**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**UNIVERSITÉ DE TOULON
ET DU VAR - LEPI**

**CARACTERIZAÇÃO DE POLUENTES
ATMOSFÉRICOS (METAIS TRAÇO E
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS)
NA INTERFACE ATMOSFERA-SOLO EM ÁREAS
URBANA E NATURAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.**

Christine Laure Marie Bourotte

**Orientadores: Prof. Dr. Adolpho José Melfi
Prof. Yves Lucas**

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

**SÃO PAULO
2002**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

UNIVERSITÉ DE TOULON
ET DU VAR - LEPI

**CARACTERIZAÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS (METAIS
TRAÇO E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS) NA
INTERFACE ATMOSFERA-SOLO EM ÁREAS URBANA E NATURAL
DO ESTADO DE SÃO PAULO**

CHRISTINE LAURE MARIE BOUROTTE

Orientadores: Prof. Dr. Adolpho José Melfi
Prof. Dr. Yves Lucas

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

Nome	Assinatura
Presidente: Prof. Dr. Adolpho José Melfi
Examinadores: Prof. Dr. Yves Lucas
Prof. ^a Dr. ^a Pérola de Castro Vasconcellos
Prof. Dr. Serge Chauzy
Prof. Dr. Serge Despiau

SÃO PAULO
2002

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**UNIVERSITÉ DE TOULON
ET DU VAR - LEPI**

**CARACTERIZAÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS
(METAIS TRAÇO E HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS) NA INTERFACE
ATMOSFERA-SOLO EM ÁREAS URBANA E NATURAL
DO ESTADO DE SÃO PAULO.**

Christine Laure Marie Bourotte

Orientadores: Prof. Dr. Adolpho José Melfi
Prof. Yves Lucas

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

DEDALUS - Acervo - IGC

30900010301

São Paulo

2002

*A terra espera pelo seu auxílio.
Ela lhe dá o ar para respirar, desde que nasceu, a água para matar sua sede,
O alimento para sustentá-lo, a residência para protegê-lo,
E você, o que dá em retribuição?
Está contribuindo para a prosperidade da terra que o recebeu
De braços abertos permitindo-lhe a evolução e o aprendizado?
Não se esqueça de que a Terra espera pelo Seu auxílio.*

*Ao meu filho, Matheus, e
Meu marido, Marcello.*

RESUMO

O presente trabalho visou a determinar o impacto do material particulado atmosférico (PM10) coletado na área natural de Cunha (Parque Estadual da Serra do Mar), e na área urbana de São Paulo (floresta urbana/PEFI, e Faculdade de Medicina) sobre a superfície terrestre (solo) através do estudo de sua composição química e de suas características morfológicas e mineralógicas.

Os resultados obtidos evidenciaram um gradiente de concentração do material particulado no sentido, Cunha– PEFI– Faculdade de Medicina onde as concentrações na área urbana são cerca de 6 e 3 vezes mais altas do que a área natural durante o inverno e o verão, respectivamente. As baixas concentrações de material particulado foram associadas com a passagem de frentes frias e eventos chuvosos tanto na área natural como na área urbana, enquanto que, as altas concentrações de material particulado (fino principalmente) foram associadas a presença de situações estáveis da atmosfera, dificultando a dispersão dos poluentes (Alta Polar, Atlântico Sul, inversão térmica, calmaria). em áreas urbanas.

A análise da composição química da fração solúvel do material particulado fino mostrou que na área natural, Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Zn, e Ni foram as espécies predominantes, enquanto que na área urbana, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Zn, Fe, Al, Ba, Cu, Pb, Mn e Ni predominaram. A composição química da fração solúvel do material particulado fino foi associada com fontes naturais (terrígenas e marinhas) para Cunha, e com fontes antrópicas (emissões veiculares, industriais e processos de combustão) principalmente, e naturais (marinhas principalmente e terrígenas) na cidade de São Paulo, o que foi confirmada pelas observações realizadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Nas águas de chuva tanto no inverno, como no verão, as espécies iônicas que predominaram seja na área natural, seja nas áreas urbanas, foram NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} e Fe^{2+} e Zn^{2+} . Entretanto, certas espécies caracterizaram também as diferentes áreas estudadas: K^+ , Na^+ e Cl^- , em Cunha, K^+ , Ca^{2+} , Na^+ e Cl^- , no PEFI, e Ca^{2+} e Cl^- na Faculdade de Medicina.

A composição mineralógica e granulométrica dos solos de Cunha e do PEFI foi característica de um latossolo vermelho-amarelo. No PEFI, um comportamento diferenciado dos elementos traço no perfil, foi relacionado a aportes atmosféricos. Analisando a composição química dos solos e das águas de percolação em Cunha e no PEFI e considerando a composição das águas de chuva, sugeriu-se que além da contribuição do solo, a precipitação constitui uma fonte significativa de amônio para o solo, em Cunha e de sulfato no PEFI, e de cloreto para os dois locais estudados.

Em relação aos compostos orgânicos (HPAs), os primeiros resultados obtidos para o solo, em Cunha e no PEFI, evidenciaram concentrações mais altas na área urbana do que na área natural. Compostos de peso molecular mais alto, tais como o benzo(ghi)perileno, os benzo(b) e (k)fluorantenos, foram detectados no PEFI, enquanto que em Cunha, compostos mais leves foram encontrados. A origem destes compostos foi associada com fontes de combustão natural e antrópicas bem como de emissões veiculares.

RESUMÉ

L'évaluation de l'impact du matériel particulaire atmosphérique (PM₁₀) sur la superficie terrestre (sol) à partir de l'étude de sa composition chimique et de ses caractéristiques morphologiques et minéralogiques a constitué l'objectif de ce travail. Pour ce faire, le matériel particulaire a été collecté dans le site naturel de Cunha (Serra do Mar) et l'aire urbaine de São Paulo (forêt urbaine/PEFI et Faculté de Médecine).

Les résultats obtenus ont mis en évidence un gradient de concentration dans le sens Cunha-PEFI-Faculté de Médecine. Les concentrations dans l'aire urbaine sont respectivement, 6 et 3 fois supérieures à celles de l'aire naturelle pendant l'hiver et pendant l'été. Les faibles concentrations du matériel particulaire ont été associées à des passages de fronts froids et aux événements pluvieux aussi bien dans l'aire naturelle que dans l'aire urbaine, tandis que les concentrations élevées de matériel particulaire (fin particulièrement) ont été associées à la présence de situations atmosphériques stables, dificultant la dispersion des polluants (Alta Polar, Atlântico Sul, inversion thermiques, calmaries) dans l'aire urbaine.

Dans l'aire naturelle, la fraction soluble du matériel particulaire fin est caractérisée par la présence de Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, Zn, et Ni tandis que celle de l'aire urbaine est caractérisée par les espèces SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Zn, Fe, Al, Ba, Cu, Pb, Mn et Ni. La composition chimique du particulaire fin, collecté à Cunha, a été associée à des sources crustales et marines tandis que dans l'aire urbaine, sa composition chimique reflète surtout la contribution des émissions véhiculaires, industrielles et des divers processus de combustion, ce qui a d'ailleurs été confirmé par l'observation faite au Microscope Electronique à balayage.

La composition chimique des eaux de pluies, dans les deux sites étudiés est caractérisée par les espèces NH₄⁺, NO₃⁻ e SO₄²⁻, Fe²⁺ e Zn²⁺. Cependant, certaines espèces différencient l'aire naturelle de l'aire urbaine: c'est le cas de K⁺, Na⁺ et Cl⁻, pour Cunha, K⁺, Ca²⁺, Na⁺ et Cl⁻, pour le PEFI, et Ca²⁺ et Cl⁻ pour la Faculté de Médecine.

La composition minéralogique et granulométrique des sols de Cunha et du PEFI est caractéristique d'un sol latéritique. En prenant en considération les résultats de l'analyse chimique des sols et des eaux de percolation, et celle des eaux de pluie, il a été suggéré que, outre la contribution du sol, la précipitation constitue une source significative de NH₄⁺ et Cl⁻ pour le sol, dans le site de Cunha, et de SO₄²⁻ et Cl⁻ dans celui du PEFI.

En ce qui concerne l'analyse des Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs) dans les horizons superficiels du sol, les premiers résultats ont montré que les concentrations sont plus élevées dans le sol urbain que dans le sol naturel de Cunha. Les composés de poids moléculaire plus élevé tels que le benzo(ghi)perylene, les benzo(b) e (k)fluoranthènes, ont été détectés dans le profil pédologique du PEFI tandis que dans le profil de Cunha, ce sont les composés plus légers qui prédominent. L'origine de ces composés a été attribuée à des sources de combustion naturelles (comme les feux de biomasse, par exemple) et anthropiques, toutefois, dans le site urbain, ce sont surtout les émissions véhiculaires qui sont à l'origine de la présence de ces composés dans le sol.

ABSTRACT

This study is focused on the evaluation of the impact of the particulate atmospheric matter (PM₁₀) on the terrestrial surface (soil). The chemical composition, morphological and mineralogical characteristics of the particulate matter were determined in samples collected in the natural area of Cunha (Serra do Mar) and in the urban area of São Paulo City (urban forest/PEFI and Faculty of Medicine, a stric urban site).

The results showed a concentration gradient between Cunha-PEFI-Faculty of Medicine. The concentrations of atmospheric particulate matter in the urban area were 6 and 3 times higher than the natural area during winter and summer, respectively. Low concentrations of particulate matter were associated with cold fronts and rainy events in both sites whereas high concentrations were attributed to stable atmospheric conditions difficuting pollutants dispersion (Alta Polar, Atlântico Sul, thermal inversions, calmaries) in the urban area.

In natural area, the soluble fraction of fine particulate matter was characterized by the chemical species of Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, Zn, and Ni while in the urban site, the chemicals SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Zn, Fe, Al, Ba, Cu, Pb, Mn and Ni were predominants. The chemical composition of fine particulate matter collected in Cunha area was associated to crustal and marine sources. In the urban site, the chemical composition reflected contribution of vehicular and industrial emissions and combustion processes which has been confirmed by SEM observations.

Chemical composition of rainwater in both sites was characterized by NH₄⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻, Fe²⁺ and Zn²⁺ species. However, some other species diferenciated the natural area from the urban one: K⁺, Na⁺ and Cl⁻ species for Cunha area, K⁺, Ca²⁺, Na⁺ and Cl⁻, for PEFI area, and Ca²⁺, Cl⁻ the Faculty of Medicine.

Mineralogical and granulometric composition of Cunha and PEFI soils was characteristic of a lateritic soil. Considering the results of chemical analyses of soils and percolation waters and rainwater, it has been suggested that the precipitation constituted a significant source of NH₄⁺ and Cl⁻ for the Cunha natural soils and SO₄²⁻ and Cl⁻ for the PEFI ones.

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) composition of these soils showed higher concentrations in urban area than natural one. Higher molecular species (benzo(ghi)perylene, benzo(b) and (k)fluoranthenes) were predominant in the urban soils whereas only lower molecular species were detected in the Cunha natural soils. The origin of these PAHs was attributed to natural (e.g. biomass burning) and anthropic sources of combustion but in the urban area, vehicular emissions were the principal responsible of their presence in the soil.

AGRADECIMENTOS

No dia 06 de Março de 2002, cinco anos terão se passados entre o meu primeiro contato com a terra Brasileira e a realização de um grande passo pessoal e profissional. O Brasil me contaminou, e hoje, sou brasileira de coração, francesa de alma... O caminho não foi simples e para chegar até lá, precisei lutar, me agarrar, confiar e me dedicar sem perder de vista o meu objetivo: ir até o fim. Foram tantas as emboscadas da vida que quase desisti, mas foram a simpatia e o carinho de todos, que de perto ou de longe contribuíram para a realização deste trabalho, que me deram a força de persistir...

Antes de tudo, quero agradecer o Prof. Adolpho José Melfi e o Prof. Yves Lucas, meus orientadores, pela oportunidade que me deram, através da co-tutela entre a Universidade de São Paulo e a Universidade de Toulon et du Var. Agradeço a eles pela simpatia, a competência e a dedicação, e por todas as providências que tomaram quando foi preciso contornar os contra-tempos e enfrentar as situações de emergência...

Quero agradecer o Prof. Oswaldo Massambani por ter-me hospedado no Instituto Astronômico e Geofísico na Cidade Universitária e em Água Funda, e por todo o apoio administrativo.

Agradeço a CAPES pela bolsa de Doutorado e a FAPESP pelos recursos financeiros através do Projeto No 10356-5.

Agradeço especialmente a Dra. Maria Cristina Forti pela sua amizade, sua dedicação e envolvimento, e pelo fato de que sempre ficou do meu lado, sempre me encorajou e me deu os empurrões necessários...

Agradeço a Profa. Sonia Maria Barros de Oliveira pela simpatia e por ter-me cedido um espaço no Laboratório de Geoquímica, no Instituto de Geociências, durante a fase final deste trabalho.

Agradeço também Valdir de Cicco e Roberto Starzynski por ter-me acolhido em Cunha (Parque Estadual da Serra do Mar-Núcleo Cunha/Indaiá) onde foram realizadas as coletas.

Agradeço o Prof. Paulo H.N. Saldiva por ter-me dado a oportunidade de realizar as coletas na Faculdade de Medicina.

Agradeço a Profa. Lilian R.F. Carvalho por ter-me oferecido os recursos da HPLC e particularmente o Prof. Jorge Moreira Vaz pelo seu apoio e sua competência na utilização do equipamento, pois a HPLC não tem segredos para ele, e pela sua ajuda indispensável no aperfeiçoamento da metodologia analítica empregada para o

estudo dos HPAs. Quero agradecer também a Dra. Larisse Montero pela amizade e a paciência que ela dedicou em me ensinar o uso e funcionamento da HPLC, para a análise de HPAs. Obrigada também a Profa. Pérola de Castro Vasconcellos pelas dicas e por ter-me aconselhado conversar com o Prof. Jorge Moreira Vaz.

Agradeço a Profa. Maria de Fátima Andrade e o Prof. Fabio L.T. Gonçalves pela simpatia e o apoio no bom entendimento da parte meteorológica relacionada ao trabalho, e o carinho desde a minha chegada no IAG. Agradeço particularmente Odon Sánchez-Ccoyllo por ter calculado as trajetórias de chegada e ter me esclarecido sobre muitos assuntos meteorológicos. Agradeço também a recente Dra. Regina Maura de Miranda pela sua amizade e sua preciosa ajuda e dicas na análise dos resultados acerca do material particulado atmosférico.

Agradeço o Prof. Paulo Artaxo pela competência e as sugestões dadas desde o exame de qualificação.

Agradeço o Prof. Armand Boujo pela sua amizade, confiança, e o fato de que sempre me encorajou e me ofereceu seus recursos informáticos quando mais precisei.

Agradeço também o Prof. Adilson Carvalho por ter-me acolhido no Instituto de Geociências, pela sua simpatia e principalmente por ter-me emprestado a sua impressora !

Agradeço o Prof. Artemio Plana Fattori pela sua amizade e por ter-me ajudado muito no primeiro ano...

Agradeço Ana Lucia Loureiro pelas dicas acerca das coletas do material particulado atmosférico e o SFU.

Agradeço a Profa Célia Regina Lauar pela sua simpatia e seu apoio em Piracicaba, as análises de Raios-X e o MEV.

Agradeço Rosana Astolfo pelas análises de cátions e ânions nas soluções aquosas e para ter-me ajudado bastante na realização deste trabalho, e Paulo Sebastião para ter preparado as amostras de solo e pela sua simpatia de sempre.

Agradeço Ivail e João pelo apoio técnico durante as coletas em Cunha e por ter coletado as águas do solo, e obrigada pelo carinho e a comida caseira dos "Cordons Bleus" durante a minha hospedagem em Cunha.

Agradeço a Vera e a Cacilda que sempre me ajudaram quando foi preciso, e todos os funcionários do IAG que contribuíram na realização deste trabalho: principalmente, Ivan da mecânica, Helio, o motorista, Lélis e a "Lu" da gráfica, Sergio e Mario da estação meteorológica pelos dados meteorológicos, e a Lourdes e a Marisa, pelo seu grande carinho e amizade.

Agradeço também Cleide e Sueli, do Laboratório de Geoquímica no Instituto de Geociências, para ter suportado a minha bagunça, e principalmente pelo carinho e as sábias palavras nos últimos meses...

Agradeço Ana-Paula e Magali da secretaria de Pós-Graduação pela gentileza e para sempre ter cuidado de mim no Instituto de Geociências.

Quero também agradecer Rosana, Rosângela e Glória pelo carinho e a eficiência nos contatos com o meu orientador.

Finalmente, agradeço Mme Nehlil pela sua contribuição lá do outro lado do Atlântico e pela sua imensa gentileza...

Agradeço também Christine Dauga pela sua grande amizade e por sempre ter me apoiado, por todos os momentos convividos juntas no Brasil e por ter-me transmitido a paixão pela escalada! Obrigada também a Marie-Pierre Ledru e Jérôme Bascou para ter acompanhado o trabalho dos últimos meses, e Magali Ferez pelo apoio e sua preciosa ajuda. Agradeço também Isaac e o Prof. Marcos Egydio pela gentileza e a ajuda no final deste ano, e, Emy, e Andrea pela ajuda e as dicas durante o tempo que eu fiquei no LEMA, no Instituto de Química.

Agradeço Mr e Mme Ginouvés por ter sempre me apoiado e acreditado em mim, muito obrigada pela força que vocês me deram durante esses anos.

Agradeço a meus familiares pelo apoio e carinho, e principalmente a minha tia e madrinha Monique, pela cumplicidade dos últimos tempos e meu tio Romain por ter-me visitado no Brasil.

Agradeço do fundo do coração o Vovô Nunes e, principalmente a Vovó Isolda por ter segurado nossa "Pequena Mala" quando precisei me ausentar (e não foram poucas vezes !!!!). Obrigada pelo carinho e para ser um pouco minha mãe também.

Muito obrigada a "Vovó" Yone, Renata, Marcio e Gabriel pelo carinho e para ter cuidado do Matheus também quando foi preciso.

Finalmente, agradeço a meu marido o apoio contínuo, a paciência, as horas passadas ao meu lado, não só para editar as figuras e imprimir a tese, mesmo se ainda não a leu, e, simplesmente, obrigada por fazer parte da minha vida e ter me dado o seu maior presente: o Matheus.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho (acreditem, todos vocês ficarão guardados dentro do meu coração!!!!), muito obrigada.

ÍNDICE

Resumos	p i
Agradecimentos	p iv
Lista de Figuras	p vii
Lista de Tabelas	p xi
INTRODUÇÃO	p 1
CAPÍTULO I – A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	p 6
I.1. – Estrutura da atmosfera	p 6
I.2. – A poluição atmosférica	p 8
I.2.1. – Classificação dos poluentes	p 9
I.2.2. – Fontes, formação e geração dos aerossóis	p 10
I.2.2.1. – Origem natural	p 10
I.2.2.2. – Origem antrópica	p 12
I.2.2.3. – Geração de partículas secundárias	p 13
I.2.3. – Distribuição de tamanho do aerossol atmosférico	p 14
I.3. – Processos de dispersão e remoção dos aerossóis	p 15
I.3.1. – Transformação dos aerossóis	p 15
I.3.2. – Principais processos de remoção/dispersão dos aerossóis atmosféricos	p 16
I.3.2.1. – Deposição seca	p 16
I.3.2.2. – Deposição úmida	p 17
I.4. – Influência dos parâmetros meteorológicos sobre a remoção dos poluentes	p 20
I.4.1. – O vento	p 20
I.4.2. – A turbulência	p 21
I.4.3. – Inversão térmica	p 22
I.5. – Consequências da poluição atmosférica	p 25
I.5.1. – Saúde	p 25
I.5.2. – Vegetação	p 29
I.5.3. – Hidrosfera	p 31
I.5.4. – Materiais de construção	p 32
I.5.5. – Clima	
I.6. – Padrões da qualidade do ar	p 33
CAPÍTULO II – O MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	p 35
II.1. – Espécies inorgânicas: metais traço e íons maiores	p 35
II.1.1. – Origem das espécies inorgânicas	p 36
II.1.1.1. – Fontes geoquímicas ou naturais	p 36
II.1.1.2. – Fontes antrópicas	p 37
II.1.2. – Comportamento no ambiente	p 38
II.1.2.1. – Atmosfera	p 39
II.1.2.2. – Água de chuva	p 43
II.1.2.3. – Solos	p 46
II.2. – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	p 49
II.2.1. – Estrutura e propriedades dos HPAs	p 49
II.2.2. – Poder genotóxico dos HPAs	p 51

II.2.3. – Fontes dos HAPs	p 52
II.2.4. – Ocorrência dos HPAs no meio ambiente	p 55
II.2.4.1. – Atmosfera	p 55
II.2.4.2. – Água	p 58
II.2.4.3. – Solos	p 60
II.2.5. – Processos de remoção	p 62
II.2.6. – Amostragem	p 64
II.2.7. – Metodologia analítica	p 64
 CAPÍTULO III. – LOCAIS DE ESTUDO	 p 68
III.1. – O meio urbano	p 71
III.1.1. – Faculdade de Medicina ("Fac. Med.")	p 73
III.1.2. – Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI)	p 75
III.1.2.1. – Geologia e topografia	p 75
III.1.2.2. – Clima	p 75
III.1.2.3. – Solos e vegetação	p 76
III.2. – O meio natural	p 76
III.2.1. – Geologia e topografia	p 76
III.2.2. – Clima	p 78
III.2.3. – Solos e vegetação	p 78
 CAPÍTULO IV. – AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS	 p 80
IV.1. – Amostragem do material particulado	p 80
IV.1.1. – Impactador de cascata	p 81
IV.1.2. – Amostrador para pequeno volume ou "MiniVol"	p 83
IV.2. – Amostragem das águas	p 84
IV.2.1. – Águas de chuva	p 84
IV.2.2. – Águas do solo	p 84
IV.3. – Amostragem do solo	p 85
IV.4. – Períodos de amostragem	p 85
IV.5. – Metodologias analíticas empregadas	p 87
IV.5.1. – Preparação e armazenamento das amostras	p 87
IV.5.1.1. – Material particulado	p 87
IV.5.1.2. – Águas de chuva	p 87
IV.5.1.3. – Águas do solo	p 88
IV.5.1.4. – Solo	p 88
IV.5.2. – Metodologia analítica para as soluções aquosas	p 88
IV.5.3. – Dosagens dos HPAs	p 90
IV.5.3.1. – Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)	p 90
IV.5.3.1.1. – Extração	p 90
IV.5.3.1.2. – Calibração do equipamento	p 94
IV.5.3.1.3. – Resultados de recuperação e amostras testes	p 101
IV.5.3.2. – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM)	p 107

CAPÍTULO V. – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	p 111
V.1. – Meteorologia dos diferentes períodos de amostragem	p 111
V.1.1. – Inverno de 1998 e verão de 1999	p 114
V.1.2. – Inverno de 1999 e verão de 2000	p 116
V.2. – Material particulado atmosférico	p 119
V.2.1. – Quantificação o material particulado	p 119
V.2.1.1. – MiniVol	p 119
V.2.1.2. – HiVol	p 123
V.2.1.2.1. – Período de inverno de 1999	p 128
V.2.1.2.2. – Período de verão de 2000	p 133
V.2.1.2.3. – Conclusão sobre a quantificação do material particulado Atmosférico	p 137
V.2.2. – Morfologia e mineralogia do material particulado atmosférico	p 138
V.2.2.1. – Cunha	p 138
V.2.2.2. – Faculdade de Medicina	p 141
V.2.2.3. – PEFI	p 143
V.2.3. – Composição química do extrato aquoso do material particulado atmosférico	p 146
V.3. – Composição química das águas de chuva	p 165
V.3.1. – Espécies inorgânicas	p 165
V.3.2. – Metais traço	p 176
V.4. – Caracterização físico-química dos solos	p 179
V.4.1. – Perfil pedológico de Cunha e do PEFI	p 180
V.4.1.1. – Descrição morfológica do perfil de Cunha	p 180
V.4.1.2. – Descrição morfológica do perfil do PEFI	p 181
V.4.2. – Caracterização mineralógica e granulométrica	p 182
V.4.3. – Caracterização química dos perfis pedológicos	p 185
V.4.4. – Comportamento dos elementos nos perfis estudados	p 189
V.4.4.1. – Análise estatística	p 189
V.4.4.2. – Variação da concentração das espécies com a profundidade	p 191
V.4.5. – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	p 197
V.5. - Composição química das águas do solo	p 199
SÍNTESE E CONCLUSÃO	p 211
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	p 220
ANEXOS	p 247

LISTAS DE FIGURAS

Figura I.1. - Estrutura da atmosfera.	p7
Figura I.2. - Geração do aerossol marinho.	p 11
Figura I.3. - Contribuições relativas de cada tipo de fontes emissoras de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2000)	p 13
Figura I.4. - Distribuição por tamanho do aerossol atmosférico (Segundo Whitby, 1978).	p 14
Figura I.5. - Processos envolvidos na remoção úmida de aerossóis atmosféricos (Segundo Hobbs, 2000).	p 19
Figura I.6. - Aumento da velocidade do vento com a altitude em função do tipo de superfície (Segundo Baumbach, 1996).	p 21
Figura I.7. - Diagrama esquemático indicando o comportamento das plumas de emissão de poluentes liberados acima ou dentro da camada de inversão térmica (adaptado de Baumbach, 1996) e fotos da cidade de São Paulo ilustrando o fenômeno.	p 23
Figura I.8. - Representação esquemática do sistema respiratório e comparação entre o tamanho das partículas no ar ambiente e a estrutura dos alvéolos pulmonares (adaptado de Lighty et al., 2000 e Kupchella e Hyland, 1992).	p 27
Figura I.9. - Conseqüências dos efeitos nocivos da poluição atmosférica sobre a vegetação.	p 31
Figura II.1. - Estrutura dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela EPA.	p 50
Figura II.2. - Formação dos HPAs (segundo Lighty et al., 2000)	p 53
Figura II.3. - Representação esquemática de um sistema de extração Soxhlet	p 66
Figura III.1. - Fotos de satélite mostrando a repartição da vegetação e a temperatura aparente, indicando que as áreas mais frias correspondem às áreas de vegetação (Atlas Ambiental do Município de São Paulo).	p 69
Figura III.2. - Localização das áreas de estudo.	p 70
Figura III.3. - Topografia da cidade de São Paulo (Montero et al., 2000).	p 72
Figura III.4. - Localização das áreas urbanas: Faculdade de Medicina e PEFI.	p 74
Figura III.5. - Topografia da região de estudo: área natural de Cunha. Projeção horizontal altimétrica/volumétrica (Ubiratan, 1999).	p 77

Figura III.6. - Dois aspectos da vegetação da Mata Atlântica, representativa da área do Núcleo de Cunha/Indaiá.	p 79
Figura IV.1. - Princípio de separação das partículas através do impactador de cascata (Segundo Quisefit e Gaudichet, 1998).	p 82
Figura IV.2. - Representação esquemática do amostrador para pequenos volumes.	p 83
Figura IV.3. - Fotografia do dispositivo empregado para coleta das águas de percolação do solo.	p 85
Figura IV.4. - Metodologia analítica empregada para extração de HPAs a partir do material particulado atmosférico coletado com o HiVol.	p 92
Figura IV.5. - Cromatograma obtido com o detector UV-vis para a mistura padrão de 16 HPAs.	p 95
Figura IV.6. - Cromatograma obtido com o detector de fluorescência para a mistura padrão de 16 HPAs.	p 97
Figura IV.7. - Cromatograma obtido para o segundo ponto da curva de calibração apresentando uma linha de base anormal.	p 99
Figura IV.8. - Cromatograma obtido para o segundo ponto da curva de calibração realizada com a coluna C18.	p 101
Figura V.1. - Origem das diferentes massas de ar que atuam na América do Sul e no Brasil (Segundo Villanueva, 1994).	p 112
Figura V.2. - Concentração do material particulado coletado com o amostrador para pequenos volumes, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, para cada local de estudo e para cada estação.	p 121
Figura V.3. - Concentrações mínimas e máximas do material particulado, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, coletado em Cunha e São Paulo durante os períodos de inverno 1999 e de verão 2000.	p 121
Figura V.4. - Concentração média do material particulado coletado em Cunha e São Paulo durante o inverno de 1999 e para cada quadrante de vento.	p 123
Figura V.5. - Concentrações mínima e máxima do material particulado coletado em cada local de estudo e para cada período de amostragem com distinção do dia e da noite.	p 124
Figura V.6. - Concentração do material particulado (em $\mu\text{g.m}^{-3}$), em cada estágio do HiVol, para cada local de amostragem, coletado durante o inverno de 1999.	p 129

- Figura V.7. - Ocorrência das precipitações durante a amostragem do material particulado no verão de 2000, para cada dia de coleta e em cada local de estudo (A precipitação corresponde aos intervalos de amostragem diurno e noturno, exceto para Cunha). p 135
- Figura V.8. - Concentração do material particulado, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, para cada estágio do HiVol, e cada local de amostragem, coletado durante o verão de 2000. p 136
- Figura V.9. - Fotografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de partículas atmosféricas, coletadas na área natural de Cunha.
(a) partículas terrígena, (b) partícula biogênica (esporo), (c) partícula de halita cristalizada, (d) eflorescência de gipso, (e) partícula de sal apresentando figuras de dissolução e o rastro de sua forma inicial, (f) aglomerado de partículas de diversas origens. p 140
- Figura V.10. - Fotografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de partículas atmosféricas, coletadas na área urbana da Faculdade de Medicina. (a) partícula esponjosa oriunda dos processos de combustão, (b) detalhe da fotografia (a), (c) associação de partículas metálicas, (d) partícula esférica de ferro, (e) partícula esférica de titânio, (f) partícula de ferro associada com uma partícula esponjosa, (g) "flor" de halita, (h) baguetes de sulfato de cálcio. p 142
- Figura V.11. - Fotografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de partículas atmosféricas, coletadas na área urbana do PEFI. (a) partícula de alumino-silicato, (b) partículas biogênicas (polens e esporos), (c) partícula de sal cristalizada, (d) partícula de sulfato de cálcio, (e) partícula antropogênica esponjosa, (f) partícula de carbono ("soot") de origem antrópica, (g) partícula esférica de ferro. p 144
- Figura V.12. - Concentração de íons maiores e elementos traço durante os períodos de inverno e verão, nos dois locais de amostragem. p 148
- Figura V.13. - Trajetórias de chegada em Cunha (a) e em São Paulo (b), atingindo 100m acima da superfície para o período de amostragem efetuado durante o inverno de 1999. p 154
- Figura V.14. - Concentração média de cada espécie química considerada em função da direção do vento, para o período de inverno, na área natural de Cunha. p 156
- Figura V.15. - Concentração média de cada espécie química considerada em função da direção do vento, para o período de inverno, na área urbana de São Paulo. p 158

Figura V.16. - Tipo e localização das indústrias ativas na Região Metropolitana de São Paulo, com atividades potencialmente contaminadoras (em Leão, 1998).	p 159
Figura V.17. - Variação da concentração de cada espécie química analisada ao longo do período de amostragem durante o inverno de 1999, para a área de Cunha.	p 161
Figura V.18. - Variação da concentração de cada espécie química analisada ao longo do período de amostragem durante o inverno de 1999, para a área de São Paulo.	p 163
Figura V.18. - (continuação)	p 164
Figura V.19. - Concentração dos íons maiores (em μM) nas águas de chuva coletadas por evento em cada local de amostragem.	p 167
Figura V.20. - Contribuição das frações marinha e não marinha das espécies iônicas presentes na água de chuva, durante alguns eventos chuvosos escolhidos.	p 173
Figura V.21. -Trajetórias de chegada de parcelas de ar obtidas para alguns dias de amostragem das águas de chuva (NOAA).	p 174
Figura V.22. - Concentração dos metais traço (em μM) nas águas de chuva coletadas por evento em cada local de amostragem.	p 178
Figura V.23. - Esquema da parte superior dos perfis pedológicos de Cunha e do PEFI.	p 181
Figura V.24. - Composição granulométrica do perfil pedológico de Cunha (a) e do PEFI (b).	p 184
Figura V.25. - Representação gráfica da análise em componentes principais para a área natural de Cunha.	p 190
Figura V.26. - Representação gráfica da análise em componentes principais para a área urbana do PEFI.	p 192
Figura V.27. - Comportamento dos elementos maiores e traço ao longo dos perfis de Cunha e do PEFI.	p 194
Figura V.28. – Totais diários de precipitação (em mm) e dias de amostragem de água de percolação do solo, em Cunha e no PEFI.	p 201
Figura V.29. – Concentração média dos íons maiores e metais traço nas águas de percolação do solo, para cada local de amostragem e durante cada estação.	p 203

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1. - Transformações químicas atmosféricas afetando as partículas de aerossol atmosférico (Heintzerberg, 1994)	p 16
Tabela I.2. - Fatores que influenciam a distribuição dos poluentes atmosféricos (Segundo Kupchella e Hyland, 1992)	p 25
Tabela I.3. - Efeitos agudos e crônicos dos principais poluentes atmosféricos.	p 28
Tabela I.4. - Padrões de qualidade do ar e critérios para episódios agudos de poluição do ar (CETESB, 2000) e padrões de qualidade do ar recomendados pela EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), pela OMS (Organização Mundial da Saúde) (CETESB, 1997), e as normas da CEE (Comunidade Econômica Européia) (Diretiva CEE, 99)	p 34
Tabela II.1. - Principais elementos característicos de diferentes fontes antrópicas e meios de contaminação dos reservatórios (Segundo Alloway e Ayres, 1993).	p 38
Tabela II.2. - Concentração em mg.m^{-3} de metais e elementos traço na atmosfera de diversas regiões mundiais.	p 42
Tabela II.3. - Concentração em $\mu\text{g.L}^{-1}$ (exceto mencionado) de metais e elementos Traços em águas de chuva de algumas regiões remotas, rurais, urbanas e industriais do planeta.	p 45
Tabela II.4. - Concentração em íons maiores em mg.L^{-1} encontrados em águas de chuva de algumas regiões remotas, rurais, urbanas e industriais do planeta.	p 45
Tabela II.5. - Concentrações médias em mg.kg^{-1} de metais traço encontrados em alguns solos urbanos, rurais, florestais e industriais do planeta.	p 48
Tabela II.6. - Propriedades físicas dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) definidos como poluentes prioritários pela EPA.	p 51
Tabela II.7. - Poderes cancerígenos e mutagênicos dos HPAs (IARC, 1986).	p 52
Tabela II.8. - Emissões atmosféricas de HPAs totais nos Estados Unidos em porcentagem por fontes.	p 54
Tabela II.9. -Concentrações de HPAs totais em ng.m^{-3} encontrados na atmosfera de diferentes regiões do planeta.	p 56
Tabela II.10. - Concentrações de HPAs totais em mg.L^{-1} encontrados em águas de chuva, subterrâneas e superficiais, em diferentes localidades do planeta.	p 59
Tabela II.11. - Concentrações de HPAs totais em $\mu\text{g.kg}^{-1}$ encontrados em solos de diferentes regiões do mundo.	p 61
Tabela IV.1. - Resumo das coletas realizadas em cada local de amostragem e para cada tipo de material.	p 86
Tabela IV.2. - Descrição dos métodos analíticos utilizados para as análises químicas das águas de chuva e de solos.	p 89

Tabela IV.3. - Descrição das amostras testes analisadas.	p 93
Tabela IV.4. - Tempos de retenção (Tr) e ajuste (Tr ajuste) obtidos para cada composto de HPA obtidos com padrões individuais ChemService e mistura padrão da Supelco (EPA610).	p 95
Tabela IV.5. - Comprimentos de onda de emissões e excitação utilizados em alguns estudos para detecção de HPAs por fluorescência.	p 96
Tabela IV.6. - Concentrações obtidas para a nova solução padrão composta.	p 97
Tabela IV.7. - Limite de detecção (L.D.) e concentração (ppb) de cada composto para cada ponto da curva de calibração.	p 98
Tabela IV.8. - Limite de detecção (L.D.) e concentração (ppb) de cada composto para cada ponto da curva de calibração.	p 100
Tabela IV.9. - Concentração em ppb obtidas nos testes realizados com brancos.	p 102
Tabela IV.10. - Resultados dos testes de recuperação realizados com a mistura padrão em solução diluída 1000 vezes – Extração Soxhlet.	p 104
Tabela IV.11. - Resultados dos testes de recuperação realizados com a amostra certificada (poeira urbana) - Extração Soxhlet.	p 104
Tabela IV.12. - Resultados dos testes de recuperação realizados com a mistura padrão em solução diluída 1000 vezes – Extração com ultra-som.	p 105
Tabela IV.13. - Resultados dos testes de recuperação realizados com a amostra certificada (poeira urbana) – Extração com ultra-som.	p 105
Tabela IV.14. - Resultados do teste de recuperação realizado com a mistura padrão em solução – Extração com SPE e água deionizada.	p 106
Tabela IV.15. – Resultados obtidos para os testes de recuperação realizados com uma solução padrão dos 16 HPAs (Supelco).	p 109
Tabela IV.16. – Resultados obtidos para os testes de recuperação realizados com 6 mg (RC5) e 20 mg (RC6) da amostra certificada SEM1649a (NIST).	p 109
Tabela V.1. - Valores médios de alguns parâmetros meteorológicos durante os meses de junho e julho de 1999, correspondendo a cada período de coleta em cada local de amostragem.	p 117
Tabela V.2. - Valores médios de alguns parâmetros meteorológicos durante os meses de janeiro a fevereiro de 2000, correspondendo a cada período de coleta em cada local de amostragem.	p 119
Tabela V.3. - Valores Máximo (Max.), Mínimo (Min.), média geométrica (GEOM.) e desvio padrão (Desv.), em $\mu\text{g.m}^{-3}$, para o material particulado fino coletado em N número de amostras.	p 120
Tabela V.4. - Concentrações médias do material particulado (frações fina e total) em diferentes localidades do Brasil, obtidas a partir de estudos realizados anteriormente.	p 120
Tabela V.5. - Fator de enriquecimento (FE) das concentrações de material particulado atmosférico entre Cunha e São Paulo, e, entre o inverno e o verão.	p 122

Tabela V.6. - Concentrações do material particulado total em suspensão (TSP) e inferior a $10\mu\text{m}$ (PM_{10}), em $\mu\text{g.m}^{-3}$, obtidas a partir de estudos realizados em diversas localidades do mundo.	p 127
Tabela V.7. - Dados meteorológicos dos períodos diurno e noturno para a campanha de amostragem do material particulado no PEFI e na Faculdade de Medicina, durante o inverno de 1999.	p 132
Tabela V.8. - Composição química do extrato aquoso do material particulado coletado em São Paulo e em Cunha durante os períodos de verão e inverno, e para o conjunto total das amostras (Total).	p 147
Tabela V.9. - Frações não marinha e marinha de sulfato, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, estimadas para cada local de estudo e cada período de amostragem.	p 152
Tabela V.10. - Resultados da análise de fatores com Rotação Varimax e extração de três fatores para São Paulo e de dois fatores para Cunha. Os valores em negrito são os valores que apresentaram o peso mais alto.	p 152
Tabela V.11. - Valores de concentração de íons maiores em (μM) obtidos nas águas de chuva coletadas por evento, para cada período de coleta e cada local de estudo.	p 166
Tabela V.12. - Valores em $\mu\text{eq.L}^{-1}$ obtidos para a soma dos cátions, a soma dos ânions, a diferença entre as duas somas ($\Sigma\text{C}^+ - \Sigma\text{A}^-$) e eletro-negatividade (E.N.) em (%).	p 169
Tabela V.13. - Valores de concentrações de metais traço (em μM) obtidas nas águas de chuva coletadas por evento, para cada período de coleta e cada local de estudo.	p 177
Tabela V.14. - Composição mineralógica dos perfis pedológicos de Cunha e do PEFI.	p 182
Tabela V.15. - Caracterização física dos perfis pedológicos de Cunha e do PEFI através de uma análise granulométrica, da dosagem do carbono total e do pH.	p 183
Tabela V.16. - Teores de elementos maiores nos solos de Cunha e do PEFI.	p 186
Tabela V.17. - Concentração dos metais traço nos solos de Cunha e do PEFI.	p 187
Tabela V.18. - Valores médios de concentração das espécies químicas consideradas para caracterizar o fundo pedológico das áreas estudadas (Cunha e PEFI).	p 188
Tabela V.19. - Peso de cada fator resultante da análise em componentes principais com Rotação Varimax, para a área de Cunha.	p 190
Tabela V.20. - Peso de cada fator resultante da análise em componentes principais com Rotação Varimax, para a área do PEFI.	p 192
Tabela V.21. – Comparação entre as concentrações em metais traço obtidas nos horizontes de superfície para o perfil do PEFI, um solo urbano em Hong Kong e os valores de alerta para os solos do Estado de São Paulo, segundo a CETESB (2000).	p 196
Tabela V.22. – Valores de concentração de HPAs, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, obtidos nos solos do PEFI e de Cunha.	p 198
Tabela V.23. – Estatística da composição química média das águas de percolação do solo coletadas em Cunha e no PEFI.	p 202

Tabela V.24. – Valores médios de deposição umida (em $\mu\text{M.m}^{-2}$) em Cunha e no PEFI em função da estação do ano considerada.	p 209
Tabela A.I.1. - Propriedades químicas dos metais traços de maior interesse (Segundo Alloway, 1995).	p 247
Tabela A.II.1. – Parâmetros meteorológicos para cada período de amostragem, em cada local de estudo, durante o inverno de 1999.	p 248
Tabela A.II.2. - Parâmetros meteorológicos para cada período de amostragem, em cada local de estudo, durante o verão de 2000.	p 248
Tabela A.III.1. - Concentração do material particulado coletado em Cunha para cada período de coleta e para cada estágio do HiVol.	p 250
Tabela A.III.2. - Concentração do material particulado coletado no PEFI para cada período de coleta e para cada estágio do HiVol.	p 250
Tabela A.III.3. - Concentração do material particulado coletado na Faculdade de Medicina para cada período de coleta e para cada estágio do HiVol.	p 251

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A *poluição ambiental* envolve sempre uma *fonte* de poluentes, os *poluentes* em si mesmos, um *meio de transporte* (ar, água) e um *receptor* (ecossistemas, seres vivos, materiais de construção). Embora os problemas de poluição ambiental sejam indesejáveis e onerosos, eles constituem hoje em dia um componente inevitável da vida para a maioria da população. Fumaças e nevoeiros tornaram-se parte do cotidiano e passaram a ser aceitos como um fato inevitável da vida urbana e industrializada. Em áreas rurais e remotas onde os volumes e taxas de emissão e toxicidades dos poluentes são relativamente baixos, a degradação ou assimilação desses excessos é, em geral, mais propícia que no caso dos poluentes de áreas urbanas ou industriais muito mais tóxicos e emitidos em maiores quantidades. Assim, as grandes aglomerações urbanas do mundo, com grande concentração de população, alto consumo de energia, intensas atividades relacionadas às industriais e transportes, apresentam os piores problemas de poluição do ar.

Com cerca de 16 milhões de habitantes, distribuídos em uma área urbanizada de 1747 km², a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) representa a terceira maior aglomeração urbana do mundo. Nesse território existe ainda cerca de 50 mil indústrias e quase 6 milhões de veículos particulares (21% do total nacional). Na grande São Paulo são realizadas 30,5 milhões de viagens por dia, sendo 12 milhões por transporte coletivo, 8,1 milhões no modo individual e 10,4 milhões a pé. Nas ruas, praças e avenidas circulam de 2,5 a 3,0 milhões de veículos por dia. Com esses números, é possível visualizar a dimensão do impacto ambiental provocado por esta frota nesta região. Deste modo, São Paulo constitui uma área prioritária em termos de estudo sobre a poluição ambiental, já que possui uma forte degradação da qualidade do ar. Os poluentes presentes na sua atmosfera estão principalmente relacionados à alta emissão proveniente dos veículos automotores leves e pesados, seguidos pelas emissões oriundas dos processos industriais, conforme apresentado nos relatórios de qualidade do ar que a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) vem realizando desde os anos 70.

A maior parte dos trabalhos científicos sobre a poluição em áreas urbanas teve como foco regiões do Hemisfério Norte, com condições climáticas temperadas. Contudo, os resultados obtidos não são sempre transferíveis para as aéreas tropicais do Hemisfério Sul que têm condições climáticas muito diferentes. Os estudos sobre a

poluição do ar têm enfocado poluentes tais como o ozônio, óxidos de enxofre e de nitrogênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e partículas inaláveis.

O *material particulado atmosférico* presente em altas concentrações em áreas urbanas tem sido o alvo de numerosos estudos, principalmente devido ao seu impacto reconhecido sobre a saúde humana. As partículas envolvidas constituem superfícies ativas sobre as quais espécies inorgânicas e orgânicas podem ser adsorvidas. Assim sendo, agem como vetor de substâncias tóxicas como é o caso dos *metais traço* e dos *Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)* com propriedades cancerígenas e mutagênicas, o que ainda hoje é motivo de muita preocupação.

Em São Paulo, o material particulado inalável (partículas de diâmetro inferior a 10 µm) tem sido o alvo de investigações do GEPA/USP (Grupo de Estudos de Poluição do Ar), desde os anos 80, fornecendo as primeiras informações sobre suas fontes e sua composição elementar total. Desde então, diversas áreas de pesquisa, tais como a química analítica, a física, a meteorologia, etc., envolveram-se nestes tipos de estudos a fim de melhorar a qualidade dos dados e a compreensão das relações existentes entre a poluição do ar e o seu impacto sobre o meio ambiente e a saúde humana.

Se a composição química inorgânica ou elementar do aerossol atmosférico está sendo amplamente investigada, a composição orgânica deste material e principalmente a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos começou a ser investigada no Brasil com os estudos de Mendonça (1991); Vasconcellos (1996); Martinis (1997) em São Paulo e de Daisey et al., (1987); Miguel e Pereira (1989) e Azevedo et al., (1999) no Rio de Janeiro. Poucas informações são ainda disponíveis o que justifica plenamente a realização de estudos futuros.

Além dos fenômenos meteorológicos que podem transportar os poluentes sobre longas distâncias e assim contaminar regiões ainda protegidas, a *precipitação* é um vetor essencial das transferências dos poluentes para o ecossistema terrestre. As precipitações são a origem da maior parte das entradas de diversos compostos e elementos na superfície terrestre e a importância destas entradas só pode ser avaliada se a composição das águas de chuva for bem conhecida. A água que atinge a superfície terrestre sofre grandes modificações, em seu modo de transporte e em sua composição química. A água pode se infiltrar no solo ou simplesmente escoar na superfície. Antes, ela é interceptada pela vegetação e depois conduzida através do perfil do solo, transferindo deste modo as substâncias tóxicas presentes na atmosfera. A composição iônica da água de chuva tem sido bastante estudada seja no Estado de São Paulo (Vieira et al., 1988; Forti et al., 1990; Galvão, 1996; Moreira-Nordemann et

al., 1983; Abbas et al., 1993; Lopes, 2001), ou em outras localidades do Brasil (Forti et al., 2000; Mirlean et al., 2000; Mello, 2001). Um melhor conhecimento da química da precipitação foi assim adquirido conscientizando a comunidade científica acerca de seus impactos sobre a vegetação e o solo. Entretanto, a composição orgânica das águas de chuva brasileiras, em relação aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, é relativamente desconhecida. Trabalhos escassos existem a respeito e são orientados para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de uma metodologia analítica (Trevelin, 1991; Titato e Lanças, 1999; Pinto e Lanças, 1999).

Os impactos sobre os ecossistemas terrestres são provocados pelos poluentes que atingem os receptores tais como a vegetação, os corpos d'água e o solo. Se as interações entre a vegetação e os poluentes atmosféricos são bastante documentadas, principalmente para os poluentes gasosos, para os solos, elas não são tão bem conhecidas. No entanto, a presença de substâncias tóxicas na interface solo-atmosfera é relevante. Muitas vezes, essas substâncias se acumulam nos horizontes superficiais do solo prejudicando não somente a saúde humana (contato dérmico ou inalação de poeira re-suspensa), mas também a cobertura vegetal através dos processos de absorção pelas raízes, da modificação das condições físico-químicas do solo, ou eventualmente da perturbação da atividade microbiológica do meio. No Hemisfério Norte, vários estudos sobre metais traço e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos solos foram realizados, deixando mais uma vez muitas interrogações acerca da presença destes compostos nos solos de países tropicais. Existem poucas informações sobre teores, persistência, degradação, absorção pelas plantas, mobilidade ou lixiviação de tais substâncias. No Brasil, alguns trabalhos se limitaram a avaliar o comportamento dos metais traço em lodos de esgotos (Tsutiya M.T. et al., 2001; Cornu et al., 2001) ou rejeitos industriais (Dauga, 2000), mas, com relação aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, as investigações apenas se iniciam.

Tendo como base estas considerações e tentando preencher algumas das lacunas acima mencionadas, propõe-se, através deste trabalho, estudar algumas características físico-químicas da atmosfera, avaliando a poluição em termos de concentração de espécies químicas poluentes e sua dependência com o tempo e a localização geográfica; suas transferências para a superfície através da água de chuva; e, finalmente, o seu impacto sobre a superfície, investigando essas espécies no solo e na água livre do solo, em três regiões contrastantes e durante condições climáticas distintas.

Dois tipos distintos de abordagem são possíveis de serem utilizados na realização de um trabalho com os objetivos acima citados:

- *uma abordagem onde propõe-se quantificar de maneira precisa teores e composição de partículas em suspensão na atmosfera, através de uma avaliação sazonal e tratamentos estatísticos representativos, necessitando um grande número de amostras;*
- *ou, uma abordagem onde os objetivos enfocam os principais processos que regem a produção e a remoção das partículas atmosféricas em suspensão, a sua composição química, etc. Para tal, necessita-se de uma amostragem detalhada ao longo de um período durante o qual os processos envolvidos são susceptíveis a variação. É o caso, por exemplo, de uma amostragem realizada ao longo de um evento climático típico, como a passagem de uma frente fria. Entretanto, se as seqüências escolhidas não permitem esclarecer os processos envolvidos, os dados obtidos tornam-se pouco representativos.*

Portanto, para alcançar os objetivos deste trabalho e estudar os efeitos da deposição destas partículas sobre o ecossistema terrestre (solo), empregando-se o segundo tipo de abordagem, foram escolhidas uma região urbana poluída (cidade de São Paulo) e uma referência natural, considerada não poluída (Parque Estadual da Serra do Mar – Núcleo de Cunha) onde os parâmetros morfológicos (tamanho e forma) e a composição química dos serão estudados aerossóis, bem como a físico-química das soluções que circulam na interface atmosfera-solo serão estudados. Com relação à composição química, além dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), será determinada a composição elementar (elementos maiores e metais traço) bem como as espécies solúveis (cátions e ânions maiores).

Para o bom entendimento do estudo aqui proposto, achou-se adequado relembrar em um primeiro capítulo algumas generalidades e definições acerca da poluição atmosférica, dos poluentes, de suas fontes, da formação e geração de aerossóis, bem como dos parâmetros meteorológicos que exercem alguma influência sobre a poluição atmosférica. Como este estudo focaliza-se sobre o material particulado e algumas substâncias tóxicas ligadas a ele, tais como os metais traço e íons maiores, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, as propriedades físico-químicas destes compostos bem como suas fontes e ocorrências no meio ambiente foram descritas em um segundo capítulo. O conhecimento atual a respeito destes compostos também foi relatado neste capítulo. Para atingir os objetivos definidos, escolheram-se três locais para a realização do estudo, cujas características

geográficas, físicas e climáticas foram apresentadas em um terceiro capítulo. No Capítulo IV, serão descritas as metodologias de amostragem para cada tipo de material estudado (material particulado, água de chuva, solo e água do solo) e as diferentes metodologias analíticas empregadas. O Capítulo V tem como objetivo apresentar os resultados obtidos nos diferentes locais de estudo e para cada material coletado. Enfim, em um último capítulo de conclusão, os resultados obtidos serão destacados e discutidos afim de sintetizá-los.

CAPITULO I - A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

I.1. - ESTRUTURA DA ATMOSFERA

A atmosfera, em oposição à hidrosfera, litosfera e biosfera, é a região menos densa do planeta Terra. Ela constitui um reservatório importante para o equilíbrio ecológico do planeta, protegendo a vida ao filtrar os comprimentos de onda nocivos e servindo de fonte de espécies químicas importantes para a síntese dos compostos orgânicos.

A estrutura da atmosfera pode ser definida utilizando-se três sistemas de classificação: o primeiro com base na variação vertical de temperatura, o segundo de acordo com a variação vertical da concentração de íons e o terceiro em função da variação vertical de composição química. Na Figura I.1., as classificações em função da variação de temperatura e da pressão atmosférica são apresentadas de forma esquemática.

Em termos gerais a estrutura da atmosfera é dividida em duas regiões: inferior e superior. Considera-se que a atmosfera inferior se estende até o topo da estratosfera, até uma altitude de cerca de 50 km acima da qual encontra-se a atmosfera superior.

No sistema de classificação com base na variação vertical da temperatura, o de uso mais freqüente, a região inferior da atmosfera é conhecida como troposfera. Nesta região, onde a temperatura decresce com a altitude, ocorrem ininterruptamente os fenômenos de turbulência e de mistura dos componentes atmosféricos. Nela são formadas as nuvens, circulam as massas de ar e ocorrem os fenômenos meteorológicos (chuvas, granizos, raios, tornados, etc.). Essa região é a mais importante para a vida, pois contém 80% da massa total da atmosfera, além de quase todo o vapor d'água. A troposfera é composta de gases e partículas em suspensão. Cerca de 99% do volume de ar seco e limpo consiste em dois gases: o nitrogênio (78%) e o oxigênio (21%). O volume de ar restante é constituído por menos de 1% de argônio e cerca de 0,037% de CO₂ (em 1999). Os gases traço restantes representam somente 0,003% do total. O conteúdo de vapor d'água é bastante variável e depende da região, apresentando valores de 20 g.kg⁻¹ de ar, nos trópicos até cerca de 0,5 g.kg⁻¹ nas regiões polares.

Figura I.1. - Estrutura da atmosfera.

O ar se move na superfície terrestre e incorpora, em quantidades traços, os gases acima mencionados, e também uma grande variedade de aerossóis constituídos por gases e partículas sólidas ou líquidas tais como partículas de carbono e biogênicas, sais, poeiras diversas, e líquidos em suspensão, produzidas por processos naturais e atividades antrópicas.

I.2. - A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A troposfera, onde vivemos, é um receptáculo para os produtos resultantes dos processos físico-químicos que ocorrem sobre o planeta tornando-se a região da atmosfera mais exposta às consequências da poluição. A partir da primeira metade do século XX, a urbanização e a industrialização intensa e rápida em países como o Brasil, geraram grandes centros urbano-industriais, onde o equilíbrio natural foi perturbado. A emissão progressiva de rejeitos para a atmosfera criou sérios problemas de poluição atmosférica.

O termo poluição atmosférica refere-se à presença de espécies químicas naturais em excesso bem como daquelas geradas pelas atividades humanas (antrópicas). A Revolução Industrial teve como consequência o uso generalizado de carvão e combustíveis fósseis, gerando o primeiro tipo de poluição atmosférica. Esse tipo foi caracterizado por altos teores de dióxidos de enxofre, sulfatos e partículas em suspensão. Com a expansão da indústria automobilística, surgiu um tipo de poluição associado às emissões veiculares. Na cidade de Los Angeles, as emissões veiculares foram reconhecidas como poluentes potenciais desde de 1915, entretanto somente a partir dos anos 50, foi admitido que essas emissões eram o principal agente da poluição urbana.

A industrialização gerou centros urbanos induzindo o seu crescimento acelerado, criando, por sua vez, uma demanda cada vez maior por transporte. Deste modo, a expansão urbano-industrial provocou episódios agudos de poluição que afetaram as populações. Alguns episódios marcantes são freqüentemente relatados: em 1930, na Bélgica (Vale da Meuse), a poluição por SO₂ matou 63 pessoas; em Donora (Pensilvânia, 1948), 20 pessoas morreram dos efeitos da poluição por SO₂ e partículas em suspensão; em Londres (1952), a poluição foi muito mais desastrosa matando 4000 pessoas e, em 1962, em Nova York, 168 mortes foram registradas. No Brasil, o primeiro “smog”

fotoquímico ocorreu na cidade de São Paulo em 1972, e foi provocado principalmente por emissões veiculares, sob condições de inversão térmica e ausência de vento e chuva. A cidade ficou coberta por uma densa névoa. Em 1976, um episódio crítico de poluição do ar ocorreu na cidade de Santo André, região do ABC Paulista, de características industriais, perdurou por uma semana. No início da década de 80, a região de Cubatão, parque industrial de grande porte, registrou altos níveis de poluição do ar, principalmente devido a altas concentrações de material particulado em suspensão. O estado de atenção tornou-se rotina, chegando muitas vezes, ao estado de alerta e algumas vezes, ao estado de emergência. Entretanto, para algumas espécies tais como o SO_2 , material particulado, CO e NO, a situação atual no Estado de São Paulo, é melhor do que nas últimas três décadas. Apesar dessa melhora, a poluição permanece complexa devida principalmente à falta de conhecimento sobre as interações físico-químicas existentes entre os diferentes agentes poluidores (Assunção, 2001, comunicação pessoal).

I.2.1. – Classificação dos poluentes

A atmosfera das regiões urbano-industriais apresenta uma grande diversidade de poluentes os quais são classificados em relação a sua origem, estado físico e composição química. Basicamente, distinguem-se os poluentes primários e os poluentes secundários. Os primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes e os secundários são formados a partir das interações entre os poluentes primários ou entre estes e os constituintes naturais da atmosfera. Em relação ao seu estado físico, os poluentes atmosféricos podem apresentar-se sob a forma gasosa, como por exemplo, os monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2), o ozônio (O_3), os óxidos de enxofre e nitrogênio (SO_x e NO_x); ou sob a forma sólida ou líquida, como por exemplo, poeiras, névoas, fumaça, fuligem, material particulado em suspensão.

Os poluentes podem ser constituídos por espécies químicas orgânicas ou inorgânicas. As espécies orgânicas cobrem uma vasta classe de compostos, como por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (o benzo(a)pireno, por exemplo), aldeídos (formaldeídos, acetaldeídos), cetonas, pesticidas, organoclorados. Por sua vez, elas podem ser classificadas conforme o seu peso molecular, como compostos orgânicos voláteis (VOCs) de C_1 - C_{11} , compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs) de C_{10} - C_{17} e material orgânico particulado (POM) de C_{15} - C_{60} . (Carvalho, 1998). As espécies

inorgânicas de maior interesse são NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , os cátions básicos (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+), e os metais traços tais como Cu, Zn, Mn, Pb, Al, Fe e Ni.

Como já foi mencionado anteriormente, o ar é uma mistura complexa de componentes gasosos, líquidos e sólidos. O componente sólido do aerossol é composto por partículas em suspensão que são responsáveis por muitos aspectos da poluição urbana tais como, danos à saúde humana, degradação da visibilidade, prejuízo causado aos edifícios e materiais em geral. Os aerossóis são gerados através de combinações de processos físicos, químicos e biológicos a partir de fontes naturais ou antrópicas.

I.2.2. – Fontes, formação e geração dos aerossóis.

I.2.2.1. – Origem natural

As fontes naturais abrangem uma grande variedade de fenômenos que ocorrem em nosso planeta, entretanto, pode ser feita a distinção entre os processos de geração dos aerossóis continentais e marinhos. Os aerossóis marinhos são compostos por partículas de sais, sulfatos e nitratos, e partículas minerais que resultam da interação entre o vento e as ondas. A ação mecânica do vento gera o aerossol da maresia ($d > 10 \mu\text{m}$). As ondas, ao se quebrar podem introduzir na água bolhas de ar que, ao se romperem na superfície do oceano, injetam principalmente NaCl, refletindo a proporção da água do mar (Figura I.2.). Durante o processo de geração destes aerossóis, gotas de filme e de jato enriquecem-se em produtos tais como compostos orgânicos concentrados na micro-camada de superfície. A atividade planctônica e bacteriana representa também uma fonte de aerossóis marinhos: o DMS (dimetilsulfeto), gerado sob a forma gasosa, sofre uma oxidação fotoquímica seguida por uma conversão gás-partícula, cujo processo será descrito mais detalhadamente nos próximos itens. Esses aerossóis marinhos, uma vez injetados na atmosfera, podem ser transportados através de grandes distâncias penetrando inclusive, no interior dos continentes.

Figura I.2. - Geração do aerossol marinho.

O aerossol continental é produzido em parte, pela alteração química das rochas, que dá origem a um material friável e móvel e a erosão mecânica desse material (rocha alterada e solo) pelo vento. O tamanho das partículas que resultam desses processos é relativamente grande (1 a 50 μm). Esta é a razão pela qual o aerossol continental é, em geral, transportado através de distâncias curtas. Essas partículas podem também permanecer em suspensão devido a ventos fortes e umidade relativa baixa e serem transportadas sobre distâncias mais longas. Swap et al. (1992), por exemplo, evidenciaram a presença de partículas oriundas do Saara, na Amazônia Central. Os aerossóis oriundos do solo, em geral, apresentam em sua composição química os principais constituintes da crosta terrestre tais como silício, alumínio e ferro.

A vegetação é uma outra fonte importante de aerossóis naturais. Além das emissões de CO_2 , pela respiração, CO e gases orgânicos tais como os hidrocarbonetos não metanos (NMHC), o carbono e outras espécies, como particulado, também são emitidos pela vegetação. Entretanto ainda não é claro se essa emissão vem diretamente

da vegetação (partículas primárias) ou se são formadas no ar a partir de vapores orgânicos de origem biogênica, através da conversão gás-partícula (secundária).

A maioria das emissões atmosféricas de origem natural raramente apresenta concentrações suficientemente altas para provocar danos ao meio ambiente. Entretanto, as atividades vulcânicas são relevantes quando intensas, principalmente para as espécies químicas contendo enxofre. Os principais gases vulcânicos são H_2O , CO_2 , N_2 e SO_2 e cerca de 10% de H_2S . As erupções vulcânicas emitem também material particulado como cinzas, cujo principal efeito, embora temporário, é agir sobre as propriedades ópticas da atmosfera. Os metais emitidos por esta fonte podem ser depositados sobre regiões naturais remotas, poluindo-as.

1.2.2.2. – Origem antrópica

Os aerossóis de origem antrópica são gerados por fontes estacionárias ou móveis. As fontes estacionárias englobam uma variedade grande de processos como a combustão, as atividades industriais, processos de incineração, produção de energia, etc.

A combustão de combustíveis fósseis emite CO_2 , NO_x e SO_2 para a atmosfera. Se esta combustão for incompleta, são também emitidos CO , partículas de carbono e vários hidrocarbonetos. O desmatamento e a queima de biomassa são atividades humanas importantes, porém, queimadas podem ocorrer também naturalmente. A queima de biomassa produz CO_2 , CO , metano, gases traços e material particulado. O desmatamento favorece as emissões de óxido nítrico, também emitido pelas atividades agrícolas através do uso de fertilizantes.

As fontes móveis têm como principais contribuintes os veículos automotores. Segundo o relatório anual da CETESB (2000), a principal fonte emissora de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo são os veículos automotores leves e pesados seguidos pelas emissões oriundas dos processos industriais. A contribuição relativa das diferentes fontes poluidoras é apresentada no gráfico da Figura 1.3.

Figura I.3. - Contribuições relativas de cada tipo de fontes emissoras de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2000). (CO: monóxido de carbono; HC: hidrocarbonetos; NOx: óxidos de nitrogênio; SOx: óxidos de enxofre; PI: particulado inalável).

I.2.2.3. – Geração de partículas secundárias

Na atmosfera, existem reações químicas responsáveis pela geração de uma fração significativa dos aerossóis. Essas reações são regidas por processos de nucleação-condensação e conversão gás-partículas. O processo inicial de formação dos aerossóis, por condensação de vapor, sob a forma de partículas muito finas, corresponde ao fenômeno de nucleação. Essas partículas ou núcleos desenvolvem-se em seguida para formar gotas de aerossóis. A nucleação resulta geralmente de uma reação química entre certos gases ou vapores, por exemplo, NH_4Cl constituído por uma mistura de NH_3 e HCl . Uma fração significativa do aerossol atmosférico é oriunda da presença de material introduzido na atmosfera sob a forma gasosa, os quais são transformados ulteriormente em partículas. Segundo Savoie e Prospero (1982), os aerossóis provenientes da conversão gás-partícula representam cerca da metade da massa das partículas em suspensão, sendo dominante a conversão em sulfatos, que representa cerca de 70% dessas conversões. Como essas reações são rápidas, em atmosferas poluídas o tempo de residência dos gases, de alguns dias a semanas, é reduzido para algumas horas. Esse

tipo de reação é particularmente importante para emissões quentes, como por exemplo, os processos de combustão.

I.2.3. – Distribuição de tamanho do aerossol atmosférico

A distinção primordial entre as partículas do aerossol atmosférico é o seu tamanho, que varia de alguns nanômetros a várias centenas de micrometros. O tamanho da partícula é importante porque ele é um fator determinante do comportamento da partícula em suspensão. Um parâmetro geralmente utilizado é o diâmetro aerodinâmico ou equivalente que corresponde ao diâmetro de uma esfera unitária que tem a mesma velocidade de deposição gravitacional da partícula que está sendo observada. A distribuição por tamanho dessas partículas, segundo Whitby (1978) é apresentada esquematicamente na Figura I.4.

Figura I.4. - Distribuição por tamanho do aerossol atmosférico (segundo Whitby, 1978).

As partículas maiores, com diâmetro superior a alguns micrometros são oriundas de processos mecânicos tais como ressuspensão da poeira do solo ou aerossol marinho, bem como esporos e polens. As partículas muito finas, com diâmetro inferior a $0,1\ \mu\text{m}$ resultam dos processos de nucleação homogênea de gases e vapores e de combustão. Essas partículas, também chamadas de núcleos de Aitken ou núcleos de condensação, constituem a moda “nucleação” ou pico de Aitken. A moda dita de “acumulação” situa-se próximo a partículas com $0,1\ \mu\text{m}$ de diâmetro. As partículas com diâmetro entre $0,1$ e $1\ \mu\text{m}$ são geradas por reações químicas atmosféricas, pelos processos de combustão e de coagulação entre partículas extremamente pequenas. A sua origem é principalmente antrópica.

I.3. PROCESSOS DE DISPERSÃO E REMOÇÃO DOS AEROSSÓIS.

I.3.1. Transformação dos aerossóis

Uma vez na atmosfera, os aerossóis podem sofrer transformações físicas e químicas. As transformações físicas principais são os processos de coagulação e o crescimento higroscópico, transformando pequenas partículas em partículas maiores. A coagulação refere-se a um processo de agrupamento entre as partículas. Em um meio turbulento, as velocidades relativas entre as partículas são altas, permitindo a coagulação. Esse processo é favorecido para as partículas de tamanho da ordem de $0,01\ \mu\text{m}$, entretanto, ele é mais eficiente para partículas de diâmetro entre $0,01$ e $1\ \mu\text{m}$. O crescimento higroscópico é o crescimento da partícula por absorção de água do ambiente. Durante o tempo de permanência do aerossol na atmosfera, ele se ajusta continuamente às mudanças da umidade relativa absorvendo ou liberando vapor d'água. A consequência desse fenômeno é a mudança da visibilidade atmosférica com a umidade relativa, provocando o aparecimento da neblina.

Segundo Heintzenberg (1994), as transformações químicas têm grande influência sobre os aerossóis podendo ser divididas em vários grupos conforme a Tabela I.1.

Tabela I.1. - Transformações químicas atmosféricas afetando as partículas de aerossol atmosférico (Heintzenberg, 1994).

	Mecanismo químico envolvido	Resultado	Consequências para as partículas
Fase gasosa	Oxidação de gases traços	Vapores condensáveis	Conversão gás-partícula
Partículas de neblina Superfície	Oxidação da superfície do material	Produtos de reação	Mudanças nas propriedades higroscópicas
Partículas de neblina Volume	Oxidação da partícula	Produtos de reação	Crescimento da partícula, mudança no equilíbrio ácido/base
Gotas em nuvens não precipitadas	Oxidação dos gases dissolvidos e do material particulado	Produtos de reação	Crescimento da partícula residual

1.3.2. Principais processos de remoção/deposição dos aerossóis atmosféricos.

Exceto pelo escape de algum hidrogênio, depois de um intervalo de tempo definido (tempo de residência), as espécies químicas e material particulado deixam a atmosfera e são depositados sobre a superfície terrestre. A deposição pode ocorrer com tempo seco ou juntamente com a precipitação da água. Esses dois tipos de remoção são denominados deposição seca e deposição úmida.

1.3.2.1. Deposição seca.

A deposição seca é a troca de gases traço do ar com as superfícies, bem como a deposição gravitacional das partículas. A transferência de gases e partículas finas para as superfícies é controlada pela difusão turbulenta, onde gases e partículas devem ser transferidas através de uma fina camada laminar cobrindo todas as superfícies, e.g. difusão molecular e movimento Browniano. Por outro lado, a sedimentação de partículas grossas é resultado do campo gravitacional.

Se a concentração de diferentes compostos aumenta na atmosfera devido, por exemplo, às atividades antrópicas, elas modificam a quantidade e qualidade da deposição atmosférica. Enquanto a deposição é um sorvedouro para a atmosfera, ela transporta materiais para os ecossistemas aquáticos e terrestres alterando os processos das plantas e animais. O perigo causado por modificações humanas é particularmente grande quando se trata de substâncias acidificantes, metais tóxicos e espécies orgânicas deletérias.

1.3.2.2. Deposição úmida

A deposição/remoção úmida ocorre através de dois processos: o denominado “incloud scavenging” no qual as partículas e gases são removidos do ar pelas gotas das nuvens e cristais de gelo, e denominado “sub-cloud scavenging” no qual o material é removido pelo arraste dos elementos de precipitação (gotas de chuva e flocos de neve).

A remoção do aerossol começa com a formação da nuvem, gotas de nuvem formam-se sobre partículas de aerossol chamadas núcleos de condensação de nuvem (CCN). De modo geral o CCN consiste de partículas insolúveis, isto é, o CCN solúvel tem supersaturação crítica menor. O tamanho da partícula também é essencial devido ao fato de que partículas grandes têm mais atividade na formação de nuvens do que núcleos menores.

A formação das nuvens é resultado de uma corrente de ar úmido ascendente (updraft) que é mais quente que sua vizinhança. Devido ao resfriamento o ar torna-se supersaturado com relação ao vapor d'água. A super-saturação primeiro cresce e depois decresce devido ao consumo do vapor d'água pelos núcleos. Somente partículas cuja saturação crítica é igual ou menor do que o máximo de supersaturação alcançado podem servir como CCN. Se o número de CCN é alto, a quantidade de vapor d'água disponível para condensação é distribuída por muitos núcleos (Mézáros, 1993). Conseqüentemente, a nuvem é formada por pequenas gotas com alta concentração. Como a probabilidade da formação de precipitação por colisão de gotículas de nuvem é diretamente proporcional ao seu tamanho, a habilidade de formar precipitação, dessas nuvens, é baixa e seu tempo de vida é longo, em relação às nuvens constituídas por gotas maiores e de menor concentração. Assim, gotas de nuvens e cristais de gelo contêm material desde o início de sua formação; entretanto, numerosas partículas ainda permanecem na atmosfera da nuvem. Partículas muito pequenas, que não crescem por condensação, têm movimento Brauniano importante e podem ter uma concentração relativamente alta, dependendo da

idade do aerossol. Assim, devido à coagulação elas também são removidas do ar e embebidas nas gotas de nuvens. Finalmente, uma parte importante dos aerossóis é transferida do ar para a água da nuvem. A fração removida é significativa, particularmente em ar limpo de regiões remotas.

Existem duas possibilidades em relação à evolução temporal das nuvens. A primeira é que a nuvem evapora, e os constituintes absorvidos, tornam-se novamente partículas em suspensão. Entretanto, esse aerossol é diferente do primário, normalmente ele é maior, uma vez que as gotas absorvem várias partículas e gases reativos (SO_2 , NH_3); depois disso, devido a processos de remoção irreversíveis a concentração de gases reativos é menor. Se a nuvem precipita, o material absorvido é transportado, pela precipitação até a superfície receptora (solos, florestas, regiões urbanas, etc.) e assim, é removida da atmosfera.

É importante ressaltar que a precipitação “lava” também materiais que estejam em suspensão entre a base da nuvem e a superfície terrestre, sendo essa quantidade adicionada ao material removido pela nuvem. As partículas de aerossol são capturadas pelas gotas de chuva ou cristais de gelo devido à diferença nas velocidades de queda desses elementos. Mais precisamente, os elementos da precipitação se sobrepõem às partículas que são impactadas contra as gotas devido à sua inércia: quanto maior a inércia (raio) da partícula, maior a probabilidade dessa colisão. Por essa razão, a maior parte das partículas grandes são removidas pela lavagem sub-nuvem. Em outras palavras, a concentração de particulado marinho (condições oceânicas) e particulado oriundo do solo (condições continentais) é eficientemente diminuída por esse processo. Como essas partículas são geralmente alcalinas, as lavagens sub-nuvens aumentam o pH da precipitação sob condições normais.

A absorção de gases traço abaixo das nuvens é controlada pelos mesmos processos do interior das nuvens. A lavagem sub-nuvem de gases traço pode ser importante, particularmente, se a concentração do gás cresce com o decréscimo da altura, isto é, em ar mais poluído, onde as fontes estão na superfície terrestre. Os processos envolvidos estão resumidos no esquema da Figura 1.5.

Assim, a concentração das diferentes substâncias na precipitação coletada na superfície é o resultado de três processos, dentro da nuvem (incloud), sob a nuvem (sub-cloud) e evaporação das gotas.

A composição química da precipitação fornece informação sobre as taxas de autolimpeza da atmosfera. Adicionalmente, a observação da composição química da precipitação fornece dados sobre a quantidade de material recebido por diferentes ecossistemas. Esta foi a razão que levou vários países a estabelecer programas de monitoramento para medir a composição química da precipitação, particularmente a concentração do H_3O^+ (através de medidas do pH).

Figura I.5. - Processos envolvidos na remoção úmida de aerossóis atmosféricos
(Segundo Hobbs, 2000).

Quando a composição química da precipitação é medida, a concentração de diferentes íons (sulfato, nitrato, cloreto, amônio, sódio e espécies oriundas do solo) por unidade de volume é determinada. Se essa concentração é multiplicada pela quantidade de precipitação que caiu durante o intervalo de amostragem, obtém-se a deposição

úmida. A unidade pode ser $\text{Kg.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ que é equivalente à taxa de deposição anual das espécies químicas de interesse.

I.4. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS METEOROLÓGICOS SOBRE A REMOÇÃO DOS POLUENTES

O material particulado e outros poluentes atmosféricos são submetidos a mecanismos de diluição, transformações químicas e processos de remoção. Eles dependem também dos fenômenos atmosféricos que variam com as condições meteorológicas. A dispersão dos poluentes atmosféricos depende da direção e velocidade do vento e da turbulência vertical, mas também, dos fenômenos de inversão térmica tão bem conhecidos nos grandes centros urbanos.

I.4.1. O vento

O vento possui um efeito diluente sobre as concentrações de poluentes. A velocidade do vento geralmente aumenta com a altitude, o que favorece a dispersão dos poluentes, mas é fortemente influenciado pela rugosidade da superfície encontrada. Com efeito, as cidades representam áreas altamente estruturadas com alta rugosidade na superfície e induzem velocidades de vento menores perto da superfície, impedindo uma boa dispersão dos poluentes. O comportamento do vento em função da área considerada é ilustrado na Figura I.6.

Figura I.6. - Aumento da velocidade do vento com a altitude em função do tipo de superfície (Segundo Baumbach, 1996).

I.4.2. A turbulência

Os fluxos constantes de ar na atmosfera são sujeitos a movimentos irregulares chamados turbulências. Distingue-se a turbulência de fricção e a turbulência termal.

A turbulência de fricção prevalece na superfície e aumenta com velocidades de vento mais altas e superfícies irregulares. Isso se manifesta com mudanças rápidas na direção e velocidade do vento. A turbulência termal tem um papel significativo nas trocas verticais. Também chamada de convecção, ela penetra em altas altitudes e ocorre somente em camadas instáveis de temperatura. A formação dessas camadas instáveis de temperatura na baixa atmosfera é, na maioria dos casos, provocada pelo aquecimento da superfície através da radiação solar. Por isso, o máximo da turbulência térmica ocorre ao meio dia ou nas primeiras horas da tarde, enquanto o mínimo pode ser observado a noite.

Os fatores topográficos como montanhas e vales, os prédios e a vegetação têm uma influência sobre os fluxos de ar circulando localmente na superfície terrestre e por isso, sobre a dispersão dos poluentes.

I.4.3. Inversão térmica

Na troposfera, a temperatura média decresce de 1°C para cada 100 m de altitude. Isto ocorre porque o ar mais próximo ao solo absorve diretamente o calor irradiado pela terra, entretanto, na medida em que se distancia da superfície ele esfria. Muitas vezes, esse comportamento da temperatura não se mostra tão uniforme e podem ocorrer elevações de temperatura com a altitude. Este fenômeno é chamado de *inversão de temperatura ou inversão térmica*.

As inversões térmicas ou de temperatura ocorrem frequentemente na baixa atmosfera e constituem um fator importante na dispersão dos poluentes. Elas funcionam como uma barreira para os processos convectivos limitando a dispersão dos poluentes, pois provoca um confinamento dos mesmos nessa camada.

A inversão de superfície caracteriza-se pela presença de uma camada de ar frio sobre a superfície. Neste caso, a temperatura aumenta da superfície para o limite superior da camada. Acima deste limite a temperatura diminui novamente. Nas inversões de superfície, a camada de mistura, na qual ocorre a dispersão dos poluentes, é muito pouco profunda. Devido ao aquecimento da radiação solar pela manhã, o ar logo acima da superfície é também aquecido, dissipando a inversão de superfície. Assim, a camada de mistura fica mais alta. O tempo de ascensão e a altura do limite superior da camada de mistura dependem do período do ano, da intensidade da radiação solar, da temperatura do ar e da velocidade do vento. Do meio da camada de mistura até a camada de inversão estável, a combinação entre a alta concentração de aerossol com a alta umidade relativa pode conduzir à formação de nevoeiro e assim a uma diminuição significativa da visibilidade. Contudo, acima da barreira existe um ar limpo com visibilidade boa.

Na Figura I.7., exemplos de situações de inversão térmica são mostrados de forma esquemática. O efeito da barreira prevalece acima e abaixo da camada de inversão estável: as massas de ar e as plumas de emissões se espalham acima da inversão sendo impedidos de transpor a barreira térmica inferior, e os poluentes emitidos abaixo da camada estável de inversão são aprisionados na camada de ar perto da superfície, provocando episódios agudos de poluição.

Figura I.7. – Diagrama esquemático indicando o comportamento das plumas de emissões de poluentes liberados acima ou dentro da camada de inversão térmica (adaptado de Baumbach, 1996) e fotos da cidade de São Paulo ilustrando o fenômeno.

Com a inversão elevada, a temperatura decresce da superfície para cima e, a partir de uma certa altitude (no limite inferior da inversão) começa a aumentar para finalmente diminuir novamente no limite superior da inversão. Neste caso, uma massa de ar quente cobre uma massa de ar fria.

Um outro tipo de inversão é denominado inversão de radiação e ocorre em noites claras e com ventos calmos ou fracos, quando o solo se resfria devido à perda de radiação de ondas longas (infravermelho) para o espaço.

Almeida (1988) estudou o problema das inversões térmicas em São Paulo e mostrou que o período mais crítico situa-se entre 3 e 6 horas da madrugada. O período mais freqüente de quebra de inversões ocorre entre 9 e 10 horas da manhã, isso acontece devido ao aquecimento da superfície. Assim, o calor emitido para a atmosfera eleva a altura da base da inversão, aumenta a profundidade da camada de mistura e a inversão se quebra, ocasionando uma melhor dispersão dos poluentes. As inversões durante o inverno têm uma maior duração que durante o verão porque o resfriamento tem um período de tempo mais longo durante as noites mais compridas. Conseqüentemente, as inversões que se prolongam durante o dia ocorrem predominantemente durante os meses de inverno.

Do ponto de vista climatológico, a expansão da atuação do centro de alta pressão presente no Oceano Atlântico Sul na direção do continente, contribui também para a ocorrência de inversão térmica nos meses de inverno.

A Tabela 1.2. a seguir resume os parâmetros meteorológicos que afetam a dispersão dos poluentes emitidos para a atmosfera.

Tabela I.2. –Fatores que influenciam a distribuição dos poluentes atmosféricos (Segundo Kupchella e Hyland, 1992).

Fator	Poluição	Efeitos
Precipitação	↓	Limpeza do ar (mas provoca chuvas ácidas)
Umidade	↑	Dissolve vários poluentes, mas torna a poluição mais visível.
Neblina	↑	Dissolve vários poluentes, mas torna a poluição mais visível.
Sol	↑	Inicia os processos de oxidação
Velocidade e direção do Vento	↑ ou ↓	Reduz a poluição perto da fonte emissora, dispersa os poluentes, mas, propaga-os também.
Inversão de temperatura	↑	Diminui ou impede a dispersão
Montanhas, montes, obstáculos	↑	Quebra a força dos ventos, e induz ventos fracos, amenizando a dispersão.
Vales	↑	Armadilha os poluentes
Planaltos	↓	Favorece uma maior dispersão
Distancia da fonte emissora	↓	Quanto maior, maior diluição

↓ redução da poluição; ↑ aumento da poluição.

I.5. CONSEQÜÊNCIAS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Os efeitos da poluição atmosférica sobre os ecossistemas terrestres são provocados pelos poluentes que atingem o receptor e não sempre pelo que foi inicialmente emitido. A curto ou longo prazo, a poluição atmosférica tem influenciado a saúde humana, a vegetação, os materiais de construção e o clima terrestre.

I.5.1. Saúde

As conseqüências da poluição atmosférica sobre a saúde humana foram umas das principais razões que justificaram os estudos realizados até agora para entender e controlar suas fontes e seu comportamento. Os efeitos sobre a saúde humana têm um impacto maior nas aéreas geográficas de alta densidade de população e sobre grupos populacionais mais sensíveis como crianças, pessoas idosas e pessoas portadoras de doenças respiratórias. Esses efeitos são o resultado de uma exposição imediata da

população a um episódio de poluição agudo, mas também de uma exposição em longo prazo gerando efeitos crônicos. A poluição atmosférica afeta principalmente os sistemas respiratório, circulatório e do olfato. O sistema respiratório é o meio de entrada predominante dos poluentes. O impacto das partículas *inaláveis* (PM_{10}) cujo tamanho é inferior a $2,5\ \mu m$ ($PM_{2,5}$) é maior pelo fato de que essas partículas penetram mais profundamente no sistema respiratório, ficam presas nos alvéolos e podem alterar a função pulmonar. As partículas maiores ($>10\mu m$) são retidas nas vias superiores e eliminadas. Espinosa et al. (2001), em um trabalho realizado na Espanha, recordam que cerca de 15% das partículas $>10\ \mu m$ penetram a laringe, a faringe, e a cavidade nasal enquanto que 17% das partículas de 6 a $10\ \mu m$ penetram a traquéia. Cerca de 7% das partículas cujo diâmetro situa-se entre 3 e $6\ \mu m$ atingem os brônquios e 5,5% ($3-1\mu m$) os bronquíolos. A porcentagem de partículas ($<1\ \mu m$) que se depositam nos alvéolos pulmonares representa cerca de 55% da fração total. A Figura 1.8. representa um esquema do sistema respiratório humano. Os gráficos mostram uma distribuição em massa em função do tamanho das partículas presentes no ar e, o número esperado de partículas depositadas nos alvéolos pulmonares, para cada intervalo de tamanho. Observa-se que partículas submicrométricas são depositadas em maior número nos pulmões e podem migrar no espaço intersticial das células e penetrar no fluxo sanguíneo.

São conhecidos os danos à saúde provocados pelos sulfatos, metais traços e substâncias orgânicas cancerígenas, sob forma gasosa ou particular. Os principais efeitos da poluição atmosférica são:

- aumento das afecções respiratórias tais como bronquiolites, rinofaringites;
- diminuição da capacidade respiratória, excesso de tosse ou de crises de asma;
- hipersecreção dos brônquios;
- aumento das irritações oculares ou da parte superior do sistema respiratório;
- aumento da morbidade cardiovascular (partículas finas);
- degradação das defesas do organismo às infecções microbianas;
- incidência sobre a mortalidade em curto prazo por afecções respiratórias ou cardiovasculares (dióxido de enxofre e partículas finas);
- efeitos mutagênicos e cancerígenos (partículas finas, hidrocarbonetos).

A Tabela 1.3. indica também os efeitos agudos e crônicos dos principais poluentes atmosféricos.

Figura I.8. – Representação esquemática do sistema respiratório e comparação entre o tamanho das partículas no ar ambiente e a estrutura dos alvéolos pulmonares. (Adaptado de Lighty et al., 2000 e Kupchella e Hyland, 1992).

Tabela I.3. – Efeitos agudos e crônicos dos principais poluentes atmosféricos.

Poluente	Efeito agudo	Efeito crônico
Dióxido de enxofre	Provoca irritações, edema, espasmos dos brônquios, respiração curta, asma.	Contribui e agrava doenças respiratórias, reduzindo a função pulmonar e aumentando o stress sobre o coração.
Material particulado inalável	Dependendo da natureza e do tamanho, pode causar irritação, alterar as defesas imunológicas ou ser tóxicas.	Dependendo da natureza e tamanho das partículas, diminui a função pulmonar e provoca stress sobre o coração.
Dióxido de nitrogênio	Edema do sistema respiratório devido à perturbação das membranas celulares.	Danos à membrana celular, irritação contribuindo na diminuição da função respiratória e stress no coração.
Monóxido de carbono	Asfixia, danos ao coração e o cérebro, perturbação da percepção.	Aumento das células vermelhas do sangue diminuindo a fluidez do sangue, enfraquecimento, fadiga, enxaquecas.
Oxidantes fotoquímicos (por exemplo, ozônio)	Diminui a função pulmonar e provoca um stress sobre o coração	Enfisema, fibrosa, danos ao tecido pulmonar, impacto sobre o coração.
Hidrocarbonetos	O primeiro impacto dos hidrocarbonetos é sua participação na produção de ozônio. Certos compostos têm como primeiro efeito direto: o câncer.	

Adamson et al (1999) sugerem que é a fração solúvel do material particulado atmosférico que origina a toxicidade. Vários estudos epidemiológicos, realizados no Hemisfério Norte, evidenciaram a incidência maior de mortalidade durante episódios de altas concentrações de poluentes (Schwartz, 1991; Momas et al., 1993; Morris et al., 1995). Knox and Gilman, (1997) estudaram a ocorrência de cânceres e leucemias em crianças devido à poluição atmosférica. As doenças respiratórias foram também relacionadas à meteorologia (Rossi et al., 1995; Schwartz et al., 1995) e a poluição veicular (Wjst et al., 1993).

Na cidade de São Paulo e em Cubatão, Böhm et al. (1989) e Saldiva et al. (1992) estudaram os efeitos da poluição atmosférica em ratos. Estes trabalhos experimentais demonstraram que após uma exposição prolongada ao ambiente poluído da cidade, os ratos apresentaram alterações do sistema respiratório que induziram em uma alteração dos mecanismos de defesa pulmonares. Desde então, vários estudos epidemiológicos sobre a mortalidade infantil em São Paulo foram realizados (Lichtenfels et al., 1992; Lin et

al., 1995, 1999). Lin et al. (1999) observaram uma associação significativa do número de emergências respiratórias e a poluição do ar, principalmente relacionada com o material particulado inalável. Braga et al. (2001) mostraram que as admissões hospitalares diárias de crianças e adolescentes aumentaram com a poluição e que os efeitos mais nocivos atingiram os mais jovens (2 anos ou menos) e os mais velhos (14-19 anos). Souza et al. (1998) compararam populações de Guarulhos, área com altos teores de material particulado inalável, e populações rurais de Ribeirão Preto e Ourinhos. Os resultados sugerem que uma exposição à poluição do ar e os altos níveis de poluentes urbanos provocam, em longo prazo, efeitos adversos sobre o aparelho respiratório. Os efeitos da poluição atmosférica sobre as pessoas idosas também foram amplamente estudados na cidade de São Paulo. Saldiva e al. (1995), por exemplo, relacionaram a mortalidade de pessoas idosas (mais de 65 anos) com altos níveis de PM_{10} , NO_x , SO_2 e CO. Verificaram também que concentrações de material particulado inalável da ordem de $100 \mu g.m^{-3}$ são responsáveis por um aumento de cerca de 13% da mortalidade das pessoas idosas.

1.5.2. Vegetação

Os efeitos do particulado fino e grosso sobre a vegetação são pouco entendidos em comparação com os dos poluentes gasosos. Também é pouco conhecido o papel das relações entre as concentrações do material particulado atmosférico e os danos causados às plantas. É importante salientar que um poluente pode ser depositado tanto por processos de deposição seca como por deposição úmida, e a soma dessa deposição produz na superfície foliar uma carga de poluentes, cujo impacto depende de sua natureza física e química.

Os impactos envolvem os efeitos diretos sobre a vegetação e os indiretos sobre o crescimento da planta e sobre o comportamento físico, químico e microbiológico dos solos.

Embora os efeitos da poluição atmosférica afetem principalmente o sistema foliar, certos poluentes podem perturbar o sistema de raízes após a sua deposição sobre o solo e a sua lixiviação pelas águas de chuva. A retenção do material particulado na superfície das folhas e dos troncos conduz, aos poucos, a formação de uma barreira perturbando o funcionamento dos estômatos e provocando uma diminuição da fotossíntese (Garrec, 1989). Além disso, os poluentes atmosféricos podem alterar a camada protetora das

folhas, expondo-as a uma perda excessiva de água, a doenças, parasitas e as conseqüências de extremos de temperatura (seca ou geada). Os principais poluentes que afetam a cobertura vegetal são o ozônio (O_3), o dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), fluoretos e PAN (peroxi acetil nitrato). Os metais pesados que penetram nas partes aéreas das plantas são menos nocivos que quando absorvidos pelas raízes. As conseqüências visíveis da poluição atmosférica sobre a vegetação são as mais identificáveis.

Os danos à Mata Atlântica na Serra do Mar, por exemplo, devidos ao complexo industrial de Cubatão foram estudados por Klumpp et al. (1994). As árvores da camada superior apresentam danos e alta taxa de mortalidade. Isso contribui para um decréscimo da variedade das espécies, perturbando também a capacidade de reter água e por conseqüência a manutenção da estabilidade do solo.

A poluição atmosférica pode afetar também a produção agrícola de cereais e diminuir a resistência das plantas a certos agentes infecciosos. Um resumo dos efeitos nocivos dos poluentes atmosféricos sobre a vegetação está apresentado no esquema da Figura I.9.

Figura I.9. – Consequências dos efeitos nocivos da poluição atmosférica sobre a vegetação.

I.5.3. Hidrosfera

A poluição atmosférica e principalmente a deposição de substâncias acidificantes, provoca uma diminuição do pH das águas dos lagos e rios, o que implica na liberação de metais contidos naturalmente no solo, como por exemplo, o alumínio, que é tóxico quando está em solução, para a grande maioria dos organismos vivos.

I.5.4. Materiais de construção

Geralmente, a deterioração de materiais de construção é muito mais pronunciada em centros urbanos e industriais. É claro que não são somente os monumentos históricos que são afetados. As construções mais recentes, principalmente aquelas construídas em concreto, como por exemplo, pontes, prédios, etc. são também vulneráveis à ação dos poluentes.

Rochas naturais (calcários, arenitos, granitos e mármore), tijolos, concreto, vidro, plástico e metais em contato com o ambiente natural se alteram ao longo do tempo. O ambiente urbano, enriquecido em poluentes de diversas fontes, acelera o envelhecimento destes materiais.

A degradação dos edifícios e monumentos em áreas urbanas e peri-urbanas envolve processos físico-químicos na sua superfície. Isso resulta em um certo número de efeitos visíveis e invisíveis tais como, descoloração, formação de crosta e ferrugem, formação de bolhas e cascas na superfície, escavando-se e rachando-se.

Sais podem precipitar e hidratar-se, causando um rompimento do material circundante. É conhecida a formação de gipso pela ação do SO_2 sobre o calcário dos prédios em condições úmidas (Ausset et al., 1994; Xavier, 1987). Este processo acompanha-se de um aumento de volume: a transformação da anidrita induz um aumento de 28% em volume, e a hidratação em gipso, mais 19% em volume (Viles A.H., (1997): "Urban air pollution and the deterioration of buildings and monuments", in The Global Environment – Science, Technology and Management, Edited by Brune D., Chapman D.V., Gwynne M.D. and Pacyna J.M., Scandinavian Science Publ.; Weinheim; vol. 1, pp 599-609). Uma crosta de gipso assim formada é capaz de danificar o material subjacente, produzindo uma superfície em flocos e cascas. Estas crostas de gipso também contêm material particulado, incluindo cinzas e outros produtos de combustão enriquecidos em enxofre, originando uma crosta cinza a preta. Indiretamente, esta crosta afeta a cor da superfície e muda assim o albedo e altera as suas propriedades térmicas.

1.5.5. Clima

Um efeito direto dos aerossóis é a influência sobre o balanço de radiação terrestre. As partículas podem refletir, absorver ou refratar a luz do sol, modificando o albedo da atmosfera, em função da natureza e da concentração das espécies químicas adsorvidas na sua superfície. A alteração do albedo e a formação de nuvens são relacionadas ao tamanho do aerossol e a sua composição química. As partículas submicrométricas (0.05 a $1\mu\text{m}$) comportam-se como núcleos de condensação de nuvens. Se os compostos presentes em superfície são hidrófilos a formação de gotas de água em volta da partícula atmosférica é favorecida. Se eles são hidrófobos, a formação de gotas de água é desfavorecida. A cor também interfere sobre o albedo. Os compostos pretos (muitas

vezes de origem antrópica, tais como cinzas, fuligens) absorvem a luz, enquanto que os compostos claros (as argilas, por exemplo) a refletem. As substâncias orgânicas adsorvidas na superfície das partículas podem interagir com os oxidantes da atmosfera por reações químicas ou fotoquímicas, modificando o balanço dos fotooxidantes como o ozônio. Assim, o aerossol pode ser uma fonte ou um sorvedouro para o ozônio.

Atualmente considera-se que o aerossol tem tendência a compensar parcialmente o efeito estufa devido ao aumento de CO₂ e, por consequência, abaixar a temperatura da atmosfera (Masclet e Cachier, 1998).

1.6. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

O Estado de São Paulo, através da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), mantém, desde a década de 70, redes de monitoramento da qualidade do ar, que têm permitido a medição dos poluentes atmosféricos nas escalas local e regional.

Assim, a CETESB estabeleceu *padrões de qualidade do ar* que definem legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar da população. Foram estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar:

- os *padrões primários* consideram níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos;
- os *padrões secundários* consideram níveis mínimos de concentração de poluentes, a saber, níveis de concentração que representam efeitos adversos mínimos sobre a saúde da população, a fauna e a flora, aos materiais e os reservatórios terrestres (CETESB, 2000).

Na Tabela 1.4., são apresentados os padrões nacionais de qualidade do ar, os níveis de atenção e os padrões de qualidade do ar internacionais.

Tabela I.4. – Padrões nacionais de qualidade do ar e critérios para episódios agudos de poluição do ar (CETESB, 2000) e padrões de qualidade do ar recomendados pela EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), pela OMS (Organização Mundial da Saúde) (CETESB, 1997) e as normas da CEE (Comunidade Econômica Européia) (Diretiva CEE 99).

Poluente	Tempo de amostragem	CETESB					EPA	OMS	CEE
		Padrão primário	Padrão secundário	Atenção	Alerta	Emergência			
PTS	24h	240	150	375	625	875		150-230	50
	MGA	80	60					60-90 (MAA)	
PI	24h	150	150	250	420	500	150		
	MAA	50	50				50		30*
PS	24h								50
	ano								40
fumaça	24h	150	100	250	420	500		100-150	
	MAA	60	40					40-60	
SO ₂	24h	365	100	800	1600	2100	365	100-150	125
	MAA	80	40				80	40-60	
NO ₂	1h	320	190	1130	2260	3000		200	200
	MAA	100	100				100		40
CO	1h	35 ppm	35 ppm				35 ppm	30 ppm	
	8h	9 ppm	9 ppm	15 ppm	30 ppm	40 ppm	9 ppm		
O ₃	1h	160	160	400	800	1000	235	100-200	180
HC	3h						160		
	(das 6h às 9h)								

PTS – partículas totais em suspensão

MAA – média aritmética anual

PI – partículas inaláveis

MGA – média geométrica anual

HC – hidrocarbonetos (menos metano)

* - valor limite para a França.

CAPÍTULO II – O MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Vetor de transferência de substâncias poluentes ou não, para os reservatórios terrestres e aquáticos, o material particulado em suspensão na atmosfera representa um dos mais importantes parâmetros relacionados com os estudos da poluição do ar. O aerossol é constituído por um núcleo de carbono amorfo, de metais ou óxidos metálicos ou de minerais; uma camada espessa de íons hidrossolúveis, tais como os sulfatos; uma camada de compostos orgânicos oriundos ou não de reações fotoquímicas com os gases adsorvidos e depositados sobre a camada de íons e, na parte externa, água (Masclét e Cachier, 1998).

Estudar a composição química do material particulado atmosférico pressupõe determinar e quantificar as espécies inorgânicas e orgânicas que o compõem.

II.1. - ESPÉCIES INORGÂNICAS: METAIS TRAÇO E ÍONS MAIORES

Devido à importância da contaminação pelos metais traço, numerosos trabalhos se limitaram num primeiro tempo a inventariar os teores totais, para, num segundo tempo, estudar o comportamento destes elementos no meio ambiente. Galloway et al. (1982), Nriagu e Davidson (1986), Nriagu (1989), Pacyna et al. (1989), Fergusson (1990), Alloway e Ayres (1993), Cambier (1994) e Alloway (1995), por exemplo, elaboraram vários trabalhos de síntese acerca dos metais pesados na atmosfera e nos solos.

A expressão geral "metais pesados" corresponde a um grande grupo de elementos, presentes com concentrações baixas, no nível de traço, no meio ambiente, e importantes tanto do ponto de vista industrial, quanto biológico. Estes elementos têm uma densidade superior a 5 g.cm^{-3} ou possuem um número atômico superior a 20. As propriedades químicas destes elementos estão apresentadas no Anexo A1 na Tabela A1.1. Outras expressões para definir os metais pesados, tais como "metais tóxicos", são empregadas com frequência e não são sempre bem apropriadas. Os elementos Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Se e Mo são chamados também de "micro-nutrientes", pois em baixas concentrações, eles são essenciais para os organismos vivos: a maioria é constituinte de enzimas e outras proteínas envolvidas nos processos metabólicos. Uma carência destes elementos no organismo provoca doenças e prejudica o seu desenvolvimento saudável. Porém, em altas concentrações esses compostos se tornam tóxicos. Os elementos As, Cd, Hg, Pb e Sb não têm uma função bioquímica essencial e, por isso, são qualificados como "elementos não essenciais" ou "elementos

tóxicos” quando suas concentrações excedem a tolerância do organismo. Os seus efeitos tóxicos envolvem, por exemplo, a substituição de íons essenciais, danos às membranas celulares e reações com ADP (Adenosina Difosfato) ATP (Adenosina Trifosfato) (Alloway e Ayres, 1993). Assim, o termo “elementos traço”, é mais apropriado, já que a concentração global destes elementos nos tecidos vegetais e animais é inferior a 0,01% (Alloway, 1995). Neste trabalho, escolheu-se a expressão “metais traço” para designar o cobre, o zinco, o chumbo, o manganês, o arsênio, o cádmio, o níquel e o cromo.

Os metais traço são naturalmente presentes na crosta terrestre e por isso as concentrações em solos, sedimentos, águas e organismos vivos refletem, em parte, um fundo geoquímico preexistente. Concentrações altas de metais em comparação com este fundo geoquímico natural surgem como consequência de poluição ou contaminação.

Este efeito é mais distinto em áreas urbanas onde diversas fontes móveis e estacionárias (atividades industriais, produção de energia, construções, tratamento do lixo urbano, emissões veiculares) emitem grandes quantidades de metais traço na atmosfera, solos e sistemas aquáticos, excedendo muitas vezes as taxas de emissões naturais. As principais entradas de metais traço na atmosfera são fortemente ligadas aos processos de emissão de partículas. Para a maioria destes elementos e, particularmente, para o Pb, Cd, Zn, Ni e Cu, as entradas antrópicas são preponderantes em comparação às naturais, que incluem a re-suspensão de poeiras, as emissões vulcânicas, o spray marinho e as partículas biogênicas (Nriagu, 1989). Vários autores evidenciaram a existência de um gradiente de concentração destes elementos: assim, as áreas urbanas ou industriais apresentam concentrações mais altas que as áreas sub-urbanas e rurais (Valério et al., 1992; Jaffe et al., 1993; Fang et al., 2000).

II.1.1. – Origem das espécies inorgânicas

II.1.1.1. – Fontes geoquímicas ou naturais

Em termos geológicos, os metais traço estão incluídos no grupo de elementos que se refere aos “elementos traço” constituindo menos de 1% da composição da crosta terrestre. Os macro-elementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P e S) constituem os outros 99%. Os elementos traço encontram-se como impurezas nos minerais primários, ou adsorvidos nos minerais secundários, que são o produto de alteração dos minerais primários. Segundo Nriagu (1979), as partículas oriundas da erosão dos solos representam 60 a 80% das emissões de Cu, Pb, Ni e Zn, e somente 6% para o Cd. As emissões vulcânicas representam 60% das emissões de cádmio de

origem natural e 15 a 25% para os outros metais. As exudações das plantas liberam cerca de 20% do zinco. As queimas de florestas e as emissões marinhas representam uma fonte bem menor de metais traços (<10%) na atmosfera global.

II.1.1.2. – Fontes antrópicas

Embora as fontes naturais distribuam os metais nos diferentes reservatórios, as fontes antrópicas apresentam localmente concentrações muito mais elevadas. Segundo Nriagu (1979), as emissões antrópicas anuais de Cd e Pb ultrapassam as taxas naturais por mais de uma ordem de magnitude. As de Cu, Ni e Zn excedem as emissões naturais de 300%, 200% e 700% respectivamente. As principais fontes antrópicas de metais traço compreendem:

- a mineração: principalmente minerais sulfurosos tais como pirita (FeS_2), galena (PbS), blenda (ZnS) e calcopirita (CuFeS_2);
- a agricultura, com a utilização de fertilizantes, pesticidas e adubos;
- a queima de combustíveis fósseis, liberando os metais através de partículas ou cinzas ("fly ash");
- as indústrias metalúrgicas (siderurgias e fundições, principalmente), eletrônicas e químicas (pigmentos e tintas, catalisadores, aditivos);
- a incineração de lixo e de plástico.

Na Tabela II.1. estão apresentados os principais elementos envolvidos para cada tipo de fontes e os meios de contaminação dos diferentes reservatórios terrestres.

Tabela II.1. – Principais elementos característicos de diferentes fontes antrópicas e meios de contaminação dos reservatórios (Segundo Alloway e Ayres, 1993).

Fonte	Elementos principais	Atmosfera	Água	Solo
Mineração	As, Ag, Au, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, U, V, Zn	Fumaça, vapores, resíduos	Efluentes	Re-suspensão de poeira e fumaça
Agricultura	Impurezas nos fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, Zn, V Pesticidas: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn Tratamento de madeira: As, Cu Adubos: Cd, Ni, Cu, Pb, Zn Corrosão de objetos metálicos: Zn, Cd	Fungicidas	Lixiviação, vazamentos	Rejeitos, vazamentos, composts
Combustão	Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn e V	Partículas oriundas da combustão incompleta, cinzas	Deposição de partículas e cinzas	Deposição de partículas e cinzas
Indústrias metalúrgicas	V, Mn, Pb, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Si, Ti, Fe, Ti, Sb, Cd, Be, Bi, As, Li, Ag, Nb, Nd, Gd	Partículas emitidas pelos caldeirões, re-suspensão de poeiras	Efluentes, lixiviação	Deposição de partículas, resíduos
Indústrias eletrônicas	Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Y, W, Cr, Se, Sm, Ir, In, Ga, Ge, Re, Sn, Tb, Co, Mo, Hg, Sb, As e Cd	Aerossóis	Efluentes Corrosão de componentes elétricos	Resíduos, corrosão de componentes elétricos
Indústrias químicas	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg, Pm, Pt, Sm, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Os, Sn	Volatilização de compostos, explosões.	Efluentes, vazamentos.	Rejeitos
Pigmentos e tintas	Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, I, Ti	Partículas de tinta	Efluentes,	Resíduos, vazamentos
Depósitos de lixo	Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, As, Mo	Partículas e cinzas oriundas dos processos de incineração, escórias.	Escoamento superficial e sub-superficial.	Dissolução de escórias, infiltração e dispersão das partículas e cinzas.

II 1.2. - Comportamento no ambiente

Exceto para os aerossóis atmosféricos e as descargas diretas de efluentes, a biodisponibilidade dos metais traços depende de sua solubilização, sua liberação durante os processos de alteração dos minerais, das reações de adsorção e precipitação que ocorrem nos solos e sedimentos bem como de suas propriedades físicas (valência, raio, grau de hidratação). As condições físico-químicas do meio onde

eles estão presentes (pH, condições de óxido-redução, matéria orgânica) e a competição entre outros metais também devem ser consideradas (Alloway and Ayres, 1993).

II.1.2.1. - Atmosfera

As partículas de aerossol atmosférico permanecem em suspensão durante diferentes períodos de tempo, dependendo de seu tamanho, velocidade do vento, umidade relativa e precipitação (cf. Capítulo I.). O transporte de metais traço e outros elementos é relacionado ao transporte de partículas finas ($< 10\mu\text{m}$). Vários estudos mostraram que as partículas inaláveis apresentam concentrações mais altas do que as partículas de diâmetro maior, em diversos elementos traço tais como Pb, Cd, Zn, Cr, Ni, Mn e Cu (Hlavay et al., 1992; Tanaka et al., 1980). Espinosa et al. (2001) estudaram a distribuição de metais traço no aerossol de Sevilha (Espanha) e mostraram que Ni (72,6%), Pb (69,4%), Cd (63,8%), Co (55,7%) e V (69,5%) estão principalmente acumulados nas partículas cujo diâmetro é inferior a $1\mu\text{m}$.

Yaaqub et al. (1991) evidenciaram o controle meteorológico sobre a concentração dos poluentes em Hewsby (Inglaterra) através de retrotrajetórias de massas de ar. Alguns elementos (Pb, Cd, soot, nitratos) de origem antrópica dependem fortemente da região sobre a qual a massa de ar passou. Bergametti et al. (1989) em um estudo realizado no Noroeste da Corsa, observaram um comportamento sazonal para os elementos de origem natural (Al, Si) e antrópica (S, Pb). Este comportamento é inversamente relacionado à frequência e quantidade de precipitações na região de tal modo que as concentrações mais elevadas foram observadas durante o período do ano menos chuvoso. Entretanto, os autores evidenciaram também que no caso do sódio, principalmente oriundo de fontes marinhas locais, a concentração é relacionada à velocidade do vento. Em La Plata, Argentina, Bilos e al. (2001) mostraram que a concentração de metais traço segue o comportamento do material particulado total em suspensão, apresentando concentrações mais altas durante o dia e no centro da cidade, e concentrações mais baixas em áreas residenciais. Além disso, diferenças locais foram muito mais significativas para o Pb, Zn, Cd e Cu que apresentam teores mais elevados no centro urbano, refletindo, deste modo, a importância das fontes veiculares. Ao contrário, o comportamento do Mn, Cr, Ni, Ca e Mg foi relacionado a variações diurnas indicando a predominância da re-suspensão de poeiras durante o dia. Em uma escala de tempo maior, os autores evidenciaram também um comportamento sazonal das concentrações de metais: observaram um aumento durante os meses de inverno e um decréscimo durante a primavera-verão.

Na Região Metropolitana de São Paulo, o material particulado atmosférico começou a ser estudado a partir dos anos 80 com os trabalhos de Orsini et al. (1984, 1986), Artaxo e Orsini (1987). Os autores determinaram a composição elementar do particulado inalável ($<10\ \mu\text{m}$) e suas características granulométricas comparando as observações realizadas em áreas urbanas com áreas naturais. Os resultados desses estudos evidenciaram baixas concentrações em áreas naturais em contraste com as altas concentrações das áreas urbanas bem como as contribuições das fontes marinhas e continentais naturais e antrópicas.

A fração solúvel de aerossóis atmosféricos também tem sido estudada através da comparação entre regiões naturais e industrializadas do Estado de São Paulo (Tavares et al., 1983; Vieira et al., 1988; Forti et al., 1990). Entretanto, esses estudos se limitaram a avaliar o comportamento dos cátions maiores e do cloreto. Eles mostraram que, nas áreas naturais, a fonte principal do Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- , é marinha com concentrações decrescentes em direção ao interior do continente. Nas áreas urbanas, verificaram a existência de um forte enriquecimento do Ca^{2+} atribuindo-o à alta densidade de construções civis existentes na época.

Andrade et al. (1994) identificaram as fontes do material particulado atmosférico na cidade de São Paulo e as relacionaram com parâmetros meteorológicos. As indústrias (Mn, Zn, Pb), os processos de incineração (Zn, Pb) e de combustão de óleo diesel (V, Ni, S) bem como um componente do solo (Al, Si, Ti) foram identificados como os maiores contribuintes para a fração fina do aerossol nessa região. A fração grossa foi associada principalmente ao sal marinho (Na, Cl) e a re-suspensão de poeira (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr) bem como os processos de combustão e industriais (S, Mn, Cu, Zn e Pb).

Tabacniks et al. (1994) observaram uma oscilação semanal da variação de concentração dos aerossóis: as concentrações são maiores durante os dias da semana com um mínimo durante os finais de semana. Este estudo mostrou também um ciclo diurno de concentração do material particulado: um pico maior de concentração situado na parte da manhã e um pico menor no final da tarde. O primeiro pico deve-se à maior estabilidade da atmosfera, pela manhã, quando o tráfego de veículos e as atividades industriais já se iniciaram. O segundo pico deve-se, provavelmente, ao aumento de tráfego no final da tarde e à estabilização da atmosfera.

Sánchez-Ccoyllo (1998) estudou a relação entre os poluentes atmosféricos e a circulação local na cidade de São Paulo. Ele mostrou que o alto índice de acumulação de poluentes na cidade é ligado à formação de frentes frias no sul do Brasil e a presença de anticiclone subtropical a leste de São Paulo, sobre o Oceano Atlântico.

Por outro lado, é observada uma baixa concentração de poluentes quando as condições meteorológicas caracterizam-se pela presença de uma frente ao norte de São Paulo e um anticiclone ao Sul do Brasil. As fontes de poluentes em São Paulo são principalmente automotivas, explicando mais de 70% das emissões de material particulado. Neste trabalho o Cu, Zn e Pb foram associados às emissões por veículos leves e incineradores, o Ca, Ti, K e Br ao solo e à vegetação e S, V e Ni à combustão de óleo diesel.

Castanho (1999) estudou o comportamento do material particulado em São Paulo comparando observações realizadas durante as estações de inverno e verão. Os resultados desse trabalho evidenciaram que a contribuição dos veículos foi da ordem de 28% e 24% para o particulado fino durante o inverno e o verão respectivamente. A re-suspensão da poeira do solo representou 25% e 30%, os processos industriais, 5% e 6%, e os sulfatos 23% e 17% para o inverno e o verão respectivamente.

Valores de concentrações encontradas em áreas remotas, rurais, industriais e urbanas são apresentadas na Tabela II.2. Esses resultados, obtidos em diversos lugares do mundo, permitem mostrar o quanto as concentrações variam entre áreas remotas, rurais e naturais e áreas urbanas e industriais. De modo geral, exceto para Lahore (Paquistão) e Caracas (Venezuela), as cidades Européias apresentam concentrações mais altas que as cidades da América do Sul. Para V, Zn e Ni, as concentrações tendem a ser um pouco mais significativas para as cidades do Hemisfério Sul.

Tabela II.2. - Concentrações em ng.m^{-3} de metais e elementos traço na atmosfera de diversas regiões mundiais. (* $\mu\text{g.m}^{-3}$)

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Na	K	Ca	Mg	Cl	Ref.
Remota																	
Groenlândia	5,4	0,042	0,015		0,073	5,1	0,18		0,49			6,3	4,4		3,0		14
Rural/natural																	
Hemsby (UK)			1,1			216	10	2,7	34		41		234	329	247	4581	2
Jureia (Brasil)				2,99	2,1	14,7	2,86	1,3			5,7	76,74	35,08	9,10		9,27	12
Urbana																	
Genova (Itália)			1,1	5,6			57,4	4,8	1530	11,1							3
La Spezia (Itália)			2,6	8,8			36,3	2,8	1821	5							3
Caracas (Venezuela)			0,85		1590	2940		8,9	2630								1
Dinamarca					5,7			6,1	0,23	12			0,32				4
São Paulo					15,2	532,4	22,1	6,6	44,9	7,2	123		532,4	91,5		33	5
La Plata (Argentina)			0,41	4,3	30	1183	26	3,2	64		273		5343		1472		6
México	1250			5	14	198	90	4	81	21	96		159	220		180	7
Veszprém (Hungria)	125	45	4,2	8	12	1290	24	21	25	7,7			54	415			9
Birmingham (UK)		5,65		12,6	38,7	301	16,3	4,8	91	7,35	353	1050	199	208		830	10
Coimbra (Portugal)	1340	2,35	1,76	24,9	40,2	530	22,2	6,09	310	15,9	70	1490	510	1760	130	1810	10
Lahore (Paquistão)	37,4*	29,4	43,4	113	420	9930	350	79,7	3920	127	27,7*	2340	3300	4060	490	8510	10
Sevilha (Espanha)			0,32		26,7	654	16,5	1,97	63,7	5,9				2874	359		11
São Paulo				7,8	11,3	203,4	21,1	8,6	94,3	24,1	125,7	247,6	240,6	52,2	178,3	25,5	12
Industrial																	
Genova (Itália)				12,4			98,4	34,6	360,8	82,4							3
La Spezia (Itália)			2,6	6,4			26,3	7,4	560	10,8							3
Caracas			2,46		4080	7930		65,6	1470		540						1
Cubatão (SP)						6520	200	240			120	2430	1860	26,06*	1910	3890	8
Cartagena (Espanha)			10,03		30				1010		1360						13

1. Jaffe et al. (1993) 2. Yaaqub et al. (1991) 3. Valério et al. (1992) 4. Nielsen (1996) 5. Sanchez-Ccoyllo (1998) 6. Bilos et al. (2000) 7. Miranda et al. (1996)

8. Moreira-Nordemann (1983) 9. Mészáros et al. (1997) 10. Harrison et al. (1997) 11. Espinosa et al. (2001) 12. Orsini et al. (1986) 13. Moreno-Grau (2000)

14. Davidson et al. (1985).

II.1.2.2. - Água de chuva

Na água de chuva, as concentrações de metais traço e outros elementos, tais como cátions e ânions maiores, são relacionadas à suas concentrações nos aerossóis atmosféricos. A intensidade e a duração da chuva também influencia esses teores. Geralmente, uma chuva fraca apresenta as melhores características de lavagem e produz concentrações mais altas de elementos na água (Fergusson, 1990). Durante o inverno, metais traço apresentam concentrações mais altas que durante o verão, devido a maior frequência de inversões térmicas aprisionando os poluentes na atmosfera.

Jambers et al. (2000) estudaram a composição da água de chuva acima do Mar do Norte e mostraram que 10% das partículas estudadas contêm metais traço. A presença de alumino-silicatos e partículas orgânicas é preponderante no material particulado em suspensão na água. Os metais traço são preferencialmente associados à partículas ricas em ferro (63%), alumino-silicatos ricos em ferro (18%) e alumino-silicatos (7%). Partículas metálicas associadas em aglomerados revelam que 60% das partículas contêm Cr, Mn, Zn, Ni e V são menos abundantes com 20, 10, 10 e 4% respectivamente. Os autores evidenciaram uma forte correlação entre os metais traço de origem antrópica e natural o que implicaria uma adsorção de metais traço antropogênicos sobre partículas finas ambas terrígenas e antrópicas.

Em uma síntese sobre a química da precipitação em áreas urbanas dos Estados Unidos e da Europa, Gatz (1991) constata que as espécies que apresentam concentrações mais altas são o sódio (Na^+), o magnésio (Mg^{2+}), o cálcio (Ca^{2+}), o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}) e o cloreto (Cl^-). As concentrações são em geral mais altas durante o inverno do que durante o verão e o potássio (K^+) apresenta concentrações mais altas em áreas rurais porque o componente solo e vegetação é mais significativo.

Baez et al. (1997) compararam a composição da água de chuva na cidade de México com uma região rural florestal. Na cidade, uma forte correlação entre Ca e Mg, associada a re-suspensão de poeiras do solo, e entre SO_4^{2-} e NO_3^- , associada a combustão de combustíveis fósseis e a presença dos precursores SO_2 e NO_x , foram encontradas. Na zona rural a forte correlação entre SO_4^{2-} e NO_3^- também foi constatada e os autores a justificam pela presença de seus precursores e pelo seu transporte a partir da cidade de México.

No Estado de São Paulo, Forti e Moreira Nordemann (1989) estudaram a interação entre a chuva e o material particulado em São José dos Campos e demonstraram que a chuva é um agente de precipitação do particulado atmosférico, bem como de solubilização dos íons maiores. Relacionaram o aumento de

concentração de material particulado com períodos secos ou de baixa pluviosidade. Enfim, concluíram que os compostos solúveis de sódio presentes na atmosfera devem estar predominantemente sob forma sólida, enquanto que os de cálcio, estão em solução. Potássio, magnésio e cloreto podem estar em quantidades equivalentes nas duas formas.

Na cidade de São Paulo, Forti et al. (1990) estudaram a composição da precipitação e mostraram que existe um enriquecimento em NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e NH_4^+ , quando comparados com os resultados obtidos em outras cidades brasileiras como Campos do Jordão, Caraguatatuba, Salvador e Natal (Vieira et al., 1988; Ferreira e Moreira-Nordemann, 1983; Moreira-Nordemann et al., 1990). Evidenciaram também que as concentrações em Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e NO_3^- são mais altas durante o período seco de inverno.

Em 2001, na cidade de Rio de Janeiro, Mello (2001) estudou a composição da chuva e determinou uma ordem de preponderância das espécies inorgânicas: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ e $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \sim \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$. Segundo o autor, as fontes marinhas são predominantes para Na, Cl, e Mg e 85% do N (NH_4 e NO_3) são oriundos de fontes antrópicas.

Estes exemplos de estudos realizados em várias cidades do mundo mostraram que existe uma diferença significativa de concentração entre áreas urbanas e rurais. Evidenciaram que as fontes antrópicas predominam sobre as naturais nas cidades bem como que, em geral, as concentrações durante o inverno são mais altas do que durante o verão. Dados numéricos para fins comparativos estão apresentados nas Tabelas II.3. e II.4. para os metais traços e íons maiores, respectivamente.

Tabela II.3. - Concentrações em $\mu\text{g.L}^{-1}$ (exceto mencionado) de metais e elementos traços em águas de chuva de algumas regiões remotas, rurais, urbanas e industriais do planeta.

	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ref.
Remota							
Nova Zelândia (ng.L^{-1})	0,36	13	2,1		20	38	1
Ártica/Antártica	0,008				0,09		2
Rural							
Suzano (SP)		37,2	38,3	87,4	n.a.	615,6	3
Tennessee (EU)	0,42			3,62	6,83	5,64	7
Urbano							
Paris	0,005-	3-6,6			5,9-17,2	12,1-30,1	4
Kuala Lumpur (mg.L^{-1})	0,15		0,3	0,05	0,17		5
Industrial							
Cubatão (mg.L^{-1})						0,35	6

1. Haltstead et al. (2000) 2. Galloway et al. (1982) 3. Dauga (2000) 4. Garnaud et al. (1999) 5. Abas et al. (1992) 6. Moreira-Nordemann et al. (1983) 7. Lindberg (1982).

Tabela II.4. - Concentrações em íons maiores em mg.L^{-1} encontradas em águas de chuva de algumas regiões remotas, rurais, urbanas e industriais do planeta.

	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ref.
Remota									
Alaska*	1,0	0,6	0,6	0,1	2,2	2,7	2,2	7,3	7
Rural									
Suzano (SP)	1,06	0,98	1,13	0,19		3,08	3,21	2,65	1
México		0,006		0,07	0,48		0,97	1,91	2
Urbana									
São Paulo	0,48	1,48	0,31	0,36	0,80	0,94	2,77	2,48	3
Kuala Lumpur	1,05	0,54	0,84	0,30	1,64	1,25	2,78	1,67	4
Rio de Janeiro	2,0	0,82	0,35	0,32	0,38	2,97	1,17	2,54	5
México		0,66		0,04	1,37		2,16	3,61	2
Industrial									
Cubatão	1,27	11,9	2,01	1,57	2,85	3,34	0,22	19,29	6
Kalyan (Índia)	2,36	1,86	1,02	0,47	0,38	3,95	1,92	5,20	8

1. Dauga (2000) 2. Baez et al. (1997) 3. Forti et al. (1990) 4. Abas et al. (1992) 5. Mello (2001)
6. Moreira-Nordemann et al. (1983) 7. Dayan et al. (1985) 8. Khemani et al. (1989).

II.1.2.3. - Solos

É importante salientar que o solo pode ser ao mesmo tempo uma fonte e um sorvedouro para os metais traço. Os metais traço podem se acumular na parte superior do solo devido a deposição atmosférica por sedimentação, impactação e interseção. Agindo como um sorvedouro, ele funciona também como um filtro protegendo as águas subterrâneas das entradas e contaminações por metais e outros poluentes. A persistência dos metais traço nos solos é um longo processo (Alloway, 1990; Kelly et al., 1996). O impacto da poluição por metais traço é mais durável devido a sua adsorção relativamente forte sobre carbonatos, matéria orgânica, óxidos de Fe-Mn, minerais primários e secundários e colóides húmicos e argilosos do solo (Adriano, 1986; Ross, 1994). Segundo Alloway e Ayres (1993), a contaminação pode perdurar por vários anos: 15 a 1100 anos para o Cádmio, 310 a 1500 anos para o Cobre, 740 a 5900 anos para o chumbo, por exemplo, dependendo do tipo de solo e de seus parâmetros físico-químicos.

A reação com o solo é um fator predominante no controle do comportamento químico dos metais traço bem como a atividade microbiana, as condições de oxido-redução, o pH, o conteúdo em matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica do solo.

Geralmente, o pH do solo aumenta com a profundidade, em regiões úmidas, pois as bases são lixiviadas para baixo do perfil. Geralmente os cátions metálicos são mais móveis sob condições ácidas (Alloway, 1995).

A matéria orgânica coloidal tem uma influência maior sobre as propriedades químicas do solo. Ela pode ser dividida em substâncias não húmicas que abrangem espécies bioquímicas não alteradas tais como amino ácidos, carboidratos, ácidos orgânicos, lipídios; e substâncias húmicas, de alto peso molecular, formadas a partir de uma condensação secundária. Elas possuem uma variedade de grupos funcionais como carboxil, carbonil, éster, hidroxil fenólico, e provavelmente quinone e grupos metoxil. O conteúdo em matéria orgânica é sempre maior nos horizontes superiores. Uma redução do conteúdo em matéria orgânica do solo reduz a capacidade de troca catiônica e por consequência, a capacidade de adsorção dos metais traço (Alloway, 1995).

Os minerais argilosos são produtos de alteração das rochas e têm efeitos característicos sobre a física e a química dos solos. Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe, Al e Mn têm um papel importante no comportamento químico dos metais nos solos. Eles estão presentes na fração argilosa ($< 2\mu\text{m}$) e são geralmente misturados com os minerais argilosos. Os óxidos de Mn e Fe co-precipitam e

adsorvem cátions incluindo o Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, V e Zn e ânions tais como HPO_4^{2-} e AsO_4^{3-} das soluções.

O processo químico mais importante que afeta o comportamento dos metais traço e a sua biodisponibilidade nos solos é a adsorção dos metais sobre a fase sólida a partir da fase líquida. Esses processos controlam a concentração de íons e complexos metálicos na solução do solo e por consequência, exercem uma influência maior sobre a sua absorção pelas plantas. Além de ser adsorvidos sobre a superfície dos minerais, os íons metálicos podem também difundir para dentro de minerais como a goethita (FeOOH), os óxidos de Mn, ilitas e esmectitas e outros (Alloway, 1995).

A seletividade dos minerais argilosos e dos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos nos solos, para os metais divalentes, segue, geralmente, a ordem $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$, mas algumas diferenças ocorrem entre os minerais e as variações de pH.

Teores muito altos de poluentes nos solos são freqüentemente encontrados em áreas industriais e áreas de deposição de lixo e resíduos, resultando também, muitas vezes, de rejeitos locais e vazamentos acidentais. Entretanto, poucos estudos foram realizados sobre os solos urbanos em comparação com os solos florestais e rurais (Tiller, 1992). A parte superior do solo e as poeiras re-suspensas em áreas urbanas são indicadores de contaminação por metais traço a partir da deposição atmosférica. Cd, Cu, Pb e Zn são bons indicadores de contaminação de solos porque eles estão presentes na gasolina, componentes de carros, lubrificantes, emissões industriais e incineradores (Adriano, 1986; Alloway, 1995).

Li et al. (2001) e Chen et al. (1997) estudaram a contaminação por metais traços em solos da cidade de Hong Kong. Os resultados indicaram que os solos apresentam concentrações elevadas em Cd, Cu, Pb e Zn. A repartição química dos elementos mostrou que Pb e Zn são principalmente adsorvidos sobre carbonatos e presentes em óxidos de Fe-Mn. Cu é associado às frações orgânicas e sulfetos.

Ge et al. (2000) estudaram a especiação e a biodisponibilidade dos metais traços em solos e soluções de solos urbanos no Canadá. Os autores mostraram que nas soluções de solos obtidas por centrifugação, mais de 59% do Cd dissolvido encontrava-se na sua forma iônica livre (Cd^{2+}). Para Cu, Pb e Zn, os complexos orgânicos são as espécies predominantes. Mais de 40% do Ni foi encontrado em complexos inorgânicos quando o pH da solução excedeu 8,1. Neste trabalho a análise de regressão múltipla mostrou que o pH e os metais totais no solo estão significativamente correlacionados às atividades dos íons metálicos livres, exceto o Cd^{2+} que possui uma correlação fraca com o pH do solo. Os resultados indicaram também que nos solos urbanos estudados, os metais traço encontram-se, principalmente, sob sua forma estável o que implica em uma biodisponibilidade baixa.

Em São Paulo, os solos urbanos de parques e jardins, por exemplo, foram poucos estudados. Em 1984, Struffaldi de Vuono e colaboradores analisaram qualitativamente e quantitativamente a presença de poluentes tóxicos no solo da Reserva Biológica do Instituto de Botânica e correlacionaram a concentração destes elementos com a distância da fonte poluidora (na época, indústria siderúrgica). As concentrações variaram inversamente com a distância da fonte. Foram determinados os teores de Al, Zn, Cu, Cr, Pb e Ni. Mais recentemente, o interesse em estudar solos com aplicação de lodos de esgoto (Tsutiya et al., 2001; Cornu et al., 2001; Cavallaro et al., 1993; Assunção e Sigolo, no prelo) e solos sob resíduos industriais (Dauga, 2000) tem aumentado.

Alguns exemplos de concentrações de metais traço encontrados em diversos tipos de solo são apresentados na Tabela II.5.

Tabela II.5. - Concentrações médias em mg.kg^{-1} de metais traço encontrados em alguns solos urbanos, rurais, florestais e industriais do planeta. (* mediana).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ref.
mg.kg ⁻¹									
Urbano									
Hong Kong		2,18			24,8		93,4	168	1
Londres		1			73		294	183	2
Hong Kong	16,5	0,94			16,1		89,9	58,8	3
Rural									
Hong Kong	10,7	0,74			9,14		40,6	51	3
Polônia	0,8-9,1	0,1-1,7	1-10	3,7-75,3	2-18	2-27	7,1-50,1	10,5-154,7	4
USA		0,05-0,56			5,3-62,3	5,6-39,6	5-20	12,7-105	5
Floresta									
Hong Kong	9,53	0,64			0,77		43,3	33,4	3
Industrial									
Finlândia, Noruega e Rússia*	1,16	0,303	1,57	2,91	9,69	9,18	18,8	46	6
Pensilvânia (EU)		4,3					1440	890	7
Moradabad (Índia)					191		74,8	409,2	8

1. Li et al. (2001) 2. Thornton (1991) 3. Chen et al. (1997) 4. Holmgren et al. (1993) 5. Dudka (1992)

6. Reimann et al. (2001) 7. Ketterer et al. (2001) 8. Tripathi et al. (1989).

II.2. – HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Numerosos estudos sobre os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (ou HPAs), seja para inventariar as suas concentrações na atmosfera, águas e solos, ou seja para melhor entender a sua participação na química atmosférica, seu comportamento nos diferentes reservatórios terrestres, suas interações com o meio ambiente e sobretudo suas conseqüências sobre a saúde humana, foram realizados principalmente nos países mais desenvolvidos do Hemisfério Norte, como os Estados Unidos e a Europa. No Brasil, embora alguns destes compostos estejam sendo investigados, não existe ainda uma base de dados que permita estimar as quantidades e as fontes de HPAs lançados na atmosfera.

II.2.1. - Estruturas e propriedades dos HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são constituídos de anéis aromáticos unidos em número crescente de 2 anéis (naftaleno) até 6 anéis (benzo(ghi)perileno). A organização dos anéis pode ser linear (antraceno), angular (fluoranteno) ou agrupada (pireno). Entre estes HPAs, distingue-se também os de baixo peso molecular (2 e 3 anéis) dos de alto peso molecular (4 anéis ou mais). As estruturas dos 16 HPAs considerados como poluentes prioritários pela Agência Ambiental Americana (EPA, *American Environmental Agency*) estão apresentados na Figura II.1.

As estruturas dos HPAs presentes no meio ambiente dependem de suas origens. Dessas estruturas resultam um certo número de propriedades físico-químicas algumas das quais estão descritas na Tabela II.6.

As estabilidades dessas estruturas dependem da organização dos anéis: os HPAs angulares são os mais estáveis e os lineares os menos estáveis (Blumer, 1976). A solubilidade em meio aquoso é alta para o naftaleno (32 mg.L^{-1}), mas decresce muito rapidamente com o número de anéis aromáticos ($160 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para o pireno, $4 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para o benzo(a)pireno). Comportamento similar ocorre em relação à volatilidade. Isto é, a volatilidade dos HPAs diminui enquanto o peso molecular aumenta. Além disso, os HPAs são adsorvíveis sobre diversos suportes sólidos e existem freqüentemente sob essa forma no meio ambiente.

A grande variação de pressão de vapor é refletida no fato de que no ar a 25°C, o naftaleno existe na fase vapor enquanto que o benzo(a)pireno e outros HPAs de 5 ou mais anéis estão predominantemente adsorvidos em material particulado atmosférico. Os HPAs com pressão de vapor intermediária (3 e 4 anéis) estão distribuídos em ambas as fases (Lopes e de Andrade, 1996).

Figura II.1. - Estrutura dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela EPA.

Tabela II.6. - Propriedades físicas dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) definidos como poluentes prioritários pela EPA.

Composto	Abrev.	Fórmula	Numero de anéis aromáticos	Peso Molecular	Constante de Henry*	Solubilidade na água (mg.L ⁻¹)	Pressão de vapor** (mPa)
Naftaleno	NAF	C ₁₀ H ₈	2	128,2	5.10 ⁻²	31,7	11960
Acenafteno	ACE	C ₁₂ H ₁₀	3	154,2	2,6.10 ⁻³	3,42	594
Fluoreno	FLO	C ₁₃ H ₁₀	3	166,2	2,6.10 ⁻³	1,98	94,7
Fenantreno	FEN	C ₁₄ H ₁₀	3	178,2	9,58.10 ⁻⁴	1,29	90,7
Antraceno	ANTR	C ₁₄ H ₁₀	3	178,2	7,92.10 ⁻⁴	0,045	25
Acenaftileno	ACI	C ₁₂ H ₈	3	152,2		3,93	
Pireno	PIR	C ₁₆ H ₁₀	4	202,3	3,74.10 ⁻⁴	0,135	91,3.10 ⁻⁶
Fluoranteno	FLA	C ₁₆ H ₁₀	4	202,4	3,51.10 ⁻⁴	0,26	1328
Benz(a)antraceno	BAA	C ₁₈ H ₁₂	4	228,3	4,83.10 ⁻⁵	5,7.10 ⁻³	1,47.10 ⁻³
Criseno	CRI	C ₁₈ H ₁₂	4	228,3	4,38.10 ⁻⁵	6.10 ⁻³	
Benzo(a)pireno	BAP	C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	6,46.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻³	0,37.10 ⁻⁶
Benzo(b)fluoranteno	BBF	C ₂₀ H ₁₂	5	252,3	4,96.10 ⁻⁴	0,014	0,13.10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	BKF	C ₂₀ H ₁₂	5	252,3		4,3.10 ⁻³	2,8.10 ⁻⁹
Dibenz(ah)antraceno	DBZ	C ₂₂ H ₁₄	5	278,4			
Benzo(ghi)perileno	BGHI	C ₂₂ H ₁₂	6	276,3	2,23.10 ⁻⁶	2,65.10 ⁻⁴	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IND	C ₂₂ H ₁₂	6	276,3		5,3.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁵

Segundo Bjorseth (1983), Lee et al.(1992) e Peters e Luthy (1993).

* Constante de Henry = ([PAH]_{gasoso} / [PAH]_{liquido})

** a 25°C.

II.2.2. - Poder genotóxico dos HPAs

Uma característica importante dos HPAs é que esses produtos não são mutagênicos em si mesmo. Eles se tornam mutagênicos no organismo que os absorveu, em seguida a uma oxidação enzimática por uma mono-oxigenase, o citocrome P-450 presente nos tecidos animais (Vindiman e Garric, 1989). Os poderes genotóxicos e mutagênicos dos HPAs são resumidos na Tabela II.7. Os compostos mais cancerígenos são os benzo(a)fluorantenos, o benzo(a)pireno, o benzo(a)antraceno, o dibenz(a,h)antraceno, e o indeno(1,2,3-cd)pireno. O criseno e o benzo(ghi)perileno também são considerados como cancerígenos.

Tabela II.7. - Poderes cancerígenos e mutagênicos dos HPAs (IARC, 1986).

Composto	Cancerogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Criseno	L	L	+
Benzo(b)fluoranteno	S	I	+
Benzo(k)fluoranteno	S	I	+
Benzo(a)pireno	S	S	+
Indeno(1,2,3-cd)pireno	S	I	+
Dibenz(ah)antraceno	S	S	+
Benzo(ghi)perileno	I	I	+
Benzo(a)antraceno	S	S	+

S = provas suficientes L = provas limitadas I = dados faltando N = não cancerígeno

II.2.3. - Fontes dos HPAs

Os HPAs são emitidos por fontes naturais e antrópicas. A contribuição de fontes naturais de HPAs é muito limitada, restringindo-se praticamente a queima espontânea de florestas (Gonzalezvila et al., 1991; Jenkins et al., 1996) e emissões vulcânicas. Os HPAs são introduzidos no meio ambiente via processos de combustão naturais e antrópicos seja na fase gasosa ou associados ao material particulado atmosférico.

Mais de uma centena de HPAs foram identificados no ar urbano (Lee et al., 1976). Estes compostos são associados predominantemente com o material particulado, mas estão presentes também na fase gasosa. Os estudos de HPAs atmosféricos enfocam principalmente o material particulado atmosférico, pois eles são mais abundantes sob a forma particulada e são muito mais perigosos para a saúde humana que os presentes na fase gasosa (Lyll et al., 1988; Cautreels e Van Cauwenberghe, 1978).

Os HPAs são inicialmente gerados em fase gasosa, mas a emissão é seguida por processos de conversão gás-partícula ou de adsorção sobre um substrato de carbono (Figura II.2.). É por isso que encontram-se grandes quantidades de HPAs associados a fuligens, cinzas, poeiras, etc. Encontram-se também HPAs adsorvidos sobre óxidos metálicos de origem antrópica e compostos de origem natural como por exemplo aluminossilicatos (Masclet e Mouvier, 1988).

Figura II.2. - Formação dos HPAs (Segundo Lighty et al., 2000).

As fontes antropogênicas representam o principal processo de emissão de HPAs. Estes compostos são produzidos em quantidades significativas pela atividade humana, principalmente pelos processos de pirólise e de combustão industriais. A queima de combustível como o petróleo e seus derivados, carvão, madeira, gás, etc. produz HPAs, bem como outros poluentes atmosféricos. A quantidade e o tipo de HPAs formados dependem do processo e do tipo de combustível empregado. Os HPAs podem ser oriundos de fontes móveis ou estacionárias.

As fontes estacionárias abrangem uma grande variedade de processos de combustão tais como as atividades industriais, os processos de incineração e o aquecimento residencial. Essas fontes podem ser subdivididas entre as utilizadas na geração de energia elétrica e calor e aquelas ligadas a atividade industrial (e.g. produção de alumínio) e de incineração (principalmente de rejeitos químicos).

As fontes móveis, cujos contribuintes maiores são os veículos a gasolina e a diesel, continuam sendo os contribuintes maiores de HPAs em áreas urbanas e peri-urbanas, onde as fontes estacionárias não estão presentes (Baek et al., 1991). As

emissões veiculares têm uma grande importância devido à complexidade e quantidade, cada vez maior, de material que é lançado na atmosfera. O material particulado emitido por veículos a diesel, por exemplo, é constituído principalmente de carbono elementar que atua como superfície de condensação de HPAs e outros compostos orgânicos. O pequeno tamanho destas partículas determina um longo tempo de residência na atmosfera e uma boa eficiência do processo de deposição no trato respiratório.

Assim, as emissões veiculares são consideradas como a principal fonte de HPAs atmosféricos em áreas metropolitanas. Estudos realizados nos EUA em 1990-1991 indicam que as fontes veiculares contribuem com 35% do total dos HPAs emitidos. Outras fontes como a produção industrial de alumínio, queima de florestas, aquecimento residencial, geração de energia elétrica, etc. também contribuem para a formação e emissão de HPAs e derivados para a atmosfera (Khalili et al., 1995; Benner e Gordon, 1989).

Os valores, expressos em percentagem, confirmam a importância do aquecimento doméstico (12 a 36 %) e dos fogos (13 a 36 %). O estudo realizado por Baek et al. (1991b) mostra ainda a parte importante atribuída às fontes móveis (21 a 25 %).

Na Tabela II.8. estão apresentados alguns destes resultados.

Tabela II.8. - Emissões atmosféricas de HPAs totais nos Estados-Unidos em percentagem por fontes.

Fontes de HPAs	Contribuição	
	Benner e Gordon (1989)	Baek et al. (1991b)
Aquecimento doméstico	12	16-36
Fontes industriais		
Produção de alumínio	17	
Incineração	3	
Fogos	17	13-36
Produção de energia	7	
Fontes móveis (gasolina, diesel)		21-25

Wild e Jones (1995) avaliaram o processo de formação, estocagem e remoção de HPA ambiental no Reino Unido. A combustão doméstica de carvão e os veículos automotores foram os principais responsáveis, contribuindo com 11,3 e 84,2% respectivamente. Em 1985, na Holanda e Alemanha, Wild e Jones (1995) apresentam resultados opostos sendo que 20% das emissões foram consideradas como veiculares e 56% como oriundas de fontes industriais.

II.2.4. - Ocorrência dos HPAs no meio ambiente

II.2.4.1. – Atmosfera

Os HPAs estão atualmente em foco nas pesquisas internacionais como mostram as numerosas publicações científicas a respeito (Suess, 1976; Nikolau et al., 1984; Baek et al., 1991; Menichini, 1992; Lopes e de Andrade, 1996). Isso é, principalmente, motivado pelo reconhecimento da genotoxicidade (cancerogenicidade) dessas espécies orgânicas e pelo fato de que elas podem constituir traçadores de emissões veiculares. É o caso, por exemplo, do benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e do indeno(1,2,3-cd)pireno (Miguel e Pereira, 1989), do benzo(e)pireno (Nielsen, 1996) ou da relação fluoranteno/pireno (Sicre et al., 1987). Além de suas propriedades cancerígenas e/ou mutagênicas perigosas para a saúde humana, estes compostos contribuem também à formação do "smog" fotoquímico.

Os HPAs ocorrem amplamente no meio ambiente e podem ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, solos, sedimentos, águas doces e marinhas, e particularmente na atmosfera. Os HPAs já foram detectados na atmosfera de zonas urbanas, suburbanas, florestais e áreas mais distantes do planeta como na Antártica, contudo, suas concentrações são maiores em áreas urbanas densamente povoadas e zonas industriais, como é mostrado na Tabela II.9.

Tabela II.9. - Concentrações de HPAs totais em ng.m^{-3} encontradas na atmosfera de diferentes regiões do planeta.

Area	Média	Intervalo	Local	Ref.
Remota	0,69	0,02 – 0,2	South Haven	1
			Groenlândia	2
Rural/Natural	0,72	10-30	Caracas (Venezuela)	3
	2,14		Rio de Janeiro	4
			Great Lakes (USA)	5
Urbana	12,55	34 - 158	Rio de Janeiro (Brasil)	6
			(Nova Zelândia)	7
	14,9		(UK)	9
	9,01		Genova (Itália)	10
	12,8	2,39 - 234,83 0,2 - 35,15 1,79 - 73,22 3,93 - 348,4 0,42 - 19,55	La Spezia (Itália)	11
	11,5		Califórnia (USA)	11
	8,26		Caracas (Venezuela)	12
	79,52		Londres (UK)	3
			Jakarta (Indonésia)	12
			Hong Kong	13
			Bangkok (Tailândia)	13
			Seoul (Coreia)	13
			Melbourne (Austrália)	13
	6,94		Bélgica	13
	64,88		Rio de Janeiro (Brasil)	14
	45		Chicago (EUA)	4
	646		Santiago (Chili)	1
	8,88		Birmingham (UK)	15
Suburbana	2,4	3 - 6,3		16
	1,2		Genova (Itália)	10
			La Spezia (Itália)	10
Industrial			Caracas (Venezuela)	3
	6,3		Genova (Itália)	10
	24,4		La Spezia (Itália)	10
	9,65		Caracas (Venezuela)	3
	7,27		(Bélgica)	14
	600,4		(Noruega)	8
1-Simcik et al. (1999)		7-Cretney et al. (1985)		14-Panther et al. (1999)
2-Jaffrezo et al. (1993)		8-Vogt et al. (1987)		15-Wanters e Lenelle
(1999)				
3-Jaffe et al. (1993)		10-Baek et al. (1991)		16-Dibyk et al. (2000)
4-Azavedo et al. (1999)		11-Valerio et al. (1992)		17-Lim et al. (1999).
5-Eisenreich et al. (1981)		12-Rogge et al. (1993)		
6-Miguel e De Andrade (1989)		13-Brown et al. (1996)		

As concentrações de benzo(a)pireno e outros HPAs associados aos aerossóis têm sido determinadas principalmente em grandes cidades. Em atmosferas urbanas poluídas, os HPAs encontram-se principalmente associados ao material particulado

(Halsall et al., 1994; Mendez, 1993; Thrane e Mikalsen, 1981; Westerholm e Li, 1994). Um grande número de trabalhos relatam a quantificação de HPAs em vários países do mundo.

No Brasil alguns estudos foram realizados principalmente na cidade do Rio de Janeiro (Daisey et al., 1987). Em 1984 foram quantificados 9 HPAs de aerossóis atmosféricos coletados em locais de intenso tráfego de veículos automotores. Os resultados demonstraram uma relação direta entre as concentrações de HPAs e carbono elementar sendo que a concentração deste é maior durante o dia. Os dados indicam que ocorre perda por dessorção ou reação química durante o dia, que há aumento da concentração no período noturno quando a temperatura cai e a radiação solar está ausente e que durante a noite ocorre preferencialmente o processo de deposição seca do carbono elementar depositado sobre partículas finas.

Miguel e de Andrade (1989) relatam a quantificação simultânea de 11 HPAs coletados durante um período de 12 horas (7h00-19h00) em dois sítios de amostragem, no túnel Santa Bárbara e no bairro Vila Isabel (área residencial-comercial) na cidade do Rio de Janeiro, em 1986. Os valores encontrados refletem a origem veicular dos HPAs que estão muito mais concentrados no túnel que em área residencial-comercial.

Assim, os diversos estudos já realizados mostraram que:

- O tempo de residência e o comportamento dos HPAs dependem de suas distribuições entre as fases vapor, líquida e particulada. Essa repartição é função da temperatura e do peso molecular dos HPAs considerados (Yamasaki et al., 1982; Van Vaeck et al., 1984; Baker e Eisenreich, 1990; Tuominen et al., 1988; Coutant et al., 1988).
- As concentrações de HPAs na atmosfera dependem também do tamanho e do comportamento das partículas sobre as quais eles estão adsorvidos (Mc Veety e Hites, 1988; Chuang et al., 1987; Baker e Eisenreich, 1990). A maioria dos HPAs estão presentes nas partículas respiráveis (diâmetro inferior ou igual a $0,5 \mu\text{m}$), promovendo um tempo de residência maior na atmosfera. Partículas maiores que $10 \mu\text{m}$ contribuem significativamente com a massa do material particulado, mas não são enriquecidas em HPAs (Lee et al., 1995).

De Maio e Corn (1966) acharam que mais de 75% dos HPAs selecionados no ar de Pittsburg são associados a partículas de diâmetro aerodinâmico $<5 \mu\text{m}$. Van Vaeck et al., (1979, 1984) notam que cerca de 90 a 95% dos HPAs totais em zonas urbanas e suburbanas da Bélgica são associados a classes de tamanho $< 3 \mu\text{m}$,

destes, 60 a 70% estão presentes em partículas < 1 μ m. Masclet e Mouvier (1988) mostraram que a repartição gás-partícula depende muito da temperatura e da massa molecular dos HPAs. Esses autores indicam também que os HPAs com 5 anéis estavam adsorvidos sobre partículas de diâmetro < 3 μ m e que mais de 80% dos HPAs estavam adsorvidos sobre partículas < 0,8 μ m. Os compostos mais leves (2-3 anéis) estavam presentes na fase gasosa, mesmo em baixas temperaturas.

- Veículos movidos a gasolina e a diesel contribuem de forma apreciável para o aumento na quantidade de partículas inaláveis em áreas urbanas (Eskinja et al., 1996). Os HPAs podem ser transportados por longas distâncias e conseqüentemente podem se depositar longe das suas fontes de emissão (Valério e Pala, 1991).
- Existem flutuações sazonais e locais e as condições meteorológicas são parâmetros importantes a serem considerados (Hoff e Chan, 1987; Lyall et al., 1988; Halkiewicz et al., 1987; Coutant et al., 1988; Catoggio et al., 1989; Broman et al., 1988).

II.2.4.2. - Água

Os HPAs penetram nas águas superficiais principalmente através da deposição atmosférica, do escoamento superficial urbano, dos efluentes municipais e industriais, e de descargas e vazamentos de petróleo, óleo e combustíveis. A deposição atmosférica inclui os processos de deposição de partículas e gases por via seca ou úmida. Os HPAs, presentes nas fases gasosa e particulada são sujeitos à "lavagem" durante a ocorrência de precipitações atmosféricas. Embora o alto peso molecular e a baixa polaridade destes compostos conferem-lhes, em meio aquoso, uma baixa solubilidade, os HPAs foram encontrados em águas de chuva e superficiais, conforme demonstrado na Tabela II.10.

Tabela II.10. - Concentrações de HPAs totais em ng.L^{-1} encontradas em águas de chuva, subterrâneas e superficiais, em diferentes localidades do planeta.

Área	Média	Intervalo	Local	Ref.
Chuva	10,3	1 - 12,8x10 ³	(Gdansk) Polônia	1
		50 - 312	Texas (USA)	2
			Chesapeake Bay	3
	152	3 - 1000	Hungria	4
		50 - 300	Itália (Rieti)	5
		225 - 672	Great Lakes (USA)	6
Subterrânea		0,2 - 6,9	USA	8
Superfície	2,1		Lago Michigan (USA)	9
		170 - 720	Lago Balaton (Hungria)	10
		0,1 - 800	USA	8
		184 - 856	Nordeste da Grécia	7
1-Polkowska et al. (2000)		5-Guidotti et al. (2000)	9-Simcik et al. (1999)	
2-Park et al. (2001)		6-Eisenreich et al. (1981)	10-Kiss et al. (1998)	
3-Poster e Baker (1996)		7-Manoli et al. (2000)		
4-Kiss et al. (1996)		8-Manoli e Samara (1999)		

De modo geral, as concentrações de HPAs apresentam-se mais altas em áreas urbanas que em áreas rurais (Hoff e Chan, 1987; Lyall et al., 1988; Halkiewicz et al., 1987; Coutant et al., 1988; Catoggio et al., 1989; Broman et al., 1988). Além disso, as concentrações nas águas de chuva podem, muitas vezes, serem mais altas do que no corpo aquoso receptor (Manoli e Samara, 2000).

A presença de HPAs nas precipitações parece ser o resultado da remoção dos HPAs atmosféricos dentro e abaixo da nuvem (Georgii e Schmitt, 1982). Os HPAs de menor peso molecular, predominantemente presentes na fase gasosa, têm uma solubilidade em água maior do que os compostos de alto peso molecular (Guidotti et al., 2000). Os compostos mais pesados são principalmente associados a partículas e são removidos através da deposição e lixiviação (Ligocki et al., 1985b; Mc Veety e Hites, 1988; Poster e Baker, 1996). Essas observações foram confirmadas por Poster e Baker (1996, 1996b) que encontraram 80% dos compostos associados ao material particulado insolúvel e menos de 9% realmente dissolvidos em água. Esses autores sugeriram também que as partículas submicrométricas contribuem significativamente na remoção de compostos orgânicos via precipitação atmosférica. As concentrações de HPAs dissolvidos na água de chuva variaram de $0,0025 \text{ ng.L}^{-1}$ (antraceno) a $0,31 \text{ ng.L}^{-1}$ (fenantreno) enquanto que as concentrações de HPAs associados à fração particulada variaram de $0,08 \text{ ng.L}^{-1}$ (antraceno) a $5,4 \text{ ng.L}^{-1}$ (fenantreno). Park et al. (2001) mostraram ainda que os HPAs de 5 e 6 anéis aromáticos são predominantes

na fase particulada. Vários autores indicaram ainda que as concentrações de HPAs em águas de chuva refletem o comportamento das concentrações dos mesmos na atmosfera. De modo geral, as concentrações de HPAs nas precipitações são mais altas durante o inverno do que durante o verão (Gevao et al., 1998; Polkowska et al., 2000; Guidotti et al., 2000; Park et al., 2001). Baek et al. (1991b) encontraram valores de concentração de HPAs 2 a 4 vezes mais altas durante o inverno do que durante o verão. Vários fatores podem ser as causas dessa sazonalidade, por exemplo, mudanças no modo de emissão (estacionárias e móveis) e as condições meteorológicas (horário de dia mais curto, diminuição de temperatura no inverno) (Ramdhal et al., 1982).

II.2.4.3. - Solos

Existem poucas informações, sobre os teores normais contemporâneos (ou típicos) de HPAs nos solos, sobre sua persistência e sua degradação, seu comportamento nos sistemas solo-planta e sua mobilidade a partir dos horizontes de superfície (Jones et al., 1989). As concentrações de HPAs aumentam com o tempo, em resposta aos depósitos atmosféricos de HPAs (Jones et al., 1989b). Em geral, os solos apresentam uma mistura qualitativa de HPAs constante, mas com diferenças em valor absoluto ao longo do gradiente remoto-rural-urbano. A Tabela II.11. apresenta alguns valores de concentração de HPAs encontradas em regiões remota, rural ou natural, industrial e na proximidade de estradas.

Tabela II.11. - Concentrações de HPAs totais em $\mu\text{g.kg}^{-1}$ encontrados em solos de diferentes regiões do mundo.

Area	Média	Intervalo	Local	Ref.
Remoto	195,5		País de Gales (UK)	1
Rural/Natural		52 - 232	Estonia	2
		167 - 584	Estonia	2
		218 - 770	Estonia	2
		484 - 564	Noruega (floresta)	3
	172,7		Noruega	4
	637,5		País de Gales (UK)	1
	200		Lahore (Paquistão)	5
	1100		UK	6
	264		Polônia	7
Urbano		662 - 2200	Estonia	2
	2020		Birmingham (UK)	5
	3101		Brisbane (Austrália)	5
	4130		País de Gales (UK)	1
		12-380	Bangkok (Tailândia)	8
Industrial	2881,9		Noruega	4
	7202,4		País de Gales (UK)	1
	170		Lahore (Paquistão)	5
Estrada	45,44			9

1-Jones et al. (1989)	5-Smith et al. (1995)	8-Wilcke et al. (1999)
2-Trapido (1999)	6-Cousins et al. (1997)	10-Rogge et al. (1993).
3-Aamot et al. (1996)	7-Maliszewska-Kordybach (1996)	
4-Vogt et al. (1987)		

As concentrações de HPAs são geralmente mais altas perto de suas fontes de emissão. Assim, as concentrações mais altas nos solos encontram-se no entorno das estradas (Johnston e Harrison, 1984) e nos solos contaminados de áreas industriais.

Devido a alta afinidade entre a matéria orgânica do solo e HPAs e a baixa solubilidade em água destes compostos, limitando sua lixiviação no solo mineral, as concentrações nas camadas orgânicas são de 30 a 50 vezes mais altas do que as nos horizontes minerais do solo (Matzner 1984; Jones et al., 1989d). Segundo Matzner (1984) e Jones et al. (1989b), as concentrações de HPAs nos solos de florestas são muito mais altas do que nos solos agrícolas pois, nas florestas, os solos são mais ricos em matéria orgânica do que os outros solos. Além disso, a presença de HPAs no solo é ligada às propriedades físico-químicas destes compostos. Perdas de HPAs podem ocorrer por diversos processos; os principais mecanismos são a biodegradação, as transformações químicas, a fotólise, a volatilização, a lixiviação, o metabolismo e a erosão. A reciclagem solo-ar de HPAs é potencialmente importante mas esses mecanismos de fluxo são muito pouco entendidos e quantificados.

A temperatura afeta diretamente a taxa de degradação dos HPAs nos ecossistemas naturais. O aumento de temperatura parece diminuir a adsorção dos HPAs pelos solos (Maliszewska-Kordybach, 1993) e aumentar a sua solubilidade e sua pressão de vapor (Miller et al., 1989). As reações fotoquímicas são reduzidas aos primeiros centímetros do solo (Miller et al., 1989).

II.2.5. - Processos de remoção

Uma vez na atmosfera, o tempo de residência dos HPAs depende de sua distribuição entre as fases vapor, líquida e sólida. Esta repartição é controlada pelas pressões de vapor, constantes de Henry e solubilidades aquosas destes compostos, mas também pelas concentrações e distribuições de tamanho das partículas e das gotas na atmosfera (Yamasaki et al., 1982; Van Vaeck et al., 1984; Baker e Eisenreich, 1990; Tuominen et al., 1988; Coutant et al., 1988).

Como a maioria dos HPAs na atmosfera são associados ao material particulado, seu tempo de residência na atmosfera é relacionado ao comportamento das partículas que os transportam (McVeety e Hites, 1988; Baker e Eisenreich, 1990). O processo de deposição úmida interfere na remoção de HPAs atmosféricos tanto na fase gasosa como particulada. Estudos recentes mostraram que o coeficiente de remoção de HPAs da atmosfera é positivamente relacionado com a intensidade da chuva (Dickhut e Gustafson, 1995).

Embora a radiação solar parece ter um papel fundamental na degradação dos HPAs (Valério e Lazzarotto, 1985; Kamens et al., 1989) a luz não é necessariamente fundamental para a decomposição atmosférica dos HPAs. Vários HPAs podem ser degradados por meios não fotoquímicos como as reações de evaporação ou de oxidação com outros poluentes gasosos (Korfmacher et al., 1981). Os processos químicos considerados como sendo os mais importantes para a remoção de HPAs da atmosfera são a fotólise e a reação com o radical OH, durante o dia; a reação com o radical NO_3 e com N_2O_5 , no período noturno; com SOx (Nikolau et al., 1984; Valério et al., 1984) e a reação com ozônio durante o dia e a noite (Arey et al., 1989; Alebic-Juretic et al., 1990).

Em condições atmosféricas simuladas, vários trabalhos mostraram que os HPAs podem sofrer tanto oxidação fotoquímica, como química (Pitts et al., 1986; Nielsen, 1984; Kamens et al., 1989). Experimentos em laboratório simulando reações entre HPAs e OH/ NOx , ozônio etc. em fase gasosa, bem como a identificação de

muitos derivados dessas reações (principalmente nitro- e oxi-derivados), em amostras de ar atmosférico, evidenciaram que, de fato, ocorrem reações entre HPAs e certos poluentes atmosféricos. Os produtos destas reações são, em alguns casos, mais tóxicos do que os HPAs precursores. Alguns estudos experimentais mostraram que os HPAs podem reagir rapidamente com o ozônio em concentrações ambientes (Pitts et al., 1986; Brorstrom et al., 1983; Alebic-Juretic et al., 1990). Alebic-Juretic et al. (1990) identificaram quinones e epóxidos como produtos de reações possíveis. O tempo de residência do benzo(a)pireno é inversamente correlacionado com a concentração de ozônio. Pitts et al. (1986) demonstraram que 5 HPAs em concentrações da ordem de ng.m^{-3} reagem com ozônio em concentrações da ordem de 50 a 300 ppb. O ozônio é um poluente secundário presente na atmosfera e também uma das espécies químicas mais reativas. Fica evidente através dos vários estudos realizados que ele reage com os HPAs formando vários tipos de compostos. Isso é comprovado pelos trabalhos que relatam reações entre ozônio e HPAs adsorvidos em filtros (Van Vaeck e Cauwenberghe, 1984).

As reações químicas dos HPAs com os NO_x são particularmente importante pois estes compostos são em geral emitidos juntos com os HPAs nos processos de combustão e podem resultar na conversão de HPAs não cancerígenos em compostos de N-HPAs mutagênicos (Siak et al., 1985; Pitts et al., 1986; Schroeder e Lane, 1988).

Os tempos de residência dos HPAs em condições reais são de difícil determinação entretanto, tempos da ordem de algumas horas a algumas semanas (Wild e Jones, 1995) são aceitos. Os tempos de residência de HPAs obtidos em condições experimentais podem ser utilizados para estimar seus tempos de residência na atmosfera. Güsten (1999) determinou tempos de residência para certos HPAs expostos a varias horas a uma concentração de ozônio constante (0.05 ppm), da ordem de meia hora para o benzo(a)pireno, 1 hora para o benzo(a)antraceno, e 24 h para o fluoranteno que se torna o composto mais estável.

Além destas considerações, a degradação fotoquímica é fortemente influenciada pela natureza do substrato sob o qual os HPAs estão adsorvidos (Korfmacher et al., 1980; Valério e Lazzarotto, 1985; Behymer e Hites, 1985). Segundo Wild e Jones (1995) essas transformações são menos eficientes se os HPAs estão adsorvidos sobre outros tipos de particulas do que sobre fuligens ou cinzas.

II.2.6. – Amostragem

A fase particulada é, em geral, amostrada sobre filtros (de material inerte, majoritariamente filtros em fibras de vidro ou quartzo, teflon, etc.), enquanto que a fase gasosa é amostrada sobre espumas de poliuretano, com impactador de cascata ou sistemas com alto fluxo de ar. Os principais HPAs adsorvidos sobre as partículas são: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)fluoranteno, fluoranteno, antraceno, pireno, criseno, perileno, fenantreno, fenantraceno. Dependendo da variação da temperatura e da concentração das espécies químicas presentes no ambiente durante o período de coleta, pode haver diminuição ou aumento da concentração de compostos orgânicos semi-voláteis sobre o filtro. As perdas podem ocorrer por degradação química ou por volatilização (dessorção). Segundo Coutant et al. (1988), durante a amostragem, perdas da ordem de 30 a 90% para o fenantreno e 10% para o benzo(a)pireno após 24h podem ocorrer.

Durante o armazenamento das amostras, perdas de HPAs da ordem de 32% para o benzo(a)pireno após 1 ano foram evidenciadas por Leinster e Evans (1986). Entretanto, um armazenamento em baixa temperatura (-20°C) e ao abrigo da luz não mostrou perda significativa.

II.2.7. - Metodologia analítica

A caracterização da poluição por partículas implica, em primeiro lugar, uma identificação das partículas presentes no meio de estudo e depois no conhecimento de sua composição química. A maioria dos autores citados na literatura científica internacional empregaram métodos cromatográficos (HPLC, CG) acoplados ou não a métodos espectrométricos (MS, UV, IR,...) para efetuar a caracterização química do material.

Devido a sua eficiência e sensibilidade os métodos cromatográficos são os mais utilizados na análise de HPAs de material atmosférico ambiental e de outras matrizes ou materiais. Dentro das diversas técnicas cromatográficas existentes, destaca-se a cromatografia a líquido de alto desempenho e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

Artigos de revisão sobre cromatografia gasosa (Helmig D., 1999) e cromatografia líquida (Brown 1990; Wise et al., 1993) têm sido constantemente publicados e estão disponíveis na literatura.

Como as amostras possuem uma matriz complexa, para a análise destes compostos, é necessário proceder a uma extração com diferentes solventes orgânicos, processos de pré-concentração e limpeza ou “clean-up” e a uma determinação final utilizando várias técnicas analíticas tais como a cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC – *High Resolution Gas Chromatography*) (Albaigès et al., 1991; Rogge et al., 1993), a cromatografia a líquido (LC – *Liquid Chromatography*) (Dong e DiCesare, 1982; Romanowski et al., 1982), a cromatografia a líquido de alto desempenho (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) (Halsall et al., 1994; Beltrán et al., 1996; Mahanama et al., 1994; Kayali et al., 1995; Miguel e De Andrade, 1989; Colombo et al., 1999), a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS – *Gas Chromatography Mass Spectrometry*) (Cretney et al., 1985; Simoneit, 1984; Rogge et al., 1993; Ciccioli et al., 1986; Lao et al., 1973), e a cromatografia gasosa (GC- *Gas Chromatography*) (Brocco et al., 1997).

No caso do material particulado e dos solos, a extração por Soxhlet se mostra muito eficiente e é, há muitos anos, a metodologia mais empregada. Embora essa técnica necessite grandes quantidades de solvente orgânico e por conseqüência implica em alto custo analítico, vários estudos mostraram que uma extração com sistema Soxhlet apresenta melhores resultados que uma extração por ultra-som (Brilis e Marsden, 1990; Berset et al., 1999; Stephens et al., 1994). Além dessas considerações, Stephens et al. (1994) mostraram que a técnica por ultra-som pode quebrar as partículas envolvidas bem como provocar a degradação ou a geração de outros compostos (Carvalho et al., 1995). Na extração Soxhlet, a escolha do solvente ou da mistura dos solventes orgânicos é um fator crucial. No caso dos solos, por exemplo, Sun et al. (1998) determinaram uma ordem de eficiência dos solventes: acetona>metanol>diclorometano=acetonitrila>2-propanol>ciclohexano. Segundo Berset et al. (1999), para os solos não poluídos onde os HPAs estão presentes na superfície das partículas ou, nos solos argilosos, presos nos agregados argilosos, os solventes mais polares como a acetona são preferidos para quebrar esses agregados. Para os solos mais poluídos (mg.kg^{-1}) um solvente não polar como o tolueno ou o ciclohexano é recomendado.

Uma ilustração esquemática do sistema de extração Soxhlet está apresentada na Figura II.3.

Figura II.3. – Representação esquemática de um sistema de extração Soxhlet.

No caso do material particulado atmosférico, o diclorometano (Mendès et al., 1993; Venkataraman et al., 1994; Krieger e Hites, 1994) ou uma mistura com metanol (Albaigès et al., 1991; Sicre et al., 1987), ou ainda o ciclohexano (Cretney et al., 1985) têm sido utilizados.

A complexidade das amostras e as baixas concentrações de HPAs necessitam uma fase de pre-concentração ou “clean-up” através de uma extração em fase sólida ou extração líquido-sólido empregando-se cartuchos de extração em fase sólida (*SPE* - *Solid Phase Extraction*). É uma técnica muito popular que não precisa de grandes volumes de solventes orgânicos (tóxicos). A extração em fase sólida utiliza o princípio

da cromatografia líquida. Essa técnica consiste em colocar em contato uma amostra líquida ou gasosa com uma fase sólida onde os compostos de interesse são seletivamente adsorvidos sobre a superfície da fase sólida. A fase sólida é em seguida separada da solução e outros solventes empregados. A fase sólida adsorvente é em geral empacotada em pequenos tubos ou cartuchos e se parecem como uma pequena coluna cromatográfica. Com uma seleção cuidadosa do solvente, os compostos de interesse são preferencialmente retidos na fase adsorvente. Os compostos indesejáveis presentes na amostra podem ser eliminados, lavando a fase sólida com um solvente apropriado. Em seguida, os compostos de interesse são eluídos com um solvente específico. É este solvente que é coletado e em seguida analisado. A Figura II.3. ilustra este procedimento.

No caso dos HPAs, um adsorvente em fase reversa com grupos funcionais não polares, como por exemplo os grupos octadecil, é mais susceptível de reter compostos não polares como os HPAs.

Kiss et al. (1996) estudaram os fatores susceptíveis de afetar a recuperação de HPAs e chegaram a conclusão que um fluxo de eluição rápido diminui o poder de retenção e, que a eluição com diclorometano e TDF (tetrahidrofurano) é a mais eficiente. O cartucho precisa ser lavado com um solvente apolar como o diclorometano, por exemplo, a fim de remover qualquer impureza que poderia interferir com a amostra, especialmente se as concentrações são muito baixas. Após esta operação, o cartucho é em geral umidificado com um solvente miscível na água (acetonitrila, metanol, 2-propanol) a fim de ativar as cadeias octadecil. Finalmente, o cartucho é condicionado com água.

CAPITULO III – LOCAIS DE ESTUDO

Localizado na Região Sudeste do Brasil, o Estado de São Paulo é a unidade da federação de maior ocupação territorial, maior contingente populacional, maior desenvolvimento econômico (agrícola, industrial e serviços) e, como consequência, é a porção do Brasil com o maior grau de alteração do ambiente natural (CETESB, 2000). Basicamente três tipos de áreas podem ser destacados: a área urbana propriamente dita, as áreas de vegetação dentro ou ao redor do núcleo urbano e áreas naturais.

O crescimento da população e a expansão das aglomerações urbanas, que são cada vez maiores, ocupam aos poucos as áreas cobertas por vegetação. Se não fossem as áreas de preservação e parques naturais ou municipais, as áreas verdes e florestais já teriam desaparecido. Entretanto, gradativamente elas estão desaparecendo quer pela ocupação ilegal quer pela ação poluidora do homem.

As florestas urbanas, remanescentes de espaços não atingidos pelos homens, se tornam cada vez mais importantes e necessárias, pois proporcionam bem estar, conforto e saúde, entre outros, aos habitantes da região. Além do seu impacto psicológico, a floresta urbana atenua o barulho, intercepta os poluentes atmosféricos bem como influencia a biodiversidade das grandes cidades. Ela faz sombra, reduz a quantidade de energia absorvida, modificando assim o microclima local e atenuando o efeito de "ilha de calor". As modificações dos fluxos de ar pelas florestas urbanas afetam também o transporte e a difusão de energia e de vapor d'água (Shaw e Bible, 1996). A Figura III.1. ilustra nitidamente a influencia da temperatura na área urbana de São Paulo sendo as zonas azuis mais frescas e as zonas mais vermelhas mais quentes.

Figura III.1. - Fotos de satélite mostrando a repartição da vegetação e a temperatura aparente, indicando que as áreas mais frias correspondem às áreas de vegetação. (Atlas Ambiental do Município de São Paulo).

Para estudar a influência da poluição gerada pela cidade de São Paulo sobre áreas naturais como as florestas urbanas ou áreas mais afastadas, como a Serra do Mar, por exemplo, torna-se oportuno escolher regiões contrastantes.

Por isso, os três sítios estudados foram selecionados em função da pertinência de sua localização. Foram escolhidos:

- dois sítios urbanos na região metropolitana de São Paulo (Figura III.2.):
- a) a *Faculdade de Medicina – “FacMed”*, situada na Avenida Doutor Arnaldo, que foi considerada como **área urbana com alto grau de poluição**. É uma área sem vegetação e com alta densidade de urbanização e tráfego de veículos;

Figura III.2. – Localização das áreas de estudo.

o Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, situado no bairro de Água Funda, no *Parque Estadual das Fontes do Ipiranga – “PEFI”*. Incrustado na malha urbana, é uma área remanescente da **floresta tropical em ambiente urbano poluído, de alta atividade antrópica**;

- um sítio de referência, natural:

c) o *Núcleo Cunha-Indaiá – “Cunha”* do Instituto Florestal, situado no Município de Cunha, no Parque Estadual da Serra do Mar. É uma área de **floresta tropical, praticamente sem influência antrópica**.

III.1. – O meio urbano

A Região Metropolitana de São Paulo encontra-se localizada geograficamente em um compartimento rebaixado do Planalto Atlântico, cortado pelo Trópico de Capricórnio. Esse compartimento é conhecido como Bacia Sedimentar de São Paulo. A área possui uma extensão aproximada de 8000 km², apresentando uma topografia dominada por colinas, cujas altitudes variam de 650 a 1200 m.

A unidade do relevo no qual se encontra a área urbana com 5000 km² denomina-se Planalto Paulistano e apresenta elevações que variam de 715 a 900 m, suavizado por morros e espigões de altitudes modestas. O sítio urbano é contornado por unidades topográficas que giram em torno de 1100 m de altura, como a Serra do Mar e Paranapiacaba. A Figura III.3. ilustra a topografia da região.

Figura III.3. Topografia da cidade de São Paulo (Montero et al., 2000). (CID: Cidade universitária)

Devido à sua complexidade topográfica, associada à proximidade do oceano e à intensa urbanização da área, o clima na região metropolitana de São Paulo é fortemente influenciado pela atuação dos sistemas atmosféricos de grande escala (frentes frias, altas e baixas pressão, etc.), além do aquecimento diferenciado entre as condições de inverno e verão, devido às variações da incidência de radiação solar.

Durante os meses mais quentes, grandes áreas de instabilidade, alimentadas principalmente pela umidade proveniente da Região Amazônica, se formam nas Regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil e, em geral, se associam a sistemas frontais, oriundos do Sul do continente, organizando, desta forma, intensa atividade convectiva que resulta no aumento da instabilidade atmosférica e das precipitações sobre São Paulo. Além disso, nesta época do ano, chuvas de curta duração ocorrem com frequência, principalmente no período da tarde, devido ao forte aquecimento diurno.

Durante os meses mais frios, a região encontra-se sob o domínio de altas pressões (anticiclones), com passagens freqüentes de sistemas frontais com menor atividade convectiva. Os anticiclones que atuam nessa época do ano são de dois tipos : anticiclone polar, que pode ser continental ou marítimo, em função de sua trajetória, e anticiclone subtropical marítimo. Esses anticiclones provocam, em geral, uma

diminuição da velocidade do vento, céu claro e grande estabilidade atmosférica devido a intensos movimentos descendentes do ar. Nesta época do ano são muito frequentes, sobre a cidade de São Paulo os fenômenos de *inversão térmica* cujos mecanismos foram explicados no Capítulo I.

Como consequência dos intensos processos de urbanização e industrialização, que influenciam também o padrão da circulação atmosférica, a região sofre grandes problemas de poluição atmosférica. Observações sistemáticas do clima e do tempo na Região Metropolitana de São Paulo permitiram determinar dois períodos: um primeiro, que vai de outubro a abril, favorável à dispersão de poluentes, devido, não só a grande instabilidade atmosférica, bem como atuação de sistemas de meso-escala, principalmente a brisa marítima e um outro, que vai de maio a agosto, considerado crítico em virtude da grande estabilidade atmosférica, devido à ação dos sistemas de alta pressão, que ocasionam formações de inversões térmicas nos baixos níveis da atmosfera, dificultando, desta forma, a dispersão de poluentes.

III.1.1. - Faculdade de Medicina ("FacMed")

Em São Paulo, como já foi mencionado nos capítulos anteriores, a poluição atmosférica é provocada por duas fontes principais: as estacionárias (chaminés das indústrias, incineradores domésticos, etc.) e as móveis tais como os diversos modos de transporte, sendo que os caminhões, ônibus e automóveis são os mais poluidores.

A Faculdade de Medicina situa-se na Avenida Doutor Arnaldo (Figura III.4.), a qual é caracterizada por um intenso tráfego de ônibus e automóveis que deixa esta área sujeita a uma forte poluição.

Figura III.4. – Localização das áreas urbanas: Faculdade de Medicina e PEFI.

Além disso, as ruas e avenidas adjacentes (Rua da Consolação, Avenida Rebouças, Avenida Paulista, Avenida Sumaré, Rua Teodoro Sampaio, Rua Cardinal Arcoverde e Avenida Pacaembú) contribuem para aumentar o nível de poluição nesta área, por possuírem também um alto índice de tráfego.

III.1.2. - Parque Estadual das Fontes do Ipiranga ("PEFI")

O Parque Estadual das Fontes do Ipiranga - PEFI situa-se na região sudeste do Município de São Paulo, entre 23°39' de latitude Sul e 46°37' de longitude Oeste, limite com o maior parque industrial latino-americano na região chamada de ABC (Figura III.4.). As áreas preservadas de vegetação natural constituem uma verdadeira ilha florestal e um dos últimos remanescentes de Mata Atlântica em meio a uma região densamente urbanizada da cidade de São Paulo.

III.1.2.1. - Geologia e topografia

O PEFI encontra-se localizado na borda sudeste da Bacia Sedimentar de São Paulo, sobre rochas cristalinas que, na área estudada, são basicamente gnáisses. Localmente, podem ocorrer gnáisses miloníticos gerados por intensa deformação tectônica.

O relevo do PEFI apresenta altitudes entre 770 e 825m, formas onduladas, com topografia pouco movimentada, fazendo parte das colinas dos rebordos do espigão central da cidade de São Paulo (Ab'Sáber, 1957). A área faz parte da Província do Planalto Atlântico, Zona do Planalto Paulistano, na Bacia Sedimentar de São Paulo, de origem flúvio-lacustre e, provavelmente de idade pleistocênica (Ab'Sáber, 1956; Almeida, 1974).

III.1.2.2. - Clima

O clima dessa região pode ser classificado como tropical úmido, com estação seca pronunciada ocorrendo entre junho e setembro. Os dados climáticos registrados na Estação Meteorológica do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, situada na própria área do PEFI, mostraram precipitação anual acima de 1.000mm, temperatura do mês mais frio (julho) inferior a 18 °C e temperatura média do mês mais quente inferior a 22 °C. A média anual da umidade relativa calculada para o período de 1965 a 1980 foi de 80,32%.

III.1.2.3. - Solos e vegetação

Os solos são principalmente do tipo Latossolo Vermelho-Amarelo fase rasa (Comissão de Solos, 1960). Análises químicas de amostras desses solos, coletadas em duas áreas florestadas, revelam tratar-se de solos pobres em nutrientes, fortemente ácidos, com níveis tóxicos de alumínio e características potenciais para fixação de fósforo. A capacidade de troca catiônica, que reflete parte da fertilidade do solo, em geral baixa, encontra-se na dependência, em maior grau, da matéria orgânica produzida pela biomassa florestal ali estabelecida (Struffaldi-De-Vuono, 1985).

A cobertura vegetal do Parque é típica da vegetação primitiva da mata do Planalto Paulista, caracterizada pela presença de exemplares arbóreos, com até 20 - 30 m de altura, numerosas lianas e epífitas (bromélias, orquídeas, ripsálias) e pequenas densidades de vegetação de sub-bosque (aráceas, rubiáceas, etc.).

III. 2. – O meio natural

A área do Núcleo de *Cunha*, com 2.854 Ha, encontra-se localizada no nordeste do Estado de São Paulo (Figura III.2.), entre as coordenadas 23°16'28" e 23°16'10" de latitude Sul e 45°02'53" e 45°05'15" de longitude Oeste, na Serra do Mar, na região das cabeceiras do rio Paraíba, margem direita do rio Paraíba, em zona cujas altitudes oscilam ao redor de 2000 m.

III.2.1. - Geologia e topografia

A formação geológica encontrada nessa região pertence ao complexo cristalino brasileiro de idade Pré-Cambriano, formada por granitos, gnaísses, xistos cristalinos e diabásios da era Mesozóica. A topografia da região compreende montanhas baixas, com inclinação acentuada e picos arredondados na parte intermediária, e inclinações com gradientes baixos, da ordem de 10 a 20 graus ao nível dos sopés. A densidade de drenagem é baixa e a aparência da paisagem é ondulada. A topografia da região de Cunha é apresentada na Figura III.5.

Figura III.5. Topografia da região de estudo: área natural de Cunha. Projeção horizontal altimétrica / volumétrica (Ubiratan, 1999).

III.2.2. - Clima

O clima, nitidamente influenciado pelo relevo e a proximidade do mar, é do tipo tropical úmido de altitude.

As massas de ar equatoriais e tropicais que atingem esta zona, se adicionam os efeitos orográficos da Serra do Mar, gerando uma variante de montanha de tipo tropical de transição (Monteiro, 1973). Os ventos dominantes são de setor sudeste, do oceano em direção a Serra do Mar, provocando chuvas abundantes (Cicco e Fújjeda, 1992).

A distribuição das precipitações anuais, que variam de 2000 a 2500 mm, caracteriza um regime de duas estações:

- uma estação chuvosa, na qual as alturas da precipitação ultrapassam 400 mm por mês. Esta estação vai de setembro a março (primavera/verão) e é responsável por 71 % do total das chuvas (Cicco et al., 1986, 1989).
- uma estação menos chuvosa de abril a agosto (outono/inverno) com chuvas mensais inferiores a 100 mm e algumas vezes inferiores a 50 mm no inverno.

A temperatura anual média é de cerca 16,5 °C com uma umidade relativa média anual em torno de 80 % (Cicco et al., 1987). Esses dois fatores apresentam também um regime sazonal: as temperaturas médias máximas situam-se entre 26 °C no verão e 20 °C no inverno, e as mínimas entre 16 °C no verão e 6 °C no inverno, com geadas muito freqüentes.

Observam-se assim fortes amplitudes térmicas diárias. Elas são superiores a 15 °C no inverno e em torno de 10 °C nas outras estações do ano (Furian, 1994): a umidade relativa anual média é superior ou igual a 90 % e a mínima situa-se em torno de 50 %.

III.2.3. - Solos e vegetação

Os solos encontrados na região são pouco profundos, no máximo 2 m de profundidade. Podem ser classificados como solos intermediários entre Latossolos vermelho-amarelo ácidos e Podzólicos vermelho-amarelo, sendo que este último predomina nas partes mais elevadas do relevo, com precipitações superiores a 1400 mm.

A cobertura vegetal da zona de estudo (Figura III.6.) é formada por quatro tipos principais de vegetação. O primeiro tipo é caracterizado por uma floresta primária, a Mata Atlântica, localizada principalmente nas partes altas do relevo. A vegetação característica é do tipo "*Latifoliada perenifolia*" com uma grande diversidade de famílias e espécies. O segundo tipo é constituído por uma floresta secundária que se desenvolve depois do desflorestamento da primeira: a Mata secundária Atlântica que se encontra nas encostas (Cicco et al., 1987). As pastagens constituem o terceiro tipo de cobertura vegetal.

Atualmente, este tipo encontra-se parcialmente recolonizado por uma floresta secundária de *Cecropia* e Samambaias ou reflorestados com Araucárias. Finalmente, nas zonas aluviais, os bambus, característicos de uma vegetação de várzeas, constituem o quarto tipo de vegetação.

Figura III.6. Dois aspectos da vegetação da Mata Atlântica, representativa da área do Núcleo de Cunha/Indaiá.

CAPITULO IV – AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS

IV.1. - AMOSTRAGEM DO MATERIAL PARTICULADO

A maioria das partículas do aerossol atmosférico é distribuída em duas modas. Como relatado no Capítulo I., essa distribuição de tamanho é relacionada com os diversos processos de formação das partículas e com suas variações de composição. As partículas da moda grossa são geradas por processos de erosão e abrasão pelo vento refletindo em sua composição o fundo geoquímico local. A moda fina é principalmente oriunda dos processos de combustão e conversão gás-partícula. Sua composição é geralmente caracterizada pela presença de sulfatos, nitratos, espécies de carbono e outras. Por causa dessas diferenças fundamentais, um estudo do material particulado em áreas urbanas e naturais necessita o emprego de um meio de coleta capaz de separar as partículas em dois ou mais grupos de tamanho. O sistema do impactador de cascata pode separar as partículas em 6 ou mais grupos de tamanho. Entretanto, algumas desvantagens existem e são reconhecidas: perdas de material sobre as paredes do equipamento ou repique das partículas maiores sobre estágios mais finos. Isso pode induzir uma distorção na distribuição de tamanho. Deste ponto de vista, a utilização desse tipo de equipamento para um estudo estritamente relacionado à distribuição de tamanho não é muito adequado. Além disso, os diferentes estágios multiplicam as amostras e suas análises. Um outro tipo de equipamento de coleta do material particulado atmosférico é um amostrador do tipo dicotômico que além de coletar somente dois grupos de tamanho (geralmente separado em $2,5\ \mu\text{m}$ de diâmetro), não sofre problemas de repique das partículas. Por outro lado, a quantidade de material particulado torna-se inadequada para vários tipos de análise como, por exemplo, a determinação da composição orgânica do material particulado.

Essas considerações foram levadas em conta e o material particulado foi coletado com dois tipos de amostradores: um amostrador para grandes volumes ou HiVol, equipado com um impactador de cascata e um amostrador para pequeno volume. O material coletado com o primeiro tipo foi destinado à análise da fração orgânica enquanto que a análise da fração inorgânica foi realizada no material coletado com o segundo tipo de amostrador.

IV.1.1. - Impactador de cascata

O amostrador do tipo HiVol (Sierra High Volume 235) coleta uma grande quantidade de aerossóis atmosféricos, aspirando o ar ambiente por meio de uma bomba, com fluxo alto, neste caso, $68 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. O impactador de cascata separa as partículas do aerossol nos seguintes tamanhos: $> 7,2 \text{ }\mu\text{m}$, $7,2 \text{ }\mu\text{m} - 3 \text{ }\mu\text{m}$, $3 \text{ }\mu\text{m} - 1,5 \text{ }\mu\text{m}$, $1,5 \text{ }\mu\text{m} - 0,95 \text{ }\mu\text{m}$, $0,95 \text{ }\mu\text{m} - 0,49 \text{ }\mu\text{m}$ e $< 0,49 \text{ }\mu\text{m}$. Na Figura IV.1. apresenta-se um esquema mostrando as trajetórias das partículas, e o princípio de sua separação. O equipamento é composto por cinco placas arranjadas em série. As placas possuem fendas segundo o esquema e estão posicionadas com as fendas intercaladas. O princípio de fracionamento granulométrico não é uma filtração, pois as dimensões das fendas são em geral mil vezes superiores às das partículas. Os limites de cortes (D_p) definem o diâmetro aerodinâmico das partículas impactadas sobre o substrato do estágio correspondente. A largura das fendas diminui em direção à base do impactador. As larguras são respectivamente 4,0 mm; 1,6 mm; 0,9 mm; 0,4 mm e 0,2 mm. A separação das partículas tem como base a inércia das partículas carregadas por um fluxo de ar. Para estimar os tamanhos de separação considera-se que as partículas são esféricas atribuindo-se então um diâmetro aerodinâmico D_p e uma densidade unitária. As partículas são aceleradas através das fendas e aquelas com inércia maior (D_p grande) colidem com o substrato enquanto que as com inércia menor são carregadas pelo fluxo de ar para o próximo estágio, e assim sucessivamente até o estágio inferior. Abaixo das placas impactadoras com fendas, coloca-se um filtro de fibras de vidro onde é depositado todo o material que não foi aprisionado pelas placas superiores. Esse filtro é chamado de filtro absoluto.

Figura IV.1. - Princípio de separação das partículas através do impactador de cascata. (Segundo Quisefit e Gaudichet, 1998).

O tempo de amostragem é um parâmetro importante a ser considerado. Nas cidades, a altura da camada de mistura varia muito durante o dia. As inversões noturnas mantêm os poluentes próximos ao solo e provocam altas concentrações. Quando o sol aparece, a inversão atenua-se aos poucos e é interrompida em geral de manhã ou no início da tarde. A concentração das partículas medida durante um período de 24 horas pode facilmente variar ao decorrer do dia bem como de um lugar para outro. Em consequência, uma amostra coletada somente durante a tarde pode fornecer pouca informação sobre o problema da poluição. Por outro lado, uma amostra de 24 h pode apresentar somente algumas horas de poluição aguda. Mesmo considerando isso, amostras de 24 h (de meia noite a meia noite do dia seguinte) ou mais, são as mais encontradas na literatura internacional (Nielsen, 1996; Allen et al., 1996; Aceves et Grimalt, 1993; Baek et al., 1991; Van Vaeck e Van Cauwenberghe, 1984b; Harkov et al., 1984; Katz e Chan, 1980; Van Vaeck et al., 1979; Pierce e Katz, 1975). Assim, é importante fracionar o período de 24h em um período das 6h da manhã até às 6h da noite, e outro das 6h da noite às 6h da manhã, por exemplo, ou seja de 12 horas.

Considerando isso, o impactador foi colocado sucessivamente em cada sítio com um intervalo de tempo de amostragem de 12 h, onde foi incluído nesse intervalo de tempo um período diurno, cobrindo os picos de trânsito, e um noturno, com baixo

tráfego (Colombo et al., 1999; Nielsen, 1996; Ciccioli et al., 1995; Benner e Gordon, 1989; Miguel e De Andrade, 1989; Tuominen et al., 1988).

Em cada sítio de amostragem escolhido, o equipamento foi instalado num gramado, livre de qualquer obstáculo (vegetação abundante, árvores, prédios, etc.) e num ponto de interesse maior: na Faculdade de Medicina, na frente da Avenida Doutor Arnaldo, no PEFI, no ponto mais alto (ao lado da estação meteorológica) e, em Cunha, afastado do caminho de terra numa área de gramado.

Foram escolhidos como substratos de impactação folhas de alumínio comum para facilitar a observação ao microscópio e minimizar a sensibilidade à umidade dos filtros de fibras de vidro.

Todos os substratos de impactação e o filtro foram pesados antes e depois da coleta numa balança de precisão (ordem do μg) (Metler) a fim de determinar a quantidade de material particulado coletado durante a amostragem. Essa operação foi realizada também nos “brancos”.

IV.1.2. - Amostrador para pequeno volume ou “minivol”

O amostrador para pequenos volumes é constituído por um corpo tubular onde se introduz um porta-filtro de polietileno para filtros de 47 mm de diâmetro (SFU ou “Stacked Unit Filter”), uma bomba cujo fluxo é controlado por um medidor de volume (15 a 16 litros por minuto) e um sistema de proteção contra a chuva, conforme apresentado no esquema da Figura IV.2. Como para o HiVol, este equipamento foi instalado num gramado, livre da proximidade de prédios ou vegetação e foi fixado num mastro de madeira (em Cunha) ou num mastro de metal não corrosível (Faculdade de Medicina e PEFI) a aproximadamente 1,50 m do solo.

Figura IV.2. – Representação esquemática do amostrador para pequenos volumes.

Somente a fração fina do aerossol foi coletada empregando-se membranas de polycarbonato, com 0,4 μm de diâmetro de poro. Os filtros foram equilibrados no ambiente de trabalho 24h antes da amostragem e pesados antes e depois da amostragem na mesma balança de precisão (Mettler) utilizada para os substratos do HiVol.

O material particulado foi coletado durante 24h em cada local de estudo para se obter uma quantidade de material suficiente.

IV.2. - AMOSTRAGEM DAS ÁGUAS

IV.2.1. - Águas de chuva

As amostragens de água de chuva foram realizadas em cada um dos sítios escolhidos com um coletor "bulk", composto de um funil de 162 mm de diâmetro, ligado por uma mangueira à uma garrafa de 2 litros. Este coletor amostra todo o material depositado durante o intervalo de exposição, simultaneamente aos equipamentos de coleta do material particulado. A coleta da água de chuva foi realizada por evento, com o objetivo de se obter uma amostra mais detalhada em relação a sua composição química.

IV.2.2 - Águas do solo

As águas livres do solo foram coletadas através de caixas lisimétricas, constituídas por uma bandeja de polietileno (415 x 360 x 66 mm) ligadas por uma mangueira a uma garrafa de 2 litros. A foto da Figura IV.3. mostra o dispositivo empregado. As placas lisimétricas foram instaladas em Cunha e no PEFI, nas seguintes profundidades:

Cunha: 5-10 cm / 20 cm / 40 cm e 60 cm (a inclinação do terreno é de cerca 35 a 40 %)

PEFI : 5-10 cm / 20cm / 40cm (mesma inclinação do terreno).

As coletas das águas livres do solo foram realizadas logo após o evento de chuva. Na ausência de precipitação, as garrafas coletoras foram mantidas no local durante uma semana antes de serem trocadas.

Figura IV.3. - Fotografia do dispositivo empregado para coleta das águas de percolação do solo.

IV.3. - AMOSTRAGEM DO SOLO

O perfil de coleta foi escolhido em lugares abertos, no gramado, longe de prédios ou vegetação de maneira a respeitar as mesmas condições criadas para as coletas do material particulado atmosférico.

Em Cunha, os solos foram coletados nos seguintes intervalos de profundidade: 0-10 cm / 10-20 cm / 20-30 cm / 30-40 cm / 40-60 cm / 60-80 cm / 80-100 cm.

No PEFI, amostras de solo foram extraídas nos seguintes intervalos de profundidade: 0-5 cm / 5-10 cm / 10-20 cm / 20-30 cm / 30-40 cm / 40-60 cm / 60-80 cm e 80-100 cm.

IV.4. PERÍODOS DE AMOSTRAGEM

A distinção feita entre o Inverno e o Verão se justifica pelo fato de que o Inverno corresponde à estação seca ou menos chuvosa, e, o Verão, à estação chuvosa. As principais características de cada estação e suas conseqüências sobre o

comportamento dos poluentes na atmosfera já foram descritas anteriormente. Assim, no Inverno, a sucessão de sistemas de instabilidade atmosférica (frentes frias, por exemplo) e de estabilidades atmosféricas (anticiclones de alta pressão) contraste com os sistemas de intensa atividade convectiva durante o Verão.

Contudo, esses períodos de amostragem tiveram como objetivo abranger os eventos meteorológicos mais significativos de cada estação, em cada local de estudo.

As coletas de material particulado e águas de chuva foram realizadas de 1998 até 2000 cobrindo dois períodos de Inverno e dois períodos de Verão. A amostragem em cada local foi realizada durante cerca de 10 dias em média, para cada período. Para as águas do solo, as coletas foram iniciadas no ano 2000. A Tabela IV.1. sintetiza os diferentes períodos de amostragens que foram efetuados.

Tabela IV 1. – Resumo das coletas realizadas em cada local de amostragem e para cada tipo de material.

Local de coleta	Data	Material coletado
<u>Coletas de Inverno 98</u>		
Cunha	17–28/07/1998	Material particulado e águas de chuva
Faculdade de Medicina	28/08–05/09/1998	
PEFI	21–28/09/1998	
<u>Coletas de Verão 99</u>		
PEFI	23/02–07/03/1999	Material particulado e águas de chuva
Faculdade de Medicina	10–18/03/1999	
Cunha	24–30/03/1999	
<u>Coletas de Inverno 99</u>		
PEFI	16–25/06/1999	Material particulado e águas de chuva
Cunha	01–11/07/1999	
Faculdade de Medicina	17–30/07/1999	
<u>Coletas de Verão 2000</u>		
Cunha	04–14/01/2000	Material particulado e águas de chuva
Faculdade de Medicina	26/01–04/02/2000	
PEFI	10–20/02/2000	
<u>Solo</u>		
Cunha	Março de 1999 e Janeiro de 2000	
PEFI	Fevereiro e Agosto de 2000	
<u>Águas do solo</u>		
Cunha	20/01–29/08/2000	
PEFI	24/02–05/09/2000	

IV.5. – METODOLOGIAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

O material particulado, recuperado dos filtros, foi analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva ou EDS (morfologia, mineralogia e química qualitativa) e Difração de Raios-X. A sua composição química elementar foi analisada por cromatografia de íons e ICP-MS, e sua composição orgânica por HPLC e CG-MS. As águas de chuva e de solo foram analisadas por cromatografia de íons, enquanto que a mineralogia dos solos foi estudada por difração de raios X e sua composição química (elementos maiores e traço) por ICP-MS.

IV.5.1. - Preparação e armazenagem das amostras

IV.5.1.1. – Material particulado

O material particulado coletado nos suportes e filtros do impactador de cascata foi conservado embalado em folhas de papel alumínio, protegido da luz e refrigerado (aproximadamente -20 °C) até ser analisado. Os filtros do MiniVol foram colocados em caixas de petri lacradas e armazenados à temperatura ambiente e no escuro até serem analisados.

IV.5.1.2. – Águas de chuva

Para análise das espécies inorgânicas, as águas de chuva foram filtradas em filtros de celulose com 0,22 µm de diâmetro de poro. Foram separadas em 4 alíquotas, em função das espécies químicas a serem dosadas. O filtro com 0,22 µm de diâmetro de poro foi utilizado para evitar o crescimento bacteriológico e separar a fração solúvel da fração particulada. Para prevenir adsorção ou precipitação dos cátions, uma alíquota foi preservada com ácido nítrico (análise de metais). Uma segunda alíquota foi preservada com ácido sulfúrico (análise de cátions) para evitar interferir na eluição durante a análise cromatográfica. A terceira alíquota, sem preservante, foi armazenada em frascos de polietileno de alta densidade (análise de ânions), para evitar adsorção de sulfatos. Todas as amostras foram refrigeradas a cerca de 4°C até o momento da análise. Esses procedimentos são detalhados em Appelo e Postma (1994).

Para análise das espécies orgânicas (HPAs), uma quarta alíquota (fração bruta) foi congelada sem preservação em frascos de vidro âmbar.

O material recolhido durante a filtração dessas amostras foi secado a temperatura ambiente, pesado e armazenado.

IV.5.1.3. - Águas de solo

As águas do solo foram pré-filtradas em filtros de celulose com 0,45 µm de diâmetro de poro e, em seguida, filtrada em filtros de celulose com 0,22 µm de diâmetro de poro. As águas filtradas foram divididas em 4 alíquotas. Dessas alíquotas, 3 foram tratadas da mesma forma que as amostras de água de chuva, sendo a última mantida sem filtrar e congelada. Nessa alíquota foram dosados os HPAs. Todas as outras amostras foram armazenadas sob refrigeração (4°C) até o momento da análise.

IV.5.1.4. - Solo

Para a análise dos HPAs, o solo foi armazenado em sacos de polietileno e conservados brutos no congelador até o momento da análise. Na literatura científica, encontram-se duas metodologias de preparação da amostra: a primeira consiste em deixar o solo secar a temperatura ambiente (Berset et al., 1999; Aamot et al., 1987; Jones et al., 1989), expondo a amostra a uma contaminação eventual (Cousins et al., 1997); a segunda, a misturar o solo com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e pó de talco (Berset et al., 1999; Brilis e Mardsen, 1990). Adotou-se a secagem a temperatura ambiente, e, o solo seco é peneirado a 2 mm para remover pedras e restos vegetais antes de ser analisado.

Para análises elementares, difração de Raios-X e ICP-MS, as amostras de solos, após secagem a temperatura ambiente, foram peneiradas a fim de obter uma fração fina (105 mesh). Um estudo de granulometria foi realizado e as frações argila, silt e areia, analisadas.

IV.5.2. Metodologia analítica para as soluções aquosas

Para as análises de cátions, ânions e metais em solução aquosa (águas de chuva e de solo), foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida de íons da DIONEX modelo DX500 com detector eletroquímico (condutividade) para cátions e ânions e um detector de absorvância UV/VIS para os metais de transição (Weiss, 1986). Esse equipamento, permitindo determinar os ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), os cátions (NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) e os metais de transição (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni), com volume de amostra pequeno (cerca de 5 mL) e alta sensibilidade (ppb), encontra-se no laboratório de análise das águas do NUPEGEL.

A Tabela IV.2. a seguir mostra as espécies químicas analisadas com seus respectivos métodos analíticos.

Tabela IV.2. - Descrição dos métodos analíticos utilizados para as análises químicas das águas de chuva e de solos.

Espécies químicas	Método analítico	Condições analíticas
Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+	cromatografia líquida de íons modelo DX500, da Dionex	-volume injetado: 100 μL -coluna analítica: ion PAC CS12 -eluente: ácido metanosulfônico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 20 mM -fluxo do eluente: 1 mL/min -supressora: CSRS-I 4 mm -detector Eletroquímico modelo ED40
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	cromatografia líquida de íons modelo DX500, da Dionex	-volume injetado: 100 μL -coluna analítica: ion PAC AS4A-4mm -eluente: uma mistura de carbonato de sódio (NaCO_3) 1,8 mM e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 1,7mM -fluxo do eluente: 1mL/min -supressora:ASRS-I 4 mm -detector Eletroquímico modelo ED40
Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}	cromatografia líquida de íons modelo DX500, marca Dionex	-volume injetado: 400 μL -coluna analítica: METPAC CS5A -eluente: uma mistura de pyridine-2, 6-ácido dicarboxílico, de hidróxido de potássio, de sulfato de potássio e de ácido fórmico -fluxo do eluente: 1,2 mL/min -supressora : CSRS-I 4 mm -detector Absorbance modelo AD20

Para análise do extrato aquoso do material particulado coletado com o MiniVol, foi necessário um tratamento prévio para solubilizá-lo. Para tal, os filtros foram imersos em água deionizada (condutividade de 18 ΩM e pH = 5.6) e submetidos a ação de um banho de ultra-som por 30 minutos a fim de acelerar o processo de solubilização (Forti e Moreira-Nordemann, 1989); 50 ml e 75 ml de água deionizada foram utilizados para as amostras de Cunha e de São Paulo, respectivamente. A solução aquosa foi filtrada através de um filtro de celulose de 0,22 μm de diâmetro de

poro. Repetindo-se o mesmo procedimento empregado para a preparação das amostras aquosas. Para a análise dos metais, uma alíquota foi preservada com 0,2 % (v/v) de ácido nítrico ultrapuro e enviadas no laboratório ACTLABS, no Canadá onde foram analisados por ICP-MS.

IV.5.3. - Dosagens dos HPAs

IV.5.3.1. – Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)

As análises dos primeiros testes de recuperação de HPAs foram realizadas no LEMA (Laboratório de Estudo do Meio Ambiente), do Instituto de Química da USP. Foi utilizado um equipamento de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) LC9A Shimadzu, acoplado a um detector de UV-visível SPD-6AV Shimadzu ou um detector de fluorescência RF535 Shimadzu. Os dados e cromatogramas são adquiridos através de uma interface CBM-101 Shimadzu conectada ao computador e ao sistema de controle SCL-6B Shimadzu.

A coluna de separação empregada é uma Supelcosil LC-PAH (15 cm x 4,6 mm I.D. e 5 µm de diâmetro de partículas) com uma pré-coluna Supelguard (Supelco) de 4,6 mm I.D. e 2 cm de comprimento.

Os trabalhos para implementação da metodologia de extração dos HPAs das amostras de referência foram iniciados no final do ano de 2000. Neste período foram previstas três fases distintas para realização dos trabalhos:

- fase A: implementação da metodologia de extração dos HPAs
 - fase B: treinamento, limpeza (descontaminação) e calibração do equipamento.
- No final desta fase foi realizado um teste de reprodutibilidade.
- fase C: nova calibração do equipamento, análise das amostras de referência e amostras reais.

IV.5.3.1.1. – Extração

A extração das espécies de interesse tem por finalidade dissolver eficientemente as espécies coletadas. Para que esta etapa analítica seja cumprida sem alterar a composição química da amostra, deve-se levar em consideração a natureza da amostra, a técnica de extração, a natureza do solvente empregado e o tempo de extração. No caso do material particulado e dos solos, a extração por

Soxhlet se mostra muito eficiente, sendo a metodologia mais usada (ver o Capítulo II.2.).

Deste modo, para a determinação dos HPAs no material particulado coletado, cada suporte de impactação em folha de alumínio e cada filtro em fibras de vidro foram submetidos a um tratamento prévio. Esse tratamento consiste na extração das espécies orgânicas com 200 mL de diclorometano grau HPLC para os suportes de impactação em folha de alumínio e com 400 mL de diclorometano grau HPLC para os filtros de fibras de vidro, utilizando um sistema "soxhlet" durante 20 horas. O produto dessa extração é evaporado até obter um volume de cerca de 10 mL, em um evaporador rotativo. Este volume é, em seguida, evaporado sob um fluxo fraco de N₂ alta pureza até quase seco (com consistência pastosa). O extrato obtido é diluído com 5 mL de diclorometano. Em seguida, é purificado e concentrado utilizando-se cartuchos de extração em fase sólida (SPE). O cartucho, após limpeza, é condicionado com 2 mL de acetonitrila e 2 mL de água deionizada. A amostra (filtrada com um filtro de teflon com diâmetro de poro de 0,45 µm) é passada através do cartucho com um fluxo máximo de 2 mL por minuto. O cartucho é, em seguida, seco sob fluxo de N₂ para eliminar a água, durante 15 min. Finalmente, a amostra é eluída com 4 vezes 500 µL de diclorometano. As alíquotas assim obtidas são evaporadas sob fluxo de N₂ até quase seca e conservadas em frascos de borosilicato âmbar, protegidas da luz e em freezer, até serem analisadas por HPLC.

A Figura IV.4. ilustra de maneira esquemática, a metodologia analítica empregada para a análise dos HPAs.

Para a dosagem dos HPAs no solo, cada amostra é seca a temperatura ambiente, peneirada em peneiras com abertura de 2 mm e pesada antes de ser extraída por "soxhlet" durante 20 horas, com 200 mL de diclorometano grau HPLC. Depois de uma purificação do extrato, através de cartuchos SPE (com a mesma metodologia utilizada para as amostras de material particulado), as alíquotas obtidas são armazenadas sob refrigeração em vials de borosilicato e protegidos da luz até serem analisadas.

Para a análise desses compostos orgânicos nas águas de chuva e de solo, é necessária somente uma purificação e uma pré-concentração da amostra através dos cartuchos de extração em fase sólida (SPE) (Kiss et al., 1996). As alíquotas são armazenadas no freezer em vials de borosilicato âmbar, até serem analisadas.

Figura IV.4. - Metodologia analítica empregada para extração de HPAs a partir do material particulado atmosférico coletado com um HiVol.

Foram realizadas as extrações de amostras certificada (poeira urbana, SRM1649a da NIST) e de referência (Mistura dos 16 HPAs, EPA 610, da Supelco) a fim de testar a metodologia e a recuperação dos compostos. A Tabela IV.3. apresenta uma descrição dos diferentes testes que foram realizados para avaliar a eficiência da metodologia.

Tabela IV.3. - Descrição das amostras testes analisadas.

Nome da amostra	Descrição
TEST B1	•Branco do solvente e do cartucho de celulose – Extração Soxhlet - SPE
TEST B2a	•Branco do suporte de impactação em folha de papel alumínio utilizado para a amostragem do material particulado com o High Vol – Extração Soxhlet - SPE
TEST B2b	•Branco do suporte de impactação em folha de papel alumínio utilizado para a amostragem do material particulado com o High Vol – Extração Soxhlet - SPE
TEST B2c	•Branco do filtro em fibras de vidro utilizado para a amostragem do material particulado com o High Vol – Extração Soxhlet - SPE
TEST 1	•Extração com Soxhlet de 1ml da mistura padrão de HPAs de concentração conhecida diluída 1000 vezes em 200 mL de diclorometano – Uso do cartucho SPE
TEST 1a	•Extração com Soxhlet de 1ml da mistura padrão de HPAs de concentração conhecida diluída 1000 vezes em 200 mL de diclorometano – Sem o uso do cartucho SPE
TEST 2	•Extração com Soxhlet de 5 mg da amostra certificada (poeira urbana SRM 1649a) em 200 ml de diclorometano – Uso do cartucho SPE
TEST 3	•Extração com Soxhlet de 20 mg da amostra certificada (poeira urbana SRM 1649a) em 200 ml de diclorometano – Uso do cartucho SPE
TEST 4	•Extração com Soxhlet de 50 mg da amostra certificada (poeira urbana SRM 1649a) em 200 ml de diclorometano – Uso do cartucho SPE
TEST 5	•Extração com ultra-som de 0,5 mL da mistura padrão de HPAs de concentração conhecida, diluída 1000 vezes em 40 mL de diclorometano – Uso do cartucho SPE.
TEST 6	•Extração com ultra-som de 0,5 mL da mistura padrão de HPAs de concentração conhecida, diluída 1000 vezes em 40 mL de diclorometano – Sem o uso do cartucho SPE.
TEST 7	•Extração com ultra-som de 5 mg da amostra certificada (poeira urbana SRM 1649a) em 40 mL de diclorometano – Uso do cartucho SPE
TEST 8	•Extração com ultra-som de 20 mg da amostra certificada (poeira urbana SRM 1649a) em 40 mL de diclorometano – Uso do cartucho SPE
TEST 9	•Extração com ultra-som de 50 mg da amostra certificada (poeira urbana SRM 1649a) em 40 mL de diclorometano – Uso do cartucho SPE
TEST A1	•Extração com o cartucho SPE de 1 mL da mistura padrão de HPAs de concentração conhecida, diluída 1000 vezes em 100 mL de água deionizada e com 25% de isopropanol (v/v).

IV.5.3.1.2. - Calibração do equipamento

A calibração do equipamento foi iniciada após sua limpeza geral, pois sendo o HPLC de uso comunitário, havia a necessidade de se proceder a descontaminação de todas as suas partes. Após esta limpeza, foi injetada acetonitrila, deixando o equipamento funcionar com a fase móvel durante uma noite. Com a linha de base estável, considerou-se que a limpeza estava satisfatória.

Num primeiro momento, a calibração foi efetuada com as seguintes condições analíticas:

Loop de 10 μL e detector de UV-visível, gradiente acetonitrila (B) – água deionizada filtrada a 0,22 μm (A), segundo o programa:

Tempo (min)	Comprimento de onda	254 nm
	Fluxo	1,5 mL.min ⁻¹
0,01	B conc.	40%
30	B conc.	100%
	B conc.	100%
41	B conc.	40%
45	Stop	

Para determinar os tempos de retenção de cada HPA foram utilizados os padrões individuais (da ChemService) referentes ao tempo de retenção de cada um dos 16 HPAs escolhidos. Além disso, esses tempos foram confirmados através da utilização de uma mistura padrão (EPA 610 da Supelco) (Figura IV.5.). Esses resultados estão apresentados na Tabela IV.4.

Figura IV.5. - Cromatograma obtido com o detector UV-vis para a mistura padrão dos 16 HPAs.

Tabela IV.4. - Tempos de retenção (Tr) e ajuste (Tr ajuste) obtidos para cada composto de HPAs obtidos com padrões individuais ChemService e mistura padrão da Supelco (EPA 610).

Composto	Mistura		Mistura		Individuais	
	Tr	Tr ajuste	Tr	Tr ajuste	Tr	Tr ajuste
1 Naftaleno	11,324		11,197		11,320	
2 Acenaftileno	13,051	1,727	12,929	1,732	13,024	1,704
3 Acenagteno	15,092	3,768	14,950	3,753	15,055	3,735
4 Fluoreno	15,787	4,463	15,674	4,477	15,470	4,150
5 Fenantreno	17,197	5,873	17,116	5,919	17,027	5,707
6 Antraceno	18,633	7,309	18,616	7,419	18,537	7,217
7 Fluoranteno	20,008	8,684	20,011	8,814	19,934	8,614
8 Pireno	21,026	9,702	21,049	9,852	20,994	9,674
9 Benzo(a)antraceno	24,668	13,344	24,868	13,671	24,973	13,653
10 Criseno	25,560	14,236	25,846	14,649	25,964	14,644
11 Benzo(b)fluoranteno	28,196	16,872	28,573	17,376	28,615	17,295
12 Benzo(k)fluoranteno	29,602	18,278	30,087	18,890	29,982	18,662
13 Benzo(a)pireno	30,683	19,359	31,145	19,948	30,633	19,313
14 Dibenzo(a,h)antraceno	32,411	21,087	32,990	21,793	32,985	21,665
15 Benzo(g,h,i)perileno	33,264	21,940	33,852	22,655	nd	nd
16 Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd	nd	35,077	23,880	34,797	23,477

Após essas determinações, substituiu-se o detetor UV por um detetor de fluorescência não programável para obter uma sensibilidade melhor. Pela mesma razão, o loop de 10 μL foi substituído por um de 20 μL . Vários comprimentos de ondas de emissão e de excitação foram utilizados em numerosos estudos (Tabela IV.5.). A partir dessas informações determinou-se uma faixa de estudo dos comprimentos de ondas de excitação entre 260 e 280 nm e de emissão entre 350 e 395 nm e selecionaram-se os comprimentos de onda $\lambda = 275$ nm para a excitação e 395 nm para a emissão. Esse ajuste permitiu a detecção de 13 dos 16 compostos: naftaleno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno e benzo(ghi)perileno. O cromatograma correspondente está apresentado na Figura IV.6. O acenafteno não fluoresce, a sensibilidade para o fluoreno não foi otimizada por que seu comprimento de onda de excitação está no intervalo [265-280] nm e para o indeno (1,2,3-cd) pireno o comprimento de onda de emissão é da ordem de 495 nm.

Tabela. IV.5. - Comprimentos de onda de emissão e excitação utilizados em alguns estudos para detecção de HPAs por fluorescência.

Composto	λ_{ex} (nm)				λ_{em} (nm)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Referência								
Naftaleno	221	280	-	-	323	324	-	-
Acenafteno	290	280	-	-	323	324	-	-
Fluoreno	265	280	-	-	304	324	-	-
Fenantreno	250	250	260	250	348	365	430	360
Antraceno	251	254	260	-	402	402	430	-
Fluoranteno	286	285	260	285	464	465	430	450
Pireno	275	270	260	335	374	390	430	385
Benzo(a)antraceno	287	270	285	285	388	384	385	390
Criseno	267	270	285	270	363	384	385	360
Benzo(b)fluoranteno	254	-	285	295	437	-	385	450
Benzo(k)fluoranteno	304	-	295	400	411	-	410	400
Benzo(a)pireno	295	295	295	295	406	405	410	400
Dibenzo(ah)antraceno	297	290	300	285	396	418	455	390
Benzo(g,h,i)perileno	291	290	300	295	409	418	455	400
Indeno(1,2,3-cd)pireno	295	-	-	-	496	-	-	-

1. Beltran et al. (1996); 2. Mahanama et al.; 3. Baek et al. (1991); 4. May et al. (1982)

Tabela. IV.5. - Comprimentos de onda de emissão e excitação utilizados em alguns estudos para detecção de HPAs por fluorescência.

Composto	λ_{ex} (nm)				λ_{em} (nm)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Naftaleno	221	280	-	-	323	324	-	-
Acenafteno	290	280	-	-	323	324	-	-
Fluoreno	265	280	-	-	304	324	-	-
Fenantreno	250	250	260	250	348	365	430	360
Antraceno	251	254	260	-	402	402	430	-
Fluoranteno	286	285	260	285	464	465	430	450
Pireno	275	270	260	335	374	390	430	385
Benzo(a)antraceno	287	270	285	285	388	384	385	390
Criseno	267	270	285	270	363	384	385	360
Benzo(b)fluoranteno	254	-	285	295	437	-	385	450
Benzo(k)fluoranteno	304	-	295	400	411	-	410	400
Benzo(a)pireno	295	295	295	295	406	405	410	400
Dibenzo(ah)antraceno	297	290	300	285	396	418	455	390
Benzo(g,h,i)perileno	291	290	300	295	409	418	455	400
Indeno(1,2,3-cd)pireno	295	-	-	-	496	-	-	-

1. Beltran et al. (1996); 2. Mahanama et al.; 3. Baek et al. (1991); 4. May et al. (1982)

Figura IV.6. - Cromatograma obtido com o detector de fluorescência para a mistura padrão de 16 HPAs.

A curva de calibração foi construída com 6 pontos, representando seis soluções com concentrações diferentes obtidas a partir da solução padrão composta. As concentrações dessas soluções e os limites de detecção obtidos são mostrados na Tabela IV.7.

Tabela IV.7. - Limite de detecção (L.D.) e concentração (ppb) de cada composto para cada ponto da curva de calibração.

Composto	L.D.	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
		(ppb)					
Naftaleno	164	120	240	480	960	1920	3840
Acenafteno	42,9	90,0	180	360	720	1440	2880
Fenantreno	6,30	9,00	18,0	36,0	72,0	144	288
Antraceno	12,8	12,0	24,0	48,0	96,0	192	384
Fluoranteno	26,7	24,0	48,0	96,0	192	384	768
Pireno	1,20	0,75	1,50	3,00	6,00	12,0	24,0
Benzo(a)antraceno	0,54	0,60	1,20	2,40	4,80	9,60	19,2
Criseno	1,02	1,50	3,00	6,00	12,0	24,0	48,0
Benzo(b)fluoranteno	3,16	6,00	12,0	24,0	48,0	96,0	192
Benzo(k)fluoranteno	3,60	0,90	1,80	3,60	7,20	14,4	28,8
Benzo(a)pireno	0,92	1,50	3,00	6,00	12,0	24,0	48,0
Dibenz(a,h)antraceno	1,61	1,50	3,00	6,00	12,0	24,0	48,0
Benzo(ghi)perileno	5,00	3,00	6,00	12,0	24,0	48,0	96,0

Após esse procedimento, no dia 5 de fevereiro de 2001, a reprodutibilidade não foi mantida. Detectou-se também um problema de contaminação por outros compostos. Para solucionar esses primeiros problemas, o selo do injetor foi trocado e foi realizada uma nova limpeza do equipamento. A origem desta contaminação foi finalmente determinada e a metodologia de limpeza da seringa utilizada foi modificada. Inicialmente a limpeza da seringa era efetuada com acetonitrila; o protocolo foi alterado e uma limpeza com um volume de acetona seguido por um volume de acetonitrila adotado. Além dessas contaminações, um sério problema ocorreu devido às variações de temperatura na sala (da ordem de 4°C) mesmo com o ar condicionado funcionando, provocando variações nos tempos de retenção dos compostos considerados. Infelizmente, mesmo após o ajuste da temperatura e a limpeza da seringa, o problema de não reprodutibilidade não foi totalmente resolvido.

A partir do dia 19 de fevereiro de 2001, observou-se mudanças significativas da linha de base conforme o mostrado na Figura VI.7. As várias tentativas de limpeza empregadas foram infrutíferas. Decidiu-se por uma limpeza drástica da pré-coluna (invertendo-a e correndo um solvente muito forte: metanol). Simultaneamente, verificou-se (através de uma corrida isocrática) que o detector funcionava bem. Então concluiu-se que existia um problema de contaminação em alguma das soluções. Finalmente foi identificada uma contaminação da água deionizada utilizada como fase móvel. A acetonitrila também foi testada e não apresentou problema de contaminação.

Figura IV.7. - Cromatograma obtido para o segundo ponto da curva de calibração apresentando uma linha de base anormal.

A contaminação da água do laboratório, provavelmente devido a presença de fungos, espalhou-se pelas colunas analíticas de forma irreversível deixando-as inutilizáveis. Foi necessário proceder a uma nova modificação do método, pois a coluna disponível era uma coluna C18 da Shimadzu. Uma nova pré-coluna também foi adquirida. A análise das amostras testes foi reiniciada com novas condições analíticas.

Os padrões individuais foram injetados de novo um por um a fim de determinar os seus novos tempos de retenção e as suas separações com essas novas condições analíticas. O programa utilizado mudou para:

tempo (min)	Fluxo	1,5 mL.min ⁻¹
0,01	B conc.	40%
30	B conc.	100%
50	B conc.	40%
60	stop	

Uma nova curva de calibração, com três pontos, foi construída e os limites de detecção determinados novamente. Os resultados estão apresentados na Tabela IV.8. e o cromatograma obtido para um dos pontos da curva de calibração, na Figura IV.8.

A partir de abril de 2001, as amostras de teste começaram a ser analisadas.

Tabela IV.8. - Limite de detecção (L.D.) e concentração (ppb) de cada composto para cada ponto da curva de calibração.

Composto	L.D.	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
		(ppb)		
Naftaleno	62,0	120	960	3840
Acenafteno	20,8	90,0	720	2880
Fenantreno	3,24	9,00	72,0	288
Antraceno	10,5	12,0	96,0	384
Fluoranteno	21,0	24,0	192	768
Pireno	0,25	0,75	6,00	24,0
Benzo(a)antraceno	0,31	0,60	4,80	19,2
Criseno	0,70	1,50	12,0	48,0
Benzo(b)fluoranteno	2,64	6,00	48,0	192
Benzo(k)fluoranteno	0,78	0,90	7,20	28,8
Benzo(a)pireno	0,45	1,50	12,0	48,0
Dibenz(a,h)antraceno	0,87	1,50	12,0	48,0
Benzo(ghi)perileno	1,28	3,00	24,0	96,0

Figura IV.8. - Cromatograma obtido para o segundo ponto da curva de calibração realizada com a coluna C18.

IV.5.3.1.3. Resultados de recuperações e amostras testes.

Os resultados obtidos para os brancos estão apresentados na Tabela IV.9. O teste B1 corresponde a um branco do solvente e do cartucho de celulose. Os resultados indicam a presença significativa do naftaleno, enquanto que os outros compostos encontrados (fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, dibenz(a,h)antraceno e benzo(ghi)perileno), em concentrações significativamente mais baixas, representam contaminações, provavelmente devida a uma limpeza insuficiente da vidraria empregada e das seringas utilizadas. Os testes B2a e B2b correspondem à extração de brancos de suporte de impactação em folha de papel alumínio. As mesmas observações podem ser feitas com respeito à contaminação, se bem que os resultados obtidos no teste B2b são consideravelmente melhores. O teste B2c (branco do filtro de fibras de vidro) não apresentou contaminação, pois a vidraria empregada para efetuar a extração nunca tinha sido utilizada, confirmando assim a necessidade de uma limpeza extremamente rigorosa.

Tabela IV.9. - Concentrações em ppb obtidas nos testes realizados com brancos

Composto	Teste B1 Branco do solvente e cartucho de celulose	Teste B2a Branco do suporte de impactação do HiVol em folha de alumínio	Teste B2b Branco do suporte de impactação do HiVol em folha de alumínio	Teste B2c Branco do filtro em fibras de vidro do HiVol
Naftaleno	219	219,6	nd	nd
Acenafteno	nd	nd	nd	nd
Fenantreno	2,71	nd	nd	nd
Antraceno	nd	nd	5,79	nd
Fluoranteno	22,1	27,3	nd	nd
Pireno	1,14	1,8	0,38	nd
Benzo(a)antraceno	nd	0,99	nd	nd
Criseno	9,56	8,03	nd	nd
Benzo(b)fluoranteno	6,32	17,6	5,06	nd
Benzo(k)fluoranteno	nd	nd	nd	nd
Benzo(a)pireno	nd	nd	2,20	nd
Dibenz(a,h)antraceno	2,84	3,07	nd	nd
Benzo(ghi)perileno	7,25	28,4	nd	nd

Em seguida, foram efetuados testes de extração com soxhlet e com ultra-som a fim de comparar as duas metodologias. Os resultados apresentados nas Tabelas IV.10. e IV.11., IV.12. e IV.13. não foram satisfatórios. As recuperações por soxhlet da mistura padrão (Tabela IV.10) variaram de 0 a 22% com uma recuperação de 88% para o naftaleno e mais de 100% para o fluoranteno para o teste 1A (sem uso do cartucho SPE), indicando provavelmente uma perda desses compostos durante a evaporação com o evaporador rotativo no Teste 1. Por outro lado, comparando os dois testes, foram detectados mais compostos na extração sem o uso do cartucho (31% para o Teste 1 contra 46% para o Teste 1A). Portanto, os resultados são um pouco melhores usando-se o cartucho SPE, mas ainda insatisfatórios tendo em vista a porcentagem de recuperação obtida.

As extrações do material certificado (Tabela IV.11.) apresentaram resultados mais insatisfatórios ainda, indicando que a metodologia empregada não está totalmente controlada e que subsiste muita perda de compostos durante as diferentes fases de evaporação-concentração, quer seja com o evaporador rotativo, quer com o uso do cartucho SPE.

A extração da mistura padrão (Tabela IV.12.) apresentou resultados de recuperação situando-se em torno de 2 a 3% para o teste 5. Para este teste, mais de 70% dos compostos não foram detectados. A extração por ultra-som foi realizada

utilizando-se béqueres de 50 mL. A amostra foi em seguida concentrada, evaporando-se o solvente sob fluxo de nitrogênio ultra-puro, diretamente no béquer. O evaporador rotativo não foi empregado. Por isso, o volume de amostra em contato com o ambiente tornou-se maior e por consequência aumentou as chances de volatilização e degradação dos compostos de interesse. Para o Teste 6 (sem uso do cartucho SPE), as recuperações variaram de menos de 1% a cerca de 18% e somente dois compostos não foram detectados. Isso indica que durante a utilização do cartucho SPE, a perda dos compostos é significativa. A fase de secagem do cartucho pode ser a causa desta perda: um fluxo muito alto de N₂ também pode ter provocado a volatilização dos compostos de interesse.

A extração da amostra certificada (Tabela IV.13.) apresentou resultados similares à da extração com Soxhlet: a maior parte dos compostos não foi detectada ou apresentou uma recuperação inferior a 1%.

De fato, a fase de pré-concentração das amostras após a extração com soxhlet ou ultra-som apresentou uma série de problemas técnicos ligados ao funcionamento do evaporador rotativo. Um vácuo suficiente não conseguia ser aplicado corretamente, dificultando a evaporação e aumentando consideravelmente o tempo de evaporação. Este fato implicava na necessidade do processo de evaporação ser interrompido várias vezes, para que o sistema pudesse ser aberto e novo vácuo aplicado. Com este procedimento a amostra ficou exposta a degradação e volatilização dos HPAs mas este problema acabou sendo resolvido.

Considerando as observações feitas a respeito dos testes de metodologia através os testes de recuperação de amostras certificadas e padrão, as concentrações obtidas para as amostras de solo não podem ser totalmente confiáveis. Uma outra extração e outra análise se tornaram necessárias.

Tabela IV.10. – Resultado dos testes de recuperação realizados com a mistura padrão em solução diluída 1000 vezes – Extração Soxhlet.

Composto	Concentração inicial (ppm)	Concentração esperada (ppm)	Teste 1 Recuperação (%)	Teste 1a Recuperação (%)
Naftaleno	1,0	4,0	0,0	88
Acenafteno	1,0	4,0	Nd	nd
Fenantreno	0,1	0,4	4,0	nd
Antraceno	0,1	0,4	nd	nd
Fluoranteno	0,2	0,8	2,0	>100
Pireno	0,1	0,4	0,0	4,0
Benzo(a)antraceno	0,1	0,4	nd	nd
Criseno	0,1	0,4	10	1,0
Benzo(b)fluoranteno	0,2	0,8	4,8	nd
Benzo(k)fluoranteno	0,1	0,4	1,5	nd
Benzo(a)pireno	0,1	0,4	nd	22
Dibenz(a,h)antraceno	0,2	0,8	0,0	2,7
Benzo(ghi)perileno	0,2	0,8	0,0	0,0

(nd = não detectado).

Tabela IV.11. – Resultados dos testes de recuperação realizados com a amostra certificada (poeira urbana) – Extração Soxhlet.

Composto	Conc. inicial (ppm)	Conc. esperada (ppm)	Conc. esperada (ppm)	Conc. esperada (ppm)	Teste 2 Recup. (%)	Teste 3 Recup. (%)	Teste 4 Recup. (%)
		5 mg	20 mg	50 mg			
Fenantreno	4,14	20,7	82,8	207	nd	<1,00	<1,00
Antraceno	0,43	2,16	8,64	21,6	<1,00	nd	3,70
Fluoranteno	6,45	32,3	129	323	<1,00	<1,00	nd
Pireno	5,29	26,5	106	265	nd	<1,00	nd
Benzo(a)antraceno	2,21	11,1	44,2	111	<1,00	nd	nd
Criseno	3,05	15,3	61,0	153	nd	nd	<1,00
Benzo(b)fluoranteno							
Benzo(k)fluoranteno							
Benzo(a)pireno	2,51	12,6	50,2	126	nd	<1,00	<1,00
Dibenz(a,h)antraceno	0,29	1,44	5,76	14,4	nd	nd	<1,00
Benzo(ghi)perileno	4,01	20,1	80,2	201	0,00	0,00	0,00

(O naftaleno e o acenafteno não são considerados na amostra certificada SRM 1649a, Poeira Urbana – NIST)

Tabela IV.12. – Resultados dos testes de recuperação realizados com a mistura padrão em solução diluída 1000 vezes – Extração com ultra-som.

Composto	Concentração inicial (ppm)	Concentração esperada (ppm)	Teste 5 Recuperação (%)	Teste 6 Recuperação (%)
Naftaleno	1,0	4,0	2,4	nd
Acenafteno	1,0	4,0	nd	3,6
Fenantreno	0,1	0,4	nd	8,0
Antraceno	0,1	0,4	nd	3,9
Fluoranteno	0,2	0,8	nd	15
Pireno	0,1	0,4	nd	<1,0
Benzo(a)antraceno	0,1	0,4	nd	3,7
Criseno	0,1	0,4	nd	nd
Benzo(b)fluoranteno	0,2	0,8	3,2	18
Benzo(k)fluoranteno	0,1	0,4	nd	<1,0
Benzo(a)pireno	0,1	0,4	nd	<1,0
Dibenz(a,h)antraceno	0,2	0,8	<1,0	5,7
Benzo(ghi)perileno	0,2	0,8	nd	<1,0

Tabela IV.13. – Resultados dos testes de recuperação realizados com a amostra certificada (poeira urbana) – Extração com ultra-som.

Composto	Conc. inicial (ppm)	Conc. esperada (ppm)			Teste 7 Recup. (%)	Teste 8 Recup. (%)	Teste 9 Recup. (%)
		5 mg	20 mg	50 mg			
Fenantreno	4,14	20,7	82,8	207	nd	nd	nd
Antraceno	0,43	2,16	8,64	21,6	<1,00	<1,00	nd
Fluoranteno	6,45	32,3	129	323	nd	<1,00	nd
Pireno	5,29	26,5	106	265	<1,00	<1,00	<1,00
Benzo(a)antraceno	2,21	11,1	44,2	111	<1,00	<1,00	<1,00
Criseno	3,05	15,3	61,0	153	nd	<1,00	<1,00
Benzo(b)fluoranteno						<1,00	<1,00
Benzo(k)fluoranteno						<1,00	<1,00
Benzo(a)pireno	2,51	12,6	50,2	126	nd	nd	<1,00
Dibenz(a,h)antraceno	0,29	1,44	5,76	14,4	nd	nd	<1,00
Benzo(ghi)perileno	4,01	20,1	80,2	201	<1,00	<1,00	<1,00

(O naftaleno e o acenafteno não são considerados na amostra certificada SRM 1649a, Poeira Urbana – NIST)

A extração da mistura padrão em água deionizada, sem o uso do evaporador rotativo (Teste A1) apresentou resultados muito mais satisfatórios, aproximando-se dos valores de recuperações aceitáveis (70 a 130%). Esses resultados estão apresentados na Tabela IV.14. O criseno, o benzo(k)fluoranteno e o dibenz(a,h)antraceno apresentaram valores superiores a 70%.

Tabela IV.14. – Resultados do teste de recuperação realizado com a mistura padrão em solução – Extração com SPE e água deionizada.

Composto	Concentração inicial (ppm)	Concentração esperada (ppm)	Teste A1 Recuperação (%)
Naftaleno	1,00	4,00	3,00
Acenafteno	1,00	4,00	17,8
Fenantreno	0,10	0,40	28,0
Antraceno	0,10	0,40	21,6
Fluoranteno	0,20	0,80	48,4
Pireno	0,10	0,40	8,50
Benzo(a)antraceno	0,10	0,40	8,00
Criseno	0,10	0,40	106
Benzo(b)fluoranteno	0,20	0,80	36,0
Benzo(k)fluoranteno	0,10	0,40	73,6
Benzo(a)pireno	0,10	0,40	<1,00
Dibenz(a,h)antraceno	0,20	0,80	81,6
Benzo(ghi)perileno	0,20	0,80	12,3

Considerando todas estas observações, algumas mudanças na metodologia empregada se tornaram necessárias:

Evaporador rotativo - as transferências de amostras de um frasco para outro foram reduzidas, utilizando-se diretamente o balão de 250 mL (ou 500 mL) que serviu para a extração, no evaporador rotativo. Antes o conteúdo do balão de extração era transferido para um balão de 1L e evaporado.

Nitrogênio - durante todas as etapas de evaporação, sob fluxo de nitrogênio, um maior cuidado foi tomado para evitar um fluxo muito forte, correndo o risco de volatilizar os compostos pela rápida evaporação da amostra.

Cartucho SPE - o cartucho deve ser secado sob fluxo de nitrogênio, após a passagem da amostra, por um tempo menor (de 15 min para 5 a 10 min no máximo). O volume de diclorometano utilizado para a eluição da amostra foi aumentado para 3 vezes 1 mL em vez de 4 vezes 500 µL.

Um branco do solvente durante a extração soxhlet e um branco do cartucho SPE foram sistematicamente realizados para cada série de amostras, bem como um teste de recuperação com concentrações diferentes de uma série de amostra para outra.

IV.5.3.2. – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-ES)

Devido aos sérios problemas técnicos encontrados, a análise dos HPAs por HPLC teve que ser abortada. Para continuar o trabalho iniciado, o emprego da técnica por CG-MS representou a melhor solução. As amostras foram então enviadas para França e as análises foram realizadas no LEPI.

A principal diferença entre a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida reside no processo de separação dos compostos de interesse. Na cromatografia gasosa, a separação ocorre entre uma fase estacionária e uma fase gasosa, enquanto que na cromatografia líquida, ela ocorre entre uma fase estacionária e uma fase líquida.

Na cromatografia gasosa, a separação é baseada na pressão de vapor dos compostos volatilizados e nas suas afinidades com a fase estacionária que reveste a coluna, ao serem carregados pelo gás através desta coluna analítica.

Os HPAs foram identificados e quantificados por um Cromatógrafo Gasoso Hewlett Packard, modelo 6890, acoplado a um espectrômetro de massa, modelo 5972A. O detector por espectrometria de massa funciona por impacto eletrônico sob uma energia de 70eV.

A coluna capilar é constituída por uma fase estacionária de baixa polaridade a base de agrupamentos silarenos (Referência RTX 5Sil-MS Restek). As suas dimensões são as seguintes: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, e fase com 0,25 μm de espessura.

A programação do forno do cromatógrafo foi efetuada da seguinte maneira: temperatura do forno a 50°C durante 1 minuto e, em seguida, aumento da temperatura até atingir 280°C (10°C/min) onde é mantida durante 5 min. Aumento de temperatura até atingir 310°C (8°C/min) para ser mantida durante 10 min.

As temperaturas do injetor e da interface são respectivamente mantidas a 300°C e 310°C. O injetor funciona em moda "splitless" pulsado a fim de vaporizar

corretamente a totalidade da amostra injetada e transferi-la na sua integralidade na cabeça da coluna.

A espectrometria de massa fornece uma informação estrutural baseada na fragmentação molecular, incluindo como dado o peso molecular do produto analisado. Para aumentar a sensibilidade do equipamento, isto é, a razão sinal/ruído, é preferível diminuir o ruído do que aumentar a amplitude do sinal. Assim, em vez de trabalhar com uma varredura de todas as massas moleculares, é melhor trabalhar em modo SIM ("Single Ion Monitoring") selecionando alguns íons específicos nos intervalos de tempo indicados. O programa SIM segue os seguintes parâmetros:

Tempo do solvente: 8 min

Entre 8 e 12 min: íons detectados (128)

Entre 12 e 16 min: íons detectados (152-153-166)

Entre 16 e 19,8 min: íons detectados (178-192-206)

Entre 19,8 e 26 min: íons detectados (202-228)

Após 26 min: íons detectados (252-276-278-300).

A curva de calibração do equipamento foi realizada a partir de uma mistura padrão (Restek) na qual cada um dos 16 HAPs possui uma concentração de 200 µg/mL. Os seis pontos da curva de calibração correspondem a uma concentração da mistura padrão de 2 ppm, 1 ppm, 0,4 ppm, 0,2 ppm, 0,1 ppm e 0,04 ppm.

Testes de recuperação foram novamente realizados com a mistura padrão da Supelco (EPA610) e a amostra certificada de poeira urbana (SRM1649a, NIST), utilizadas anteriormente com o HPLC.

Os resultados de recuperação obtidos por diferentes testes estão apresentados na Tabela IV.15., para o teste realizado com 1 mL da solução da mistura padrão diluída 1000 vezes após sua extração por soxhlet (RC3). O teste WR2 corresponde a extração pelo cartucho SPE de uma solução de 50 mL de água deionizada e 1 mL da mistura padrão a 1 ppm. Na Tabela IV.16., estão apresentados os resultados de recuperação para os testes realizados com 6 mg (RC5) e 20 mg (RC6) da amostra certificada de poeira urbana, após sua extração por soxhlet.

Tabela IV.15. – Resultados obtidos para os testes de recuperação realizados com 1mL de uma mistura padrão dos 16 HPAs (Supelco).

Composto	Concentração inicial (ppm)	Concentração esperada (ppm)	Recuperação Soxhlet (%)	Recuperação SPE (%)
Naftaleno	1,00	4,00	2,50	nd
Acenaftileno	2,00	8,00	nd	1,25
Acenafteno	1,00	4,00	5,00	nd
Fluoreno	0,20	0,80	50,0	nd
Fenantreno	0,10	0,40	25,0	5,00
Antraceno	0,10	0,40	nd	25,0
Fluoranteno	0,20	0,80	25,0	113
Pireno	0,10	0,40	25,0	150
Benzo(a)antraceno	0,10	0,40	nd	nd
Criseno	0,10	0,40	50,0	75,0
Benzo(b+k)fluoranteno	0,30	1,20	25,0	25,0
Benzo(a)pireno	0,10	0,40	nd	nd
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,10	0,40	nd	nd
Dibenz(a,h)antraceno	0,20	0,80	nd	nd
Benzo(ghi)perileno	0,20	0,80	nd	nd

(nd: não detectado).

Tabela IV.16. – Resultados obtidos para os testes de recuperação realizados com 6mg (RC5) e 20 mg (RC6) da amostra certificada (SEM 1649a, NIST).

Composto	Conc. inicial (ppm)	Conc. esperada (ppm)	Conc. esperada (ppm)	Teste RC5 Recup. (%)	Teste RC6 Recup. (%)
		6,0 mg	20 mg		
Naftaleno					
Acenaftileno					
Acenafteno					
Fluoreno	0,23	1,38	4,60		
Fenantreno	4,14	24,8	82,8	21,0	6,00
Antraceno	0,43	2,59	8,64	nd	nd
Fluoranteno	6,45	38,7	129	26,0	8,00
Pireno	5,29	31,7	106	nd	5,00
Benzo(a)antraceno	2,21	13,3	44,2	nd	nd
Criseno	3,05	18,3	61,0	nd	nd
Benzo(b+k)fluoranteno	8,36	50,2	167	nd	6,00
Benzo(a)pireno	2,51	15,1	50,2	nd	nd
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3,18	19,1	63,6	nd	nd
Dibenz(a,h)antraceno	0,29	1,73	5,76	nd	nd
Benzo(ghi)perileno	4,01	24,1	80,2	nd	nd

(O naftaleno e o acenafteno não são considerados na amostra certificada SEM 1649a, poeira urbana, NIST).

Assim, observa-se que os resultados de recuperação são sensivelmente melhores do que aqueles realizados anteriormente e analisados por HPLC, indicando um aperfeiçoamento da metodologia empregada. Entretanto, não podem ser considerados como totalmente satisfatórios, pois para a maioria dos compostos, os valores de recuperação foram baixos ou não foram detectados.

Os resultados obtidos para a concentração dos HPAs no solo e nas águas de percolação do solo devem ser considerados como estimativa.

CAPÍTULO V – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V.1. – METEOROLOGIA DOS DIFERENTES PERÍODOS DE AMOSTRAGEM

Para melhor compreender as características meteorológicas dos períodos de amostragem escolhidos (estação seca de inverno e estação chuvosa de verão), o entendimento da circulação atmosférica geral sobre o continente Sul Americano e o Brasil faz-se necessário. Conforme apresentado na Figura V.1. as diferentes massas de ar que atuam na América do Sul e no Brasil possuem origens distintas durante as estações de inverno e de verão.

No *inverno*, na parte norte do continente as massas de ar equatoriais prevalecem: o Equatorial do Atlântico Norte e o Equatorial do Atlântico Sul, ao norte e ao sul da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), respectivamente. Estas massas de ar são quentes, muito úmidas e potencialmente instáveis. Ao sul das zonas onde dominam as massas equatoriais, encontram-se as massas de ar tropical: o Tropical do Atlântico Sul (Ta), a leste do continente e o Tropical do Pacífico (Tp), a oeste do continente Sul Americano, frio, seco e estável. As massas de ar do Tropical do Atlântico Sul, são mais quentes, mais úmidas e instáveis. Ao sul das massas de ar tropicais encontram-se as massas de ar polares, originadas em latitudes médias e altas dos oceanos Pacífico e Atlântico Sul. As massas de ar polar do Pacífico são potencialmente instáveis e ascendentes sobre as montanhas do Sul do Chile originando precipitações abundantes. Como o ar polar se move em direção ao Equador, encontrando o ar Tropical do Pacífico (Tp), frentes originam-se e induzem precipitações abundantes nessas regiões. Além disso, durante o inverno, as massas de ar polar (Pp) que cruzam os Andes se confundem com as massas de ar polares do Atlântico Sul (Pa).

Figura V.1. – Origem das diferentes massas de ar que atuam na América do Sul e no Brasil. (Segundo Villanueva, 1994). ZCIT: Zona de Convergência InterTropical, Ea: Equatorial Atlântico, Ta: Tropical Atlântico, Pa: Polar Atlântico; Tp: Tropical Pacífico, Pp: Polar Pacífico, Tc: Tropical Continental.

No verão, algumas modificações significativas na atuação das massas de ar do inverno ocorrem tanto na sua distribuição como nas suas características. A Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) se desloca bastante ao sul do Continente. As massas de ar equatorial e Tropical Continental (Tc) prevalecem sobre a grande parte do interior do continente. A circulação atmosférica no verão é mais fraca do que no inverno e, o ar polar do Pacífico (Pp) não forma frentes com o ar tropical do Pacífico (Tp), mas se desloca em direção ao Equador com frequência. As massas de ar quentes e úmidas do Norte e Centro do Brasil, encontrando-se com as massas polares frias e secas originando as frentes e as precipitações da estação chuvosa de verão.

Os dados meteorológicos detalhados correspondendo a cada período de coleta estão apresentados no Anexo All (Tabela All.1.). Para os períodos de inverno de 1998 e de verão de 1999, somente uma descrição sucinta dos dados será apresentada. Entretanto, dados de inversão térmica serão incluídos na descrição das características meteorológicas correspondendo aos períodos de inverno de 1999 e de verão de 2000, pois estes períodos encontram-se mais completos em termos de resultados obtidos.

Como já foi mencionado anteriormente, em termos de precipitação, o clima do Estado de São Paulo pode ser dividido em duas estações: uma estação chuvosa, de outubro a abril, e uma estação mais seca de maio a setembro. Durante o período chuvoso, sistemas extratropicais e grandes áreas de instabilidade alimentadas pela umidade proveniente do interior do continente se formam na região sul e sudeste. Elas são associadas à passagem de frentes frias contribuindo com uma intensa atividade convectiva, aumentando desta forma as precipitações na faixa leste do estado, onde se encontra a Região Metropolitana de São Paulo. Durante a estação seca, a região encontra-se frequentemente sob o domínio de sistemas de alta pressão (anticiclones subtropicais e polares) e com passagens rápidas de sistemas frontais com menor atividade convectiva, provenientes do sul do continente. Os anticiclones que atuam nesse período são de dois tipos: os anticiclones polares que podem ser continentais ou marítimos e os anticiclones subtropicais marítimos. Essa estação é caracterizada por uma diminuição da precipitação, das temperaturas e ocorrência de períodos de grande estabilidade atmosférica.

Para a caracterização meteorológica dos períodos cobertos por este estudo foram utilizados boletins sobre os aspectos meteorológicos mais característicos dos períodos de coleta estabelecidos bem como dados meteorológicos e análise de modelos meteorológicos disponibilizados pelo Instituto Astronômico e Geofísico (IAG/USP), Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC/INPE), Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), e Administração Atmosférica e Oceânica Nacional dos

Estados Unidos (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA/USA) pela internet.

Entre 1997 e 1998, ocorreu o fenômeno El Niño, cujos efeitos afetam o clima do País. Ele se manifesta com um aumento anormal da temperatura na superfície do mar na costa oeste da América do Sul, durante o verão no Hemisfério Sul. A sua duração varia de 12 a 18 meses. A região Sul do Brasil é afetada por um aumento de precipitações, particularmente durante a primavera no primeiro ano, e posteriormente, no fim do outono e início do inverno do segundo ano. O Sudeste do Brasil apresenta temperaturas mais altas, tornando o inverno mais ameno. A partir de maio/junho de 1998, o fenômeno La Niña iniciou-se e durou até o ano 2000. La Niña ou episódio frio do Oceano Pacífico corresponde ao resfriamento anormal das águas superficiais no Oceano Pacífico Equatorial Central e Oriental. De modo geral, pode-se dizer que La Niña é o oposto do El Niño, pois as temperaturas habituais da água do mar à superfície nesta região, situam-se em torno de 25°C, enquanto que, durante o episódio La Niña, tais temperaturas diminuem para cerca de 23° a 22°C. Os principais efeitos de episódios La Niña observados sobre o Brasil são:

- passagens rápidas de frentes frias sobre a Região Sul, com tendência de diminuição da precipitação nos meses de setembro a fevereiro;
- temperaturas próximas da média climatológica ou ligeiramente abaixo da média sobre a Região Sudeste, durante o inverno;
- chegada das frentes frias até a Região Nordeste e possibilidade de chuvas acima da média sobre essa região semi-árida.

V.1.1. - Inverno de 1998 e Verão de 1999

Para o ano de 1998, o período de interesse engloba os meses de julho, agosto e setembro. Durante os meses de julho e junho, as condições atmosféricas observadas sobre o Brasil demonstraram um comportamento típico de meses de inverno com relação a nebulosidade e precipitação, porém as temperaturas apresentaram valores acima da média climatológica em todo o país.

Na Região Sudeste, os sistemas frontais foram fracos, registrando-se chuvas abaixo da média climatológica. Assim mesmo, as chuvas se concentraram mais sobre a faixa oriental (leste) desta Região. Os sistemas frontais que atuaram nos dias 18 e 21 de julho estão incluídos no período de amostragem ocorrido em Cunha. Em agosto, os sistemas frontais que afetaram a Região Sudeste foram em geral fracos. Em geral, essas massas atingiram a Região Sul e deslocaram-se para o Oceano Atlântico.

Durante a sua trajetória, causaram um declínio de temperatura no litoral da Região Sudeste. A precipitação atingiu os maiores valores na parte oeste do Estado de São Paulo (aproximadamente 80 a 100 mm). Na região do Vale do Paraíba (leste do Estado de São Paulo) foram observadas anomalias negativas de precipitação sendo em torno de 25 mm abaixo da média.

O mês de Setembro marcou o início da estação chuvosa em grande parte do país e o início da primavera no dia 23. A partir da segunda quinzena do mês começaram a ocorrer as primeiras chuvas sobre a Região Sudeste. Com relação a temperatura, novamente, em grande parte do país foram observadas temperaturas maiores que a normal climatológica. As frentes frias ao atingirem a Região permaneceram semi-estacionárias e foram intensificadas. Observou-se a formação de forte convecção com a chegada destes sistemas causando chuva, ventos fortes e queda de granizo em vários locais desta região. Nas proximidades do Vale do Paraíba do Sul, nordeste do Estado de São Paulo, as chuvas acumuladas durante o mês de setembro atingiram valores de aproximadamente 200 mm. As temperaturas médias situaram-se em torno de 18°C no sul de São Paulo. No dia 3, o primeiro sistema frontal ingressou no sul do país. Nos dias 7 e 12 novas frentes frias atuaram.

O período de amostragem correspondendo ao verão de 1999 engloba os meses de Fevereiro e Março.

No mês de fevereiro houve a atuação de sete sistemas frontais no Brasil. As frentes frias deslocaram rapidamente pela Região Sul do país, favorecendo a situação semi-estacionária sobre o Estado de São Paulo, centro Sul de Minas Gerais e centro Norte do Paraná. No término do mês de Fevereiro e início do mês de Março foram registradas fortes chuvas nos estados de São Paulo e Minas Gerais, provocando alagamentos como os da cidade de São Paulo na qual, segundo registros da Prefeitura choveram 118 mm em duas horas.

Em Março, as temperaturas médias no estado de São Paulo estiveram entre 22 e 24°C. Neste estado, os valores de temperatura média estiveram acima da média. Cinco sistemas frontais atuaram durante o mês de março no país. As frentes frias tiveram um rápido deslocamento pela região sul e, ao atingir a região sudeste, organizavam convecção tropical nesta região. Chuvas significativas foram registradas ainda no início do mês na cidade de São Paulo. O sistema frontal que atuou no dia 19 no interior e litoral de Rio Grande do Sul, ao deslocar-se para nordeste atuou somente pelo litoral da região sudeste, enfraquecendo no dia 26 no litoral do Rio de Janeiro. Durante a sua trajetória causou chuvas isoladas na Região Sudeste e organizou convecção tropical na região Centro-oeste.

V.1.2. - Inverno de 1999 e Verão de 2000

Os meses de junho e julho caracterizam o período de amostragem do inverno de 1999.

Durante o mês de junho, os aspectos sinóticos e perturbações atmosféricas atuantes sobre o Brasil foram típicas de um regime de inverno. A estação de inverno iniciou-se no dia 21 de junho. No sudoeste da Região Sudeste a circulação atmosférica favoreceu as chuvas. Massas de ar frio causaram declínio de temperatura. O fenômeno La Niña ainda estava presente, com intensidade de moderada a fraca.

No dia 16 até o dia 25 de junho, que corresponde ao período de amostragem no PEFI, um anticiclone subtropical atuou até o dia 18. Uma transição para um sistema pré-frontal se iniciou e se transformou em um sistema frontal a partir do dia 19. Este sistema permaneceu até o dia 21 quando começou a enfraquecer. Em seguida, um outro sistema pré-frontal iniciou-se. A partir do dia 23 houve a sucessão de um anticiclone polar fraco, um anticiclone subtropical e um sistema pré-frontal que se transformou em um sistema frontal a partir do dia 26.

Em julho, no sul de São Paulo choveu aproximadamente 60 mm acima dos valores climatológicos. No dia 4, o primeiro sistema frontal de julho originou-se de uma ciclogênese ocorrida no oceano, na altura do Rio Grande do Sul e teve deslocamento pelo interior do Paraná. Do dia 4 até o dia 8 o sistema frontal deslocou-se pelo litoral. Uma massa de ar frio ingressou no dia 8 na região sul do Brasil e sul do Mato Grosso do Sul e, no dia 9 deslocou-se para o oceano, permanecendo até o dia 15, causando um resfriamento na região Sudeste e no Mato Grosso do Sul.

No dia 17 de julho iniciaram-se as coletas na Faculdade de Medicina. O sistema frontal que tinha atuado desde o dia 14, já estava se deslocando em direção ao litoral de São Paulo, no dia 18 provocando uma forte nebulosidade. No dia 20, uma nova frontogênese e ciclogênese ocorreram no Rio Grande do Sul. Os sistemas deslocaram-se pelo litoral, até Rio de Janeiro e pelo interior do Paraná, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. No dia 27, o quinto sistema frontal atuou de novo no sul do País. Ele se deslocou pelo interior do Estado do Rio Grande do Sul enfraquecendo-se no dia 29 na altura do litoral de Vitória.

Os valores médios de temperatura, umidade relativa, precipitação e pressão atmosférica do mês foram fornecidos pela Estação Meteorológica do IAG/USP, na zona sul de São Paulo e a Estação Meteorológica do Núcleo Cunha/Indaiá, do Instituto Florestal. Os dados estão apresentados na Tabela V.1.

Tabela V.1. – Valores médios de alguns parâmetros meteorológicos durante os meses de junho e julho de 1999 correspondendo a cada período de coleta em cada local de amostragem.

Inverno de 1999		PEFI 16-25 / 06	CUNHA 01-11 / 07	FAC MED 17-30 / 07
Temperatura (°C)	Média	15,3	13,3	17,4
	Máxima	26,4	23,6	28,5
	Mínima	9,60	3,65	10,8
Umidade Relativa (%)	Média	85,1	95,5	80,0
	Máxima	99,0	104	99,0
	Mínima	41,0	45,5	32,0
Precipitação (mm)	Acumulada	53,6	40,0	0,90
	Número de dias com precipitação	2	10	5
Pressão atmosférica (hPa)	Média	925,9	s.d.	930,1
Irradiação solar (MJ.m ²)	Média	8,30	5,30	9,80

(s.d. = sem dados)

Para o período de verão de 2000, os meses considerados foram Janeiro e Fevereiro.

Na Região Sudeste houve a formação de dois episódios de Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). No primeiro episódio, os cinco primeiros dias de Janeiro foram marcados por fortes chuvas, que atingiram entre outras, a região do Vale do Paraíba (SP e sul de RJ). O volume total de chuva, em apenas cinco dias, excedeu em 50% aproximadamente, a média histórica de total de chuva. O primeiro período de amostragem iniciou-se justamente durante este episódio meteorológico, em Cunha. Na Tabela V.2., os valores altos de precipitação ilustram as conseqüências deste evento.

O último sistema frontal do mês anterior encontrava-se no litoral norte do Estado de São Paulo, permanecendo semi-estacionário desde o dia 1 até o dia 9 de janeiro, e enfraquecendo na altura do litoral da região Sudeste. Durante a sua permanência sobre esta região, houve organização de instabilidades cobrindo a Região Norte, Centro Oeste e Sudeste, causando chuvas intensas nos Estados do RJ, sul de Minas e no Vale do Paraíba (SP). Entre os dias 10 e 11, uma circulação ciclônica na Região Sul, deslocou-se para leste e interagiu com um sistema frontal que se encontrava no oceano. Na cidade de São Paulo, a precipitação máxima acumulada

em 24 horas (117,1 mm) deveu-se a um sistema convectivo local que atuou especialmente na zona sul da cidade no dia 12 a tarde. Quase todo o volume de precipitação foi atingindo em cerca de 2 horas. No dia 13 uma nova frente fria fraca encontrava-se no litoral de Florianópolis-SC. Este sistema deslocou-se até o Rio de Janeiro e no dia 15 desviou-se para o oceano. As coletas na Faculdade de Medicina foram iniciadas a partir do dia 26 de janeiro até o início de fevereiro. Durante o início deste período, devido à entrada de uma frente fria no dia 22 no Rio Grande do Sul e de sua oscilação sobre a Região Nordeste, um sistema de baixa pressão no oceano permaneceu entre os dias 26 e 28, associado ao sistema frontal, causando ventos fortes do litoral de Santa Catarina até o Rio de Janeiro. O sistema frontal permaneceu até o dia 1 de fevereiro deslocando-se após para o litoral, onde enfraqueceu. Instabilidades isoladas foram observadas na Região Sudeste e leste da Região Centro-Oeste.

Em fevereiro, chuvas fortes também foram observadas sobre a Região Sudeste, principalmente no Estado de São Paulo na última semana de fevereiro. No dia 3, o primeiro sistema frontal do mês atingiu o sul do país e deslocou-se pelo interior dos Estados do Paraná e São Paulo, e pelo litoral até a Região Sudeste. No dia 4 um outro sistema interagiu com o primeiro. A partir do dia 6, a frente fria permaneceu semi-estacionária no litoral do litoral de São Paulo até Vitória (ES). A frente fria permaneceu até o dia 10 e foi intensificada pela presença de uma nova frente fria no litoral. No decorrer do dia 10, a segunda frente fria do mês atingiu o Rio Grande do Sul. No dia seguinte interagiu com o segundo sistema que se encontrava sobre o litoral da Região Sudeste e permaneceu até o dia 14 enfraquecendo-se após no litoral do Rio de Janeiro. Durante a sua trajetória causou chuva de moderada a fraca. No dia 14 uma terceira frente fria deslocou-se pelo interior do Paraná e São Paulo.

A análise de evolução das temperaturas da superfície do mar indica o enfraquecimento das condições de La Niña no oceano Pacífico e retorno às condições normais ao término do primeiro semestre de 2000.

Os valores médios de temperatura, umidade relativa, precipitação e pressão atmosférica do mês foram fornecidos pela Estação Meteorológica do IAG/USP, na zona sul de São Paulo. Os dados estão apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2. – Valores médios de alguns parâmetros meteorológicos durante os meses de janeiro e fevereiro de 2000, correspondendo a cada período de coleta em cada local de amostragem.

Verão 2000		CUNHA 04-14 / 01	FAC MED 26/01-04/02	PEFI 10-20 / 02
Temperatura (°C)	Média	20,1	21,1	20,7
	Máxima	30,0	29,9	30,9
	Mínima	13,9	13,5	14,5
Umidade Relativa (%)	Média	91,6	82,6	86,4
	Máxima	104	98,0	98,0
	Mínima	46,4	46,0	46,0
Precipitação (mm)	Acumulada	104	92,7	127
	Número de dias com precipitação	8	5	8
Pressão atmosférica (hPa)	Média	s.d.	922,5	925,5
Irradiação solar (MJ.m ²)	Média	14,5	14,1	11,5

(s.d. = sem dados)

V.2. - MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

V.2.1. – Quantificação do material particulado

V.2.1.1. - MiniVol

As concentrações de material particulado em suspensão, apresentadas na Figura V.2., foram obtidas obedecendo-se ao protocolo de amostragem através do uso do MiniVol descrito no Capítulo IV. Durante o Inverno de 1999, o material particulado foi coletado, em Cunha, entre os dias 01 e 19 de julho. Na cidade de São Paulo o período de amostragem estendeu-se do dia 17 até o dia 31 de Julho. Para o período de Verão de 2000, as amostragens foram efetuadas do dia 4 a 14 de janeiro em Cunha e do dia 02 a 04 de fevereiro, em São Paulo. Esta última campanha de amostragem foi interrompida devido a um incêndio no prédio vizinho que danificou o material impedindo a amostragem. Por isso, foram obtidas somente 3 amostras para este período, em São Paulo. A análise destes dados evidencia, como esperado, as baixas concentrações encontradas na área de floresta natural de Cunha, que contrastam com os altos valores de concentração encontrados na área urbana de São Paulo. Observa-se também um efeito sazonal onde as concentrações encontradas

durante o verão são mais baixas do que durante o inverno, devido principalmente à lavagem mais intensa da atmosfera pela chuva (Forti e Moreira-Nordemann, 1989). Para quantificar essas observações, na Tabela V.3., são apresentados as concentrações máxima, mínima, a média geométrica e o desvio padrão das amostras de material particulado atmosférico para os dois locais de coleta em cada estação. Concentrações máxima e mínima são representadas sob forma gráfica na Figura V.3. para a área natural e a área urbana, durante o inverno e o verão.

Tabela V.3. – Valores Máximo (Max.), Mínimo (Min.), Média geométrica (GEOM) e Desvio padrão (Desv.), em $\mu\text{g.m}^{-3}$, para o material particulado fino coletado em N número de amostras.

	INVERNO					VERÃO				
	N	Max.	Min.	GEOM	Desv.	N	Max.	Min.	GEOM	Desv.
CUNHA	9	62,15	24,07	39,62	12,20	9	20,87	4,80	11,74	4,90
SÃO PAULO	14	107,47	31,56	62,76	26,30	3	40,85	11,86	24,53	14,70

Comparando as concentrações obtidas para a fração fina do material particulado coletado com amostradores de pequenos volumes, com estudos já realizados, conforme apresentado na Tabela V.4., a mesma elevação das concentrações em áreas urbano-industrializadas comparando-as com áreas naturais continua sendo observada nos dados atuais. Entretanto, a comparação dos resultados não pode ser realizada em termos de evolução temporal, pois os períodos de amostragem do material particulado são muito diferentes de um estudo para outro.

Tabela V.4. - Concentrações médias do material particulado (frações fina e total) em diferentes localidades do Brasil, obtidas a partir de estudos realizados anteriormente.

Localidade	Período	Fração fina ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Área	Ref.
Jureia	09/82-08/84	7,7	Floresta natural	1.
Vitória	08/83-06/85	10,3		1.
Salvador	03/83-07/84	11	Urbano-	1.
Porto Alegre	11/82-09/84	12,1	industrializado	1.
São Paulo	08/83-1986	25,6		1.
Belo Horizonte	02/84-1986	15,5		1.
São Paulo	06-08/89	37,5	Urbano	2.
São Paulo	17-31/07/99	62,8	Urbano	3.
São Paulo	02-04/02/00	24,5	Urbano	3.
Cunha	01-10/07/99	39,6	Natural	3.
Cunha	04-14/01/00	11,7	Natural	3.

1. Orsini et al. (1986); 2. Andrade et al. (1994); 3. este estudo.

Figura V.2. - Concentração do material particulado coletado com o amostrador para pequenos volumes, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, para cada local de estudo e para cada estação.

Figura V.3. – Concentrações mínimas e máximas do material particulado, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, coletado em Cunha e São Paulo durante os períodos de Inverno 1999 e Verão 2000.

Calculando-se o Fator de Enriquecimento das concentrações do material particulado entre as duas áreas de estudo e as duas estações consideradas (Tabela V.5.), observa-se que o enriquecimento das concentrações no inverno em relação ao verão é mais alto em Cunha do que em São Paulo o que sugere que as fontes prováveis de material particulado em suspensão têm uma contribuição maior em Cunha do que em São Paulo durante o inverno. Comparando as duas áreas, o enriquecimento das concentrações em São Paulo em relação à Cunha é mais elevado durante o verão do que durante o inverno. Isto pode sugerir que durante a estação chuvosa, a lavagem da atmosfera foi mais eficiente em Cunha do que em São Paulo, pois as concentrações permaneceram mais altas na área urbana do que na área natural.

Tabela V.5. – Fator de Enriquecimento (FE) das concentrações de material particulado atmosférico entre Cunha e São Paulo, e, entre o inverno e o verão.

	<i>São Paulo</i>	<i>Cunha</i>
FE _(Inverno/Verão)	0,61	0,70
	<i>Inverno</i>	<i>Verão</i>
FE _(São Paulo/Cunha)	0,37	0,52

Em um estudo recente realizado por Castanho e Artaxo (2001) na cidade de São Paulo, uma variação sazonal das concentrações de material particulado e o papel das condições meteorológicas nos processos de acumulação ou de dispersão dos poluentes durante o dia, devido à variação da altura da camada limite foram ressaltados. Os autores sublinham ainda que as situações sinóticas de grande escala representam também um componente importante da poluição do ar em São Paulo.

Na tentativa de explicar o comportamento das concentrações do material particulado no decorrer das amostragens efetuadas em Cunha e São Paulo durante o Inverno de 1999, correlacionou-se essas concentrações com as direções de vento. Ao observar o gráfico da Figura V.4., verifica-se que em Cunha, não surgiu uma direção de vento predominante. Entretanto, as concentrações do material particulado são sensivelmente mais altas quando o vento está soprando no setor NE. Para a cidade de São Paulo, além do período de calmaria onde as concentrações disparam devido à falta de vento e por consequência de dispersão de poluentes, no setor E, as concentrações de material particulado são mais altas.

Figura V.4. - Concentração média do material particulado coletado em Cunha e São Paulo durante o Inverno de 1999 para cada quadrante de vento.

Em ambos os locais de amostragem, essas direções predominantes de vento pelas quais ocorrem concentrações de material particulado mais altas, são provenientes do continente e conseqüentemente susceptíveis de trazer mais material.

V.2.1.2. - HiVol

Foram efetuados quatro campanhas de coletas de material particulado em suspensão no ar, com o HiVol acoplado com o impactador de cascata, nos três sítios selecionados, fazendo-se a distinção entre as coletas diurnas e noturnas. Em uma primeira etapa, os resultados são apresentados em termos de concentração total do material particulado coletado isto é, a soma de todos os estágios do HiVol. Isso permite obter uma visão geral do comportamento do material particulado em cada local de amostragem, durante o inverno e o verão e durante o dia e a noite. De modo geral, os gráficos apresentados na Figura V.5., mostram que:

Figura V.5. – Concentrações mínima e máxima do material particulado coletado em cada local de estudo e para cada período de amostragem com distinção do dia e da noite.

- a diferença entre as concentrações mínimas e as concentrações máximas é muito mais significativa para as áreas urbanas (PEFI e Faculdade de Medicina) do que para a área natural de Cunha, refletindo a diversidade de fontes (natural e antrópica) que ocorrem nessas áreas, em contraste com a preponderância de fontes naturais em Cunha;
- para a área natural, as concentrações tendem a ser mais altas durante o verão do que durante o inverno, enquanto que para as áreas urbanas, ocorre o contrário, evidenciando provavelmente um impacto da vegetação. De fato, a exudação da vegetação seguida por processos de conversão gás-partículas pode ser mais intensa durante o período estival. Durante a estação chuvosa, a geração de partículas a partir do respingo das gotas na superfície do solo também é acentuado;
- durante o período diurno, as concentrações são sensivelmente mais elevadas (cerca de 10 a 20%) que durante o período noturno nas áreas urbanas, tanto durante o inverno como durante o verão. Na área natural, a diferença entre o período diurno e o período noturno é da ordem de 10%, sendo as concentrações mais altas no inverno durante a noite e, no verão, durante o dia.

Em Cunha, as concentrações totais médias do material particulado variam, em geral, entre 12 e 16 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante o inverno e 14 e 21 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante o verão. Para as áreas urbanas, durante o inverno, as concentrações do material particulado variam, em geral, entre 43 e 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$, e, durante o verão, entre 37 e 61 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Os valores de mínima, máxima, média geométrica e desvio padrão para cada período de amostragem estão apresentados em Anexo A.III., nas Tabelas A.III.1., A.III.2. e A.III.3. para Cunha, o PEFI e a Faculdade de Medicina, respectivamente.

Com o objetivo de comparar as concentrações totais (dia e noite) do material particulado coletado com um HiVol, com outros resultados obtidos a partir de estudos similares, realizados em diversas localidades do mundo, foi montada uma tabela comparativa (Tabela V.6.). Verifica-se que as concentrações obtidas para a área urbana de São Paulo são bem mais altas que para algumas cidades da Europa (Birmingham, Cartagena, Sevilha) e um pouco mais altas que as cidades asiáticas (Seoul, Hong Kong, Bangkok). Entretanto, as concentrações são coerentes com as concentrações de material particulado medidas na América do Sul (Chile, Argentina) ou no Rio de Janeiro. Verifica-se também que as áreas naturais ou de vegetação abundante apresentam concentrações muito inferiores às das áreas urbanas,

como é o caso de Cunha e da Floresta da Tijuca, comparando-as com São Paulo ou Rio de Janeiro. Em alguns destes estudos, as concentrações de material particulado atmosférico foram relacionadas às condições meteorológicas e/ou a estação do ano correspondendo ao período de amostragem. Na cidade de Barcelona, Aceves e Grimalt (1993) mostraram uma variação sazonal das concentrações, indicando uma maior dispersão das partículas mais finas durante o verão do que durante o inverno, ou seja, as concentrações foram mais altas durante o inverno. Os autores salientam também que a produção de partículas mais finas é favorecida durante a estação quente, provavelmente devido aos processos de conversão gás-partículas mais intensos. Em Birmingham, além de ter observado também uma variação sazonal das concentrações de material particulado, Harrison et al. (1997b) correlacionaram o comportamento das concentrações do material particulado com parâmetros meteorológicos tais como a variação de velocidade do vento. Os autores mostraram que as concentrações de PM_{10} aumentam com a velocidade do vento, sugerindo uma geração mais intensa de partículas oriundas do solo devido a ação mecânica do vento. Durante o inverno, altas concentrações de material particulado fino ($< 2,5 \mu m$) ocorrem com velocidades de vento baixas, pois o vento, com velocidades mais altas, dispersa as partículas. Na cidade de La Plata, Argentina, Colombo et al. (1999), observaram uma variação diurna das concentrações de material particulado em suspensão. Os autores constataram concentrações de material particulado em suspensão mais altas durante o dia de que durante a noite. A diferença de concentração entre os períodos diurno e noturno varia entre 24 e 94%. O trabalho realizado mostrou também que essa diferença é mais acentuada durante os períodos chuvosos e os meses de inverno. Os autores sugerem que a diferença de concentração menor entre os períodos diurno e noturno durante o verão estaria relacionada a uma baixa atividade produtiva e um tráfego reduzido de veículo durante o período de férias. Num estudo realizado em cidades subtropicais e tropicais e de regiões temperadas do Hemisfério Sul e do sudeste da Ásia, Panther et al. (1999) observaram uma variação sazonal nítida para as cidades de Hong Kong, Bangkok e Jakarta: as concentrações de material particulado são mais altas durante a estação seca do que durante a estação chuvosa.

Tabela V.6. - Concentrações do material particulado total em suspensão (TSP) e inferior a 10 μm (PM_{10}), em ($\mu\text{g.m}^{-3}$), obtidas a partir de estudos realizados em diversas localidades do mundo.

Localidade	Área	TSP	TSP	PM ₁₀	Ref.
		Média	Intervalo		
		(µg.m ⁻³)			
Jakarta	Urbana	211,1	82,9 – 376		1.
Bangkok	Urbana	126,8	70,5 – 334		1.
Seoul	Urbana	153,9**	62,4 – 338		1.
Hong Kong	Urbana	78,2*	25,5 – 144		1.
Melbourne	Urbana	50,7**	24,1 – 68,9		1.
Rio de Janeiro	Parque urbano	227			2.
	Urbana	348			2.
	Floresta natural	27**			2.
Santiago do Chile	Urbana			250	3.
Mumbai (India)	Urbano-Industrial			196,8*	4.
	Residencial			126,6*	4.
La Plata (Argentina)	Urbana	100	23 – 219		5.
	Residencial	59			5.
Birmingham (R.U.)	Urbana	22,3*			6.
Cartagena	Urbano	88,5			7.
Sevilha	Urbano	79			8.
São Paulo	Urbano			77*	9.
Cunha	Natural	26,2*			10.
São Paulo	Parque urbano	146,3*			10.
	Urbano	176,3*			10.

1. Panther et al. (1999); 2. Azevedo et al. (1999); 3. Didyk et al. (2000); 4. Kulkarni e Venkataraman (2000); 5. Colombo et al. (1999); 6. Harrison et al. (1997); 7. Moreno-Grau et al. (2000); 8. Espinosa et al. (2001); 9. Castanho e Artaxo (2001); 10. Esse estudo.

* período de inverno;

** período de verão.

Para melhor apreender os processos de concentração e dispersão do material particulado, tendo em vista estas considerações, estudou-se em detalhes os períodos de Inverno de 1999 e de Verão de 2000, para cada local de amostragem, durante o dia e a noite. Os períodos de Inverno de 1998 e de Verão de 1999 foram descartados, pois ocorreram falhas na aplicação dos protocolos de amostragem e na preparação das amostras.

V.2.1.2.1. – Período de Inverno de 1999

As variações de concentração do material particulado no decorrer do período de amostragem é apresentada sob forma gráfica na Figura V.6. Na maioria dos casos, o filtro absoluto apresenta uma concentração maior que os outros estágios. Como esperado, tanto a distribuição em tamanho das partículas, como a concentração em cada estágio, são distintas entre a área natural de Cunha e as áreas urbanas do PEFI e da Faculdade de Medicina. No PEFI e na Faculdade de Medicina, as concentrações do material particulado são cerca de 5 a 10 vezes mais altas que as concentrações encontradas em Cunha.

Em Cunha, as coletas noturnas, mostram que nos estágios superiores as concentrações são geralmente mais altas que nos estágios inferiores (mais finos). Para o período diurno, um comportamento similar entre os estágios 3 e 4, e os estágios 2 e 5 pode ser observado. Em termos de concentrações, observa-se que para o período diurno o intervalo de variação das concentrações é maior do que para o período noturno. Os valores variam de 4,0 a 22 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para o Filtro Absoluto e de 0,5 a 4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para os outros estágios durante o dia, enquanto que durante o período noturno, as concentrações do Filtro Absoluto variam entre 2,4 e 16,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$, e entre 0,5 e 2,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para os outros estágios.

O comportamento das concentrações de material particulado ao longo do período de amostragem apresenta três picos de concentração nos dias 3 de julho, 5 de julho e 7 de julho de 1999 o que corresponde, para o período noturno, a dois picos de concentração: o primeiro, nos dias 2 e 3 de julho e o segundo, no dia 6 de julho. Isso indica um decréscimo da concentração do material particulado durante o dia 4, e, durante o período noturno do dia 5 até o dia 6 de julho no período diurno. A concentração começou a aumentar durante a noite do dia 6 de julho. Se for correlacionar essas observações com os parâmetros meteorológicos disponíveis para este período de amostragem (Anexo A.II.), observa-se que no dia 3 de julho, a umidade relativa do ar foi a mais baixa do período de coleta (cerca de 70%), e, a temperatura do ar (18,5°C) e a velocidade do vento (2,87 m.s^{-1}) as mais altas do período considerado. Em relação a velocidade do vento, analisando os dados meteorológicos, observa-se que a concentração do material particulado tende a aumentar com a velocidade do vento.

Figura V.6. - Concentração do material particulado (em $\mu\text{g.m}^{-3}$), em cada estágio do HiVol, para cada local de amostragem, coletado durante o Inverno de 1999.

Isso reflete a importância da componente natural da região que além de pôr em suspensão muitos polens e esporos, re-suspende também a poeira do solo, contribuindo no aumento de material em suspensão na atmosfera. Ao decorrer do final do dia 5 de julho ocorreu um evento chuvoso importante (precipitação de 29 mm). Isso explica a diminuição da concentração do material particulado na coleta noturna deste mesmo dia, pois a atmosfera sofreu uma lavagem pela precipitação. Nos dias 7 e 8 de julho, a velocidade do vento voltou a aumentar traduzindo-se por um novo pico de concentração durante o dia. A direção predominante do vento parece também estar associada ao aumento de concentração do material particulado.

Tanto no PEFI como na Faculdade de Medicina (Figura V.6.) observa-se que as concentrações formam dois grupos: uma para os estágios mais finos (estágios 4 e 5) e um para os estágios mais grossos (estágios 1; 2 e 3), tanto para o dia como para a noite. As concentrações dos estágios com diâmetro de corte mais fino apresentam uma evolução com maior dispersão de valores em comparação com as partículas mais grossas. A distinção entre as partículas mais finas com relação as mais grossas caracteriza o espectro das duas áreas urbanas estudadas.

No PEFI, as concentrações do Filtro Absoluto variam entre 16 a 84 $\mu\text{g.m}^{-3}$ independentemente do período (noturno/diurno), pois o comportamento é similar entre os dois períodos. Para os estágios superiores, neste local, as concentrações oscilam entre 1,0 e 13 $\mu\text{g.m}^{-3}$, dia e noite confundidos, enquanto que para os estágios mais finos esses intervalos são maiores: entre 1,5 e 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Na Faculdade de Medicina, essas concentrações variam entre 29 e 91 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante o dia e entre 21 e 97,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante a noite. Para os estágios superiores, as concentrações variam entre 1,0 e 19 $\mu\text{g.m}^{-3}$, dia e noite confundidos e, para os estágios mais finos entre 3,0 e 27 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

De modo geral, observam-se nitidamente picos de concentração caracterizados principalmente por valores mais altos para o material mais fino. Para tentar entender este comportamento, considerou-se a associação entre as características meteorológicas, locais e de grande escala, com as variações temporais das concentrações do material particulado. Na Tabela V.7. são apresentados os valores médios diários de temperatura, umidade relativa do ar, precipitação, direção e velocidade do vento para cada dia de amostragem. Além disso, é importante também considerar as situações meteorológicas favoráveis ou não à dispersão dos poluentes. Para a área urbana de São Paulo, condições favoráveis de dispersão dos poluentes são observadas quando a situação meteorológica é caracterizada pela presença de uma frente ao Norte da cidade de São Paulo e um anticiclone ao Sul do Brasil. Nestas

condições, os ventos são intensos, a umidade relativa é superior a 50 %, as precipitações aumentam e a camada de mistura situa-se a 1200 m às 20:00 e às 9:00 h UTC (horário do meridiano de Greenwich). Por outro lado, as condições desfavoráveis são caracterizadas por uma frente fria localizada ao sul da cidade e um anticiclone subtropical marítimo a leste da cidade, ocorrendo uma estagnação da atmosfera, e portanto, favorecendo a acumulação de poluentes. Esses sistemas geram baixa umidade relativa (<50 %), pouca precipitação e fazem com que a camada de mistura situe-se abaixo de 300 m de altitude (12:00 UTC) (Sanchez-Ccoyllo, 1998).

No PEFI, observou-se dois picos de concentração (dias 17-18 e 23 de junho) com um decréscimo de concentrações entre os dias 20 e 22 de junho. Nesses dias, ocorreram as únicas precipitações da campanha, o que pode explicar, em parte, essa diminuição das concentrações devido à lavagem da atmosfera pela chuva. Considerando a sucessão das massas de ar que atuaram durante esse período, observou-se que uma frente fria entrou em ação a partir do dia 19 de junho. Anticiclones subtropicais e situações pré-frontais atuaram entre os dias 17 e 18 de junho.

Com efeito, ocorreram três eventos de inversão térmica, no dia 18, no início do dia 19 e no dia 23 de junho, associados às concentrações mais altas do material particulado durante o período estudado. O comportamento e altura dessas inversões são apresentados sob forma gráfica em Anexo.

A variação temporal das concentrações do material particulado durante o período de inverno na área do PEFI, mostrou uma associação com o tráfego de veículos, pois houve uma acumulação progressiva do particulado em suspensão ao longo dos dias da semana seguida por um decréscimo no Domingo (dia 20 de junho).

Para o período de amostragem realizado na Faculdade de Medicina do 17 de julho até o 30 de julho de 1999, pode se fazer o mesmo tipo de considerações feitas no PEFI acerca da evolução das concentrações de material particulado. Da mesma maneira que a seqüência: "...anticiclone polar – anticiclone subtropical – situação pré-frontal – frente fria – situação pós-frontal – anticiclone polar – anticiclone subtropical..." atuou na região do PEFI em junho, durante o mês de julho, ocorreram passagens de frentes frias entre os dias 21 e 23 e no dia 28 que foram acompanhadas por uma diminuição significativa nas concentrações de material particulado.

Tabela V.7. – Dados meteorológicos dos períodos diurno e noturno para a campanha de amostragem do material particulado no PEFI e na Faculdade de Medicina, durante o Inverno de 1999.

PEFI						DIA					NOITE				
Data	Temp.	UR	Prec.	Vento		Temp.	UR	Prec.	Vento		Temp.	UR	Prec.	Vento	
	(°C)	(%)	(mm)	(m.s ⁻¹)	Direção				(m.s ⁻¹)	Direção				(m.s ⁻¹)	Direção
16/07/99						15,3	82	0	0,3	SE/C	15,3	82	0	0,3	SE/C
17/06/99	14,5	86	0	1,1	ESE	13,6	93	0	0,6	NE/C	13,6	93	0	0,6	NE/C
18/06/99	14,6	90	0	1,4	NNE/S	13,8	94	0	0	C	13,8	94	0	0	C
19/06/99	13,3	92	0	0,8	SE	14,7	91	0	0,8	ENE	14,7	91	0	0,8	ENE
20/06/99	14,5	97	42,1	0,6	E/C	14,1	97	6,4	0,8	WNW	14,1	97	6,4	0,8	WNW
21/06/99	15,8	80	0	2,8	WNW	14,4	81	0	0,8	W	14,4	81	0	0,8	W
22/06/99	14,2	89	0	1,4	SSW	15,2	89	0	0	SE/C	15,2	89	0	0	SE/C
23/06/99	15,7	84	0	0,3	NE/SE	15	85	0	0,3	SE/C	15	85	0	0,3	SE/C
25/06/99	17,7	79	0	1,4	NW/SSE										

FAC MED						DIA					NOITE				
Data	Temp.	UR	Prec.	Vento		Temp.	UR	Prec.	Vento		Temp.	UR	Prec.	Vento	
	(°C)	(%)	(mm)	(m.s ⁻¹)	Direção				(m.s ⁻¹)	Direção				(m.s ⁻¹)	Direção
17/07/99	14,5	76	0	1,4	SSE	14,7	95	0	0,8	ESE	14,7	95	0	0,8	ESE
18/07/99	14,8	91	0	1,4	ESE	15,8	94	0	1,4	ENE	15,8	94	0	1,4	ENE
19/07/99	17,5	77	0	1,9	NE	15,8	90	0	1,7	NE	15,8	90	0	1,7	NE
20/07/99	24	51	0	2,5	NNW	19	67	0	0,8	NNW	19	67	0	0,8	NNW
21/07/99	21,6	61	0,1	1,9	WNW	15,1	94	0	1,1	SSE	15,1	94	0	1,1	SSE
22/07/99	14,1	89	0	1,7	SSE	12,7	91	0	0,8	E	12,7	91	0	0,8	E
23/07/99	15,9	83	0	1,7	NE/ESE	14,5	92	0	1,4	ENE	14,5	92	0	1,4	ENE
24/07/99	19,1	73	0,5	1,1	NNE	14,3	95	0,1	0,6	NE	14,3	95	0,1	0,6	NE
25/07/99	20,2	62	0	1,1	NE	15,4	85	0	0,8	E	15,4	85	0	0,8	E
26/07/99	21,9	54	0	1,7	NE/WNW	15,4	85	0	0,3	C/NNE	15,4	85	0	0,3	C/NNE
27/07/99	23,4	54	0	1,9	NE/WNW	16,9	91	0	0,8	SSE	16,9	91	0	0,8	SSE
28/07/99	14,7	88	0	1,4	SE	14,7	95	0,1	1,4	SE	14,7	95	0,1	1,4	SE
29/07/99	19,1	74	0	1,9	ENE/ESE	15,3	94	0	1,7	NE	15,3	94	0	1,7	NE
30/07/99	21,7	63	0	1,7	NNE/NW	15,3	85	0	2,2	S	15,3	85	0	2,2	S

(Temp.: temperatura do ar; UR: umidade relativa do ar; Prec.: precipitação).

Inversões térmicas foram presenciadas nos dias 17, 19, 23, 24, 26 e 29 de julho, associadas ao aumento significativo das concentrações, conforme observado na Figura V.6. Além disso, observou-se também uma tendência de decréscimo nas concentrações durante os finais de semana (17-18 de julho e 24-25 de julho), reforçando a relação entre a quantidade de material particulado e a intensidade do tráfego nas áreas urbanas. Esse comportamento foi observado anteriormente por Tabacniks et al. (1994) num estudo sobre a caracterização das concentrações de aerossóis na cidade de São Paulo.

V.2.1.2.2. – Período de Verão 2000

Durante a estação chuvosa de verão, o comportamento do material particulado atmosférico está principalmente associado à ocorrência dos eventos chuvosos: a concentração do material particulado aumenta quando a precipitação diminui e vice-versa. A variação de precipitação ao longo de cada período de amostragem bem como as concentrações do material particulado são representadas sob forma gráfica nas Figuras V.7. e V.8, respectivamente. Como foi evidenciado durante o período de inverno, as concentrações do material particulado são significativamente mais altas na área urbana (PEFI e Faculdade de Medicina) do que na área natural (Cunha). Nos três locais de amostragem, as concentrações obtidas para o período noturno são, em geral, mais altas do que as do período diurno. Para o filtro absoluto, os valores são maiores do que os observados para os outros estágios, o que já foi observado para as coletas efetuadas durante o inverno. Entretanto, as concentrações obtidas para o filtro absoluto são mais altas durante o dia do que durante a noite, mas apresentam a mesma evolução durante os períodos de amostragem diurno e noturno.

Para a área urbana, os estágios 1 e 2 são distintos dos estágios 4 e 5 e concentração do terceiro estágio é a mais baixa de todos. No PEFI, a concentração dos estágios varia entre 0,4 e 27 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e para o filtro absoluto, entre 4,0 e 35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (sem distinção do dia e da noite, pois as concentrações não apresentaram uma variação tão importante do que no caso dos outros locais de amostragem, principalmente para o filtro absoluto). Na Faculdade de Medicina, a concentração do material particulado oscila entre 1,0 e 14 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (dia e noite confundidos) e, para o filtro absoluto, entre 17 e 45 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante o dia e entre 9,0 e 29 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante a noite.

Na área natural, os estágios 2 e 3 apresentaram valores de concentração mais altos que os estágios restantes. Os valores diários de concentração (Anexo), em Cunha, variaram entre 0,2 e 4,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para todos os estágios, sem distinção entre os

períodos diurno e noturno. Para o filtro absoluto, as concentrações variaram entre 7,0 e 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante o dia e entre 3,5 e 8,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durante a noite.

Ao longo do período de amostragem em Cunha, as concentrações do material particulado apresentaram três períodos distintos, durante os quais verificou-se um decréscimo (dias 4 e 5 de janeiro) seguido por um aumento (de 6 a 10 de janeiro) e por um outro decréscimo das concentrações (de 12 a 14 de janeiro). Estas variações têm uma associação direta com os eventos chuvosos ocorridos durante o período de amostragem. Esta associação é ilustrada através da composição entre a Figura V.7. (transparente), superposta à Figura V.8.

No PEFI, a evolução temporal das concentrações do material particulado apresentou dois períodos distintos onde foi observado um aumento das concentrações (entre 12 e 15, e, entre 17 e 19 de fevereiro), intercalados por períodos de decréscimo nas concentrações. Esse comportamento foi associado à evolução das condições meteorológicas: aumento das precipitações, lavando a atmosfera e provocando um decréscimo nas concentrações. Entretanto, ao observar o gráfico da Figura V.8., verifica-se que o comportamento do material particulado mais finos mudou no dia 14 de fevereiro para o período noturno.

Figura V.7. – Ocorrência das precipitações durante a amostragem do material particulado no Verão de 2000, para cada dia de coleta e em cada local de estudo. (A precipitação corresponde ao intervalo de amostragem diurno e noturno, exceto para Cunha).

Figura V.8. - Concentração do material particulado, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, para cada estágio do HiVol, e cada local de amostragem, coletado durante o **Verão de 2000**.

Essa diferença é consequência de um evento de inversão térmica de superfície que ocorreu durante a noite, favorecendo provavelmente o acúmulo de partículas mais finas.

Na Faculdade de Medicina, a evolução temporal na concentração do material particulado é também associada à ocorrência de precipitação durante o período de amostragem (Figura V.7.). Entretanto, essa evolução (Figura V.8.) apresenta-se mais complexa do que para os outros locais de amostragem. Observa-se que os estágios 1 e 2 (partículas mais grossas) se diferenciam dos outros estágios, entre os dias 26 e 29 de janeiro. A amplitude de variação entre o dia e a noite é maior durante este período. Esse tipo de variação pode ser explicado pelo fato de que, em ambiente urbano, a fração mais grossa do material particulado pode apresentar valores máximos de concentração que estar associados à eventos específicos e de curta duração, tais como obras de engenharia civil. No entanto, tais eventos não puderam ser identificados durante o período de amostragem. Entre os dias 29 a 31 de janeiro e no dia 02 de fevereiro observou-se um aumento das concentrações das partículas mais finas (estágios 4 e 5, filtro absoluto). Infelizmente, por falta de informações, este aumento de concentração não pode ser associado às condições meteorológicas como por exemplo, um evento de inversão térmica, que poderia explicar esses valores de concentração.

V.2.1.2.3. – Conclusão sobre a quantificação do material particulado atmosférico.

Durante os períodos de amostragem, a associação entre a variação nas concentrações do material particulado e os sistemas atmosféricos de grande escala foi distinta entre as duas estações consideradas. Essa associação é nítida durante o inverno principalmente, porque a circulação das massas de ar durante este período é bem marcada com a sucessão freqüente de frentes frias, enquanto que durante o verão sucedem-se períodos de grande instabilidade originando as chuvas fortes e os temporais, típicos de verão.

As informações obtidas a partir da análise dos diferentes gráficos apresentados permitiram concluir que durante o verão, a concentração do material particulado é principalmente associada à ocorrência ou não de eventos chuvosos. As partículas de maior diâmetro aerodinâmico (estágios 1 e 2 principalmente) se diferenciam das partículas mais finas tanto na área natural quanto na área urbana. Entretanto, nesta última, eventos de inversão térmica, se traduzem por um aumento relativo nas concentrações do material particulado mais fino (estágios 4, 5 e filtro absoluto). Comparando as duas estações, as concentrações mais baixas obtidas

durante o verão, em relação ao inverno, são a consequência da lavagem da atmosfera, mais eficiente durante o verão. As partículas mais finas, dominantes durante o período de inverno são associadas principalmente à contribuição oriunda das fontes móveis, ou seja, dos veículos automotores.

V.2.2. - Morfologia e mineralogia do material particulado atmosférico

Para estudar as formas e tamanhos das partículas empregou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para tal utilizou-se um equipamento JEOL JSM-5600-LV acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) instalado no NUPEGEL-ESALQ/USP.

Ao estudar a morfologia das partículas determina-se sua superfície ativa, a qual é um parâmetro importante para a efetividade da interação dessas partículas com o meio circundante. Para tal, o material particulado atmosférico foi coletado com o HiVol durante os períodos de Inverno de 1999 e de Verão de 2000.

É importante salientar que a separação granulométrica no impactador não é rigorosa. Em todos os estágios estão presentes partículas de todos os tamanhos, entretanto, em cada um dos estágios predominam as partículas com o diâmetro de corte correspondente.

V.2.2.1. – Cunha

Em Cunha, partículas de origem terrígenas e biogênicas foram encontradas em grandes quantidades nos primeiros estágios do HiVol durante o inverno. As partículas terrígenas resultantes do solo são minerais compostos principalmente de alumino-silicatos. Essas partículas crustais (Figura V.9.a.) são formadas, principalmente, por caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ ricas em Si e Al. Os alumino-silicatos contendo K e Fe, em fragmentos e placas (5-10 μm), podem ser illita-muscovita $[K_xAl_2Si_{(4-x)}Al_xO_{10}(OH)_2]$ - $[KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2]$ ou ortoclásio $[KAlSi_3O_8]$. Observou-se alguns fragmentos contendo a associação de Mg, K, Fe, Ti, o que sugere a presença de biotita $[K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH)_2]$. Aqueles contendo Na e Ca, e apresentando uma forma alongada, foram identificados como feldspatos plagioclásios $[(Na,Ca)Al(Si,Al)Si_2O_8]$. Em geral, essas partículas, que apresentam várias formas (principalmente angulosas e irregulares), em geral têm diâmetro superior a 10 μm .

Partículas desse tamanho são geralmente produzidas por fontes naturais, como a re-suspensão de poeiras do solo pelo vento. Algumas partículas de quartzo [SiO_2], cujo diâmetro situa-se entre 5 e 40 μm , foram também observadas. Essas partículas, também encontradas nos estágios mais finos, são menores (5 μm) e apresentam um aspecto mais alterado.

Partículas biogênicas, também presentes em praticamente em todos os estágios, são, entretanto, mais abundantes nos três primeiros estágios (Figura V.9.b.). Essas partículas são de fácil identificação, pois apresentam morfologia bastante típica. Por exemplo, a morfologia de um pólen é característica de sua própria espécie.

Nessas amostras, vários tipos de polens e esporos foram observados, apresentando diferentes formas: esférica, ovalada, bola murcha, coberta ou não de alvéolos ou espinhas. O tamanho dessas partículas varia entre 2 e 20 μm . Alguns polens de gramíneas foram identificados, bem como restos vegetais, fungos e bactérias.

As partículas biogênicas, quando analisadas ao EDS, apresentam um espectro caracterizado por um "background" importante que reflete o alto teor de carbono, associado a picos identificados como S, Cl, K, P e as vezes Zn. O enriquecimento em enxofre, observado em polens e esporos parece ser comum e já foi apontado em trabalhos anteriores por Mamane e Noll (1985) e por Mamane et al. (1992).

Partículas de halita [NaCl], misturas de sulfatos e outros sais, em cristais individualizados ou em aglomerados, evidenciando a existência de particulados de origem marinha, são observados, principalmente, nos primeiros estágios do impactador. O NaCl cristalizado (Figura V.9.c.) apresenta-se, em geral, sob a forma cúbica, característica da halita (Butor, 1976; Chabas e Lefèvre, 2000). O seu tamanho varia de 2 a cerca de 10 μm e sua origem é, sem dúvida, marinha (Junge, 1963). A halita é provavelmente cristalizada no próprio impactador durante a evaporação da gota d'água (solução salina) que colidiu contra o suporte do equipamento, deixando um rastro da sua forma inicial.

As partículas de sulfato quando associadas ao Na, Cl, S, Ca, K e Mg podem aparentar-se à polihalita [$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], ao gipso [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] ou à anidrita [CaSO_4]. A associação com o sódio pode sugerir a presença de glauberita [$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$] que também foi identificada no aerossol marinho por Zhou e Tazaki (1996). A morfologia dessas partículas é muito diversificada: cúbica, hexagonal, arredondada ou em baguetes ou eflorescências (Figura V.9.d.).

Figura V.9. – Fotografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de partículas atmosféricas, coletadas na área natural de Cunha. (a) partícula terrígena, (b) partícula biogênica (esporo), (c) partícula de halita cristalizada, (d) eflorescência de gipso, (e) partícula de sal apresentando figuras de dissolução e o rastro de sua forma inicial, (f) aglomerado de partículas de diversas origens.

Além da origem marinha, esse material pode originar-se de fontes antrópicas ou das transformações físico-químicas atmosféricas.

Durante o período de verão, observa-se a presença de numerosos aglomerados de partículas de origens diversas (gipso, halita, alumino-silicatos, etc.). Esses aglomerados apresentam diâmetros entre 25 e 40 μm (Figura V.9.f.). As partículas crustais são menores que aquelas observadas durante o inverno e bem menos angulosas. As partículas biogênicas estão ainda presentes em grande quantidade, concentrando-se principalmente no segundo estágio do impactador. Durante o verão, os cristais de sal apresentam figuras de dissolução (Figura V.9.e.).

V.2.2.2. - Faculdade de Medicina

Em São Paulo, a presença de partículas crustais e/ou biogênicas não é tão significativa quanto em Cunha, mas quando presentes, apresentam o mesmo tipo de composição e de morfologia.

Partículas orgânicas de origem antrópica são preponderantes, principalmente nos estágios mais finos, apesar de serem observadas também nos outros estágios. Esse tipo de partícula apresenta-se sob forma irregular, com aspecto esponjoso (Figuras V.10.a. e V.10.b.). São constituídas de partículas muito pequenas ($<0,5 \mu\text{m}$) associadas entre si (aglomerados) e são ricas em C, S e, às vezes, em Fe, Cu e Zn. Sua origem é associada à combustão incompleta de óleo diesel e gasolina (Mamane et al., 1986; Zou e Hooper, 1997; Piña et al., 2000). As partículas mais comuns apresentam-se com diâmetro superior ao diâmetro de corte do impactador (5-10 μm). Nos primeiros estágios, elas podem atingir 25 μm de diâmetro e podem estar associadas no filtro com partículas de sal, partículas crustais e cinzas.

Foram também encontradas em todos os estágios, partículas de ferro (Figura V.10. d,f.) e titânio (Figura V.10.e.), entretanto, elas concentram-se nos estágios mais finos. São partículas esféricas individualizadas, cujo tamanho é inferior ou igual a 1 μm . Podem também ocorrer associadas entre si, formando aglomerados (Figura V.10.c.). Essas partículas parecem ser produzidas por processos de combustão industrial ou atividades relacionadas a metalurgia (Rojas e Van Grieken, 1992; Lichtman e Mroczkowski, 1985; Mamane et al., 1986; Piña et al., 2000). Encontram-se também partículas de ferro (óxidos de ferro) com tamanho maior que 5 μm , provavelmente de origem natural (erosão do solo pelo vento).

Figura V.10. – Fotografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de partículas atmosféricas coletadas na área urbana da Faculdade de Medicina. (a) partícula esponjosa oriunda dos processos de combustão, (b) detalhe da fotografia (a), (c) associação de partículas metálicas, (d) partícula esférica de Ferro, (e) partícula esférica de Titânio, (f) partícula de Ferro associada com uma partícula esponjosa, (g) "flor" de halita, (h) baguetes de sulfato de cálcio.

Segundo esses mesmos autores, as partículas de titânio poderiam ter origem antrópica (tintas, metalurgia), mas podem também estar associadas à fração argila do solo, na forma de mineral secundário como por exemplo o anatásio [TiO₂].

Enfim, a presença de partículas de sal nos primeiros estágios pode ser explicada pelas entradas freqüentes de brisa marítima na cidade de São Paulo. Essas partículas podem ser encontradas sob forma individualizada ou em clusters (10 µm). Elas têm as mesmas composições que as partículas encontradas em Cunha. Durante o verão observou-se, no material particulado coletado, partículas de NaCl com morfologia muito diferente: apresentam-se sob forma de bolinhas, ou “flores” devido provavelmente ao efeito de dissolução ou desidratação da halita (Figuras V.10.g.).

O aerossol da cidade de São Paulo caracteriza-se ainda pela presença significativa de partículas de sulfato, oriundas principalmente das transformações físico-químicas atmosféricas. Foram encontradas partículas de [CaSO₄] (anidrita) cuja forma em baguete é característica (Figura V.10.h.). A abundância dessas partículas pode ser explicada pelo alto índice de construções civis na cidade. O sulfato de cálcio e amônio presentes têm como origem a reação dos sulfatos ácidos com a calcita [CaCO₃]. É conhecida a formação do gipso pela ação de SO₂ com o calcário dos edifícios em condições úmidas (Ausset et al., 1994; Xavier, 1987). Durante o verão, além do que já foi comentado, a composição do material particulado é muito semelhante à do inverno.

VI.2.2.3. - PEFI

As partículas atmosféricas coletadas no PEFI apresentam características que representam uma combinação do que foi encontrado na área natural de Cunha e na área urbanizada da Faculdade de Medicina. Assim, nos primeiros estágios, as partículas são predominantemente de origem biogênicas (Figura V.11.a.) e terrígenas (Figura V.11.b.), apresentando o mesmo tipo de características daquelas encontradas em Cunha. Isso se explica pelo fato de que o PEFI, além de estar situado numa área muito urbanizada, representa também uma área onde o solo e a vegetação constituem um componente significativo. Partículas terrígenas resultantes do solo, tais como o quartzo ou a caolinita, e a presença de polens ou esporos eram então esperadas.

Partículas de sal (Figura V.11.c.) e sulfatos (Figura V.11.d.) foram também identificadas, e apresentam-se isoladas ou em aglomerados. Como foi sugerido através das observações feitas na Faculdade de Medicina e Cunha, além de ter uma origem marinha, as partículas de sulfato podem ser oriundas de fontes antrópicas ou de transformações físico-químicas atmosféricas.

Figura V.11. – Fotografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de partículas atmosféricas coletadas na área urbana do PEFI. (a) partícula de aluminossilicato, (b) partículas biogênicas (polens e esporos), (c) partícula de sal cristalizada, (d) partícula de sulfato de cálcio, (e) partícula antropogênica esponjosa, (f) partícula de carbono ("soot") de origem antrópica, (g) partícula esférica de Ferro.

A presença de anidrita pode ser explicada pelo alto índice de construções civis da cidade de São Paulo circundando o PEFI, já que estas partículas foram também identificadas no aerossol coletado na Faculdade de Medicina, no centro da cidade.

Partículas antrópicas, principalmente acumuladas nos estágios mais finos, foram identificadas e apresentaram as mesmas características daquelas observadas na Faculdade de Medicina. Além de partículas esponjosas (Figura V.11.e.), foram encontradas partículas esféricas constituídas essencialmente de carbono e apresentando cavidades. São partículas chamadas de "soot", oriundas também de processos de combustão (Figura V.11.f.).

Ainda nos estágios mais finos, foram encontradas, em menores proporções, partículas metálicas esféricas de ferro (Figura V.11.g.).

Durante o período de verão, observa-se a presença de numerosas partículas de origens diversas (gipso, halita, alumino-silicatos, partículas biogênicas, esponjosas, metálicas) associadas entre si. Durante esses períodos, observa-se menor quantidade de partículas de gipso, e as partículas de sal apresentam figuras de dissolução.

Contudo, os resultados da observação do material particulado atmosférico coletado indicaram a presença de vários tipos de partículas cujo tamanho, morfologia e composição auxiliam na determinação de sua origem natural ou antrópica. Assim, a influência antrópica da cidade de São Paulo na área do PEFI é caracterizada pela presença de partículas oriundas dos processos de combustão veicular ou industrial (partículas esponjosas, metálicas e "soots"), bem como um componente natural do material particulado atmosférico através de partículas de alumino-silicatos e biogênicas. A influência das entradas da brisa marítima traduziu-se pela presença de partículas de sal, principalmente. São essas partículas de diversas origens que podem ter um impacto direto ou indireto (depositando-se sobre o solo) sobre a vegetação da floresta urbana do PEFI. Além disso, em nenhum dos locais foram observadas diferenças significativas nas características do material particulado entre os períodos diurno e noturno. Entretanto, alguns aspectos relevantes permitem diferenciar as coletas realizadas no inverno daquelas efetuadas no verão, bem como fazer a distinção entre cada local escolhido: área natural de Cunha, área urbana da Faculdade de Medicina e área de vegetação urbana do PEFI.

V.2.3. – Composição química do extrato aquoso do material particulado atmosférico

Os extratos aquosos permitem avaliar a quantidade de elementos solúveis e que podem apresentar um impacto importante tanto para a saúde humana, bem como para os solos e os corpos d'água.

Para tal, foram consideradas as amostras do material particulado coletadas com o MiniVol em Cunha e São Paulo, durante o inverno de 1999, de 1 até 19 de julho e de 17 até o 31 de julho, respectivamente. Para o verão de 2000, o período de amostragem engloba o início do mês de janeiro (dia 4 a 14) em Cunha e o início de fevereiro (do 2 até 4) em São Paulo.

Na Tabela V.8. são apresentados as estatísticas para as concentrações das espécies químicas nos extratos aquosos das amostras coletadas em São Paulo e Cunha. Em São Paulo foram coletadas 17 amostras sendo 14 no inverno e 3 no verão, enquanto que em Cunha coletou-se um total de 18 amostras, sendo 9 no verão e 9 no inverno. As concentrações médias dos íons e elementos traço são apresentadas sob forma gráfica, na Figura V.12.

SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Zn, Fe, Al, Ba, Cu, Pb, Mn e Ni são as espécies químicas que predominam nos extratos aquosos da cidade de São Paulo, enquanto que em Cunha são o Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Zn, e Ni. Os valores médios das concentrações, para a maioria dessas espécies, foram mais altos durante o inverno, e mais significativos em São Paulo do que em Cunha. Essas observações também foram feitas para o material particulado. O comportamento das espécies químicas consideradas parece ser associado aos eventos de chuva ocorridos durante o verão. Como já foi mencionado, a precipitação promove a lavagem da atmosfera, removendo uma grande parte dos poluentes através de sua diluição, o que se traduz por uma diminuição das concentrações. Forti et al. (1990) mostraram que durante a estação seca, as espécies solúveis são removidas da atmosfera por sedimentação, impactação ou arrastamento. O cálcio é principalmente removido pela deposição úmida, o sódio por deposição seca e K, Mg e Cl por ambos os processos. As concentrações desses elementos são cerca de 60% mais altas durante o inverno do que durante o verão, em Cunha. Na área urbana, o sódio está quase ausente durante o verão, ou não apresenta diferença significativa entre as duas estações enquanto que o Cl e Ca apresentam uma variação de cerca de 25 a 30% entre as duas estações, indicando uma contribuição maior de suas fontes durante o inverno.

Tabela V.8. - Composição química do extrato aquoso do material particulado coletado em São Paulo e em Cunha durante os períodos de verão e inverno, e para o conjunto total das amostras (Total).

Espécie	São Paulo						Cunha					
	Verão		Inverno		Total		Verão		Inverno		Total	
	MA	Desv.	MA	Desv.	MA	Desv.	MA	Desv.	MA	Desv.	MA	Desv.
(µg.m ⁻³)												
Na ⁺	0,01	0,02	1,68	2,59	1,38	2,42	1,39	2,20	8,71	10,3	5,05	8,13
NH ₄ ⁺	0,67	0,48	1,93	1,18	1,71	1,18	0,45	0,48	1,19	1,16	0,82	0,94
K ⁺	0,47	0,20	0,47	0,33	0,47	0,31	0,12	0,08	9,80	6,80	4,96	6,83
Mg ²⁺	0,14	0,06	0,15	0,09	0,15	0,08	0,02	0,02	0,08	0,08	0,05	0,06
Ca ²⁺	0,72	0,33	0,97	0,53	0,93	0,50	0,01	0,03	0,75	0,73	0,38	0,63
Cl ⁻	0,66	0,46	0,98	0,76	0,93	0,72	0,19	0,11	13,6	8,55	6,91	9,07
NO ₃ ⁻	0,32	0,32	2,79	2,14	2,35	2,16	0,03	0,06	1,61	4,33	0,82	3,08
SO ₄ ²⁻	3,44	1,64	4,98	1,92	4,71	1,92	1,45	0,90	5,59	1,64	3,52	2,49
(ng.m ⁻³)												
Al	6,70	11,6	54,3	41,1	45,9	41,7	nd	nd	39,6	99,7	19,8	71,4
Ti	0,99	1,54	2,07	1,42	1,87	1,47	0,78	0,78	0,96	2,88	0,88	2,05
V	2,80	0,70	6,00	2,60	5,45	2,64	0,40	0,60	1,20	1,80	0,79	1,38
Mn	6,10	2,30	18,9	10,4	16,7	10,7	3,00	2,70	7,70	7,20	5,36	5,84
Fe	63,9	15,0	97,0	49,3	91,2	46,6	Nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	81,9	76,7	118	95,6	112	91,4	17,5	6,80	221	282	119	220
Ni	4,20	1,00	18,1	16,8	15,6	16,1	1,30	0,20	55,3	47,1	28,3	42,6
Cu	9,40	2,90	29,3	45,7	25,8	41,9	3,40	1,75	4,00	4,60	3,59	2,75
Pb	10,3	5,50	16,6	8,80	15,5	8,54	2,00	1,20	13,2	5,80	7,62	7,06
Co	0,10	0,05	1,10	0,95	0,96	0,95	nd	nd	0,20	0,30	0,11	0,22
Cd	0,60	0,40	2,10	1,30	1,79	1,37	0,10	0,05	0,50	0,30	0,26	0,29
Ba	25,3	9,10	46,9	19,3	43,1	19,6	nd	nd	6,90	10,6	3,46	8,07
Rb	0,95	0,51	1,79	0,79	1,63	0,83	0,52	0,16	2,95	1,59	1,74	1,66
Sr	3,28	2,71	3,98	1,49	3,86	1,67	0,51	0,22	3,37	1,41	1,94	1,77

(MA: média aritmética e Desv.: desvio padrão).

Figura V.12. – Concentração de íons maiores e elementos traço durante os períodos de Inverno e Verão, nos dois locais de amostragem.

As concentrações de elementos traço são mais altas na área urbana do que na área natural tanto durante o inverno, quanto durante o verão. Entretanto, em Cunha, durante a estação seca, Zn e Rb apresentaram valores mais significativos.

As principais fontes de Ba e Pb em atmosfera urbana são as emissões veiculares (Ondov et al., 1982; Johnson, 1988) e a presença de Mn, Zn, Cd, Cu, Cr e Sr é atribuída às atividades industriais (Kowalczyk et al., 1982; Gordon, 1980). Segundo Kowalczyk et al. (1982), As, SO_4^{2-} , NO_3^- , V e Ni são oriundos da combustão de combustíveis fósseis, tanto em áreas naturais quanto rurais. Na cidade de São Paulo, Andrade et al. (1994) associaram o Mn, Zn e Pb às indústrias de transformação de metais e fundições, e, o V e Ni à combustão de óleo diesel e combustíveis fósseis.

Os solos intemperizados do Estado de São Paulo são principalmente constituídos por caolinita, quartzo, gibbsita e óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e titânio. Assim a composição de partículas oriundas do solo deve refletir a sua constituição. Teores altos em Al e Si, e, em menor proporção, de Fe e Ti são esperados. O ferro, devido à sua sensibilidade às condições de óxido-redução, é mais facilmente mobilizado do que o Al, constituinte da estrutura dos aluminossilicatos. Porém, as concentrações elevadas de Fe em relação ao Al, encontradas na área urbana podem ser atribuídas a fontes antrópicas, como foi observado anteriormente, através do MEV. Weber et al. (2000), em um estudo realizado na Alemanha com objetivo de identificar as diferentes espécies de ferro em aerossóis coletados em áreas rural e urbana, mostraram que na área rural, os silicatos de ferro (II) e ferro (III) predominam. Os autores identificaram também a presença de goethita, hematita e magnetita. Observaram ainda concentrações mais altas de ferro em áreas urbanas, em relação às áreas rurais e sugerem que a incineração de lixo e as emissões veiculares são as maiores responsáveis pela presença de ferro no material particulado atmosférico fino. No inverno, concentrações mais altas de partículas terrígenas podem ser esperadas, pois elas são principalmente produzidas pela ação mecânica do vento na superfície, mecanismo que, em geral, depende da umidade do solo (Güllü et al., 1998; Al Momani et al., 1998). Como durante o verão a ocorrência das precipitações é mais alta, a geração de partículas tem sido provavelmente reduzida, o que pode explicar a ausência do Al no extrato aquoso de Cunha durante esta estação do ano. Em São Paulo, a concentração do Al é 88% mais alta durante o inverno do que durante o verão. Para o Ti, essa diferença entre as duas estações situa-se em torno de 52% e 19% em São Paulo e Cunha, respectivamente.

Embora o K seja também um elemento constitutivo de minerais tais como illita, feldspato e micas (biotita, muscovita), sua concentração nos solos das áreas estudadas não é tão significativa, o que sugere uma fonte não terrígena para este

elemento. Em Cunha, onde a concentração do potássio é alta durante o inverno, a existência de outras fontes torna-se muito provável. Segundo Calloway et al. (1989), o K oriundo de fontes crustais é relativamente insolúvel em água e pressupõem-se que a a fonte significativa de potássio seja biogênica, entre elas a combustão de madeira. Oriundo da combustão, ele se associa com um ânion e torna-se solúvel. Entretanto, outras fontes de potássio são associadas a fertilizantes, polens e sementes, aerossóis biogênicos e queima de biomassa. A exudação da vegetação também emite partículas para a atmosfera (Lovett e Lindberg, 1992). Os sais solúveis assim produzidos tais como (K_2SO_4) podem explicar a presença de K^+ e SO_4^{2-} nas águas de chuva e nos aerossóis. Echalar et al. (1995) e Artaxo et al. (1990) mostraram que o potássio pode ser um traçador de queima de biomassa. A associação de K e Cl liberados durante a queima de biomassa também foi comprovada por Sequeira et al. (1998). Em Cunha, lareiras e fogueiras são freqüentemente acesas durante o inverno, devido à ocorrência de temperaturas baixas (temperatura mensal média de 6°C), o que pode justificar concentrações de potássio mais altas durante o inverno do que durante o verão. Na área urbana, as concentrações de K não apresentaram uma variação significativa entre as duas estações, indicando provavelmente uma fonte antrópica constante.

Durante o inverno, em Cunha, as concentrações de Na e Cl foram 84% e 99% mais altas do que no verão, e, em São Paulo foram 99% e 33% mais altas, respectivamente. Isso sugere a presença de uma fonte mais intensa durante a estação seca. A presença de Na e Cl em atmosfera urbana é relacionada a fontes marinhas (Thurston e Spengler, 1985), emissões veiculares somente para o cloreto (Ondov et al., 1982; Kitto, 1993) e aerossóis terrígenos. Segundo Ondov et al. (1982), a razão Cl/Na em emissões veiculares determinadas em estudos realizados em túneis, é da ordem de 0,22. O sódio é geralmente utilizado como referência na determinação de uma contribuição marinha em partículas atmosféricas. Na água do mar, a razão Cl/Na é 1,8 (Duce e Hoffmann, 1976) e varia de 1,0 a 1,7 em aerossóis marinhos (Cauer, 1951; Chesselet et al., 1972). Em um estudo realizado nas cidades de Ubatuba, São José dos Campos e Campos do Jordão, Vieira et al. (1988) mostraram um decréscimo da razão Cl/Na em aerossóis marinhos em direção ao interior do continente.

Em Cunha, a razão Cl/Na é de 1,4 durante o inverno o que indica uma contribuição marinha. De fato, a proximidade da costa pode contribuir na presença significativa de cloreto. Durante o verão, a razão diminui para 0,14 indicando uma contribuição menor das fontes marinhas. Entretanto a concentração do sódio não é desprezível ($1,4 \mu g.m^{-3}$ contra $8,7 \mu g.m^{-3}$ no verão), o que implica a existência de outras fontes tais como o solo (feldspatos plagioclásios) e a vegetação, durante o verão (Forti e Moreira-Nordemann, 1991).

Em São Paulo, durante o inverno, as concentrações de Cl e Na são mais baixas do que em Cunha (1,0 e 1,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ versus 13,6 e 8,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente) o que sugere uma contribuição bem menor das fontes marinhas em São Paulo do que em Cunha. O valor da razão Cl/Na (0,58) indica um déficit de cloreto em relação ao sódio. Uma perda de cloreto por desidratação ou acidificação foi mencionada por Johansen et al. (1999 e 2000). Os autores explicam que concentrações baixas de cloreto podem ser relacionadas ao contato de uma massa de ar marítima com uma massa de ar continental enriquecida em poluentes tais como SO_4^{2-} e NO_3^- . A mistura das massas de ar provoca a acidificação das partículas de aerossóis por H_2SO_4 e HNO_3 e conseqüentemente a volatilização de HCl, segundo as reações (V.1) e (V.2), (Sturges e Barrie, 1988):

Durante o verão, a razão Cl/Na é muito alta (>60) devido a concentração do Na muito baixa. Entretanto, isso indica que durante esta estação do ano, a contribuição das fontes marinhas torna-se insignificante e que o Cl atmosférico provem provavelmente de fontes antrópicas.

O sulfato e o nitrato, na atmosfera, resultam da oxidação de espécies contendo S- e N-, produzidas tanto por fontes naturais, quanto por atividades antrópicas. Para o enxofre, as principais fontes naturais são marinhas (produção de DMS pelo plâncton) (Andreae, 1986; Pandis et al., 1994). Para as fontes antrópicas, a combustão de combustíveis fósseis e as atividades industriais são as principais responsáveis pela emissão de espécies de enxofre na atmosfera.

Considerando ainda o Na como referência, pode-se estimar a fração não marinha de sulfato. A razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ na água do mar é igual a 0,252 (Millero e Sohn, 1992). Segundo Mihalopoulos et al. (1997), a fração não marinha pode ser calculada segundo a equação (V.3):

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{não marinho}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{amostra}} - [\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+]_{\text{água do mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{amostra}} \quad (\text{V.3})$$

Em Cunha, a fração não marinha de SO_4^{2-} = 3,43 e 1,105 no inverno e no verão, respectivamente. Em São Paulo, os valores atingem 4,56 e 3,44 no inverno e no verão, respectivamente. A Tabela V.9. apresentam os valores obtidos para as frações marinha e não marinha para Cunha e São Paulo, durante cada estação. Em Cunha, 39% do sulfato são oriundos do oceano durante o inverno contra 24% durante

o verão. Na área urbana, somente 8% apresentam uma origem marinha durante o inverno, enquanto que durante o verão, a fração marinha é desprezível devido à alta concentração de sulfato total.

Tabela V.9. – Frações não marinha e marinha de sulfato, em $\mu\text{g.m}^{-3}$, estimadas para cada local de estudo e cada período de amostragem.

Fração	Local	Verão	Inverno
		(μg.m ⁻³)	
Não marinha	Cunha	1.1	3.4
	São Paulo	3.4	4.6
Marinha ⁻	Cunha	0.4	2.2
	São Paulo	0.0	0.4

Para avaliar as fontes dominantes das diferentes espécies químicas presentes no extrato aquoso de cada local, efetuou-se uma análise de fatores para o conjunto de elementos amostrais, com rotação Varimax. Para tal, selecionou-se as espécies químicas que apresentaram coeficientes de correlação mais altos entre si. O resultado dessa análise é apresentado na Tabelas V.10.

Tabela VI.10. – Resultado da análise de fatores com rotação Varimax e extração de três fatores para São Paulo e de dois fatores para Cunha. Os valores em negrito são os valores que apresentaram o peso mais alto.

SÃO PAULO					CUNHA			
Variável	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comunalidade	Variável	Factor1	Factor 2	Comunalidade
K ⁺	0,12	0,12	0,91	0,85	Mg ²⁺	0,58	0,53	0,61
Ca ²⁺	0,41	0,26	0,78	0,85	K ⁺	0,84	0,37	0,84
NH ₄ ⁺	0,25	0,89	0,06	0,86	Ca ²⁺	0,93	0,04	0,87
NO ₃ ⁻	0,19	0,80	0,41	0,84	Cl ⁻	0,84	0,37	0,84
SO ₄ ²⁻	0,17	0,88	0,15	0,82	SO ₄ ²⁻	0,78	0,48	0,83
Al	0,60	0,63	0,36	0,89	Al	0,11	0,89	0,81
Mn	0,82	0,19	0,42	0,89	Mn	0,18	0,73	0,56
Ni	0,95	0,16	0,16	0,95	Zn	0,44	0,05	0,20
Pb	0,67	0,57	0,01	0,77	Pb	0,90	0,32	0,92
Co	0,95	0,19	0,14	0,96	Rb	0,68	0,39	0,62
Cd	0,81	0,43	0,20	0,90				
Ba	0,71	0,40	0,47	0,88				
Variancia	69%	14%	11%		Variancia	66%	13%	

Para a cidade de São Paulo, foram necessários três fatores para explicar a variância na composição das amostras. Este fato é devido à complexidade de fontes existente no local. O Fator 1 possui carga alta em metais pesados, oriundos principalmente dos motores a explosão dos veículos e das indústrias de transformação. O Fator 2 foi atribuído aos processos de transformação na atmosfera, principalmente das conversões gás-partículas e, finalmente, o Fator 3 foi associado a fontes oriundas das construções civis.

Na região de Cunha, os resultados da análise de fatores não indicaram fatores nitidamente associados com fontes marinhas ou biogênicas (mesmo a queima de biomassa). O primeiro fator evidencia mais uma mistura dessas fontes, enquanto que o segundo pode ser associado ao solo (re-suspensão de alumino-silicatos).

Similitudes no comportamento das concentrações das espécies consideradas podem ser devidas a uma fonte comum ou então a um fator comum, tal como a meteorologia local. A variação de concentração das espécies estudadas foi relacionada com os parâmetros meteorológicos tais como a direção do vento e a origem das massas de ar, bem como os sistemas de grande escala (situações sinóticas) que passaram pelo Brasil durante o inverno. O período de verão não foi aqui considerado porque em São Paulo, a duração da amostragem foi curta e em Cunha somente uma direção do vento foi predominante durante a amostragem. Para o período de inverno, as trajetórias de parcelas de ar que chegaram em cada local de estudo foram calculadas utilizando-se o modelo numérico de cálculo de trajetórias da Universidade de São Paulo (MASTER-IAG/USP) baseado em dados de campos de vento tridimensional. Este campo de vento é simulado pelo modelo numérico de mesoescala RAMS ("Regional Atmospheric Modeling System"), cujos detalhes estão descritos em Montero et al. (2001) e Sánchez-Ccoyllo (2000a, 2000b). Para a área de Cunha (Figura V.13.a.), as trajetórias de chegada ("backward trajectory") calculadas, correspondendo a cada dia de amostragem, indicaram que 100% das massas de ar que atuaram durante este período originaram-se do oceano. Para a cidade de São Paulo (Figura V.13.b.), observa-se que cerca de 40% das trajetórias originaram-se do continente, enquanto que cerca de 60% provieram do oceano. Entretanto, as trajetórias oriundas do oceano foram muito mais próximas da costa em São Paulo do que em Cunha. Assim, a composição química do material particulado analisado reflete a origem distinta das massas de ar, como já mencionado. As espécies predominantes em Cunha são Na^+ , K^+ , Cl^- e SO_4^{2-} , para os íons maiores, sendo que 39% do sulfato foi estimado como oriundo do mar, indicando uma contribuição marinha mais significativa; enquanto que para a cidade de São Paulo, NO_3^- , SO_4^{2-} e, em menores concentrações, Na^+ e NH_4^+ são as espécies dominantes.

Figura V.13. – Trajetórias de chegada em Cunha (a) e em São Paulo (b), atingindo 100m acima da superfície para o período de amostragem efetuado durante o Inverno de 1999. A escala vertical indica a altura acima do nível do mar. (SP = Estado de São Paulo). Segundo Sánchez-Ccoyllo, comunicação pessoal.

Na área urbana, estimou-se que somente 8% do sulfato tinham origem marinha. Entretanto, a contribuição dos metais traço, mais significativa em São Paulo do que em Cunha, traduz razoavelmente a origem continental das massas de ar que atuaram durante o período estudado.

Em uma escala espacial menor, as concentrações das espécies consideradas foram associadas com a direção do vento predominante para cada dia de amostragem, em cada local estudado. As Figuras V.14. e V.15., através de rosas de vento, indicam a variação média de concentração das espécies estudadas em função da direção do vento, para as áreas de Cunha e de São Paulo, respectivamente. Para a área natural de Cunha (Figura V.14.), observou-se que:

- as concentrações de todos os íons maiores (Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NO_3^- , NH_4^+) foram as mais altas em situação de vento soprando do SE, com trajetórias de massas de ar provindo essencialmente do mar. A concentração dessas espécies é menor em situação de vento soprando do NE, ou seja, do continente. Os teores mais baixos foram relacionados a ventos do setor SW, de origem variável.
- os metais traço, Al, Ni, Mn, Ba, Cd, Ti e Co apresentaram concentrações mais altas para ventos do setor NE, e menores para ventos do setor SE.
- as concentrações de Cu foram mais altas para ventos soprando do SE.
- Zn apresenta concentrações mais altas com a ocorrência de ventos do setor SW.
- Pb, Rb e Sr apresentam um comportamento similar, com concentrações mais altas em situações de ventos soprando do SW e NE.
- as mais altas concentrações de V foram associadas a ventos soprando do SE.

Figura V.14. - Concentração média de cada espécie química considerada em função da direção do vento, para o período de Inverno, na área natural de **Cunha**.

Para a área urbana de São Paulo (Figura V.15.), além do período de calmaria, durante o qual a maioria dos elementos considerados apresentaram concentrações mais altas, pode-se associar também o comportamento das espécies químicas com uma direção predominante do vento:

- as entradas marítimas com direções de ventos no sector SE principalmente se traduzem pela presença mais significativa de cloreto e de sódio.
- a grande maioria de todos os metais traço e outros íons (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al, Fe, Zn, Ba, Mn, Ni, Cu, Pb, Br, Ti, V, Sr, Cd, Rb, Co e As), são preponderantes com direções do vento no primeiro quadrante (NE e E). Observando o mapa de localização das principais grandes indústrias potencialmente poluidoras da Região Metropolitana de São Paulo (Figura V.16.), percebe-se que essas direções predominantes de vento correspondem as áreas de maior concentração de indústrias, justificando deste modo concentrações mais altas de metais traço.
- Ca, Mg, Mn, Al e Ti apresentaram também concentrações altas no setor NW.

Andrade et al. (1994) mostraram uma correlação entre fontes industriais e vento do setor NE bem como os do setor SE (brisa marítima), enquanto que fontes associadas aos processos de combustão e a re-suspensão de poeira do solo foram anticorrelacionadas com a brisa marítima.

Figura V.15. - Concentração média de cada espécie química considerada em função da direção do vento, para o período de Inverno, na área urbana de **São Paulo**.

Figura V.16. – Tipo e localização das indústrias ativas na Região Metropolitana de São Paulo, com atividades potencialmente contaminadoras. (Em Leão, 1998).

Analisando os resultados obtidos ao longo da escala temporal correspondente ao período de amostragem para cada um dos locais estudados, a área de Cunha novamente distingue-se da cidade de São Paulo. A variação das concentrações para os cátions, ânions e metais traço está apresentada sob forma gráfica nas Figuras V.17. e V.18. para Cunha e São Paulo, respectivamente. A interpretação da variação de concentração dessas espécies é dificultada pela complexidade das fontes de material particulado e de sua constituição, como já foi evidenciado anteriormente.

Entretanto, para a área natural (Figura V.17.), podemos observar que:

- nos dias 04, 05 e 08 de julho, uma frente fria estava localizada no Estado de São Paulo e o K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Pb e V apresentaram concentrações elevadas, principalmente no dia 04 de julho. No dia 05, 29 mm de precipitação foram registrados e as concentrações tenderam a diminuir. Baixas concentrações de Na^+ , NH_4^+ , Zn, Mn, Sr, V e Cd foram observadas durante a passagem de frente fria. A concentração elevada de Zn no dia 05 não está sendo explicada.
- no dia 10 de julho, NH_4^+ , NO_3^- , Ba, Mn, Pb, Sr, e K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , e Mg^{2+} apresentaram concentrações muito elevadas. Durante esta noite, um grupo de visitante permaneceu nas proximidades da área de amostragem e uma grande fogueira foi acesa. Além de prejudicar a coleta, a concentração elevada destes elementos pode ser devida à queima de madeira, como já foi mencionado anteriormente.
- Em condições mais estáveis da atmosfera (Alta Polar e Alta Subtropical), as concentrações de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- foram mais elevadas (dias 01, 02, 06, 09 e 10 de julho).
- No dia 03 de julho, as concentrações de Ni, Mn, Pb, Rb, Sr, Cd e do material particulado também foram altas. Neste dia, a velocidade do vento foi a mais forte ($2,87 \text{ m.s}^{-1}$) com rajadas de vento a $7,0 \text{ m.s}^{-1}$ e a umidade relativa do ar a mais baixa (69,7%) do período de amostragem, o que pode sugerir que a contribuição da re-suspensão de poeira do solo foi maior, pois estes elementos têm origem terrígena. Diversos metais são adsorvidos ou co-precipitados com óxidos ou hidróxidos de Fe, Mn, e Al bem como minerais argilosos e, a análise do material particulado por Microscopia Eletrônica, evidenciou a presença significativa deste tipo de partículas, em Cunha.

CUNHA

Figura V.17. – Variação da concentração de cada espécie química analisada ao longo do período de amostragem durante o Inverno de 1999, para a área de Cunha.

Para a área urbana (Figura V.18.), observa-se que a variação de concentração das espécies químicas é associada a variação de concentração do material particulado, conforme já foi discutido no item V.2. Assim, observa-se que:

- para a maioria das espécies, as concentrações mais elevadas correspondem aos dias 19, 23, 24, 26 e 29 de julho, onde a ocorrência de inversões térmicas foi registrada. Nestes dias, as condições sinóticas que atuaram foram: Alta subtropical do Atlântico Sul e Alta polar associadas com velocidades de vento fracas e baixa umidade relativa do ar, como já foi evidenciado por Sánchez-Ccoyllo (1998).
- as concentrações mais baixas, entretanto, foram observadas principalmente nos dias 20 a 22, 28 e 29 e 31 de julho, períodos de passagem de frentes frias associadas a velocidade do vento mais alta, precipitação e umidade relativa alta (Sánchez-Ccoyllo, 1998);
- além disso, se for associar a variação de concentração com o dia da semana, observa-se que na Segunda feira (dias 19 e 26 de julho) as concentrações foram mais altas do que no Sábado (dia 31 de julho) onde as concentrações foram mais baixas.

Assim, as concentrações das espécies químicas analisadas no extrato aquoso do material particulado coletado durante o inverno de 1999 e o verão de 2000, são mais altas na área natural do que na área urbana, e mais altas durante o inverno do que durante o verão.

Em Cunha, a predominância dos íons Na^+ , K^+ , Cl^- e SO_4^{2-} foi atribuída a fontes naturais, tais como o oceano, a vegetação e o solo. A concentração média de todos os íons maiores foi mais alta em situações de vento soprando na direção SE, enquanto que, ventos na direção NE foram associados com concentrações mais elevadas para a maioria dos metais. Considerando as situações sinóticas ao longo do período de amostragem observou-se que concentrações mais altas de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} foram associadas com passagens de frentes frias enquanto que, situações de Alta Polar e Anticiclone Subtropical induziram concentrações mais elevadas de Na^+ e K^+ , Mg^{2+} e Cl^- , sugerindo uma contribuição relativamente constante de suas fontes.

Em São Paulo, a variação de concentração das espécies químicas segue a variação de concentração do material particulado. Os picos de concentração observados foram principalmente associados com a ocorrência de inversões térmicas, o que já foi evidenciado na cidade de São Paulo por Almeida (1988).

SÃO PAULO

Figura V.18 – Variação da concentração de cada espécie química analisada ao longo do período de amostragem durante o Inverno de 1999, para a área de São Paulo.

Figura V.18. (continuação) – Variação da concentração de cada espécie química analisada ao longo do período de amostragem durante o Inverno de 1999, para a área de São Paulo.

Favorecidos pela estabilidade atmosférica e as inversões térmicas, os processos de conversão gás-partículas devem acentuar-se, fato este que se traduz por concentrações mais elevadas de sulfato, amônio e nitrato. A concentração dos metais, principalmente Fe, Al, Pb, Ni, Mn, Br, Cu, Cd, Co, Rb e Sr; também é alta e, além de ser associada a menor dispersão dos poluentes, pode ser devida à alteração da atividade econômica e tráfego de veículos ao longo do período estudado. Além disso, observou-se que as concentrações médias de sódio e cloreto foram mais elevadas com ventos soprando na direção SE, indicando uma origem marinha, enquanto que para a maioria dos metais, concentrações mais elevadas foram associadas com

ventos do setor NE, E e NW, indicando uma preponderância das fontes antrópicas pois a maioria da atividade industrial da RMSP localiza-se ao NE e NW da cidade de São Paulo. Finalmente, com a passagem de frentes frias as concentrações das espécies químicas analisadas tendem a diminuir enquanto que durante situações sinóticas mais estáveis (Alta Polar e Atlântico Subtropical), as concentrações aumentam.

V.3. - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DE CHUVA

A composição da água de chuva é determinada pela origem do vapor d'água e pelos íons adquiridos ou perdidos durante o seu transporte a través da atmosfera.

Amostras de águas de chuva foram coletadas por evento, em Cunha, no PEFI e na Faculdade de Medicina, durante o período de amostragem dos aerossóis, ou seja, durante o inverno de 1998, o verão de 1999, o inverno de 1999 e o verão de 2000. A análise dos resultados obtidos será realizada distinguindo-se as espécies inorgânicas (íons maiores e metais traço) em vez de descrever os resultados em função da cada local de estudo.

V.3.1. - Espécies inorgânicas

As concentrações obtidas para cada espécie química considerada e os valores de pH estão resumidos na Tabela V.11. Em algumas amostras, o pH não foi medido devido à falha do equipamento. Os valores de pH medidos foram levemente inferiores a 5,6 seja na área natural de Cunha, seja na área urbana (PEFI e Faculdade de Medicina). Esse valor corresponde ao critério (valor limite superior) para qualificar a chuva como ácida. Observa-se que, tanto durante o inverno como durante o verão, as espécies iônicas que predominam na área natural e nas áreas urbanas são NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . Entretanto, além dessas espécies, observa-se que algumas outras espécies apresentam valores de concentração significativos segundo o local investigado. Em Cunha, o K^+ , Na^+ e Cl^- predominam durante o inverno, porém, durante o verão, o K^+ se distingue. No PEFI, as espécies predominantes são o K^+ e o Ca^{2+} no inverno e, o Na^+ , Ca^{2+} e Cl^- , na única coleta de verão. Na Faculdade de Medicina são o Ca^{2+} e Cl^- que predominam durante o inverno. Observa-se também que Ca^{2+} apresentou valores relativamente altos durante dois episódios de amostragem de verão (11/03/1999 e 31/01-01/02/2000), e, o Na^+ e Cl^- durante o inverno de 1998 (20-21/09/1998).

Tabela V.11. – Valores de concentrações de íons maiores (em μM) obtidos nas águas de chuva coletadas por evento, para cada período de coleta e cada local de estudo.

Local	Data	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
			(μM)							
Inverno 1998										
Cunha	19-20/07	4,8	6,90	9,49	4,49	2,42	38,1	9,79	23,9	9,91
PEFI	19-21/09	4,4	3,53	6,73	5,53	3,14	76,2	10,0	39,4	16,0
Fac. Med.	20-21/09	5,3	9,13	9,34	33,0	6,06	100	20,5	50,2	36,3
Verão 1999										
Cunha	29/03	6,0	0,00	0,40	0,00	0,00	3,64	0,00	6,84	2,80
Fac. Med.	11/03	5,0	0,99	1,68	14,2	2,59	4,03	2,01	10,4	9,32
	12/03	5,0	8,89	0,00	0,00	0,52	3,22	11,9	1,92	3,89
Inverno 1999										
Cunha	4-5/07	5,8	25,2	16,2	3,70	1,49	0,00	7,53	9,56	3,68
	10-11/07	4,8	12,1	16,5	14,6	7,04	138	12,2	12,5	8,38
PEFI	19-20/06	6,0	0,00	2,22	5,07	1,00	9,59	0,00	6,66	9,42
Fac. Med.	14/06	-	2,00	4,11	24,9	5,04	17,9	8,51	13,8	14,6
Verão 2000										
Cunha	04/01	-	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,10	1,89	0,61
	05/01	-	1,25	1,42	0,73	0,52	6,71	0,66	2,91	0,87
	13/01	-	0,35	0,39	0,00	0,70	19,9	0,00	15,9	3,31
	14/01	-	0,00	0,43	0,00	0,22	10,8	0,00	10,0	3,27
PEFI	16-17/02	5,3	3,46	1,29	2,73	1,21	3,79	2,87	4,01	3,54
Fac. Med.	31/01-01/02	-	7,44	1,10	15,1	4,24	22,7	9,13	17,1	14,6

Figura V.19. – Concentração dos íons maiores (em µM) nas águas de chuva coletadas por evento em cada local de amostragem.

Comparando a hierarquia das espécies com outros locais de estudo, observa-se que a Faculdade de Medicina apresenta a mesma predominância das espécies que a mostrada em alguns outros estudos realizados em áreas urbanas, como os de Forti et al. (1990) em São Paulo, Khemani et al., (1989) em Delhi, Abas et al. (1992) em Kuala Lumpur e Baez et al. (1997) no México. O PEFI apresenta similitudes com resultados obtidos em Piracicaba (Lara et al., 2001) e na Cidade Universitária (Galvão, 1996). Finalmente, a seqüência obtida em Cunha aproxima-se daquela evidenciada em Ubatuba por Vieira et al. (1988), exceto para as espécies NO_3^- , NH_4^+ e SO_4^{2-} que não foram analisadas no trabalho citado. Entretanto, no caso de Cunha, a predominância do potássio é mais significativa do que em Ubatuba. Os resultados obtidos estão também apresentados sob forma gráfica na Figura V.19. e evidenciam,

de modo geral, a existência de um gradiente de concentração entre Cunha, o PEFI e a Faculdade de Medicina, sendo as concentrações na área natural menos elevada do que as concentrações nas áreas urbanas. Entretanto, foram observadas concentrações de potássio mais elevadas na área natural do que na área urbana. Além disso, devido à escassez de chuva durante o período de estudo, as concentrações desses íons foram significativamente mais altas no inverno do que no verão.

Embora fossem observadas concentrações elevadas em sulfatos e nitratos nas águas de chuva, a sua acidez deve ser relativamente neutralizada pela presença dos cátions. A diferença entre a soma dos cátions ($[Na^+] + [Ca^{2+}] + [K^+] + [Mg^{2+}] + [NH_4^+]$) e a soma dos ânions ($[Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}]$) evidencia, de modo geral, um excesso de cátions principalmente durante o inverno nos três locais estudados, variando de 2,5 $\mu eq.L^{-1}$ a 168 $\mu eq.L^{-1}$, conforme apresentado na Tabela V.12. Entretanto, observa-se também um excesso de ânions em alguns casos, principalmente no verão, variando de 1,6 $\mu eq.L^{-1}$ a 8,4 $\mu eq.L^{-1}$. Em vários estudos sobre a composição química da água de chuva, um excesso de cátions em relação aos ânions foi evidenciado (Lara et al., 2001; Mello, 2001; Forti et al., 1990; Forti et al., 2000; Khemani et al., 1989). Entretanto, considerando os valores de eletro-negatividade ($E.N. = \{(\Sigma C^+ - \Sigma A^-) / (\Sigma C^+ + \Sigma A^-)\} * 100$), observa-se que a metade dos eventos apresentou equilíbrio de cargas.

O desequilíbrio entre os cátions e os ânions observado é geralmente atribuído à falta de espécies aniônicas que não estão sendo medidas. Como o nitrito (NO_2^-), o fosfato (PO_4^{3-}), o bromo (Br^-), e o fluoreto (F^-) não foram detectados nas amostras, as espécies inorgânicas tais como os carbonatos (CO_3^{2-} e HCO_3^-), por exemplo, e espécies orgânicas tais como os ácidos carboxílico e dicarboxílico ($HCOO^-$, CH_3COO^-) podem ser responsáveis por esta diferença. Os carbonatos têm um papel fundamental: em equilíbrio com o CO_2 atmosférico, eles compensam as cargas positivas dos cátions em excesso. Por não ter sido analisados neste estudo, o balanço de carga pode apresentar valores positivos elevados. Lara et al. (2001), em uma amostragem contínua de águas de chuva, coletadas na Bacia do Rio Piracicaba durante um ano, e, considerando os carbonatos, nitratos, fosfatos e ácidos carboxílicos no balanço de cargas, obtiveram valores em torno de 11 a 24 $\mu eq.L^{-1}$. Embora não dosamos todas essas espécies, os valores obtidos são, para a maioria das amostras, da mesma ordem de grandeza do que os valores obtidos em outros estudos.

Tabela V.12. – Valores em $\mu\text{eq.L}^{-1}$ obtidos para soma dos cátions, a soma dos ânions, a diferença entre as duas somas ($\Sigma C^+ - \Sigma A^-$) e eletro-negatividade (E.N.) em (%).

		Σ cátions Σ ânions ($\Sigma C^+ - \Sigma A^-$)				E.N.			Σ cátions Σ ânions ($\Sigma C^+ - \Sigma A^-$)				E.N.
		(μeq.L ⁻¹)				(%)			(μeq.L ⁻¹)				(%)
Local	Data	Inverno 1998					Local	Data	Verão 1999				
Cunha	19-20/07	68,7	53,5	14,8	12		Cunha	29/03	4,04	12,4	-8,40	-50	
Pefi	19-21/09	104	81,4	22,4	12		Fac. Med.	11/03	40,3	31,1	9,23	13	
Fac. Med.	20-21/09	197	144	53,3	16		Fac. Med.	12/03	13,2	21,6	-8,50	-24	
Inverno 1999							Verão 2000						
Cunha	4-5/07	51,8	24,5	27,3	36		Cunha	04/01	0,56	3,21	-2,65	-70	
Cunha	10-11/07	210	41,5	168	70		Cunha	05/01	11,9	5,31	6,57	38	
Pefi	19-20/06	24,0	25,5	-1,55	-3,0		Cunha	13/01	22,0	22,5	-0,48	-1,0	
Fac. Med.	14/06	83,9	51,5	32,4	24		Cunha	14/01	11,7	16,5	-4,87	-17	
							Pefi	16-17/02	16,4	14,0	2,46	8	
							Fac. Med.	31/01-01/02	69,9	55,4	14,5	12	

Analisando os mesmos íons que foram dosados neste trabalho, Mello (2001), em um estudo realizado na Baía de Rio de Janeiro, obteve um valor de cerca de 35 $\mu\text{eq.L}^{-1}$, enquanto que na cidade de São Paulo, Forti et al. (1990) evidenciaram um déficit da ordem de 28,8 $\mu\text{eq.L}^{-1}$. No entanto, alguns valores obtidos neste trabalho apresentam um balanço de cargas positivo muito elevado durante o período de inverno, em ambos os locais de estudo.

O excesso de cátions observado durante a estação seca pode ser associado ao fato de que nesta estação, a re-suspensão de poeiras torna-se maior do que durante o verão contribuindo com um aumento de concentração do material particulado ao qual estão associados os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} . Além disso, a incorporação do material particulado em suspensão nas águas de chuva pode ser mais eficiente durante o inverno do que durante o verão, onde os ânions são sujeitos a maior diluição pela chuva (Forti et al., 1990).

Porém, é importante lembrar que nos trabalhos citados, os resultados foram obtidos a partir de um conjunto de dados maior, pois a amostragem da água de chuva foi efetuada durante meses ou anos, enquanto que para este estudo, a amostragem foi realizada por evento. Sabe-se que a variação de composição química de um evento chuvoso para outro pode ser muito grande, devido aos numerosos parâmetros físico-químicos e meteorológicos característicos de cada evento.

Nos três locais investigados, a origem da acidez das águas de chuva é diferente entre a área natural e a área urbana. Lembre-se que o processo de acidificação da água de chuva é principalmente devido aos óxidos de enxofre e de nitrogênio. De maneira resumida, o dióxido de enxofre reage com a água de chuva formando o ácido sulfuroso ou oxida-se para formar SO_3 que, em seguida pode reagir com a água de chuva produzindo o ácido sulfúrico (H_2SO_4), conforme as reações químicas (V.4 a V.8):

No que concerne os óxidos de nitrogênio, na atmosfera, o NO é facilmente oxidado para NO₂, o qual reage com a água de chuva formando o ácido nítrico (HNO₃) e o ácido nitroso (HNO₂), sendo que este último também se oxida para formar HNO₃ segundo as reações químicas (V.9 a V.11):

Em Cunha, onde a floresta da Mata Atlântica é predominante, sugere-se que as emissões biogênicas, fontes de ácidos orgânicos, e as queimas de biomassa, mesmo escassas, como o uso de lareiras durante o inverno, emitindo NO_x na atmosfera, onde se transforma em NO₃⁻, são a origem da acidez da chuva. Em oposição, na área urbana, intensamente industrializada e urbanizada, a acidez da água de chuva é principalmente oriunda de fontes antrópicas, pois sulfatos e nitratos predominam. É reconhecido um enriquecimento em anions NO₃⁻ e SO₄²⁻ oriundos de fontes industriais e do intenso tráfego que produzem os ácidos HNO₃ e H₂SO₄. Esses ácidos abaixam o pH da água de chuva. Na Faculdade de Medicina, sugere-se que é a presença significativa de cálcio que permite a neutralização desta acidez, enquanto que, com a presença mais acentuada da vegetação no PEFI, as espécies NH₄⁺, K⁺ e Ca²⁺ seriam à origem desta neutralização.

Durante o seu transporte através da atmosfera marinha ou continental, as massas de ar e as nuvens carregam-se de partículas e gases de origem natural ou antrópica, modificando a composição da água de chuva. Para estimar a contribuição natural (marinha) nas águas coletadas, foram calculadas as frações marinha e não marinha para as espécies K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻, considerando os dados obtidos para o Inverno de 1999 e o Verão de 2000. O Na⁺ foi utilizado como elemento de referência, considerando que o teor de sódio na água de chuva possui uma origem exclusivamente marinha. Desta forma, a fração marinha e a fração não marinha da espécie (*i*) foram calculadas a partir das equações (V.12) e (V.13) segundo Mihalopoulos et al. (1997).

$$\text{Fração não marinha } (i) = [i]_{\text{chuva}} - [i / \text{Na}^+]_{\text{mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{chuva}} \quad (\text{V.12})$$

$$\text{Fração marinha } (i) = [i]_{\text{chuva}} - \text{Fração não marinha } (i) \quad (\text{V.13})$$

Assim, para o sulfato, por exemplo, a equação será:

$$\text{Fração não marinha (SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{chuva}} - [\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+]_{\text{mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{chuva}}$$

Os resultados obtidos estão apresentados sob forma gráfica na Figura V.20.

Os eventos chuvosos escolhidos são geralmente associados a uma situação pré-frontal ou a passagem de uma Frente fria. Assim, para Cunha foram escolhidos os dias 10 e 11 de julho de 1999, e os dias 05, 02 e 13 de janeiro de 2000, para o período de inverno e de verão, respectivamente. Para o PEFI, a coleta correspondendo aos dias 19 e 20 de junho de 1999 (período de inverno) não está sendo representada, pois, no dia 19 de junho uma situação de calmaria predominou, indicando a grande estabilidade da atmosfera e a acumulação de poluentes. Durante a noite, com a chegada da frente fria, o episódio chuvoso foi coletado, mas o sódio não foi detectado nas amostras de águas de chuva. Para o período de verão considerou-se a única coleta dos dias 16 e 17 de fevereiro de 2000. Para a Faculdade de Medicina, foram representados os eventos chuvosos dos dias 14 de junho de 1999 e 31 de janeiro - 01 de fevereiro de 2000, para os períodos de inverno e verão, respectivamente.

Em Cunha, tanto na estação seca, quanto na estação chuvosa, o cloreto exibe uma deficiência (de 30% a 50%) em relação à razão (Cl/Na) na água do mar, indicando uma perda provável do ânion a partir do aerossol marinho. Esta deficiência é geralmente atribuída à volatilização do cloreto sob a forma gasosa (HCl ou Cl₂). Johansen et al. (1999) alegam que esta perda de cloreto é relacionada ao contato de uma massa de ar marinha com uma massa de ar continental, mais poluída e conseqüentemente, contendo maiores teores em H₂SO₄ e HNO₃, o que provoca a volatilização de HCl segundo as reações (V.14) e (V.15), (Sturges e Barrie, 1988).

Durante o inverno, nos dias 10 e 11 de julho de 1999, a contribuição da fração marinha está associada a 20% de magnésio e 36% de sulfato. A análise das trajetórias de massas de ar que atuaram neste período confirma a proveniência do oceano (Figura V.21.). Durante o verão, no dia 05 de janeiro de 2000, a contribuição marinha foi representada, por somente 6,5% de cálcio, 28% de magnésio, e 36% de sulfato. Para o dia 13 de janeiro de 2000, a fração marinha cai para 6% para o magnésio e somente 2,6% para o sulfato.

Figura V.20. – Contribuição das frações marinha e não marinha das espécies iônicas presentes na água de chuva, durante alguns eventos chuvosos escolhidos.

Figura V.21. – Trajetórias de chegada de parcelas de ar obtidas para alguns dias de amostragem das águas de chuva (NOAA).

A análise das trajetórias de parcelas de ar que atuaram neste dia revela uma origem continental, o que justifica a predominância da fração não marinha na composição da água de chuva.

Em Cunha, para as duas estações consideradas, a fração não marinha do potássio e do cálcio foi superior a 90%. Isso significa que a origem dessas espécies é principalmente terrestre, seja natural (solo, vegetação) ou antrópica. Mello (2001) sugere que aerossóis oriundos da vegetação constituem a fração não marinha do K^+ encontrada nas águas de chuva da região Sudeste do Brasil. De fato, o autor refere-se a Artaxo e Orsini (1987) que evidenciaram a vegetação como fonte de aerossóis de potássio e cálcio na Mata Atlântica.

Apesar de ter evidenciado uma contribuição marinha para a presença de sulfato nas águas de chuva, a fração não marinha de sulfato é de 64% em Cunha para as amostragens correspondendo aos dias 10-11 de julho de 1999 e 05 de janeiro de 2001, exceto para o dia 13/01/00 onde a fração não marinha quase atingiu 100%. Este sulfato pode ser oriundo diretamente da fonte emissora e/ou ser emitido como poluente secundário a partir da oxidação do dióxido de enxofre. Na área natural de Cunha, uma massa de ar de origem continental pode muito bem ter-se carregado em espécies de enxofre, enriquecendo as nuvens. Com a precipitação, o sulfato foi liberado.

No PEFI, nos dias 16 e 17 de fevereiro de 2000 (período de verão), a entrada da brisa marítima no período de amostragem traduziu-se por uma contribuição significativa de magnésio (34%) e um déficit de cloreto de cerca de 35%. A contribuição do potássio e do sulfato foram menos significativa, pois estão da ordem de 10% e 24%, respectivamente. A fração não marinha para o cálcio foi superior a 95%. No PEFI, a presença da floresta remanescente constitui uma fonte natural não desprezível para o potássio e o cálcio como já foi comentado para a área de Cunha. Entretanto, as fontes antrópicas de cálcio, são constituídas não somente pelo alto grau de construções civis, mas também pela presença de numerosas fábricas de cimento, cuja contribuição em injetar cálcio na atmosfera já foi comprovada por Moreira-Nordemann et al. (1983). Lee e Pacyna (1998) em um inventário sobre as emissões de cálcio na Europa apontam a produção de cimento, a combustão de carvão, e as indústrias siderúrgicas como as principais fontes antrópicas de Ca^{2+} .

Na Faculdade de Medicina, no dia 14 de junho de 1999 (período de inverno) a passagem de parcelas de ar marítimas, traduziu-se por uma contribuição nítida de cloreto (42%) enquanto que a contribuição do magnésio e do potássio permaneceu discreta (5% e 2%, respectivamente). Na amostragem de verão (dias 31 de janeiro e 01 de fevereiro de 2000), as frações marinhas do Mg^{2+} e K^+ foram estimadas a 21% e

24%, respectivamente. Uma deficiência de cloreto (25%) também foi observada e cerca de 75% do potássio apresentou origem não marinha. Porém, a análise das trajetórias de parcelas de ar não comprova esta observação, sendo que esta indica uma origem continental das parcelas de ar que atuaram nestes dias de verão. Entretanto, durante o dia 31 de janeiro, embora a direção do vento predominante foi NNE, direções freqüentes no segundo quadrante (E-SE) foram observadas, o que pode justificar a contribuição marinha na composição da água de chuva. Tanto no inverno quanto no verão, cerca de 100% do Ca^{2+} possui uma origem não marinha, indicando a preponderância das fontes antrópicas na área urbana.

Apesar de ter evidenciado uma contribuição marinha para a presença de sulfato nas águas de chuva, a fração não marinha de sulfato foi superior a 75% no PEFI e, da ordem de 85 a 95% na Faculdade de Medicina. Na área urbana, é pertinente lembrar que, segundo a CETESB (2000), na Região Metropolitana de São Paulo, cerca de 67% do dióxido de enxofre são oriundos de fontes veiculares enquanto que 31% provêm de operações de processos industriais. Deste modo, o SO_4^{2-} é principalmente antropogênico.

V.3.2. – Metais traço

Segundo Fergusson (1990), a concentração de metais em águas de chuvas é relacionada a seus teores nos aerossóis atmosféricos e sua especiação. A intensidade e a duração da precipitação também influenciariam a suas concentrações.

De modo geral, conforme apresentado na Tabela V.13. e, sob forma gráfica na Figura V.22., as concentrações são mais altas durante o inverno do que durante o verão. O zinco e o ferro são os elementos que apresentaram as concentrações mais elevadas, seja na área natural, ou nas áreas urbanas. Como já foi comentado no item anterior acerca da coleta do material particulado em Cunha, os dias 10 e 11 de Julho de 1999 distingam-se pelo fato de que uma grande fogueira foi acesa no local de amostragem. Assim, observa-se que as concentrações de metais estão mais altas em comparação com o conjunto de dados. Por esta razão, no cálculo da média de concentração, essa amostragem não foi considerada. Além disso, é importante lembrar que a coleta das águas de chuva, nas quais esses metais foram analisados, foram realizadas por evento.

Em Cunha, a diferença de concentração média do ferro entre o inverno e o verão é baixa (2,5%), sugerindo uma contribuição constante do solo. A concentração de ferro em água de chuva, geralmente é baixa, pois a solubilidade deste metal é igualmente baixa. Assim, ele encontra-se principalmente na fase particulada (Halstead

et al., 2000; Dauga, 2000). A presença de ferro nas águas de chuva seria relacionada à presença de partículas lateríticas na fração particulada ou, em outros termos, oriundas do solo (Dauga, 2000). O zinco exibe uma diferença de concentração média entre os eventos chuvosos amostrados durante o inverno e o verão de cerca de 60%. Tendo descartado a amostra dos dias 10 e 11 de julho de 1999, concentrações elevadas de zinco, em Cunha, sugerem que este metal, sob forma dissolvida, seja oriundo de fontes não terrígenas.

Tabela V.13. – Valores de concentrações de metais traço (em μM) obtidos nas águas de chuva coletadas por evento, para cada período de coleta e cada local de estudo.

Local	Data	pH	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
			(μM)			
Inverno 1998						
Cunha	19-20/07	4,8	0,20	0,05	0,55	0,14
PEFI	19-21/09	4,4	0,34	0,10	1,63	0,17
Fac. Med.	20-21/09	5,3	0,41	0,07	1,77	0,12
Verão 1999						
Cunha	29/03	6,0	0,14	0,02	0,00	0,00
Fac. Med.	11/03	5,0	0,26	0,08	0,99	0,09
	12/03	5,0	0,09	0,02	0,02	0,00
Inverno 1999						
Cunha	4-5/07	5,8	0,00	0,04	0,00	0,00
	10-11/07	4,8	1,44	0,74	13,8	0,60
PEFI	19-20/06	6,0	0,07	0,04	0,00	0,00
Fac. Med.	14/06	-	0,27	0,04	0,48	0,08
Verão 2000						
Cunha	04/01	-	0,05	0,02	0,17	0,00
	05/01	-	0,03	0,03	0,06	0,00
	13/01	-	0,21	0,06	0,25	0,00
	14/01	-	0,06	0,00	0,00	0,00
PEFI	16-17/02	5,3	0,17	0,02	0,07	0,00
Fac. Med.	31/01-01/02	-	0,11	0,03	0,87	0,09

De fato, Gaudichet et al. (1995) a partir do estudo da composição em metais traços oriundos da queima de biomassa evidenciaram a presença de Zn e Cu em quantidades significativas. A concentração do cobre, em Cunha, é cerca de 2% mais alta nas amostras coletadas durante o inverno do que durante o verão (a coleta dos dias 10 e 11 de julho não foi considerada).

Figura V.22. – Concentração dos metais traço (em μM) nas águas de chuva coletadas por evento em cada local de amostragem.

O manganês foi detectado somente nas amostras coletadas durante os eventos de inverno. Entretanto, precisa lembrar que estas comparações são relativas, pois, poucos eventos chuvosos foram analisados, seja devido à coleta por eventos, seja pela escassez de chuva durante os períodos estudados.

No PEFI, as concentrações de ferro, cobre, zinco, e manganês foram respectivamente 17,5%, 72%, 91% mais altas nas amostras coletadas durante o inverno. A presença de manganês foi detectada somente em uma amostra, coletada nos dias 19 e 20 de setembro de 1998.

Na Faculdade de Medicina, as concentrações de ferro, cobre, zinco, e manganês foram respectivamente 55%, 21%, 44% e 70% mais altas nas amostras coletadas durante o inverno.

Weber et al. (2000) mostraram que em áreas urbanas, compostos de sulfato de ferro principalmente oriundos de processos de combustão, produzem concentrações elevadas de ferro sob forma dissolvida, em fase aquosa. Além disso, o Fe^{3+} é reduzido pela radiação solar o que implica a formação de Fe^{2+} mais solúvel do que o Fe^{3+} . O Fe^{3+} também é dissolvido pela formação de oxalatos devido a concentrações relativamente altas de ácido oxálico em fase aquosa na atmosfera urbana. Assim, segundo os autores, concentrações mais altas de ferro dissolvido nas águas de chuva, nuvens e neblina são esperadas.

Variações na intensidade das fontes emissoras bem como a eficiência da precipitação no seu processo de remoção e a ocorrência de inversões de temperatura podem ter gerado as diferenças de concentração observadas.

V.4. - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS

As partículas depositadas na superfície do solo são susceptíveis de ser lixiviadas ou transportadas pelas soluções aquosas de percolação. A lixiviação corresponde à dissolução completa ou parcial das partículas e à migração em solução dos elementos ou compostos liberados. A mobilidade de um composto ou de um elemento depende, porém, da sua solubilidade em solução aquosa e da sua sensibilidade aos fenômenos de adsorção sobre as superfícies reativas da fase sólida do solo: minerais, sobretudo argilas, óxidos, hidróxidos, e matéria orgânica.

A capacidade de adsorção geral da fase sólida em relação aos cátions é quantificada pela capacidade de troca catiônica (CTC), a qual depende do teor e da natureza de minerais de alta superfície específica e do teor de matéria orgânica (Schuman, 1977). Por essas razões é relevante conhecer a composição textural do solo (análise granulométrica), sua composição mineralógica (identificação das fases cristalinas por análise de difração de Raios-X) e seu conteúdo em matéria orgânica.

Os solos apresentam uma certa variabilidade em seus atributos morfológicos, físicos, químicos e físico-químicos, sobretudo ao longo de toposequências, em função de sua localização, inclinação do relevo, da altitude, da precipitação e da drenagem das águas. No entanto, os primeiros centímetros dos solos, onde se espera que os processos de acumulação ou degradação das espécies depositadas a partir da atmosfera ocorrem, não apresentam variações importantes ao longo da maioria dos vertentes. Isto justifica a escolha de um só perfil para cada local de estudo.

Nestes solos, o estudo do comportamento dos elementos e compostos provenientes dos aerossóis limitou-se aos horizontes de superfície do solo. Assim, serão apresentadas as propriedades físico-químicas dos perfis pedológicos para cada local de amostragem.

V.4.1. – Perfil pedológico de Cunha e do PEFI

V.4.1.1. - Descrição morfológica do perfil de Cunha

Conforme ilustrado pela Figura V.23., de 0 a 5 cm aproximadamente: horizonte argiloso a argilo-arenoso, de coloração marrom homogênea, poroso, estrutura grumosa e com importante quantidade de raízes de gramíneas. A partir de 5 cm, a coloração passa a ser heterogênea devida a existência de volumes marrons, grumosos a poliédrico sub-angulosos. Este horizonte apresenta uma forte atividade biológica e torna-se mais poroso em direção à sub-superfície.

A partir de 10 cm: os volumes tornam-se amarelo-avermelhado e são mais abundantes que no horizonte superior. Observa-se também volumes marrons, que correspondem a galerias de origem biológicas e raízes. Os volumes amarelos são mais compactos e os marrons apresentam uma estrutura mais arredondada. A quantidade de raízes diminui nitidamente neste horizonte.

A cerca de 40 cm: encontra-se um horizonte de transição onde os volumes marrons diminuem progressivamente, enquanto os vermelhos aumentam. O horizonte apresenta uma estrutura poliédrica angulosa a maciça (micro-agregada). Comum a presença de cupins.

De 40 a 60 cm: os volumes marrons desapareçam totalmente. A estrutura torna-se mais friável.

A partir de 60 cm: horizonte amarelo homogêneo, frágil, maciço que se rompe em poliédricos angulosos. Fases microagregadas bem desenvolvidas. Horizonte laterítico típico.

Figura V.23. Esquema da parte superior dos perfis pedológicos de Cunha e do PEFI.

VI. 3.1.2. - Descrição morfológica do perfil do PEFI.

Conforme ilustrado na Figura V.23., de 0 a 5 cm: horizonte orgânico, muito rico em raízes vivas de gramíneas.

5-10 cm: raízes de gramíneas vivas e secas, presença abundante de grãos de quartzo angulosos e límpidos, de 1 a 4 mm de tamanho. Horizonte arenoso, com raros grãos vermelhos de areia fina e ricos em concreções vermelhas centimétricas de ferro, que apresentam cores amarelas quando se quebram. Horizonte pouco argiloso.

10-20 cm: presença menos abundante de raízes, textura microagregada, quartzos límpidos, pouco alterados, porém quebradiços, de diâmetro inferior a 1 mm

ou superior a 3-4 mm. Zonas pretas, ricas em grãos pretos de carvão, de tamanho milimétricos.

20-30 cm: horizonte arenoso, onde se nota ainda a presença raízes. São comuns os agregados de grãos vermelhos de óxido de ferro e quartzo. A quantidade de grãos de quartzo inferiores a 1mm aumenta, em relação ao horizonte anterior.

30-40 cm: o horizonte torna-se mais vermelho. As zonas pretas desaparecem, ocorrendo zonas alaranjadas. O horizonte torna-se bem mais argiloso.

40-50cm: horizonte argiloso, mas apresentando ainda grãos de quartzo; estrutura mais compacta, grãos ferruginosos pouco endurecidos (nódulos vermelho-arroxeados).

50-60 cm: horizonte argiloso com grãos de quartzo de todos os tamanhos.

60-70 cm: horizonte rico em agregados ferruginosos com quartzo. A quantidade de quartzo é maior que no horizonte anterior, porém estes dois horizontes são muito similares.

70-80 cm: horizonte muito mais argiloso possuindo, entretanto, alguns seixos centimétricos de quartzo.

80-100 cm: horizonte muito argiloso.

V.4.2. - Caracterização mineralógica e granulométrica

A partir da análise dos difratogramas de Raios-X obtidos, a mineralogia para cada um dos perfis foi estabelecida. Os minerais dominantes estão resumidos na Tabela V.14.

Tabela V.14. – Composição mineralógica dos perfis pedológicos de Cunha e do PEFI.

Perfil	Mineralogia
Cunha	0-15 cm: gibbsita, caolinita, goethita, quartzo.
	10-20 cm: caolinita, gibbsita, goethita, quartzo.
	20-30 cm: gibbsita, goethita, caolinita, ilita, quartzo.
PEFI	0 - 5 cm: caolinita, gibbsita, ilita-montmorilonita, goetita, quartzo.
	05-10 cm: caolinita, gibbsita (?), goethita, ilita-montmorilonita, quartzo.
	10-20 cm: caolinita, gibbsita, goethita (?), ilita-montmorilonita, quartzo.

Em Cunha assim como no PEFI, encontram-se minerais típicos de solos tropicais: a caolinita ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$), mineral característico da fração argila do solo, ao qual se associam oxihidróxidos de ferro (goethita, αFeOOH) e de alumínio (gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$). O quartzo, mineral residual das rochas de origem, encontra-se sempre presente. Os

argilominerais illita e montmorilonita são relativamente pouco importantes nas regiões tropicais.

A Tabela V.15. apresenta as características granulométricas, o teor de carbono e o pH da parte superior do perfil estudado em detalhe. A análise granulométrica define a textura como sendo do tipo argilosa (argilo-arenosa). Entretanto, o solo do PEFI é ligeiramente mais arenoso que o solo de Cunha. O aumento do teor de areia de 40 a 10 cm é característico deste tipo de solo, enquanto a diminuição nos primeiros 10 cm, bem como a diminuição de carbono, é provavelmente devido a remanejamentos antrópicos. O teor de carbono apresenta valores normalmente mais elevados nos horizontes mais superficiais. O valor de 5,42 encontrado na amostra 30-40 cm de Cunha deve ser descartado, pois com certeza é decorrente de erro analítico. Nota-se que em um solo ferralítico, a medida do carbono total pode ser assimilada mais ou menos ao carbono orgânico, pois a presença de carbono inorgânico sob a forma de carbonatos, por exemplo, é pouco provável. Os valores de pH são ácidos (pH médio de 4,51 para Cunha e de 4,87 para o PEFI), podendo ser considerados normais para este tipo de solo. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V.16. e sob a forma gráfica na Figura V.24.

Tabela V.15. Caracterização física dos perfis pedológicos de Cunha e do PEFI através de uma análise granulométrica, da dosagem do carbono total e do pH.

Prof. (cm)	Areia total (%)	Silte (%)	Argila total (%)	Textura 35-59%	C (%)	pH
Cunha						
0 - 15	45	9	46	arg	2,86	4,15
10 - 20	52	8	40	arg	1,76	4,70
20 - 30	49	9	42	arg	1,76	4,64
30 - 40	47	9	44	arg	5,42	4,58
40 - 60	47	7	46	arg	1,52	4,54
60 - 80	45	9	46	arg	1,34	4,52
80 - 100	45	9	46	arg	1,27	4,43
PEFI						
0 - 5	56	4	40	arg	1,86	5,09
5 - 10	54	4	42	arg	2,32	4,85
10 - 20	52	6	42	arg	2,18	4,86
20-30	49	9	42	arg	1,95	4,87
30 - 40	52	6	42	arg	1,62	4,78
40 - 60	50	4	46	arg	1,41	4,75

Figura V.24. – Composição granulométrica do perfil pedológico de Cunha (a) e do PEFI (b).

Os solos de Cunha como os do PEFI são caracterizados por baixos teores de siltes, e teores de argilas significativos, característicos de solos ferralíticos. Assim, pode-se dizer que os solos de Cunha e do PEFI são bastante representativos destes tipos de solo na região de São Paulo. Contudo, a partir dessas observações, pode-se atribuir também uma capacidade de troca catiônica relativamente baixa e uma umidade de cerca de 15%, já que esses parâmetros não foram medidos em Cunha e no PEFI.

De fato, segundo Stephens (1969), a matéria orgânica e a fração argila condicionam estreitamente o valor do complexo de troca. Esses três parâmetros são relacionados à uma curva de regressão linear segundo a equação (V.16):

$$CTC = 3,46 (C\%) + 0,098 (\text{argila } \%) + 0,730 \quad (V.16) \\ (r = 0,925)$$

Aplicando essa fórmula aos dados de Cunha e do PEFI, em média a CTC situa-se em torno de 11,4 e 12,9 respectivamente, corroborando com a observação feita a partir dos outros solos lateríticos.

Não foram realizadas medidas de taxa de saturação dos solos mas estudos anteriores mostraram que esse tipo de solo é altamente desaturado.

Se os cátions maiores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) dos horizontes superiores, cujos teores totais são apresentados na Tabela V.15., fossem todos sobre forma iônica, seriam suficientes para saturar a CTC. O cálculo para o horizonte 0-15 cm, dá um total de 13 meq/100 g em Cunha e de 17 meq/100 g no PEFI. Esses valores ultrapassam a CTC calculada anteriormente, e sabe-se que os solos são desaturados. Isto significa que a maioria destes elementos apresenta-se sob uma forma não trocável, provavelmente na rede cristalina de minerais primários residuais ou transformados.

V.4.3. - Caracterização química dos perfis pedológicos.

Os resultados das análises químicas totais correspondendo aos perfis de Cunha e do PEFI encontram-se nas Tabelas V.16. e V.17. que apresentam os resultados das análises elementares (elementos maiores e traços, respectivamente) da fração fina do solo ($< 2 \mu\text{m}$) para os perfis de Cunha e do PEFI.

Tabela V.16. - Teores de elementos maiores nos solos de Cunha e do PEFI.

Prof.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	TOTAL
(cm)	(%)											
CUNHA												
0-15	33,87	23,05	8,17	0,01	0,11	0,03	0,16	0,38	1,59	0,20	32,7	100,3
10-20	31,56	28,36	10,46	<0,01	0,09	0,01	0,16	0,28	1,95	0,21	26,8	99,9
20-30	31,03	28,87	9,97	<0,01	0,10	0,01	0,14	0,31	1,98	0,37	25,8	98,6
30-40	32,18	29,20	10,80	<0,01	0,10	0,01	0,15	0,35	2,00	0,22	24,7	99,8
40-60	31,40	29,57	10,85	<0,01	0,09	0,00	0,12	0,33	2,03	0,21	25,5	100,1
60-80	29,97	30,01	10,85	<0,01	0,09	0,02	0,17	0,32	2,07	0,21	26,2	100,1
80-100	29,23	28,63	10,85	<0,01	0,09	0,00	0,15	0,31	2,00	0,26	29,0	100,2
PEFI												
0-5	39,35	26,46	7,8	0,02	0,15	0,11	0,06	0,42	1,45	0,12	24,1	100,1
5-10	39,22	28,19	7,69	0,02	0,15	0,08	0,06	0,50	1,34	0,10	22,7	100,0
10-20	38,01	29,22	8,78	0,01	0,13	0,05	0,06	0,42	1,42	0,10	22,2	100,4
20-30	37,5	29,75	9,13	0,01	0,12	0,03	0,06	0,35	1,46	0,10	22,0	100,5
30-40	36,07	31,18	9,93	0,01	0,13	0,03	0,06	0,31	1,56	0,10	21,0	100,4
40-50	34,62	32,24	9,64	0,01	0,12	0,03	0,05	0,26	1,64	0,09	21,2	99,9
50-60	33,98	32,19	10,47	0,01	0,12	0,03	0,05	0,27	1,64	0,10	20,7	99,5
60-70	33,87	32,63	10,79	0,01	0,12	0,03	0,04	0,25	1,67	0,10	20,5	100,1
70-80	34,07	32,91	10,63	0,01	0,12	0,04	0,04	0,28	1,68	0,09	20,0	99,9
80-90	34,78	33,91	10,19	0,01	0,12	0,04	0,04	0,30	1,74	0,09	18,9	100,1
90-100	33,90	33,72	10,88	0,01	0,12	0,05	0,04	0,30	1,72	0,10	19,0	99,9

Tabela V.17. - Concentração dos metais traço nos solos de Cunha e do PEFI

Prof.	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn	Zr
(cm)	(ppm)											
CUNHA												
0-15	nd	170,5	2	78	14	nd	9	16	50,5	137,5	nd	859,0
10-20	5	169,5	5	199	14	1200	21	14	54,0	173,0	nd	1004,0
20-30	6	178,0	3	106	15	nd	26	16	57,5	181,0	nd	901,0
30-40	6	179,0	3	111	14	nd	28	15	58,0	185,5	nd	1152,0
40-60	7	173,5	3	104	50	nd	29	15	56,5	183,5	nd	1065,5
60-80	6	165,0	3	104	18	31	28	13	57,0	190,5	nd	1064,0
80-100	6	157,5	3	108	17	nd	36	13	55,0	180,5	nd	1112,0
PEFI												
0-5	10	111,5	3	65	19	nd	13	31	41,0	148,0	52	639,0
5-10	13	119,0	3	65	14	nd	8	32	48,0	148,5	nd	645,0
10-20	14	116,5	3	69	15	nd	16	29	50,0	155,5	33	611,0
20-30	13	107,5	3	67	12	nd	23	26	53,5	158,5	42	628,5
30-40	7	102,5	3	75	11	nd	24	23	55,5	176,5	nd	686,5
40-50	16	95,5	3	82	nd	nd	13	20	56,5	184,5	nd	745,5
50-60	18	87,5	3	79	nd	nd	17	18	56,0	187,0	nd	687,0
60-70	17	95,0	3	59	12	nd	26	20	56,5	193,5	34	739,0
70-80	16	95,5	3	81	11	nd	23	19	59,0	192,0	nd	739,5
80-90	16	98,0	3	86	12	nd	17	20	59,5	193,0	nd	743,5
90-100	19	97,0	3	85	11	nd	29	20	60,0	191,0	nd	708,0

nd: não detectado (abaixo do limite de detecção).

Assim, percebe-se que as concentrações em metais são muito heterogêneas de um local para outro mesmo considerando o mesmo tipo de solo. Todos os solos, exceto para o PEFI foram escolhidos por não serem sob influência antrópica, mas mesmo assim, existe uma diferença significativa entre os solos de Cunha e os outros. Assim, nos solos de Cunha e do PEFI, comparando-os com os solos de referência da CETESB, observa-se que os teores de Ba, Cr, Pb e V são significativamente mais altos. Essa diferença pode ser atribuída a natureza das rochas mães sobre as quais se desenvolveram os perfis pedológicos.

Calculando os valores médios de concentração para cada elemento, a partir das amostras dos perfis de solo, caracteriza-se o fundo pedológico da área estudada. Esses resultados são apresentados na Tabela V.18.

Tabela V.18. – Valores médios de concentração das espécies químicas consideradas para caracterizar o fundo pedológico das áreas estudadas (Cunha e PEFI).

Elemento	CUNHA			PEFI		
	Média	Erro positivo*	Erro negativo**	Média	Erro positivo*	Erro negativo**
SiO ₂	31,32%	1,08	0,93	35,9%	1,10	0,94
Al ₂ O ₃	28,24%	1,06	0,82	31,13%	1,09	0,85
Fe ₂ O ₃	10,28%	1,06	0,79	9,63%	1,13	0,8
MnO	<0,01%	1,10	1,00	0,012%	1,67	0,83
MgO	0,096%	1,15	0,09	0,13%	1,15	0,92
CaO	0,011%	2,73	0,9	0,05%	2,20	0,6
Na ₂ O	0,5%	1,13	0,8	0,05%	1,20	0,8
K ₂ O	0,33%	1,15	0,85	0,3%	1,67	0,83
TiO ₂	0,95%	1,06	0,82	1,58%	1,10	0,85
P ₂ O ₅	0,24%	1,54	0,83	0,1%	1,20	0,9
As	5,1 ppm	1,37	0,98	14,5 ppm	1,30	0,48
Ba	170,4 ppm	1,05	0,92	102,3 ppm	1,16	0,86
Co	3,1 ppm	1,61	0,97	3,0 ppm	1,00	1
Cr	115,7 ppm	1,72	0,67	73,9 ppm	1,16	0,8
Cu	20,3 ppm	2,46	0,69	10,6 ppm	1,79	1,04
Ni				nd	nd	nd
Pb	25,3 ppm	1,42	0,36	19,0 ppm	1,53	0,42
Rb	14,6 ppm	1,09	0,89	23,5 ppm	1,36	0,77
Sr	55,5 ppm	1,05	0,91	54,1 ppm	1,11	0,76
V	175,9 ppm	1,08	0,78	175,3 ppm	1,10	0,84
Zn	nd	nd	nd	14,6 ppm		
Zr	1025,4 ppm	1,12	0,84	688,4 ppm	1,08	0,89

nd: não detectado; *valor máximo/valor médio; **valor mínimo/valor médio.

Observa-se que as concentrações de metais traço não ultrapassam cerca de 25 ppm exceto para o bário, o cromo, o estrôncio, o vanádio e o zircônio, para os dois perfis estudados. Comparando os resultados obtidos para Cunha e o PEFI, verifica-se que em média, os teores de ferro (6,3%), sódio (66,7%), titânio (19%) e fósforo (95,8%) em Cunha são mais altos que no PEFI, evidenciando assim o impacto preponderante da vegetação para os elementos nutrientes. No PEFI, os teores das outras espécies encontram-se mais elevadas do que em Cunha, principalmente para o manganês (25%), o magnésio (26%), o cálcio (78%) e para a sílica (12,8%) e o

alumínio (9,3%). Para os elementos traço, os teores são mais altos em Cunha do que no PEFI com exceção do rubídio e do arsênio. O zinco não foi detectado nas amostras de Cunha. Os teores de cobalto são equivalentes para os dois locais e, para o níquel, o elemento não foi detectado nas amostras do PEFI.

Em Cunha, segundo Furian (1994), a cobertura ferralítica (latossolo vermelho-amarelo) desenvolveu-se sobre migmatitos principalmente. Os migmatitos representam uma mistura de rochas de anatexia (fusão parcial) do tipo gnaisses e granitos. Os minerais essenciais presentes nessas rochas são o quartzo, os feldspatos (microcline e plagioclase) e micas (biotita e muscovita). Os minerais acessórios são o zircônio, a apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})]$ e a magnetita (óxido de ferro). Essa composição da rocha mãe pode justificar os teores altos de zircônio encontradas nas amostras do perfil de solo. Essa observação pode aplicar-se também ao perfil do PEFI, pois nessa região, as rochas cristalinas identificadas consistem principalmente em gnaisses.

V.4.4. - Comportamento dos elementos nos perfis estudados

V.4.4.1. – Análise estatística

Uma análise estatística foi realizada para cada área estudada, considerando as amostras como observações e os elementos analisados como variáveis, a fim de avaliar algumas possibilidades de agrupamento dos dados. Certos elementos não apresentam variações ou então estes não foram detectados e por isso foram descartados para a realização desta análise: é o caso do zinco para Cunha, do cobalto no PEFI e do níquel para as duas áreas estudadas. A análise das matrizes de correlação geradas realça algumas diferenças e similitudes significativas entre os perfis de Cunha e do PEFI. Em ambos os casos, existe uma forte correlação entre a sílica, o ferro e o alumínio e com o conteúdo em carbono e o pH. É em relação com os elementos que as diferenças surgem entre Cunha e o PEFI.

Para Cunha, o chumbo apresenta uma correlação com SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , C e pH. Si, Al e Fe também se correlacionam com Ca e Na. K correlaciona-se com Ca, Na e Fe. Dois elementos, o Co e Cr se destacam por apresentar também um coeficiente de correlação significativo. Rubídio e estrôncio são correlacionados entre si. Uma análise de fatores com rotação Varimax, considerando somente as variáveis com coeficiente de correlação positivo, extraiu três fatores cuja representação gráfica é apresentada na Figura V.25.

Tabela V.19. – Pesos de cada fator resultante da análise em componentes principais com rotação Varimax, para a área de Cunha.

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
SiO ₂	0,934	0,183	-0,159
Al ₂ O ₃	0,934	0,183	-0,159
Fe ₂ O ₃	0,967	0,097	0,043
MnO	0,743	-0,620	-0,038
MgO	0,353	-0,541	-0,098
CaO	0,901	0,006	0,035
Na ₂ O	0,872	0,242	0,152
K ₂ O	0,839	0,023	0,232
TiO ₂	-0,316	-0,161	0,652
As	-0,736	0,629	0,048
Ba	0,215	-0,177	-0,177
Co	0,056	-0,874	-0,127
Cr	-0,079	-0,843	-0,173
Cu	0,418	0,115	0,812
Pb	0,893	-0,181	-0,147
Rb	-0,661	0,067	0,467
Sr	-0,372	0,270	0,772
V	-0,323	-0,816	0,061
Zr	-0,103	-0,104	-0,931
C	0,901	0,196	-0,210
pH	0,897	0,201	-0,219
Areia	-0,287	-0,921	0,126
Argila	0,364	0,901	0,104
Expl. Var.	9,829	5,280	3,13
Prp. Total	0,427	0,230	0,136
% Total Var.	43,49	23,50	12,31
Cumul. %	43,93	67,00	79,10

Figura V.25. – Representação gráfica da análise em componentes principais para a área natural de Cunha.

O primeiro fator é constituído por Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Pb e As explicando 43,5% da variância. O segundo fator agrupou o cobalto e o cromo, vanádio, areia e argila, e representa 23,5% da variância. O terceiro fator é representado por Cu, Sr e Zr, explicando 12,3% da variância. Os pesos de cada um dos fatores resultantes da análise em componentes principais estão apresentados na Tabela V.19.

Para o PEFI, existe uma correlação com Si, Al, Fe, Na, Cr, Cu, Ti, C e pH. Na correlaciona-se com Cr e Cu; Mg com Ti, Sr, C e pH; Ca com Rb e Zr. A análise de fatores também permitiu a extração de quatro fatores. A sua representação gráfica é apresentada na Figura V.26.

O primeiro fator por Mn, Mg, Ca, Ti, Cr, Pb, Rb, Sr, Zr, C e pH. Este fator explica 59% da variância. O segundo fator é representado por Al, Fe, Na, K, As, Cu e a fração argila, explicando 19% da variância. O terceiro fator comporta os elementos Ba e Zn, e explica 7,9% da variância. O vanádio isola-se no quarto fator que representa 7% da variância. A Tabela V.20. apresenta o peso de cada um dos fatores extraídos da análise em componentes principais.

V.4.4.2. – Variação da concentração das espécies com a profundidade.

De modo geral, verifica-se que as concentrações variam pouco com a profundidade do perfil. Para melhor observar as variações geoquímicas de cada elemento, estabeleceu-se uma normalização em relação a um elemento considerado como imóvel. Nos perfis lateríticos, alguns elementos apresentam tal comportamento geoquímico e podem conseqüentemente ser adotados como referências. É o caso, por exemplo, do titânio, do tório e do zircônio.

Entretanto, em certos casos a sua imobilidade nem sempre é observada. Braun et al. (1993) e Mathieu et al. (1995) mostraram que o tório é menos móvel que o titânio e o zircônio. Entretanto, Cornu et al. (1999) mostraram que o titânio é susceptível de migrar em uma escala centimétrica num intervalo de um ano. Além disso, Oliva et al. (1999) mostraram que a presença de matéria orgânica é susceptível de mobilizar o zircônio e o tório. Considerando estes trabalhos, escolheu-se o titânio como o melhor elemento de referência, para a normalização a fim de melhor evidenciar o comportamento dos elementos ao longo do perfil.

O Ti apresenta uma diminuição de concentração nos primeiros horizontes dos perfis estudados (Tabela V.16.). Sendo considerado como estável, a diminuição do titânio pode ser relacionada a diversos processos: um aporte de matéria por via atmosférica, a reciclagem de elementos pelas plantas (Lucas, 2001), e/ou a uma maior

Tabela V.20. – Pesos de cada fatores resultantes da análise em componentes principais com rotação Varimax normalizada, para a área do PEFI.

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
SiO ₂	0,671	0,693	0,118	0,104
Al ₂ O ₃	0,646	0,719	0,119	0,089
Fe ₂ O ₃	0,646	0,719	0,119	0,089
MnO	-0,761	-0,102	0,371	-0,398
MgO	0,743	0,331	-0,353	0,376
CaO	-0,903	-0,054	-0,080	0,109
Na ₂ O	0,373	0,895	0,119	-0,046
K ₂ O	-0,332	0,912	0,146	-0,008
TiO ₂	0,870	0,341	0,094	0,248
As	-0,140	0,807	-0,174	0,483
Ba	-0,292	0,162	0,822	0,391
Cr	0,710	0,589	0,162	-0,039
Cu	0,318	0,916	0,096	-0,091
Pb	0,813	-0,420	-0,348	0,044
Rb	-0,872	-0,437	-0,035	0,001
Sr	0,941	0,099	0,057	0,152
V	-0,327	0,023	-0,249	-0,882
Zr	-0,948	-0,066	-0,014	-0,089
Zn	0,293	0,223	0,908	-0,099
C	0,870	0,341	0,094	0,248
pH	0,870	0,341	0,094	0,248
Areia	-0,696	-0,201	0,235	-0,590
Argila	0,481	0,767	0,202	0,312
Expl. Var.	10,59	6,544	2,223	2,186
Prp. Total	0,460	0,285	0,097	0,095
% Total Var.	59,15	19,36	7,940	7,153
Cumul. %	59,50	78,51	86,45	93,61

Figura V.26. – Representação gráfica da análise em componentes principais para a área urbana do PEFI.

hidratação de minerais nos horizontes superficiais, comprovada pela variação de LOI (Tabela V.16.)

Os resultados, apresentados sob forma gráfica na Figura V.27., mostram que nos horizontes de superfície, verifica-se um aumento acentuado dos teores de perda ao fogo (LOI) e SiO_2 e reduções nos de Al_2O_3 , e Fe_2O_3 tanto para o perfil de Cunha quanto do PEFI. O aumento de LOI (~12%) é maior do que o esperado em função do teor de matéria orgânica, que nesta profundidade situa-se em torno de 1,1% de carbono, correspondendo a 2,2% de matéria orgânica (Duchaufour, 1991). A determinação do conteúdo em matéria orgânica pode ter sido subestimada, ou então, nesta profundidade esse aumento é devido à presença de uma quantidade maior de minerais hidratados, o que é mais provável. No PEFI, a variação da perda ao fogo (LOI) nos primeiros 45 cm de solo é coerente com a variação de matéria orgânica com exceção dos primeiros centímetros, onde os valores de carbono apresentam-se anormalmente baixo. Seja no perfil de Cunha ou no perfil do PEFI, a razão $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ aumenta, provavelmente devido a um aumento de quartzo nos horizontes de superfície ou, a um aumento do teor em caolinita acompanhado por uma diminuição da gibbsita. No PEFI, as razões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ apresentam variações insignificantes (menos nos primeiros 5 cm, onde uma nítida diminuição ocorre, principalmente para a razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$).

A avaliação da mobilidade dos elementos traços também foi realizada considerando as razões elemento/Titânio. Os elementos As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, e Zn são destacados por ter sido medido nas amostras de aerossóis.

Nos dois perfis o Sr e Zr apresentam um comportamento similar com o do Ti, o que corrobora o uso do Ti como elemento estável.

Em Cunha, alguns elementos apresentam variações significativas nos horizontes de superfície: Rb e Ba aumentam, e, Pb e As diminuem nos horizontes superficiais, e, Ni, Co e Cr aumentam de 10 a 20 cm. A análise granulométrica mostrou que nesta profundidade o teor de areia aumenta enquanto que o teor de argila diminui. O pH também aumentou neste horizonte comparando-o com o horizonte acima. Essa observação poderia explicar essa diferença de comportamento dos elementos traços nesse horizonte. Além disso, nesta profundidade, o níquel apresentou um valor muito alto enquanto que para o resto do perfil, o elemento não foi detectado. Sugere-se que este valor seja descartado, pois ele deve estar devido a um erro analítico. O chumbo aumenta progressivamente com a profundidade. Segundo Cambier (1994), a concentração dos elementos traços em solos não contaminados varia pouco ou aumenta regularmente com a profundidade, enquanto que uma contaminação geralmente afeta os horizontes superiores.

Figura V.27. – Comportamento dos elementos maiores e traço ao longo dos perfis de Cunha e do PEFI.

No PEFI, o comportamento dos elementos é muito diferente que no perfil de Cunha, exceto para o Sr, relativamente estável, e o bário cuja concentração diminui com a profundidade. O comportamento do arsênio, do cobre, do chumbo, do rubídio e do zinco é muito inconstante ao longo do perfil. Observa-se um enriquecimento em Zn, Pb e Cu nos horizontes superiores. O arsênio exibe uma forte diminuição nos horizontes superficiais. A partir de 25 cm de profundidade, o comportamento desses elementos torna-se muito irregular. O rubídio, o cobre e o arsênio apresentam um aumento progressivo de baixo para cima nos primeiros 50 cm. O cobre e o chumbo apresentam variações correlatas de 80 a 40 cm, com valores mínimos ao redor de 50cm.

Para os outros elementos traço, observa-se um aumento dos teores entre 60 e 10 cm, com um máximo ao redor de 7,5 cm e forte diminuição a 2,5 cm. Isto pode ser relacionado a um enriquecimento por via atmosférica. Os compostos depositados na superfície do solo podem ser parcialmente deslocados em profundidade, por transporte de partículas ou outros processos. As diminuições de teores verificadas ao redor de 2,5 cm devem estar associadas aos aumentos observados a 7,5 cm e, são, provavelmente, devidas a lessivagem dos elementos, por exemplo, sobre forma de compostos organometálicos e posteriormente mineralizados.

Assim, os horizontes superficiais do PEFI sugerem um enriquecimento em chumbo, cobre e zinco principalmente. É importante lembrar que nesta área, uma indústria siderúrgica que operou durante muitos anos, além de eliminar gases e vapores pelas chaminés, liberou constantemente material particulado que, depositado nas áreas circundantes pode ter induzido um enriquecimento em metais nos horizontes superficiais do solo. Na área do Instituto Botânico pertencendo também ao PEFI, Struffaldi de Vuono et al. (1984) estudaram o impacto dessa Siderúrgica em atividade na época, e comprovaram o seu papel na deposição de elementos prejudiciais ao ecossistema estudado, particularmente para o chumbo, o cobre, o zinco, o cromo e o níquel.

Li e Thornton (2001) em um estudo sobre solos contaminados por atividades de mineração e fundição observaram uma correlação entre Pb, Fe e Al através dos óxidos de ferro e alumínio. Os autores sublinham também que os óxidos de ferro possuem um papel fundamental na retenção de metais traços nos solos.

Segundo uma revisão apresentada por Matos (1995), o chumbo apresenta melhor correlação com o teor de argila, o pH e soma de bases ou cálcio trocável. O cobre, o pH, a soma de bases, o teor de matéria orgânica e CTC são os parâmetros com os

quais ele se correlaciona significativamente, enquanto que para o zinco, melhores correlações ocorrem com o pH, CTC, superfície específica e os óxidos de ferro.

Matos et al. (2001) estudaram solos brasileiros e evidenciaram que o zinco e o cádmio possuem a maior mobilidade e a menor adsorção nos solos enquanto que para o cobre e o chumbo é o contrário que ocorre, ou seja, uma menor mobilidade e uma maior adsorção. Além disso, os metais pesados são muito mais adsorvidos no horizonte A de superfície que nos horizontes B e C subjacentes. Os autores sublinham ainda que a mobilidade dos elementos diminui com o aumento do pH.

Num estudo mais recente realizados em solos urbanos de Hong Kong (Li et al., 2001; Chen et al., 1997), a presença de Pb, Zn e Cu também foi evidenciada, além de As e Cd. Confrontando-as com as concentrações obtidas no perfil do PEFI, conforme apresentado na Tabela V.21., observa-se que no PEFI as concentrações são inferiores as concentrações encontrados nos solos de Hong Kong. Valores de alerta foram estabelecidos pela CETESB, como sendo a menor concentração susceptível de causar alguma fitotoxicidade foram comparados com os resultados obtidos. Assim, o solo do PEFI não apresentou teores que ultrapassassem os valores de alerta estabelecidos, indicando que se houver contaminação do solo por via atmosférica essencialmente, ela ainda não apresenta riscos.

Tabela V.21. – Comparação entre as concentrações em metais traços obtidas nos horizontes de superfície para o perfil do PEFI, um solo urbano em Hong Kong e os valores de alerta para os solos do Estado de São Paulo, segundo a CETESB (2000).

Elemento	PEFI*	Hong Kong		CETESB
		Chen et al. (1997)	Li et al. (2001)	
As	12,3	16,5		15
Ba	115,7			150
Co	3			25
Cu	16	16,1	24,8	60
Cr	66,3			75
Ni	nd			30
Pb	12,3	89,9	93,4	100
V	150,7			
Zn	28,3	58,8	168	300

Contudo, a partir das considerações que foram feitas sobre os resultados obtidos, podemos afirmar que os solos de Cunha e do PEFI são muito parecidos. Entretanto, existem algumas diferenças entre os dois perfis em relação com o comportamento dos elementos:

- em Cunha, os horizontes superficiais são enriquecidos em Ba, e, ao longo do perfil, observa-se um enriquecimento em Rb que, como o aumento de Ni, Co, Cr entre 10 e 20 cm não puderam ser explicados;
- no PEFI, um enriquecimento de Rb, Ba, Cu, Co e Zn foi observado, enquanto que V, As e Cr diminuem. A irregularidade do comportamento do Pb, Zn e Cu não foi também explicada.

Entretanto, o comportamento diferenciado dos elementos traço no perfil do PEFI, pode ser relacionado a aportes atmosféricos de curto alcance, proveniente da indústria siderúrgica vizinha, ou, a aportes atmosféricos de mais longo alcance.

V.4.4. – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Como comentado no Capítulo II, a maior fonte de contaminação dos solos pelos HPAs é a deposição seca e úmida a partir da atmosfera (Suess, 1976; Trapido, 1999). Quando as suas emissões no ambiente excedam suas capacidades de degradação, uma acumulação significativa pode ser observada na superfície dos solos, corpos d'água e plantas. Muitos autores concordam em constatar que a maioria dos HPAs concentram-se no horizonte húmifero do solo (Trapido, 1999; Jones et al., 1989; Maliszewska-Kordybach, 1996).

Segundo Vogt et al. (1987), as concentrações de HPAs nos solos é relacionada com suas concentrações na atmosfera. Na cidade de São Paulo, Martinis et al. (2002) determinaram a concentração de HPAs no material particulado atmosférico. Os resultados obtidos indicam que suas concentrações variam entre 0,8 ng.m⁻³ (perylene) e 12,8 ng.m⁻³ (benzofluorantenos). A soma dos HPAs individuais identificados na atmosfera de São Paulo, situa-se em torno de 95,5 ng.m⁻³. Os compostos que apresentaram maiores concentrações foram os benzo(b) e benzo(k)fluorantenos, seguidos em ordem decrescente de concentração pelo pireno, naftaleno, fluoranteno, criseno, fluoreno, acenafteno, benzo(a)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(ghi)perileno, benzo(a)pireno, acenaftileno e dibenzo(a)antraceno.

As concentrações obtidas nas amostras de solo coletado em Cunha e no PEFI estão indicados na Tabela V.22.

De modo geral observa-se que as concentrações dos HPAs no solo são 4 a 6 vezes mais altas no PEFI do que em Cunha.

Em Cunha, os compostos mais leves (acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno) foram detectados e não apresentaram uma grande variação de concentração entre 5 e 20 cm de profundidade. O fluoranteno e o pireno também foram detectados, e apresentaram também valores de concentração relativamente constantes ao longo do perfil. As concentrações dos HPAs totais variam entre 5,3 e 6,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Segundo GonzalezVila et al. (1991) e Simoneit (1984), o naftaleno, fenantreno e fluoreno são oriundos da queima de biomassa e particularmente da combustão de pinheiros. Com cautela, devido ao fato de que um número restrito de amostra foi analisado, pode-se sugerir que na área natural de Cunha, devido ao uso freqüente de lareiras, os HPAs encontrados nos solos podem ser oriundos de queima de biomassa.

Tabela V.22. – Valores de concentração de HPAs, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, obtidos nos solos de Cunha e do PEFI.

Composto	CUNHA			PEFI		
	0-5 cm	0-10 cm	10-20 cm	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
Nafataleno						
Acenaftileno	0,75	0,75	0,75	0,75	2,25	0,75
Acenafteno	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Fluoreno	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Fenantreno	0,75	0,75	0,75	1,50	1,50	1,50
Antraceno				0,00	0,00	0,00
Fluoranteno		1,50	1,50	7,50	14,3	6,00
Pireno	0,75		0,75	0,00	0,75	0,00
Benzo(a)antraceno				0,75	4,50	0,00
Criseno				2,25	3,00	2,25
Benzo(b+k)fluoranteno				3,00	2,25	3,75
Benzo(a)pireno				3,00	5,25	0,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno				1,50	0,75	2,25
Dibenz(a,h)antraceno				0,00	0,00	0,00
Benzo(ghi)perileno				0,75	7,50	1,50
ΣHPAs	5,25	6,00	6,75	24,0	45,0	21,0

No PEFI, quase todos os compostos foram detectados, exceto o naftaleno, o antraceno e o dibenz(a,h)antraceno. Os compostos de peso molecular mais alto (4 a 6 ciclos aromáticos) apresentaram valores variando entre 0,75 e 14,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. A concentração dos HPAs totais varia entre 21 e 45 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Entretanto, as concentrações foram mais altas entre 5 e 10 cm de profundidade. Considerando o fato de que a interação da superfície do solo é mais intensa nos primeiros 5 cm do perfil, concentrações mais baixas de compostos mais leve e mais voláteis eram esperada. O fluoranteno, o benzo(a)pireno e o benzo(ghi)perileno apresentaram as concentrações mais altas nesta profundidade. Embora a maioria dos compostos individuais de HPAs são oriundos de diversos processos de combustão, estudos do solo em áreas urbanas mostraram que o benzo(ghi)perileno e o indeno(1,2,3-cd)pireno eram predominantes e foram associados com as emissões veiculares e a intensidade do tráfego (Katz e Chan, 1980; Yang et al., 1991)e, Barcan et al. (2000) associaram o benzo(a)pireno com emissões de turbinas de aviões.

Embora a composição em HAPs do material particulado atmosférico coletado não tenha sido concluída devido à numerosos problemas analíticos, os resultados aqui estimados sugerem novamente o quanto a área do PEFI é submetida à influência urbana e ao seu intenso tráfego de veículos.

VI.4. – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DO SOLO

VI.4.1. – Espécies inorgânicas

A solução que circula no solo age não somente como um eficiente agente físico-químico, mas serve também para o transporte de substâncias orgânicas e minerais. No perfil do solo, três tipos de água podem ser descritos: a água livre do solo, que ocupa a porosidade grosseira, a água intersticial que envolve as partículas e a água de constituição dos componentes do solo. No caso deste estudo, a utilização de caixas lisimétricas permite somente a coleta da água livre que percole o solo por gravidade, após um evento chuvoso.

Em Cunha, 38 amostras foram coletadas durante o verão, do dia 20 de janeiro de 2000 até o dia 12 de abril de 2000. Durante a estação seca de inverno, somente 4 amostras foram coletadas entre os dias 09 e 29 de agosto de 2000. A Figura V.28. indica os dias de coleta realizada durante o período de amostragem, e a precipitação ocorrida durante este mesmo período.

No PEFI, 8 amostras foram coletadas durante estação chuvosa de verão, sendo o período de coleta iniciado no dia 24 de fevereiro de 2000 e concluído no dia 03 de abril de 2000. No inverno, 16 amostras foram coletadas a partir do dia 22 de junho de 2000 até o dia 05 de setembro de 2000. Os dias de coleta e a precipitação ocorrida durante o período de amostragem estão apresentados na Figura V.28. Os volumes coletados apresentaram uma evolução clássica de fluxos verticais, característicos de solos lateríticos, ou seja, os volumes coletados foram mais altos em superfície que em profundidade.

Nestas águas, foram analisados os elementos nutrientes (K, Ca, Mg, N e S) e micro-nutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn e Cl). No solo, a maior parte do potássio, cálcio e magnésio encontra-se sob forma não disponível para as plantas, ou seja, contidos nos minerais primários constituintes das rochas, e secundários, como as argilas, por exemplo. A través do intemperismo, K, Ca e Mg são liberados na solução do solo sob a forma de cátions. A maior parte do nitrogênio do solo encontra-se sob a forma orgânica (proteínas, amino-ácidos, ácidos nucleicos, etc.). Ele se torna assimilável pelas plantas após um processo de mineralização que leva a formação do íon amônio (NH_4^+), seguido por um processo de nitrificação dando origem ao íon nitrato (NO_3^-). Para o enxofre, as fontes primárias no solo são as rochas ígneas onde ele pode ser encontrado sob a forma de sulfatos, mas ele pode também ser oriundo de fontes orgânicas.

Porém, o dióxido de enxofre (SO_2) presente na atmosfera, combinando-se com a água e formando H_2SO_4 é levado ao solo através das precipitações, o que torna também a atmosfera, uma fonte importante de enxofre no solo. A forma disponível para as plantas é o ânion SO_4^{2-} .

No que concerne os metais pesados, as suas distribuições dependem de suas solubilidades e da formação de complexos solúveis com a matéria orgânica. Os elementos apresentam-se sob a forma de cátions ou ânions, sob a forma de hidróxidos, menos solúveis, ou sob a forma de sais.

Considerando as profundidades nas quais as águas de percolação do solo foram coletadas, realizou-se uma estatística dos resultados obtidos para cada espécie analisada, calculando-se o valor médio, o desvio padrão e os valores máximo e mínimo, em cada local de amostragem, e cada estação. Os resultados das concentrações médias obtidas para os cátions, ânions e metais nas águas de percolação dos solos de Cunha e do PEFI estão apresentadas na Tabela V.23 e sob forma gráfica na Figura V.29.

Figura V.28. – Totais diários de precipitação (em mm) e dias de amostragem para cada período de coleta de água de percolação do solo, em Cunha e no PEFI.

Tabela V.23. – Estatística da composição química média das águas de percolação do solo coletadas em Cunha e no PEFI durante os períodos de verão e inverno de 2000. (Valores em μM).

(μM)	C U N H A								P E F I							
	Verão (n=38)				Inverno (n=4)				Verão (n=8)				Inverno (n=16)			
	MA	Desv.	Min.	Max	MA	Desv.	Min.	Max.	MA	Desv.	Min.	Max.	MA	Desv.	Min.	Max.
Na ⁺	4,41	3,49	0,00	11,5	95,4	11,3	83,8	106	12,2	7,35	4,83	24,2	140	72,3	0,51	274
K ⁺	1,14	1,77	0,00	7,26	40,1	10,4	29,8	50,7	9,85	3,30	7,07	16,1	162	95,2	2,08	349
Mg ²⁺	1,89	2,07	0,00	7,33	55,3	17,0	38,0	71,9	34,7	12,4	16,1	52,7	147	107	11,5	396
Ca ²⁺	8,26	5,95	0,00	25,6	88,7	44,9	38,8	126	46,9	9,19	33,3	58,9	118	77,0	6,66	289
NH ₄ ⁺	13,3	19,8	0,00	72,1	6,11	9,56	0,00	17,3	71,4	135	0,00	345	262	316	0,40	1149
Cl ⁻	8,26	5,23	0,00	24,3	77,1	36,7	39,2	124	64,9	61,7	22,5	202	344	185	59,1	670
NO ₃ ⁻	27,0	24,0	0,00	90,6	403	138	220	546	25,6	29,5	0,00	68,8	89,8	44,3	23,7	159
SO ₄ ²⁻	5,26	2,43	0,01	11,7	11,4	3,23	7,67	15,1	55,2	33,2	22,3	107	197	71,1	64,3	317
Fe ²⁺	0,46	0,50	0,00	2,54	0,34	0,11	0,22	0,46	0,30	0,44	0,00	1,24	0,38	0,17	0,11	0,83
Cu ²⁺	0,05	0,03	0,00	0,17	0,02	0,02	0,00	0,04	0,06	0,05	0,00	0,12	0,11	0,03	0,05	0,19
Zn ²⁺	0,28	0,31	0,00	1,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,21	0,43	0,00	1,20	0,26	0,41	0,00	1,36
Mn ²⁺	0,41	0,26	0,00	1,11	3,26	1,07	2,00	4,33	0,05	0,13	0,00	0,36	1,35	1,33	0,00	5,12

MA: média aritmética; Desv.: desvio padrão; Min.: mínimo; Max.: máximo; n: número de amostras.

ÍONS MAIORES

METAIS TRAÇO

Figura V.29. – Concentração média dos íons maiores e metais traço nas águas de percolação do solo, para cada local de amostragem e durante cada estação.

Como esperado, os resultados indicam que as concentrações dos íons maiores analisados são muito mais altas no PEFI do que em Cunha e mais altas no inverno do que no verão. Para os metais traço, as concentrações são mais altas em Cunha do que no PEFI, tanto durante o verão como durante o inverno.

No período de inverno, menos chuvoso que o verão, a lavagem da atmosfera é reduzida e menos eficiente na remoção de poluentes, o que induz uma concentração das espécies químicas no ar. Nesta estação, devido à deposição tanto por via seca, como por via úmida de espécies de origem antrópica ou natural, pode ocorrer uma acumulação das mesmas na superfície do solo. As águas de percolação do solo se encarregam então de transferi-las ou lixiviar-las através do perfil pedológico. No caso dos metais, as concentrações mais altas em Cunha, provavelmente, encontra-se associada à composição do solo. De fato, as análises mostraram que o solo de Cunha tem mais ferro e cobre que o solo do PEFI. Entretanto, em Cunha, os teores de manganês são mais baixos e o zinco não foi detectado, o que pode indicar uma outra origem para estes elementos. No entanto, as concentrações obtidas nas soluções de percolação do solo são relativamente baixas, o que já foi observado no caso de solos naturais (Murphy et al., 1998; Cornu, 1999; Dauga, 2000).

Nas águas de Cunha, no verão, os íons majoritários são NO_3^- , NH_4^+ , e Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} para os metais; no inverno o íon NO_3^- e o Mn^{2+} apresentam os valores mais altos. No PEFI, as espécies predominantes durante o verão, são os íons SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ e Ca^{2+} , e Fe^{2+} e Zn^{2+} para os metais. No inverno, SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ e Mn^{2+} predominam nas águas de percolação.

Nitrato e amônio

Comparando as duas estações, o nitrato é 93% mais alto no inverno do que no verão em Cunha, e, 91% mais alto no inverno do que no verão no PEFI. Comparando os dois locais de estudo, o nitrato é cerca de 5 vezes mais alto em Cunha no inverno e quase equivalente no verão (diferença de somente 5% entre Cunha e o PEFI). O amônio é 54% mais alto no verão do que no inverno em Cunha, e 73% mais alto no inverno no PEFI. Comparando os dois locais, no verão, o amônio é cerca de 5 vezes mais elevado no PEFI do que em Cunha e, no inverno, cerca de 43 vezes mais alto no PEFI do que em Cunha.

Na área natural de Cunha a preponderância do íon nitrato nas águas de percolação do solo tanto no inverno quanto no verão pode ser considerada como característica do funcionamento de um solo em condições naturais, pouco afetado por atividades antrópicas. As fontes mais prováveis do nitrato são biogênicas ou meteóricas. A incorporação do nitrato biogênico dos solos nas águas de drenagem

depende das variações sazonais de pluviosidade e temperatura, da natureza da cobertura vegetal, do pH das águas de percolação, da intensidade da amonificação, etc. (Guimarães, 1995). Sendo Cunha uma área com intensa cobertura vegetal, pode-se supor que a origem natural (biogênica) do nitrato seja preponderante.

No solo, a decomposição da matéria orgânica pela atividade microbiana é favorecida pelo clima quente e úmido, no caso das regiões tropicais. Assim, a produção de húmus é contínua e sua mineralização rápida.

Os nitratos são muito sensíveis à lixiviação. Assim, o amônio tende a se acumular nos horizontes superficiais onde ele pode também sofrer perdas por evaporação para atmosfera, enquanto que o nitrato é perdido pela drenagem superficial das soluções (Guimarães, 1995). A precipitação constante e elevada favorece esta drenagem, condicionando uma lixiviação rápida. Deste modo, se justificam as concentrações elevadas de nitratos nas águas de percolação do solo em Cunha.

No PEFI, a concentração média de amônio nas águas de chuva, correspondendo ao período de estudo das águas de percolação do solo, foi 71% mais alta do que em Cunha, durante o inverno de 2000 (Forti, comunicação pessoal). Assim, sugere-se que além da contribuição do solo, a precipitação constitui uma fonte significativa de amônio para o solo.

Sulfato

No PEFI, a concentração do sulfato no verão e no inverno é 10 e 20 vezes mais alta respectivamente, do que em Cunha. Este fato, provavelmente, pode estar associado com aportes atmosféricos através da deposição de partículas e da chuva. Entretanto, seja na área natural ou na área urbana, comparando as duas estações consideradas, as concentrações de sulfato nas águas de percolação do solo são cerca de 2 a 3 vezes mais altas durante o inverno do que durante o verão.

No PEFI, durante o inverno e o verão, o sulfato é um dos elementos predominantes, além do cloreto e do amônio. Embora o SO_4^{2-} resulte da oxidação de sulfetos nas rochas e possui uma contribuição biogênica, o enxofre antropogênico, segundo Guimarães (1995), representa quatro vezes a quantidade de enxofre naturalmente mobilizado no meio ambiente. Assim, a precipitação ácida é uma das responsáveis pelo aporte destas espécies nos solos. A área urbana do PEFI, muito mais exposta às fontes antrópicas que a área natural de Cunha, caracterizou-se com concentrações mais altas em SO_4^{2-} . Nas águas de chuva para o período correspondente às coletas de inverno, a concentração média do sulfato foi 88% mais

alta no PEFI do que em Cunha (Forti, comunicação pessoal), o que justifica esta hipótese.

Cloreto e sódio

Como para a maioria dos elementos analisados, as concentrações de cloreto e sódio nas águas de percolação do solo são mais altas durante o inverno do que durante o verão. Essa diferença entre as duas estações varia entre 80 e 90% para o cloreto e entre 90 e 95% para o sódio. Embora Cunha seja muito mais exposta à chegada de parcelas de ar de origem marítima do que o PEFI, devido a sua maior proximidade do oceano, observa-se que tanto para o cloreto quanto para o sódio, as concentrações são mais altas no PEFI do que em Cunha: para o cloreto, as concentrações são 4,5 e 8 vezes mais altas durante o inverno e o verão respectivamente, enquanto que, para o sódio, as concentrações são 1,5 vez mais altas no inverno e 3 vezes mais altas no verão. O cloreto é muito mal retido nos solos e fortemente lixiviado. Segundo Boyer (1982), o cloreto presente em solos lateríticos é principalmente oriundo de fontes marinhas. Entretanto, fontes continentais não devem ser descartadas, principalmente na área do PEFI, que sofre as influências nefastas da área urbana. Assim, sugere-se que a presença destas espécies químicas nas águas do solo pode ser associada com as entradas atmosféricas tanto naturais (brisa marítima) quanto antrópicas.

Potássio, cálcio e magnésio

Para essas três espécies, as concentrações nas águas de percolação do solo são mais altas durante o inverno do que durante o verão para as duas áreas estudadas. Entretanto, a diferença entre as duas estações consideradas é muito mais marcada para Cunha do que para o PEFI: em Cunha, as concentrações de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} são 35, 30 e 10 vezes mais altas, respectivamente, durante a estação seca do que durante a estação chuvosa; no PEFI, as concentrações dessas espécies são 16, 4 e 2,5 vezes mais alta durante o inverno. Comparando ainda as duas áreas entre si, as concentrações são mais altas no PEFI do que em Cunha, para as duas estações.

A presença dessas espécies nas águas de percolação do solo pode ser relacionada a dois processos: deposição atmosférica seca ou úmida e a sua liberação na solução, a partir da alteração dos minerais primários. As concentrações desses íons obtidas nas águas de chuva e no extrato aquoso do material particulado atmosférico apresentaram a mesma variação entre a área natural e a área urbana bem como entre as duas estações do ano consideradas. Assim, a contribuição dessas espécies via atmosférica não deve ser descartada. No solo, as concentrações obtidas

para o fundo pedológico são mais altas no PEFI para o cálcio e o magnésio, e equivalentes entre as duas áreas para o potássio. Durante os períodos de verão, as precipitações são mais altas e por consequência, os volumes de águas percolando o solo também, o que pode induzir uma diluição das espécies liberadas a partir dos constituintes do solo e, conseqüentemente, apresentar teores mais baixos do que no inverno.

Manganês

As concentrações de Mn^{2+} nas águas do solo são mais elevadas em Cunha do que no PEFI (88% no verão e 59% no inverno) e mais altas no inverno em relação ao verão (87% e 96% para Cunha e o PEFI, respectivamente).

Durante o período de verão, devido à precipitações mais altas do que durante o inverno, os volumes de águas que percolam o solo aumentam, o que pode implicar na diluição do Mn^{2+} liberado e se traduzir em teores mais baixos na solução durante este período.

Além disso, a composição química da fração solúvel das partículas atmosféricas apresentou teores em Mn^{2+} mais altas em Cunha do que em São Paulo, tanto no inverno como no verão. As águas de chuva mostram valores mais altos em Cunha do que no PEFI no verão e valores desprezíveis em ambos os locais no inverno. Assim, sugere-se que os aportes atmosféricos via deposição seca e a alteração dos minerais primários podem ser responsáveis por essas diferenças de composição química das águas de percolação.

Ferro e zinco

Em Cunha, durante o período de verão, o ferro predominam nas águas de percolação do perfil de solo. Neste período as concentrações são 26% mais altas do que durante o inverno.

No PEFI, as concentrações do ferro e do zinco são mais altas durante o inverno em relação ao verão (21% e 19%, respectivamente). Comparando as duas áreas estudadas, observa-se que as concentrações são mais altas em Cunha durante o verão (35% e 25%, respectivamente) e mais altas no PEFI durante o inverno (11% e 100%, respectivamente).

O ferro forma complexos e quelatos com a matéria orgânica os quais são responsáveis pela migração do elemento em profundidade na medida em que eles mesmos são capazes de migrar (Melo, 2001).

O zinco, na forma Zn^{2+} é pouco adsorvido no solo e é considerado como o elemento mais móvel dos metais no solo (Alloway e Ayres, 1993; Wilson e Bell, 1996).

Deste modo, a presença destes elementos nas águas de percolação do solo se justificam devido à intensidade maior da lixiviação no verão.

Cobre

Comparando as duas estações, as concentrações de cobre nas águas de percolação dos dois perfis estudados são mais altas durante o inverno no PEFI e, mais altas durante o verão em Cunha. Entretanto, seja no inverno ou no verão, as concentrações são mais altas no PEFI comparando-as com Cunha (82% e 17%, respectivamente). Como as concentrações do cobre nas águas de chuva são muito baixas tanto no PEFI como em Cunha, a sua presença nas águas de percolação do solo deve provavelmente ser associada com a deposição atmosférica seca ou ao seu teor no perfil de solo estudado. No material particulado atmosférico, a análise do extrato aquoso mostrou que as concentrações de cobre são mais altas no PEFI do que em Cunha seja durante o inverno ou durante o verão. Entretanto, a concentração de cobre no fundo pedológico de Cunha é mais elevada do que no PEFI (cerca de 50%) ou que sugere que a presença de cobre nas águas de percolação pode ser relacionada ao solo enquanto que no PEFI, é a deposição atmosférica que pode ser responsável pela presença do cobre na solução do solo.

Segundo Duchaufour (1991), os fenômenos de diluição (em período úmido) ou de concentração (em período seco) das soluções do solo possuem uma grande influência sobre os fenômenos de trocas. Se a diluição ocorre, os cátions monovalentes absorvidos (por exemplo, Na^+) são substituídos por cátions bivalentes (por exemplo, Ca^{2+}) e passam em solução: eles são então facilmente carregados pelas águas de drenagem. O contrário ocorre durante a estação seca, mas, neste caso, os íons bivalentes liberados não podem ser carregados devido à ausência de drenagem ou a sua menor eficiência. Assim, certos íons do complexo de absorção passam em solução e são substituídos por outros íons que estavam na solução (adsorção).

Com o objetivo de associar a contribuição da precipitação com a variação na composição química das águas de percolação do solo, foram calculados os valores de deposição úmida das espécies químicas consideradas, segundo a relação:

$$Q_i (\mu\text{M.m}^{-2}) = C_i (\mu\text{mol.L}^{-1}) * V (\text{L.m}^{-2})$$

onde, Q_i é a deposição via úmida das espécies iônicas i , C_i é a concentração das espécies i na água de chuva e V é o volume de precipitação.

Para tal, foram considerados os dados de concentração dessas espécies químicas obtidas em águas de chuva coletadas semanalmente em Cunha e no PEFI (Forti, comunicação pessoal).

Em Cunha, os dados utilizados correspondem ao período de coleta do 12 de abril de 2000 até o 05 de outubro de 2000. Infelizmente, estes dados não correspondem exatamente ao período no qual foram coletadas as águas do solo. No entanto, eles permitem estimar o quanto a deposição úmida pode remover as espécies químicas a partir da atmosfera.

No PEFI, foram considerados os dados obtidos no período de coleta iniciado no dia 02 de junho de 1999 até o dia 20 de setembro de 2000, período no qual se inserem as coletas da água do solo realizadas neste estudo. Os resultados foram separados em outono e inverno para Cunha, e inverno e verão para o PEFI, conforme apresentado na Tabela V.24.

Tabela V.24. – Valores médios de deposição úmida (em $\mu\text{M.m}^{-2}$) em Cunha e no PEFI em função da estação do ano considerada. (Forti, comunicação pessoal).

Espécies	CUNHA				PEFI					
	Outono 2000 (12/04-24/05/00)		Inverno 2000 (24/05-20/09/00)		Inverno 1999 (02/06-17/09/99)		Verão 2000 (12/01-21/06/00)		Inverno 2000 (05/07-20/09/00)	
	M.A.	Desv.	M.A.	Desv.	M.A.	Desv.	M.A.	Desv.	M.A.	Desv.
	n=3		n=10		n=5		n=12		n=7	
	(μM.m ⁻²)				(mgμM.m ⁻²)					
Na ⁺	460	237	631	368			1131	1519	1511	729
K ⁺	90,2	35,3	95,1	59,7			757	1452	102	37,2
Mg ²⁺	54,2	22,8	25,0	22,4			200	249	93,0	58,6
Ca ²⁺	4,91	8,50	0,00	0,00			738	827	315	185
NH ₄ ⁺	273	321	476	533			5783	9960	2115	1053
Cl ⁻	510	241	269	105			1352	1935	1921	705
NO ₃ ⁻	180	95,9	305	126			1826	2135	3824	1633
SO ₄ ²⁻	79,9	22,5	131	50,5			1430	1696	768	257
Fe ²⁺					4,62	3,01	11	11,3		
Mn ²⁺					4,97	2,50	6,1	6,38		
Cu ²⁺					2,36	1,40	4,04	4,05		
Zn ²⁺					29,5	40,2	97	143		
Prec. (L.m ⁻²)	13,2	8,41	30,4	20,9	24,9	18,5	59,4	42,4	43,7	19,1

(M.A.: média aritmética; Desv.: desvio padrão; n=número de amostras)

É importante salientar que esses resultados foram estimados e devem ser considerados como tais. Entretanto, observa-se que a deposição úmida estimada em Cunha é mais significativa durante o outono do que durante o inverno, principalmente para o Mg^{2+} , Ca^{2+} , e Cl^- . A contribuição desta estação varia entre 60% e 100%. Para o Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , a deposição úmida foi cerca de 60% maior durante o inverno em relação ao outono. Para K^+ , a contribuição das duas estações é equivalente.

No PEFI, a deposição úmida é maior durante o verão do que durante o inverno para a maioria das espécies, exceto para Na^+ , Cl^- , NO_3^- e Mn^{2+} , cuja deposição é maior durante o inverno, variando entre 35% e 70%.

Assim, a composição química das águas de percolação do solo tanto no PEFI como em Cunha, é não somente associada a composição química do solo mas também a deposição atmosférica seca e úmida.

SÍNTESE E CONCLUSÃO

Vetor de transferência de substâncias poluentes ou não, para os reservatórios terrestres e aquáticos, o material particulado em suspensão na atmosfera, além dos gases, é um dos principais responsáveis pela troca de matéria na interface atmosfera-solo. O estudo de sua composição química através da quantificação de espécies inorgânicas (íons maiores e metais traço) e orgânicas (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), e de suas características morfológicas e mineralógicas permitiu diferenciar a área natural de Cunha (Parque Estadual da Serra do Mar) da área urbana de São Paulo, em termos de variação sazonal de concentração e composição, bem como dos impactos provocados sobre a superfície terrestre (solo). Conforme definido nos objetivos iniciais, a composição química das soluções aquosas (águas de chuva) que circulam na interface atmosfera-solo foi também estudada e mostrou o quanto influencia a remoção das espécies químicas presentes na atmosfera, bem como o seu efeito de diluição e de agente contaminador para o solo e as águas de percolação do perfil pedológico.

Assim, os resultados obtidos no quadro deste estudo ambiental evidenciaram, em um primeiro tempo, um gradiente de concentração do material particulado no sentido, Cunha (área natural) – PEFI (floresta urbana) – Faculdade de Medicina (área exclusivamente urbana), bem como a sazonalidade de sua concentração. Assim as concentrações totais médias do material particulado nas áreas urbanas foram de 6 a 8 vezes mais altas do que a área natural durante o inverno (estação seca) e de 2 a 3 vezes mais altas nas áreas urbanas do que na área natural durante o verão (estação chuvosa). As concentrações totais mínimas e máximas obtidas com o HiVol (diâmetro aerodinâmico das partículas entre $>7,2 \mu\text{m}$ e $<0,49 \mu\text{m}$) em Cunha, variaram entre $5,70 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $27,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o inverno de 1999, e entre $7,16 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $26,7 \mu\text{g.m}^{-3}$, durante o verão de 2000. No PEFI, as concentrações totais mínimas e máximas variaram entre $25,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $165 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o inverno de 1999, e entre $15,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $81,5 \mu\text{g.m}^{-3}$, durante o verão de 2000. Na Faculdade de Medicina, a variação de concentração total (valores mínimo e máximo) do particulado atmosférico situa-se entre $33,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $175 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o inverno de 1999, e entre $29,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $52,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o verão de 2000. Entretanto, a concentração do material particulado fino ($<2,5 \mu\text{m}$) coletado com o MiniVol em Cunha apresentou valores mínimo e máximo mais altos do que a variação de concentração obtida com o HiVol, no inverno

(24,1-62,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no inverno, e 4,80-20,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no verão). Este fato não foi possível de ser explicado no presente trabalho. Para a cidade de São Paulo (Faculdade de Medicina), os valores de concentração mínimo e máximo situaram-se entre 31,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 108 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no inverno e, 11,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e 40,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ no verão.

Associando essas variações na concentração com os parâmetros meteorológicos de grande (condições sinóticas) e pequena escalas (dados meteorológicos locais tais como temperatura e umidade relativa do ar, direção e velocidade do vento, precipitação, etc.) observou-se que as duas estações consideradas foram distintas. Durante o inverno baixas concentrações de material particulado foram associadas com a passagem de frentes frias e eventos chuvosos tanto na área natural como na área urbana, enquanto que, altas concentrações de material particulado (fino principalmente) foram associadas a presença de situações estáveis da atmosfera, dificultando a dispersão dos poluentes (Alta Polar, Atlântico Sul, inversão térmica, calmaria) em áreas urbanas. Na área natural, velocidade do vento elevada e umidade relativa baixa foram apontadas como responsáveis no aumento das concentrações do material particulado grosso. Durante o verão, a concentração do material particulado é principalmente associada com a ocorrência ou não de eventos chuvosos. Os resultados obtidos estão de acordo com os trabalhos recentes de Castanho e Artaxo (2001) e Sánchez-Ccoyllo (1998) que evidenciaram também a sazonalidade e a influência dos sistemas meteorológicos sobre a concentração do material particulado na cidade de São Paulo.

A análise da composição química da fração solúvel do material particulado fino coletado em Cunha e na Faculdade de Medicina mostrou que em Cunha, Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Zn, e Ni são as espécies químicas que predominam, enquanto que nos extratos aquosos da cidade de São Paulo, o SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Zn, Fe, Al, Ba, Cu, Pb, Mn e Ni são as espécies dominantes. Como para o material particulado, os valores médios de concentração para a maioria dessas espécies, foram mais altos durante o inverno do que durante o verão, e mais significativas em São Paulo do que em Cunha.

Na área urbana, o sódio encontra-se quase ausente durante o verão, ou não apresenta diferença significativa entre as duas estações, enquanto que o Cl^- e Ca^{2+} apresentam uma variação de cerca de 25 a 30% entre as duas estações, indicando uma contribuição maior de suas fontes durante o inverno. O sulfato, preponderante na área urbana apresenta também uma pequena variação (30%) entre as duas estações, sugerindo uma contribuição relativamente constante de suas fontes. Na área natural, o sulfato foi mais alto durante o inverno indicando uma fonte preponderante de sulfato durante esta estação.

As concentrações de elementos traço são mais altas na área urbana do que na área natural, tanto durante o inverno quanto durante o verão. Entretanto, em Cunha, durante a estação seca, Zn Ni e Mn apresentaram valores mais significativos. Finalmente, a composição química da fração solúvel do material particulado fino foi associada com fontes naturais (terrígenas e marinhas) para Cunha e com fontes antrópicas (emissões veiculares, industriais e processos de combustão) principalmente e naturais (marinhas principalmente e terrígenas).

Essa composição química do material particulado assim caracterizada confirmou-se pelos resultados obtidos a partir da caracterização mineralógica e morfológica do particulado atmosférico por Microscopia Eletrônica de Varredura. Assim, na área natural, a preponderância de partículas:

- ⇒ biogênicas (polens, esporos, etc.) justifica a presença de sulfato, por exemplo, cuja associação foi comprovada por Mamane et al.(1992) e Mamane e Noll (1985);

- ⇒ terrígenas traduz a presença de alumínio, manganês, magnésio, potássio e cálcio por exemplo;

- ⇒ e marinhas (NaCl e gipso) explica a preponderância de sódio e cloreto, bem como a do sulfato (estimou-se que 39% do sulfato eram oriundos do mar) . Além da proximidade do mar, as trajetórias de chegada de parcelas de ar que foram calculadas para o período de amostragem mostraram a influência preponderante do oceano, pois cerca de 100% das trajetórias eram marítimas.

Na área urbana, foram observadas:

- ⇒ partículas esponjosas, oriundas de processos de combustão (veiculares, principalmente) encontradas sobretudo na fração fina e ricas em C, S, Fe, Zn e Cu;

- ⇒ partículas esféricas metálicas finas (Fe e Ti, principalmente) oriundas de atividades industriais, e grossas, oriundas do solo;

- ⇒ partículas de sulfato (CaSO_4) cuja abundância justifica os teores elevados de Ca^{2+} e SO_4^{2-} (92% do sulfato encontrado no extrato aquoso do material particulado coletado durante o inverno de 1999 não apresentou origem marinha).

- ⇒ partículas marinhas de NaCl, confirmando as entradas da brisa marítima na cidade e a presença das duas espécies na composição química do extrato aquoso.

Em São Paulo cerca de 40% das trajetórias de chegadas que foram calculadas para o período de amostragem correspondente originaram-se do continente enquanto que cerca de 60% provieram do oceano. Entretanto, as trajetórias oriundas do oceano foram muito mais próximas da costa em São Paulo do que em Cunha.

Assim, a composição química do material particulado analisado também refletiu a origem distinta das massas de ar que atuaram durante o período de amostragem considerado. Entretanto, a contribuição dos metais traço, mais significativa em São

Paulo do que em Cunha, traduz razoavelmente a origem continental das massas de ar que atuaram durante o período estudado.

A associação da composição química do extrato aquoso com a direção preponderante do vento também mostrou que:

⇒ para a área natural de Cunha as concentrações de todos os íons maiores (Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NO_3^- , NH_4^+) foram as mais altas em situação de vento soprando do SE, indicando a proveniência do oceano. A concentração dessas espécies é menor em situação de vento soprando do NE, ou seja, do continente. Os teores mais baixos foram relacionados a ventos do setor SW, de origem variável. Para os metais traço, Al, Ni, Mn, Ba, Cd, Ti e Co apresentaram concentrações mais altas para ventos do setor NE, e menores para ventos do setor SE.

⇒ para a área urbana de São Paulo além do período de calmaria, durante o qual a maioria dos elementos considerados apresentaram concentrações mais altas, as entradas marítimas com direções de ventos no sector SE, principalmente, se traduziram pela presença mais significativa de cloreto e de sódio, enquanto que a grande maioria de todos os metais traço e outros íons (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al, Fe, Zn, Ba, Mn, Ni, Cu, Pb, Br, Ti, V, Sr, Cd, Rb, Co e As) foram preponderantes com direções do vento no primeiro quadrante (NE e E) que correspondem as áreas de maior concentração de indústrias. Ca, Mg, Mn, Al e Ti apresentaram também concentrações altas no setor NW. Na cidade de São Paulo, Andrade et al. (1994) mostraram uma correlação entre fontes industriais e vento do setor NE bem como os do setor SE (brisa marítima), enquanto que fontes associadas aos processos de combustão e a re-suspensão de poeira do solo foram anticorrelacionadas com a brisa marítima.

Analisando os resultados obtidos ao longo da escala temporal correspondendo ao período de amostragem para cada um dos locais estudados, a área de Cunha novamente distingue-se da cidade de São Paulo:

⇒ em Cunha, a predominância dos íons Na^+ , K^+ , Cl^- e SO_4^{2-} foi atribuída a fontes naturais tais como o oceano, a vegetação e o solo. A concentração média de todos os íons maiores foi mais alta em situações de vento soprando na direção SE, enquanto que, ventos na direção NE foram associados com concentrações mais elevadas para a maioria dos metais. Considerando as situações sinóticas ao longo do período de amostragem observou-se que concentrações mais altas de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} foram associadas com passagens de frentes frias enquanto que, situações de Alta Polar e Anticiclone Subtropical induziram concentrações mais elevadas de Na^+ e K^+ , Mg^{2+} e Cl^- , sugerindo uma contribuição relativamente constante de suas fontes.

⇒ em São Paulo, a variação de concentração das espécies químicas segue a variação de concentração do material particulado. Os picos de concentração observados foram principalmente associados com a ocorrência de inversões térmicas, o que já foi evidenciado na cidade de São Paulo por Almeida (1988). Favorecidos pela estabilidade atmosférica e as inversões térmicas, os processos de conversão gás-partículas devem acentuar-se o que se traduz por concentrações mais elevadas de sulfato, amônio e nitrato. A concentração dos metais, principalmente Fe, Al, Pb, Ni, Mn, Br, Cu, Cd, Co, Rb e Sr; também é alta e, além de ser associada a menor dispersão dos poluentes pode ser devida a maior atividade econômica e tráfego de veículos mais intenso nas Segundas feiras. Além disso, observou-se que as concentrações médias de sódio e cloreto foram mais elevadas com ventos soprando na direção SE, indicando uma origem marinha, enquanto que para a maioria dos metais, concentrações mais elevadas foram associadas com ventos do setor NE, E e NW, indicando uma preponderância das fontes antrópicas pois a maioria da atividade industrial da Região Metropolitana de São Paulo localiza-se ao NE e NW da cidade de São Paulo. Finalmente, com a passagem de frentes frias as concentrações das espécies químicas analisadas tendem a diminuir enquanto que durante situações sinóticas mais estáveis (Alta Polar e Atlântico Subtropical), as concentrações aumentam.

Uma vez o material particulado caracterizado, o objetivo seguinte era avaliar a sua remoção pelas águas de chuva através do estudo de sua composição química. Entretanto, a amostragem das águas realizadas por evento, e a precipitação escassa ocorrida durante os períodos de amostragem não permitiu obter um conjunto de dados suficientes para atingir o objetivo inicial. Porém, observou-se que tanto no inverno, como no verão, as espécies iônicas que predominaram seja na área natural, seja nas áreas urbanas, foram NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . Outras espécies apresentaram também valores de concentração significativos segundo o local investigado: em Cunha, o K^+ , Na^+ e Cl^- predominaram durante o inverno, porém, durante o verão, o K^+ se distinguiu; no PEFI, as espécies predominantes são o K^+ e o Ca^{2+} no inverno e, o Na^+ , Ca^{2+} e Cl^- , na única coleta de verão; finalmente, na Faculdade de Medicina foram o Ca^{2+} e Cl^- que predominaram durante o inverno. A partir da estimativa da fração marinha ou não marinha dos cátions e ânions analisados nas águas de chuva, observou-se uma deficiência de cloreto maior na área natural (30% a 50%) do que nas áreas urbanas (25%). De fato, Tem Harkel (1997) mostrou que o processo cuja perda de cloreto é atribuída à volatilização do cloreto sob a forma gasosa (HCl ou Cl_2), após reação com ácido nítrico ou sulfúrico, é mais eficiente em áreas próximas ao oceano. Nas águas de chuva, tanto na área natural, como nas áreas urbanas, o zinco e o ferro foram os

elementos que apresentaram concentrações mais elevadas. A presença do ferro foi atribuída à fontes terrígenas enquanto que para o zinco, sua presença foi atribuída à fontes não terrígenas (processos de combustão).

Contudo, variações na intensidade das fontes emissoras bem como a eficiência da precipitação no seu processo de remoção e a ocorrência de inversões de temperatura foram, provavelmente, responsáveis pelas diferenças de concentração observadas nas águas de chuva coletas por evento.

Antes de analisar a composição química das águas de percolação do solo e avaliar o impacto do particulado atmosférico sobre a superfície, caracterizou-se os perfis pedológicos de Cunha e do PEFI. Do ponto de vista mineralógico, foram encontrados os minerais típicos de solos tropicais: a caolinita, característica da fração argila do solo, os oxihidróxidos de ferro e de alumínio associados a essa fração, e o quartzo, como mineral acessório. Do ponto de vista granulométrico, os solos são argilosos, com a fração argila representando mais de 40% da fração total. Quimicamente, comparando os resultados obtidos para Cunha e para o PEFI, verifica-se que em média, os teores de ferro (6,3%), sódio (66,7%), titânio (19%) e fósforo (95,8%) em Cunha são mais altos que no PEFI, evidenciando assim um impacto preponderante da vegetação para os elementos nutrientes, e provavelmente a influência da rocha original. No PEFI, os teores das outras espécies foram mais elevados do que em Cunha, principalmente para o manganês (25%), o magnésio (26%), o cálcio (78%) e para a sílica (12,8%) e o alumínio (9,3%). Para os elementos traço, os teores são mais altos em Cunha do que no PEFI com exceção do rubídio e do arsênio. O zinco não foi detectado nas amostras de Cunha. Os teores de cobalto são equivalentes para os dois locais e, para o níquel, o elemento não foi detectado nas amostras do PEFI. Além da contribuição da rocha parental na composição do fundo pedológico, a partir das considerações que foram feitas sobre os resultados obtidos, podemos afirmar que os solos de Cunha e do PEFI são muito parecidos. Entretanto, existem algumas diferenças entre os dois perfis em relação com o comportamento dos elementos:

⇒ em Cunha, os horizontes superficiais são enriquecidos em Ba, e, ao longo do perfil, observa-se um enriquecimento em Rb que, como o aumento de Ni, Co, Cr entre 10 e 20 cm não puderam ser explicados;

⇒ no PEFI, um enriquecimento de Rb, Ba, Cu, Co e Zn foi observado, enquanto que V, As e Cr diminuem. A irregularidade do comportamento do Pb, Zn e Cu não foi também explicada. Entretanto, o comportamento diferenciado dos elementos traço no perfil do PEFI, pode ser relacionado a aportes atmosféricos de curto alcance, proveniente da indústria siderúrgica vizinha, ou, a aportes atmosféricos de mais longo alcance.

A análise da composição química das águas de percolação dos perfis pedológicos de Cunha e do PEFI indicaram que as concentrações dos íons maiores analisados foram mais altas no PEFI do que em Cunha e mais altas no inverno do que no verão. Para os metais traço, as concentrações foram mais altas em Cunha do que no PEFI, tanto durante o verão como durante o inverno.

No período de inverno, estação menos chuvosa que o verão, a lavagem da atmosfera é reduzida e menos eficiente na remoção de poluentes, o que induz uma concentração das espécies químicas no ar. Nesta estação, devido à deposição, tanto por via seca, como por via úmida de espécies de origem antrópica ou natural, pode ocorrer uma acumulação das mesmas na superfície do solo. As águas de percolação do solo se encarregam então de transferi-las ou lixiviar-las a través do perfil pedológico. No caso dos metais, o fato de que as concentrações encontram-se mais altas em Cunha, é devido, provavelmente, à composição do solo. De fato, a análise dos solos mostrou que tem mais ferro e cobre no perfil pedológico de Cunha comparando-o com o perfil do PEFI. Entretanto, em Cunha, os teores de manganês foram mais baixos e o zinco não foi detectado, o que pode indicar uma outra origem para estes elementos. Nas águas de Cunha, os elementos majoritários são, NO_3^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} no verão, e, NO_3^- e Mn^{2+} no inverno. No PEFI, as espécies predominantes durante o verão, são SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} . No inverno, SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ e Mn^{2+} predominam.

Considerando a composição das águas de chuva, sugeriu-se que além da contribuição do solo, a precipitação constitui uma fonte significativa de amônio para o solo, em Cunha e de sulfato no PEFI, e de cloreto para os dois locais estudados.

A presença de K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} nas águas de percolação do solo pode ser relacionada a dois processos: a deposição atmosférica seca ou úmida, e a sua liberação na solução a partir da alteração dos minerais primários. As concentrações desses íons obtidas nas águas de chuva e no extrato aquoso do material particulado atmosférico apresentaram a mesma variação entre a área natural e a área urbana, bem como entre as duas estações do ano consideradas. Assim, a contribuição dessas espécies via atmosférica não foi descartada. No solo, as concentrações obtidas para o fundo pedológico foram mais altas no PEFI para o cálcio e o magnésio, e equivalentes entre as duas áreas para o potássio. Durante os períodos de verão, as precipitações foram mais altas e por conseqüência, os volumes de águas que percolam o solo também, o que induziu uma diluição das espécies liberadas a partir dos constituintes do solo e, conseqüentemente, traduzindo-se por teores mais baixos do que no inverno. As concentrações mais altas de manganês nas águas de Cunha do que nas águas do PEFI não foram explicadas, embora a composição química da fração solúvel das

partículas atmosféricas apresentou teores em Mn mais altas em Cunha do que em SP, no inverno bem como no verão. Além disso, as águas de chuva mostraram valores mais altos em Cunha do que no PEFI no verão e valores desprezíveis em ambos os locais no inverno e, no solo, os teores de Mn foram mais baixos em Cunha do que no PEFI.

Em Cunha, durante o período de verão, o ferro e o zinco predominam nas águas de percolação do perfil de solo. Como a presença de ferro não foi detectada no extrato aquoso do material particulado, mas presente nas águas de chuva, sugere-se que em Cunha, este elemento possui duas fontes: a deposição úmida e sua lixiviação a partir do solo. No PEFI, as concentrações dessas espécies são mais altas durante o inverno do que durante o verão como foi evidenciado para a composição do material particulado e a chuva sugerindo uma contribuição atmosférica.

No caso do cobre, sua presença nas águas de percolação do solo deve provavelmente ser associada com a deposição atmosférica seca ou ao seu teor no perfil de solo estudado, pois sua concentração nas águas de chuva foi relativamente baixa tanto no PEFI como em Cunha. No material particulado atmosférico, a análise do extrato aquoso mostrou que as concentrações de cobre são mais altas no PEFI do que em Cunha seja durante o inverno ou durante o verão. Entretanto, a concentração de cobre no fundo pedológico de Cunha é mais elevada do que no PEFI (cerca de 50%) ou que sugere que a presença de cobre nas águas de percolação pode ser relacionada ao solo enquanto que no PEFI, é a deposição atmosférica que pode ser responsável pela presença do cobre na solução do solo.

A deposição úmida estimada em Cunha foi mais significativa durante o outono do que durante o inverno, principalmente para o Mg^{2+} , Ca^{2+} , e Cl^- . Para o Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} , a deposição úmida foi maior durante o inverno em relação ao outono. Para o K^+ , a contribuição das duas estações é equivalente. No PEFI, a deposição úmida também foi maior durante o verão do que durante o inverno para a maioria das espécies, exceto para Na^+ , Cl^- , NO_3^- e Mn^{2+} evidenciando deste modo, o impacto da deposição atmosférica sobre o solo, e sua contribuição na composição das águas de percolação.

Em relação aos compostos orgânicos (HPAs), os testes de metodologia preliminares não foram totalmente satisfatórios o que requer um aperfeiçoamento da metodologia de extração. Entretanto, os primeiros resultados obtidos para o solo, em Cunha e no PEFI, evidenciaram concentrações mais altas na área urbana do que na área natural. Compostos de peso molecular mais alto, tais como o benzo(ghi)perileno, os benzo(b) e (k)fluorantenos, foram detectados no PEFI, enquanto que em Cunha,

compostos mais leves foram encontrados. A origem destes compostos foi associada com fontes de combustão natural e antrópicas bem como de emissões veiculares.

Contudo, um estudo mais específico realizado para cada compartimento terrestre e sobre um período mais longo permitiria quantificar melhor as transferências entre a atmosfera e o solo das espécies químicas analisadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aamot E., Krane J., Steinnes E. (1987). Determination of trace amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 328, 569-571.
- Ab'Saber A. (1956). A terra Paulista. *Bolm Paul. Geogr.*, 23, 5-38.
- Ab'Saber A. (1957) Geomorfologia do sítio urbano de São Paulo. *Bolm Fac. Filos. Ciênc. Letras*. Universidade de São Paulo, 219, 1-355 (série Geografia 12).
- Abas M.R., Ahmadshah A., Awang M.N. (1992). Fluxes of ions in precipitation, throughfall and stemflow in an urban forest in Kuala-Lumpur, Malaysia. *Environ. Pollut.*, 75, 209-213.
- Abbas M.Z.M., Bruns R.E., Scarminio I.S., Ferreira J.R. (1993). A multivariate statistical analysis of the composition of rainwater near Cubatão, SP, Brazil. *Environ. Pollut.*, 79, 225-233.
- Aceves M., Grimalt J.O. (1993). Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2896-2908.
- Adamson I.Y.R., Prieditis H., Hedgecock C., Vincent R. (1999). Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 157, 43-50.
- Adriano D.C. (1986). Trace elements in the terrestrial ecosystem. Springer Verlag, New York, 533 p.
- Albaigés J., Bayona J.M., Fernandez P., Grimalt J., Rosella A., Simo R. (1991). Vapor-particle partitioning of hydrocarbons in western mediterranean urban and marine atmospheres. *Microchim. Acta*, 2, 13-27.
- Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L. (1990). Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 62-66.
- Allen J.O., Dookeran N.M., Smith K.A., Sarofim A.F., Taghizadeh K. and Lafleur A.L. (1996). Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1023-1031.
- Alloway B.J. (1995). Heavy metals in soils. 2nd Edition, Blackie Academic & Professional, 596 p.
- Alloway B.J., Ayres D.C. (1993). Chemical principles of environmental pollution, Blackie academic & Professional, Glasgow, UK, 291 p.

- Almeida F.F. M. (1974). Fundamentos geológicos do relevo paulista. *Inst. Geogr. Universidade de São Paulo: Série Teses Monogr.*, 14, 5-99.
- Almeida M.A. (1988). Inversões térmicas e a relação com os sistemas atmosféricos e a poluição do ar na região da Grande São Paulo e de Cubatão. *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 102 p.
- Al-Momani I.F., Aygun S., Tuncel G. (1998). Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin. *J. Geophys. Res.*, 103, 8287–8293.
- Andrade F., Orsini C., Maenhaut W. (1994a). Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. *Atm. Environ.*, 28, 2307-2315.
- Andrade, M.F., Véspoli De Carvalho, L.M., (1994b). Estudo dos componentes principais associados a parâmetros meteorológicos e seus impactos na determinação de fontes de aerossóis atmosféricos em São Paulo. *In Anais do Congresso Brasileiro de meteorologia, 8. Congresso Latino-Americano e Ibérico de meteorologia, 2: A meteorologia na preservação dos desastres naturais, 1*, 125-129. Belo Horizonte, Sociedade Brasileira de Meteorologia SBMET, Brazil.
- Andreae, M.O., (1986). The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds. In: Buat-Menard, P., Reidel, D. (Eds.), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Norwell, Mass., pp. 331-362.
- Appelo C.A.J., Postma D. (1994): *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Balkema, Rotterdam, 536 p, Chap. 1, p 14.
- Arey J., Zielinska B., Atkinson R., McElroy P.A. (1989). Diurnal concentrations of volatil polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 321-327.
- Artaxo P., Maenhaut W., Storms H. and Van Grieken R. (1990). Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season. *J. Geophys. Res.*, 95, 16,971-16,985.
- Artaxo P., Orsini C.M.Q. (1987). Pixe and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 22, 259-263.
- Assunção J.C.B., Sigolo J.B. Evolução geoquímica de lodos gerados na ETE de Barueri-SP: efeitos da sua exposição ao clima tropical. *Geochim. Brasiliensis*, (no prelo).

- Atlas ambiental do Município de São Paulo (2000), http://www.prodiam.sp.gov.br/svma/atlas_amb
- Ausset P., Lefevre R., Philippon J., Venet C., (1994). Présence constante de cendres volantes industrielles dans les croûtes noires d'altération superficielle de monuments français en calcaire compact, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 318, série II, 493-499.
- Azevedo D.A., Moreira L.S., Siqueira D.S. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmos. Environ.*, 33, 4987-5001.
- Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N. and Perry R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior, *Water, Air and Soil Pollut.*, 60, pp 279-300.
- Baek S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W.W., Lester J.N., Perry R. (1991a). Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*, 22, 503-520.
- Baez A.P., Belmont R.D., Padilla H.G. (1997b). Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico : a 7-year study. *Atm. Environ.*, 31, 915-925.
- Baker J.E., Eisenreich S.J. (1990). Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 342-352.
- Barcan V., Kouvatsky E., Shyline A. (2000). Benzo(a)pyrene in soils and berries in an area affected by jets over the Kola Peninsula. *Atmos. Environ.*, 34, 1225-12231.
- Baumbach G. (1996). Air quality control. Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Behymer T.D., Hites R.A. (1985). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1004-1006.
- Beltrán J.L., Ferrer R., Guiteras J. (1996). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by HPLC with spectrofluorimetric detection and wavelength programming. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 19, 477-488.
- Benner B.A. Jr., Gordon G.E. (1989). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : a roadway tunnel study. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1269-1278.

- Bergametti G., Dutot A.-G., Buat-Ménard P., Losno R., Remoudaki E. (1989). Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northeastern Mediterranean. *Tellus*, 41B, 353-361.
- Berset J.D., Ejem M., Holzer R., Lischer P. (1999). Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Anal. Chim. Acta*, 383, 263-275.
- Bilos C., Colombo J.C., Skorupka C.N., Rodriguez Presa M.J. (2001). Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environ. Pollut.*, 111, 149-158.
- Björseth A. (Ed.) (1983). Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons. Marcel Dekker, New York, pp 709-718.
- Blumer M., Youngblood W.W. (1975). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments, *Science*, 188, 53-55.
- Böhm G.M., Saldiva P.H.N., Pasqualucci C.A.G., Massad E., Martins M.A., Zin W.A., Cardoso W.V., Criado P.M.P., Komatsuzaki M., Sakae R.S., Negri E.M., Lemos M., Capelozzi V.M., Crestana C., Silva R. (1989). Biological effects of air pollution in São Paulo and Cubatão, *Environ. Res.*, 49, 208-216.
- Boyer J. (1982). Sols ferrallitiques, Vol. 10 – Facteurs de fertilité et utilisation des sols, ORSTOM, Paris, Initiations-documentations techniques, 52.
- Braga A.L.F., Saldiva P.H.N., Pereira L.A.A., Menezes J.J.C., Conceição G.M.S., Lin C.A., Zanobetti A., Schwartz J., Dockery D.W. (2001). Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil. *Pediatric Pulmonology*, 31, 106-113.
- Braun J.J., Pagel M., Herbillon A. (1993). Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57.
- Brilis G.M., Marsden P.J. (1990). Comparative evaluation of soxhlet and sonication extraction in the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, 21, 91-98.
- Brocco D., Fratarcangeli R., Lepore L., Petricca M., Ventrone I. (1997). Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atm. Environ.*, 31, 557-566.
- Broman D., Colmsjö A., Ganning B., Näf C., Zebühr Y. (1988). A multi-sediment-trap study on the temporal and spatial variability of polycyclic aromatic hydrocarbons and lead in a anthropogenic influenced archipelago. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1219-1228.

- Brorström E., Grennfelt P., Lindkog A. (1983). The effect of nitrogen dioxide and ozone on the decomposition of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling from the atmosphere. *Atm. Environ.*, 17, 601-605.
- Brown J.R., Field R.A., Goldstone M.E., Lester J.N., Perry R. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in central London air during 1991 and 1992. *Sci. Tot. Environ.*, 177, 73-84.
- Butor, J.F., 1976. Application des techniques de la microscopie électronique à l'étude de l'aérosol atmosphérique fin. Unpublished 3° Cycle Doct. Thesis. Brest, CEA report No R4709.
- Calloway, C.P., Li, S., Buchanan, J.W., Stewens, R.K., 1989. A refinement of the potassium tracer method for residential wood smoke. *Atmos. Environ.* 23, 67-69.
- Cambier P. (1994). Contamination of soils by heavy metals and other trace elements: a chemical perspective. *Analisis Magazine*, 22, M21-M24.
- Carvalho L.R.F. (1998). Análise de possíveis riscos à saúde humana por exposição a poluentes tóxicos no ar: as nossas contribuições. Livre Docência. Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 77 p.
- Carvalho L.R.F., Souza S.R., Martinis B.S., Korn M. (1995). Monitoring of the ultrasonic irradiation effect on the extraction of airborne particulate matter by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 317, 171-179.
- Castanho A.D.A. (1999). Determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 131 p.
- Castanho A.D.A., Artaxo A. (2001). Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmos. Environ.*, 35, 4889-4902.
- Catoggio J.A., Succar S.D., Roca A.E. (1989). Polynuclear aromatic hydrocarbon content of particulate matter suspended in the atmosphere of La Pata, Argentina. *Sci. Total Environ.*, 79, 43-58.
- Cauer M. (1951). Some problems of atmospheric chemistry. In Compendium of meteorology, 1126 pp, *American Meteorology Society*, Boston, Mass.
- Cautreels W., Van Cauwenberghe K. (1978). Experiments on distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and corresponding gas-phase. *Atmos. Environ.*, 12, 1133-1141.
- Cavallaro N., Padilla N., Villarrubia J. (1993). Sewage sludge effects on chemical properties of acid soils. *Soil Sci.*, 156, 63-70.

- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) (1997): Relatório anual de qualidade do ar no estado de São Paulo, 1996. Secretaria de Meio Ambiente, Série Relatórios, São Paulo, 86 p.
- CETESB (2000). Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 1999, São Paulo, Série Relatórios/CETESB, 91 p.
- Chabas, A., Lefèvre, R. A., 2000. Chemistry and microscopy at atmospheric particulates at Delos (Cyclades – Greece). *Atmos. Environ.* 34, 225-238.
- Chen T.B., Wong J.W.C., Zhou H.Y., Wong M.H. (1997). Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hong Kong. *Environ. Pollu.*, 96, 61-68.
- Cheng I., Sandhu H.S., Angle R.P., McDonald K.M., Myrick R.H. (2000). Rural particulate matter in Alberta, Canada. *Atmos. Environ.*, 34, 3365-3372.
- Chesselet R., Morelli M., Buat-Menard P. (1972). Some aspects of the geochemistry of marine aerosols. Proceedings of Nobel Symposium 20, *In The Changing Chemistry of the oceans*, Edited by D. Dyrssen and D. Jagner, p 92, Wiley Interscience, New York, 1972.
- Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Di Palo C., Buttini P., Liberti A. (1986). Fractionation of polar polynuclear aromatic hydrocarbons present in industrial emissions and atmospheric samples and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chrom.*, 351, 451-464.
- Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Zacchei P., De Castro Vasconcellos P. (1995). The ubiquitous occurrence of nitro-Pah of photochemical origin in airborne particles, *Ann. Chim.*, 85, 455-469.
- Cicco, V., Arcova, F.C.S., Shimomichi, P.Y., 1989. Estimativa de evapotranspiração em bacia hidrográfica com floresta natural secundária da Mata Atlântica – São Paulo. *Revista do Instituto Florestal*. São Paulo, Brazil, 1, 43-54.
- Cicco, V., Arcova, F.C.S., Shimomichi, P.Y., Fujieda, M., 1986. Interpretação das chuvas por floresta natural secundária de Mata Atlântica – São Paulo. *Revista Sivicultura*. São Paulo, Brazil, 20, 25-30.
- Cicco, V., Emmerich, W., Fujieda, M., 1987. Determinação da curva chave do vertedouro da bacia experimental D do Parque Estadual da Serra do Mar – Núcleo Cunha/SP. *Boletim Técnico do Instituto Florestal*. São Paulo, Braz, 42, 79-96.
- Cicco, V., Fujieda, M., 1992. Pesquisa em manejo de bacias hidrográficas em São Paulo. *In Anais do 2º Congresso Nacional sobre Essências Nativas*. São Paulo, Brazil, 808-816.

- Colombo J.C., Landoni P., Bilos, C. (1999). Sources, distribution and variability of airborne particles and hydrocarbons in La Plata area, Argentina. *Environ. Pollut.*, 104, 305-314.
- Comissão de solos (1960). Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. *Bolm Serv. Nac. Pesq. Agron.*, 12, 1-634.
- Cornu S., Neal C., Ambrosi J.P., Whitehead P., Neal M., Sigolo J., Vachier P. (2001). The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (São Paulo, Brazil), *Sci. Total Environ.*, 271, 27-48.
- Cousins I.T., Kreibich H., Hudson L.E., Lead W.A., Jones K.C. (1997). PAHs in soils: contemporary UK data and evidence for potential contamination problems caused by exposure of samples to laboratory air. *Sci. Tot. Environ.*, 203, 141-156.
- Coutant R.W., Brown L., Chuang J.C., Lewis R.G. (1988). Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons, *Atm. Environ.*, 22, 403-409.
- Cretney J.R., Lee H.K., Wright J., Swallow W.H., Taylor M.C. (1985). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate matter from lightly industrialized urban area. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 397-404.
- Daisey J.M., Miguel A.H., De Andrade J.B., Pereira P.A.P., Tanner R.L. (1987). An overview of the Rio de Janeiro aerosol characterization study. *APCA Journal*, 37, 15-23.
- Dauga C. (2000). Impacto da disposição de um resíduo industrial rico em metais pesados (Mn, Cu, Pb, Zn) e Mg sobre uma cobertura ferrálica em clima tropical (SP, Brasil): mineralogia, petrografia e transferências geoquímicas. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – Université d'Aix-Marseille III, Cerege, Instituto de Geociências/USP, São Paulo, 233 p.
- Davidson C.I., Santhanam S., Fortmann R.C., Olson M.P. (1985). Atmospheric transport and deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. *Atmos. Environ.*, 19, 2065-2081.
- Dayan U., Miller J.M., Keene W.C., Galloway J.N. (1985). An analysis of precipitation chemistry data from Alaska. *Atmos. Environ.*, 19, 651-657.
- De Maio L., Corn M. (1966). *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, 16, p 67.
- Dickhut R.M., Gustafson K.E. (1995). Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern Chesapeake Bay region. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1518-1525.

- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A. (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmos. Environ.*, 34, 1167-1179.
- Dong M.W., DiCesare J.L. (1982). Analysis of priority pollutants by very High-speed LC. *J. of Chrom. Sci.*, 20, 517-522.
- Duce, R.A., Hoffman, E.J., 1976. Chemical fractionation at the air/sea interface. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 4, 187-228.
- Duchaufour P. (1991). *Pédologie – Sol, végétation, environnement*. 3e Ed., Masson, Paris, 284p.
- Dudka S. (1992). Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. *Sci. Total Environment*, 121, 39-52.
- Echalar F.A., Gaudichet A., Cachier H., Artaxo P. (1995). Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3039-3042.
- Eisenreich S.J., Looney B.B., Thornton J.D. (1981). Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 30-38.
- Eskinja I., Soljic Z., Svel-Cerovecki S., Eskinja M., e Sojat V. (1996). Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of urban and rural croatian sites. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 63, 251-268.
- Espinosa A.J.F., Rodríguez M.T., De la Rosa F.J.B., Sánchez J.C.J. (2001). Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmos. Environ.*, 35, 2595-2601.
- Fang G.C., Chang C.N., Wu Y.S., Wang N.P., Wang V., Fu P.P.C., Yang D.G., Chen S.C. (2000). Comparison of particulate mass, chemical species for urban, suburban and rural areas in central Taiwan, Taichung. *Chemosphere*, 41, 1349-1359.
- Fergusson J.E. (1990). *The heavy elements: chemistry, environmental impact, and health effects*. Pergamon Press, Oxford, New York, 614 p.
- Ferreira C., Moreira-Nordemann L.M. (1985). Ocorrência de íons nas precipitações pluviais de Salvador-BA. *Ver. Bras. Geofísica*, 3, 9-14.
- Forti M.C., Boulet R., Melfi A.J., Neal C. (2000). Hydrogeochemistry of a small catchment in northeastern Amazonia: a comparison between natural with deforested parts of the catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). *Water Air Soil Pollut.*, 118, 263-279.
- Forti M.C., Moreira-Nordemann L.M., Andrade M.F., Orsini C.Q. (1990). Elements in the precipitation of S. Paulo city (Brazil). *Atm. Environ.*, 24B, 355-360.

- Forti M.C.C., Nordemann L.M.M. (1989). Estudo da interação chuva/particulado atmosférico em São José dos Campos, SP. *Ciência e Cultura*, 41, 583-590.
- Forti, M.C., Moreira-Nordemann, L.M. (1991). Rainwater and Throughfall Chemistry in a "terra firme" Rainforest-Central Amazonia. *J. Geophys. Res.* 96, 7415-7421.
- Furian S. (1994). Morphogenese / pédogenese en milieu tropical humide de la Serra do Mar, Brésil: contribution de l'altération et de la pédogenese à une dynamique actuelle de glissement. Thèse de Doctorat, Université de Caen, 178 p.
- Galloway J.N., Keene W.C., Likens G.E. (1996). Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location: Torres del Plaine National Park, Chile. *J. Geophys. Res.*, 101, 6883-6897.
- Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L., McLean R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmos. Environ.*, 16, 1677-1700.
- Galvão P. (1996). Chuva ácida: estudo de caso no campus USP/SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 94 p.
- Ganor E., Levin Z., Van Grieken R. (1998). Composition of individual aerosol particles above the Israelian mediterranean coast during the summertime. *Atm. Environ.*, 32, 1631-1642.
- Garnaud S., Mouchel J.M., Chebbo G., Thevenot D.R. (1999). Heavy metal concentration in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Tot. Environ.*, 235, 235-245.
- Garrec J-P. (1989). Pollution atmosphérique en milieu urbain. – Les effets sur les arbres. *Ver. For. Fr.*, XLI, 99-108.
- Gatz D.F. (1991). Urban precipitation chemistry: a review and synthesis. *Atmos. Environ.*, 25B, 1-15.
- Gaudichet A., Echalar F., Chatenet B., Quisefit J.P., Malingie G., Cachier H., Buat-Ménard P., Artaxo P., Maenhaut W. (1995). Trace elements in tropical african savanna biomass burning aerosol. *J. Atmos. Chem.*, 22, 19-39.
- Ge Y., Murray P., Hendershot W.H. (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.*, 107, 137-144.
- Georgii H.W., Schmitt G. (1982). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation, presented 4th International Conf. On precipitation scavenging. Dry deposition and resuspension. Santa Monica, CA, USA, 29 Nov.-3 Dec.

- Gerde P., Medinsky M.A., Bond J.A. (1991). Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons – A reappraisal of their possible role in pulmonary carcinogenesis. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 108, 1-13.
- Gevao B., Jones K.C., Hamilton-Taylor J. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK. *Sci. Tot. Environ.*, 215, 231-242.
- Gonzalezvila F.J., Lopez J.L., Martin F., Delrio J.C. (1991). Determination in soils of PAHs produced by combustion of biomass under different conditions. *Fres. J. Ana. Chem.*, 339, 750-753.
- Gordon G.E. (1980). Receptor models. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 792-800.
- Guerzoni S., Cristini A., Caboi R., LeBolloch O., Marras I., Rundeddu L. (1995). Ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols in Sardinia, southern Mediterranean. *Water air and soil Pollut.*, 85, 2077-2082.
- Guidotti M., Giovinnazzo R., Cedrone O., Vitali M. (2000). Determination of organic micropollutants in rain water for laboratory screening of air quality in urban environment. *Environ. Inter.*, 26, 23-28.
- Guimarães I.C. (1995). Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos. Bureau Gráfica e Editora Ltda., Salvador, Bahia, 239 p.
- Güllü G., Olmez I., Aygun S., Tuncel G. (1998). Atmospheric trace element concentrations over the eastern Mediterranean sea: factors affecting temporal variability. *J. Geophys. Res.*, submitted.
- Güsten H. (1999). Predicting the abiotic degradability of organic pollutants in the troposphere. *Chemosphere*, 38, 1361-1370.
- Halkiewicz J., Lamparczyk H., Grzybowski J., Radecki A. (1987). On the aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons levels in the southern baltic sea atmosphere. *Atmos. Environ.*, 21, p 2057-2063.
- Halsall C. J., Coleman P. J., Davis B. J., Burnett V., Waterhouse K. S., Harding-Jones P., Jones K. C. (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons in U. K. air, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2380-2386.
- Halstead M.J.R., Cunninghame R.G., Hunter K.A. (2000). Wet deposition of trace metals to a remote site of Fiordland, New Zealand. *Atmos. Environ.*, 34, 665-676.
- Harkov R., Greenberg A., Darack F., Daisey J.M., Lloy P.J. (1984). Summertime variations in polycyclic aromatic hydrocarbons at four sites in New Jersey. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 287-291.
- Harrison R.M, Smith D.J.T., Pio C.A., Castro L.M. (1997). Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United

- Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmos. Environ.*, 31, 3309-3321.
- Harrison R.M., Deacon A.R., Jones M.R., Appleby R.S. (1997). Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham (U.K.). *Atmos. Environ.*, 31, 4103-4117.
- Heintzenberg J. (1994). The life cycle of the atmospheric aerosol *In* Topics in atmospheric and interstellar physics and chemistry, Boutron C. (Ed.), Les Editions de Physique, 251-270.
- Helmig D. (1999). Air analysis by gas chromatography. *J. Chrom. A.*, 843, 129-146.
- Hlavay Polyak K., Wesemann G. (1992). Particle size distribution of mineral phases and metals in dusts collected at different workplaces. *Fres. J. Anal. Chem.*, 344, 319-321.
- Hobbs P.V. (2000). Introduction to atmospheric chemistry. Cambridge University Press, 262 p.
- Hoff R.M., Chan K.W. (1987). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara river. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 556-561.
- Holmgren G.G.S., Meyer M.W., Chaney R.L., Daniels R.B. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the USA., *J. Environ. Qual.*, 22, 335-348.
- IARC (1986). PAH as occupational carcinogens, *In* Björseth A., Becker G. (Ed.) *PAH in work atmospheres: occurrence and determination*, CRC Press. Boca Raton. Florida, 1-13.
- Jaffe R., Carrero H., Cabrera A., Alvarado J. (1993). Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas, Venezuela. 1. Atmospheric particles. *Water Air Soil Pollut.*, 71, 293-313.
- Jaffrezzo J.-L., Masclet P., Clain M.P., Wortham H., Beyne S., Cachier H. (1993). Transfer function of polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere to the polar ice – I. Determination of atmospheric concentrations at Dye 3, Greenland. *Atm. Environ.*, 27A, 2781-2785.
- Jambers W., Dekov V., Van Grieken R. (2000). Single particle and inorganic characterization of rainwater collected above the North Sea. *Sci. Total Environ.*, 256, pp 133-150.
- Jenkins B.M., Jones A.D., Turn S.Q., Williams R.B. (1996). Particle concentrations, gas-particle partitioning and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmos. Environ.*, 30, 3825-3835.

- Johansen, A.M., Siefert, R.L., Hoffmann, M.R., 1999. Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over the Arabian sea: anions and cations. *J. Geophys. Res.* 104 (D21), 26325-26347.
- Johansen, A.M., Siefert, R.L., Hoffmann, M.R., 2000. Chemical composition of aerosols collected over the tropical North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 105 (D12), 15277-15312.
- Johnson, J.J., 1988. Automotive emissions. In Watson, A.Y., Bates, R.R., Kennedy, D. (Eds.), *Air Pollution, the Automobile and Public Health*. National Academy of Sciences, 704 p.
- Jones K.C. et al. (1989b). Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbons content of na agricultural soil over the last century, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 95-101.
- Jones K.C., Grimmer G., Jacobs J., Johnston A.E. (1989d). Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbons content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the U.K. *Sci. Total. Environ.*, 78, 117-130.
- Jones K.C., Stratford J.A., Tidridge P., Waterhouse, Johnston A.E. (1989c). Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribution. *Environ. Pollut.*, 56, 337-351.
- Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S., Vogt N.B. (1989). Organic contaminants in Welsh soils : polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 540-550.
- Junge, C. E., 1963. *Air chemistry and radioactivity*. Academic Press, New York.
- Kamens R.M., Karam H., Guo J., Perry J.M. and Stockburger L. (1989). The behavior of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 861-806.
- Katz M., Chan C. (1980). Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional High-Volume sampling and by size fractionation. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 838-843.
- Kayali M.N., Rubio-Barroso S., Polo-Diez L.M. (1995). Rapid determination in urban particulate air samples by HPLC with fluorometric detection and programmed excitation and emission wavelength pairs. *J. Chrom. Sci.*, 33, 181-185.
- Kelly J, Thornton I., Simpson P.R. (1996). Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non industrial areas of Britain. *Appl. Geochem.*, 11, 363-370.

- Kerminen, V.M., Wexler, A.S., 1994. Particle formation due to SO₂ oxidation and high relative humidity in the remote marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* 99, 25607-25614.
- Ketterer M.E., Lowmy J.H., Simon J. Jr, Humphries K., Novotnak M.P. (2001). Lead isotopic and chalcophile element compositions in the environment near a zinc smelting-secondary zinc recovery facility, Palmerton, Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.*, 16, 207-229.
- Khalili N.R., Scheff P.A., Molsen T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline-engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.*, 29, 533-542.
- Khemani L.T., Momin G.A., Prakasa Rao P.S., Safai P.D., Singh G., Kapoor R.K. (1989). Spread of acid rain over India. *Atmos. Environ.*, 23, 757-762.
- Kiss G., Varga-Puchony Z., Gelencsér A., Krivácsy Z., Molnár A., Hlavay J. (1998). Survey of concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Balaton by HPLC with fluorescence detection. *Chromatographia*, 48, 149-153.
- Kiss G., Varga-Puchony Z., Hlavay J. (1966). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. *J. Chrom. A*, 725, 261-272.
- Kitto M.E. (1993). Trace element patterns in fuel oils and gasolines for use in source of apportionment. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 43, 1381-1388.
- Knox E.G., Gilman E.A. (1997). Hazard proximities of childhood cancers in Great Britain from 1953-80. *J. Epidemiol. Commun. Health*, 51, 151-159.
- Korfmacher W.A., Mamantov G., Wehry E.L., Natusch D.F.S., Mauney T. (1981). *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1370.
- Kowalczyck G.S., Gordon G.E., Rheingrover S.W. (1982). Identification of atmospheric particulate sources in Washington DC, using chemical element balances. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 79-90.
- Krieger M.S., Hites R.A. (1994). Measurement of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in air with a diffusion denuder. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1129-1133.
- Kulkarni P., Ventkataraman C. (2000). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmos. Environ.*, 34, 2785-2790.
- Kupchella C.E., Hyland M.C. (1992). Environmental science: living within the system of nature. 3rd Edition, 579 p.
- Lao R.C., Thomas R.S., Oja H., Dubois L. (1973). Application of a gas chromatograph-mass spectrometer-data processor combination to the analysis

- of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of airborne pollutants. *Anal. Chem.*, 45, 908-915.
- 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. (2001). Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmos. Environ.*, 35, 4937-4945.
- Leão G.M.L. (1998). Gerenciamento de resíduos sólidos industriais perigosos: a problemática da Região Metropolitana de São Paulo, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 159 p.
- Lee W-J., Wang Y-F., Lin T-C., Chen Y.-Y., Lin W-C., Ku C-C., Cheng J-T. (1995). PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *Sci. Tot. Environ.*, 159, 185-200.
- Lee D.S., Pacyna J.M. (1999). An industrial emissions inventory of calcium for Europe. *Atmos. Environ.*, 33, 1687-1697.
- Lee L.S., Rao P.S.C., Okuda I. (1992). Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2110-2115.
- Lee M.L., Novotny M., Bartle K.D. (1976). Gas chromatography / mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Anal. Chem.*, 48, 1566-1572.
- Leinster P., Evans M.J. (1986). Factors affecting the sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. *Ann. Occup. Hyg.*, 30, 481-495.
- Li X., Poon C., Liu P.S. (2001). Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem.*, 16, 1361-1368.
- Li X., Thornton I. (2001). Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.*, 16, 1693-1706.
- Lichtenfels A.J.F.C., Parada M.A.C., Turco G.M.G., Ferreira D.H.R., Martins M.A., Bohm G., Saldiva P.H.N. (1992). Correlação entre níveis de poluição e mortalidade infantil por doenças respiratórias na cidade de São Paulo. In Reunião Anual da Federação de Sociedades de biologia experimental, Caxambu, 1992, p 64.
- Lichtman, D., Mroczkowski, S. (1985). Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis of submicrometer coal fly ash particles. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 274-277.
- Lighty J.S., Veranth J.M., Sarofim A.F. (2000). Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *J. Air Waste. Manage. Assoc.*, 50, 1565-1618.

- Ligocki M.P., Leuenberger C., Pankow J.F. (1985b). Trace organic compounds in rain – III. Particle scavenging of neutral organic compounds. *Atmos. Environ.*, 19, 1619-1626.
- Lin C.A., Martins M.A., Farhat S.C.L., Pope C.A., Böhm G.M., Saldiva P.H.N. (1999). Association between air pollution and hospital admissions of children in São Paulo, Brazil. *Am. J. Resp. Critical Care Med.*, 151, 281.
- Lin C.A., Martins M.A., Farhat S.C.L., Pope A.C., Conceição G. M.S., Anastácio V.M., Hatanaka M., Andrade W.C., Hamane W.R., Böhm G.M., Saldiva P.H.N. (1999). Air pollution and respiratory illness of children in São Paulo, Brazil. *Paediatric and Perinatal Epidemiology* 13, 475-488.
- Lindberg S.E. (1982). Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain. *Atmos. Environ.*, 16, 1701-1709.
- Lopes M.I.M.S. (2001). Fluxo de água, balanço químico e alterações no solo da floresta Atlântica atingida pela poluição da área de Cubatão, SP, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 188 p.
- Lopes W.A., de Andrade J.B. (1996). Sources, formation, reactivity and quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in atmosphere. *Química Nova*, 19, 497-516.
- Lucas Y. (2001). The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.*, 29, 135-163.
- Luo W. (2001). Wet-deposition fluxes of soluble chemical species and the elements in insoluble materials. *Atmos. Environ.*, 35, 2963-2967.
- Lyall R.J., Hooper M.A., Mainwaring S.J. (1988). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Latrobe Valley. *Atmos. Environ.*, 22, 2549-2555.
- Mahanama K.R.R., Gundel L.A., Daisey J.M. (1993). Selective fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental tobacco smoke and other airborne particles. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 56, 289-309.
- Maliszewka-Kordybach B. (1993). The effect of temperature on the rate of disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. *Environ. Pollut.*, 79, 15-20.
- Maliszewska-Kordybach B. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Appl. Geochem.*, 11, 121-127.
- Mamane Y., Miller J.L., Dzubay T.G. (1986). Characterization of individual fly ash particles emitted from coal- and oil-fired power plants. *Atm. Environ.*, 20, No 11, 2125-2135.

- Mamane, Y., Noll, K.E., 1985. Characterization of large particles at a rural site in the eastern United States: mass distribution and individual particle analysis. *Atmos. Environ.* 19 (4), 611-622.
- Maname Y., Dzubay T.G., Ward R. (1992). Sulphur enrichment of atmospheric minerals and spores. *Atm. Environ.*, 26A, 1113-1120.
- Manoli E., Samara C. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in analytical chemistry*, 18, 417-428.
- Manoli E., Samara C., Konstantinou I., Albanis T. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 41, 1845-1855.
- Martinis B.S. (1997). Caracterização química e biológica das partículas respiráveis (PM₁₀) do material particulado atmosférico coletado em um sítio urbano da cidade de São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 123 p.
- Martinis B.S., Okamoto R.A., Kado N.Y., Gundel L.A., Carvalho L.R.F. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay fractioned extract of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.*, 36, 307-314.
- Masclet P., Cachier H. (1998). L'aérosol atmosphérique. Caractéristiques physico-chimiques. *Analisis*, 26, M11-M17.
- Masclet P., Mouvier G. (1988). La chimie atmosphérique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Pollu. Atmos.*, 25-31.
- Mathieu D., Bernat M., Nahon D. (1995). Short lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga River Basin, Amazonia, Brazil): application to assessment of weathering rate. *Earth and Planetary Science Letter*, 136, 703-714.
- Matos A.T. (1995). Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa MG, 110 p.
- Matos A.T., Fontes M.P.F., Costa L.M., Martinez M.A. (2001). Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Pollut.*, 111, 429-435.
- Matzner E. (1984). Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. *Water Air Soil Pollut.*, 21, 425-434.
- May W.E., Chesler S.N., Hertz H.S., Wise S.A. (1982). Analytical standards and methods for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Int. J. Environ. An. Ch.*, 12, 259-275.

- McVeety B.D., Hites R.A. (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces – a mass balance approach. *Atmos. Environ.*, 22, 511-536.
- Mello W.Z. (2001). Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Pollut.*, 114, 235-242.
- Melo W.J., Marques M.O., Melo V.P. (2001). O uso agrícola do bio sólido e as propriedades do solo. In Tsutiya M.T., Comparini J.B., Sobrinho P.A., Hespanhol I., Carvalho P.C.T., Melfi A.J., Melo W.J., Marques M.O. (Eds.) (2001). *Bio sólidos na agricultura*, São Paulo: SABESP, 289-363.
- Mendez J., Quehido A. J., Perez-Pastor R., Perez-Garcia G., (1993). Chemometric study of organic pollution in the aerosol of Madrid. *Analyt. Chim. Acta*, 283, 528-537.
- Mendonça M.C.G. (1991). Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em aerossóis atmosféricos: quantificação de baixas concentrações por cromatografia a líquido de alto desempenho. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 95 p.
- Menichini E. (1992). Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons – levels and sources variability. *Sci. Tot. Environ.*, 116, 109-135.
- Mészáros E. (1993). Global and regional Changes in atmospheric composition. Lewis Pub. U.S.A.
- Mészáros, E., Barcza, T., Gelencsér, A., Hlavay, J., Kiss, G., Krivácsy, Z., Mólnar, A., Polyák, K. (1997). Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol of Hungary. *J. Aerosol Sci.* 28, 1163-1175.
- Miguel A.H., De Andrade J.B. (1989). Rapid quantitation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 35, 35-41.
- Miguel A.H., Pereira A.P. (1989). Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene and indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Sci. Technol.*, 10, 292-295.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P., 1997. Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus*, 49B, 314-326.
- Miller G.C., Hebert V.R., Miller W.W. (1989). Effect of sunlight on organic contaminants at the atmosphere-soil interface. *Soil Sci. Soc. Am. Soc. Agro.*, "Reactions and Movement of Organic Chemicals in soils", SSSA Special publication 22, 99-110.

- Millero, F.J., Sohn, M.L., (1992). Chemical Oceanography. CRC Press. Boca Raton, Fla.
- Miranda J., Andrade E., López-Suárez A., Ledesma R. (1996). *Atmos. Environ.*, 30, 3471-3479.
- Mirlean N., Vanz A., Baisch P. (2000). Sources and levels of rain acidity in the region of Rio Grande City, RS, Brazil. *Química Nova*, 23, 590-593.
- Momas I., Pirard P., Quenel P., Medina S., Lemoullec Y., Ferry R., Dab W., Festy B. (1993). Urban air pollution and mortality. Contribution of epidemiologic studies published from 1980 to 1991. *Revue Epidemiologique de Santé Publique*, 41, 30-43.
- Montero L., Vasconcellos P.C., Souza S.R., Pires M.A.F., Sánchez-Ccoyllo O.R., Andrade M.F., Carvalho L.R.F. (2001). Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp 3071-3081.
- Moreira-Nordemann L.M., Bertoli J.L.R., De A. Cunha R.C., Palombo C.R. (1983). Análise química preliminar das águas de chuva de Cubatão – Impactos ambientais, *INPE*, INPE-2857-PRE/396, 13 p.
- Moreira-Nordemann L.M., Danelon O.M., Lopez J.C., Maset B. (1990). The composition of precipitation in Cubatão Region S. Paulo-Brazil.
- Moreno-Grau S., Pérez-Tornell A., Bayo J., Moreno J., Angosto J.M., Moreno-Clavel J. (2000). Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain. *Atmos. Environ.*, 34, 5161-5167.
- Morris R.D., Naumoya E.N., Munasinghe R.L. (1995). Ambient air pollution and hospitalization for congestive heart failure among elderly people in 7 large US cities. *Am. J. Public Health*, 85, 1361-1365.
- Murphy S.F., Brandtley S.L., Blum A.E., White A.F., Dong H. (1998). Chemical weathering in a tropical watershed, Liguillo Mountains, Puerto Rico: II. Rate and mechanism of biotite weathering. *Geochim. Cosmo. Acta.*, 62, 227-243.
- Nielsen T. (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atm. Environ.*, 30, 3481-3490.
- Nielsen T., Seitz B., Ramdhal T. (1984). *Atmos. Environ.*, 18, pp 2159-2165.
- Nikolau, K., Masclet P., Mouvier G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - a critical review. *Sci. Tot. Environ.*, 32, 103-132.
- Nriagu J.O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279, 409-411.

- Nriagu J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.
- Nriagu J.O., Davidson C.I. (1986). Toxic metals in the atmosphere. Wiley.
- Ondov J.M., Zoller W.H., Gordon G.E. (1982). Trace element emissions on aerosols from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 318-328.
- Orsini C., Artaxo P., Tabacniks M.H. (1984). Trace elements in the urban aerosol of São Paulo. *Ciência e Cultura*, 36, 823-828.
- Orsini C.Q., Tabacniks M.H., Artaxo P., Andrade M.F., Kerr A.S. (1986). Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. *Atm. Environ.*, 20, 2259-2269.
- Pacyna J.M., Cornille P., Bartonova A., Cornille P., Maenhaut W. (1989). Modelling of long range transport of trace elements a case study. *Atmos. Environ.*, 23, 107-114.
- Pandis, S.N., Russell, L.M., Seinfeld, J.H., (1994). The relationship between DMS flux and CCN concentration in remote marine regions. *J. Geophys. Res.* 99, 16945-16957.
- Panther B.C., Hooper M.A., Tapper N.J. (1999). A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmos. Environ.*, 33, 4087-4099.
- Park J.-S., Wade T.L., Sweet S. (2001). Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmos. Environ.*, 35, 3241-3249.
- Peters C.A., Luthy R.G. (1993). Coal tar dissolution in water miscible solvents: experimental evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2831-2843.
- Pierce R.C., Katz M. (1975). Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 347-353.
- Pike S.M., Moran S.B. (2001). Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. *Atmos. Environ.*, 35, 3361-3366.
- Piña, A. A., Villaseñor, G. T., Fernandez, M. M., Kudra, A. L., Ramos, R. L., (2000). Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metals particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmos. Environ.*, 34, 4103-4112.
- Pinto J.S.S., Lanças F.M. (1999). Nova alternativa para a análise de PAHs em água. In Simpósio de toxicologia, Ribeirão Preto, 12. In Revista brasileira de toxicologia.
- Pitts J.N., Paur H.R., Zielinska B., Arey J., Winer A.M., Ramdahl T., Meija V. (1986). *Chemosphere*, 15, 675.

- Polkowska Z., Kot A., Wiergowski M., Wolska L., Wolowska K., Namiesnik J. (2000). Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland. *Atmos. Environ.*, 34, 1233-1245.
- Poster D.L., Baker J.E. (1996). Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 1. Concentrations and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 341-348.
- Poster D.L., Baker J.E. (1996b). Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 2. Scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons by rain. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 349-354.
- Quisefit J.P., Gaudichet A. (1998). Prélèvement des aérosols atmosphériques et analyses inorganiques. *Analysis*, 26, M21-M26.
- Ramdahl T., Becher G., Bjørseth A. (1982). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particles. *Environ. Sci. Technol.*, 16, p 861.
- Reimann C., Kashulina G., Caritat P., Niskavaara H. (2001). Multi element, multi medium regional geochemistry in european Arctic: element concentration, variation and correlation. *Appl. Geochem.*, 16, 759-780.
- Rogge W.F., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level : identification, abundance and seasonal variation. *Atm. Environ.*, 27A., 1309-1330.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust : roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1892-1904.
- Rogge W.F., Mazurek M.A., Hildemann L.M., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993). Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.*, 27A, 1309-1330.
- Rojas, C. M., Van Grieken, R. E, (1992). Electron microprobe characterization of individual fly aerosol particle collected by air craft above the Southern bight of the North Sea. *Atmos. Environ.* 26A, 1231-1237.
- Romanowski T., Funcke W., König J., Balfanz E. (1982). Isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate matter by liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 54, 1285-1287.
- Ross, S.M. (1994). Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley, New York.
- Rossi C., Poli P., Buschini A., Cassoni F., Cattani S., Demunari E. (1995). Comparative investigations among meteorological conditions, air chemical

- physical pollutants and airborne particulate mutagenicity – a long term study (1990-1994) from a northern italian town. *Chemosphere*, 30, 1829-1845.
- Saldiva P.H.N., King M., Delmonte V.L.C., Macchione M., Parada M.A.C., Daliberto M.L., Sakae R.S., Criado P.M.P., Silveira P.L.P., Zin W.A., Böhm G.M. (1992). Respiratory alterations due to urban air pollution : an experimental study in rats. *Environ. Res.*, 57, 19-33.
- Saldiva P.H.N., Pope C.A., Schwartz J., Dockery D.W., Lichtenfels A.J., Salge J.M., Barone I., Böhm G.M. (1995). Air pollution and mortality in elderly people – A time series study in São Paulo, Brazil. *Arch. Environ. Health.*, 50, 159-163.
- Sánchez Ccoyllo O.R. (1998). Interação entre poluentes atmosféricos e a circulação local na cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Departamento de Ciências Atmosféricas, 98 p.
- Sánchez-Ccoyllo O.R., Silva Dias P.L., Andrade M.F. (2000a). O transporte de poluentes emitidos em Cubatão para a Região Metropolitana de São Paulo: estudo de caso de agosto de 1999. *In Congresso Brasileiro de Meteorologia*, 11, 2000, Rio de Janeiro, CDROM pp 2976-2982.
- Sánchez-Ccoyllo O.R., Silva Dias P.L., Freitas S.R. (2000b). Previsão operacional de transportes de poluentes atmosféricos utilizando a modelagem numérica: estudo de caso para outubro de 1998. *In Congresso Brasileiro de Meteorologia*, 11, 2000, Rio de Janeiro, CDROM pp 2906-2912.
- Savoie D.L., Prospero J.M. (1982). Particle size distributions of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 96, 7181-7200.
- Schroeder W.H., Lane D.A. (1988). The fate of toxic airborne pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 22, p 240-246.
- Schuman L.M. (1977). Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 41, 703-706.
- Schwartz J. (1991). Particulate air pollution and daily mortality in Detroit. *Environ. Res.*, 56, 204-213.
- Schwartz J., Dockery D., Lipfert F. (1995). Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *Am. J. Epidemiol.*, 14, 77-87.
- Shaw D.C., Bible K. (1996). An overview of forest canopy ecosystem functions with reference to urban and riparian systems. *Northwest Science.*, 70, Special Issue, 1-6.
- Siack J., Chan T.L., Gibson T.L., Wolff G.T. (1985). Contribution to bacterial mutagenicity from nitro PAHs compounds in ambient aerosols. *Atmos. Environ.*, 19, 369-376.

- Sicre M.A., Marty J.C., Saliot A., Aparicio X., Grimalt J., Albaigès J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 29, 73-94.
- Simcik M.F., Eisenreich S.J., Lioy P.J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.*, 33, 5071-5079.
- Simoneit B.R.T. (1984). Organic matter of the troposphere – III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western
- Smith D.J.T., Edelhofer E.C., Harrison R.M. (1995). *Environ. Technol.*, 16, 45-53.
- Souza M.B., Saldiva P.H.N., Pope C.A., Capelozzi V.L. (1998). Respiratory changes due to long term exposure to urban levels of air pollution – A histopathologic study in humans. *Chest*, 113, 1312-1318.
- Stephens D.L. Jr., McFadden T., Heath O.D., Mauldin R.F. (1994). The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere*, 28, 1741-1747.
- Struffaldi-de-Vuono Y., Martin-Silveira Lopes M.I., Domingos M. (1984). Poluição atmosférica e elementos tóxicos na reserva biológica do Instituto de Botânica, São Paulo, Brasil. *Revta. Brasil. Bot.*, 7, 149-156.
- Sturges, W.T., Barrie, L.A., 1988. Chlorine, bromine and iodine in Arctic aerosols. *Atmos. Environ.*, 22, 1179-1194.
- Suess M.J. (1976). The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Total. Environ.*, 6, 239-250.
- Sun F., Littlejohn D., Gibson M.D. (1998). Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. *Anal. Chim. Acta*, 364, 1-11.
- Swap, R., Garstang M., Greco S, Talbot R., Kallberg P, (1992). Saharan dust in the Amazon basin. *Tellus*, 44B, 133-149.
- Syn Y., Connell D.W., Hawker D.W., Kayal S.I. (1991). Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Sci. Total Environ.*, 102, 229-240.
- Tabacniks M.H., Massambani O., Andrade M.F., Gonçalves F.L.T. (1994). Diagnóstico do ciclo diurno da concentração do aerossol atmosférico na Universidade de São Paulo. In Anais Congresso Brasileiro de meteorologia, 8. Congresso Latino-Americano e Ibérico de meteorologia, 2: A meteorologia na preservação dos desastres naturais, 1, 108-109. Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Meteorologia SBMET.

- Tanaka S., Darzi M., Winchester J.W. (1980). Short term effect of rainfall on elemental composition and size distribution of aerosols in north Florida. *Atmos. Environ.*, 14, 1421-1426.
- Tavares, M. F. M., Vieira, B. M., Moreira-Nordemann, L. M., (1983). Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais – correlação com aerossóis atmosféricos. National Institute of Space Research (INPE). INPE, São José dos Campos, Brazil. INPE-2856-PRE/395, 26 p.
- Thrane, K.E., Mikalsen, A. (1981). High volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam. *Atmos. Environ.*, 15, 909-918.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D., (1985). A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmos. Environ.* 19, 9-25.
- Titato G.M., Lanças F.M. (1999). Determinação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAHs) em água por cromatografia líquida (LC) e cromatografia líquida capilar. Simpósio de toxicologia, Ribeirão Preto, *In Rev. Bras. Toxic.*, 12, 34.
- Trapido M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soils: contamination and profiles. *Environ. Pollu.*, 105, 67-74.
- Trevelin W.R. (1991). Otimização da análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em sistemas aquosos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de química e física molecular, Universidade de São Paulo, 92 p.
- Tsutiya M.T., Comparini J.B., Sobrinho P.A., Hespanhol I., Carvalho P.C.T., Melfi A.J., Melo W.J., Marques M.O. (Eds.) (2001). Biossólidos na agricultura, São Paulo: SABESP, 468 p.
- Tttripathi R.M., Khandekar R.N., Raghunath R., Mishra U.C. (1989). Assessment of atmospheric pollution from toxic heavy metals in two cities in India. *Atmos. Environ.*, 23, 879-883.
- Tuominen J., Salomaa S., Pyysalo H., Skyttä E., Tikkanen L., Nurmela T., Sorsa M., Pohjola V., Sauri M., Himberg K. (1988). Polynuclear aromatic compounds and genotoxicity in particulate and vapor phases of ambient air: effect of traffic, season, and meteorological conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 10, 1228-1234.
- Ubiratan J.L.S. (1999). A dinâmica atmosférica e a distribuição das chuvas na região "oriental" paulista. Tese de doutorado, Instituto de Geociências e ciências exatas, Campus de Rio Claro, SP – UNESP, 212 p.

- Valerio F., Bottino P., Ugolini D., Cimberle M.R., Tozzi G.A., Frigerio A. (1984). Chemical and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. *Sci. Total. Environ.*, 40, 169-188.
- Valerio F., Brescianini C., Pala M., Lazzarotto A., Balducci D., Vincenzo F. (1992). Sources and atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in 2 Italian towns (Genoa and La-Spezia). *Sci. Tot. Environ.*, 114, 47-57.
- Valerio F., Lazzarotto A. (1985). Photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in real and laboratory conditions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 135-151.
- Valerio F., Pala M. (1991). Effects of temperature on the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto airborne particulates. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 339, 777-779.
- Van Vaeck L., Broddin G., Van Cauwenberghe K. (1979). Differences in particle size distributions of major organic pollutants in ambient aerosols in urban, rural and seashore areas. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 1494-1502.
- Van Vaeck L., Van Cauwenberghe K. (1984). Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone. *Atmos. Environ.*, 18, 323-328.
- Van Vaeck L., Van Cauwenberghe K., Janssens J. (1984b). The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: measurement of the volatilisation artefact in Hi-vol cascade impactor sampling. *Atmos. Environ.*, 18, 417-430.
- Vasconcellos, P.C. (1996). Estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbanos e florestais. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 103 p.
- Vieira, B.M., Forti, M.C., Tavares, M.F.M., Moreira-Nordemann, L.M., (1988). Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região Leste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, 6, 17-23.
- Viles A.H. (1997). Urban air pollution and the deterioration of buildings and monuments. In Brune D., Chapman D.V., Gwynne M.D., Pacyna J.M. (Eds.), *The Global Environment – Science, technology and management*. Scandinavian Science Publ., Weinheim, Vol.1., 599-609.
- Villanueva J.G. (1994). Principios físicos de climatología. Universidad Nacional Agraria La Molina Eds., 93-96.

- Vindiman E., Garric J. (1989). Freshwater fish cytochrome P450-dependent enzymatic activities: a chemical pollution indicator. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 18, 277-285.
- Vogt N.B., Brakstad F., Thrane K., Nordenson S., Krane J., Aamot E., Kolset K., Esbensen K., Steinnes E. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: statistical analysis and classification by the SIMCA method. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 35-44.
- Wauters E., Lenelle I. (1999). PAH measurements in Belgium: experience and concentration levels. *Fres. Environ. Bull.*, 8, 629-637.
- Weber S., Hoffmann P., Ensling J., Dedik A.N., Weinbruch S., Miehe G., Gütlich P., Ortner H.M. (2000). Characterization of iron compounds from urban and rural aerosol sources. *J. Aerosol Sci.*, 31, 987-997.
- Westerholm, R., Li, H. (1994). A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles. *Environ Sci Technol*, 28, 965-972.
- Whitby K.T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.*, 12, 135-139.
- Wilcke W., Kaupenjohann M. (1998). Heavy metal distribution between soil aggregate core and surface fractions along gradients of deposition from the atmosphere. *Geoderma*, 83, 55-66.
- Wild S.R., Jones K.C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.*, 88, 91-108.
- Wilson M.J., Bell N. (1996). Acid deposition and heavy metal mobilization. *Appl. Geochem.*, 11, 133-137.
- Wjst M., Reitmeir P., Dold S., Wulff A., Nicolai T., Vonloeffelholzcolberg E.F., Vonmutius E. (1993). Road traffic and adverse effects on respiratory health in children. *British Medical J.*, 307, 596-600.
- Xavier, A. G., (1987). Deterioration of historical buildings through acid rain in the urban region of Lisbon. In Perry, R., Harrison, R. M., Bell, J. N. B., Lester, J. N. (Eds.). *Acid Rain: Scientific and Technical Advances*, pp. 723-732, Selper Ltd., London.
- Yaaqub R.R., Davies T.D., Jickells T.D., Miller J.M. (1991). Trace elements in daily collected aerosols at a site in southeast England. *Atmos. Environ.*, 25A, 985-996.

- Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H. (1982). Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194.
- Zhou, G., Tazaki, K., 1996. Seasonal variation of gypsum in aerosol and its effect on the acidity of wet precipitation on the Japan sea side of Japan. *Atmos. Environ.* 30, 3301-3308.
- Zou L.Y., Hooper M.A. (1997). Size-resolved airborne particles and their morphology in central Jakarta. *Atm. Environ.*, 31, 1167-1172.

ANEXOS

ANEXO A.I.

Tabela A.I.1. – Propriedades químicas dos metais traços de maior interesse (Segundo Alloway, 1995).

Elemento	Grupo na tabela periódica	Numero atômico	Peso atômico	Íons	Raio iônico
As	VA	33	74,92	As ³⁺ As ⁵⁺	0,58 0,46
Cd	IIB	48	122,40	Cd ²⁺	0,97
Co	VIII	27	58,93	Co ²⁺	0,72
Cr	VIB	24	52,00	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	0,63 0,52
Cu	IB	29	63,54	Cu ⁺ Cu ²⁺	0,96 0,72
Mn	VIIIB	25	54,94	Mn ²⁺ Mn ³⁺ Mn ⁴⁺	0,80 0,66 0,60
Mo	VIB	42	95,94	Mo ⁴⁺ Mo ⁶⁺	0,70 0,62
Ni	VIII	28	59,71	Ni ²⁺	0,69
Pb	IVA	82	207,19	Pb ²⁺	1,20
Sb	VA	51	121,75	Sb ³⁺ Sb ⁵⁺	0,76 0,62
Se	VIA	34	78,96	Se ²⁻ Se ⁶⁺	 0,42
Sn	IVA	50	118,69	Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	0,93 0,71
V	VB	23	50,94	V ³⁺ V ⁴⁺ V ⁵⁺	0,74 0,59
Zn	IIB	30	65,37	Zn ²⁺	0,74

ANEXO A.II.

Tabela A.II.1. – Parâmetros meteorológicos para cada período de amostragem, em cada local de estudo, durante o inverno de 1999.

INVERNO 1999

PEFI	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Irradiação solar (MJ.m ⁻²)	Precipitação (mm)	Vento	
	Média	Max.	Min.	Média	Max.	Min.			(m.s ⁻¹)	Direção
16/6/1999	16,4	21,6	12,8	84,3	99	55	7,87	0	0,75	C
17/6/1999	15,1	22,3	10,9	83,9	99	53	11,39	0	0,5	C
18/6/1999	15	23,4	11,2	87,7	99	52	8,73	0	0,9	NE
19/6/1999	14,6	18,4	11,2	89,3	98	70	5,03	0	0,7	C
20/6/1999	14,4	15,2	13,2	96,6	98	95	1,33	48,4	1,8	E
21/6/1999	15,5	20,4	12,1	80,2	98	55	12,26	5,2	0,8	NW
22/6/1999	14,5	19,2	10,2	84,8	99	60	7,69	0	0,2	SSW
23/6/1999	14,5	21,1	10,6	87,5	99	61	7,81	0	0,4	C
24/6/1999	15	23,6	9,6	82,2	99	43	10,12	0	0,8	C
25/6/1999	18	26,4	11,8	74,2	95	41	10,81	0	1,4	SSE
Média	15,3			85,1			8,3			

CUNHA	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Irradiação solar (MJ.m ⁻²)	Precipitação (mm)	Vento	
	Média	Max.	Min.	Média	Max.	Min.			(m.s ⁻¹)	Direção
1/7/1999	10,32	12,2	8,15	102,9	103,9	98,5	2,51	0,5	0,67	ESE
2/7/1999	13,32	21,8	3,65	82,6	104,4	45,47	11,58	0,1	1,81	NE
3/7/1999	18,45	23,6	12,7	69,72	100,4	49,71	9,69	0	2,87	NE
4/7/1999	15,93	19,2	13,7	92,2	103,2	65,11	3,22	2,5	1,38	SE
5/7/1999	12,62	13,9	11,5	101,8	103,2	99,4	1,37	29	0,99	WSW
6/7/1999	12,17	14,7	8,8	101,6	104,1	96,2	3,76	1,9	0,65	SW
7/7/1999	13,06	20,5	9,21	99,1	104,2	68,6	5,65	0,2	1,2	ENE
8/7/1999	15	20,9	12,7	97,1	103,9	69,1	5,74	0,7	1,44	E
9/7/1999	11,9	13,3	9,92	103,7	104,2	101,7	2,33	0,6	0,67	SE
10/7/1999	11,94	16,6	7,63	98,8	104,3	77,6	7,35	1,6	0,83	NNE
11/7/1999	12,05	14,1	8,88	100,9	103,7	90,2	5,22	2,9	0,8	N/NNE
Média	13,3			95,5			5,3			

FAC MED	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Irradiação solar (MJ.m ⁻²)	Precipitação (mm)	Vento	
	Média	Max.	Min.	Média	Max.	Min.			(m.s ⁻¹)	Direção
17/7/1999	17,4	27,2	13,5	84,7	96	43	9,32	0	0,97	SSE
18/7/1999	15,4	17,1	13,9	93	96	89	3,96	0	1,2	ESE
19/7/1999	18	25,6	14,3	85,8	98	57	10,44	0	1,6	NE
20/7/1999	21,4	28,5	14,2	61,4	94	32	13,19	0	2,3	NE
21/7/1999	19,1	25,7	13,2	71,1	96	45	9,41	0,1	1,5	NW
22/7/1999	13,5	16,6	12,2	91,3	96	82	4,68	0,1	1,3	SE
23/7/1999	14,9	20,6	11,8	86,3	94	64	8,48	0	1,2	E
24/7/1999	17,2	24,5	14	81,4	93	38	9,54	0,5	1,1	NNE
25/7/1999	17,4	26,1	12,6	74,8	99	36	12,83	0,1	0,9	NE
26/7/1999	18,1	27,4	10,8	69,2	95	34	13,72	0	1,1	C
27/7/1999	19,7	28,3	13,7	71,7	95	35	12,91	0	1,3	NNE
28/7/1999	15,5	17	13	90,4	96	84	2,88	0,1	1	SE
29/7/1999	17,3	24,8	13,2	83,6	98	52	13,57	0	1,6	ENE
30/7/1999	19,1	27,5	13,4	75,2	98	39	12,06	0	1,8	NNE
Média	17,4			80			9,8			

ANEXO A.II.

Tabela A.II.2. – Parâmetros meteorológicos para cada período de amostragem, em cada local de estudo, durante o verão de 2000.

VERÃO 2000

CUNHA	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Irradiação solar (MJ.m ⁻²)	Precipitação (mm)	Vento	
	Média	Max.	Min.	Média	Max.	Min.			(m.s ⁻¹)	Direção
4/1/2000	19,1	23,29	16,36	97,9	103,8	79,2	7,92	42,6	1,19	NE
5/1/2000	20,68	25,96	16,71	88,5	103,8	63,08	10,47	12,8	1,29	NNE/NE
6/1/2000	20,44	27,91	16,71	93,5	104	55,24	14,59	4,7	1,07	NNE/NE
7/1/2000	19,2	25,9	14,54	98,1	104,2	69,6	15,85	0,1	0,89	ENE/E
8/1/2000	19,32	25,65	14,33	95,3	104,1	58,19	17,4	0	0,97	NE/ENE
9/1/2000	19,48	25,85	13,9	93	103,6	51,82	17,54	0	1,11	ENE
10/1/2000	20,52	26,88	14,76	87,9	103,8	53,37	21,13	0	1,38	ENE
11/1/2000	21,21	28,91	14,82	86,5	103,8	46,99	15,59	5	1,55	NE
12/1/2000	20,52	28,22	16,49	88,3	103	50,08	14,56	1,6	1,47	NE
13/1/2000	20,54	28,66	17,05	89,1	102,4	50,81	13,04	5,9	1,51	NE
14/1/2000	20,5	29,98	16,76	89,8	103	46,39	11,94	31,5	1,29	NE
Média	20,1			91,6			14,5			

FAC MED	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Irradiação solar (MJ.m ⁻²)	Precipitação (mm)	Vento	
	Média	Max.	Min.	Média	Max.	Min.			(m.s ⁻¹)	Direção
26/1/2000	20,2	23,4	17,2	92,9	96	78	4,19	56,9	1,5	SSE
27/1/2000	18,4	24,1	16,2	87,9	95	66	13,32	1,6	1,7	SSE
28/1/2000	18,3	23,4	13,5	76,1	98	57	23,09	0	1,8	ESE
29/1/2000	18	23,2	14,3	83	94	68	13,32	0	1,6	E
30/1/2000	20,1	26,2	15,7	82,1	95	60	14,52	0	1,5	SSE
31/1/2000	22,4	29,5	17,9	82,7	96	55	12,17	5,4	1,8	NNE
1/2/2000	22,5	27,2	20	86,1	93	75	12,04	6,9	2,8	NW
2/2/2000	22,6	28,4	19,5	80,7	92	53	17,3	0	1,5	SE
3/2/2000	24,7	29,9	19,2	73,3	93	46	19,64	0	2	NW
4/2/2000	23,5	28,8	21,1	81,5	96	62	11,59	21,9	3,1	NW
Média	21,1			82,6			14,1			

PEFI	Temperatura (°C)			Umidade Relativa (%)			Irradiação solar (MJ.m ⁻²)	Precipitação (mm)	Vento	
	Média	Max.	Min.	Média	Max.	Min.			(m.s ⁻¹)	Direção
10/2/2000	21,5	24,6	19,6	90,2	98	74	8,85	26,8	1,9	NNW
11/2/2000	21,6	24,4	19,5	88,5	97	76	9,6	3,6	2,6	NNW
12/2/2000	20,9	24,9	19	92,6	97	77	7,33	21,2	2,1	NE
13/2/2000	20,7	22,1	19,7	95,3	97	93	6,25	28,4	1,8	NNE
14/2/2000	23,4	30,2	19,4	79,9	95	46	17,04	0	1,8	NNW
15/2/2000	24,3	30,9	19,4	76,7	94	51	15,14	0,8	1,5	NE
16/2/2000	20,8	23,7	18,2	90,5	97	74	8,39	30,1	1,4	SSE
17/2/2000	17,3	19,5	15,8	93,3	98	84	7,44	16	1,8	SSE
18/2/2000	18	22,3	14,5	79,1	93	60	15,06	0,1	1,9	SE
19/2/2000	18,9	23,3	15	83,5	93	68	13,98	0	1,9	E
20/2/2000	20,1	25,7	16,9	80,5	91	63	16,37	0	1,9	ENE
Média	20,7			86,4			11,5			

ANEXO A.III.

Tabela A.III.1. – Concentração do material particulado coletado em **Cunha** para cada período de coleta e para cada estágio do HiVol.

CUNHA	DIA							NOITE						
	ET.1	ET.2	ET.3	ET.4	ET.5	F.ABS.	TOTAL	ET.1	ET.2	ET.3	ET.4	ET.5	F.ABS.	TOTAL
INV 98	N = 6							N = 5						
Min.	0,62	0,83	0,60	0,91	0,97	6,03	3,72	0,55	0,72	0,68	0,97	1,05	2,07	10,53
Max.	1,36	2,07	1,39	1,44	2,98	17,27	19,69	1,03	1,56	2,23	4,46	2,26	13,23	18,19
GEOM	0,88	1,17	0,93	1,17	1,62	10,85	11,58	0,77	1,10	1,04	1,65	1,70	7,74	15,48
DESV	0,28	0,44	0,32	0,23	0,74	3,59	6,21	0,25	0,40	0,63	1,44	0,45	4,21	3,13
VER 99	N = 9							N = 6						
Min.	0,88	0,61	0,49	0,74	0,55	8,34	13,58	0,75	1,69	1,42	0,79	1,02	4,66	15,19
Max.	2,03	1,77	1,33	1,45	2,96	18,18	23,49	2,58	5,19	2,40	3,34	5,66	23,09	30,51
GEOM	1,19	1,30	0,80	0,97	1,46	13,19	19,37	1,56	3,06	1,77	1,56	2,27	8,55	20,59
DESV	0,41	0,39	0,29	0,24	1,03	3,46	4,11	0,73	1,21	0,35	0,89	1,84	6,49	5,69
INV 99	N = 7							N = 7						
Min.	0,46	0,61	0,42	0,53	0,50	3,24	6,00	0,79	0,91	0,55	0,46	0,71	2,40	5,70
Max.	2,83	4,14	1,63	1,21	2,33	21,77	27,84	1,63	2,25	1,93	1,53	2,06	16,55	23,79
GEOM	0,99	1,51	0,91	0,90	1,12	7,84	13,85	1,27	1,34	0,92	0,77	1,11	6,55	12,36
DESV	0,79	1,09	0,35	0,30	0,67	7,08	7,94	0,32	0,54	0,50	0,47	0,55	5,75	7,13
VER 00	N = 10							N = 11						
Min.	0,64	1,04	0,83	0,69	0,86	7,16	13,34	0,19	1,44	0,56	0,27	0,34	3,50	9,01
Max.	1,95	4,34	2,80	2,17	2,75	20,01	26,69	2,48	4,70	4,06	2,92	3,38	8,30	22,35
GEOM	1,13	2,14	1,49	1,19	1,20	10,04	17,72	1,23	3,20	1,68	0,98	1,14	5,30	14,11
DESV	0,39	0,93	0,57	0,46	0,57	3,64	3,93	0,59	1,01	0,98	0,73	0,93	1,35	4,43

(Min.: mínimo; Max.: máximo; GEOM: média geométrica; DESV: desvio padrão; N = número de dias de amostragem).

Tabela A.III.2. – Concentração do material particulado coletado no **PEFI** para cada período de coleta e para cada estágio do HiVol.

PEFI	DIA							NOITE						
	ET.1	ET.2	ET.3	ET.4	ET.5	F.ABS.	TOTAL	ET.1	ET.2	ET.3	ET.4	ET.5	F.ABS.	TOTAL
INV 98	N = 7							N = 8						
Min.	1,68	2,37	1,40	1,58	1,84	12,20	21,07	0,55	1,31	0,67	0,57	1,03	5,89	10,02
Max.	6,98	9,15	6,37	23,92	27,01	83,06	156,49	9,10	9,42	6,62	17,74	18,82	43,17	89,76
GEOM	3,93	5,10	3,36	4,68	6,32	39,62	66,06	4,04	4,83	2,83	4,63	6,40	19,56	43,37
DESV	2,09	2,99	1,88	7,79	8,90	24,43	43,09	2,76	3,29	2,31	6,56	7,33	12,26	31,76
VER 99	N = 12							N = 12						
Min.	1,62	2,28	1,20	2,16	2,53	26,09	42,21	2,00	2,54	1,83	2,34	3,00	14,26	28,83
Max.	10,40	9,52	16,79	13,76	9,28	68,21	93,06	8,45	11,24	5,49	7,05	10,43	31,96	74,62
GEOM	3,48	4,29	2,78	4,03	4,53	38,75	60,75	3,83	5,45	2,80	3,69	4,59	20,38	41,56
DESV	2,52	2,10	4,39	3,38	1,95	11,79	14,86	2,29	2,62	1,09	1,81	2,56	6,67	15,03
INV 99	N = 8							N = 8						
Min.	1,00	1,34	0,97	1,55	1,66	15,88	24,96	1,94	2,40	1,57	2,66	3,80	19,02	31,76
Max.	10,02	9,93	13,24	28,75	28,20	74,94	165,08	20,27	9,65	9,90	22,12	30,58	84,14	163,40
GEOM	3,38	3,79	3,02	6,61	7,93	39,72	66,50	5,30	4,92	5,68	11,62	15,04	34,96	79,76
DESV	3,14	3,25	4,26	10,16	10,13	23,22	52,00	5,84	2,79	3,02	6,86	9,07	21,71	43,80
VER 00	N = 9							N = 9						
Min.	1,10	2,51	0,35	1,34	1,50	7,56	18,67	1,87	3,17	0,32	1,04	0,76	4,06	15,89
Max.	13,26	25,18	1,50	5,34	4,77	34,31	65,40	16,98	27,66	1,12	12,09	15,47	35,04	81,52
GEOM	3,29	6,76	0,66	2,40	2,67	18,68	37,19	4,37	9,16	0,69	3,59	2,97	13,01	38,24
DESV	4,21	7,41	0,25	1,34	1,16	8,80	15,44	5,14	8,07	0,27	3,59	4,90	9,65	20,77

(Min.: mínimo; Max.: máximo; GEOM: média geométrica; DESV: desvio padrão; N = número de dias de amostragem).

Tabela A.III.3. – Concentração do material particulado coletado na **Faculdade de Medicina** para cada período de coleta e para cada estágio do HiVol.

FAC.MED.	DIA							NOITE						
	ET.1	ET.2	ET.3	ET.4	ET.5	F.ABS	TOTAL	ET.1	ET.2	ET.3	ET.4	ET.5	F.ABS	TOTAL
INV 98	N = 5							N = 7						
Min.						35,31							15,78	
Max.						93,93							78,77	
GEOM						65,38							39,43	
DESV						22,92							25,38	
VER 99	N = 9							N = 9						
Min.	3,46	4,67	3,34	2,43	1,48	13,45	42,15	2,54	2,80	1,26	2,30	1,75	10,63	26,80
Max.	12,51	11,64	6,14	6,64	4,66	79,66	103,91	14,42	14,86	5,87	9,63	13,21	41,11	79,54
GEOM	6,01	7,59	4,58	3,74	2,93	30,56	59,94	6,64	8,09	3,90	3,51	3,21	16,70	44,49
DESV	3,48	2,56	0,94	1,32	1,20	20,88	19,06	3,85	3,59	1,38	2,23	3,55	9,16	15
INV 99	N = 14							N = 14						
Min.	2,41	2,30	1,79	3,63	4,09	28,73	47,36	1,69	1,47	0,99	2,95	5,15	21,32	33,57
Max.	9,15	11,47	9,65	25,56	23,72	91,14	159,93	12,93	19,19	12,23	27,37	19,90	97,60	174,77
GEOM	5,40	5,89	4,39	9,22	10,51	61,32	99,64	4,30	5,08	4,17	9,34	10,23	40,93	76,62
DESV	1,95	2,55	2,18	6,17	5,28	20,43	29,93	3,10	4,70	3,78	8,04	5,84	24,11	42,10
VER 00	N = 9							N = 10						
Min.	2,90	2,99	1,56	1,82	0,97	17,07	29,39	2,53	2,81	1,68	2,20	1,55	9,03	29,90
Max.	10,16	11,24	5,41	5,93	7,57	45,35	69,79	13,73	14,57	5,85	7,53	9,79	29,33	65,88
GEOM	5,02	6,05	3,29	3,75	3,71	33,54	52,52	5,70	6,55	3,40	3,71	3,96	17,82	43,92
DESV	2,47	3,00	1,28	1,45	2,40	7,47	14,46	3,67	3,87	1,49	1,91	2,22	6,66	11,37

(Min.: mínimo; Max.: máximo; GEOM: média geométrica; DESV: desvio padrão; N = número de dias de amostragem).