UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS LOCAIS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS DE CHUVA NAS
CIDADES DE SÃO PAULO E CUBATÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Marcelo Vieira da Silva Filho

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Adalgiza Fornaro

São Paulo, SP
2011

MARCELO VIEIRA DA SILVA FILHO

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS LOCAIS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS DE CHUVA
NAS CIDADES DE SÃO PAULO E CUBATÃO**

Versão corrigida da dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como condição para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Meteorologia
Orientadora: Profa. Dr.^a. Adalgiza Fornaro

**São Paulo, SP
2011**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Alá, Deus, Destino, Espíritos Superiores, Universo ou Força Maior, seja qual for a crença, pois pensar que a vida se limita somente ao que vemos é triste e pobre. Será que somos apenas filhos do acaso? Não enxergo a nossa passagem por este mundo dessa maneira tão crua. Fica aqui o meu primeiro agradecimento.

Escrever este documento foi uma tarefa enriquecedora e árdua, porém terminá-lo só foi possível com a ajuda de algumas pessoas especiais. Gostaria de agradecer sinceramente:

À minha orientadora, Adalgiza Fornaro, pela oportunidade desde a iniciação científica e, sobretudo, por me mostrar o que é ciência e qual o papel da universidade na sociedade. Ela foi, e continua sendo, uma orientadora muito melhor do que eu poderia imaginar ou merecer. Eu gostaria de agradecer profundamente pelas conversas, incentivos, ensinamentos e compreensão ao longo de todos esses anos;

Aos meus tão amados pais e professores - Marcelo e Jumara - que me mostraram a importância do conhecimento, o valor dessa profissão e pelo amor incondicional em todos os momentos. Em especial, ao meu pai pelo exemplo de caráter, homem de família e por ter sido meu primeiro professor (aulas de números romanos); e minha companheira e amiga mãe, pela companhia, compartilhamentos, dedicação e, principalmente, pela compreensão e carinho;

À Maria Clara, que foi uma pessoa que surgiu em minha vida há poucos anos e não consigo imaginar-me sem ela desde então. Obrigado pelo apoio, cumplicidade, paciência e amor;

À minha família pelos incentivos e carinho. Em especial, à minha irmã, Rebeca, e minhas primas (Natália, Maria Emília, Vanessa, Sara e Maria Laura) que são pessoas com quem eu divido muitos momentos felizes desde a infância. Obrigado Natália e Maria Laura pelo apoio e conselhos durante minhas crises existenciais;

Aos meus professores e funcionários do Departamento de Ciências Atmosféricas, pela cortesia e profissionalismo nos serviços prestados, além da paciência com todos nós, seus alunos;

À Ana Paula, Mariana, Rosana, Regina e Guilherme, pelas horas de trabalho no LAPAt e nossos cafés científicos. Obrigado pela ajuda, pois sem vocês os dados apresentados não teriam a mesma qualidade;

Aos meus colegas de graduação e mestrado, por todas as horas de estudos, surtos coletivos e risadas. Em especial, ao Lênio, Daniele, Wagner e Simone, pela ajuda em alguns anos difíceis;

Finalmente, gostaria de agradecer a CAPES, pelo recurso financeiro que permitiu a dedicação exclusiva a este projeto. Gostaria, além de agradecê-los, parabenizá-los, pois o apoio à pesquisa é fundamental para o desenvolvimento de um país.

EU NÃO TENHO FILOSOFIA: TENHO SENTIDOS...
SE FALO NA NATUREZA NÃO É PORQUE SAIBA O QUE ELA É.
MAS PORQUE A AMO, E AMO-A POR ISSO,
PORQUE QUEM AMA NUNCA SABE O QUE AMA
NEM POR QUE AMA, NEM O QUE É AMAR...

(ALBERTO CAEIRO – FERNANDO PESSOA)

RESUMO

Este trabalho avaliou a deposição úmida de duas localidades da cidade de São Paulo (Universidade Presbiteriana Mackenzie localizada na região central e no IAG/USP localizado na zona oeste de São Paulo) e uma localidade pertencente ao município de Cubatão (CEPEMA), na Baixada Santista. O período de estudo compreendeu os meses de julho/2009 a agosto/2010 para o IAG/USP e Cubatão; enquanto que o conjunto amostral no Mackenzie é referente ao período de julho de 2002 a outubro de 2008. A partir da comparação com dados climatológicos verificaram-se para ambas as regiões que o ano de 2009 teve um inverno anormalmente chuvoso; e o ano de 2010 apresentou um verão seco. Observaram-se diferentes faixas de concentrações médias ponderadas por volume (MPV) dos íons majoritários para cada região: Cubatão, onde os íons dominantes foram: cloreto ($60,3 \mu\text{mol L}^{-1}$), sódio ($51,4 \mu\text{mol L}^{-1}$), sulfato ($24,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), amônio ($23,3 \mu\text{mol L}^{-1}$) e nitrato ($17,4 \mu\text{mol L}^{-1}$); enquanto que na região do IAG/USP os íons dominantes foram: amônio ($25,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) e nitrato ($16,3 \mu\text{mol L}^{-1}$). Obtiveram-se valores médios de pH em água de chuva de 4,8 e 5,3 em Cubatão e São Paulo respectivamente. Registraram-se 12 eventos (em 99) de chuvas ácidas em Cubatão e apenas um entre 59 eventos no IAG/USP. Estimou-se a contribuição marinha para os íons Ca^{2+} , Na^{+} , Mg^{2+} , K^{+} , Cl^{-} e SO_4^{2-} , observou-se que o íon de referência mais adequado para tal estimativa em São Paulo foi o sódio, entretanto para Cubatão o íon mais adequado foi o magnésio. A partir destas premissas pode se destacar que os íons potássio, cálcio e sulfato apresentaram baixa influência marinha em ambas as regiões (<11%), entretanto, o íon cloreto apresentou grande contribuição marinha (>63%) para os dois municípios. A análise estatística multivariada para São Paulo destacou o papel da relação entre o íon amônio com sulfato e nitrato no processo de neutralização da acidez da atmosfera; além da relação da brisa marítima com as concentrações dos íons sódio e cloreto, principalmente no período chuvoso. Ressalta-se também que a contribuição de sódio e cloreto não foi unicamente oceânica e que processos antrópicos e/ou naturais continentais desconhecidos contribuíram para estas concentrações.

ABSTRACT

This study evaluated the wet deposition of two localities in São Paulo city (University of Mackenzie in the central region and the University of São Paulo, IAG/USP, in the west area) and one in Cubatão (CEPEMA), both in São Paulo State. The sampling period happened from July 2009 to August 2010 in the IAG/USP and CEPEMA; while the samplings in the Mackenzie were from July 2002 to October 2008. The climatological data analysis showed that the year 2009 had an abnormally rainy winter, and 2010 presented a dry summer for both regions. The major ion volume weight mean (WMV) concentrations for Cubatão were: chloride ($60.3 \mu\text{mol L}^{-1}$), sodium ($51.4 \mu\text{mol L}^{-1}$), sulfate ($24.0 \mu\text{mol L}^{-1}$), ammonium ($23.3 \mu\text{mol L}^{-1}$) and nitrate ($17.4 \mu\text{mol L}^{-1}$), while in the IAG / USP the dominant ions were: ammonium ($25.5 \mu\text{mol L}^{-1}$) and nitrate ($16.3 \mu\text{mol L}^{-1}$). The average rainwater pH values in CEPEMA and in IAG/USP reached 4.8 and 5.3 respectively. The acid rain events were recorded in 12 samples of Cubatão (from 99 totals) and only one (from 59 total samples) in the IAG/USP. The marine contribution were estimated for Ca^{2+} , Na^+ / Mg^{2+} , K^+ , Cl^- and SO_4^{2-} and was observed that the most appropriate reference ion for this estimative in São Paulo was the sodium, however to Cubatão the most appropriate ion was magnesium. From these premises it is emphasized that the potassium, calcium and sulfate showed low marine influence in both regions ($<11\%$), however the chloride ion showed large marine contribution ($> 63\%$) for the two regions. Multivariate statistical analysis to São Paulo rainwater has highlighted the role of the relation between ammonium with sulfate and nitrate in the process of neutralizing the acidity of the atmosphere, besides of the relation of sea breeze with the concentrations of sodium and chloride ions, especially in the rainy season. The results also emphasized that the contribution of sodium and chloride was not natural oceanic only and anthropogenic and/or natural unknown sources on the continent contributed to these concentrations.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas.....	xi
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xiv
 Capítulo 1 - Introdução e Objetivos.....	 01
 Capítulo 2 - Poluição do Ar e Composição Química de Águas de Chuva.....	 05
2.1 Processos de Remoção de Poluentes.....	05
2.2 Remoção Úmida de Aerossóis e Gases.....	06
2.3 Representação Geral dos Processos de Remoção Úmida da Atmosfera.....	09
2.4 Composição Química dos Aerossóis.....	10
2.5 Ciclos Biogeoquímicos.....	12
2.6 Deposição Ácida.....	24
2.7 Poluição do Ar e Seus Efeitos na Saúde.....	25
2.8 O Efeito das Condições Meteorológicas na Qualidade do Ar.....	27
 Capítulo 3 - Metodologia	
3.1 Região do Estudo.....	30
3.2 Metodologia de Amostragem.....	32
3.3 Metodologia de Análises.....	33
3.4 Conjunto de Dados.....	34
3.5 Estimativa de Precipitação.....	34
3.6 Validação das Amostras.....	35
3.7 Métodos Estatísticos.....	36

Capítulo 4 - Resultados e Discussões.....	40
4.1 Pluviometria.....	40
4.2 Validação dos Dados de Composição Iônica.....	44
4.3 Condutividade e Acidez das Amostras.....	47
4.4 Análise dos Íons Majoritários.....	49
4.5 Razões Entre os Íons Majoritários.....	58
4.6 Contribuição Oceânica na Composição Iônica de Águas de Chuva.....	61
4.7 Deposição Úmida.....	65
4.8 Análise Estatística (Correlação de Pearson).....	70
4.9 Aplicação da Análise de Fatores.....	72
4.10 Avaliação dos Hodógrafos.....	78
 Capítulo 5 - Considerações Finais	
5.1 Conclusões.....	88
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	91
5.3 Referências Bibliográficas.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS

BC - Black Carbon

BM - Brisa Marítima

BT - Brisa Terrestre

CEPEMA - Centro de Pesquisas do Meio Ambiente

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CERT - Center of Environmental Research and Technology

DENATRAN - Departamento Nacional de Trânsito

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IAG - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia

RMBS - Região Metropolitana da Baixada Santista

RMSP - Região Metropolitana de São Paulo

SMA - Secretaria do Meio Ambiente

MACK - Faculdade Presbiteriana Mackenzie

NCN - Núcleo de Condensação de Nuvens

ONU - Organização das Nações Unidas

PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

PRODESP - Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo

WMO - World Meteorological Organization

WRPLOT - Wind Roses Plots

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Comportamento do arraste do particulado pela gota de água na atmosfera. Adaptada de Lenzi, e Favero, 2009

Figura 2.2: Mecanismo da nucleação do aerossol na atmosfera. Adaptada de Lenzi e Favero, 2009.

Figura 2.3: Modelo conceitual dos processos de remoção úmida. Adaptada de Seinfeld e Pandis, 1998.

Figura 2.4: Representação de alguns processos que utilizam uma gotícula de água suspensa na atmosfera como meio de reação. Adaptada de Lenzi, e Favero, 2009.

Figura 2.5: Representação simplificada da circulação de brisa marítima (superior) durante o dia e terrestre (inferior) durante a noite.

Figura 3.1: Composição de imagens da cidade de São Paulo, SP (Superior) destacando a região circunvizinha das duas localidades. Localidade I (a esquerda): IAG/USP, Cidade Universitária, Zona Oeste. Localidade II (a direita): Faculdade Mackenzie, Consolação, Centro. Fonte: Google Earth.

Figura 3.2: Composição de imagens da cidade de Cubatão, SP destacando a região circunvizinha do CEPEMA na foto à esquerda. Apresenta-se nessa composição de imagens o ponto “Cubatão Centro” que representa a localização da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB/SP. Fonte: Google Earth.

Figura 3.3: Foto do coletor automático “wet-only”.

Figura 4.1 - Pluviometria calculada a partir das amostras do coletor de águas de chuva instalado no CEPEMA/Cubatão para 2009 (curva verde) e 2010 (curva azul). Dados climatológicos (1937 a 2007) da pluviometria mensal (colunas) e pluviometria mensal para os anos de 2009 (tracejado preto) e 2010 (tracejado amarelo) da Baixada Santista. Fonte: CETESB e Somar.

Figura 4.2 - Pluviometria calculada a partir das amostras do coletor de águas de chuva instalado no IAG/USP para 2009 (curva verde) e 2010 (curva azul). Dados climatológicos (1933 a 2008) da pluviometria mensal (colunas) e pluviometria mensal para os anos de 2009 (tracejado preto) e 2010 (tracejado verde) da cidade de São Paulo. Fonte: Estação Meteorológica IAG/USP (Água Funda).

Figura 4.3 - Totais acumulados de precipitação nos pontos de amostragem na cidade de Cubatão e de São Paulo obtidos através dos coletores automáticos tipo “wet-only”.

Figura 4.4 - Balanço iônico e distribuição dos valores de condutividade (medida x calculada) das amostras de águas de chuva para as amostras de Cubatão e IAG/USP. A linha tracejada apresenta o perfil hipotético.

Figura 4.5 - Distribuição dos valores de pH das águas de chuva do período de julho a agosto de 2010 para região da cidade de Cubatão/CEPEMA (esquerda) e São Paulo/IAG (direita).

Figura 4.6 - Variação do pH e da condutividade em águas de chuva coletadas no CEPEMA em Cubatão e no IAG/USP no período de jul-09 a ago-10. A reta tracejada evidencia o limite de pH com valor de 4,5.

Figura 4.7 - Distribuição estatística (média, mediana, quartis superiores e inferiores e valores extremos) da concentração dos íons majoritários em águas de chuva de Cubatão/CEPEMA (superior) e do IAG/USP (inferior).

Figura 4.8 - Médias aritméticas das concentrações dos ânions cloreto, nitrato e sulfato para a região de Cubatão/Baixada Santista. As retas tracejadas dividem os períodos. Os dados estão divididos em: 1984 - 1985 (Abbas et al., 1991), 1994 - 1996 (SMA, 1997), 2009 - 2010 (presente estudo).

Figura 4.9 - Pontos de amostragem de águas de chuva na região da Baixada Santista (Cubatão) em diferentes períodos. Fonte: Google Earth.

Figura 4.10 - Razão entre os íons cloreto e sódio para a região de Cubatão/CEPEMA (superior) e IAG/USP (inferior).

Figura 4.11 - Razão entre os íons sulfato, nitrato e amônio para a região de Cubatão/CEPEMA (superior) e IAG/USP (inferior).

Figura 4.12 - Distribuição da deposição úmida total em Cubatão (superior esquerda), IAG/USP (superior direita) e MACK (inferior esquerda e direita) para o período de julho de 2009 a agosto de 2010 (IAG/USP e CEPEMA), julho de 2002 a dezembro de 2005 (MACK) e janeiro de 2006 a outubro de 2008 (MACK).

Figura 4.13- Hodógrafo para os dados do ano de 2002 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (julho a setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.14- Hodógrafo para os dados do ano de 2003 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.15 - Hodógrafo para os dados do ano de 2004 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.16- Hodógrafo para os dados do ano de 2005 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (junho a agosto) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.17- Hodógrafo para os dados do ano de 2006 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.18 - Hodógrafo para os dados do ano de 2007 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.19 - Hodógrafo para os dados do ano de 2008 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Coeficiente de Henry de alguns gases presentes na atmosfera.

Tabela 2.2 - Espécies químicas comumente encontradas em aerossol troposférico e águas de chuva.

Tabela 2.3 - Fontes que emitem os maiores números de diferentes compostos atmosféricos (adaptada de Hinds, 1982).

Tabela 4.1 - Representatividade do ciclo de chuva para a cidade de São Paulo e Cubatão. Os valores estão em unidade de milímetros de precipitação.

Tabela 4.2 - Concentração das espécies iônicas em média ponderada pelo volume (MPV) analisadas em águas de chuva para diferentes estudos no Brasil, França, México, Israel, África do Sul e Japão.

Tabela 4.3 - Contribuição marinha na composição química da deposição úmida nas cidades de São Paulo e Cubatão.

Tabela 4.4 - Deposição úmida total e média das espécies químicas analisadas em amostras de águas de chuva para a cidade de São Paulo e Cubatão. Os períodos estão indicados na tabela.

Tabela 4.5 - Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de águas de chuva em Cubatão/CEPEMA.

Tabela 4.6 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região central de São Paulo - utilizando o período total dos dados. As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutividade em μScm^{-1} e o volume em litros.

Tabela 4.7 - Distribuição do conjunto de meses considerados como período seco para os anos de estudo. Os registros mensais de precipitação da estação meteorológica do INMET - Mirante de Santana - são apresentados para cada um dos períodos.

Tabela 4.8 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região central de São Paulo - utilizando o período seco (baseado na Tabela 4.7). As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutividade em μScm^{-1} e o volume em litros.

Tabela 4.9 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região central de São Paulo - utilizando o período chuvoso (baseado na Tabela 4.7). As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutividade em μScm^{-1} e o volume em litros.

Tabela 4.10 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região litorânea em Cubatão, SP. - utilizando o período total das amostras. As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutividade em μScm^{-1} e o volume em litros.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No início do século XX os documentos científicos começaram a mostrar interesse na investigação das causas e conseqüências da variação da composição química de águas de chuva. Ao longo das décadas de 60 e 70 do século passado foram desenvolvidos métodos com objetivo de estabelecer procedimentos, seguros e eficientes, capazes de minimizar os diversos problemas inerentes ao processo de amostragem da fase líquida da atmosfera (Galloway e Likens, 1975).

Com o aprimoramento das técnicas de amostragem e análises químicas para os estudos de deposição úmida, foi possível incorporar a utilização de técnicas estatísticas avançadas. Os métodos estatísticos e matemáticos para a interpretação e análise da composição iônica de águas de chuva vêm sendo amplamente utilizados desde então, visto a sua utilidade de identificar fontes potenciais de poluentes (Moldan et al., 1987).

A remoção de gases e aerossóis da atmosfera tem um papel importante nos mecanismos de transferência entre reservatórios naturais. Material particulado em suspensão emitido por fontes naturais ou antrópicas é transportado, diluído ou arrastado pelos ciclos de deposição úmida ou depositados por complexos mecanismos biogeoquímicos, principalmente a sedimentação (Seinfeld e Pandis, 1998). A deposição úmida desempenha um papel importante, devido à retirada dos constituintes traços da atmosfera e por outro lado, tem impacto direto sobre o ecossistema e as cidades.

A composição química da deposição úmida reflete os compostos em suspensão da atmosfera na qual a chuva precipita, além da remoção por neblina, nevoeiros e gelo. A análise qualitativa da precipitação ajuda a avaliar a relativa importância das diferentes fontes de gases e partículas. Apesar de exaustivas pesquisas realizadas sobre a composição química da precipitação e mecanismos de deposição ácida, ainda não estão estabelecidos os processos físico-químicos que contemplem o ciclo de remoção úmida, uma vez que envolvem desde a microfísica de nuvens até processos de arraste abaixo da nuvem (Galloway et al., 1993; Hu et al., 2003). Esta indeterminação ocorre devido ao processo de remoção úmida ser altamente sensível. Fatores como: topologia da terra, as condições microclimáticas e antrópicas; variam

significativamente de região para região e influenciam na composição da precipitação (Khare et al., 2004).

No Brasil, não existem redes estabelecidas para o monitoramento da deposição úmida. Notam-se apenas iniciativas isoladas de estudos em regiões específicas em períodos restritos, o que empobrece a análise global dos processos químicos, antrópicos e atmosféricos causadores das variações na composição química de águas de chuva (Fornaro e Gutz, 2006).

O problema da degradação da qualidade do ar tem-se constituído uma das mais graves ameaças a qualidade de vida dos habitantes de áreas metropolitanas. Dentre estas vastas áreas urbanas encontram-se a cidade de Cubatão e São Paulo, pertencentes ao Estado de São Paulo localizado na região Sudeste do Brasil.

O Estado de São Paulo encontra-se numa vasta área, cerca de 600 quilômetros na direção sul - oeste, fazendo fronteira a leste por uma estreita planície costeira de cerca de 40 km de largura. A transição entre o planalto e a planície é formada por uma escarpa abrupta, a Serra do Mar, atingindo 1.100 metros de altitude.

Nesta planície, no sopé da Serra do Mar, encontra-se a cidade de Cubatão, que compõe a região metropolitana da Baixada Santista (RMBS). Cubatão apresenta um histórico grave de problemas relacionados à poluição do ar, sendo que na década de 80 foi considerada pela Organização das Nações Unidas (ONU) como a cidade mais poluída do mundo.

Este histórico deve-se, principalmente, ao endurecimento do regime militar iniciado em 1964, onde o Governo Federal torna Cubatão uma “Área de Segurança Nacional” com a lei 5449, em vista de seu potencial estratégico, industrial, elétrico e de fornecimento hídrico. A partir de 1955, entraram em atividade 18 indústrias de grande porte, que hoje compõem o Parque Industrial da cidade. Duas entre as 24 atuais indústrias do Parque Industrial, COSIPA e ULTRAFÉRTIL, possuem terminais portuários exclusivos para importação e exportação de produtos. Cubatão apresenta pela estimativa do IBGE (2010) cerca de 119 mil habitantes e mais de 40 mil veículos em circulação.

No planalto do Estado de São Paulo, a 40 km do Oceano Atlântico, encontra-se a região metropolitana de São Paulo (RMSP), a sexta maior área metropolitana do mundo, com mais de 19 milhões de habitantes (projeção do IBGE, 2010). Além disso,

possui uma frota registrada de aproximadamente 9,7 milhões de veículos (leves e pesados) (PRODESP, dez/2009), que representa cerca de 1/5 do total nacional de veículos em circulação.

Dentre os trabalhos que analisaram a precipitação sobre a RMSP e a cidade de Cubatão, destacam-se:

I) Durante o período de maio de 1984 a outubro de 1985, analisaram-se amostras de deposição úmida na cidade de Cubatão. Os resultados mostraram que as concentrações iônicas em águas de chuva em Vila Parisi foram significativamente maiores do que as obtidas em Cubatão-Centro, Santos e Serra do Mar. A componente antrópica foi considerada a principal fonte de poluentes devido ao complexo industrial na região de Vila Parisi. Além da influencia das indústrias, observou-se também uma contribuição natural oceânicas dos íons sódio e cloreto (Abbas et al., 1993);

II) Durante o período de janeiro de 1994 a dezembro de 1996, foram realizados diversos estudos ambientais com o objetivo de avaliar o impacto do complexo industrial da cidade de Cubatão no solo, ar e água de regiões circunvizinhas. Neste experimento analisaram-se amostras de águas de chuva em 6 diferentes regiões da cidade de Cubatão (Mogi, Paranapiacaba, Barragens do rio das pedras, SENAI, Caixa 10, Jardim Casqueiro e Ilha Porchat). Notaram-se maiores concentrações do íon sulfato, nitrato e cloreto (120 , 29 e $93 \mu\text{mol L}^{-1}$) na localidade de Mogi. A grande concentração do íon sulfato foi atribuída ao complexo industrial da região (SMA, 1997);

III) Durante o período de 2002 a 2005, iniciou-se a avaliação de padrões de brisa marítima nos dias de picos e concentrações dos íons Na^+ e Cl^- (comparados ao ânion nitrato, íon tipicamente antrópico) para RMSP, sendo esta contribuição observada em 50% dos dias devido à forte persistência de brisa marítima. Esse fato indica que os íons Na^+ e Cl^- , possivelmente não têm como única fonte significativa de emissão as massas de ar de origem marinha para a RMSP, sendo as emissões urbanas responsáveis por parte destas

concentrações encontradas nas águas de chuva de São Paulo (Vieira-Filho e Fornaro al., 2008);

IV) Durante o período de fevereiro a dezembro de 2003, analisaram-se a concentração de metais traço em águas de chuva e material particulado. Em águas de chuva o zinco ($9,8 \pm 9,9 \text{ mg L}^{-1}$) foi o metal predominante, seguido de Cu ($3,6 \pm 3,4$), Pb ($1,7 \pm 1,2$) e Cd ($0,17 \pm 0,19$). As concentrações dos metais apresentaram alta variabilidade entre os eventos de chuva e a maior contribuição foi obtida em amostras coletadas após um longo período sem precipitação, sugerindo a acumulação de poluentes na atmosfera durante este intervalo. Para o material particulado fino e grosso observaram-se concentrações máximas de chumbo de 38 ng m^{-3} (fino) e cobre 38 ng m^{-3} (grosso). Estes resultados indicaram que a deposição úmida é a rota de transporte dominante para deposição na área urbana da cidade de São Paulo (Fontenele et al., 2010).

Na continuidade dos estudos de avaliação de efeitos das condições meteorológicas na poluição do ar do Estado de São Paulo, o presente estudo pretende contribuir com a avaliação da influência dos efeitos locais na deposição úmida (águas de chuva) na cidade de São Paulo e Cubatão. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- ✓ Avaliar a composição química (composição iônica e acidez) das águas de chuva nas duas cidades;
- ✓ Avaliar a contribuição relativa das diferentes espécies predominantes nas águas de chuva;
- ✓ Comparar qualitativamente as amostras de águas de chuva do IAG/USP com as obtidas em CEPEMA/Cubatão para o mesmo período;
- ✓ Analisar o comportamento da circulação atmosférica através de Rosa dos ventos / Hodógrafos a partir dos dados das estações de monitoramento da CETESB.
- ✓ Avaliar a contribuição de massa de ar de origem marinha nos processos de deposição úmida dos íons majoritários no Estado de São Paulo;

- ✓ Utilizar métodos estatísticos multivariados no propósito de identificar possíveis fontes e mecanismos para os íons presentes na deposição úmida nas duas cidades.

CAPÍTULO 2 - POLUIÇÃO DO AR E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁGUAS DE CHUVA

Neste capítulo são apresentados conceitos importantes de química da atmosfera, no que se referem a: processos de remoção de poluentes, composição química de aerossóis e águas de chuva, efeitos nocivos a saúde humana e degradação do meio ambiente. Ademais, conceitos de circulação atmosférica são apresentados e discutidos nas seções seguintes.

2.1 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES

Os poluentes podem ser encontrados na atmosfera, nos três estados fundamentais da matéria: sólido, líquido e gasoso, sendo os dois primeiros denominados aerossóis atmosféricos e o último de gases traços. O termo aerossol é definido como qualquer substância, exceto água pura, existente, seja no estado líquido ou sólido, na atmosfera sob condições normais, e tendo dimensões microscópicas ou sub-microscópicas, com dimensões maiores que as moleculares ($2\text{\AA}$), indo de dezenas de Angströms até centenas de micrometros (Seinfeld e Pandis, 1998).

Estes poluentes caracterizam-se por sua fonte, mecanismos de transporte mecânico, e suas variações, reações, interações e seus sumidouros. Com relação a sua origem, os aerossóis podem ser oriundos de fontes naturais, tais como o vento, no solo gerando poeira ou no mar, resultando no spray marinho, entre outros (Albuquerque, 2005).

A despeito de todas as possíveis reações desenvolvidas, qualquer elemento químico que tenha sido emitido para a atmosfera deve somente ser removido através de deposição à superfície. A perda de poluentes para a estratosfera é praticamente desprezível em comparação ao total encontrado na troposfera.

Os mecanismos de remoção de poluentes na atmosfera (material particulado e gases) por sua vez, podem ser divididos em dois processos: deposição seca e úmida. A

deposição seca é um processo em que gases e o material particulado podem ser retirados da atmosfera através da absorção pela superfície do solo, água ou vegetação, na ausência de precipitação. Já a deposição úmida refere-se a um processo natural em que os gases e/ou material particulado são removidos da atmosfera por hidrometeoros (gotículas de nuvem, gotas de chuva, cristais de gelo, neve, etc) até a superfície.

2.1.1 TEMPO DE RESIDÊNCIA

O tempo de residência médio de um aerossol na troposfera pode ser calculado em geral por:

$$\tau = \frac{1}{\beta_d + \beta_w + \beta_t}$$

Onde β_d é a constante de taxa de perda de primeira ordem para deposição seca, β_w representa a deposição úmida, e β_t representa o transporte para a estratosfera.

2.2 REMOÇÃO ÚMIDA DE AEROSSÓIS E GASES

A precipitação é um processo importante para remover constituintes traços da atmosfera. Para partículas de aerossol com diâmetros entre 0,1 e 1 μm , o arraste pela chuva é o mecanismo primário de remoção da atmosfera, ver figura 2.1 (Whitby, 1978).

Remoção úmida por nucleação é o processo onde partículas são utilizadas como núcleo de condensação de nuvens (NCN) quando o vapor da atmosfera está saturado. Na ausência dos NCN, o processo de condensação necessitaria da condição de supersaturação (~400% UR). Sabe-se que na realidade a supersaturação raramente excede 2% do seu valor, pois o vapor de água condensa nos NCN quando a umidade atinge cerca de 0,1% do seu valor de supersaturação (Seinfeld e Pandis, 1998).

Para aerossóis com diâmetros dentro do intervalo de 1 a 100 μm , a nucleação torna-se um processo de remoção muito eficiente, ver figura 2.2 (Seinfeld e Pandis, 1998).

Uma simples aproximação utilizada para descrever a remoção do aerossol e gases solúveis pela chuva denomina-se por pseudo-coeficiente de remoção de primeira ordem. Este coeficiente é função da taxa de precipitação na superfície, eficiência de captação, o conteúdo de água líquida da nuvem e a fração da chuva liberada num certo intervalo (Junge e Gustafson, 1957).

Figura 2.1: Comportamento do arraste do particulado pela gota de água na atmosfera. Adaptada de Lenzi, e Favero, 2009

Figura 2.2: Mecanismo da nucleação do aerossol na atmosfera. Adaptada de Lenzi e Favero, 2009.

Cálculos a partir do método da perda de primeira ordem mostram que escalas de tempo da remoção pela chuva de espécies traços levam cerca de 2 dias nos trópicos e mais de uma semana em altas latitudes. Como consequência do ciclo da atmosfera alternar entre condições de céu claro e com cobertura de nuvens na troposfera em escala de tempo de dois a três dias, a composição química da troposfera é significativamente afetada por processos químico-meteorológicos das nuvens (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.2.1 REPRESENTAÇÃO GERAL DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO ÚMIDA DA ATMOSFERA

O caminho para a remoção úmida depende de processos múltiplos e compostos, envolvem diversas fases do estado da matéria, e é influenciado pelos fenômenos de uma variedade de escalas físicas. Estes processos de remoção na atmosfera são constituídos por repetidas exposições do material particulado (MP) e gases às gotículas de nuvem ou de chuva, ambas atuando como coletoras das primeiras. Estes processos estão sintetizados na figura 2.3.

Figura 2.3: Modelo conceitual dos processos de remoção úmida. Adaptada de Seinfeld e Pandis, 1998.

A complexidade do estudo dos processos de remoção úmida vem da dificuldade em quantificar as relações entre as concentrações das espécies em suspensão, condições meteorológicas e taxas de remoção em poucos parâmetros (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.3 LEI DE HENRY

No estudo da química da atmosfera, é importante destacar a Lei de Henry, que estabelece a característica de solubilização de gases em solução.

O equilíbrio da espécie A entre a fase gasosa e aquosa pode ser representada por:

O equilíbrio entre o estado gasoso e dissolvido da espécie A é expresso pelo coeficiente da lei de Henry, H_A .

$$[A_{(aq)}] = H_A p_A$$

Onde p_A é a pressão parcial da espécie A na fase gasosa (atm) e $[A_{(aq)}]$ é a concentração de A na fase aquosa (mol L^{-1}) em equilíbrio com p_A . A unidade habitual do coeficiente de Henry, H_A , é $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$. Portanto, o coeficiente de Henry é diretamente proporcional a solubilidade do gás.

Note que, por definição, a concentração em fase aquosa da espécie A não depende da quantidade de água líquida disponível ou do tamanho de gotas. A tabela 2.1 fornece os valores dos coeficientes de Henry para alguns compostos gasosos em água líquida a 298K. Dentre as espécies apresentadas na tabela 2.1, destaca-se como gás mais solúvel o ácido nítrico com constante de Henry de $H_{\text{HCl}} = 2,1 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ (Seinfeld e Pandis, 1998).

Os valores apresentados na tabela 2.1 refletem a solubilidade do gás, isto é, o equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa da espécie. Deve-se enfatizar que a lei de Henry é aplicável, estritamente, em soluções completamente diluídas. Caso a solução não esteja suficientemente diluída, a concentração do soluto $[A_{(aq)}]$, em equilíbrio com p_A é diferente da lei de Henry.

Tabela 2.1 - Coeficiente de Henry de alguns gases presentes na atmosfera (adaptada de Seinfeld e Pandis, 1998).

<i>Espécie</i>	<i>H (mol L⁻¹ atm⁻¹) a 298K</i>
HNO ₃ (Ácido nítrico)	2,1 x 10 ⁵
H ₂ O ₂ (Peróxido de hidrogênio)	1,0 x 10 ⁵
NH ₃ (Amônia)	62
OH (radical hidroxila)	25
HCl (Ácido clorídrico)	1,1
CO ₂ (Dióxido de carbono)	3,4 x 10 ⁻²
NO ₂ (Dióxido de nitrogênio)	1,0 x 10 ⁻²
NO (Óxido nitroso)	1,9 x 10 ⁻³

Quando consideramos o comportamento dos gases da atmosfera em concentrações típicas em equilíbrio com gotas de nuvem ou nevoeiros ou grandes corpos naturais de água, como lagos, a lei de Henry é, em geral, uma boa aproximação (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AEROSSÓIS E ÁGUAS DE CHUVA

Aerossóis troposféricos comuns contêm cerca de uma dúzia de espécies, a maioria se trata de íons e óxidos inorgânicos provenientes da crosta terrestre. Material orgânico é comum em partículas de aerossóis, porém altamente variável.

As espécies inorgânicas sempre presentes na precipitação são similares àquelas encontradas nos aerossóis, contudo os ânions inorgânicos ácidos, nitrato e sulfato devem ser adicionados à lista. Formaldeído e ácido fórmico aparecem sempre como constituintes da precipitação. Outros compostos de massa molecular maiores são freqüentes, porém não são mencionados na tabela 2.2 (adaptada de Hinds, 1982).

Outros compostos freqüentes na composição química dos aerossóis estão divididos em quatro grupos: minerais, alcanos C16-C30, álcoois e ácidos carboxílicos. Os minerais são provenientes da crosta terrestre, enquanto compostos orgânicos são atrelados às fontes biogênicas e antrópicas. Carbono elementar (fuligem) é também comum, assim como diversos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Tabela 2.2 - Espécies químicas comumente encontradas em aerossol troposférico e águas de chuva (adaptada de Hinds, 1982).

	Espécies químicas encontradas
Aerossol Troposférico	H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$
Águas de Chuva	H^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $HCOO^-$, H_3CCOO^- , HCO_3^-

2.4.1 FONTES DOS COMPOSTOS ATMOSFÉRICOS

As fontes dos compostos atmosféricos são diversas, mas pode-se classificá-las genericamente como de origem antrópica ou natural. Sendo que, existem fontes que emitem centenas de compostos diferentes. A tabela 2.3 (adaptada de Hinds, 1982) lista as fontes que emitem os maiores números de diferentes compostos.

Tabela 2.3 - Fontes que emitem os maiores números de diferentes compostos atmosféricos (adaptada de Hinds, 1982).

	Fonte	Número de Compostos
1	Fumo (Tabaco)	461
2	Automóveis (Gasolina)	459
3	Diesel	458
4	Vegetação	349
5	Queima de Biomassa	345
6	Queima de Carvão	283
7	Resíduos de Animais	117

É importante lembrar que um grande número de compostos não implica necessariamente na emissão em grandes fluxos, e também não indica o impacto de uma fonte na química da atmosfera, ou a toxicidade do composto.

Liderando a lista está o fumo de tabaco, justificando a importância da lei nº 13.541 outorgada pelo governo de São Paulo, que proíbe o uso de produtos fumígenos em locais fechados. Em segundo e terceiro lugar na tabela de emissões encontram-se as máquinas movidas à gasolina e diesel.

O quarto colocado na tabela de emissões é a vegetação ou fontes biogênicas. Evidencia-se que, apesar das fontes biogênicas e queima de biomassa apresentarem um número de compostos emitidos menor que o tabaco, estas emissões, em geral, estão atreladas a grandes áreas (florestas, parques nacionais, áreas de preservação permanente e etc.) culminando em grande fluxo de emissão.

Esta característica torna as fontes biogênicas importantes para o transporte de poluentes em escala global, enquanto o tabaco apresenta importância na poluição *indoor* ou de locais fechados. Destaca-se a importância da emissão biogênica global de isoprenos e monoterpenos que atingem cerca de 500 a 100 Tg de C ano⁻¹, respectivamente (Finlayson-Pitts e Pitts, 1998).

As fontes 5 e 6 são fontes de combustão: biomassa, carvão, resíduos, turbinas e madeira. Juntamente com a presença de gasolina e diesel, as fontes produzem misturas complexas de hidrocarbonetos saturados e insaturados, compostos oxigenados, aromáticos policíclicos. Os compostos emitidos refletem o combustível envolvido nos processos de combustão.

A última fonte nesta tabela é a produção de resíduos por animais. Esses compostos consistem de moléculas produzidas por ação de bactérias, e incluem muitos sulfetos, amônias e aldeídos.

2.5 CICLOS BIOGEOQUÍMICOS

A natureza é dinâmica e nos seus mais variados aspectos encontra-se em permanente transformação. Os promotores destas transformações são diversos. Alguns dependem de fatores internos, isto é, da própria estrutura, entre eles: desequilíbrios físicos, químicos e biológicos, que tendem a um “estado de equilíbrio”. Outros, também naturais, são de ordem externa, como por exemplo, a radiação solar, interações gravitacionais etc. Um terceiro promotor destas transformações, que até pouco tempo era inexpressivo, é a atividade antrópica - a ação do homem (Lenzi e

Favero, 2009). Lavoisier (França, 1743 - 1790), considerado o pai da química moderna em seus experimentos e observações, concluiu:

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

Os ciclos biogeoquímicos ou etapas de sua ocorrência são influenciados pela ação antrópica. A atmosfera, que é um dos componentes da natureza, fará parte destes ciclos pelos quais todos os elementos passam, destaca-se os compostos contendo carbono, nitrogênio e enxofre.

2.5.1 COMPOSTOS INORGÂNICOS GASOSOS DA ATMOSFERA

Os compostos inorgânicos gasosos da atmosfera são compostos de origem geoquímica, biogênica e antrópica. A origem geoquímica corresponde aos fenômenos da natureza, como a ação dos vulcões. A biogênica implica a participação de processos vivos e a antrópica quando aparece nos processos da ação do homem.

Nesta seção são abordados os principais compostos inorgânicos gasosos da atmosfera que apresentam algum efeito ambiental significativo, isto é, sobre o meio ou a biota, e nesta inclui-se o homem. Por exemplo: CO, SO₂, NO_x e NH₃.

2.5.1.1 MONÓXIDO DE CARBONO, CO

Dentre os compostos que contém carbono em sua molécula presentes na troposfera, o mais simples em todos os aspectos, é o CO. O monóxido de carbono da atmosfera tem diferentes origens. A fonte principal encontra-se na superfície terrestre onde é liberado naturalmente por processos biogênicos e pela ação antrópica num percentual de 50-60% do total existente na atmosfera. Pode também se originar na própria atmosfera por reações químicas e fotoquímicas.

Dentre os compostos inorgânicos gasosos da atmosfera o monóxido de carbono se destaca devido a sua toxicidade. O monóxido de carbono é tóxico aos seres vivos que possuem um sistema de transporte de oxigênio sanguíneo. Especificamente nos seres humanos, o caso de respirar ar contaminado com monóxido de carbono, desencadeia a reação do monóxido de carbono com a hemoglobina, formando a carboxiemoglobina. A consequência desse processo é a falta de oxigenação do sangue

podendo levar o indivíduo a asfixia, dependendo da concentração do gás. (Lenzi e Favero, 2009)

O metano, $\text{CH}_{4(g)}$, encontra-se na razão de mistura de aproximadamente 1,6ppm na atmosfera. Suas fontes estão atreladas a processos biogênicos formado em ambientes anaeróbicos, conforme a reação abaixo (R.1), além de arrozais, gado de ruminantes e etc.

A reação R.1 ocorre devido à presença microorganismos anaeróbicos que rompe a cadeia orgânica formando o metano e o dióxido de carbono. O metano liberado para a atmosfera reage com o radical hidroxila iniciando uma cadeia de reações - R.2 a R.6 - que, também, resultam na formação de monóxido de carbono.

Neste ciclo de reações, além do formaldeído, destaca-se a formação de alguns radicais como: metila, metilperoxila, metoxila e hidroperoxila. Todos os processos de combustão de matéria orgânica abaixo da proporção estequiométrica associada à presença de oxigênio geram o monóxido de carbono. Neste sentido, o processo de queima de óleos fósseis que ocorrem em veículos representa uma fonte significativa deste poluente para regiões altamente urbanizadas (Lenzi e Favero, 2009).

O principal processo de remoção do monóxido de carbono na troposfera é a reação com o radical hidroxila, R.7.

O hidrogênio livre liberado pela reação acima reage com o gás oxigênio formando o radical hidroperoxilo. O radical formado reage com o óxido nítrico liberando outro radical hidroxila, ver R.8 e R.9.

Além das reações R.7 a R.9, o radical hidroxila pode reagir com outro radical hidroxila livre na troposfera formando o peróxido de hidrogênio, ver R.10, reação de término. O peróxido de hidrogênio por sua vez pode sofrer fotólise gerando 2 (duas) hidroxilas, ver R.11.

O conjunto de reações R.7 a R.11 formam o ciclo catalítico do monóxido de carbono. As reações supracitadas fecham o mecanismo de formação e remoção do monóxido de carbono.

O peróxido de hidrogênio é um produto importante das reações fotoquímicas na atmosfera, sendo o principal oxidante na fase aquosa da atmosfera, devido alta solubilidade em água (constante de Henry igual a $1 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 298K) e potencial redox ($E^{\circ} = 1,763 \text{ V}$). É comum a presença de H_2O_2 dentro de nuvens distribuído em fase aquosa (~30%) e gasosa (~70%) devido a sua alta solubilidade (Seinfeld e Pandis, 1998).

Destaca-se o trabalho de Gonçalves et al., 2010, que analisou a concentração de peróxido de hidrogênio em eventos de águas de chuva no centro de São Paulo entre julho de 2001 e janeiro de 2006. As concentrações de H_2O_2 variaram entre 0,5 e $78 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo a média de $14,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. Observou-se uma correlação significativa de H_2O_2 com íon HCOO^- ($r = 0,70$, $n = 129$) indicando que a oxidação de formaldeído por radicais $\text{OH}^{\bullet}$ pode ser uma rota de formação de H_2O_2 nas águas de chuva de São Paulo.

2.5.1.2 ÓXIDO DE ENXOFRE IV, SO_{2(g)}

O elemento enxofre encontra-se nas rochas vulcânicas da crosta terrestre na razão de mistura de 550 ppm. Alguns processos geológicos destas rochas conduziram a formação de um solo que contem este elemento em relativa abundancia. Na forma elementar, o enxofre pode ser encontrado em regiões vulcânicas. Contudo, na natureza existem muitos minerais deste elemento (Lenzi e Favero, 2009).

O elemento enxofre também é associado a biota, pois é macronutriente da mesma. As plantas o absorvem na forma de sulfato e também na forma de SO₂ da atmosfera. Nos seres vivos é encontrado na forma de ésteres, aminoácidos, proteínas, enzimas e outros.

Na atmosfera o SO₂ poderá ser incorporado em gotículas de água formando uma partícula de ácido sulfuroso, ver R.12, ou reagir com o radical hidroxila, ver R.13.

O radical formado a partir de R.13 reagirá com o oxigênio atmosférico produzindo o trióxido de enxofre. Este SO_{3(g)} é responsável pela formação do ácido sulfúrico, ver R.15.

O ácido sulfúrico pode dissolver na fase líquida provocando o fenômeno da chuva ácida, este assunto será discutido na seção 2.6 deste capítulo. Os fenômenos supracitados fecham o ciclo do enxofre na atmosfera.

O gás SO₂ é um agente tóxico ao ser humano, responsável por problemas respiratórios de irritação e intoxicação. O dióxido de enxofre chamou atenção de toda a comunidade científica após o episódio batizado de “smog fotoquímico” ocorrido na cidade Londres em dezembro de 1952. Neste episódio milhares de pessoas morreram intoxicadas devido a altas concentrações dos particulados de ácido sulfúrico e

sulfuroso, além de outros poluentes característicos de uma atmosfera urbanizada altamente poluída.

2.5.1.3 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO, $N_2O_{(g)}$ E $NO_{x(g)}$

Os compostos que compõem o ciclo biogeoquímico do nitrogênio são importantes, visto a própria composição química do ar seco, onde o gás nitrogênio (gás majoritário), N_2 , representa o percentual de 78% dentre toda a mistura de gases que compõem a atmosfera.

Os óxidos de nitrogênio apresentam papel importante no ciclo do nitrogênio na atmosfera. No que se insere o estudo de química da atmosfera, evidencia-se apenas os óxidos de nitrogênio que em condições ambientes correspondam ao estado físico de um gás, sendo eles: N_2O , NO e o NO_2 .

O óxido nitroso da atmosfera tem sua origem em reações microbiológicas de denitrificação do solo e de sistemas aquáticos. Uma das principais fontes de $N_2O_{(g)}$ é a reação de denitrificação provocada por muitos organismos que reduzem o nitrato, NO_3^- , a óxido nitroso (Lenzi e Favero, 2009).

O óxido nitroso é um gás inerte na atmosfera e participa do efeito estufa. No que se diz a respeito a toxicidade, este gás não é nocivo aos seres vivos, porém participa do processo de exarcebação do efeito estufa.

Denomina-se por NO_x a soma da concentração dos gases óxido nítrico e dióxido de nitrogênio ($NO + NO_2$). A origem da maior parte do óxido nítrico lançado na atmosfera corresponde aos processos de combustão, principalmente nos motores a explosão. Especificamente, dentro do motor juntamente com o gás oxigênio encontra-se o gás nitrogênio que a condições de temperaturas e pressão elevadas levam a reação R.16.

Com a presença do oxigênio ocorre a reação R.17.

Portanto, pode-se assumir que a maior fonte de $\text{NO}_{\text{x(g)}}$ em uma cidade urbanizada são os veículos em circulação. O $\text{NO}_{\text{x(g)}}$ é responsável pela formação do ácido nítrico, e este por sua vez, conjuntamente com os óxidos de enxofre, pela formação do fenômeno da chuva ácida.

A formação do ácido nítrico é caracterizada pela oxidação do dióxido de nitrogênio e posterior reação com o trióxido de nitrogênio, originando o pentóxido de dinitrogênio, este por sua vez, reage com o vapor d'água resultando no ácido. Denominando-se este mecanismo por (i), temos:

Mecanismo (i):

A - Formação do $\text{NO}_{3(\text{g})}$:

B - Reação entre os óxidos de nitrogênio:

C - Reação com o vapor d'água:

Outro mecanismo de formação do ácido nítrico é a reação do dióxido de nitrogênio com o radical hidroxila, ver reação R.25.

Mecanismo (ii):

Esquemáticamente, temos para o ciclo do ácido nítrico:

Quanto à toxicidade dos gases que compõem o $\text{NO}_{\text{X(g)}}$, sabe-se que o NO quando respirado, age como o monóxido de carbono diminuindo a capacidade de transportar oxigênio no sangue. A exposição ao gás $\text{NO}_{2(\text{g})}$ provoca inflamação pulmonar resultando em insuficiência respiratória, além de longas exposições a concentrações maiores que 500 ppm conduzem a morte (Lenzi e Favero, 2009).

Nota-se da tabela 2.1 (Lei de Henry, seção 2.3), que o ácido nítrico apresenta o maior coeficiente de solubilidade (ou Henry) dentre os elementos destacados, dissociando rapidamente em nitrato, R.27.

Nota-se que a dissociação do ácido nítrico em água, R.27, libera um íon livre de hidrogênio para o meio, contribuindo para o aumento da acidez da precipitação. Justificando a importância deste composto no estudo da composição química de águas de chuva (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.5.1.4 AMÔNIA, $\text{NH}_{3(\text{g})}$

O amoníaco, ou gás amônia, apesar de seu curto tempo de residência, 10 dias, é o 3º composto nitrogenado mais abundante da atmosfera. Existem muitos processos que emitem amônia para a atmosfera, destaca-se nesta seção: a fixação do nitrogênio atmosférico e do nitrogênio orgânico, a emissão por esgotos sanitários e a síntese de fertilizantes em indústrias. Além destas fontes existe a volatilização do gás amônia a partir da degradação da uréia (Lenzi e Favero, 2009).

Muitos microorganismos que vivem em simbiose com algumas espécies de leguminosas contribuem com a maior parte da fixação do nitrogênio atmosférico. As peculiaridades do processo são complexas, porém a reação global é dada por R.28:

Neste processo a amônia pode volatilizar-se e ir para a atmosfera, como emissões provenientes do solo.

Outro processo de fixação do elemento nitrogênio por microorganismos é denominado amonificação. Especificamente, a amonificação é o processo da transformação do nitrogênio orgânico na forma mineral de amônio, NH_4^+ . Em ambientes alcalinos este amônio sofre desprotonização, conforme R.29, produzindo amônia.

Um processo industrial importante, no que tange às fontes de amônia, é a síntese dos fertilizantes. A base de síntese dos fertilizantes nitrogenados é o gás amônia, $\text{NH}_{3(\text{g})}$. O processo de Haber-Bosch, ver reação R.30, é um dos principais processos que produzem o gás.

Além dos processos citados existe a emissão antrópica oriunda de esgotos sanitários urbanos, combustão de materiais fósseis e biomassa.

Uma propriedade característica da amônia é sua alcalinidade e, portanto, as reações com os compostos ácidos na atmosfera geram sais de amônio. Estas reações são importantes para o controle da deposição ácida, pois o gás amônia reage com as partículas de ácido sulfúrico e nítrico neutralizando o pH do meio, ver reações R.31 a R.33 (Seinfeld e Pandis, 1998).

As reações supracitadas (R.31 a R.33) ocorrem, por exemplo, dentro de uma gotícula de água na atmosfera. Além dessas reações, nota-se que as reações R.13 e R.15, referentes à incorporação do trióxido de enxofre na gotícula de água também são destacadas (figura 2.4).

A figura 2.4 apresenta alguns processos gerais como a incorporação de óxidos (Fe_2O_3 , SiO_2 e CaO), a volatilização/condensação do vapor d'água, a incorporação do

cloreto de sódio (NaCl) e amônia (NH₃), além das reações e seus produtos. Destaca-se que a reação indicada no interior da gotícula do gás amônia com o ácido sulfúrico, ocorre em meio com alto teor de acidez, isto é, valor de pH abaixo de 2,5. Estes são alguns exemplos da complexa interação físico-química entre poluentes e a atmosfera.

Figura 2.4: Representação de alguns processos que utilizam uma gotícula de água suspensa na atmosfera como meio de reação. Adaptada de Lenzi, e Favero, 2009.

Dentre alguns trabalhos realizados envolvendo a emissão de gás amônia destacam-se:

- I) Através da análise de 305 amostras de águas de chuva coletadas em Banizoumbou (savana seca), Nigéria para o período de junho de 1994 a setembro de 2005, atribuiu-se ao íon amônio, a segunda maior contribuição relativa para deposição úmida, ficando atrás apenas dos carbonatos. Dentre as fontes majoritárias do gás amônia para a região

de Banizoumbou incluem-se: decomposição por bactérias da uréia presente na urina de animais; emissão natural pelo solo fertilizado. A emissão de amônia pelo solo foi mais representativa para as regiões semi-áridas com solo de composição alcalina (Galy-Lacaux et al., 2008).

- II) Estudos realizados no CERT (Center of Environmental Research and Technology) localizado na Universidade da Califórnia (University of California) mostraram que a emissão veicular também contribui para a formação do gás amônia. A emissão do $\text{NH}_{3(g)}$ varia de acordo com o tipo de veículo, que, por sua vez, está associado com tecnologias de motor distintas (número de ciclos do motor, etc.). Dados em tempo real mostram que a emissão está associada com condições de maior aceleração veicular (Tao Huai et al., 2000).
- III) A emissão global de amônia foi estimada em 54 Mt N, sendo 60% destas provenientes de fontes antrópicas. A amônia emitida retorna a superfície principalmente na forma de deposição seca e úmida causada pelo arraste de sais de amônio, NH_4^+ . A deposição seca é maior em relação à úmida somente em regiões próximas as fontes (dentro de alguns quilômetros). Esta diferença resulta da pequena altura das fontes do gás (próximas ao solo); da baixa velocidade de deposição do aerossol; e a relativa rápida conversão entre gás - partícula (amônia - sais de amônio). As concentrações de NH_3 decrescem rapidamente a partir da posição das fontes (dentro dos primeiros 1-2 Km) provocando grande variação espacial na deposição seca em regiões rurais (Asman et al., 1997).
- IV) Amostras de água de chuva coletadas nos municípios de Pinheiro e Viana, no período de janeiro a junho de 2006, apresentaram, predominantemente, valores de pH superiores àqueles encontrados em regiões remotas do planeta ou pouco influenciadas pelas atividades humanas (5,0-5,6). Tal fato pode ser explicado pelos altos teores de

amônio encontrados nas chuvas dessas localidades que neutralizam os ácidos (sulfúrico e nítrico) presentes na atmosfera (Lima et al., 2009).

- V) Calculou-se a taxa de emissão de amônia dentro do túnel Van Nuys, que pertence à cidade de Los Angeles, em 1993. Utilizando-se a distribuições por idade e tipo da frota veicular; e atribuindo toda a emissão de amônia aos veículos equipados com catalisadores de três vias (*three-way catalysts*) estima-se uma taxa média de emissão de 72 mg Km^{-1} , ou 61 mg Km^{-1} considerando toda a frota que trafegou pelo túnel. Os catalisadores de três vias foram projetados para reduzir o NO_x a N_2 e O_2 e neste processo produz-se $\text{NH}_{3(g)}$. Considerando estes resultados, podem-se estimar as emissões de amônia em 24 - 29 toneladas de NH_3 por dia considerando a frota veicular da região que circunda Los Angeles (South air Coast Basin) (Fraser et al., 1998).
- VI) A concentração atmosférica de amônia foi medida durante as campanhas de campo realizadas entre as primaveras de 2001 e 2002 em áreas urbanas de Roma de intenso tráfego de veículos (redondezas de Piazza Fermi) e em Montelibretti, uma área rural próxima a cidade. O nível de concentração em Piazza Forni foi de aproximadamente cinco vezes o nível da região rural. Estes resultados indicam que as emissões veiculares com motor a gasolina equipados com catalisadores pode ser uma importante fonte de amônia em áreas urbanas. As implicações destas descobertas devem ser cuidadosamente consideradas para a química atmosférica (Perrino et al., 2002).

2.6 DEPOSIÇÃO ÁCIDA

Na seção 2.5 foi abordado o assunto de deposição ácida, no que tange a formação de seus precursores, nesta seção discutiremos as conseqüências deste fenômeno.

A atmosfera é um potente meio oxidante. Sabe-se que uma vez emitido para atmosfera, SO_2 e NO_x sofrem oxidação e tornam-se sulfato e nitrato através de processos de fase gasosa e/ou aquosa. O resultado dessas reações é a existência de ácidos na fase gasosa na atmosfera (HNO_3 - ácido nítrico, HCl - ácido clorídrico, HCOOH - ácido fórmico, CH_3COOH - ácido acético, etc.), na fase de partículas (sais de sulfato, nitrato e cloreto), e na fase aquosa (espécies iônicas).

As espécies ácidas são removidas da atmosfera por deposição úmida e seca, o processo geral é denominado deposição ácida. A remoção de material ácido pela chuva tradicionalmente foi denominado chuva ácida. Porém, as deposições de ácidos incluem a chuva ácida e deposição seca; de vapores ácidos e partículas ácidas respectivamente, além de outras formas de remoção úmida (nevoeiros e outros.).

Devido ao foco histórico na composição em águas de chuva, o processo todo é freqüentemente chamado apenas de chuva ácida. Apesar de o termo chuva ácida estar relacionado apenas à deposição úmida, é importante considerar que os efeitos atribuídos a chuva ácida são de fato o resultado da combinação da deposição seca e úmida.

O processo de deposição seca é freqüentemente negligenciado devido a sua velocidade relativamente baixa na remoção do material em relação à deposição úmida. Porém, este fato subestima a importância da deposição seca que opera ininterruptamente.

Destacam-se dentre alguns trabalhos realizados sobre a deposição ácida:

- I) Estimando-se que a velocidade de deposição seca do SO_2 seja de 1 cm s^{-1} e utilizando as medidas de concentração anuais médias de SO_2 sobre a região nordeste dos Estados Unidos pode-se calcular o fluxo médio anual da deposição seca de SO_2 na faixa de $16\text{-}125 \text{ mmol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. A média do fluxo de deposição úmida anual do sulfato está entre o intervalo de 10 até $40 \text{ mmol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ nesta região. Portanto, tal estimativa indica que em escala

de anos, a deposição seca do enxofre excede a deposição úmida em regiões próximas as fontes e é comparável à deposição úmida em regiões distantes das fontes (Shwartz, 1989).

- II) Através da análise da acidez de águas de chuva de diferentes trabalhos realizados entre os anos de 1983 a 2003 na região de São Paulo, nota-se que há, a partir do ano de 1995, uma efetiva redução da acidez das amostras. Comparando a série temporal dos valores de pH com as variações anuais médias da concentração do dióxido de enxofre, SO_2 , nota-se uma correlação entre as duas séries ($r = -0,75$). Atribui-se essa mudança as políticas públicas de redução do teor de enxofre nos combustíveis veiculares (Fornaro e Gutz, 2003).

2.7 POLUIÇÃO DO AR E OS SEUS EFEITOS NA SAÚDE

Muitas das maiores cidades do mundo, entre elas São Paulo, estão cercadas por problemas ambientais, sendo um deles a deterioração da qualidade do ar. A Comissão de Saúde e Ambiente da OMS (Organização Mundial da Saúde) tem identificado a poluição do ar urbano como problema de saúde pública já atingindo proporções críticas (WHO, 1994).

O crescimento das populações urbanas e níveis de industrialização levaram ao aumento da demanda de energia, causando aumento da emissão de poluentes, sendo a combustão de óleos fósseis a principal fonte de poluentes na atmosfera urbana nos últimos anos. Emitindo espécies químicas como: dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO e NO_2 , chamados NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado em suspensão e chumbo (CETESB, 2008).

A poluição do ar provoca efeitos adversos à saúde humana - não somente por inalação direta -, mas também por rotas indiretas de exposição, como contaminação de águas potáveis ou alimentos e mesmo absorção pela pele. Os efeitos diretos da poluição do ar, sobre a saúde humana, variam de acordo com a intensidade e a duração da exposição e também com a própria condição de saúde da população exposta, sendo alguns setores da população mais vulneráveis a poluição do ar, por exemplo, crianças e idosos. Somando-se ao impacto negativo na saúde humana,

muitos poluentes causam impactos adicionais ou indiretos ao ambiente. Por exemplo, óxidos de enxofre e nitrogênio são precursores da deposição ácida, estando vinculados à acidificação de solos, lagos e rios, afetando adversamente ecossistemas aquáticos e terrestres, muitas vezes centenas de quilômetros distantes da fonte. Enfraquecimento e danos visíveis a materiais (como nylon, borracha e metais), edifícios e obras de arte são atribuídos tanto à deposição seca (SO_2 , O_3 , H_2O_2 , etc) quanto úmida (chuva ácida) (WHO, 1994).

Na Região Metropolitana de São Paulo realizaram-se estudos relacionando poluição do ar com mortalidade por doenças respiratórias de idosos com mais de 65 anos e crianças com menos de 5 anos (excluindo-se mortalidade neonatal), no período entre maio de 1990 e abril de 1991. Correlacionaram-se registros diários de mortalidade com umidade relativa, temperatura e concentrações de SO_2 , CO, O_3 , NO_x e partículas inaláveis (MP_{10}), usando-se métodos de regressão múltipla. Ficou evidenciada uma relação significativa entre mortalidade infantil devido doenças respiratórias e aumento dos níveis de NO_x . Enquanto que, o aumento de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ do material particulado inalável foi associado com aumento de 13% da mortalidade total dos idosos, sendo a relação dose-resposta praticamente linear, não alcançando um nível limite. Esses resultados foram similares àqueles já obtidos em Londres e em cidades norte-americanas, indicando que a poluição do ar em São Paulo tem atingido níveis suficientemente altos para causarem efeitos adversos à saúde da população (Saldiva et al., 1994 e 1995).

A continuidade destes estudos tem mostrado que mesmo os poluentes estando dentro dos padrões permitidos de qualidade do ar, observam-se efeitos nocivos ao sistema respiratório da população, o que indica a necessidade da reavaliação destes limites de qualidade do ar (Martins et al., 2001).

As indústrias foram as principais responsáveis pelas altas concentrações de SO_2 e partículas totais em suspensão, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), durante a década de 70. Assim, a partir de 1980, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) desenvolveu campanhas de controle da emissão destes poluentes, provocando a diminuição das concentrações de SO_2 e partículas inaláveis em meados da década de 90. Porém, apesar de valores abaixo do padrão anual de qualidade do ar, tem-se observado a estabilização das concentrações do material

particulado (MP_{10}) e do dióxido de enxofre nos últimos anos (CETESB, 2008), que pode ser associado ao crescente aumento da frota veicular na região metropolitana.

2.8 O EFEITO DAS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS NA QUALIDADE DO AR

A dinâmica da atmosfera é um sistema complexo e engloba processos de emissão, transporte, transformação química e deposição de poluentes, de modo que a variação da composição química de águas de chuva ou do material particulado depende de processos de emissão e de deposição, devendo ser analisado de modo amplo. Somam-se a isso, fatores meteorológicos como: direção dos ventos, temperatura, umidade relativa, intensidade da radiação solar, percurso e altitude das nuvens e intensidade da chuva que afetam os processos de transformação, dispersão e remoção de poluentes atmosféricos (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000; Seinfeld e Pandis, 1998).

A composição química da precipitação é altamente variável e dependente dos diferentes processos de remoção de poluentes nas gotas de nuvem e gotas de chuva. Particularmente, a composição química da precipitação é influenciada por: fontes de emissões de poluentes; reações químicas na atmosfera e mecanismos de remoção através de movimentos de massas de ar (Avila e Alarcón, 1999).

2.8.1 PADRÕES DE CIRCULAÇÃO DE BRISAS

Durante os dias ensolarados, a superfície do continente, na orla marítima, se aquece mais rapidamente que a do oceano adjacente. Como consequência, pela manhã, surge uma faixa de pressão mais baixa sobre o litoral, propiciando o desenvolvimento de correntes convectivas ascendentes sobre o continente. Acima do oceano a pressão continua elevada, em face da menor temperatura da água a superfície. Dessa maneira, se estabelece uma circulação fechada, com movimentos ascendentes na costa e subsidentes sobre o mar. O vento, a superfície sopra do oceano para o continente em direção aproximadamente perpendicular a linha da costa e é chamado brisa marítima, ver figura 2.5.

Durante a noite o continente perde calor muito mais rapidamente que o oceano e, a partir de certa hora após o por do Sol, a superfície do oceano passa a

ostentar uma temperatura mais elevada que a do continente. A faixa de baixa pressão se situa, então, sobre o oceano. O vento passa a soprar do continente para o mar, a superfície, constituindo a brisa terrestre, também perpendicular a costa, ver figura 2.5. A brisa terrestre é, em geral, mais fraca que a marítima (Varejão-Silva, 2006).

Figura 2.5: Representação simplificada da circulação de brisa marítima (superior) durante o dia e terrestre (inferior) durante a noite.

Dentre alguns trabalhos sobre padrões de circulação de brisa marítima no estado de São Paulo, destacam-se:

- I) A penetração de Brisa Marítima Padrão caracteriza-se basicamente pelo ciclo de vento em superfície de nordeste (NE) durante uma grande parte da madrugada e todo o período da manhã, inicialmente fraco, intensificando-se até as primeiras horas da tarde, quando ocorre a “virada” do vento para sudeste (SE), que por sua vez se intensifica até o fim da tarde. A partir do começo da noite o vento sudeste diminui, mudando gradativamente para

nordeste (NE), através do leste, reiniciando o ciclo do dia seguinte. Estudo anterior mostrou que a penetração de BM em São Paulo ocorreu, predominantemente, em torno do período entre 13-14h (hora local), para um grande número de dias do ano, sendo que as BMs que penetram mais cedo estão relacionadas aos casos de BM com intensificação do vento sudeste, enquanto que as penetrações após o período das 13-14HL, estão associadas aos casos de BM com fluxo de noroeste prevalecentes, em um número bem grande de dias (Oliveira et al., 2003).

- II) Estudou-se o comportamento da direção do vento durante os verões de 1999/2000 e 2003/2004 mostrou que em dias que não registraram a presença de evento de tempo severo (NTDs) o ciclo diurno do vento é caracterizado pela clássica penetração da brisa marítima. Desse modo, a direção do vento durante a manhã é de Nordeste e a tarde o vento gira para o quadrante Sudeste aumentando a sua intensidade (Rodriguez e da Rocha, 2010).
- III) Resultados da simulação do modelo numérico RAMS (*Regional Atmospheric Modelling System*) acoplado ao TEB (*Town Energy Budget*) mostraram uma importante interação entre a brisa marítima e a circulação de ilha de calor. A ilha de calor (*UHI - Urban Heat Island*) contribui para a formação de uma forte zona de convergência no centro da cidade, o que provoca a aceleração da frente de brisa para a região metropolitana da cidade. Estimou-se um aumento médio da velocidade de propagação da brisa em cerca de $0,32 \text{ m s}^{-1}$ devido a presença desta interação (Freitas et al., 2006).

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1 REGIÃO DE ESTUDO

Foram utilizados dois locais pertencentes à cidade de São Paulo e um local de Cubatão, para amostragem da deposição úmida. Especificamente, as localizações dos pontos de amostragem foram (ver figuras 3.1 e 3.2):

- (i) [23° 33'33.7" S, 46° 43'60.0" O; 743 m] Região Oeste de São Paulo no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP) localizado no bairro Cidade Universitária, SP;

Figura 3.1: Composição de imagens da cidade de São Paulo, SP (Superior) destacando a região circunvizinha das duas localidades. Localidade I (a esquerda): IAG/USP, Cidade Universitária, Zona Oeste. Localidade II (a direita): Universidade Presbiteriana Mackenzie, Consolação, Centro. Fonte: Google Earth.

- (ii) [23° 32' 50.6" S, 46° 39' 8.5" O; 783 m] Região Central de São Paulo na Faculdade Presbiteriana Mackenzie (MACK) localizado no bairro Consolação, SP;
- (iii) [23° 51' 44.1" S, 46° 24' 49.2" O; 10 m] Região Oeste de Cubatão no Centro de Pesquisas do Meio Ambiente (CEPEMA) próximo a Rodovia Conde Domênico Rangoni.

Figura 3.2: Composição de imagens da cidade de Cubatão, SP destacando a região circunvizinha do CEPEMA na foto à esquerda. Apresenta-se nessa composição de imagens o ponto “Cubatão Centro” que representa a localização da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB/SP. Fonte: Google Earth.

As coordenadas geográficas informadas para cada localidade foram obtidas através do software Google Earth versão 6.01 juntamente com a altura em relação ao nível do mar [latitude, longitude; altitude].

As localidades (i) e (iii) cobriram o mesmo período de amostragem (junho de 2009 a agosto de 2010) justamente devido ao propósito de comparação e caracterização das duas regiões. Enquanto a localidade (ii) contém um conjunto de dados mais robusto (2002 a 2008) e foi utilizada para aplicação de métodos estatísticos multivariados.

3.2 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

As amostragens foram efetuadas com três coletores automáticos do tipo “wet-only” (figura 3.3), constituídos de um sensor de chuva que ativa um mecanismo para a abertura do coletor da deposição úmida. Os coletores foram instalados a 1,5m do chão a, no mínimo, 10m de distancia de outras construções, conforme instruções da WMO. Os frascos armazenadores são de polietileno de alta densidade e foram mantidos com água deionizada até o momento do uso, além de receberem manutenção periódica de limpeza, assim como o funil do coletor.

Figura 3.3: Foto do coletor automático “wet-only”.

As amostras de águas de chuvas foram retiradas (quando possível) a cada novo evento de precipitação e identificada pela data e horário de retirada do coletor, além de medida do seu volume total. Separaram-se alíquotas que foram congeladas até o momento das medidas de condutividade e de pH. As amostras descongeladas foram filtradas com filtros Millex com 0,22 μ m de poro MILIPORE para a análise cromatográfica.

3.3 METODOLOGIA DE ANÁLISES

Um parâmetro importante para mensurar a quantidade de diferentes íons em amostras de águas de chuva é a medida de condutividade. A condutividade de águas de chuva é medida diretamente usando-se um condutivímetro e uma célula de condutividade. Este parâmetro, não seletivo, é função do nível de espécies iônicas presentes na amostra, ou seja, de todos os íons que contribuem para a medida. A condutividade é função da temperatura e recomenda-se que as medidas sejam feitas a 25°C (WMO - World Meteorological Organization, 1978).

A condutividade medida foi obtida através de um condutivímetro modelo B331, calibrado com solução padrão de cloreto de potássio [KCl] de concentração de 100 μ mol L⁻¹.

As medidas de pH foram realizadas através do pHmetro Metrohm, modelo E378 e eletrodo de vidro combinado Metrohm, calibrado com soluções tampão Merck pH 4,00 e 7,00.

A cromatografia de íons foi utilizada para avaliação de espécies iônicas majoritárias inorgânicas (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e NH₄⁺) nas amostras de água de chuva das três localidades, além das espécies orgânicas (acetato, glicolato, formiato e oxalato) para localidade (ii). As análises cromatográficas foram feitas com sistema cromatográfico Metrohm modelo 761 e detecção condutométrica. Condições analíticas para determinação dos ânions foram: coluna aniônica Metrosep A-Supp5 (250mm x 4mm), eluente de Na₂CO₃ 4,0 mmol L⁻¹ / NaHCO₃ 1,0 mmol L⁻¹; vazão de 0,7 mL min⁻¹; coluna supressora Metrohm e regenerante solução de H₂SO₄ 50 mmol L⁻¹ - água deionizada sob vazão de 0,8 mL min⁻¹. Para determinação dos cátions as condições analíticas foram: coluna catiônica Metrosep modelo C2 150 (150x4 mm) da Metrohm, eluente ácido tartárico 4 mmol L⁻¹ / ácido dipicolínico 0,75 mmol L⁻¹,

fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e sistema de supressão eletrônico Metrohm. A quantificação foi realizada com curva de calibração externa, a partir de padrões de concentrações conhecidas dos íons (Leal et al., 2004).

Os limites de detecção do cromatógrafo Metrohm modelo 761 para os íons magnésio e cálcio ($\text{Mg}^{2+} > 2,4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ $\text{Ca}^{2+} > 1,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Todos os outros íons analisados (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , Na^+ , K^+ e NH_4^+) possuem limites de detecção menores que $1 \text{ (um) } \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.4 CONJUNTO DE DADOS

Todas as amostras foram analisadas pelos mesmos métodos descritos anteriormente neste capítulo. Obtiveram-se valores de pH, condutividade em $\mu\text{S cm}^{-1}$, volume de precipitação em litros e concentração das espécies iônicas majoritárias em $\mu\text{mol L}^{-1}$ para cada uma das amostras.

Pode-se resumir o conjunto de dados em:

- ⇒ 64 amostras para região (i) - IAG/USP/São Paulo/SP - no período de junho de 2009 a agosto de 2010;
- ⇒ 101 amostras para região (iii) - CEPEMA/Cubatão/SP - no período de junho de 2009 a agosto de 2010;
- ⇒ 434 amostras para região (ii) - MACKENZIE/São Paulo/SP - no período de julho de 2002 a outubro de 2008;

3.5 ESTIMATIVA DE PRECIPITAÇÃO

Utilizando-se os dados do volume total de precipitação de cada evento para as regiões de estudo, juntamente com os valores das dimensões físicas dos coletores de chuva, estimou-se indiretamente a precipitação da data do evento em milímetros de chuva para as amostras do IAG/USP e CEPEMA/Cubatão.

O diâmetro do funil do coletor automático é de aproximadamente 24 cm, e, portanto, sua área corresponde a $0,045 \text{ m}^2$. Sendo a área de captação do coletor (com capacidade máxima de 5,5L) conhecida e o volume total amostrado, podemos estimar o fluxo em L m^{-2} no tempo. Sabendo-se que o volume equivalente de 1L de água em

uma área unitária (m²) representa 1 mm da coluna de água, converteram-se os valores de volume em mm de chuva para realizar análises do ciclo de chuva.

A fim de adequar as estimativas de precipitação, inferiram-se volumes não conhecidos com valores aproximados, por exemplo: foi adicionado um total de 120 mm de chuva ao mês que apresentou qualquer dia em que o volume coletado ultrapassasse a capacidade máxima do coletor. Na situação em que os volumes obtidos eram inferiores a 120ml (volume separado para a análise), incorporou-se o valor de 2 mm na soma do total acumulado de precipitação daquele mês.

3.6 VALIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

A condição de eletroneutralidade (balanço de cargas) para as amostras valida os dados para uma discussão ambiental, pois se todas as espécies iônicas majoritárias presentes na amostra foram analisadas, então a condição de eletroneutralidade deve se estabelecer (i. e., $\Sigma \text{Cátions} = \Sigma \text{Ânions}$). O balanço iônico considera o produto das cargas pela concentração em unidades de ($\mu\text{eq L}^{-1}$). O balanço iônico foi estimado de acordo com as equações (Allan, 2004):

$\Sigma \text{Cátions} = \Sigma \text{Ânions}$, onde:

$$\Sigma A^+ = [H^+] + [NH_4^+] + [Na^+] + [K^+] + 2x[Ca^{2+}] + 2x[Mg^{2+}]$$

$$\Sigma B^- = [Cl^-] + [NO_3^-] + [CH_3COO^-] + [HCOO^-] + 2x[SO_4^{2-}] + 2x[C_2O_4^{2-}]$$

A concentração de H⁺ foi obtida indiretamente do valor de pH, lembrando da relação $pH = -\log[H^+]$ ou $[H^+] = 10^{-pH}$.

O critério de rejeição, C, recomendado pelo manual da WMO, foi calculado pela equação:

$$C(\%) = 100 \cdot \frac{\sum \text{Cátions} - \sum \text{Ânions}}{\sum \text{Cátions} + \sum \text{Ânions}}$$

Admitiu-se como critério, a faixa de no máximo 25% do valor de C, para a rejeição da amostra (Allan, 2004). Além da análise do balanço iônico, utilizou-se a

comparação da condutividade calculada com a medida, com este mesmo critério de rejeição de amostras.

Os valores para a condutividade calculada (κ_{calc}) foram obtidos a partir soma dos produtos das concentrações iônicas ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de cada íon pelo respectivo valor da condutividade iônica a diluição infinita (Allan, 2004) conforme equação:

$$k_{\text{calc}} = 1000 \times ([H^+] \cdot 349,7 + [SO_4^{2-}] \cdot 160,0 + [NO_3^-] \cdot 71,4 + [Cl^-] \cdot 76,3 + [NH_4^+] \cdot 73,5 + [Na^+] \cdot 50,1 + [K^+] \cdot 73,5 + [Ca^{2+}] \cdot 119,0 + [Mg^{2+}] \cdot 106,0 + [F^-] \cdot 55,4 + [NO_2^-] \cdot 71,8 + [HCO_3^-] \cdot 44,5 + [HCOO^-] \cdot 54,6 + [CH_3COO^-] \cdot 40,9)$$

Onde, $[HCO_3^-]$ a $25^\circ\text{C} = 5.1/[H^+]$ (i.e., $5.1/10^{9-\text{pH}}$) para águas de chuva com valores de $\text{pH} > 5.0$. Os valores de κ_{calc} e κ_{med} foram obtidos em $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Allan, 2004).

3.7 MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Métodos estatísticos, como a análise da correlação de Pearson e análise de fatores, foram usados para avaliação de possíveis correlações entre as espécies estudadas, elucidação de possíveis fontes e efeitos de condições meteorológicas, na composição química de águas de chuva dos três sítios estudados.

Para as análises estatísticas multivariadas, utilizou-se os algoritmos presentes no software STATISTICA versão 8.0, além do pacote ORIGIN e MICROSOFT OFFICE para formatação e apresentação dos resultados.

3.7.1 CORRELAÇÃO DE PEARSON

A correlação de Pearson é uma das alternativas mais comuns aplicadas em estatística para se determinar a associação entre duas variáveis. O coeficiente de correlação de Pearson pode ser visto como a razão entre a covariância de duas variáveis pelo produto dos desvios-padrão de cada uma delas, matematicamente:

$$r_{x,y} = \frac{\text{cov}(x, y)}{S_x S_y} = \frac{\sum_{i=1}^n [x'_i y'_i]}{\left[\sum_{i=1}^n (x'_i)^2 \right]^{1/2} \left[\sum_{i=1}^n (y'_i)^2 \right]^{1/2}}$$

O coeficiente de correlação de Pearson possui a propriedade de ser limitado entre -1 e 1, isto é, $-1 \leq r \leq 1$. Por exemplo, se $r = -1$ existe uma associação linear perfeita e negativa entre x e y , isto é, o diagrama de dispersão possui pontos decrescendo numa mesma linha de tendência. Outra propriedade do coeficiente de correlação de Pearson é o seu quadrado, r^2 , que explica a proporção da variabilidade de uma das duas variáveis que é linearmente descrita pela outra.

3.7.2 MÉTODOS ESTATÍSTICOS MULTIVARIADOS

Utilizaram-se métodos estatísticos multivariados para o tratamento do conjunto de dados da região do MACK e Cubatão-CEPEMA, obedecendo aos critérios específicos. A caracterização desses métodos estão descritos a seguir.

A análise de componentes principais é elaborada para reduzir o número de variáveis que necessitam ser consideradas em um número menor de índices (chamados de componentes principais), os quais são combinações lineares das variáveis originais, genericamente:

$$I_n = \sum_{1}^n X_n$$

Onde I é a componente principal de uma distribuição de variáveis X_n . A análise de componentes principais fornece uma maneira objetiva de encontrar índices desse tipo, de modo que a variação nos dados pode ser levada em consideração tão concisamente quanto possível. Em poucas palavras, a análise de componentes principais é um meio de simplificar dados pela redução do número de variáveis (Manly, 2008).

3.7.3 ANÁLISE DE FATORES

A análise de fatores também tem como objetivo estudar a variação em uma quantidade de variáveis originais usando um número menor de variáveis índices ou fatores. Assume-se que cada variável original possa ser expressa como uma combinação linear desses fatores, mais um termo residual que reflete o quanto a variável é independente das outras variáveis (Manly, 2008). Por exemplo, um modelo de dois fatores comum pode ser representado matematicamente como:

$$X_i = a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + e_i$$

Em que os valores a_{ij} são constantes, F_1 e F_2 são fatores e e_i representa a variação em X_i , que é independente da variação nas outras variáveis X . A análise de fatores baseia-se na descrição dos primeiros componentes principais como os fatores no conjunto de dados. Esses fatores iniciais são então modificados por um processo denominado rotação fatorial, a fim de torná-los mais fáceis de serem interpretados.

Devido à propriedade matricial de F , podem-se obter as mesmas correlações entre as matrizes rotacionando os seus eixos. Assim, sempre que os *scores* (termos da matriz dos fatores) originais não sejam facilmente interpretáveis, é prática comum rotacionar os fatores até que uma estrutura mais simples surja.

Das definições da álgebra linear sabe-se que um conjunto de m vetores gera um espaço vetorial de n dimensões, onde cada vetor, neste espaço, pode ser representado como uma combinação linear destes m vetores. Entretanto, a base para um espaço vetorial certamente não é única, existindo infinitas possibilidades para a escolha da mesma. Explica-se, assim, do ponto de vista geométrico, a questão da indeterminação em análise fatorial. A escolha de uma base particular em realidade é o que se entende pela rotação dos fatores na análise fatorial (Manly, 2008).

De acordo com Hair et al. (2005), o efeito final de rotacionar a matriz fatorial é redistribuir a variância dos primeiros fatores para os últimos, com o objetivo de atingir um padrão fatorial mais simples e mais significativo. Há diferentes tipos de rotações possíveis de aplicação.

A rotação ortogonal inclui a QUARTIMAX, EQUIMAX, e a VARIMAX, que é a mais utilizada por se concentrar na máxima simplificação das colunas da matriz fatorial, através da maximização da soma de variâncias dos *scores* exigidos da matriz fatorial. Os métodos de rotação oblíqua permitem fatores correlacionados ao invés de manterem independência entre os fatores rotacionados, mas há apenas escolhas limitadas nos pacotes estatísticos.

No entanto, como acentua Rummel, 1970, não é necessário escolher entre um ou outro tipo de rotação devido às facilidades proporcionadas pelos modernos programas computacionais à nossa disposição. Podem-se tentar ambos os métodos e escolher um deles. Mais ainda, freqüentemente os resultados não irão diferir substancialmente caso se use uma rotação oblíqua ou uma ortogonal.

Uma das características mais importantes na análise de fatores é o método de extração dos mesmos. Segundo Manly (2008), para a seleção do número de fatores pode-se utilizar os seguintes critérios:

a) Análise da proporção da variância total: permanecem aqueles que representam maiores proporções da variância total e, portanto, m será igual ao número de autovalores retidos. Recomenda-se que o número de fatores escolhidos corresponda a, no mínimo, 60% da variância;

b) Autovalores: o valor de m será igual ao número de autovalores maiores ou igual a 1 (um). Este critério mantém no sistema dimensões que representam pelo menos a informação de variância de uma variável original;

c) *Scree-plot*: representação gráfica onde se apure um “ponto de salto”, que represente um decréscimo de importância em relação à variância total. O valor de m seria, assim, igual ao número de autovalores anteriores ao “ponto de salto”.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo constam os resultados referentes à composição química de águas de chuva da região de Cubatão/CEPEMA e IAG/USP do período de julho/2009 a agosto/2010. As discussões referem-se às análises dos resultados de pluviometria, validação dos dados, acidez e condutividade, distribuição da concentração dos íons majoritários e deposição úmida. Também se utilizou importante conjunto de dados de composição química de águas de chuva da região central de São Paulo (Universidade Presbiteriana Mackenzie) para o longo período de 2002 a 2008 (Leal et al., 2004 e Gonçalves et al., 2010), que devido maior número de amostras possibilitou avaliação mais robusta dos dados através dos métodos estatísticos multivariados.

4.1 PLUVIOMETRIA

Os métodos elucidados na seção 3.5 foram aplicados nos dados de volume obtidos na região do IAG/USP e CEPEMA/Cubatão para o período de junho/2009 a agosto/2010 no objetivo de compará-los com outros dados de precipitação e apresentá-los conforme as figuras desta seção.

Alguns eventos de precipitação não foram amostrados devido a adversidades como: feriados prolongados ou ultrapassagem da capacidade máxima de armazenamento do coletor automático. Portanto, o valor obtido para o acumulado de chuva para todos os meses em ambas as regiões estão subestimados.

A figura 4.1 apresenta os valores dos totais acumulados mensalmente obtidos das amostragens com o coletor automático instalado no CEPEMA/Cubatão. As médias mensais climatológicas são referentes a estação meteorológica do INMET localizada na cidade de Santos para o período de 1937 a 2007, além da série temporal dos anos de 2009 e 2010 da cidade de Santos obtidos a partir do banco de dados da empresa Somar Meteorologia (<http://www.somarmeteorologia.com.br>).

Figura 4.1 - Pluviometria calculada a partir das amostras do coletor de águas de chuva instalado no CEPEMA/Cubatão para 2009 (curva verde) e 2010 (curva azul). Dados climatológicos (1937 a 2007) da pluvimetria mensal (colunas) e pluvimetria mensal para os anos de 2009 (tracejado preto) e 2010 (tracejado amarelo) da Baixada Santista. Fonte: CETESB e Somar.

Figura 4.2 - Pluviometria calculada a partir das amostras do coletor de águas de chuva instalado no IAG/USP para 2009 (curva verde) e 2010 (curva azul). Dados climatológicos (1933 a 2008) da pluvimetria mensal (colunas) e pluvimetria mensal para os anos de 2009 (tracejado preto) e 2010 (tracejado verde - eixo da direita) da cidade de São Paulo. Fonte: Estação Meteorológica IAG/USP (Água Funda).

O mês de janeiro/2010 apresentou o maior acumulado mensal em Cubatão, porém outros dois máximos relativos anômalos (curva azul - 2010 - e vermelha - 2009 - coletor automático) ocorreram nos meses de julho (fig. 4.1). Espera-se que, devido ao ciclo hidrológico, os meses subsequentes de setembro (início do ciclo) registrem maiores acumulados pluviométricos até o fim de março. Porém, os meses de junho e julho que representam parte do inverno austral, apresentam acumulados compatíveis com os valores climatológicos esperados para o verão austral.

Observa-se uma concordância entre a precipitação do coletor automático com os valores da região de Santos. Entretanto, as curvas do coletor subestimam os totais mensais acumulados para todo o período. Esta discrepância está associada à defasagem de amostragem e/ou ultrapassagem do volume total do coletor, porém, de maneira geral, o ciclo anual de chuva está bem representado.

A média climatológica dos acumulados de precipitação para o período de 1937 até 2007, para a região da Baixada Santista, registra o valor de 130 mm para o mês de julho (coluna), e para o mês de julho do ano de 2009 (curva vermelha) registrou-se o dobro do valor desta média em Cubatão (CETESB, 2008).

A figura 4.2 apresenta os valores dos totais acumulados mensalmente pelo coletor automático para região do IAG/USP (zona oeste de São Paulo), as médias mensais climatológicas são referentes à estação meteorológica do IAG localizada no bairro da Água Funda para o período de 1933 a 2008, além da série temporal dos anos de 2009 e 2010 também obtidas da estação meteorológica do IAG.

A média climatológica de precipitação para o mês de julho em São Paulo é cerca de 40 mm, e para o ano de 2009 (curva vermelha) registrou-se mais de três vezes este valor no IAG/USP e duas vezes este valor para o mês de julho/2010. Portanto, nota-se que as duas cidades apresentaram um inverno anormalmente chuvoso no período de estudado (Fig. 4.1 e 4.2).

A figura 4.3 apresenta a comparação dos totais acumulados mensalmente para as regiões de Cubatão e IAG/USP. Durante o mês de junho de 2009, o coletor do IAG/USP encontrava-se inoperante, por isso é registrado total acumulado nulo para este mês. Entre os meses de janeiro de 2010 a meados de fevereiro, o coletor apresentou alguns problemas mecânicos que interferiram na coleta de algumas amostras. O coletor foi encaminhado para reparos durante o mês de abril, e, portanto, não se encontrava operante neste mês.

Figura 4.3 - Totais acumulados de precipitação nos pontos de amostragem na cidade de Cubatão e de São Paulo obtidos através dos coletores automáticos tipo “wet-only”.

Nota-se da figura 4.3 que, em geral, os totais acumulados registrados na cidade de Cubatão foram maiores do que os obtidos no IAG/USP. Somente os meses de setembro e novembro apresentaram índices pluviométricos maiores do que os registrados em Cubatão, contudo as diferenças para estes meses são pequenas (diferença máxima de 20% para o mês de novembro/2009).

O maior volume de precipitação em Cubatão ocorreu durante os meses de verão. Este fato pode estar associado à circulação da brisa marítima mais marcante durante este período, pois os contrastes de temperatura de superfície tendem a se elevar. A intensificação da circulação de brisa introduz maior umidade no sistema, o que contribui para a ocorrência de eventos de precipitação. Além da questão da circulação de brisa, a região de Cubatão encontra-se no sopé da Serra do Mar e a própria questão orográfica contribui para um regime de chuvas mais intenso na região.

A fim de conhecer a representatividade do ciclo de chuva para os dois sítios estudados, construiu-se a tabela 4.1 que compara o total acumulado no período estudado com os dados apresentados nas figuras 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 - Representatividade do ciclo de chuva para a cidade de São Paulo e Cubatão. Os valores estão em unidade de milímetros de precipitação.

	<i>Cubatão</i>	<i>IAG</i>	<i>Representatividade (%)</i>	
			<i>Cubatão</i>	<i>IAG</i>
Coletor (jun/09 a ago/10)	2542	1308	100,00	100,00
Climatologia (INMET)	3330	1600	76,00	82,00
Santos - Somar (jun/09 a ago/10)	3301	*	77,00	*
Climatologia (IAG)	*	1457	*	90,00
IAG/Água Funda (jun/09 a ago/10)	*	2543	*	51,00

A representatividade do ciclo de chuva para região de Cubatão foi razoável (maior que 70%) quando comparada com o total acumulado na cidade de Santos, isso evidencia que, apesar da defasagem no período de coleta, as amostras obtidas são representativas e cobrem o período das chuvas (tabela 4.1).

O período de junho/2009 a agosto/2010 registrou índices totais pluviométricos menores do que os climatológicos para as duas regiões. A partir da figura 4.1 pode-se verificar que o mês de março/2009 registrou um total acumulado menor do que a média mensal climatológica (-40% em Santos e -80% em Cubatão). Todavia, reitera-se que o período de inverno foi anormalmente chuvoso para estas localidades.

A representatividade do ciclo de chuva para o IAG foi ruim (51%) quando comparada a de Cubatão, o que é razoável devido os problemas técnicos com o coletor automático nesta região. Contudo, admitindo que os meses de março e abril não foram amostrados devidamente, e estes meses somam cerca de 20% do total pluviométrico do período (junho/2009 a agosto/2010), pode-se considerar que o ciclo de chuvas para o IAG está representado nas amostras obtidas.

4.2 VALIDAÇÃO DOS DADOS DE COMPOSIÇÃO IÔNICA

Para a validação dos resultados da cromatografia, foram realizados os procedimentos descritos na seção 3.6. Através do critério de rejeição C(%), eliminaram-se 2 amostras do conjunto de Cubatão e 5 amostras do conjunto do IAG/USP. Com a exclusão desses pontos aberrantes, construiu-se a figura 4.4, a fim de verificar a hipótese da eletroneutralidade.

O balanço iônico de Cubatão/CEPEMA apresentou uma boa distribuição em torno do ajuste ideal ($Y = X$), enquanto o ajuste para os dados do IAG/USP apresentou um ajuste inferior. O fato de um maior número de amostras do IAG/USP serem desprezadas nesta análise contribuiu para este ajuste, além dos problemas mecânicos apresentados pelo coletor relatados anteriormente.

Verifica-se que no balanço de cátions e ânions, as duas regiões comportam-se de maneiras diferentes. O coeficiente angular com valor maior do que um (>1) representa uma maior concentração de ânions na amostra (Cubatão/CEPEMA), enquanto um valor menor que um (<1) representa uma maior concentração de cátions na solução (IAG/USP).

O coeficiente angular para a regressão linear realizada nos dados de condutividade de Cubatão obteve um índice mais próximo de um (0,79) quando comparado ao ajuste para os dados do IAG/USP (0,71). O coeficiente angular (<1) sugere que os valores de condutividade calculados a partir dos cromatogramas estão superestimados, em comparação com os valores medidos para as duas regiões.

A partir dos resultados da figura 4.4, observa-se um ajuste deficiente para as amostras do IAG/USP. Um fator importante não considerado é a presença dos ácidos carboxílicos (acético, fórmico, oxálico), que são considerados importantes compostos presentes na deposição úmida e não foram quantificados para os eventos amostrados. Estudos anteriores, com amostras de águas de chuva da mesma região do IAG (Cidade Universitária), mostraram que os ácidos carboxílicos podem contribuir em média com cerca de 40%, podendo atingir 70% em alguns eventos individuais, da acidez das águas de chuvas da cidade de São Paulo (Fornaro e Gutz, 2003).

Entretanto, os resultados para a região de Cubatão apresentaram um bom ajuste, independentemente da presença dos ácidos carboxílicos. Este fato pode ser elucidado devido à diferença na concentração do total de íons para as duas regiões. Esta diferença entre a escala dos parâmetros justifica a importância dos ácidos carboxílicos para o balanço iônico na região do IAG/USP.

Em suma, as amostras das duas regiões apresentam ajustes consistentes (coeficientes $> 0,70$) para ambas as regiões e podem ser consideradas válidas para uma discussão ambiental.

Figura 4.4 - Balanço iônico e distribuição dos valores de condutividade (medida x calculada) das amostras de águas de chuva para as amostras de Cubatão e IAG/USP. A linha tracejada apresenta o perfil hipotético.

4.3 CONDUTIVIDADE E ACIDEZ DAS AMOSTRAS

Amostras que apresentam valores de pH entre 4,5 e 5,0 são caracterizadas como chuva levemente ácida, devido à presença natural de espécies atmosféricas como ácidos orgânicos, além do CO₂ (ácido carbônico em solução) que contribui para o aumento da acidez da solução. Porém, somente águas de chuva com pH menor de 4,5 são consideradas “chuvas ácidas”.

A figura 4.5 representa a distribuição dos valores de pH em 2009/2010 para as regiões do IAG e CEPEMA. Nota-se que o histograma da região de Cubatão/CEPEMA apresenta um deslocamento para a esquerda em relação ao do IAG/USP. Tal deslocamento indica que, para o mesmo período de amostragem, as águas de chuva foram mais ácidas na região de Cubatão, além de 12 eventos de chuva ácida (pH menores do que 4,5), enquanto a região do IAG/USP apresentou apenas um evento de chuva ácida.

Figura 4.5 - Distribuição dos valores de pH das águas de chuva do período de julho a agosto de 2010 para região da cidade de Cubatão/CEPEMA (esquerda - 99 amostras) e São Paulo/IAG (direita - 59 amostras).

Os valores de condutividade para Cubatão foram, em geral, maiores quando comparados aos registrados no IAG/USP. Sendo o valor máximo de condutividade para

o IAG de $63,1 \mu\text{Scm}^{-1}$ (amostra nº57 - 17/06/2010, figura 4.6), enquanto que, para o CEPEMA, este valor chegou a $161,4 \mu\text{Scm}^{-1}$ (amostra nº40 - 07/12/2009, figura 4.6). Este resultado era esperado devido a todo o histórico da cidade de Cubatão, além da intensa atividade industrial que lá permanece até os dias atuais.

Figura 4.6- Variação do pH e da condutividade em águas de chuva coletadas no CEPEMA em Cubatão e no IAG/USP no período de jul-09 a ago-10. A reta tracejada evidencia o limite de pH com valor de 4,5.

Espera-se que chuvas mais ácidas apresentem maior valor de condutividade, ou seja, a condutividade tenderia a um andamento inverso ao do pH das amostras. Contudo, isto não é um uniforme para as amostras dos dois sítios ($\text{PEARSON}_{\text{Cubatão}} = -0,04$ e $\text{PEARSON}_{\text{IAG}} = -0,05$), isto indica a acentuada presença de

espécies iônicas que não são ácidos fortes. Este comportamento é importante por revelar que a medida de pH, parâmetro mais frequentemente utilizado para caracterizar a chuva, pode ser insatisfatória para estimar a natureza ácida ou alcalina das águas de chuva (ver figura 4.6).

4.4 ANÁLISE DOS ÍONS MAJORITÁRIOS

A figura 4.7 apresenta os resultados da distribuição estatística para concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) dos íons presentes em águas de chuva das cidades de Cubatão e São Paulo. Observa-se nítida influência do oceano sobre a composição química das águas de chuva de Cubatão, com maiores concentrações de cloreto e sódio em comparação com qualquer outro íon. Também se observaram maiores concentrações para todos os outros íons, indicando a importância das emissões industriais, diferentemente da região oeste da cidade de São Paulo, onde os teores dos íons cloreto e sódio foram menores que o amônio, cálcio, nitrato e sulfato.

Pode-se observar a característica distinta da concentração do ânion nitrato para as 2 (duas) regiões. A baixada santista apresentou valores de nitrato na mesma faixa do sulfato, enquanto que em São Paulo o percentil 25% do nitrato correspondeu ao percentil 75% do sulfato. O ânion nitrato tem sido associado, predominantemente à emissão de fontes móveis. Portanto, a predominância do nitrato em São Paulo pode ser devido diferença entre a grande frota veicular desta cidade (~6 milhões) em relação a de Cubatão (-40 mil), justificando tais diferenças (DENATRAN, 2009).

A concentração média dos íons livres de hidrogênio foi 5 vezes maior para a região de Cubatão/CEPEMA o que pode estar associado a presença significativa de íons sulfato, e correspondeu ao valor médio de pH igual a 4,8 (ver figura 4.5). A alta concentração do ânion sulfato indica que a cidade de Cubatão apresenta perfil característico de cidades com grandes pólos industriais de produtos de base, como as refinarias de petróleo, que emitem muitos compostos de enxofre para a atmosfera.

O cátion amônio apresentou, dentre todos os íons analisados, a maior concentração no IAG/USP. Os índices estatísticos referentes a média aritmética, percentis e extremos apresentaram máximos para este íon, destacando-se que o percentil 25% do amônio correspondeu ao percentil de 50% do ânion nitrato, o segundo íon mais abundante nas amostras de São Paulo. Pode-se atrelar a amônia na

Figura 4.7 - Distribuição estatística (média, mediana, quartis superiores e inferiores e valores extremos) da concentração dos íons majoritários em águas de chuva de Cubatão/CEPEMA (superior) e do IAG/USP (inferior).

atmosfera de São Paulo à redução total dos compostos de nitrogênio (NO_x) nos catalisadores de três vias, utilizados em veículos leves fabricados no Brasil (Tao Huai et al, 2000 e Fraser et al., 1998).

O cátion amônio esteve no intervalo de concentração em $\mu\text{mol L}^{-1}$ de]5, 100[em Cubatão, enquanto que para o IAG/USP este intervalo é de]5, 75[. Cabe ressaltar que a cidade de Cubatão possui grandes empresas de fertilizantes, que são fontes significativas de amônia para atmosfera da região. Salienta-se o quão significativa é esta emissão por fontes móveis, pois a cidade de São Paulo não possui indústrias de fertilizantes do porte de Cubatão.

Considerando que poucos trabalhos foram publicados sobre composição química de águas de chuva para região de Cubatão e, devido à importância do histórico de problemas de poluição, optou-se por comparar os resultados obtidos com outros estudos de períodos anteriores (fig. 4.8). As localidades para amostragem das águas de chuva dos trabalhos anteriores foram: Vila Parisi (23°51'30" S; 46°22'34" O), Cubatão Centro (23°52'49" S; 46°25'04" O), Pilões (23°55'17" S; 46°29'58" O), Mogi (23°49'41" S; 46°22'05" O), Paranapiacaba (23°46'42" S; 46°18'00" O), Barragem do rio das pedras (23°51'52" S; 46°28'06" O).

A região da extinta Vila Parisi pertence, hoje, ao complexo industrial da COSIPA e Barragem do rio das pedras, Pilões e Paranapiacaba são mais afastadas da cidade e localizadas a diferentes altitudes da Serra do Mar (fig. 4.9). O ponto de amostragem mais próximo do coletor instalado no CEPEMA é a estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada em Cubatão-Centro com distância de aproximadamente 2 km. A localidade mais distante do coletor é o ponto de amostragem da campanha em Paranapiacaba com 14 Km de distância.

As concentrações do ânion nitrato não foram analisadas no período de 1984-1985 (Abbas et al, 1991) portanto, não constam no histograma para as primeiras localidades do município. Comparando-se a região de Mogi com CEPEMA observa-se uma constante na concentração do íon nitrato ao longo do período. Um fator que contribui para tal comportamento é a otimização dos catalisadores em veículos, que reduzem os óxidos de nitrogênio a N_2 .

Nota-se que as concentrações dos ânions cloreto e sulfato tiveram um decréscimo agudo entre os diferentes períodos, principalmente, devido

mobilização da população de Cubatão, que levaram ao contínuo monitoramento/fiscalização de indústrias para limitar as emissões de poluentes atmosféricos ao nível recomendado pela legislação nacional.

A concentração do íon cloreto manteve-se dentro da faixa de concentração obtida por outros trabalhos, porém assemelha-se melhor com a região de Mogi. Observa-se na figura 4.8, que o cloreto presente nas amostras de águas de chuva não possui apenas uma componente natural, pois existe uma variação temporal significativa (até 3 vezes) em suas concentrações médias.

Figura 4.8 - Médias aritméticas das concentrações dos ânions cloreto, nitrato e sulfato para a região de Cubatão/Baixada Santista. As retas tracejadas dividem os períodos. Os dados estão divididos em: 1984 - 1985 (Abbas et al., 1991), 1994 - 1996 (SMA, 1997), 2009 - 2010 (presente estudo).

A concentração atual do íon sulfato encontra-se dentro da faixa de Paranapiacaba e Pilões, que podem ser consideradas regiões não contaminadas. A concentração na região de Mogi, centro de Cubatão, registrou valores maiores devido à influência direta da densa frota de caminhões e indústrias de grande porte (siderúrgicas), diferentemente das outras regiões que são mais afastadas destas fontes (fig. 4.9).

Figura 4.9 - Pontos de amostragem de águas de chuva na região da Baixada Santista (Cubatão) em diferentes períodos. Fonte: Google Earth.

Com o propósito de reunir e comparar diferentes trabalhos sobre composição química de águas de chuva construiu-se a tabela 4.2, optou-se por apresentar os valores em MPV (média ponderada pelo volume) a fim de limitar a influência do volume de precipitação nas concentrações dos íons. A tabela 4.2 apresenta dados relativos a algumas cidades do Estado de São Paulo (Bragança, Campinas, São Paulo, Santa Maria, Cubatão e Piracicaba), além de outros Estados brasileiros (Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e Amazonas) e alguns países (México, França, Japão, França, África do Sul e Israel). As referências estão indicadas no final da tabela.

Entre todas as regiões avaliadas na tabela 4.2, em Balbina/AM observaram-se os menores valores de concentração para todas as espécies estudadas, portanto representando uma região remota e sem interferências antrópicas. Nota-se que, dentre todas as espécies, a maior concentração foi do ânion nitrato ($3,7 \mu\text{molL}^{-1}$), o que indica uma provável componente de transporte de cidades vizinhas semi-urbanizadas ou proximidade de rodovias de baixo fluxo de veículos. Ao contrário do que se observou nas regiões de Shangai, Rio Jordão e Cidade do México que

apresentaram as mais altas concentrações, principalmente dos íons nitrato, sulfato e amônio.

As amostras obtidas na cidade de Shanghai, China (tabela 4.2 - ref.12) referem-se ao ano de 2005 e observou-se o aumento da acidez da água de chuva em mais de 15 vezes quando comparado a 1997. A frequência de eventos de chuva ácida no período foi de 71% com pH médio anual de valor 4,49. O menor valor de pH registrado em 2005 foi de 2,95 e as concentrações de sulfato em água de chuva são de tal ordem, que classificam Shanghai como uma das regiões mais poluídas do mundo. Atribui-se como principal razão para as chuvas severamente ácidas na região a rápida urbanização e o aumento desenfreado do número de veículos na cidade (Huang et al., 2008).

As amostras analisadas no Japão são de cidades vizinhas, Shobara e Higashi, pertencentes à província de Hiroshima. Trata-se de regiões semi-urbanizadas com vastas áreas rurais, que somam menos de 200.000 habitantes. Nota-se uma redução significativa na concentração todos os íons entre os dois estudos, isto se deve ao período de amostragem. A defasagem de tempo entre os estudos é de 7 anos e estão inseridas entre algumas causas desta redução: o menor teor de enxofre nos combustíveis (redução da concentração de sulfato de 23%), o que evidencia a diminuição de espécies ácidas na atmosfera. Entretanto, nota-se uma acidificação da água de chuva durante o período (diminuição do valor de 5,0 para 4,5 referente ao pH) este fenômeno pode estar associado a redução das emissões de espécies neutralizadoras da acidez atmosférica ($\text{NH}_{3(g)}$, carbonatos/ hidróxido de cálcio), visto que a concentração do íon amônio e amônio reduziram em 40% durante entre os estudos.

Amersfoort e Louis Trichardt são cidades localizadas na região de savana semi-árida da África do Sul. Amersfoort é uma região com grande concentração de indústrias, enquanto Louis Trichardt pode ser caracterizada por suas atividades predominantemente rurais. As amostras de águas de chuva foram obtidas para o mesmo período, o que permitiu a comparação entre os perfis de composições iônicas das amostras. Nota-se a nítida diferença das concentrações dos ânions nitrato e sulfato entre as duas cidades, íons tipicamente antrópicos (Mhepya et al., 2004).

O decréscimo da concentração média ponderada pelo volume do íon sulfato em águas de chuva no IAG/USP entre os períodos de 1997/1998 (Paiva et al, 1997) e

2009/2010 (presente estudo) foi significativo. Pode-se atribuir tal comportamento a mudança da característica do combustível dos veículos, que possuem menor teor de enxofre devido ao PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores). Além da mudança na composição química da gasolina, houve a inserção dos veículos com motores *flex-fuel*/bi-combustível (gasool / etanol) que também contribuem para tal mudança, pois levou ao maior consumo de etanol. Estima-se que em 2009, um total de 17,8% da frota veicular possuía este tipo de motor na região metropolitana de São Paulo (CETESB, 2009).

Destacam-se as altas concentrações (em MPV) obtidas para a cidade de Niterói/RJ (tabela 7 - ref. 7) no período de 1988/1999 (n=45). As concentrações de sulfato e cálcio foram as maiores obtidas em comparação com todas as regiões de estudo no Brasil. Acredita-se que as altas concentrações obtidas para o íon sulfato sejam resultado de transporte dos poluentes das refinarias de petróleo para região de estudo, além do maior teor de enxofre presente nos combustíveis neste período. As altas concentrações de sódio e cloreto eram esperadas devido à proximidade com oceano, assemelhando-se a Cubatão/SP (ref. 1).

Através da referência 16, notam-se altas concentrações de sulfato na região de Londrina, Paraná. Estes níveis de sulfato estão relacionados às emissões de óxidos de enxofre pela termoelétrica instalada na região vizinha - Figueira - com potencial energético de 20MW, além da presença da frota veicular.

Tabela 4.2 - Concentração das espécies iônicas em média ponderada pelo volume (MPV) analisadas em águas de chuva para diferentes estudos no Brasil, França, México, Israel, África do Sul e Japão.

Período	Local	n	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	Ref.
			MPV (μmol L ⁻¹)									
06/2009 - 08/2010	IAG/USP	59	3,2	16,3	7,1	25,5	4,8	3,0	9,2	2,0	4,0	1
06/2009 - 08/2010	Cubatão/SP	99	60,3	17,4	24,0	23,3	51,4	6,2	14,0	7,4	13,9	1
07/1993 - 05/1994	IAG/USP	26	17,1	26,2	34,6	26,1	10,4	8,6	12,1	4,83	33,9	2
05/1997 - 03/1998	IQ/USP	25	29	22,0	17,3	28,0	12	5.8	23	*	*	3
02 - 10/2000	IQ/USP	52	0,9***	15,6	8,6	27,9	3,6	3,7	5,5	1,7	16,9	4
07/2002 - 10/2008	Mack	434	20,1	21,1	11,5	26,6	34,4	6,3	7,6	2,4	3,8	1
08/1997 - 07/1998	Bragança/SP	58	5,2	14,5	17,3	17,2	2,3	2,5	3,4	1,2	39,2	5
08/1997 - 07/1998	Campinas/SP	85	6,3	17,9	19,9	14,3	2,7	1,6	3,6	1,2	31,1	5
08/1997 - 07/1998	Piracicaba/SP	64	6,0	13,8	14,8	11,6	2,1	2,1	4,3	1,9	34,0	5
08/1997 - 07/1998	Santa Maria/SP	65	8,0	12,3	11,5	12,7	4,2	2,5	7,0	2,3	40,6	5
09/1988 - 08/1989	UFF - Niterói/RJ	45	66,6	15,8	41,3	18,8	62,6	11,1	30,2	19,5	17,0	6
01 - 12/2001	Aceguá/RS	*	14,9	7,5	11,0	8,8	12,1	3,2	9,7	3,2	12,5	7
01 - 12/2001	8 de Agosto/RS	*	18,7	9,9	29,3	14,4	16,9	8,4	*	*	6,3	7
01 - 11/2002	Londrina/PR	*	17,9	31,0	54,4	13,7	*	1,74	*	*	1,69	16
04/1998 - 12/2001	Balbina/ Amazônia	87	3,3	3,7	2,0	3,4	2,4	1,1	1,6	1,5	9,7	15
01/1986 - 12/1996	Amersfoort/ Africa	437	9,8	25,0	29,5	22,3	9,3	4,7	9,3	3,4	44,9	8
01/1986 - 12/1996	Louis Trichardt/	223	10,0	8,0	7,3	9,7	9,3	3,8	6,0	4,1	12,2	8

	Africa											
10/1997 - 03/1999	Avignon/ França	90	37,2	24,0	23,5	14,1	30,7	5,7	25,8	5,0	22,6	10
01 - 12/2005	Shanghai/ China	76	58,3	49,80	99,6	80,7	50,1	14,9	102,0	14,8	*	11
10/2006 - 05/2007	Rio Jordão/ Israel**	35	142,4	67,3	112,4	75,4	130,6	85,2	165,3	93,1	*	12
05 - 10/2001 - 2002	Universidade do México	71	9,6	42,6	124,0	92,3	7,0	2,16	53,0	4,9	8,34	13
04/1984 - 03/1988	Hiroshima-Shobara/ Japão	58	29,7	15,5	20,1	29,9	17,7	1,2	5,0	2,8	9,8	9
09/1995 - 03/1999	Higashi-Hiroshima/ Japão	188	11,7	16,6	15,5	15,9	7,5	1,1	2,8	1,2	31,6	14

*Dados não publicados; **Fronteira entre Rio Jordão, Arabia Saudita e Israel; ***Concentração de Cloreto não marinho (non sea-salt salt)

Referências:

- 1- Presente estudo; 2- Paiva et al., 1997; 3- Rocha et al., 2003; 4- Fornaro e Gutz, 2003; 5- Lara et al., 2001; 6- de Mello et al., 2001; 7- Teixeira et al., 2004; 8- Mphepya et al., 2004; 9- Seto et al., 2000; 10- Huneau et al., 2009; 11- Huang et al., 2008; 12- Al-Khashman et al., 2009; 13- Báez et al., 2007; 14- Sakugawa et al., 2000; 15- Pauliquevis et al., 2007; 16 - Solci et al., 2006.

4.5 RAZÕES ENTRE OS ÍONS MAJORITÁRIOS

Nesta análise foram verificadas as razões de concentração entre os íons cloreto, sódio, nitrato, sulfato e amônio avaliada nas amostras de águas de chuva obtidas na região do CEPEMA/Cubatão e IAG/USP, no intuito de investigar possíveis relações e diferenças entre as 2 (duas) cidades.

Através da figura 4.10, nota-se que a reta ajustada entre os íons cloreto e sódio para os dados de Cubatão registra o coeficiente angular mais próximo da razão 1:1. Esta proporção tem relação com o cloreto de sódio que possui a estequiometria de um mol de Cl^- para um mol de Na^+ . Portanto, este ajuste indica que parte do cloreto removido pela deposição úmida esteve associado ao sódio na forma de uma partícula de sal marinho.

O fato de a regressão linear apresentar resultados que indicam uma forte relação linear entre os dois íons não é absoluto e excludente. Sabe-se que a emissão de compostos de cloro para atmosfera compreende uma série de processos industriais, além da componente natural do oceano.

A diferença nas escalas dos eixos da ordenada e abscissa é significativa (máximos de $140 \mu\text{molL}^{-1}$ para o IAG e $350 \mu\text{molL}^{-1}$ para o ânion cloreto). Observa-se que a concentração de compostos de cloro na atmosfera de Cubatão é maior do que na região do IAG/USP. O fato de Cubatão estar muito próxima a costa do estado de SP contribui para o transporte de partículas de sal para a região, além da grande quantidade de indústrias que emitem compostos de cloro para a atmosfera na cidade.

Sabe-se das reações R.31 a R.33 que a amônia (gás) em meio aquoso neutraliza ácidos fortes presentes na atmosfera, formando sais de amônio (ver seção 2.5.1.4). A fim de verificar o processo de neutralização construiu-se a figura 4.11.

A figura 4.11 apresenta uma regressão linear entre a concentração do cátion amônio e a soma dos ânions sulfato e nitrato. Primeiramente, nota-se a diferença entre as escalas dos eixos para as duas regiões e os coeficientes angulares. O ajuste linear para o IAG/USP registra um coeficiente angular próximo de 1(um), sugerindo que grande parte dos compostos de sulfato, nitrato e amônio são removidos da atmosfera (deposição úmida) na forma de sais de amônio (sulfato de amônio e nitrato de amônio).

Figura 4.10 - Razão entre os íons cloreto e sódio para a região de Cubatão/CEPEMA (superior) e IAG/USP (inferior).

Por outro lado, o ajuste linear para a região de Cubatão registra um comportamento distinto. Isto sugere que a amônia presente na atmosfera de Cubatão não possui concentração suficiente para neutralizar todos os ácidos fortes presentes no ar. Outro fato que corrobora esta hipótese encontra-se na figura 4.5, que apresenta os valores de pH para as duas cidades, pois seriam estes mesmos ácidos, que não são removidos, os responsáveis por uma chuva levemente ácida em média ($\text{pH}_{\text{médio}} = 4,8$).

Figura 4.11 - Razão entre os íons sulfato, nitrato e amônio para a região de Cubatão/CEPEMA (superior) e IAG/USP (inferior).

4.6 CONTRIBUIÇÃO OCEÂNICA NA COMPOSIÇÃO IÔNICA DE ÁGUAS DE CHUVA

A partir das relações apresentadas no trabalho de Keene et al, 1986 identificadas a seguir, pode-se estimar a fração da contribuição oceânica para as regiões estudadas:

$$\%FM = \frac{100 \cdot (REF) \cdot \left(\frac{X}{REF} \right)_{Mar}}{X} \qquad \%FNM = 100 - \%FM$$

Onde %FM é a fração marinha da espécie X de interesse, REF é o íon considerado traçador de partículas de sais marinhos (referência) e %FNM é a fração não marinha da espécie.

Análises da composição de aerossóis em regiões litorâneas remotas indicam que a concentração dos íons Na^+ e Mg^{2+} estão em razões semelhantes às obtidas em amostras de água do mar. As baixas variações percentuais observadas nestas razões são fruto da presença de poeira (do solo). Indicando que estas espécies conservam a propriedade oceânica e, portanto, podem ser consideradas traçadoras da componente oceânica (Talbot et al., 1986). É importante observar que estas avaliações têm sido sistematicamente usadas para águas de chuva (Lara et al., 2001, Mello et al., 2001, Teixeira et al., 2004, Khare et al., 2004, Zhuang et al., 2008, Huneau et al., 2009).

Entretanto a escolha adequada do íon de referência varia de acordo com as condições locais. A escolha do íon traçador considera as razões entre os sais marinhos obtidas em amostras de água do mar, portanto a escolha das razões de referência da composição química da água do mar é importante na estimativa da contribuição oceânica.

Estudos de oceanografia química com análises sistemáticas de águas superficiais em mar aberto indicam que não existem variações espaciais significativas das razões de Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ (Wilson, 1975). Entretanto, as razões de algumas espécies podem variar alguns percentuais, o que induz um erro significativo na estimativa das frações marinhas e não-marinhas. Dentre a literatura sobre a composição da água do mar, Keene et al. (1986), recomenda o estudo de Wilson

(1975) devido a sua avaliação rigorosa e precisão das técnicas analíticas utilizadas. Estas razões constam na tabela 4.3.

A tabela 4.3 apresenta as razões obtidas por Wilson (1975) e entre as espécies iônicas em água de chuva para região do IAG/USP e Cubatão na unidade de μeqL^{-1} . No objetivo de determinar qual íon mais adequado para estimar a contribuição marinha manteve-se as razões para os íons sódio e magnésio.

Tabela 4.3 - Contribuição marinha na composição química da deposição úmida nas cidades de São Paulo e Cubatão.

	<i>Razão Água do Mar (Na⁺)</i>	<i>Razão Água de Chuva (μeqL^{-1})</i>	<i>Fração Marinha (%FM)</i>	<i>Fração Não-Marinha (%FNM)</i>
Cubatão				
Ca²⁺ / Na⁺	0,044	0,54	8,11	91,89
Mg²⁺ / Na⁺	0,227	0,29	78,80	21,20
K⁺ / Na⁺	0,022	0,12	18,23	81,77
Cl⁻ / Na⁺	1,166	1,17	99,42	0,58
SO₄²⁻ / Na⁺	0,04	0,93	4,29	95,71
Ca²⁺ / Mg²⁺	0,194	3,77	5,15	94,85
Na⁺ / Mg²⁺	4,41	6,94	63,52	36,48
K⁺ / Mg²⁺	0,0961	0,84	11,47	88,53
Cl⁻ / Mg²⁺	5,14	8,14	63,13	36,87
SO₄²⁻ / Mg²⁺	0,532	6,47	8,22	91,78
IAG/USP				
Ca²⁺ / Na⁺	0,044	3,81	1,16	98,84
Mg²⁺ / Na⁺	0,227	0,82	27,52	72,48
K⁺ / Na⁺	0,022	0,61	3,58	96,42
Cl⁻ / Na⁺	1,166	0,66	100,0*	0,0*
SO₄²⁻ / Na⁺	0,04	2,93	1,37	98,63
Ca²⁺ / Mg²⁺	0,194	9,23	2,10	97,90
Na⁺ / Mg²⁺	4,41	2,42	181,90	-81,90
K⁺ / Mg²⁺	0,0961	1,49	6,45	93,55
Cl⁻ / Mg²⁺	5,14	1,61	320,24	-220,24
SO₄²⁻ / Mg²⁺	0,532	7,10	7,50	92,50

*Aproximações realizadas devido a inconsistência de percentuais negativos para contribuição não-marinha.

Assumindo-se que nenhum dos íons (sódio e magnésio) é consumido ou produzido por processos não-oceânicos, então a espécie que apresentar a menor concentração relativa em comparação com a razão da água do mar, será o íon adequado a estimativa da contribuição oceânica. Em outras palavras, se a razão Mg^{+2} / Na^{+} for maior que 0,227 (valor destacado na tabela 4.3), o sódio será a melhor espécie de referência; do contrário o magnésio será mais adequado (Keene et al., 1986). Portanto, visto que a razão entre estas espécies na água de chuva de Cubatão é de 0,29 e no IAG/USP de 0,82; assim optou-se por indicar o magnésio como a melhor espécie de referência para a cidade de Cubatão e sódio para IAG/USP.

A fração não-marinha do íon cloreto e sódio em Cubatão são significativas (>36%), o que corrobora com a hipótese de que o sódio e cloreto não possuem uma única fonte natural oceânica, mesmo em uma cidade próxima do mar. A fração não-marinha significativa para o íon cloreto era esperada, devido aos processos industriais que emitem compostos de cloro para a atmosfera, porém o sódio também apresenta tal característica.

O sódio possui razão de mistura de 22.700 ppm (2,27%), que o classifica como sétimo elemento mais abundante e o quinto metal mais abundante na crosta terrestre. O sódio é encontrado na natureza como sal ($NaCl$) e como carbonatos (trona, $Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$), nitrato (salitre ou *saltpeter*, $NaNO_3$), sulfato (mirabilita, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) e borato (bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Existem fontes ilimitadas de cloreto de sódio em águas oceânicas e salmouras naturais, além da incorporação em indústrias de base para manufatura de matéria inorgânica. Estes processos são importantes fontes de sódio e cloreto para a atmosfera (Greenwood e Earnshaw, 1984). Portanto, pode-se considerar possível a contribuição de fontes continentais / antrópicas desconhecidas de sódio para atmosfera.

Outro aspecto sobre sódio e cloreto em amostras atmosféricas é a possibilidade da perda de Cl^{-} devido a incorporação de ácido nítrico ($HNO_{3(g)}$) e/ou dióxido de nitrogênio ($NO_{2(g)}$) nas gotículas, que causam aumento da acidez, provocando a liberação de ácido clorídrico (HCl) para atmosfera (Martens et al., 1973). Portanto, sobre este foco, parte deste sódio foi originalmente emitido pelo spray-marinho ($NaCl$), porém o cloreto foi perdido devido à volatilização do ácido clorídrico causando um déficit (de cloreto) e um superávit de sódio.

Cabe ressaltar que este fenômeno (perda de cloreto) foi observado no material particulado - deposição seca - em regiões adjacentes ao oceano. A incorporação do $\text{NO}_{2(g)}$ em aerossol marinho ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) produzirá ácido clorídrico, porém cabe ressaltar que a constante de Henry para o NO_2 é cem vezes menor do que a do HCl ($H_{\text{NO}_2} \ll H_{\text{HCl}}$ - ver tabela 2.1), ou seja, parte do ácido clorídrico solubilizará em gotículas de água e o cloreto não será contabilizado como perdido na análise de deposição úmida. Em contrapartida, a incorporação do ácido nítrico é outro mecanismo para a formação de ácido clorídrico e este possui a maior constante de Henry dentre todas as espécies destacadas na tabela 2.1. As reações globais destes mecanismos estão sintetizadas nas reações R.34 e R.35.

Em suma, o mecanismo de perda de cloreto por incorporação do dióxido de nitrogênio no aerossol marinho é desprezível quando comparado ao processo da incorporação do ácido nítrico. Porém, parte do ácido clorídrico será solubilizado independentemente do mecanismo e a perda será menos significativa na análise da concentração dos íons destas espécies em água de chuva. Portanto, a avaliação da perda de cloreto por este processo na deposição úmida requer uma análise mais criteriosa.

Acredita-se que a fração não-marinha do sódio obtida na tabela 4.3 é a soma destes processos (perda de cloreto + fontes não marinhas de sódio), pois não são processos excludentes.

A fração marinha (%FM) para o íon sulfato para as duas cidades são pequenas (< 9%), caracterizando-o como um íon antrópico. O íon magnésio para cidade de São Paulo possui componente natural e antrópica (27,5% e 72,5%, respectivamente). A caracterização do íon cloreto (São Paulo) como íon puramente marinho não é verdadeira devido à distância do oceano, o que inviabiliza a estimativa, este viés pode estar relacionado com a premissa de que todo sódio presente na água de chuva seja de origem oceânica.

4.7 DEPOSIÇÃO ÚMIDA

Com a finalidade de discutir as relações entre os íons para as duas cidades, calculou-se a distribuição da deposição úmida total para as três localidades. Utilizaram-se todas as amostras válidas para o IAG/USP e CEPEMA referentes ao período de julho/2009 a agosto/2010. Além de dividir a distribuição úmida total do MACK em dois períodos diferentes, sendo eles: julho/2002 a dezembro/2005 e janeiro/2006 a outubro/ 2008.

A divisão dos períodos do MACK foi necessária devido a grandes concentrações de sódio registradas a partir do ano de 2006. Este aumento modificou substancialmente a distribuição da deposição úmida do período total. Visando avaliar as estas diferenças construíram-se duas distribuições para a localidade ii (ver figura 4.12 - D).

Nota-se que a composição iônica majoritária de águas de chuva das duas cidades possui características distintas (distribuições A, B e C - figura 4.12), destacando-se:

- a) A concentração relativa do ânion nitrato é cerca de 3 (três) vezes maior para as localidades da cidade de São Paulo quando comparada com Cubatão (39% - IAG/USP, 32% - MACK e 13% - CEPEMA, respectivamente);
- b) A razão porcentual da deposição do ânion cloreto é cerca de 4 (quatro) vezes maior para a região de Cubatão, quando comparada com a cidade de São Paulo (27% - CEPEMA, 4% - IAG/USP e 8% - MACK respectivamente). Esta discrepância pode ocorrer devido à forte componente natural do oceano, como apontado anteriormente;
- c) A razão porcentual dos compostos de enxofre (ânion sulfato) possui a mesma faixa de valores, porém a contribuição em Cubatão é maior quando comparada ao IAG/USP (27% - CEPEMA, 21% - IAG/USP e 28% - MACK, respectivamente);

- d) A razão porcentual do cátion sódio registra valores maiores para a região de Cubatão, como esperado na literatura, que associa este íon à componente natural do oceano (14%, 4% e 8% respectivamente).
- e) Nota-se uma razão porcentual do cátion amônio menos pronunciada para as localidades da cidade de São Paulo (18% e 14%), visto que o íon amônio apresenta as maiores concentrações molares (ver figura 4.7). Esta diferença deve-se à massa molar do amônio ser a menor dentre as espécies iônicas analisadas (18 g mol^{-1}), o que equivale a 20% da massa molar do sulfato (96 g mol^{-1}), por exemplo;

Ressalta-se das distribuições C e D um aumento significativo de 19% e 11% (de C para D) na deposição úmida dos íons sódio e cloro, respectivamente. Este comportamento foi anômalo, visto que a distribuição da deposição úmida apresenta características muito semelhantes a do IAG para o período de 2002 a 2005. A causa dessa alteração no padrão anual é desconhecida e precisa ser detalhada, porém exclui-se a possibilidade de contaminação das amostras, de acordo com o processo de validação dos dados apresentados na seção 3.6.

Os valores absolutos de deposição úmida em mg m^{-2} são apresentados na tabela 4.4. Além dos valores absolutos de deposição úmida, calculou-se a deposição média (por amostra) para cada uma das três localidades.

A deposição úmida total para as duas cidades são distintas, sendo que a região do Mackenzie apresentou o maior valor absoluto ($16,5 \text{ g m}^{-2}$ para o período de 2002 a 2005 e $18,8 \text{ g m}^{-2}$ para o período de 2006 a 2008). Porém, o conjunto amostral da localidade compreendeu mais de 300 amostras, enquanto os conjuntos das outras localidades somam menos de 150 amostras.

Destaca-se da tabela 4.4 o total de amostras para os diferentes períodos do MACK, sendo 316 amostras para o período de 2002 a 2005 e 118 para o período de 2006 a 2008. Isto reforça a hipótese de uma alteração significativa, visto que o período de 2002 a 2005 representam 73% do total do conjunto de dados e possui características semelhantes à distribuição do IAG/USP.

Através dos resultados de deposição úmida por evento, nota-se que a região de Cubatão apresenta maior massa em relação às duas localidades de São Paulo para os

íons: sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto e sulfato, exceto para o período de 2006 a 2008 do MACK. Evidencia-se a presença do sulfato, característico de regiões industrializadas, além dos íons traçadores de massas de ar marítimas.

A deposição úmida por evento indica que para o MACK no período de 2006 a 2008 a massa depositada de sódio é maior que o dobro registrado em Cubatão, além de triplicar o cloreto total depositado em relação ao período de 2002 a 2005. Estas características reforçam a improbabilidade de uma única fonte natural - oceânica - para estes íons na cidade de São Paulo.

Entre as localidades da cidade de São Paulo (MACK e IAG), observa-se a importância dos processos de remoção úmida para os sais de amônio (nitrato e sulfato de amônio), originados a partir dos processos de neutralização dos ácidos oriundos da oxidação de SO_2 e NO_x (ver seção 2.4.1).

Deposição úmida total relativa
(mgm^{-2})

Deposição úmida total relativa
(mgm^{-2})

Deposição úmida total relativa
(mgm^{-2})

Deposição úmida total relativa
(mgm^{-2})

Figura 4.12 - Distribuição da deposição úmida total em Cubatão (superior esquerda), IAG/USP (superior direita) e MACK (inferior esquerda e direita) para o período de julho de 2009 a agosto de 2010 (IAG/USP e CEPEMA), julho de 2002 a dezembro de 2005 (MACK) e janeiro de 2006 a outubro de 2008 (MACK).

Tabela 4.4 - Deposição úmida total e média das espécies químicas analisadas em amostras de águas de chuva para a cidade de São Paulo e Cubatão. Os períodos estão indicados na tabela.

	Deposição Úmida Total (mg m ⁻²)										
	n	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Total
MACK (2002 - 2005)	316	1056	2312	534	767	487	*	1323	5321	4658	16458
MACK (2006 - 2008)	118	4621	1117	1226	555	215	*	3788	4056	3240	18818
IAG (2009 - 2010)	59	146	602	152	64	483	20	149	1324	891	3829
CUBATÃO (2009 - 2010)	99	1791	783	301	273	945	121	3552	2012	4045	13822
	Deposição Úmida Média (mg m ⁻² evento ⁻¹)										
MACK (2002 - 2005)	316	3	7	2	2	2	*	4	17	15	52
MACK (2006 - 2008)	118	39	9	10	5	2	*	32	34	27	159
IAG (2009 - 2010)	59	2	10	3	1	8	0	3	22	15	65
CUBATÃO (2009 - 2010)	99	18	8	3	3	10	1	36	20	41	140

Dentre as fontes potenciais dos íons presentes em águas de chuva para cidade de São Paulo e Cubatão, podem-se destacar:

NH₄⁺ → Originalmente emitido como NH₃ (amônia), sua emissão tem sido associada a fontes biogênicas (esgotos). Entretanto, outra importante contribuição para a amônia/amônio na atmosfera de São Paulo está atrelada à redução total dos compostos de nitrogênio (NO_x) nos catalisadores de três vias, utilizados em veículos fabricados no Brasil. Isto é compatível com os dados apresentados na figura 4.7, pois a frota veicular em circulação na cidade de São Paulo é expressivamente maior do que em Cubatão.

Ca²⁺ e Mg²⁺ → Estes íons têm sido associados à emissão por atividades de construção civil, além do spray marinho pelos oceanos. Considerados importantes traçadores, juntamente com o amônio, do processo de neutralização dos ácidos sulfúrico e nítrico pela presença de amônia e de carbonatos de cálcio ou magnésio. Observa-se que a deposição úmida média (tabela 4.4) de cálcio e magnésio foi maior para região de Cubatão, indicando que estes compostos participam de maneira mais efetiva na neutralização da acidez da atmosfera da região.

SO₄²⁻ e NO₃⁻ → Resultado da oxidação dos óxidos de nitrogênio e enxofre emitidos por queima de combustíveis fósseis. Em São Paulo, acredita-se que 90% das emissões dos NO_x correspondem aos processos de queima de combustíveis por veículos leves e pesados, ao passo que o SO_x possui outras fontes, como refinarias e outras grandes indústrias. É razoável que a região de Cubatão apresente maior deposição e

concentração de sulfato (tabela 4.4 e figura 4.7), pois se trata de uma região com grandes refinarias de petróleo e outras indústrias de grande porte.

K^+ → O íon potássio é nutriente de plantas e tem sido considerado como traçador de queima de biomassa, além de uma tímida contribuição oceânica. Não foi observada grande deposição ou concentração deste íon nas amostras analisadas em nenhum das três localidades. Acredita-se que grande parte dos compostos precursores deste íon tenham sido advectados para as regiões estudadas, contribuindo para uma deposição úmida pequena em média, porém flutuante (figura 4.7).

Na^+ e Cl^- → Estes íons têm sido associados ao spray marinho e eventos de transporte por massas de ar marítimas. O íon cloreto também possui como fonte os processos de queima de lixo e produtos industriais. É razoável que a região de Cubatão apresente as maiores concentrações e deposições destes íons, devido à proximidade com o oceano e por ser um grande pólo industrial, além da regressão linear indicar que estes íons estão associados na razão de 1,0:1,1 mol em média para a região (figura 4.10).

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA (CORRELAÇÃO DE PEARSON)

A fim de conseguir correlações simples entre as diferentes variáveis mensuradas, utilizou-se um recurso estatístico, a correlação de Pearson. A matriz de correlação (tabela 4.5) fornece um bom recurso para verificar possíveis relações entre as variáveis.

Tabela 4.5 - Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de águas de chuva em Cubatão/CEPEMA. Correlações maiores que 0,7 são destacadas em negrito.

	Cond	pH	Prec	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{+2}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Condutividade	1,0											
pH	-0,5	1,0										
Precipitação	-0,5	0,1	1,0									
Na^+	0,6	0,0	-0,3	1,0								
NH_4^+	0,8	-0,4	-0,4	0,4	1,0							
K^+	0,5	-0,1	-0,4	0,4	0,4	1,0						
Mg^{+2}	0,7	0,0	-0,3	0,9	0,6	0,4	1,0					
Ca^{2+}	0,7	0,0	-0,5	0,4	0,7	0,4	0,6	1,0				
F^-	0,3	-0,5	-0,2	-0,2	0,4	0,0	-0,2	0,1	1,0			
Cl^-	0,6	0,0	-0,3	0,9	0,4	0,4	0,9	0,4	-0,2	1,0		
NO_3^-	0,8	-0,3	-0,5	0,5	0,9	0,4	0,7	0,8	0,2	0,5	1,0	
SO_4^{2-}	0,8	-0,4	-0,4	0,4	0,9	0,5	0,6	0,8	0,2	0,3	0,8	1,0

Observam-se diversas correlações positivas (diretamente relacionadas) e negativas (inversamente relacionadas) significativas. Destacando-se:

a) A precipitação mostra-se inversamente proporcional a concentração de todos os íons estudados. Este resultado destaca a chuva como um processo importante de remoção da atmosfera. Ainda que essas correlações não sejam muito significativas ($<0,5$), elas registram esse comportamento.

b) Nota-se que o valor de pH registra o maior valor absoluto de correlação com o ânion fluoreto. Sendo estes inversamente relacionados, o que pode indicar a provável presença da emissão de ácido fluorídrico por processos de dessulfurização da gasolina (processo realizado em refinarias) ou por indústrias de fertilizantes (rocha fosfática).

c) Nota-se uma correlação positiva (0,9 - diretamente proporcional) entre os íons sódio e cloreto. Este comportamento é esperado devido à proximidade com o oceano (região de Cubatão). Ressalva-se a discussão sobre outras fontes realizada na seção 4.6.

d) Nota-se que os íons que mais contribuíram para a condutividade foram o amônio, nitrato e sulfato, pois são os íons de maior concentração.

e) Nota-se correlação significativa entre o cátion amônio e os ânions nitrato e sulfato, isto se deve à forte interação entre estas espécies, estando presente na deposição úmida na forma de sais $[\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NH}_4\text{HSO}_4 \text{ ou } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Este resultado era esperado devido à figura 4.11, discutida anteriormente.

f) A relação entre os íons sódio e cloreto com o magnésio pode estar atrelado à fonte natural de magnésio oriunda dos oceanos (Keene et al., 1986).

g) A correlação significativa positiva entre os ânions nitrato e sulfato estão relacionadas com a emissão urbana de queima de combustíveis fósseis e oxidação dos óxidos de enxofre e nitrogênio a sulfato e nitrato (ver seção 2.4.1).

Esta análise mostra que com a utilização de uma ferramenta estatística simples, correlação de Person, pode-se observar diversas relações entre as variáveis mensuradas. Porém, cabe ressaltar que esta ferramenta estatística é sensível a extremos e pode registrar relações dúbias entre as variáveis.

4.9 APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE FATORES

De acordo com Hair et al. (2005), o pesquisador deve buscar minimizar o número de variáveis incluídas, mas manter um número razoável de variáveis por fator. Além disso, deve-se dar cuidado especial ao tamanho da amostra. Como regra geral, o mínimo é ter pelo menos cinco vezes mais observações do que o número de variáveis a serem analisadas, e a proporção mais aceitável é de dez para um.

A fim de respeitar a proposta de Hair et al. (2005) aplicou-se a análise de fatores apenas para as amostras de águas de chuva obtidas na região central da cidade de São Paulo (MACK/RMSP) e na cidade de Cubatão (CEPEMA). O conjunto total de amostras do MACK é bastante expressivo (434 amostras) e do CEPEMA/Cubatão encontra-se no limite aceitável para esta análise (99 amostras). Os dados da região do IAG/USP somaram apenas 59 amostras.

As amostras do MACK/RMSP cobrem o período de julho de 2002 a outubro de 2008. As variáveis utilizadas foram os íons majoritários inorgânicos (divididos em: 5 cátions e 4 ânions), íons orgânicos provenientes de ácidos carboxílicos (acetato, formiato e oxalato), concentração do íon livre de hidrogênio obtida indiretamente do valor de pH, condutividade medida na amostra e volume de precipitação em litros.

O programa computacional utilizado para realizar a análise estatística foi o STATISTICA versão 8.0, destacado no capítulo 3. O tipo de análise escolhida foi o “pairwise”, uma vez que o tipo padrão, chamado “casewise”, excluiria todos os casos onde uma das variáveis selecionadas fosse nula. Portanto, a opção “casewise” mostrasse não plausível para o conjunto de amostras, pois qualquer amostra que apresentasse valores de concentração abaixo do limite de detecção do cromatógrafo seria desconsiderada. Justificando a escolha do método “pairwise” que considera amostras com variáveis nulas em uma amostra.

A estatística descritiva básica foi utilizada na série de dados e é apresentada juntamente com os resultados da análise de fatores (média, quartis, extremos e desvio padrão) na tabela 4.6 para todo o período amostrado na região metropolitana de São Paulo (RMSP/MACK).

Além dos parâmetros mencionados, a tabela 4.6 apresenta o valor da comunalidade para cada variável (h). Os auto-vetores foram rotacionados pelo método VARIMAX NORMALIZED e representam: Fator 1; Fator 2 e Fator 3 - 28%, 16% e

13% da variância no conjunto de dados respectivamente, portanto somam 57% da variância total do conjunto de dados.

O critério para extração do número de fatores escolhido foi o de limitar o intervalo dos auto-valores para maiores ou iguais a 0,500 referentes aos auto-vetores antes do processo de rotação, indicando o item b) do critério proposto por Rammel, ver seção 3.7.3.

Tabela 4.6 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região central de São Paulo - utilizando o período total dos dados. As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutância em μScm^{-1} e o volume em litros.

	N	Média	Mínimo	Máximo	Q(25%)	Q(75%)	d. p.	F 1	F 2	F 3	h
H ⁺	434	5,2	0	110	0,8	5,5	9,7	-0,08	-0,08	0,54	0,61
Na ⁺	434	34,2	0,4	327	4,6	35	55,7	0,1	0,88	0,05	0,77
NH ₄ ⁺	434	40,7	0,4	351	15,7	50,2	42,1	0,73	0,11	0,43	0,84
K ⁺	434	7,3	0,2	130	0,5	8,9	12,1	0,26	0,64	0,2	0,54
Ca ²⁺	434	13,5	0	208	3,9	13,5	20,9	0,84	0,29	0,14	0,87
Mg ²⁺	434	3,8	0	82,9	2,4	3,2	6,1	0,65	0,25	0,11	0,59
Ac ⁻	434	13,9	0,3	154	1,1	16,5	21,4	0,27	0,12	0,56	0,50
For ⁻	434	6,2	0	124	0,4	7,1	13,4	0,13	0,29	0,63	0,51
Cl	434	23,9	0,6	384	4,6	26,3	38,9	0,42	0,77	-0,02	0,76
NO ₂	434	1	0,1	28,5	0,4	1	2	0,58	0,15	-0,21	0,43
NO ₃ ⁻	434	29,8	1,5	178	11,2	36,5	29,3	0,74	0,25	0,41	0,82
SO ₄ ²⁻	434	17	0,3	164	6,3	20,4	18,2	0,85	0,29	0,27	0,90
Ox ²⁻	434	1,1	0,1	44,6	0,5	0,7	3	0,10	0,03	0,27	0,17
C(med)	428	16	2,9	99,2	7,7	18,9	13	0,70	0,34	0,54	0,93
Vol(L)	434	0,7	0,02	5,6	0,1	0,9	1	-0,23	0,04	-0,2	0,10
Var.Expl.								4,17	2,33	1,95	
Prp.Total								0,28	0,16	0,13	

Os valores baixos (< 0,5) para o fator h refletem dados faltantes ou freqüentes concentrações baixas ou volume (próximos à zero) para a variável. As variáveis que apresentaram esta característica foram: H⁺, Ac⁻, For⁻, Ox₂⁻ e volume; isto está associado aos parâmetros de estatística descritiva básica para cada uma dessas variáveis como valores de quartis superiores baixos em relação as outras variáveis e extremos (mínimos) apresentarem valores nulos, isto se deve a característica dos ácidos carboxílicos e do nitrito de freqüentemente não apresentarem concentrações acima do limite de detecção do cromatógrafo para algumas amostras.

O FATOR 1 apresenta uma relação positiva entre os scores dos íons (amônio, cálcio, nitrato e sulfato). Isto indica a importância do processo de neutralização do

ácido sulfúrico e nítrico pelo gás amônia e compostos de cálcio (como o carbonato de cálcio: CaCO_3). Portanto, pode-se atribuir ao fator 1 a denominação de neutralizador de acidez, uma vez que este fator resume todo o processo de neutralização dos ácidos sulfúrico e nítrico na atmosfera pelos compostos citados acima.

Além das características descritas, o FATOR 1 apresenta a correlação positiva dos íons com a condutividade medida nas amostras, isso se deve a maior condutividade dos íons correlacionados neste fator. Portanto, os íons nitrato, sulfato, amônio e cálcio são responsáveis pela variação da condutividade medida nas amostras.

O FATOR 2 apresenta uma relação positiva entre os scores dos íons cloreto e sódio, fato que pode indicar a presença de uma fonte do composto cloreto de sódio na região, porém isto não implica em uma única fonte natural (oceânica), pois existem outras fontes para compostos de cloro e sódio.

Dentre algumas fontes do íon cloreto pode-se citar à queima de lixo e resíduos de indústrias de resinas; e para o íon sódio, pode-se citar as chaminés de restaurantes, pizzarias e padarias que emitem partículas de sal pelas chaminés de suas cozinhas. Portanto, pode-se atribuir ao fator 2, a soma da contribuição natural (brisa marítima) e antrópica (chaminés) para os íons sódio e cloreto.

O FATOR 3 apresenta uma relação positiva entre os scores dos ânions referentes aos ácidos carboxílicos e a acidez da amostra (concentração dos íons livres de hidrogênio). Este fato indica a importância relativa dos ácidos carboxílicos na acidez das águas de chuva na RMSP (ver seção 4.2).

A fim de entender de maneira mais clara os processos de remoção úmida na RMSP/MACK separaram-se o conjunto de amostras em dois períodos: seco e chuvoso. Para que fosse possível esta divisão utilizaram-se os dados de precipitação acumulada mensal da estação Mirante de Santana do INMET, além do conjunto de amostras de águas de chuva para região do MACK, ver tabela 4.7.

O critério utilizado baseou-se na escolha dos cinco meses mais secos do ano, os meses escolhidos deveriam conter amostras de chuva (MACK) relativas ao mesmo período, quando esta simultaneidade não ocorresse, o mês era eliminado do período seco. A partir dessa classificação, dividiu-se o conjunto de dados e aplicou-se o método de análise de fatores para os dois conjuntos de dados (tabela 4.8 e 4.9).

Tabela 4.7 - Distribuição do conjunto de meses considerados como período seco para os anos de estudo. Os registros mensais de precipitação da estação meteorológica do INMET - Mirante de Santana - são apresentados para cada um dos períodos.

<i>Ano</i>	<i>Meses</i>	<i>n</i>	<i>mm</i> <i>INMET</i>	<i>mm</i> <i>MACK</i>
2002	7 a 9	17	120	112
2003	5 a 9	19	140	95
2004	5 a 9	18	250	255
2005	6 a 8	6	60	58
2006	5 a 9	5	220	110
2007	9	3	15	7
2008	5 a 9	12	260	269
Total		80	1065	905

A representatividade do ciclo de chuva pode ser considerada boa, pois a razão entre os totais pluviométricos é 0,85, ver tabela 4.7. Alguns meses registraram a pluviometria do período maior ou menor em relação à estação do INMET, mas essas diferenças são razoáveis, visto que os pontos de coletas não são os mesmos. Pode-se afirmar que o ciclo de chuva está representado nos dados obtidos.

Nota-se da tabela 4.8, que o fator (h) registra valores mais próximos de 1(um), o que é razoável, pois restringindo as amostras (81) para um período mais seco, obtemos amostras com concentração maiores. Esta característica se deve ao acúmulo de material particulado e gases na atmosfera durante o período sem chuvas.

Verifica-se da tabela 4.8, que durante o período seco, os fatores representam a variância de 70% do conjunto total de dados. Destaca-se que a variabilidade (37%) contida no fator 1 pode ser atribuída, para período seco, ao efeito de remoção abaixo da nuvem (below cloud) de grande parte das espécies acumuladas entre os dias sem precipitação.

Tabela 4.8 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região central de São Paulo - utilizando o período seco (baseado na Tabela 4.7). As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutividade em μScm^{-1} e o volume em litros.

	N	Média	Mínimo	Máximo	Q(25%)	Q(75%)	d. p.	F 1	F 2	F 3	h
H ⁺	80	4,5	0	35,5	0,5	3,6	8	-0,13	0,16	-0,02	0,74
Na ⁺	80	37,2	0,8	238	5,1	44,4	54,3	0,87	0,27	-0,12	0,87
NH ₄ ⁺	80	67,8	2,1	351	27,4	103	63,8	0,35	0,72	0,51	0,95
K ⁺	80	11,2	0,5	77,9	2	14,8	14,2	0,58	0,38	0,03	0,62
Ca ²⁺	80	24	1,3	208	6,7	24,6	35,7	0,87	0,04	0,35	0,97
Mg ²⁺	80	5,7	0,2	46,7	2,4	5	8,3	0,89	0,17	0,32	0,95
Ac ⁻	80	21,7	0,3	111	0,8	35,1	28,8	0,09	0,71	0,21	0,68
For ⁻	80	12,5	0,1	124	0,4	12,1	23,8	0,24	0,81	-0,13	0,79
Cl.	80	36,2	1,5	300	8,6	36,7	51	0,85	0,17	0,18	0,86
NO ₂	80	2	0,1	28,5	0,4	1,6	4,2	0,39	-0,18	0,63	0,63
NO ₃ ⁻	80	37,9	6,5	178	12,3	47,3	39,6	0,72	0,39	0,46	0,93
SO ₄ ²⁻	80	25,3	2,2	164	10	32	26,9	0,76	0,23	0,53	0,94
Ox ²⁻	80	1,6	0,1	10,7	0,5	2	2,1	0,28	0,84	-0,04	0,83
C(med)	80	22,2	5	102	9,9	29,8	19,6	0,82	0,34	0,4	0,98
Vol(L)	80	0,5	0,02	3,8	0,1	0,7	0,6	-0,11	-0,32	-0,38	0,34
Var.Expl.								5,56	3,13	1,79	
Prp.Total								0,37	0,21	0,12	

Tabela 4.9 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região central de São Paulo - utilizando o período chuvoso (baseado na Tabela 4.7). As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutividade em μScm^{-1} e o volume em litros.

	N	Média	Mínimo	Máximo	Q(25%)	Q(75%)	d. p.	F 1	F 2	F 3	h
H ⁺	354	5,3	0	110	0,9	5,8	10,1	0,11	-0,05	0,05	0,62
Na ⁺	354	33,5	0,4	327	4,5	29,2	56	0,07	0,91	-0,07	0,81
NH ₄ ⁺	354	34,5	0,4	274	14,3	45,2	32,3	0,84	0,02	0,25	0,80
K ⁺	354	6,5	0,2	130	0,5	7,5	11,4	0,13	0,63	0,2	0,56
Ca ²⁺	354	11	0	175	3,6	12,7	14,8	0,6	0,2	0,51	0,82
Mg ²⁺	354	3,3	0	82,9	2,2	2,9	5,3	0,28	0,13	0,64	0,47
Ac ⁻	354	12	0,3	154	1,1	15,5	18,8	0,11	0,05	0,69	0,53
For ⁻	354	4,8	0	103	0,4	6,5	8,9	0,11	0,21	0,23	0,45
Cl.	354	21	0,6	384	4,4	22,6	35	0,24	0,85	0,14	0,80
NO ₂	354	0,8	0,1	11,2	0,4	0,8	0,9	0,43	0,31	0,01	0,35
NO ₃ ⁻	354	28	1,5	165	10,9	35,3	26,1	0,79	0,17	0,14	0,83
SO ₄ ²⁻	354	15,1	0,3	115	6	18,6	14,9	0,81	0,28	0,28	0,88
Ox ²⁻	354	1	0,1	44,6	0,5	0,6	3,1	0,08	-0,05	-0,01	0,15
C(med)	354	14,8	2,9	85,9	7,4	18	11,5	0,72	0,32	0,34	0,92
Vol(L)	354	0,8	0,02	5,6	0,2	0,9	1,1	-0,19	0,04	-0,2	0,09
Var.Expl.								3,29	2,36	1,57	
Prp.Total								0,22	0,16	0,10	

O FATOR 2, referente a tabela 4.8, apresenta uma relação entre os ânions provenientes dos ácidos carboxílicos juntamente com o cátion amônio. Isto indica a maior concentração desses ácidos na atmosfera no período seco e o processo de neutralização desses íons orgânicos pelo gás amônia.

A análise estatística verificou essa relação devido à peculiaridade da região onde está instalado o coletor automático (“wet-only”). Sua localização está próxima da Avenida Consolação, de intenso tráfego de veículos leves e pesados, pois estes ácidos são oriundos de queimas de óleos fósseis.

Destaca-se da tabela 4.9 o FATOR 2: este relaciona os íons sódio e cloreto com coeficientes positivos e altos (0,91 e 0,85, respectivamente) que também aparece na análise de fatores referentes ao período total (tabela 4.6) com índices menores (0,88 e 0,77, respectivamente) e não se apresenta na Tabela 4.8, pois devido aos longos períodos sem precipitação a concentração dos íons é maior e o processo é mascarado.

A tabela 4.10 foi obtida através da análise estatística multivariada para o conjunto de amostras de Cubatão em um conjunto de 99 amostras para o período de 2009/2010.

Tabela 4.10 - Análise de fatores para amostras de águas de chuva da região litorânea em Cubatão, SP. - utilizando o período total das amostras. As concentrações dos íons são dadas em μmolL^{-1} , a condutividade em μScm^{-1} e o volume em litros.

	N	Média	Mínimo	Máximo	Q(25%)	Q(75%)	d.p.	F 1	F2	h
H ⁺	97	16,1	0,9	102,0	7,4	19,1	15,5	0,05	-0,05	0,43
Na ⁺	99	73,7	0,0	463,8	16,6	117,6	80,2	0,33	0,72	0,66
NH ₄ ⁺	98	39,0	0,4	283,5	14,4	50,0	40,2	0,88	0,39	0,93
K ⁺	99	6,7	0,5	75,4	2,0	6,2	11,5	0,41	0,48	0,40
Ca ²⁺	99	33,7	1,8	444,2	9,8	29,8	56,4	0,72	0,58	0,91
Mg ²⁺	99	11,9	0,7	90,9	3,5	16,2	14,2	0,45	0,86	0,91
Cl ⁻	98	109,6	1,9	1351,8	17,5	142,2	193,4	0,47	0,77	0,85
NO ₃ ⁻	98	33,4	2,4	371,5	11,4	42,2	43,2	0,83	0,45	0,92
SO ₄ ²⁻	98	40,7	2,1	277,2	15,1	44,4	42,8	0,78	0,52	0,94
Expl. Var								3,29	3,04	
Prp. Totl								0,37	0,34	

Nota-se que para a região de Cubatão a concentração dos quartis superiores é significativamente maior do que para a RMSP, além de apresentarem maior desvio-

padrão e máximos sensivelmente maiores quando comparados aos valores para a região central de São Paulo.

Apesar do processo de análise cromatográfica ser idêntica para as duas regiões, as concentrações abaixo do limite de detecção para os íons orgânicos (oriundos de ácidos carboxílicos) foi muito grande, impossibilitando de utilizar essas variáveis para a análise estatística apresentada na tabela 4.6.

O FATOR 1 apresentado na tabela 4.10 apresenta uma correlação positiva e alta entre os íons amônio, cálcio, nitrato e sulfato indicando que o processo de neutralização dos ácidos sulfúrico e nítrico pelo gás amônia e carbonatos de cálcio é importante e representa 37% da variância dos dados.

O FATOR 2 apresenta a correlação positiva dos íons sódio, magnésio e cloreto sugerindo que parte significativa da fonte do íon magnésio para a cidade de Cubatão seja a natural, originada pela circulação de brisa marítima. Justificando a escolha do íon magnésio como traçador de massas de ar marítimas para o município - ver seção 4.6.

4.10 AVALIAÇÃO DOS HODÓGRAFOS

A partir dos resultados da análise de fatores para os dados da região do MACK, nota-se que a relação entre os íons sódio e cloreto é clara, apenas, no regime chuvoso (Tabelas 4.8 e 4.9). Este fato pode indicar a relação da brisa marítima com o ciclo de chuvas da RMSP.

Sabe-se que a brisa marítima atravessa o litoral de São Paulo e atinge a região metropolitana entre as 13:00 e 14:00HL (hora local) transportando massas de ar mais úmidas e frias, estas se encontram com massas de ar mais quentes e secas formando condições instáveis, que favorecem a formação de nuvens cumulus desenvolvidas, e estas, precipitam sobre a RMSP (Oliviera et al., 2003).

Supõe-se que devido às características do inverno na região do estado de São Paulo, isto é, seco e alternado com períodos de calmaria, exista uma inibição da penetração da brisa marítima. Conseqüentemente, a relação entre os íons sódio e cloreto não são evidentes no período seco.

No intuito de avaliar esta suposição, utilizaram-se os dados de intensidade e direção do vento da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB, localizada no Parque Ibirapuera, para verificar o comportamento dos ventos na região. A escolha da estação da CETESB baseou-se na cobertura dos dados para todo período analisado (2002 a 2008) e a proximidade com a região do MACK. Os dados são compostos de medidas horárias de intensidade (m s^{-1}) e direção do vento (em graus).

Os pontos distribuídos nos hodógrafos representam a origem da grandeza vetorial $\mathbf{V}$, onde o módulo do vetor representa a intensidade média horária do vento em m s^{-1} e θ representa a direção predominante horária de $\mathbf{V}$.

Notam-se das figuras 4.13 a 4.19:

- 1) Máximos horários de intensidade do vento de aproximadamente 5 m/s no ano de 2004 (Figura 4. 15);
- 2) Nota-se uma mancha intensa e profunda no quadrante [SW] - [SE] para todo o período estudado, isto é, as maiores velocidades do vento estão associadas à direção Sul;
- 3) Os máximos horários de intensidade estão associados a direção [S] e [SE], fruto de passagens de frentes-frias. Estes sistemas possuem característica de persistência de ventos de [S], [SE], [SSE] por dias;
- 4) A direção predominante do vento da componente [SE] - [S] possui contribuição da circulação de brisa marítima, que é caracterizada em São Paulo pela mudança do quadrante de ventos de [NW] para [SE] - [S] (Oliveira et al., 1982);
- 5) O quadrante [W] - [N] apresenta ventos com velocidades baixas e normalmente são associados a ventos oriundos do continente que transportam massas de ar mais quentes;
- 6) Nota-se um corte na direção [SW] - [NE] na Figura 4. 14, referente ao ano de 2003. Este corte pode estar associado a problemas com a calibração do anemômetro e/ou interferência de objetos circunvizinhos a estação de monitoramento.

Nota-se, comparando as figuras superiores e inferiores para todos os anos estudados - exceto 2003 e 2006 - um enfraquecimento do traço sobre a direção [SE] e [S] (diagonal e perpendicular, respectivamente) nos hodógrafos.

Este enfraquecimento é acentuado para os anos de 2002 e 2004, principalmente no traço diagonal sobre a direção [SE]. Fato que pode indicar que um número menor de sistemas frontais atingiu a capital paulista e/ou menores contrastes de temperatura, que inibiram a penetração da brisa marítima, durante o inverno austral destes anos.

Nota-se da tabela 4.8, a ausência da associação entre os íons sódio e cloreto e a partir da análise dos hodógrafos para o período seco, verifica-se um enfraquecimento dos ventos de [SE] ou [S] para 60% do período analisado. Os ventos desta direção indicam transporte de massas de ar marítimas, seja pelo fenômeno de brisa marítima ou penetração de sistemas frontais, portanto é razoável que com a inibição dos mesmos, a relação entre os íons fique mascarada por processos naturais e antrópicos.

Em suma, observou-se que a relação entre as concentrações de sódio e cloreto fica evidente somente quando há intensificação dos ventos de quadrante [S] e [SE], o que pode ser provocado tanto por sistemas frontais como a circulação de brisa marítima.

Figura 4.13- Hodógrafo para os dados do ano de 2002 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (julho a setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.14- Hodógrafo para os dados do ano de 2003 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

2004

Figura 4.15 - Hodógrafo para os dados do ano de 2004 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.16- Hodógrafo para os dados do ano de 2005 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (junho a agosto) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.17- Hodógrafo para os dados do ano de 2006 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.18 - Hodógrafo para os dados do ano de 2007 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (setembro) - ver Tabela 4.7.

Figura 4.19 - Hodógrafo para os dados do ano de 2008 da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB localizada no Parque Ibirapuera. O gráfico superior representa o hodógrafo para o período total (janeiro a dezembro) e o gráfico inferior para o período seco (maio a setembro) - ver Tabela 4.7.

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a deposição úmida de duas localidades da cidade de São Paulo (MACK/RMSP e IAG/USP/Zona Oeste) e uma localidade pertencente ao município de Cubatão (CEPEMA), na Baixada Santista.

A partir da comparação com dados climatológicos verificaram-se para ambas as regiões que o ano de 2009 teve um inverno anormalmente chuvoso; e o ano de 2010 apresentou um verão seco. Evidencia-se a diferença dos totais pluviométricos obtidos entre as regiões para o período de estudo (3301 mm - Cubatão e 2453 mm - IAG registrados nas respectivas estações meteorológicas), devem-se as diferenças locais como a orografia (Serra do Mar) e maior proximidade com o oceano (circulações de brisa intensas).

Observaram-se duas faixas de concentrações dos íons majoritários em MPV para região de Cubatão, onde os íons dominantes são: cloreto ($60,3 \mu\text{mol L}^{-1}$), sódio ($51,4 \mu\text{mol L}^{-1}$), sulfato ($24,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), amônio ($23,3 \mu\text{mol L}^{-1}$) e nitrato ($17,4 \mu\text{mol L}^{-1}$); seguidos dos íons cálcio ($14,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), magnésio ($7,4 \mu\text{mol L}^{-1}$) e potássio ($6,2 \mu\text{mol L}^{-1}$) em concentrações menores. Enquanto que na região do IAG/USP os íons dominantes são: amônio ($25,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) e nitrato ($16,3 \mu\text{mol L}^{-1}$); seguidos de cálcio ($9,2 \mu\text{mol L}^{-1}$), sulfato ($7,1 \mu\text{mol L}^{-1}$), sódio ($4,8 \mu\text{mol L}^{-1}$), cloreto ($3,2 \mu\text{mol L}^{-1}$), potássio ($3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) e magnésio ($2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$).

O efeito local da proximidade do oceano em Cubatão é percebido pelas altas concentrações (aproximadamente 2,5 vezes maiores) dos íons cloreto e sódio em relação ao terceiro íon dominante (sulfato). Outro efeito é a dominância dos íons sulfato, amônio e nitrato devido à grande concentração de atividade industrial (refinarias de petróleo, indústrias de base e de fertilizantes) que promovem a liberação de óxidos de nitrogênio e enxofre pela queima de óleos fósseis acidificando a atmosfera. Além destes fatores, destaca-se a condição não favorável para dispersão de poluentes, fruto da localização da cidade no sopé da Serra do Mar e do complexo comportamento da circulação dos ventos (circulação de brisa marítima/terrestre,

vale/montanha, além do fenômeno de ilha de calor) que pode ser percebida pelas maiores concentrações para todos os íons em Cubatão, exceto o amônio.

Na região do IAG/USP observa-se a dominância dos íons amônio, nitrato e sulfato que podem ser atribuídas à presença da maciça frota veicular, a principal fonte de poluentes da cidade de São Paulo. Evidencia-se o papel importante do gás amônia na neutralização dos ácidos provenientes da oxidação dos poluentes emitidos por veículos leves. Observou-se tal fenômeno através da correlação de Pearson para o ajuste linear entre as concentrações destes íons para o IAG/USP (PEARSON=0,94 e coeficiente angular = 1,1).

Obtiveram-se valores médios de pH em água de chuva de 4,8 e 5,3 em Cubatão e São Paulo respectivamente. Registraram-se 12 eventos de chuvas ácidas dentre 99 eventos em Cubatão e apenas um entre 59 eventos no IAG/USP. Estes resultados, juntamente com as maiores concentrações absolutas observadas na região do CEPEMA, indicam que a atividade industrial somada às condições não favoráveis de dispersão de poluentes são fatores locais que propiciam uma atmosfera mais ácida e poluída quando comparada ao IAG/USP.

Apesar das concentrações do IAG/USP apresentarem, em geral, valores mais baixos, o íon amônio é exceção a este comportamento. Este resultado indica que a emissão de amônia não está relacionada somente ao fator biogênico/rural, mas também as emissões veiculares (Tao Huai et al., 2000). O tráfego veicular intenso da cidade de São Paulo contribui significativamente para a concentração de $\text{NH}_{3(g)}$ na atmosfera, que possui um papel importante de neutralizar os ácidos sulfúrico e nítrico, o que por sua vez, reduz significativamente a concentração de íons livres de hidrogênio.

Ressalta-se que apesar do papel de controle da acidez na atmosfera exercido pelo gás amônia, os sais de amônio quando depositados em solo e corpos de água são sujeito a processos biológicos como a nitrificação. Este processo resulta na formação de 2 íons livres de hidrogênio para cada íon de amônio degradado ($\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$). Portanto, o NH_4^+ pode contribuir para acidificação de solos e sistemas aquáticos provocando sérios desequilíbrios ecológicos.

Estimou-se a contribuição oceânica para os íons Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e SO_4^{2-} nas duas cidades. Nota-se que o íon de referência mais adequado para tal estimativa é diferente entre as regiões, em São Paulo indica-se o sódio, entretanto em Cubatão o

íon mais adequado foi o magnésio. Utilizando-se os seus respectivos traçadores, observou-se que a contribuição marinha em Cubatão/São Paulo para os íons cálcio, sódio, potássio, cloreto e sulfato é de 5%/1%, 64%/28%, 11%/4%, 63%/100% e 8%/1% respectivamente.

Ressalva-se que esta estimativa tem como premissa, que toda concentração encontrada na água de chuva do íon traçador é proveniente do mar, o que não é razoável. Admiti-se que existem outras fontes desconhecidas para os íons magnésio e sódio, além do processo de perda do íon de cloro pela formação e posterior volatilização do ácido clorídrico no aerossol marinho. Entretanto, considera-se o mecanismo de perda de cloreto pela incorporação do dióxido de nitrogênio desprezível para deposição úmida quando comparado ao da incorporação do ácido nítrico.

A análise de fatores para os dados do MACK evidenciou o processo de neutralização dos os ácidos sulfúrico e nítrico pelo gás amônia. Destaca-se o registro de 3 (três) fatores distintos para região na análise de fatores para o conjunto total de amostras. Atribui-se os seguintes processos para cada um destes:

FATOR 1 → neutralizador de acidez, uma vez que este fator resume todo o processo de neutralização dos ácidos sulfúrico e nítrico na atmosfera por amônia;

FATOR 2 → a soma da contribuição natural (brisa marítima) e antrópica para os íons: sódio e cloreto;

FATOR 3 → a importância relativa dos ácidos carboxílicos para a acidez nas amostras de águas de chuva para a RMSP.

A divisão dos períodos em seco e chuvoso através do regime de precipitação possibilitou uma discussão sobre a diferença dos processos atmosféricos envolvidos em cada um destes regimes. Os hodógrafos para o período de 2002 a 2008 registaram uma diminuição da intensidade dos ventos na direção [S], [SE] e [SSE] para o período dito seco.

Este fato mostra que a inibição da entrada de frentes de brisa na RMSP tende a mascarar as relações entre os íons sódio e cloro. E, portanto, a relação entre sódio e cloreto somente é nítida no período chuvoso. Cabe ressaltar as ressalvas que mostram que a contribuição deste sódio e cloreto não é unicamente natural - oceânica - e que processos antrópicos e/ou naturais desconhecidos contribuem para estas concentrações.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve por objetivo a caracterização de fontes e processos de remoção para as três localidades estudadas. Como sugestão de trabalhos futuros, insere-se a continuidade da coleta de amostras de águas de chuva no objetivo de obter um conjunto de dados mais robusto para aplicação de ferramentas estatísticas mais robustas como o índice de Fisher, representação de Draftsman e a própria análise de fatores no conjunto futuro de dados do IAG/USP.

A análise do fluxo de amônia na cidade de São Paulo é um tópico inexaustivo e complexo. As fontes, sumidouros e processos envolvendo os sais de amônio e a relação destes com os ácidos presentes na atmosfera é um assunto que precisa ser detalhado para a atmosfera de São Paulo.

A comparação da deposição úmida de São Paulo com outras megalópoles do mundo, pois a atmosfera do Brasil possui uma contribuição significativa de etanol nos veículos, além da inserção de biocombustíveis na composição da gasolina e diesel. Este fato diferencia a atmosfera de São Paulo e pode elucidar algumas diferenças.

A amostragem seqüencial de eventos de precipitação e sua comparação com a deposição seca (material particulado) com dias anteriores ao evento de chuva para a região de Cubatão. Esta metodologia pode evidenciar picos de produção dos complexos industriais do município.

Investigação sobre do episódio de picos de concentrações de sódio e cloreto na região do MACK para o período de 2006 a 2008, amostrando novas chuvas no intuito de verificar se o comportamento persiste até os dias atuais. Procurar uma relação entre novos empreendimentos a partir de 2006 na região que justifiquem este aumento.

A manutenção de estudos sobre a poluição ambiental na cidade de Cubatão é de extrema importância visto o histórico e as condições propícias para acúmulo de poluentes na região. Portanto, inclui-se como sugestão o monitoramento contínuo da deposição seca e úmida em outras localidades, além do CEPEMA.

5.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbas, M., Bruns, R., Scarminio, I., Ferreira, J., A multivariate statistical analysis of the composition of rainwater near Cubatão, SP, Brazil., *Atm. Environ.*, 79, 225-233, **1993**.
- Albuquerque, T. T. A., Distribuição de tamanho, composição química e identificação das fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - Universidade de São Paulo, **2005**.
- Al-Khasman, O. A., Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan, *Atmospheric Research*, 91, 53-61, **2009**.
- Allan, M.A. (Ed.), WMO GAW-World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch, Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme - Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures GAW -160, **2004**.
- Asman, W. A. H., Sutton, M. A., Schjorring, J. K., Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition, *New Phytol*, 139, 27-48, **1997**.
- Ávila, A., Alarcón, M., Relationship between Precipitation Chemistry and Meteorological Situations at a Rural Site in NE Spain, *Atm. Environ.*, 33, 1663-1667, **1999**.
- Báez, A., Belmont, R., García, H. P., Torres, M.C., Chemical composition of Rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico., *Atmospheric Research* 83, 61-75, **2007**.
- Beverland, I.J., Crowther, J.M., Srinivas, M.S.N., Heal, M.R., The Influence of Meteorology and Atmospheric Transport Patterns on the Chemical Composition of Rainfall in South-East England. *Atm. Environ.*, 32(6), 1039-1048, **1998**.
- Collins, C. H., Introdução a métodos cromatográficos, Editora Técnica, 1º Ed., **1980**.
- Finlayson-Pitts, B.J. e Pitts JR., J.N., *Atmospheric Chemistry fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, **2000**.
- Fontenele, A. P. G., Fornaro, A., Pedrotti, J. J. Measurements of heavy metals in dry and wet deposition in Sao Paulo city In: *Proceedings of the 9th Highway*

- and Urban Environment symposium. Series: Alliance for Global Sustainability Bookseries, 17, 105-113, **2010**.
- Fornaro, A., Isolani, P.C., Gutz, I.G.R., Low-cost automated rain collector and its application to the study of wet-only deposition in São Paulo (Brazil). *Atm. Environ*, 27, 307-312, **1993**.
- Fornaro, A., Águas de Chuva: Conceitos e Breve Histórico - Há “Chuva Ácida” no Brasil?, *Revista USP - Dossiê Água*, 70, 78-87, **2006**.
- Fornaro, A., Gutz, I.G.R., Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part II. Contribution of formic and acetic acids, *Atmos. Environ.*, 37, 117-128, **2003**.
- Fornaro, A., Chuva Ácida em São Paulo: Caracterização Química de Amostras Integradas e Sequenciais de Deposição Úmida., *Dissertação de Mestrado*, **1997**.
- Fraser, M. P, Cass, G. R., Detection of Excess Ammonia Emissions From In-Use Vehicles and The Implications for Fine Particle Control, *Environment Scientific Technology*, **1998**.
- Freitas, E. D., Rozoff, C. M., Cotton, W. R., Silva Dias, P. L., Interactions of na urban heat island and sea-breeze circulations during winter over the metropolitan área of São Paulo, Brazil., *Boundary-Layer Meteorology*, 122, 43-65, **2007**.
- Galy-Lacaux, C., Laouali, D., Descroix, L., Gobron, N., Liousse, C., Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, **2009**.
- Galloway, J.N., Savoie, D.L., Keene, W.C., Prospero, J.M. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean. *Atmos. Environ.* 27, 235, **1993**.
- Gonçalves, F.L.T., Andrade, M.F., Forti, M.C., Astolfo, R., Ramos, M.A., Massambani, O., Melfi, A.J. Preliminary estimation of the rainfall chemical composition evaluated through the scavenging modeling for north-eastern Amazonian region (Amapa State Brazil). *Environ. Pollut.*, 121, 63, **2003**.

- Gonçalves, C., Santos, M. A., Fornaro, A., Pedrotti, J.J. Hydrogen Peroxide in the Rainwater of Sao Paulo Megacity: Measurements and Controlling Factors, J. Braz. Chem. Soc., 21, 331-339, **2010**.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of elements, 1^oed., Pergamon Press, **1984**.
- Hair Junior, J. F.; Anderson, R. E.; Tatham, R. L.; Black, W. C. Análise multivariada de dados. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, **2005**.
- Hanne Alves Bakke, Alexandre Santos de Moura-Leite, Luiz Bueno da Silva, Multivariate statistics: factorial analysis application in production engineering, Revista Gestão Industrial, **2008**.
- Hinds, W. C. Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles, J. Wiley, 1^oed., **1982**.
- Hu, G.P., Balasubramanian, R., Wu, C.D. Chemical characterization of rainwater at Singapore. Chemosphere 51, 747, **2003**.
- Huneau, F., Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Loye-Pilot, M.D., Bertrand, G., Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): local contribution versus long-range supply, Atmospheric Research, 91, 118-126, **2009**.
- Junge, Christian E., R. T. Werby. The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over united states. J. Meteor., 15, 417-425, **1985**.
- Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Galloway, J.N., Hawley, M.E., Sea-salt Corrections and Interpretation of Constituent Ratios in Marine Precipitation, Journal of Geophysical Research, v.91, **1986**.
- Khare, P., Goel, A., Patel, D., Bejari, J., Chemical characterization of rainwater at a developing urban habitat of Northern India, Atmospheric Research, 69, 135-145, **2004**.
- Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V., Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil, Atmospheric Environment, 35, 4937-4945, **2001**.

- Leal, T. F. M., Fontenele, A. P. G., Pedrotti, J. J., Fornaro, A., Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo, *Quím. Nova*, Vol. 27, **2004**.
- Lenzi, E., Favero, L.O.B, Introdução a Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência, LTC, Rio de Janeiro, **2009**.
- Lima, R. G., Cavalcante, P. R. S., Melo, O. T., Mello, W. Z., Concentrações de amônio na água de chuva e estimativa de emissão de amônia de rebanhos domésticos de Pinheiro e Viana, Baixada Maranhense., *Quím. Nova*, Vol. 32, Nº9, **2009**.
- Manly, Bryan F. J., Métodos Estatísticos Multivariados: Uma Introdução, Editora Artmed, 3ª Ed., **2008**.
- Marcelo E Marcelo E. Seluchi, Synoptic patterns associated with landslide events in the Serra do Mar, Brazil., *Theoretical Applied Climatology*, 98, 67-77, **2009**.
- Martens, C. S., Wesolowski, J. J., Harris, R. C., Kaifer, R., Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay Area Marine Aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 78, 36, **1973**.
- Marsh, A. R., Sulphur and nitrogen contributions to the acidity of rain, *Atmospheric Environment*, 12,401-406, **1997**.
- Martins, L.C., Latorre, M.R.D.O., Saldiva, P.H.N., Braga, A.L.F., Relação entre poluição atmosférica e atendimentos por infecção de vias aéreas superiores no município de São Paulo: avaliação do rodízio de veículos, *Rev. Bras. Epidemiol.*, **2001**, 4(3), 220-228.
- Mello de, W.Z., Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil, *Environmental Pollution*, 114, 235-242, **2001**.
- Moldan, B., Vesely, M. & Bartnova, A. Chemical composition of atmospheric precipitation in Czechoslovakia, 1976-1984~I. Monthly samples. *Atmos. Environ.*, 21, 2383-95, **1997**.
- Mphopya, J.N., Pienaar, J.J., Galy-Lacaux, C., Held, G., Turner, C.N., Precipitation Chemistry in Semi-Arid Areas of Southern Africa: A Case Study of a Rural and an Industrial Site, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47, 1-24, **2004**.
- Oliveira, A.P., Dias, P.L.S., Aspectos Observacionais da Brisa Marítima em São Paulo. *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Meteorologia*, , 129-161, **1982**.

- Oliveira, A.P., Bornstein, R.D., Soares, J., Annual and diurnal Wind patterns in the city of São Paulo, *Water, Air, Soil Pollut.: Focus*, , 3, 3-15, **2003**.
- Otto Alcides Ohlweider, *Fundamentos de Análise Instrumental*, Livros Técnicos Científicos, **1980**.
- Sakugawa, H., Fujiwara, K., Takeda, K., Miyake, T., Concentrations, Deposition Rates and Sources of Organic Acids in Precipitation Collected in Higashi-Hiroshima, Japan, *Chemical Society of Japan*, **2000**.
- Saldiva, P.H.N., Pope, C.A., Schwartz, J., Dockery, D.W., Lichtenfels, A.J., Salge, J.M., Barone, I. e Bohm, G.M., Air-pollution and mortality in elderly people - a time-series study in São Paulo, Brazil, *Archives of Environ. Health*, 50(2), 159-163, **1995**.
- Saldiva, P.H.N., Lichtenfels, A.J.F.C., Paiva, P.S.O., Barone, I.A., Martins, M.A., Massad, E., Pereira, J.C.R., Xavier, V.P., Singer, J.M. e Bohm, G.M., Association between air-pollution and mortality due to respiratory-diseases in children in São Paulo, Brazil - a preliminary report, *Environ. Res.*, 65(2), 218-225, **1994**.
- Samara, C., Tsitouridou, R., Balafoutis, C.H., Chemical Composition of Rain in Thessaloniki, Greece, in *Relation to Meteorological Conditions*, *Atm. Environ.*, 26(3), 359-367, **1992**.
- Shwartz, S.E., Acid Deposition: Unraveling a Regional Phenomenon, *Science*, 243, 753-763, **1989**.
- SMA, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, Documentos Ambientais, *A poluição Atmosférica e os Danos a Vegetação dos Trópicos - A Serra do Mar como um Exemplo*, **1997**.
- SMA, Secretaria do Meio Ambiente, CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental , *Relatório da Qualidade do Ar: 2008*, **2009**.
- Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley, New York, **2006**.
- Seto, S., Oohara, M., Ikeda, Y., Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628, **2000**.
- Silva, A. E., *Relações entre eventos meteorológicos e chuva acida em São Paulo*, Dissertação de mestrado, **2005**.

- Solci, M. C., Pelicho, A. F., Martins, L. D., Nomi, S. N., Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998-2002), *Atmospheric Environment*, 40, 6827 - 6835, **2006**.
- Paiva, R. P., Pires, M.A.F., Munita, C.S., Andrade, M.F., Gonçalves, F.L.T., Massambani, O., A preliminary study of the anthropogenic contribution to São Paulo Rainfall. *Fresenius Environ. Bull.*, 6, 508-513, **1997**.
- Pandis, E.G e Seinfeld, J. H. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Elsevier Press, **2003**.
- Palagano, M. Modelagem Numérica dos Processos de Remoção Úmida de Poluentes Atmosféricos: Estudo de Caso para Região Amazônica, Dissertação de Mestrado, **2006**.
- Pauliquevis, T., Lara, L.L., Antunes, M.L., Artaxo, P., Aerosol and precipitation chemistry in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 11465-11509, **2007**.
- Pekey, H., Turkum, A., Pekey, B., Tuncel, G., Investigating relationships between aerosol and rainwater compositions at different locations in Turkey, *Atmospheric Research*, 89, 315-323, **2008**.
- Perrino, C., Catrambone, M. A., Di Menno Di Bucchianico, I., Gaseous Ammonia in The Urban Area of Rome, Italy and Its relationship with Traffic Emissions, *Atmospheric Environment*, **2002**.
- Rocha, F. R., Fracassi, J. A. S., Lago, C. L., Fornaro, A., Gutz, I., Wet deposition and related atmospheric chemistry in São Paulo metropolis, Brazil: Part I. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, *Atmospheric Environment*, 37, 105-115, **2003**.
- Rodriguez, C. A. M., da Rocha, R. P, Bombardi, R., On the development of Summer thunderstorms in the city of São Paulo: mean meteorological characteristics and pollution effect., *Atmospheric Research*, 96, 477-488, **2010**.
- Rummel, R. J., *Applied Factor Analysis*, 1.ed., **1970**.
- Talbot, R. W., R. C., Harris, E. V. Browell, Gregory G. I., D. I. Sebacher, Beck, S. M., Distribution and geochemistry of aerosols on tropical North Atlantic troposphere: Relationship to Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, in press, **1986**.

- Tao Huai, Durbin, T. D., Miller, J. W., Pisano, J. T., Sauer, C. G., Rhee, S. H., Norbeck, J. M., Investigation of NH₃ emissions from new technology vehicles as a function of vehicle operating conditions, *Environmental Scientific Technology*, 37, 4841-4847, **2003**.
- Teixeira, E.C., Migliavacca, D., Pires, M., Fachel, J., Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil, *Atmospheric Environment*, 38, 1641-1656, **2004**.
- Varejão-Silva, M. A., *Meteorologia e Climatologia*, versão digital, Ed 2., Recife, Pernambuco, **2006**.
- Vieira-Filho, M. S., Pedrotti, J.J., Fornaro, A., Efeito da “brisa marítima” na composição química de águas de chuva na RMSP, XV Congresso Brasileiro de Meteorologia, São Paulo, **2008**.
- Whitby, K. T., The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmospheric Environment*, 12, 135- 159, **1978**.
- Wilson, T. R. S., Salinity and the major elements of sea water in - *Chemical Oceanography*, vol 1, 2º ed., 364-413, Academic Orlando, **1975**.
- WHO-World Health Organization, Air pollution in the world’s megacities - A report from the United Nations Environment Programme and the World Health Organization, *Environment*, 36(2), 4-37, **1994**.
- Zhuang, G., Huang, K., Xu, C., Wang, Y., Tang, A., The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China, *Atmospheric Research*, 89, 149-160, **2008**.