilidade na composição iônica das chuvas (Na^+ : 2,27 - 5,18; Ca^{2+} : 1,73 - 24,88; K^+ : 0,28 - 4,55; Mg^{2+} : 0,90 - 3,69; Cl^- : 4,67 - 10,74; SO_4^{2-} : 4,04 - 47,29; NH_4^+ : 0,36 - 3,17; PO_4^{3-} : 0,23 - 31,00 mg/l), cuja amplitude de variação foi função do elemento considerado. Os altos desvio padrões observados, possivelmente estiveram relacionados à variação inerente à própria chuva: eventos de alto índice pluviométrico apresentaram baixos teores iônicos, enquanto que sob o domínio de precipitações menos intensas, as águas se mostraram mais concentradas, constituindo-se portanto num fenômeno sazonal. Observações desta natureza foram também relatadas por TAVARES et alii (1983) e por SILVA FILHO (1985) em estudos desenvolvidos em regiões dos Estados de São Paulo e Rio de Janeiro. Este tipo de variação semelhante a todos os ions, é melhor visualizado nas Figuras 10A e 10B, as quais relacionam os teores de Ca^{2+} (mg/l), espécie iônica de grande importância na química da atmosfera local (ORSINI et alii, 1982; MILLER et alii, 1985), em função da pluviometria (mm).

Conforme se observa, teores elevados de Ca^{2+} ocorreram durante episódios de baixa pluviometria (maio a julho), enquanto que em decorrência da elevação dos índices pluviométricos (dezembro a março), as chuvas se apresentaram menos concentradas em Ca^{2+} . Considerando as variações iônicas médias registradas nas chuvas das quatro localidades, verificou-se que os maiores teores deste ion ocorreram nas chuvas de Vila Parisi (24,88 mg/l) e a menor, junto à Serra do Mar (1,33 mg/l).

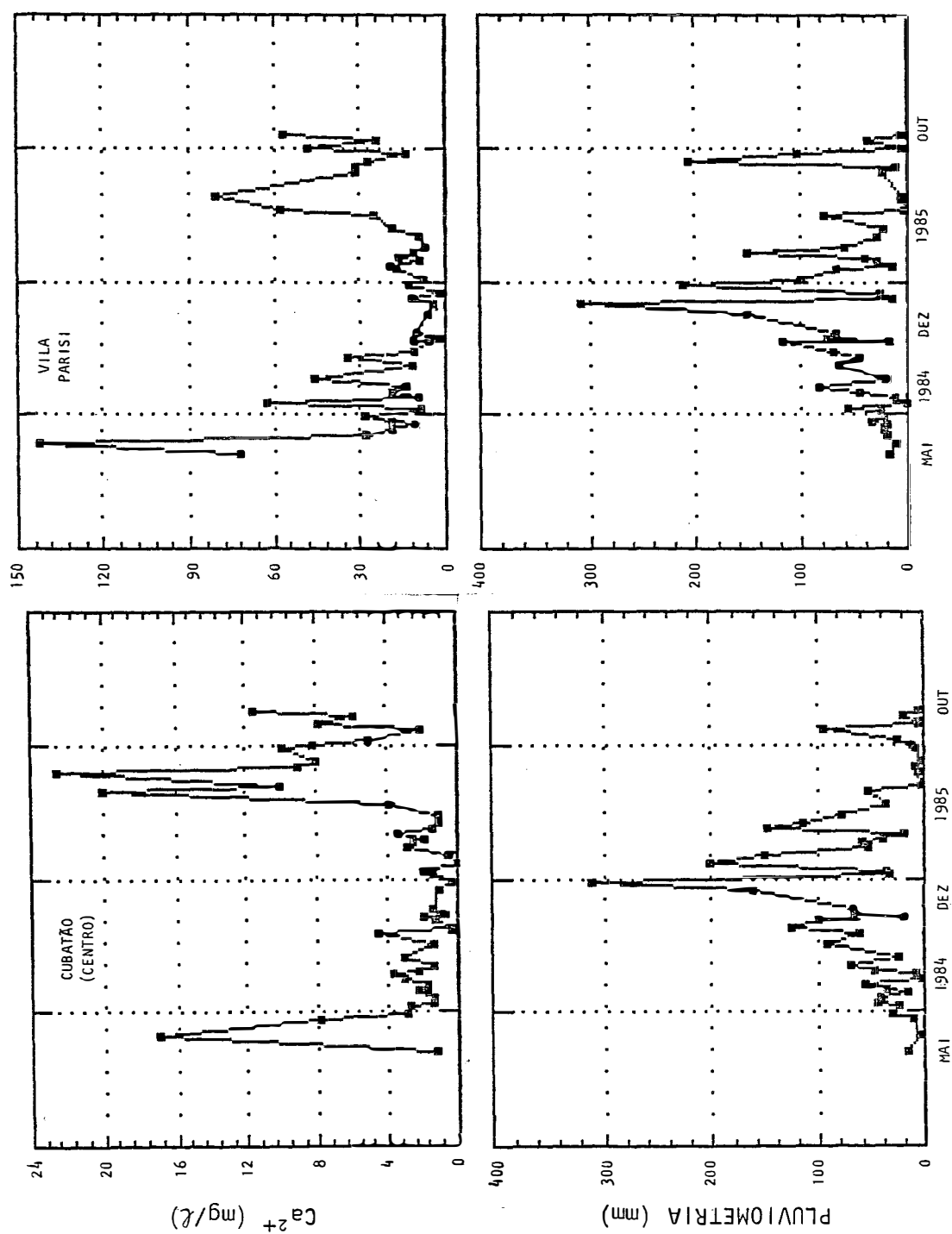


Figura 10A. Variações sazonais nos teores de Ca^{2+} (mg/L) contidos nas precipitações totais das estações de Cubatão Centro e Vila Parisi, em função da pluviometria (mm), para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.

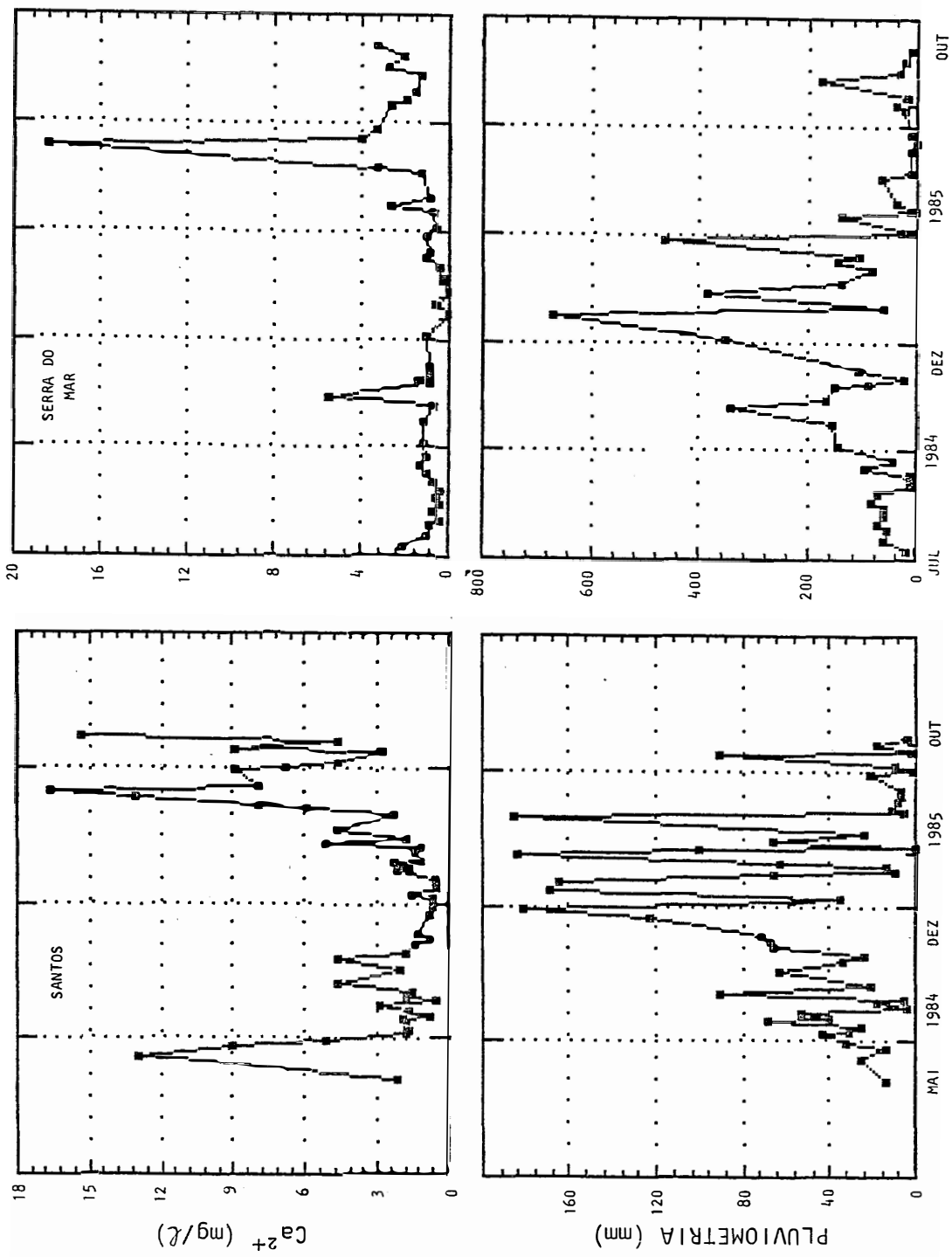
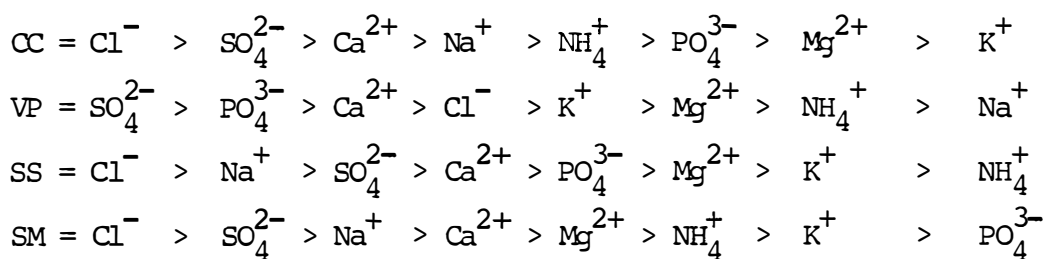
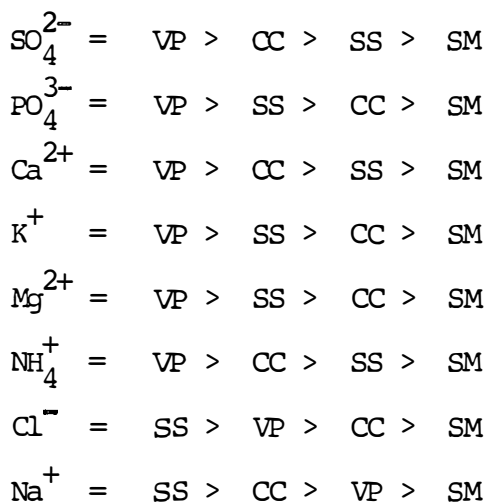


Figura 10B. Variações sazonais nos teores de Ca^{2+} (mg/l) contidos nas precipitações totais das estações de Santos e Serra do Mar, em função da pluviometria (mm), para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.

Com base nas concentrações iônicas médias contidas na Tabela 6, verificou-se que a composição química das águas pluviiais não é uma propriedade conservativa (GALLOWAY & COWLING, 1978). Dependendo do local considerado, as chuvas apresentaram uma composição iônica típica. A partir dos teores médios (não escalonados) registrados nestas águas, foram relevantes em cada estação as seguintes espécies químicas:



Comparando-se os teores destes elementos, a seguinte relação pode ser estabelecida:



A partir destas observações verificou-se que as águas pluviais de Vila Parisi foram ionicamente mais concentradas que as demais estações. As principais espécies químicas que determinaram a composição iônica das chuvas desta localidade foram: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e NH_4^+ . Uma vez que a água das chuvas reflete a composição do ar atmosférico (JUNGE & WERBY, 1958), era de se supor que a precipitação de Vila Parisi apresentasse concomitantemente teores iônicos mais elevados. Isto porque neste local, a qualidade do ar é bastante ruim devido as altas emissões de material particulado produzidos (BRANCO *et alii*, 1984; OLIVEIRA *et alii*, 1985) e acumulados na área por influência dos ventos dominantes e obstáculos topográficos existentes (OLIVEIRA & SAGULA, 1985).

Nas precipitações de Santos, os ions Na^+ e Cl^- , constituíram as espécies químicas de maior relevância, seguidos pelo PO_4^{3-} , K^+ e Mg^{2+} . Já em Cubatão Centro, as águas se mostraram menos concentradas que as de Vila Parisi (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NH_4^+) e de Santos (Cl^- , Na^+), para os elementos considerados. Conforme se observou, as chuvas da Serra do Mar (700 m de altitude) foram as mais diluídas para todas as espécies determinadas. Os teores iônicos registrados nestas águas provavelmente foram influenciados pela ausência de fontes direta de poluição do ar, aliada à ocorrência de uma pluviometria elevada, característica desta estação de amostragem.

Para avaliar a magnitude dos teores iônicos apresentados na Tabela 6, utilizaram-se como referência os dados contidos na Tabela 7. Estes valores retratam as variações químicas naturais

Tabela 7. Composição iônica (mg/l) da precipitação total de algumas regiões do mundo.

Locais	Composição iônica da precipitação (mg/l)							
	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻
San Carlos de Rio Negro, Venezuela ¹	0,06	0,01	0,04	0,01	0,15	0,16	0,04	-
St. Georges, Bermuda ¹	5,10	0,29	0,25	0,60	9,36	2,34	0,09	-
Glendye, Escócia ²	1,83	0,47	0,18	0,22	2,93	1,56	0,17	0,006
Ubatuba-SP, Brasil ³	1,11	0,14	0,11	0,15	2,20	-	-	-
Campos do Jordão-SP, Brasil ³	0,03	0,07	0,06	0,02	0,14	-	-	-
São José dos Campos-SP, Brasil ³	0,10	0,40	0,15	0,05	0,31	-	-	-
Sudeste da União Soviética ⁴	1,70	2,20	0,80	1,80	2,50	10,50	1,30	-
Parque Nacional da Tijuca-RJ ⁵	1,70	0,34	0,21	0,30	2,60	-	-	-
	1,80	0,39	0,19	0,30	2,50	-	-	-
	1,50	0,32	0,34	0,32	1,80	-	-	-
Cubatão-SP, Brasil ⁶	6,50	1,44	0,60	1,13	2,60	8,00	1,10	-
Vila Parisi, Cubatão ⁶	3,40	35,40	2,40	3,00	3,60	26,00	4,40	-
Cubatão-SP, Brasil ⁷	3,62	4,32	0,58	1,00	7,71	7,67	1,25	1,02
Vila Parisi, Cubatão ⁷	2,95	24,88	4,55	3,69	10,34	47,29	3,17	31,00
Serra do Mar, Cubatão ⁷	2,27	1,75	0,28	0,90	4,67	4,04	0,36	0,23
Santos-SP, Brasil ⁷	5,18	3,95	0,69	1,05	10,74	4,50	0,47	1,46

Fontes: ¹GALLOWAY et alii (1982)

²REID et alii (1981)

³TAVARES et alii (1983)

⁴PETRENCHUK & SELEZNEVA (1970)

⁵SILVA FILHO (1985)

⁶MOREIRA-NORDEMANN et alii (1983)

⁷Este estudo

(1, 2, 3) e urbano-industriais (4, 5) das chuvas de algumas regiões do mundo. Esta medida foi adotada devido à inexistência de dados que caracterizassem a composição iônica natural das chuvas de Cuba tão no período pré-industrial. Para efeito de comparação, constam também desta tabela alguns dados preliminares das chuvas de Vila Pa risi e Cub atão, obtidos recentemente (6), bem como os do presente es tudo (7).

Os dados disponíveis revelaram que a composição quí mica das chuvas dos locais estudados (7) não refletem as características iônicas naturais das precipitações de certas localidades existentes no próprio estado (Ubatuba, Campos do Jordão, São José dos Campos), ou mesmo distantes (Venezuela, Bermuda, Escócia). Pouco se assemelham a natureza quí mica das chuvas consideradas não naturais como as da União Soviética e Rio de Janeiro. As águas pluviais ana lisadas neste estudo (7) se encontram de certo modo diferenciadas das demais áreas consideradas. Os teores iônicos mais elevados, somente são comparáveis com os próprios índices outrora registrados em algumas destas mesmas localidades (6). Muito embora a Serra do Mar se destacasse com os menores teores iônicos, estes já se encontram ele vados dentro desta abordagem. Com relação aos teores de Na^+ e Cl^- , foram observadas certas semelhanças entre as chuvas da região litorâ nea de Santos ($\text{Na}^+ = 5,18$ e $\text{Cl}^- = 10,74$ mg/l) e St. Georges, Bermuda ($\text{Na}^+ = 5,10$ e $\text{Cl}^- = 9,36$ mg/l). Amostras de eventos de precipitação onde a influência da deposição seca foi minimizada, revelaram teores extremamente elevados destes mesmos ions ($\text{Na}^+ = 15,90$ e $\text{Cl}^- =$

12,71 mg/l), superando inclusive os índices obtidos na região estudada:

É provável que as chuvas analisadas neste estudo apresentem em sua composição química uma combinação de ions originários de diversos locais do pólo industrial, uma vez que os poluentes circulam por toda a região, dada a diversificação horizontal e vertical do fluxo de ventos (OLIVEIRA & SAGULA, 1985; OLIVEIRA¹).

A contribuição do oceano como fonte natural de ions nas chuvas da região, não foi tão marcante quanto à antropogênica. Este comportamento pode ser observado com base em alguns índices indicadores (Tabela 8), como por exemplo, as razões iônicas envolvendo o Cl^-/Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, K^+/Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, (KRAUSKOPF, 1972) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ (Sverdrup *et alii*², citados por MARTIN & BARBER, 1978), principais espécies envolvidas na constituição da água do mar. Conforme pode ser constatado nesta tabela, somente a relação Cl^-/Na^+ nas chuvas da Serra do Mar (2,06), Santos (2,07) e Cubatão Centro (2,13) apresentou índices semelhantes aos da água do mar (1,85), demonstrando ser o oceano uma fonte importante destes ions na chuva. Com relação ao as

¹ OLIVEIRA, S. de. (Instituto Nacional de Meteorologia, 7º Distrito, São Paulo). Comunicação Pessoal, 1988.

² SVERDRUP, H.U.; JOHNSON, M.W.; FLEMING, R.H. The oceans, their physics, chemistry and general biology. Englewood cliffs, Prentice, Hall, 1949. 1v.

Tabela 8. Razões aproximadas entre os ions contidos na água do mar e na água da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.

<u>Razões Iônicas</u>					
<u>Precipitação</u>					
Ions	Água do Mar	Cubatão Centro	Vila Parisi	Santos	Serra do Mar
Cl^-/Na^+	1,85	2,13	3,50	2,07	2,06
Mg^{2+}/Na^+	0,13	0,28	1,25	0,20	0,40
SO_4^{2-}/Na^+	0,25	2,11	16,03	0,87	1,78
K^+/Na^+	0,04	0,16	1,54	0,13	0,12
Ca^{2+}/Na^+	0,04	1,20	8,43	0,76	0,76

sunto, TAVARES et alii (1983) observaram que as precipitações de Ubatuba-SP, apresentaram uma razão Cl^-/Na^+ (2,03) também característica do ambiente marinho. Contudo, este mesmo comportamento não se procedeu nas chuvas de Vila Parisi, devido a um enriquecimento acentuado de Cl^- (mais que o triplo do Na^+), provavelmente ocasionado por emissões de veículos (MARTIN & BARBER, 1978), emissões do pólo petroquímico (LAIRD & MIKSAD, 1978) e de fertilizantes, bem como de fábricas que empregam calcário na região (MILLER et alii, 1985).

Quanto as demais razões iônicas observadas nas chuvas ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ e K^+/Na^+), todas as estações apresentaram valores acima daqueles obtidos no oceano, principalmente Vila Parisi. Isto indicou que além do oceano, existem outras fontes que contribuíram para elevar a concentração destas espécies químicas. As emissões atmosféricas resultantes das atividades antropogênicas (industrialização), concorreram ativamente para a caracterização química das chuvas no local. Assim, a presença antropogênica de SO_4^{2-} em excesso na atmosfera tem sido atribuída à queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão); refinaria de petróleo e sub-produtos; fundição de minérios não ferrosos; fábricas de ácido sulfúrico; fábricas de papel; incineração de resíduos; etc. (CULLIS & HIRSCHLER, 1980). Na região em estudo foram constatados ainda, a presença de depósitos de enxofre "in natura", a céu aberto (ORSINI et alii, 1982). Outros autores (BONSANG et alii, 1980) afirmaram que o excesso de SO_4^{2-} na atmosfera pode também ocorrer naturalmente via oceano, e neste caso a razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ máxima seria aproximadamente o do

bro (0,5) daquela observada no mar. Com base em tais afirmações, é pouco provável que na atmosfera de Cubatão fossem encontradas razões $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ equivalente às razões da água do mar citadas, devido as altas concentrações obtidas, inclusive em precipitações referentes à estação de Santos (0,87). A respeito da origem deste íon, BONSANG et alii (1980), afirmaram que a razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ no aerosol atmosférico até 20 vezes mais elevada que a razão oceânica (0,25), é ocasionada por partículas submicrônicas, enriquecidas em SO_4^{2-} . E que, razões $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0,25$ é caracterizada por partículas grandes (>2,5 μm de diâmetro), contendo SO_4^{2-} marinho. Como nas chuvas as razões deste elemento foram extremamente elevadas (0,87 - 16,03), principalmente em Vila Parisi, ficou evidenciado o enriquecimento antropogênico desta espécie química. Estudos de ORSINI et alii (1982) mostraram que na atmosfera de ambas as sub-bacias aéreas (Cubatão e Vila Parisi) ocorreram níveis moderadamente elevados de matéria particulada fina, com predominância de enxofre elementar, devido a queima de combustíveis fósseis. Tais informações vieram confirmar as proposições de BONSANG et alii (1980) anteriormente observadas.

As razões $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ em excesso nas chuvas da região, provavelmente estiveram relacionadas às emissões atmosféricas resultantes de atividades específicas desenvolvidas neste local. O processamento da rocha fosfática (matéria-prima das indústrias de fertilizantes) tem contribuído satisfatoriamente para isto. Análises de material particulado presente na atmosfera da região, revelaram não apenas altos teores de Ca^+ , como também de P , Mg^{2+} e K^+ , elemen

tos estes nas proporções em que os mesmos foram encontrados nas rochas fosfáticas locais (ORSINI et alii, 1982). Estudos posteriores desenvolvidos por MILLER et alii (1985), não apenas confirmaram a contribuição desta fonte para poluição do ar de Vila Parisi, como também apontaram a existência de outras fontes importantes na região: manipulação do gypso, fábricas de cimento e calcário, poeiras de ruas pavimentadas, etc. Teores elevados destes elementos na água das chuvas podem estar relacionados também à poeiras emanadas dos solos (JUNGE & WERBY, 1958; RIBEIRO FILHO, 1975); emissões (Ca^{2+} , K^+) da vegetação (TAVARES et alii, 1983).

Para avaliar a interdependência entre as variáveis, calculou-se a matriz de correlação (eq. 4), a partir dos dados autoescalonados (eq. 1-3). Foram selecionados os coeficientes de correlação (r) positivos e com índices maiores que 0,70 (Tabela 9), considerados acentuados de acordo com SOUNIS (1975). Em Santos, Cubatão Centro e Serra do Mar, os principais coeficientes de correlação envolveram os pares de variáveis relacionados às espécies de origem marinha $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ (0,98, 0,93, 0,92), já mencionados. Pares de variáveis altamente correlacionados, porém com coeficientes menores foram também evidenciados nestas localidades. Em Vila Parisi, não se verificou a mesma influência oceânica ($\text{Cl}^- - \text{Na}^+$), dado o baixo coeficiente de correlação obtido para estes elementos ($r=0,29$). A existência de áreas com concentrações distintas em dióxido de enxofre no ar atmosférico, cujos valores mais elevados ocorreram em Vila Parisi (ALONSO et alii, 1985), provavelmente explique as altas cor

Tabela 9. Principais coeficientes de correlação (r) para os ions da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir da equação 4.

Ions	Cubatão Centro		Vila Parisi		Santos		Serra do Mar		
	r	Ions	r	Ions	r	Ions	r	Ions	
$SO_4^{2-} - Ca^{2+}$	0,87	$Cl^- - Na^+$	0,93	$SO_4^{2-} - Mg^{2+}$	0,88	$Cl^- - Na^+$	0,98	$Mg^{2+} - Ca^{2+}$	0,95
$K^+ - Ca^{2+}$	0,85	$SO_4^{2-} - Ca^{2+}$	0,80	$SO_4^{2-} - Ca^{2+}$	0,81	$Mg^{2+} - Na^+$	0,93	$Cl^- - Na^+$	0,92
$SO_4^{2-} - Mg^{2+}$	0,83	$PO_4^{3-} - K^+$	0,79	$Mg^{2+} - Ca^{2+}$	0,80	$Cl^- - Mg^{2+}$	0,91	$NH_4^+ - Mg^{2+}$	0,88
$Cl^- - Na^+$	0,83	$Mg^{2+} - K^+$	0,77			$K^+ - Ca^{2+}$	0,88	$Mg^{2+} - K^+$	0,82
$SO_4^{2-} - K^+$	0,83	$PO_4^{3-} - NH_4^+$	0,74			$SO_4^{2-} - Na^+$	0,81	$NH_4^+ - Ca^{2+}$	0,81
$Mg^{2+} - Ca^{2+}$	0,80	$K^+ - Na^+$	0,71			$SO_4^{2-} - Cl^-$	0,81		
$Mg^{2+} - K^+$	0,79								
$PO_4^{3-} - K^+$	0,77								

relações entre o íon SO_4^{2-} e os demais elementos (Mg^{2+} , Ca^{2+}) também relevantes na chuva desta região. Em Vila Parisi, constituem-se fontes ricas em enxofre, as unidades de ácido sulfúrico junto as indústrias de fertilizantes (VASCONCELOS & ABREU, 1987), bem como as atividades relacionadas à calcinação, fabricação de granulados químicos, aquecimento de caldeiras, etc. (MILLER et alii, 1985).

Embora não constando da Tabela 9, a análise de correlação indicou que a pluviometria se correlacionou negativamente com a concentração das espécies químicas, como já relatado anteriormente (Figuras 10A e 10B). A este respeito, DANA & EASTER (1987), chamaram a atenção para a mesma anticorrelação observada nas chuvas no nordeste dos Estados Unidos, onde a amplitude de variação sazonal existente foi mais expressiva para as concentrações das espécies químicas do que para a quantidade de precipitação.

Para avaliar quais os íons mais importantes na discriminação das chuvas de duas localidades diferentes, calculou-se o Índice de Fischer (eqs. 5 e 6), e os resultados estão especificados na Tabela 10. Observou-se que todas as espécies iônicas determinadas nestas águas apresentaram baixos Índices de Fischer ($\approx < 6,00$), quando os pares de estações relacionaram às combinações CC x SS, CC x SM e SS x SM. Estes Índices indicaram pequeno poder de discriminação destas variáveis nas chuvas das diversas localidades consideradas. Porém, quando Vila Parisi se combinou às demais localidades (CC x VP, VP x SS e VP x SM), os Índices de Fischer foram elevados ($\approx 6,00 \times 21,00$) para as variáveis SO_4^{2-} ; Ca^{2+} ,

Tabela 10. Índices de Fischer (I.F.) , para os ions contidos na precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir das equações 5 e 6.

Cubatão x Centro	Vila Parisi	Cubatão x Santos		Cubatão x Serra do Mar		Vila x Santos		Vila x Serra do Mar		Santos x Serra do Mar	
		I.F.	Ions	I.F.	Ions	I.F.	Ions	I.F.	Ions	I.F.	Ions
SO ₄ ²⁻	16,93	NH ₄ ⁺	3,93	5,53	20,20	20,70	5,31	20,70	20,70	K ⁺	5,31
K ⁺	14,08	SO ₄ ²⁻	1,73	5,43	14,26	17,13	4,29	17,13	17,13	Ca ²⁺	4,29
Ca ²⁺	13,16	Cl ⁻	0,65	4,29	13,81	16,50	3,48	16,50	16,50	Chuva	3,48
PO ₄ ³⁻	12,03	Na ⁺	0,63	4,19	13,15	15,81	3,07	15,81	15,81	Cl ⁻	3,07
Mg ²⁺	9,82	K ⁺	0,29	2,76	11,60	12,68	2,75	12,68	12,68	Na ⁺	2,75
NH ₄ ⁺	6,03	PO ₄ ³⁻	0,27	2,39	9,15	9,16	2,40	9,16	9,16	PO ₄ ³⁻	2,40
Cl ⁻	0,79	Chuva	0,09	2,37	1,61	5,17	0,29	5,17	5,17	NH ₄ ⁺	0,29
Na ⁺	0,38	Ca ²⁺	0,07	1,57	0,13	2,62	0,92	2,62	2,62	Mg ²⁺	0,92
Chuva	0,04	Mg ²⁺	0,01	0,05	0,01	0,89	0,06	0,89	0,89	SO ₄ ²⁻	0,06

K^+ , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , e baixos ($\approx 0,004 - 5,17$) para Na^+ , Cl^- e chuva. Estas informações demonstraram que os seis ions iniciais discriminaram as chuvas de Vila Parisi das demais estações. Estes valores foram consistentes com os altos valores médios destas espécies determinadas em Vila Parisi, comparado com valores médios relativamente baixos destes mesmos elementos nas demais localidades (Tabela 6).

Dentre as combinações estabelecidas (CC x VP, VP x SS, VP x SM), os ions SO_4^{2-} e Ca^{2+} , foram importantes nesta separação, pois além de apresentarem índices de Fischer elevados, os mesmos integraram os pares de variáveis mais altamente correlacionados ($SO_4^{2-} - Mg^{2+}$, $SO_4^{2-} - Ca^{2+}$, $Mg^{2+} - Ca^{2+}$) em Vila Parisi. A representação gráfica do SO_4^{2-} e Ca^{2+} (mg/l) contida na Figura 11, demonstrou haver uma discriminação parcial das chuvas de Vila Parisi das demais estações. Esta discriminação somente foi possível a partir de teores acima de 40 mg/l SO_4^{2-} e 22 mg/l Ca^{2+} aproximadamente. Abaixo destes valores, as demais estações se misturaram em um agrupamento muito nítido, provavelmente porque os ions envolvidos apresentaram concentrações pouco diferenciadas, incapazes de contribuir para a caracterização preferencial das águas.

Análises de componentes principais foram empregadas neste estudo com o objetivo de reduzir, de nove para duas, a dimensão do conjunto de dados, possibilitando através de representação gráfica, uma análise mais detalhada da estrutura do mesmo.

Quatro componentes principais foram extraídas do con

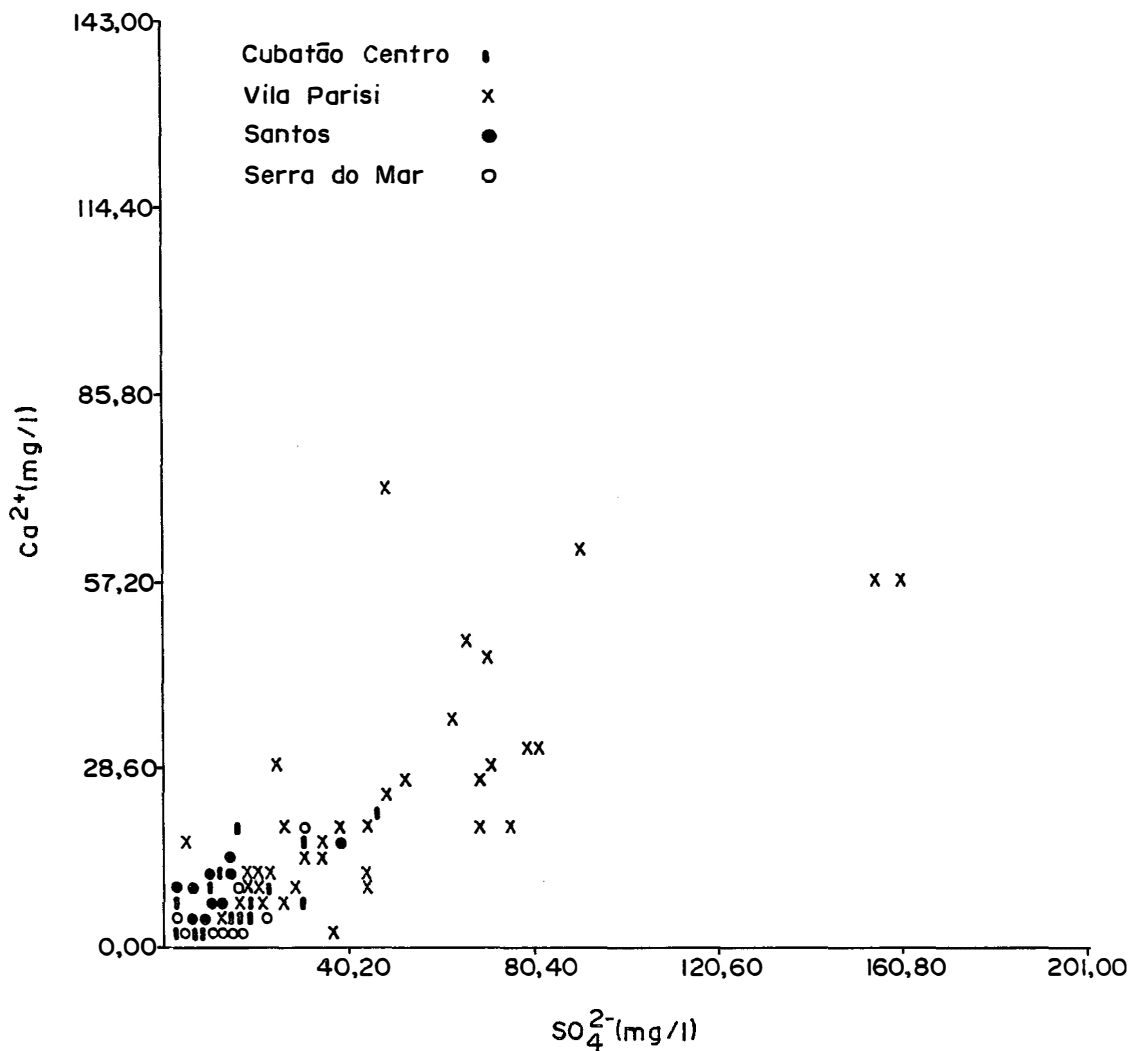


Figura 11. Importância dos ions SO_4^{2-} e Ca^{2+} na separação das chuvas de Vila Parisi em relação às demais estações de coleta.

junto total (eq. 7-10), contribuindo com 89,7% da variância, conforme demonstra a Tabela 11. Nesta tabela, constam apenas os pesos (loadings) mais expressivos, ou seja, valores maiores que 0,31, para facilitar a visualização. As duas primeiras componentes contêm a maior percentagem dessa variância (71,9%), cada qual contribuindo respectivamente com 54,0 e 17,9%, sendo que a primeira componente explica mais da metade da variância dos dados. Esta informação pode ser facilmente observada através de gráfico bidimensional (Figura 12). Neste, a abscissa e a ordenada se referem a primeira e segunda componentes principais, respectivamente. Verificou-se a nível de primeira componente, uma separação parcial das amostras de Vila Parisi com relação às de Cubatão Centro, Santos e Serra do Mar, que por sua vez se apresentaram mais agrupadas. Observou-se que as espécies iônicas Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e SO_4^{2-} tiveram os maiores pesos nesta componente, indicando que os valores ou escores para as amostras foram em grande parte determinadas por estas concentrações. Estas espécies foram as de altos Índices de Fischer (Tabela 10), que explicaram o poder de discriminação desta componente. Entretanto, a nível de segunda componente principal, a discriminação entre as chuvas de Vila Parisi das demais localidades, foi menos evidente. Isto ocorreu por que as contribuições iônicas mais expressivas (Na^+ , Cl^-) nesta componente, se apresentaram com baixos Índices de Fischer na discriminação das chuvas de Vila Parisi das demais estações. Notou-se que os coeficientes de correlação para $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ (0,29) foi baixo nesta localidade, em contraste com as altas correlações observadas para este par de ions em Cubatão Centro, Santos e Serra do Mar.

Tabela 11. Valores dos pesos (loadings) para as quatro componentes principais da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir das equações 7 a 10.

Variáveis	Componentes Principais																			
	Total				Cubatão Centro				Vila Parisi				Santos				Serra do Mar			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Chuva																				
Hc*			0,91	-0,33				0,89			0,87					0,80				
Es*	-0,40				-0,33	0,54			-0,31	-0,41		0,39				-0,40				0,58
P*	-0,40				-0,34			-0,44	-0,38			-0,35				-0,39				-0,33
Ra*	-0,42				-0,40				-0,38	-0,32						-0,39				0,50
Cl-		0,50			-0,36				-0,42						-0,74					
SO ₂ *					-0,32	0,52			-0,31	0,35	0,36				0,36					0,55
HF ₄ *						-0,41		-0,50	-0,41						-0,38					
PO ₄ *	-0,33				-0,31			0,49		0,55		0,73			0,44					0,44
Variancia (%)	54,09	17,00	16,20	7,60	56,60	14,50	9,90	7,50	57,10	13,10	9,40	7,60	58,90	15,20	11,40	7,90	54,90	17,30	14,00	5,20

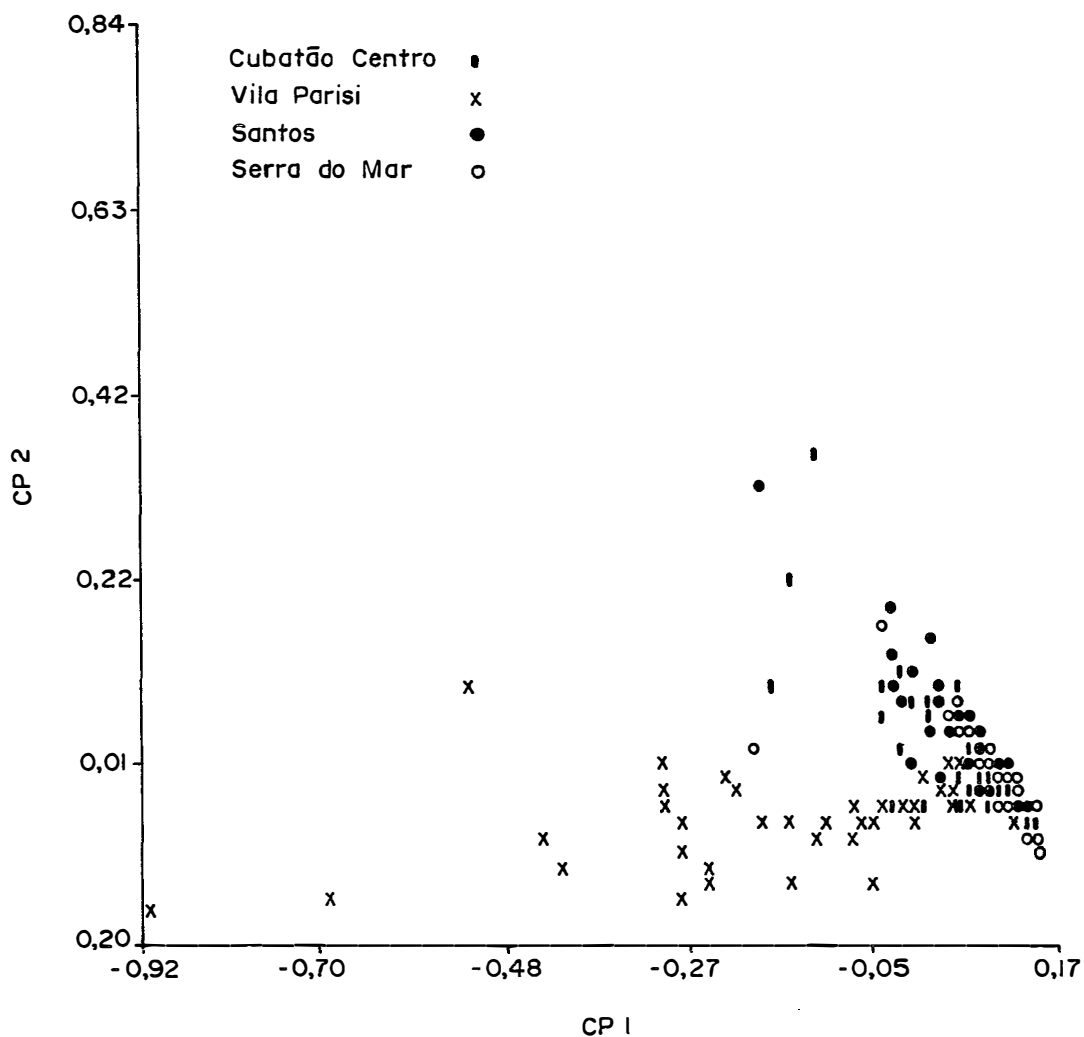


Figura 12. Projeção do conjunto total na primeira (CP_1) e segunda (CP_2) componentes principais.

Submetendo as componentes principais da Tabela 11, à rotação Varimax, obteve-se como resultados os valores contidos na Tabela 12. Conforme observado, grande parte da variância contida nos pesos de cada componente rodado pode ser explicado por um número reduzido de variáveis. Antes da rotação (Tabela 11) a primeira componente revelou contribuições significativas de quase todos os ions. Observou-se que após a rotação, não somente houve um rearranjo na quantidade de variância, como também na ordem de magnitude com que a mesma se apresentou ao longo das quatro componentes rodadas.

Em Cubatão Centro, a variância contida na segunda componente rodada (25%) foi superior à primeira (19%) e se relacionou respectivamente as variáveis Na^+ , Cl^- e Ca^{2+} , SO_4^{2-} . Em Vila Parisi, as variâncias mais expressivas envolveram a primeira (24%) e a quarta (13%) componentes rodadas e foram relativas as espécies Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , respectivamente. Em Santos, as maiores variâncias foram observadas na primeira (41%) e na segunda (15%) componentes rodadas. Estas correspondem respectivamente as variáveis Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- e NH_4^+ . Na Serra do Mar, algumas das espécies químicas já detectadas nas demais estações (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+), foram também apontadas nas chuvas desta localidade, com variância máxima (40%) na primeira componente rodada. Outros ions (Na^+ , Cl^-), também foram registrados, porém com variância inferior (23%) contida na terceira componente rodada.

Conforme se observou, algumas das espécies anteriormente apontadas como relevantes, se mantiveram ainda mais expressivas

Tabela 12. Valores dos pesos após rotação (Varimax) para as quatro componentes principais da precipitação total de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985, obtidos a partir das equações 11 e 12.

Variáveis	Rotação Varimax																			
	Total				Cubatão Centro				Vila Parisi				Santos				Serra do Mar			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Chuva				0,95				0,92				0,94				0,93				0,92
H ₂ O*				0,94				0,92				0,94				0,93				0,93
Ca ²⁺	-0,91				0,82				-0,72								-0,93			
K*	-0,89								-0,70											
Mg ²⁺	-0,73											0,85					0,92			
Cl-				0,83				0,93								-0,94				0,93
SO ₄ ²⁻	-0,84				-0,91				-0,52											
NH ₄ ⁺				-0,89				0,85				0,93								-0,87
PO ₄ ³⁻																0,92				0,94
Variação (%)	35,00	29,00	10,00	11,00	19,00	25,00	14,00	11,00	24,00	14,00	12,00	13,00	41,00	15,00	12,00	11,00	40,00	11,00	23,00	11,00

através do método Varimax de análise de dados. Foi possível constatar novamente em três das localidades estudadas (Cubatão Centro, Santos, Serra do Mar) uma influência marinha ($\text{Cl}^- - \text{Na}^+$) na composição iônica das chuvas, influência esta mascarada em Vila Parisi por outras fontes locais, já evidenciadas em discussões anteriores.

4.3. pH

Com relação ao pH, índices registrados em Santos (média = 6,4, com máximo = 7,7 e mínimo = 5,0) revelaram que as chuvas desta estação tenderam a neutralidade, possivelmente porque em áreas marítimas, o spray oceânico é um fator relevante para este comportamento (GORHAM, 1976).

Embora não se possa afirmar com segurança, as chuvas de Vila Parisi tenderam a alcalinidade, com um pH > 9,0 (LOPEZ, 1984-85). Isto provavelmente tenha ocorrido por influência de elementos básicos, especialmente PO_4^{3-} (MOREIRA-NORDEMANN et alii, 1983): presentes em altas concentrações no material particulado atmosférico (ORSINI et alii, 1982; MILLER et alii, 1985), uma vez que a influência do componente marinho (Cl^- , Na^+) não se verificou nestas águas.

Em Cubatão Centro e Serra do Mar, as chuvas apresentaram sinais de acidificação (pH = 3,6), fato este observado anteriormente (média = 4,2) por MOREIRA-NORDEMANN et alii (1983). Nes

te caso, a influência do spray oceânico não se comportou eficazmente na neutralização destas águas, dada a existência de atividades antropogênicas, muito mais expressivas em Cubatão Centro do que em Santos. Provavelmente contribuíram para a acidez destas águas, o fato de que os solos nesta área sendo em parte originários de rochas cristalinas, são pobres em reservas minerais básicas ou em cátions metálicos dissolvidos, dificultando a neutralização das chuvas (GORHAM, 1976).

5. CONCLUSÕES

Técnicas quimiométricas aplicadas ao estudo da composição química das chuvas de Cubatão, se mostraram satisfatórias no entendimento do conjunto de dados. A partir das informações extraídas destes métodos de análise, concluiu-se que:

1. As chuvas precipitadas em diversos locais da região de Cubatão diferiram em sua natureza iônica.
2. As concentrações iônicas sofreram uma variação em função da quantidade de chuva precipitada a cada amostragem. Assim, amostras coletadas sob períodos de chuvas menos intensas se apresentaram quimicamente mais concentradas do que aquelas coletadas sob índices pluviométricos elevados.
3. Os teores iônicos mais elevados (a exceção de Na^+ e Cl^-), foram registrados nas águas pluviais de Vila Parisi, ao contrário daqueles observados na Serra do Mar, Santos e Cubatão Centro.
4. Os teores iônicos contidos nas precipitações de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar se mostraram extremamente elevados quando comparados com o conteúdo químico das chuvas de certas

regiões que possuem características naturais e urbanas.

5. Alterações diárias no fluxo de ventos, influências topográficas e pluviométricas aliada a intensa poluição do ar na área de Vila Parisi e Cubatão contribuíram para explicar a poluição das chuvas de todas as estações estudadas.
6. Enquanto que nas chuvas de Cubatão Centro, Santos e Serra do Mar foi evidenciado a influência de um componente marinho (Cl^-/Na^+), o mesmo não se procedeu nas precipitações de Vila Parisi. Além do oceano, fontes antropogênicas, provavelmente relativas à industrialização local, contribuíram para o excesso de SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^+ , K^+ , etc., nas chuvas de todas as estações.
7. A ausência de dados acerca do pH das chuvas de Cubatão Centro, Vila Parisi e Serra do Mar, limitou a caracterização desta variável nos locais considerados. Em Santos a tendência à neutralização das chuvas provavelmente esteve relacionada ao spray oceânico.
8. Baseando-se nas informações disponíveis à respeito da composição química e pH, observou-se que chuvas altamente poluídas não necessariamente se apresentaram ácidas e vice-versa.

Este trabalho não teve a intensão de esgotar o assunto proposto, mesmo porque, a complexidade que envolve o ecossistema de Cubatão, exige a continuidade e renovação dos estudos. Assim para que investigações futuras sejam aprimoradas, propõem-se:

- . O estabelecimento de programas de monitoramento contínuo tanto da composição química das chuvas, como do pH, uma vez que este segundo parâmetro não foi plenamente caracterizado na região. Para tanto, procurar atender com rigor os procedimentos de amostragens das águas, segundo observações feitas no decorrer deste estudo.
- . A ampliação da rede de amostragens de chuvas, de modo a abranger as peculiaridades topográficas, climáticas e urbano-industriais existentes, para que as variações iônicas possam ser melhor identificadas e caracterizadas em cada local.
- . A avaliação da contribuição de ácidos inorgânicos e orgânicos, procurando investigar os ciclos dos elementos envolvidos no processo da acidez das chuvas, especialmente os compostos de S e N.
- . A amostragem, sempre que possível, de eventos parcelados de precipitação, para identificar as áreas fonte de chuva ácida ou alcalina.
- . A investigação dos efeitos da química das chuvas sobre os meios receptores (solos, vegetação, corpos hídricos, etc.) uma vez que ainda não se conhece a extensão das mudanças nos ecossistemas aquáticos e terrestres da região.

. A investigação das fontes naturais de ions atmosféricos (oceano, solo, vegetação) e sua contribuição para a composição iônica e pH das precipitações local.

A partir de alguns destes estudos sugeridos, se torna notório o envolvimento de inúmeras variáveis. Para melhor compreendê-las, sugere que as mesmas sejam avaliadas simultaneamente, pois é desta forma que elas ocorrem no ambiente.

Com a adoção da ferramenta quimiométrica, este interrelacionamento se torna possível, facilitando a análise ambiental.

Contudo, os objetivos do presente estudo, serão plenamente atingidos, se os dados e sugestões aqui apresentados, motivarem o questionamento do assunto, incentivando a extensão destes estudos a outras regiões brasileiras, ainda carente de informações a respeito do assunto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELSON, P.H. Acid rain. *Science*, Washington, 221(4606):115, July, 1983.

ALONSO, C.D.; ACQUAVIVA, W.; PEREIRA, I. Levantamento da distribuição de dióxido de enxofre na atmosfera de Cubatão. São Paulo, CETESB, 1985. 8p. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., Maceió, 1985).

ALPERT, D.J. & HOPKE, P.K. A qualitative determination of sources in the Boston urban aerosol. *Atmospheric Environment*, New York, 14(10):1137-46, 1980.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 15 ed. New York, 1981. 1134p.

BARTELS, J.H.M.; JANSE, T.A.H.M.; PIJPERS, F.W. Classification of the quality of surface waters by means of pattern recognition. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, 177:35-45, nov. 1985.

BAUSCH & LOMB ANALYTICAL SYSTEMS DIVISION. Colorimetry/

Spectrophotometer. In:_____. Spectronic 20,operating manual.

4 ed. New York, Bausch & Lomb, s.d. p.7-15.

BISANI, M.L.; FARAONE, D.; CLEMENTI, S.; ESBENSEN, K.H.; WOLD, S.

Principal components and partial least squares analysis of the geochemistry of volcanic rocks from the aeolian archipelago.

Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 150(1):129-43, June 1983.

BLIFFORD JUNIOR, I.H. & MEEEXER, G.O. A factor analysis model of

large scale pollution. Atmospheric Environment, New York,

1:147-57, 1967.

BONSANG, B.; NGUYEN, B.C.; GAUDRY, A.; LAMBER, G. Sulfate enrichment

in marine aerosols owing to biogenic gaseous sulfur compounds.

Journal of Geophysical Research, Washington, 85(C12):7410-16,

Dec. 1980.

BRAGANÇA, C.F.; KONO, E.C.; AGUIAR, L.S.J.; SANTOS, R.P. dos. Avalia

ção da degradação da Serra do Mar. Ambiente, São Paulo, 1(2):77-85,

1987.

BRANCO, G.M.; LORENZETTI, D.H.; OLIVEIRA, S. de, coord. Episódio agudo

de poluição do ar em Cubatão entre os dias 10 e 11 de agosto de

1984. São Paulo, CETESB, 1984. 12p.

- BRANCO, S.M. O fenômeno Cubatão. São Paulo, CETESB, 1984. 103p.
- BRUNS, R.E. & SCARMINIO, I.S. Sistema computacional Arthur para microcomputadores; manual do usuário. Campinas, UNICAMP, 1988. 61p.
- CETESB. Balneabilidade das praias paulistas. São Paulo, 1985a. 105p.
- CETESB. Carta do meio ambiente e sua dinâmica; baixada Santista. São Paulo, 1985b. 39p.
- CETESB. Determinação da dureza total em águas; método titulométrico do EDTA. São Paulo, 1978a. 7p. (Normalização técnica, L5.124).
- CETESB. Determinação de pH em águas; método eletrométrico. São Paulo, 1978b. 7p. (Normalização técnica, L5.145).
- CETESB. Determinação de sulfato em águas; método turbidimétrico. São Paulo. 1978c. 8p. (Normalização técnica, L5.153).
- CHARLSON, R.J. & RODHE, H. Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, London, 295:683-85, Feb. 1982.
- COLIN, J.L.; JAFFREZO, J.L.; PINART, J.; ROULETTE-CADENE, S. Sequential sampling of snow in a rural area. Experimentation and identification of the acidifying agents. *Atmospheric Environment*, New York, 21(5):1147-57, 1987.

COOLEY, W.W.; LOHNES, P.R. Selected factor analysis procedures.

In: _____. Multivariate data analysis. New York, John Wiley, 1971.
cap. 5, p.129-67.

COOPER JUNIOR, H.B.H.; DEMO, J.M.; LOPEZ, J.A. Chemical composition of acid precipitation in central Texas. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ACID PRECIPITATION AND THE FOREST ECOSYSTEM, 1.; Columbus, 1975. Proceedings. Washington, USDA. Forest Service, 1976. p.281-91. (Technical Report, NE-23).

COSCIO, M.R.; PRATT, G.C.; KRUPA, S.V. An automatic, refrigerated, sequential precipitation sampler. Atmospheric Environment, New York, 16(8):1939-44, 1982.

COWLING, E.B. Acid precipitation in historical perspective.

Environment Science Technology, Washington, 16(2):110A-23A, 1982.

CULLIS, C.F. & HIRSCHLER, M.M. Atmospheric sulphur: natural and man-made sources. Atmospheric Environment, New York, 14:1263-78, 1980.

DANA, M.T. & EASTER, R.C. Statistical summary and analyses of event precipitation chemistry from the MAP 3S network, 1976-1983.

Atmospheric Environment, New York, 21(1):113-28, 1987.

- DAVIS, J.C. Statistics and data analysis in geology. New York, John Wiley, 1973. 550p.
- DAWDY, D.R. & FETH, J.H. Applications of factor analysis in study of chemistry of groundwater quality, Mojave River Valley, California. Water Resources Research, Washington, 3(2):505-10, 1967.
- DIX, H.M. Environmental pollution; atmosphere, land, water and noise. New York, John Wiley, 1981. 282p. (Institution of environmental sciences series).
- DUEWER, D.L. & KOWALSKI, B.R. Forensic data analysis by pattern recognition. Categorization of white bond papers by elemental composition. Analytical Chemistry, Washington, 47(3):526-30, Mar. 1975.
- DUYSINGS, J.J.H.M.; VERSTRATEN, J.M.; BRUIJNZEEL, L.; BOUTEN, W. Relationship between precipitation chemistry and some meteorological parameters in the Netherlands: a statistical evaluation. Water, Air, and Soil Pollution, Dordrecht, 28:213-23, 1986.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Acid rain. Washington, EPA, 1979. 23p.

FRINK, C.R. & VOIGHT, G.K. Potential effects of acid precipitation on soils in the temperate zone. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ACID PRECIPITATION AND THE FOREST ECOSYSTEM, 1., Columbus, 1975.

Proceedings. Washington, USDA, Forest Service, 1976. p.685-709. (Technical Report, NE-23).

GALLOWAY, J.N. & COWLING, E.B. The effects of precipitation on aquatic and terrestrial ecosystems: a proposed precipitation chemistry network. Journal of the Air Pollution Control Association, Pittisburgh, 28(3):229-35, Mar. 1978.

GALLOWAY, J.N. & LIKENS, G.E. Calibration of collection procedures for the determination of precipitation chemistry. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ACID PRECIPITATION AND THE FOREST ECOSYSTEM, 1., Columbus, 1975. Proceedings. Washington, USDA, Forest Service, 1976. p.137-55 (Technical Report, NE-23).

GALLOWAY, J.N. & LIKENS, G.E. The collection of precipitation for chemical analysis. Tellus, Copenhagen, 30(1):71-82, 1978.

GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KEENE, W.C.; MILLER, J.M. The compositions of precipitation in remote areas of the world. Journal of Geophysical Research, Washington, 87(11):8771-86, Oct. 1982.

GALVÃO FILHO, J.B. Controle da poluição ambiental: Cubatão, filosofia e conceito. Ambiente, São Paulo, 1(2):70-3, 1987.

GALVÃO FILHO, J.B.; RODRIGUES, A.A.; SHIRAIVA, N. Dois anos de controle da poluição ambiental em Cubatão. São Paulo, CETESB, 1985. 31p. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., Maceió, 1985).

GATZ, D.F. Identification of aerosol sources in the St Louis area using factor analysis. Journal of Applied Meteorology, Lancaster, 17:600-08, May, 1978.

GOLDENSTEIN, L. A industrialização da Baixada Santista. Estudo de um centro industrial satélite. São Paulo, 1972. 342p. (Doutoramento-Instituto de Geografia/USP).

GORHAM, E. Acid precipitation and its influence upon aquatic ecosystems; an overview. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ACID PRECIPITATION AND THE FOREST ECOSYSTEM, 1., Columbus, 1975. Proceedings. Washington, USDA, Forest Service, 1976. p.425-58. (Technical Report, NE-23).

GRANAT, L. Sulphate in precipitation as observed by the European atmospheric chemistry network. Atmospheric Environment, New York, 12(1-3):413-24, 1978.

GUITMARÃES, F.A. & LAZZARINI, P. Estudo preliminar para estabelecer padrão de qualidade do ar e padrão de emissão através de metodologia simplificada. São Paulo, CETESB, 1985. 7p. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., Maceió, 1985).

HAINES, B.; JORDAN, C.; CLARK, H.; CLARK, K.E. Acid rain in an Amazon rainforest. *Tellus*, Copenhagen, 35B(1):77-80, 1983.

HARPER, A.M.; DUEWER, D.L.; KOWALSKI, B.R.; FASCHING, J.L. Arthur and experimental data analysis; the heuristic use of a polyalgorithm. In: KOWALSKI, B.R., ed. *Chemometrics; theory and application*. Washington, ACS, 1977. 288p. (ACS Symposium series, 52).

HARPER, A.M. & KOWALSKI, B.R. Individualized differences scaling, the analysis of independent sets of measurements: an application in environmental analytical chemistry. *Analytical Letters*, New York, 12(7):693-712, 1979.

HEM, J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 2 ed. Washington, U.S. Department of the Interior, 1970. 363p. (Geological survey water - supply paper, 1473).

HENDRY, C.D.; BREZONIK, P.L.; EDGERTON, E.S. Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Florida. In: EISENREICH, S.J., ed. *Atmospheric pollutants in natural waters*. Ann Arbor, Ann Arbor

Science, 1981. cap. 11, p.199-215.

HENDRY, R.C. & HIDY, G.M. Multivariate analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principal components - Part I. Annual data from Los Angeles and New York. Atmospheric Environment, New York, 13(11):1581-96, 1979.

HOPKE, P.K. The application of multivariate analysis for interpretation of the chemical and physical analysis of lake sediments. Journal Environment Science Health, New York, A11(6):367-83, 1976.

HOPKE, P.K.; GLADNEY, E.S.; GORDON, G.E.; ZOLLER, W.H.; ALUN, G.J. The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosol. Atmospheric Environment, New York, 10:1015-25, 1976.

ICHIKUNI, M. Calcite as a source of excess calcium in rainwater. Journal of Geophysical Research, Washington, 83(C12):6249-52, Dec. 1978.

JANSEN, R.T.P.; PIJERS, F.W.; DE VALK, G.J.M. Application of a pattern recognition for discrimination between routine analytical methods used in clinical laboratories. Analytical Chimica Acta, Amsterdam, 133(1):1-18, Febr. 1981.

- JIMENEZ ROMÁN, F. Método semi-automático para determinação de fosfato total em água. São Paulo, CETESB, 1981. 29p. (Relatório, 033/GAQ).
- JORESKOG, K.G.; KLOVAN, J.E.; REYMENT, R.A. Methods in geomathematics 1; geological factor-analysis. Amsterdam, Elsevier, 1976. 178p.
- JOUNG, H.M.; MILLER, W.W.; MAHANNAH, C.N.; GUITJENS, J.C. A generalized water quality index based on multivariate factor analysis. Journal Environmental Quality, Maryland, 8(1):95-100, 1979.
- JUNGE, C.E. & WERBY, R.T. The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium, and sulphate in rain water over the United States. Journal of Meteorology, Lancaster, 15(5):417-25, Oct. 1958.
- KASINA, S. On precipitation acidity in southeastern Poland. Atmospheric Environment, New York, 14:1217-21, 1980.
- KERR, R.A. Pollution of the arctic atmosphere confirmed. Science, Washington, 212(29):1013-4, May, 1981.
- KNUDSON, E.J.; DUEWER, D.L.; CHRISTIAN, G.D.; LARSON, T.V. Application of factor analysis to the study of rain chemistry in the Puget sound region. In: KOWALSKI, B.R. ed., Chemometrics; theory and application. Washington, ACS, 1977. cap.5, p.80-116. (ACS Symposium Series, 52).

- KOUTRAKIS, P. & SPENGLER, J.D. Source apportionment of ambient particles in Steubenville, Oh using specific rotation factor analysis. Atmospheric Environment, New York, 21(7):1511-19,1987.
- KOWALSKI, B.R. Measurement analysis by pattern recognition. Analytical Chemistry, Washington, 47(13):1152A-62A, 1975.
- KOWALSKI, B.R. & BENDER, C.F. Pattern recognition; a powerful approach to interpreting chemical data. Journal of American Chemical Society, Easton, 94:5632. 1972.
- KOWALSKI, B.R.; SCHATZKI, T.F.; STROSS, F.H. Classification of archaeological artifacts by applying pattern recognition to trace element data. Analytical Chemistry, Washington, 44(13):2176-80, Nov. 1972.
- KRAUSKOPF, K.B. Ocorrência média dos elementos na crosta terrestre, em três rochas comuns e na água do mar (em partes por milhão); Apêndice III. In:_____. Introdução à Geoquímica. São Paulo, EDUSP/Polígono, 1972. V.2, p.233.
- KVALHEIM, O.M.; OYGARD, K.; GRAHL-NIELSEN, O. Simca multivariate data analysis of blue mussel components in environmental pollution studies. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 150(1):145-52, June 1983.

- KWAN, P.W. & CLARK JUNIOR, R.C. Assessment of oil contamination in the marine environment by pattern recognition analysis of paraffinic hydrocarbon content of mussels. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, 133(1):151-168, Feb. 1981.
- KWAN, W.O. & KOWALSKI, B.R. Classification of wines by applying pattern recognition to chemical composition data. *Journal of Food Science*, Chicago, 43(4):1320-23, July-Aug. 1978.
- LAIRD, A.R. & MIKSAD, R.W. Observations on the particulate chlorine distribution in the Houston-Galveston area. *Atmospheric Environment*, New York, 12:1537-47, 1978.
- LEWIS JUNIOR, W.M. & GRANT, M.C. Sampling and chemical interpretation of precipitation for mass balance studies. *Water Resources Research*, Washington, 14(6):1098-1104, Dec. 1978.
- LOPEZ, J.C., coord. Caracterização química das águas de chuvas de Cubatão; impacto ambiental. São Paulo, CETESB, 1984-85. 2V.
- MARTIN, A. & BARBER, F.R. Some observations of acidity and sulphur in rainwater from rural sites in central England and Wales. *Atmospheric Environment*, New York, 12:1481-87, 1978.

MATVEEV, A.A. Chemical hidrology of regions of east Antartica.

Journal of Geophysical Research, Washington , 75(18):3686-90, June 1970.

MELLO, W.Z. de, & MOTTA, J.S.T. Acidez na chuva. Ciência Hoje, Rio de Janeiro, 6(34):41-3, 1987.

MELLO, W.Z. de. & MOTTA, J.S.T. Estudo preliminar da composição química de frações de águas pluviais de Niterói, RJ. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE LIMNOLOGIA, 1., Belo Horizonte, 1986).

MILLER, E.A.; COOPER, J.A.; FRAZIER, C.A.; PRITCHETT, L.L.; GUIMARÃES, F.; ALONSO, C.; FILHO, B. Cubatão aerosol source apportionment study. São Paulo, CETESB, 1985. 137p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo; Contribuição à carta de solos do Brasil. Rio de Janeiro, MA, 1960. 629p. (Boletim do Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, 12).

SUÉCIA. Ministério de Agricultura. La acidificación hoy y mañana. Stockholm, 1982. 167p. (Comité ambiente, 82).

- MOLDAN, B.; VESELY, M.; BARTOŇOVÁ, A. Chemical composition of atmospheric precipitation in Czechoslovakia, 1976-1984 - I. Monthly samples. Atmospheric Environment, New York, 21(11):2383-95, 1987.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; BERTOLI, J.L.R.; CUNHA, R.C.A.; PALOMBO, C.R. Análise química preliminar das águas de chuva de Cubatão; impactos ambientais. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE HIDROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS, 5., Blumenau, 1983. Anais. Florianópolis, ABHRH, 1983. V.3, p.339-50.
- NIMER, E. Climatologia da região sudeste do Brasil. Introdução à climatologia dinâmica. Revista Brasileira de Geografia, Rio de Janeiro, 34(1):3-48, jan./mar., 1972.
- OLIVEIRA, S. de. Caracterização meteorológica e aplicação de modelos de dispersão. São Paulo, CETESB, 1985. 1v.
- OLIVEIRA, S. de. & SAGULA, M.A.L.A. Um estudo teórico e observacional do fluxo do vento em Cubatão. São Paulo, CETESB, 1985. 7p. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., Maceió, 1985).
- OLIVEIRA, V.V. de.; JESUS, A.J. de; MENDES, C.A. Episódios agudos de poluição do ar em Cubatão; maio à dezembro de 1984. São Paulo; CETESB, 1985. 10p. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., Maceió, 1985).

ORSINI, C.M.Q.; ARTAXO NETO, P.; TABACNIKS, M.H.; SOARES, V.L.;

GERMANO, T.M. Avaliação preliminar da qualidade do ar de Cubatão; experiência SEMA/IFUSP. São Paulo, IFUSP, 1982. 79p. (Relatório Final/GEPA).

PERKIN ELMER CORPORATION. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. In:_____. Instructions model 603 atomic absorption spectrophotometer. Norwalk, Perkin Elmer, 1982. 1v.

PETRENCHUK, O.P. & SELEZNEVA, E.S. Chemical composition of precipitation in regions of the Soviet Union. Journal of Geophysical Research, Washington , 75(18):3629-34, June 1970.

PIELOU, E.C. The interpretation of ecological data. New York, John Wiley, 1984. 263p.

POPHAM, J.D. & D'AURIA, J.M. Statistical approach for deciding if mussels (Mytilus edulis) have been collected from a water body polluted with trace metals. Environment Science Technology, Washington , 17(10):576-82, 1983.

REICHARDT, K. Chuva. In:_____. A água em sistemas agrícolas, São Paulo, Manole, 1987. cap.4, p.71-8.

- REID, J.M.; MAC LEOD, D.A.; CRESSER, M.S. Factors affecting the chemistry of precipitation and river water in an upland catchment. *Journal of Hydrology, Amsterdam* , 50:129-45, 1981.
- RIBEIRO FILHO, A. Comportamento do sódio, magnésio, cálcio e potássio nas precipitações atmosféricas na Bacia do Paraguaçu - Bahia. Salvador, 1975. 74p. (Mestrado - Universidade Federal da Bahia).
- RODDA, J.C. & SMITH, S.W. The significance of the systematic error in rainfall measurement for assessing wet deposition. *Atmospheric Environment, New York* , 10(5):1059-64, 1986.
- RODRIGUES, J.C. As bases geográficas. In: AZEVEDO, A. de., coord. A baixada Santista; aspectos geográficos. São Paulo, EDUSP, 1965. V.1, cap.1, p.23-48.
- ROSCOE, B.A.; HOPKE, P.K.; DATTNER, S.L.; JENKS, J.M. The use of principal component factor analysis to interpret particulate compositional data sets. *Journal of the Air Pollution Control Association, Pittsburgh* , 32(6):637-42, June 1982.
- ROSSIN, A.C.; ZANATI, P.T.; CAMARGO, S.R. Qualidade do ar de Cubatão. Necessidade de padrões específicos para a área. São Paulo, CETESB, 1983. 13p. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12., Camboriú, 1983).

SALVADOR FILHO, P.; NIETO, R.; BERNARDES JUNIOR, C. Avaliação das emissões de poluentes atmosféricos de origem industrial na região de Cubatão. Subsídios para uma política de ação. São Paulo, CETESB, 1981. 33p. (Trabalho apresentado no CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 11., Fortaleza, 1981).

SAGE, R.V. le. Les pluies acides um holocauste écologique?

La Recherche, Paris , 13(131):394-6, Mar. 1982.

SANTOS, E. de O. Características climáticas. In: AZEVEDO, A. de., coord. A baixada Santista; aspectos geográficos. São Paulo, EDUSP, 1965. v.1, cap.4, p.95-150.

SAXBERG, BO E.H.; DUEWER, D.L.; BOOKER, J.L.; KOWALSKI, B.R. Pattern recognition and blind assay techniques applied to forensic separation of whiskies. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 103:201-12, Nov. 1978.

SCARMINIO, I.S. Análises espectrométricas de águas minerais e suas classificações por meio de reconhecimento de padrão. Campinas, 1981. 90p. (Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP).

SEGRE, D. & VACCARI, E.A. Ocorrência de alguns ions em aerossóis atmosféricos e água de chuva; aplicações à geoquímica ambiental. São José dos Campos, ITA, 1981. 86p.

SEYMOUR, M.D. & STOUT, T. Observations of the chemical composition of rain using short sampling times during a single event. Atmospheric Environment, New York, 17(8):1483-87, 1983.

SHARAF, M.A.; ILLMAN, D.L.; KOWALSKI, B.R. Chemometrics. New York, John Wiley, 1986. 332p.

SILVA FILHO, E.V. Estudos de chuva ácida e entradas atmosféricas de Na, K, Ca, Mg e Cl na bacia do alto rio Cachoeira, Parque Nacional da Tijuca - RJ. Niterói, 1985. 92p. (Mestrado - Instituto de Química/UFF).

SILVA FILHO, N.L. da. Recomposição da cobertura vegetal de um trecho degradado da Serra do Mar, Cubatão, SP. Campinas, Fundação Cargill, 1988. 53p.

SMITH, W.H. Forest nutrient cycling: influence of acid precipitation. In: _____. Air pollution and forest. Berlin, Spring Verlag, 1981. cap.9, p.178-91.

SOUNIS, E. Bioestatística; princípios fundamentais, metodologia estatística, aplicação às ciências biológicas. 2d. São Paulo, Mc Graw - Hill, 1975. 230p.

- SPAR, J. Atmospheric sciences. In: FAIRBRIDGE, R.W., ed. The encyclopedia of atmospheric sciences and astrogeology. New York, Reinhold, 1967. 93-6.
- STALLARD, R.F. & EDMOND, J.M. Geochemistry of the Amazon
1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. Journal of Geophysical Research, Washington , 86(C10):9844-58, Oct. 1981.
- STUMM, W.; SIGG, L.; SCHNOOR, J.L. Aquatic chemistry of acid deposition. Environment Science Technology, Washington , 21(1): 8-13, 1987.
- TABATABAI, M.A. Effect of acid rain on soils. CRC Critical Reviews in Environment Control, Boca Raton , 15(1):65-110, 1984.
- TAMM, C.O. & TROEDSSON, T. An example of the amounts of plant nutrients supplied to the ground in road dust. Oikos, Copenhagen, 6:61-70, 1955.
- TANAKA, S.; DARZI, M.; WINCHESTER, J.W. Sulfur and associated elements and acidity in continental and marine rain from north Florida. Journal of Geophysical Research, Washington, 85(C8):4519-26, Aug. 1980.

TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. Análise química de ions em águas de chuva de regiões naturais; correlações com aerosóis atmosféricos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE HIDROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS, 5., Blumenau, 1983. Anais. Florianópolis, ABHRH, 1983. v.3, p.351-76.

TECHNICON INSTRUMENTS CORPORATION. Operational Manual for the Technicon Autoanalyser II Single Channel Colorimeter. Tarrytown, Technical Instruments, 1973. 1v. (Technical Publication, TAL - 0257-10).

TECHNICON INSTRUMENTS CORPORATION. Operation Manual for the Technicon CSM6 Water Analyser System. Tarrytown, Technical Instruments, 1971. 39p. (Technical Publication, TAL - 0269-00).

THORNTON, J.D. & EISENREICH, S.J. Impact of land use on the acid and trace element composition of precipitation in the north central U.S. Atmospheric Environment, New York, 16(8):1945-55, 1982.

THORNTON, J.D.; EISENREICH, S.J.; MUNGER, J.W.; GORGHAM, E. Trace metal and strong acid deposition and snow in northern Minnesota. In: EISENREICH, S.J., ed. Atmospheric pollutants in natural waters. Ann Arbor, Ann Arbor Science, 1981, cap. 14, p. 261-84.

TUBELIS, A. & NASCIMENTO, F.J.L. do. Condensação na atmosfera.

In: _____. Meteorologia descritiva; fundamentos e aplicações brasileiras. São Paulo, Nobel, 1980a. cap.8, p.167-97.

TUBELIS, A. & NASCIMENTO, F.J.L. do. Precipitação. In: _____.
.

Meteorologia descritiva; fundamentos e aplicações brasileiras. São Paulo, Nobel, 1980b. cap.9, p.198-218.

VANDEGINSTE, B.G.M. & LERSEL, P.B.W. van. Study of the relations

between biological, physical and chemical water - quality description with pattern - recognition techniques. In:

INTERNATIONAL SAC CONFERENCE, 4., London, 1978. Proceedings. London, Analytical Division Chemical Society, 1978. p.10-3.

VAN LOON, J.C. Chemical analysis of inorganic constituents of water.

Boca Raton, CRC Press, 1985. 248p. (CRC series in analysis for environmental control).

van SPEN, P. & ADAMS, F. The application of principal component and

factor analysis procedures to data for element concentration in aerosols from a remote region. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 150(1):153-61, 1983.

VASCONCELOS, N.V. de. & ABREU, R.M. Situação do controle da poluição

em. Cubatão. Ambiente, São Paulo, 1(3):128-31, 1987.

VISSER, S. Chemical composition of rain water in Kampala, Uganda, and its relation to meteorological and topographical conditions.

Journal of Geophysical Research, Washington, 66(11):3759-65, Nov. 1961.

WHITEHEAD, H.C. & FETH, J.H. Chemical composition of rain, dry

fallout, and bulk precipitation at Menlo Park, California, 1957-

1959. Journal of Geophysical Research, Washington, 69(16):3319-33, Aug. 1964.

WILLIAMS, W.T. ed. Pattern analysis in agricultural science.

Melbourne, CSIRO; Amsterdam, Elsevier, 1976. 33lp.

ZAGATTO, E.A.G. Análises químicas multielementares em sistemas

FIA-ICP-GSAM e classificações dos solos do Estado de São Paulo.

Campinas, 1981. 102p. (Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP).

7. APÊNDICE

Tabela 2. Conjunto de dados originais referente a água das chuvas¹ de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar, para o período de maio de 1984 a outubro de 1985.

1 CC	1.	17.69000	.70000	1.25000	.20000	.32000	2.50000
5.00000	.10000	0.00000					
2 CC	1.	5.80000	9.00000	16.70000	3.10000	3.92000	24.00000
29.00000	6.30000	9.52000					
3 CC	1.	12.50000	4.20000	7.92000	.80000	1.57000	9.00000
9.00000	.17000	2.15000					
4 CC	1.	31.00000	2.00000	2.90000	.40000	.40000	4.50000
4.00000	.55000	1.04000					
5 CC	1.	24.10000	4.40000	2.70000	.60000	.50000	10.00000
0.00000	2.04000	1.38000					
6 CC	1.	44.90000	2.70000	1.40000	.50000	1.00000	6.00000
5.00000	1.63000	.75000					
7 CC	1.	42.90000	.30000	1.30000	.40000	.70000	7.40000
4.00000	1.01000	.87000					
8 CC	1.	17.20000	1.20000	1.75000	.30000	.39000	2.00000
9.00000	2.32000	1.37000					
9 CC	1.	35.20000	.90000	2.10000	.40000	.90000	3.00000
5.00000	1.93000	1.47000					
12 CC	1.	54.60000	1.20000	1.64000	.20000	.47000	1.50000
4.00000	1.16000	.60000					
11 CC	1.	4.00000	7.00000	3.03000	.90000	1.84000	12.00000
0.00000	7.35000	2.71000					
12 CC	1.	8.30000	1.00000	3.73000	0.60000	1.39000	3.00000
17.00000	4.90000	2.88000					
13 CC	1.	46.40000	.30000	2.21000	.50000	.90000	1.50000
4.00000	1.17000	1.06000					
14 CC	1.	70.90000	.50000	1.30000	.30000	.30000	2.60000
4.00000	.77000	.06000					
15 CC	1.	25.70000	4.00000	3.10000	.30000	.80000	8.00000
5.00000	.95000	.38000					
16 CC	1.	91.10000	1.00000	1.30000	.30000	.40000	2.50000
0.00000	.05000	.31000					
17 CC	1.	60.60000	3.70000	4.50000	.50000	0.60000	10.50000
6.00000	.76000	.92000					
18 CC	1.	124.40000	.70000	.40000	.10000	.30000	7.00000
0.00000	.17000	.06000					
19 CC	1.	101.10000	2.10000	1.10000	.40000	.30000	4.50000
0.00000	0.00150	.34000					
20 CC	1.	19.70000	5.70000	1.80000	.60000	.60000	20.00000
4.00000	0.00000	.37000					
21 CC	1.	66.30000	2.20000	.70000	.20000	.80000	4.50000
0.00000	.03000	.09000					
22 CC	1.	55.70000	1.90000	1.30000	.20000	.30000	5.00000
4.00000	.40000	.34000					
23 CC	1.	161.80000	1.90000	1.00000	.20000	.20000	5.00000
0.00000	.04000	.01000					
24 CC	1.	311.20000	1.40000	.30000	.10000	.30000	1.50000
2.00000	.30000	.05000					
25 CC	1.	33.10000	2.20000	1.40000	.40000	.10000	4.00000
8.00000	2.06000	.28000					
26 CC	1.	35.10000	.90000	1.90000	.20000	.20000	2.00000
11.00000	1.04000	.43000					
27 CC	1.	200.30000	.10000	0.00000	.10000	0.00000	3.00000
2.00000	.51000	.07000					
28 CC	1.	149.50000	.80000	.55000	0.00000	.00000	3.00000
4.00000	.35000	.08000					
29 CC	1.	53.00000	.10000	2.30000	.30000	1.80000	2.00000
4.00000	.61000	.47000					
30 CC	1.	50.50000	.70000	2.50000	.10000	2.50000	3.00000
3.00000	0.00150	.07000					
31 CC	1.	30.30000	4.10000	1.80000	.30000	.60000	10.00000
3.00000	.13000	.00000					
32 CC	1.	10.00000	.70000	3.00000	.30000	.20000	2.00000
7.00000	.67000	.44000					

33 CC	1.	148.70000	1.20000	1.40000	.20000	.90000	4.50000
0.00000	.00150	.08000					
34 CC	1.	113.40000	3.70000	1.00000	.50000	.60000	10.00000
2.00000	.03000	.12000					
35 CC	1.	78.10000	2.10000	1.00000	.20000	.30000	3.00000
0.00000	.00150	.08000					
36 CC	1.	36.10000	1.20000	3.00000	.30000	1.10000	1.50000
13.00000	2.45000	1.06000					
37 CC	1.	51.70000	2.50000	19.70000	1.50000	.70000	2.50000
15.00000	0.00150	1.44000					
38 CC	1.	3.30000	6.20000	10.10000	1.10000	1.40000	11.50000
9.00000	.70000	1.15000					
39 CC	1.	4.30000	0.00000	22.40000	0.00000	.00000	6.50000
15.00000	2.84000	1.70000					
40 CC	1.	9.50000	22.00000	9.10000	1.20000	1.60000	46.00000
20.00000	1.19000	.61000					
41 CC	1.	2.90000	5.20000	8.10000	.90000	2.20000	7.00000
28.00000	2.84000	1.01000					
42 CC	1.	9.20000	8.00000	9.90000	1.20000	2.80000	16.50000
21.00000	1.16000	1.26000					
43 CC	1.	11.50000	9.00000	8.20000	1.40000	1.00000	11.00000
17.00000	1.68000	2.82000					
44 CC	1.	25.90000	10.00000	5.10000	.60000	2.30000	17.00000
14.00000	1.13000	1.23000					
45 CC	1.	93.80000	3.30000	2.00000	0.50000	0.60000	4.50000
6.00000	.04000	.41000					
46 CC	1.	4.40000	8.00000	7.90000	1.20000	1.70000	9.00000
0.00000	1.29000	1.93000					
47 CC	1.	20.30000	2.90000	5.90000	.70000	.60000	5.00000
13.00000	1.42000	.64000					
48 CC	1.	5.60000	18.00000	11.50000	2.60000	4.70000	27.00000
10.00000	4.51000	2.53000					
49 VP	2.	17.60000	2.60000	72.50000	4.30000	4.28000	7.50000
46.00000	10.19000	0.00000					
50 VP	2.	10.00000	5.80000	143.00000	22.50000	14.40000	26.50000
156.00000	.46000	92.10000					
51 VP	2.	20.70000	2.20000	26.60000	5.00000	5.00000	11.00000
22.00000	4.52000	34.38000					
52 VP	2.	22.00000	5.00000	13.90000	5.80000	6.10000	16.00000
72.00000	8.90000	39.91000					
53 VP	2.	20.90000	2.40000	10.40000	1.80000	1.90000	5.00000
26.00000	.24000	24.87000					
54 VP	2.	32.80000	.80000	18.40000	5.30000	4.00000	13.70000
43.00000	4.39000	108.96000					
55 VP	2.	21.10000	3.10000	27.90000	3.70000	3.03000	10.50000
68.00000	.10000	42.98000					
56 VP	2.	25.10000	1.60000	7.90000	.90000	.70000	3.00000
24.00000	7.74000	13.42000					
57 VP	2.	56.50000	1.20000	8.80000	1.40000	.90000	2.50000
19.00000	2.19000	30.70000					
58 VP	2.	.20000	4.80000	62.80000	5.00000	7.36000	11.50000
88.00000	9.67000	50.96000					
59 VP	2.	12.50000	1.60000	9.70000	2.80000	4.01000	5.00000
43.00000	1.68000	17.81000					
60 VP	2.	44.50000	.80000	18.50000	6.50000	2.16000	5.00000
36.00000	1.08000	76.75000					
61 VP	2.	32.50000	1.20000	13.30000	2.30000	1.60000	5.50000
32.00000	.39000	4.24000					
62 VP	2.	20.00000	4.20000	45.80000	4.50000	5.40000	11.50000
48.00000	3.23000	.44000					
63 VP	2.	65.00000	1.30000	11.80000	1.10000	.84000	4.50000
20.00000	.45000	4.30000					
64 VP	2.	44.90000	4.40000	34.60000	8.60000	4.90000	19.50000
61.00000	.08000	19.34000					
65 VP	2.	70.20000	2.20000	11.70000	.70000	.40000	7.00000
20.00000	1.03000	5.00000					

66	VP	2.	117.60000	2.10000	6.40000	1.40000	.10000	5.00000
8.00000		.12000	29.24000					
67	VP	2.	15.60000	4.00000	11.90000	2.30000	1.30000	5.00000
12.00000		0.00000	8.10000					
68	VP	2.	75.60000	1.80000	2.00000	.20000	.20000	4.00000
4.00000		.31000	.31000					
59	VP	2.	66.50000	1.60000	10.90000	1.40000	1.00000	5.50000
21.00000		1.93000	17.50000					
70	VP	2.	152.20000	1.80000	6.00000	.60000	.50000	6.00000
9.00000		.46000	3.60000					
71	VP	2.	306.90000	1.40000	4.40000	.20000	.20000	3.00000
10.00000		.42000	.30000					
72	VP	2.	14.00000	2.00000	12.00000	2.80000	1.50000	4.50000
42.00000		8.38000	15.60000					
73	VP	2.	26.00000	.90000	1.70000	2.20000	1.20000	3.00000
35.00000		3.74000	3.10000					
74	VP	2.	211.00000	.30000	12.60000	3.90000	2.30000	3.50000
17.00000		3.23000	44.51000					
75	VP	2.	101.70000	1.10000	7.25000	.40000	.78000	3.50000
19.00000		1.29000	.07000					
76	VP	2.	67.50000	.80000	16.80000	3.00000	1.40000	10.00000
3.00000		.61000	26.10000					
77	VP	2.	13.30000	1.80000	18.60000	4.00000	.70000	6.50000
25.00000		.89000	44.51000					
78	VP	2.	27.10000	2.60000	8.20000	.90000	.20000	9.00000
14.00000		.94000	5.60000					
79	VP	2.	39.40000	1.10000	15.70000	3.60000	1.10000	5.50000
33.00000		3.23000	32.23000					
80	VP	2.	149.80000	2.50000	10.80000	.80000	1.70000	6.00000
20.00000		.22000	4.24000					
81	VP	2.	58.50000	3.10000	6.10000	1.60000	.50000	8.50000
11.00000		.23000	4.60000					
82	VP	2.	28.30000	2.50000	8.60000	3.30000	.60000	3.50000
16.00000		.14000	3.10000					
83	VP	2.	22.50000	2.50000	18.10000	6.30000	5.20000	4.50000
66.00000		9.80000	23.64000					
84	VP	2.	77.20000	2.50000	25.20000	2.70000	1.90000	6.00000
50.00000		5.68000	4.60000					
85	VP	2.	2.50000	0.00000	57.80000	0.00000	10.00000	70.00000
158.00000		9.29000	29.16000					
86	VP	2.	5.50000	4.10000	80.60000	18.00000	10.40000	23.00000
231.00000		7.58000	12.10000					
87	VP	2.	22.30000	5.50000	31.60000	4.30000	9.90000	15.00000
79.00000		5.68000	17.80000					
88	VP	2.	11.50000	5.80000	31.20000	9.50000	4.40000	13.00000
76.00000		2.45000	46.97000					
89	VP	2.	209.00000	9.00000	27.10000	5.00000	10.10000	19.50000
66.00000		6.45000	18.40000					
90	VP	2.	103.10000	3.00000	14.10000	4.30000	1.60000	7.50000
28.00000		.10000	27.60000					
91	VP	2.	4.40000	8.50000	47.80000	11.00000	9.00000	15.00000
65.00000		3.74000	95.17000					
92	VP	2.	35.50000	2.90000	24.30000	9.50000	5.80000	6.00000
47.00000		3.35000	87.49000					
93	VP	2.	5.16000	12.50000	57.10000	17.50000	15.50000	28.50000
152.00000		6.19000	226.57000					
94	SS	3.	14.40000	2.80000	2.20000	.80000	.58000	7.00000
5.00000		.78000	.15000					
95	SS	3.	24.60000	5.00000	13.00000	1.40000	1.86000	8.00000
9.00000		.92000	24.54000					
96	SS	3.	14.10000	7.80000	9.02000	1.40000	2.06000	19.00000
4.00000		.02000	2.46000					
97	SS	3.	32.10000	5.80000	5.20000	.70000	1.00000	16.00000
6.00000		.11000	2.30000					
98	SS	3.	43.70000	7.00000	1.70000	.60000	1.50000	19.50000
9.00000		.63000	1.61000					

		3.	31.30000	3.70000	1.60000	.40000	.60000	6.00000
170	SS	.20000	.54000					
		3.	25.10000	.50000	1.80000	.60000	.90000	3.55000
171	SS	.20000	1.40000					
		3.	68.50000	4.50000	1.85000	.40000	.89000	7.00000
172	SS	.07000	2.07000					
		3.	41.00000	2.50000	.70000	.20000	1.00000	3.50000
173	SS	.09000	.24000					
		3.	53.50000	3.40000	1.64000	.30000	.29000	6.00000
174	SS	.80000	.51000					
		3.	4.30000	3.10000	2.94000	.70000	1.84000	6.50000
175	SS	.02000	.66000					
		3.	18.80000	1.00000	.56000	.40000	.24000	2.50000
176	SS	1.67000	.26000					
		3.	4.90000	.80000	1.80000	.60000	1.09000	2.00000
177	SS	.59000	1.93000					
		3.	90.30000	.80000	1.50000	.20000	.50000	2.50000
178	SS	.52000	.02000					
		3.	20.50000	6.60000	4.70000	.50000	1.20000	14.00000
179	SS	.75000	.61000					
		3.	63.00000	3.50000	2.00000	.40000	.30000	9.00000
180	SS	.08000	1.69000					
		3.	32.90000	3.30000	4.60000	.90000	.40000	10.00000
181	SS	.17000	.49000					
		3.	23.10000	5.20000	1.80000	.30000	.70000	14.00000
182	SS	.64000	.24000					
		3.	65.50000	1.50000	1.40000	.30000	.50000	4.00000
183	SS	.00250	.26000					
		3.	67.10000	2.80000	.80000	.20000	0.00000	6.00000
184	SS	.01000	.08000					
		3.	71.80000	3.00000	1.30000	.20000	.10000	7.50000
185	SS	.04000	.09000					
		3.	123.30000	2.30000	.80000	.30000	.50000	4.50000
186	SS	.02000	.03000					
		3.	182.10000	3.80000	.60000	.20000	.40000	3.50000
187	SS	.01000	.03000					
		3.	57.40000	.60000	.60000	.20000	.30000	2.00000
188	SS	.21000	.41000					
		3.	34.30000	.80000	1.50000	.10000	.20000	3.00000
189	SS	.31000	.09000					
		3.	169.50000	.70000	.50000	.10000	.40000	5.00000
190	SS	.22000	.15000					
		3.	164.50000	.80000	.52000	.01000	.08000	2.50000
191	SS	.00250	.18000					
		3.	65.90000	.30000	2.10000	.10000	.40000	3.00000
192	SS	.02000	.61000					
		3.	9.40000	.60000	1.60000	.10000	.30000	3.00000
193	SS	.08000	.12000					
		3.	13.60000	4.20000	2.30000	.30000	.90000	12.00000
194	SS	.28000	.09000					
		3.	63.00000	.60000	1.10000	.10000	.40000	3.00000
195	SS	.05000	.34000					
		3.	185.10000	2.20000	1.40000	.10000	1.10000	4.50000
196	SS	.00250	.18000					
		3.	101.10000	10.00000	1.10000	.90000	1.00000	25.50000
197	SS	.04000	1.29000					
		3.	.40000	1.00000	5.10000	.60000	.30000	2.50000
198	SS	.44000	1.33000					
		3.	65.40000	5.30000	1.80000	.50000	.80000	8.50000
199	SS	.00250	.24000					
		3.	23.60000	1.40000	4.60000	.40000	.70000	2.00000
200	SS	.60000	1.76000					
		3.	186.10000	5.70000	2.30000	.60000	1.00000	10.50000
201	SS	.02000	1.07000					
		3.	6.10000	5.50000	5.90000	.50000	1.60000	10.50000
202	SS	.15000	1.67000					

132	SS	3.	10.60000	6.20000	7.70000	.90000	1.30000	8.50000
13.00000	1.00000		1.13000					
133	SS	5.	8.30000	2.60000	13.10000	1.70000	.40000	6.50000
13.00000	.84000		.75000					
134	SS	3.	6.30000	49.00000	16.60000	3.00000	7.80000	102.00000
36.00000	.68000		.75000					
135	SS	3.	6.70000	5.20000	7.90000	.80000	1.20000	8.00000
10.00000	.51000		.28000					
136	SS	3.	20.80000	8.50000	8.70000	1.30000	2.20000	18.50000
14.00000	1.11000		4.45000					
137	SS	3.	1.90000	10.50000	6.80000	1.40000	1.40000	20.00000
9.00000	1.42000		6.00000					
138	SS	3.	10.10000	12.50000	4.60000	.50000	3.80000	23.00000
7.00000	.13000		.60000					
139	SS	3.	90.40000	4.50000	2.30000	.50000	.50000	7.50000
5.00000	.02000		.57000					
140	SS	3.	2.90000	8.50000	8.90000	1.80000	1.00000	11.00000
0.00000	4.13000		1.09000					
141	SS	3.	17.70000	2.00000	4.70000	1.10000	.30000	4.50000
0.00000	.27000		1.13000					
142	SS	3.	3.70000	24.00000	15.30000	4.20000	3.60000	38.50000
12.00000	2.84000		3.03000					
143	SM	4.	18.10000	4.20000	2.12000	.60000	.96000	9.00000
4.00000	.08000		.26000					
144	SM	4.	61.40000	.60000	1.00000	.20000	.40000	2.50000
4.00000	.31000		.37000					
145	SM	4.	56.00000	2.60000	.86000	.30000	.47000	8.00000
0.00000	.30000		.28000					
146	SM	4.	72.40000	1.20000	.40000	.20000	.40000	1.50000
0.00000	.28000		.14000					
147	SM	4.	60.20000	.40000	.70000	.40000	.50000	3.35000
3.00000	.28000		.40000					
148	SM	4.	59.00000	.60000	.45000	.10000	.16000	1.00000
0.00000	.06000		.20000					
149	SM	4.	81.80000	.70000	.50000	.10000	.30000	1.50000
0.00000	.23000		.20000					
150	SM	4.	70.20000	.40000	.36000	.20000	.22000	.50000
0.00000	.45000		.17000					
151	SM	4.	9.80000	1.10000	.64000	.30000	.97000	2.00000
3.00000	.02000		.15000					
152	SM	4.	12.60000	.70000	.96000	.40000	1.12000	2.50000
7.00000	1.42000		.18000					
153	SM	4.	95.20000	.30000	1.20000	.90000	.95000	2.00000
0.00000	.67000		.58000					
154	SM	4.	45.70000	.70000	1.00000	.20000	.30000	2.50000
2.00000	.64000		0.00000					
155	SM	4.	144.00000	1.30000	1.10000	.10000	1.00000	2.30000
0.00000	.40000		.14000					
156	SM	4.	157.30000	1.30000	1.10000	.20000	.20000	3.00000
0.00000	.05000		.06000					
157	SM	4.	343.20000	1.00000	.70000	.20000	.70000	4.00000
2.00000	.32000		1.58000					
158	SM	4.	166.40000	2.10000	5.40000	.10000	1.30000	7.00000
0.00000	.06000		.01000					
159	SM	4.	152.00000	.60000	.80000	.10000	.50000	2.50000
0.00000	.05000		.09000					
160	SM	4.	87.00000	2.60000	1.40000	.60000	.20000	3.50000
4.00000	0.00000		.12000					
161	SM	4.	24.00000	1.40000	.80000	.20000	.70000	2.50000
0.00000	.00250		.05000					
162	SM	4.	106.80000	1.60000	.80000	.20000	.20000	3.50000
2.00000	.02000		.00150					
163	SM	4.	351.80000	2.00000	1.00000	.10000	.20000	6.00000
0.00000	.05000		.00150					
164	SM	4.	573.30000	1.20000	0.00000	.20000	0.00000	3.50000
2.00000	.18000		0.00000					

155	SM	4.	43.90000	.40000	.60000	.10000	.40000	1.50000
12.00000		.24000	.17000					
156	SM	4.	336.70000	.20000	0.00000	.10000	0.00000	3.00000
0.00000		.40000	.00000					
167	SM	4.	130.10000	.40000	.22000	.02500	.04000	1.50000
3.00000		.24000	.15000					
168	SM	4.	83.20000	.10000	.40000	.02500	.50000	1.50000
0.00000		.02000	.09000					
169	SM	4.	140.60000	.80000	1.00000	.02500	.30000	3.00000
0.00000		.03000	.05000					
170	SM	4.	104.00000	2.00000	.80000	.10000	.40000	6.50000
0.00000		.00250	.06000					
171	SM	4.	461.70000	1.90000	1.00000	.10000	.60000	4.00000
2.00000		.00250	0.00000					
172	SM	4.	8.90000	1.90000	.50000	.10000	.30000	5.00000
0.00000		.00250	.09000					
173	SM	4.	141.40000	1.90000	.70000	.20000	.40000	2.50000
0.00000		.00250	.05000					
174	SM	4.	.60000	3.40000	2.60000	.20000	.40000	5.00000
10.00000		.04000	.03000					
175	SM	4.	36.60000	.60000	.80000	.10000	.50000	1.00000
3.00000		.10000	.12000					
176	SM	4.	68.30000	1.80000	1.20000	.40000	.70000	3.00000
5.00000		.06000	.05000					
177	SM	4.	10.00000	6.10000	3.40000	.40000	1.40000	10.50000
9.00000		.52000	1.21000					
178	SM	4.	12.20000	5.40000	18.40000	1.80000	13.10000	9.50000
20.00000		3.74000	.54000					
179	SM	4.	2.60000	12.50000	4.10000	.70000	2.40000	22.50000
21.00000		1.19000	.17000					
180	SM	4.	12.20000	4.20000	3.40000	.20000	.60000	6.50000
14.00000		.52000	.01000					
181	SM	4.	23.00000	3.20000	2.60000	.20000	1.10000	6.00000
9.00000		1.24000	.11000					
182	SM	4.	41.30000	4.00000	2.00000	.20000	1.30000	10.50000
7.00000		.48000	.09000					
183	SM	4.	16.20000	5.20000	1.60000	.20000	1.60000	8.50000
5.00000		.66000	.03000					
184	SM	4.	180.80000	2.30000	1.20000	.20000	.50000	3.50000
5.00000		.02000	.17000					
185	SM	4.	33.70000	5.00000	2.80000	.20000	.50000	5.50000
0.00000		.14000	.06000					
186	SM	4.	25.00000	2.40000	2.10000	.40000	.30000	6.00000
13.00000		.17000	.21000					
187	SM	4.	13.40000	6.60000	3.30000	.40000	.90000	9.50000
3.00000		.18000	.09000					

¹ O conjunto de dados é representado no seguinte formato:
I4, 2X 2A4, 2X, F2.0, 2X, 6F10.5/12 (8F10.5/), sendo que:

1.^a Coluna:indica o número da amostra de água coletada em cada estação: Cubatão Centro (1-48); Vila Parisi (49-93); Santos (94-142); Serra do Mar (143-187).

2.^a coluna:indica o nome de identificação da amostra (CC=Cubatão Centro, VP= Vila Parisi, SS= Santos e SM= Serra do Mar).

3.^a coluna:indica a categoria ou classe à que a amostra pertence: 1 (CC), 2 (VP), 3 (SS), 4 (SM).

4.^a coluna: indica os valores da variável chuva (mm) para cada amostra.

5.^a coluna em diante: indicam os valores das variáveis referentes às concentrações (mg/l) dos ions:

Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e PO_4^{2-} ,

determinados para cada amostra.

Tabela 4. Distribuição mensal da pluviometria (mm) de 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar.

Estações	Ano	Meses												Total
		Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	
Cubatão Centro	1940-1983 ¹	348,5	325,6	310,7	219,6	147,6	104,6	96,5	105,1	167,4	257,8	258,1	335,4	2.676,9
	1984	256,1	69,2	263,9	216,2	49,0	5,3	112,0	153,9	125,6	117,0	235,4	250,2	1.853,8
	1985	427,2	322,9	238,4	293,0	123,8	45,4	16,5	35,1	115,7	39,2	223,0	225,1	2.105,3
Vila Parisi	1953-1964 ²	280,2	355,4	318,5	201,8	182,9	99,2	104,7	28,7	158,2	256,5	221,7	308,9	2.516,7
	1984	303,3	15,7	44,8	125,4	33,4	5,7	73,6	128,7	139,5	85,0	180,7	242,2	1.378,0
	1985	438,6	323,3	134,7	251,2	65,8	102,7	13,5	54,6	138,1	55,5	147,0	225,2	1.950,2
Santos	1940-1983 ¹	311,4	294,2	315,3	207,7	149,2	107,1	103,9	103,5	144,8	203,7	205,8	267,7	2.414,3
	1984	240,6	49,2	255,5	158,8	51,3	23,7	121,1	192,4	114,1	85,7	90,1	250,3	1.632,8
	1985	270,8	324,1	183,6	262,9	111,5	180,4	21,4	36,5	107,2	22,3	178,2	202,8	1.901,7
Serra do Mar	1925-1983 ¹	385,9	380,1	359,0	244,5	156,6	116,6	103,7	116,5	187,6	266,0	264,1	373,3	2.953,9
	1984	354,2	139,4	406,4	314,7	51,8	19,7	205,3	201,0	153,5	410,7	448,6	464,8	3.250,1
	1985	834,0	548,1	412,7	565,8	106,7	66,4	27,0	92,9	225,1	109,5	450,9	302,4	3.741,5

Fontes: ¹OLIVEIRA et alii (1985)

²Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) CTH/C-02

Tabela 5. Distribuição mensal do número de dias de chuva para 1984 e 1985 e dos registros médios históricos das estações de Cubatão Centro, Vila Parisi, Santos e Serra do Mar.

Estações	Ano	Meses												Total
		Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	
Cubatão Centro	1940-1983 ¹	19	17	18	15	12	11	11	12	15	19	18	19	186
	1984	14	3	13	14	11	4	14	17	9	10	19	23	151
	1985	21	19	15	16	16	7	5	6	16	11	14	12	158
Vila Parisi	1953-1984 ²	13	13	11	11	10	7	7	8	10	14	12	13	129
	1984	14	3	6	8	6	1	11	12	6	4	17	23	111
	1985	14	16	10	12	7	7	2	4	11	10	14	13	121
Santos	1940-1983 ¹	18	15	16	14	11	10	11	12	14	18	16	18	173
	1984	15	5	14	18	14	8	18	20	11	11	16	22	172
	1985	25	22	17	17	11	12	11	8	16	12	13	13	177
Serra do Mar	1925-1983 ¹	20	18	18	16	13	11	11	13	23	19	13	22	197
	1984	15	6	14	19	10	9	15	14	14	21	25	23	185
	1985	21	19	25	19	21	18	9	13	23	22	22	21	233

Fontes: ¹OLIVEIRA et alii (1985)

²Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) CTH/C-02