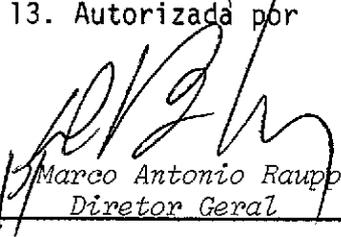


1. Publicação nº <i>INPE-3965-RPE/515</i>	2. Versão	3. Data <i>Agosto, 1986</i>	5. Distribuição <input type="checkbox"/> Interna <input checked="" type="checkbox"/> Externa <input type="checkbox"/> Restrita
4. Origem <i>DCE</i>	Programa <i>GEOQUÍMICA AMBIENTAL</i>		
6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>CUBATÃO POLUIÇÃO ÁGUA DE CHUVA</i>			
7. C.D.U.: <i>551.5:628.334.6(816.12)</i>			
8. Título  <i>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DE CHUVA DE CUBATÃO</i>		10. Páginas: <i>68</i>	
		11. Última página: <i>63</i>	
9. Autoria <i>Lycia M. Moreira-Nordemann Olga M. Danelon Maria Cristina Forti Clovis M. do Espírito Santo Domingos D. Sardela João C. Lopes Bruno M. Filho Marilda M. Abbas</i>		12. Revisada por  <i>Volker Link</i>	
Assinatura responsável <i>Lycia Moreira-Nordemann</i>		13. Autorizada por  <i>Marco Antonio Raupp Diretor Geral</i>	
14. Resumo/Notas  <i>Coletas de águas pluviais foram efetuadas sistematicamente em 5 locais da região de Cubatão, durante abril de 1984 à outubro de 1985. As amostras foram analisadas em laboratório, e a composição química das mesmas determinada. Os resultados são discutidos em função das características locais, especialmente considerando-se as atividades industriais desenvolvidas na região.</i>			
15. Observações <i>Este trabalho foi parcialmente subvencionado pelo FNDCT, através do contrato 537/CT e CETESB.</i>			

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DE CHUVA DE CUBATÃO

RELATÓRIO FINAL PREPARADO PARA A  
CETESB

ESTUDO REALIZADO EM COOPERAÇÃO  
INPE/CETESB

POR

Dra. L.M. Moreira-Nordemann  
Olga Maria Danelon  
Maria Cristina Forti  
Clovis M. do Espírito Santo  
Domingos D. Sardela

INPE

Instituto de Pesquisas Espaciais  
Ministério da Ciência e Tecnologia  
C.P. - 515 - São José dos Campos  
12200

João Ciarrochi Lopes  
Bruno Maset Filho

CETESB

Av. Prof. Frederico Hermann Jr.  
nº 345  
05459 - São Paulo

e

Marilda M. Abbas

FAPESP

Rua Pio XI, 1500  
05060 - São Paulo - SP

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<u>AGRADECIMENTOS</u> .....	i
1. <u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
2. <u>CUBATÃO E REGIÕES VIZINHAS</u> .....	3
2.1 - Características gerais .....	3
2.2 - Geologia .....	4
2.3 - Solos .....	4
2.4 - Hidrologia e Vegetação .....	5
2.5 - Clima .....	6
3. <u>OS PROBLEMAS DE POLUIÇÃO NO MEIO AMBIENTE</u> .....	9
4. <u>ESTUDOS ANTERIORES REALIZADOS NA REGIÃO SOBRE POLUIÇÃO AT MOSFÉRICA</u> .....	11
5. <u>AS ÁGUAS DE CHUVA</u> .....	16
5.1 - Metodologia .....	16
5.2 - Composição química das águas pluviais .....	18
5.3 - Contribuição iônica efetiva das águas de chuva .....	23
6. <u>COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS RIOS QUILOMBO E MOJI</u> .....	27
7. <u>CONCLUSÕES</u> .....	32
8. <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	38
LISTA DE TABELAS .....	42
LISTA DE FIGURAS .....	52

## AGRADECIMENTOS

Em meados de 1982, o titular da superintendência de Estudos Ambientais da CETESB, Dr. Luiz Roberto Tomasi, deu apoio a um projeto que deveria estudar a composição química das águas de chuva de Cubatão, sob forma de cooperação entre o INPE e a CETESB. Foi então realizada uma campanha preliminar, extra-oficial, cujos resultados foram publicados anteriormente, e forneceram subsídios à elaboração do presente projeto. No entanto, o trabalho ora apresentado foi efetivamente iniciado em 1984, e as aberturas política e administrativa que se estenderam à CETESB, com as mudanças verificadas na área governamental, facilitaram o nosso trabalho. Não obstante, não seria possível a sua realização, sem o apoio de várias pessoas e entidades, entre as quais gostaríamos de citar a geógrafa Rosa Cristina Ipanema Cardoso, titular da Superintendência de Pesquisas e Impactos Ambientais.

O arquiteto Volker R. Link e sua equipe, da gerência de Eco-Desenvolvimento, nos deram inestimável apoio. Em particular, os incentivos de Volker Link, nos possibilitaram o desenvolvimento sistemático deste trabalho, num clima de eficiência e cordialidade. Também agradecemos as sugestões recebidas ao realizarmos este relatório, e a revisão do mesmo.

A gerência de Análises Químicas, através do Eng<sup>o</sup> João Ruoco Jr e, em particular, a Divisão de Química Inorgânica nos deu uma preciosa colaboração. Em especial, o químico Ivan Ronaldo Horcel, chefe da divisão, não poupou nem tempo nem esforços, para apoiar o projeto e sempre pudemos contar com seu apoio e dedicação.

O trabalho anteriormente desenvolvido na região, pelo meteorologista Silvio de Oliveira, foi de grande utilidade, fornecendo dados relativos ao clima do local estudado. Igualmente, contamos com a colaboração do Eng<sup>o</sup> Flávio Gaddini, que nos possibilitou a obtenção de importantes dados relativos à região.

Na Regional de Santos, da CETESB, contamos com a valiosa colaboração de Antonio Carlos Domingues e de toda a equipe da Divisão de Laboratório.

Igualmente queremos agradecer ao DAEE e à ELETROPAULO pelos dados pluviométricos e fluviométricos fornecidos durante toda a realização do trabalho. Os nossos agradecimentos vão especialmente para o Eng<sup>o</sup> Yoiti Kagawa, do DAEE, pela sua valiosa cooperação e eficiência técnica.

Os nossos agradecimentos particulares à FAPESP, que concedeu uma bolsa durante um ano e meio à Marilda M. Abbas, para que realizasse uma Tese de Mestrado, com parte dos resultados obtidos e aqui expostos. A tese não foi escrita porque a bolsista recusou-se a fazê-lo, e mudou de orientador. Mesmo assim, o trabalho foi concluído pelos demais membros da equipe.

Este trabalho deve, em grande parte, a sua realização ao apoio e incentivo dado pelo INPE ao projeto, cedendo os pesquisadores do seu quadro para que o estudo fosse realizado. Os nossos agradecimentos especiais à Diretoria do Instituto, tanto anterior quanto presente, pelo incentivo ao trabalho, e à compreensão do Dr. Marco Antonio Raupp que, encontrando um trabalho em curso, permitiu a continuação do mesmo até o final.

Enfim, gostaríamos de expressar a nossa felicidade por termos desenvolvido um trabalho com uma equipe mista, de diferentes instituições, num clima de amizade e cooperação, onde não houve rivalidades nem ciúmes, lutas de personalidades ou proveitos próprios, e gostaríamos que a nossa experiência frutificasse por estes céus do Brasil, entre cientistas e técnicos, cuja missão deve ser, antes de tudo, fornecer dados e subsídios, para que os brasileiros possam fazer deste grande país uma grande nação.

## 1. INTRODUÇÃO

Recentemente a humanidade, de um modo geral, e em particular, a comunidade científica, têm demonstrado crescente e intensa preocupação com o meio ambiente. A explicação para tal comportamento são as também recentes evidências de que o desenvolvimento industrial, e as atividades humanas em larga escala, contribuem de modo decisivo para modificar as condições naturalmente vigentes no meio que nos circunda. Em resumo, está se pagando o preço de uma civilização industrial nem sempre bem programada e ainda bem organizada. Estas modificações e suas consequências, têm se refletido na atmosfera, águas superficiais e subterrâneas, solos, vegetação, enfim, no meio ambiente como um todo, e finalmente no próprio ser humano.

O polo industrial de Cubatão é um exemplo típico da falta de conhecimento do meio ambiente, onde a decisão de escolha do local de implantação do polo foi baseada apenas em critérios econômicos e políticos, sem nenhuma base ou critério de ordem científica, que apoiasse tal decisão. Infelizmente, a escolha não foi apropriada, e as gerações posteriores não estão apenas sofrendo as consequências, como também são frequentemente responsabilizadas por uma situação que não criaram, e intimadas à resolver um problema de difícil solução.

Vários estudos têm sido realizados, e em particular a CETESB, tem se esforçado na busca de soluções, e na adoção de medidas, que, respaldadas no apoio governamental, visam melhorar as condições ambientais na região. Mas, como foi visto em estudos realizados anteriormente, e será mostrado neste relatório, o maior problema de Cubatão é o erro inicial cometido, ou seja, a má escolha do local de implantação das indústrias.

Os resultados apresentados neste relatório enfocam sobretudo a qualidade das águas de chuva em Cubatão e regiões circunvizinhas. Foi realizado numa colaboração INPE/CETESB, visando essencialmente caracterizar a composição química das águas pluviais da

região, estudar possíveis problemas de acidificação das mesmas, enfim, fornecer subsídios à outros estudos que estão sendo desenvolvidos ou que o serão no futuro. Mais de mil análises foram efetuadas, porém os dados foram compilados, organizados e interpretados de modo que poucas tabelas numéricas fossem apresentadas, com o objetivo de tornar o relatório acessível à comunidade como um todo, não ficando apenas restrito ao âmbito técnico-científico.

Por outro lado, como a composição química das águas de chuva reflete a composição química da atmosfera, foram resumidos estudos relativos a emissões gasosas e particulado total em suspensão, obtidos em trabalhos realizados anteriormente na região, e comparados com os resultados aqui apresentados.

Por fim, devido à possibilidade de serem os solos igualmente e diretamente afetados pela poluição atmosférica, procedeu-se a uma experiência de lixiviação dos solos da região, em laboratório, a fim de verificar uma possível adsorção pelos mesmos, do material precipitado.

Os resultados ora apresentados procuram assim focalizar de modo quantitativo e qualitativo as águas de chuva na região de Cubatão e, os primeiros impactos sofridos pelos rios e solos deste local, decorrentes das condições atmosféricas atualmente vigentes na região.

## 2. CUBATÃO E REGIÕES VIZINHAS

### 2.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS

A cidade de Cubatão, que abriga o polo industrial de mesmo nome, acha-se situada na Baixada Santista, litoral do estado de São Paulo (figuras 1 e 2) e dista aproximadamente 40 km da Capital.

O Porto de Santos, situado na cidade de mesmo nome, foi a grande justificativa da presença do complexo industrial. A primeira indústria surgiu em 1895, Costa Muniz, até hoje em franco funcionamento, e a primeira de maior importância, uma indústria de papel, foi implantada em 1918, seguida pela usina hidroelétrica de Henry Borden da atual Eletropaulo, em 1926. Porém o processo de instalação de indústrias de grande porte deu-se a partir de 1958. Praticamente todas as indústrias hoje existentes foram implantadas nos anos 60. O surto industrial, conseqüentemente, provocou um aumento de população, sendo que, apenas entre 1960 e 1965, o número de habitações aumentou de 41% ficando a população, praticamente distribuída entre Cubatão Centro e Vila Parisi.

O número total de indústrias é hoje pouco superior a duas dezenas, compreendendo os ramos químicos, de fertilizantes, metalúrgicas, petróleo e derivados, todas com grande potencial poluidor.

Embora a área do município seja de 160 km<sup>2</sup>, as indústrias acham-se situadas na parte plana, que é aproximadamente 40 km<sup>2</sup>, geralmente sobre aterros de mangues.

Os dados gerais sobre a região estão resumidos na tabela 1, e também, as principais características geográficas, climáticas e geológicas são resumidas nos próximos parágrafos.

## 2.2 - GEOLOGIA

A área é constituída por um embasamento cristalino de idade predevoniana e uma cobertura sedimentar (Rodrigues, 1965). No embasamento há predominância de rochas metamórficas, essencialmente gnaisses e em menor parte, migmatitos, assim como rochas metamórficas invadidas por emanções de magma granítico. As rochas apresentam um manto de cobertura residual devido ao intemperismo. Os afloramentos do embasamento, além da linha de costa, geram numerosas ilhas.

A cobertura sedimentar consta de:

- a) sedimentação marinha: praias e restingas
- b) sedimentação intermediária: manguezais e bancos de areia.
- c) sedimentação terrígena: aluviões terrestres, dunas eólicas.

O relevo é acidentado, na região da serra, atingindo 800 m de cota na serra de Paranapiacaba. Porém, mesmo na área urbana e industrial, morros cuja altitude não ultrapassa os 200 m, e que recebem denominações locais, alternam-se com a parte plana, onde estão instaladas as indústrias.

## 2.3 - SOLOS

Segundo Queiroz Neto e Kupper (1965) os solos da Baixada Santista são de espessura reduzida, podsolizados. Também ocorrem solos bem mais desenvolvidos, do grande grupo latossolo vermelho amarelo, solos orgânicos e glei pouco húmico. Nas encostas dos morros e escarpas encontram-se principalmente os grupos latossolo vermelho amarelo e litossol.

A parte plana da região é dominada essencialmente por manguezais e aluviões que, conforme já foi dito, estão em grande parte aterrados devido à expansão das áreas urbanas e industrial.

#### 2.4 - HIDROLOGIA E VEGETAÇÃO

Alguns rios, constituindo bacias hidrográficas pequenas, desaguam no estuário e na baía de Santos, como o Rio Cubatão, Rio Mogi, Rio Branco, Rio Quilombo e outros. O Rio Cubatão recebe as descargas da usina elétrica Henry Borden, da Eletropaulo, cujas águas procedem do sistema do alto Tietê (cidade de São Paulo) através do reservatório Billings. Em geral os rios da região e seus afluentes recebem dejetos das indústrias locais.

Quanto à vegetação, (Andrade e Lamberti, 1965) nas zonas de praias arenosas à beira mar, encontra-se a chamada vegetação de dunas, que são plantas sujeitas à ação da água salgada e portanto halófitas. Atrás das dunas podem já ser observadas alguns arbustos de pequeno porte. Em sequência a esta faixa ocorre a chamada vegetação de Restinga. Esta zona encontra-se bastante alterada com plantações de bananeiras e hortaliças, cuja existência data de antes do início da expansão industrial.

Os manguezais apresentam reduzido número de espécies e acha-se já bastante degradado. Em particular, 2 espécies foram abundantemente exploradas: a *Avicennia* como fonte de tanino para a indústria de couro, e a *Rhizophora mangle*, utilizada como lenha ou na obtenção do carvão. Além destas, *Laguncularia racemosa* e gramíneas integram estes ecossistemas.

A vegetação da Serra do Mar, altamente degradada, é constituída pela mata atlântica que apresenta como ocorrência

cia comum, dentre outras várias espécies, sensu lato: arbórea, arbustiva, das *lianas*, das epífitas e herbáceas. Alguns trabalhos, Coutinho, 1962; Hueck, 1955; Joly, 1957; apresentam levantamento da vegetação da Baixada Santista, no início do desenvolvimento industrial.

## 2.5 - CLIMA

Dados climatológicos são disponíveis, e tem sido levantados por vários organismos estatais e pelas próprias indústrias locais. É um clima litorâneo de transição do tropical para sub-equatorial (Santos, 1965), considerando-se a distribuição pluviométrica; de transição do tropical para sub-tropical e vice-versa, considerando-se os outros parâmetros meteorológicos. A umidade é superior à 80% e a temperatura média de 22°C, com máxima de 40°C no verão e mínima, inferior a 10°C, no inverno, podendo atingir 4°C (Nimer, 1972). O clima é altamente influenciado pelo relevo, que favorece a existência de microclimas naturais em uma área relativamente pequena. Por outro lado, a interferência humana parece concorrer para acentuar tais diferenciações, conforme será discutido posteriormente.

Toda a região tropical do Atlântico Sul (Oliveira, 1985), é dominada por um anticiclone sub-tropical marítimo, com centro entre latitudes 20°S e 30°S. No inverno, oscila para o norte e intensifica-se dominando completamente o continente. Este avanço do anticiclone acarreta um aumento de pressão atmosférica que caracteriza o período de abril a setembro. A pressão atmosférica média é 1.013,2 mb (média de 1973-1983).

Uma análise detalhada da direção dos ventos na região (Oliveira, 1985), mostra que há predominância dos ventos de sudoeste durante o dia, com forte interferência da brisa marítima, e do nordeste, durante a noite na maior parte do

ano. De setembro a dezembro há forte influência dos fluxos de oeste-sudoeste durante boa parte do tempo.

O fluxo de nordeste, noturno, está associado ao vento frio de drenagem da Serra do Mar, podendo se estender durante o dia, dependendo das condições sinóticas dominantes. Já o fluxo de sudoeste ocorre durante todo o dia, é mais intenso, apresentando valores máximos em torno de 14 e 15 hs (hora local), coincidindo com a maior intensidade da brisa marítima.

Com relação às faixas de velocidades, verificou-se que em qualquer época do ano, as faixas mais frequentes se situam entre 0,0 e 1,5 m/s com mais de 50% de ocorrência, e entre 1,6 e 2,5 m/s com 30% de ocorrência. Rajadas máximas podem ocorrer, inclusive nos meses de inverno, atingindo valores superiores a 15 m/s. A distribuição anual das porcentagens de calmaria média indicam que estas podem atingir entre 16% e 20% (considera-se calmaria períodos com velocidades de vento de 0,0 m/s), ocorrendo sobretudo entre a madrugada e o amanhecer. Igualmente neste período é frequente o fenômeno da inversão atmosférica baixa, sobretudo no inverno (junho a setembro), observando-se porém que sua duração média é de apenas 3 horas.

A precipitação pluviométrica da região é elevada, ultrapassando os 2.000 mm anuais. Valores médios obtidos (de 1925 a 1983) são mostrados na tabela 2 para Cubatão e Santos. As curvas da figura 3, traduzem os valores médios obtidos. Observa-se que a pluviometria em Santos e Cubatão é muito semelhante, e a distribuição temporal é a mesma. Para comparação é dada também, nesta figura, a distribuição da pluviometria da cidade de São Paulo, que se mostra inferior à observada no litoral.

Embora não haja exatamente uma estação seca, durante os meses de maio a setembro a precipitação diminui sensivelmente e são frequentes períodos de estiagem. Segundo Olivei

ra, 1985, o número médio mensal de dias de chuva é inferior a 11 e a relação chuva-direção de vento está diretamente associada ao quadrante sudoeste, e em segunda predominância, ao quadrante oeste-noroeste.

Em função do objetivo deste trabalho, o de estudar a caracterização química das águas de chuva em Cubatão e regiões circunvizinhas, foi feito um levantamento da pluviometria nos 5 locais de coleta, para o período de amostragem. Assim sendo, a distribuição das chuvas durante 1984 e 1985 para Vila Parisi, Cubatão Centro, Santos, Serra de Parapiacaba, Rio das Pedras e Vale do Quilombo são mostradas nas figuras 4A à 4E e 5A à 5C, baseadas em dados meteorológicos obtidos no DAEE e na Eletropaulo.

No capítulo referente ao estudo da composição química das chuvas da região serão discutidos e utilizados os dados climatológicos aqui citados. Porém, pode-se adiantar que há grande similitude na distribuição temporal da precipitação, nos 5 locais de coleta, conforme expressão nas curvas das figuras 4 e 5.

### 3. OS PROBLEMAS DE POLUIÇÃO NO MEIO AMBIENTE

Vários fatores concorrem simultaneamente e determinam os altos índices de poluição observados na região de Cubatão.

Embora o número de indústrias aí sedimentadas seja relativamente pequeno é sobretudo o tipo de indústrias aí sediadas, na maioria químicas e de grande porte, que determina tais condições de degradação do meio ambiente. Além disso, a densidade desta ocupação industrial concentrada numa área relativamente pequena, de apenas 40 km<sup>2</sup>, concorre para agravar o quadro apresentado.

Por outro lado, tanto o relevo quanto o clima se associam para intensificar os problemas existentes. Os ventos sopram preferencialmente do mar para o continente, conforme visto anteriormente, e encontram uma barreira natural que é a serra, impedindo a dispersão dos poluentes. O material injetado na atmosfera é assim concentrado "in loco" provocando os altos índices de poluição registrados e que serão mostrados neste relatório. A alta precipitação local contribui, entretanto, para "limpar" a atmosfera e serve como elemento atenuador da alta concentração atmosférica de poluentes. Consequentemente, períodos de estiagem quase sempre determinam "episódios críticos" de poluição.

Estudos recentes (Oliveira, 1985) tem demonstrado que a temperatura no centro da cidade de Cubatão é 10<sup>o</sup>C superior às temperaturas apresentadas pelas regiões vizinhas, ocasionando uma "ilha de calor" que, segundo hipóteses emitidas são conseqüências de: a) uma fonte adicional de calor devido à queima de combustível; b) edificações urbanas que fazem variar as características da turbulência; c) alteração das características de superfície, inclusive da taxa de evaporação, devido à interferência humana, como por exemplo, substituindo o solo por concreto; d) variação no balanço da radiação devido à adição de poluentes atmosféricos.

Outros aspectos, no entanto, devem ser considerados. A injeção de poluentes na atmosfera não só altera a composição da parte gasosa da mesma, assim como aumenta a densidade do material sólido em suspensão, alterando a composição química da água de chuva. Como consequência, tem-se a alteração da composição química das águas superficiais (rios e lagos), poluição dos solos e degradação da vegetação, que por sua vez, vai facilitar a erosão. É todo um ciclo natural que é alterado com consequências diretas e indiretas. O desenvolvimento da área industrial, inclusive gera núcleos habitacionais, exigindo meios de locomoção e maior tráfego de veículos para transporte da população, e estes fatores, intensificados, tornam-se agentes de poluição. No caso específico da região de Cubatão são evidentes a degradação da vegetação e o incremento da erosão, que tem sido objeto de preocupações, de órgãos governamentais e institutos de pesquisa, que desenvolvem estudos e trabalhos na região.

Além da poluição causada por injeção direta de substâncias na atmosfera, há o problema de descarga de efluentes sólidos e líquidos nos cursos d'água da região, por parte das indústrias. Obviamente tais dejetos são transportados até o mangue e consequentemente poluem o oceano.

Em resumo, a interferência humana na região através das atividades industriais, acarretou uma série de problemas de ordem cíclica, cujas consequências se fazem sentir no próprio ambiente onde o ser humano se desenvolve, se realiza e exerce suas atividades.

A fim de melhor caracterizar a região do ponto de vista ambiental, será dado neste relatório um resumo dos estudos anteriormente aí desenvolvidos. Este conjunto de estudos realizados evidencia a preocupação e os esforços que estão sendo feitos no sentido de tentar resolver os problemas existentes na região.

#### 4. ESTUDOS ANTERIORES REALIZADOS NA REGIÃO SOBRE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Embora o objetivo principal deste relatório seja o estudo da composição química das águas de chuva em Cubatão e regiões vizinhas, será dado aqui um resumo dos trabalhos anteriormente feitos sobre poluição do ar nestes locais: sabe-se que as águas de chuva refletem em grande parte as condições atmosféricas reinantes, sendo a chuva parte integrante das mesmas. A composição química das águas de chuva está pois diretamente ligada à composição química do ar. As condições atmosféricas de Cubatão tem sido objeto de estudos sistemáticos desenvolvidos principalmente por parte da CETESB, tendo inclusive sido realizados alguns trabalhos periódicos. O resumo aqui apresentado destina-se a fornecer subsídios para a interpretação que será feita posteriormente dos resultados obtidos com as coletas e análises das águas pluviais.

A CETESB mantém rede de monitoramento contínuo da qualidade do ar, assim como executa análises químicas de poluentes atmosféricos na região de Cubatão e Grande São Paulo. As redes de amostragem são de 2 tipos: automática e manual. Uma destas estações está situada em Cubatão Centro, outra em Vila Parisi. Nestas estações são analisados: material total em suspensão (MTS),  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$ , CO, hidrocarbonetos, direção e velocidade dos ventos, temperatura e umidade relativa do ar. São efetuadas medidas horárias durante todo o ano.

Cada estação está equipada com analisadores, microprocessadores e transmissor de dados. Esta rede entrou em operação em 1981.

Na tabela 3 estão os resultados disponíveis obtidos pela rede automática da CETESB, e publicados pela Gerência de Qualidade do Ar desta instituição, e em trabalhos de pesquisadores da mesma (Godinho et. al., 1985; Oliveira et. al., 1984). Observa-se pelos resultados contidos nesta tabela que apenas em 1984 a concentração média de  $SO_2$  em Vila Parisi é muito superior à de Cubatão Centro.

Por outro lado, os valores médios de  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_x$  de Vila Parisi são inferiores aos determinados em Cubatão Centro. Estes resultados são surpreendentes, pois como poderá ser visto posteriormente, concentrações mais elevadas de MTS (material total em suspensão) de elementos e compostos químicos são sempre determinados em Vila Parisi. Igualmente, segundo resultados publicados pelos mesmos trabalhos acima citados, pode-se notar que o comportamento de  $\text{NO}_2$  difere nos 2 locais amostrados, indicando fontes distintas, embora a distância entre os mesmos seja apenas 5 km. Resultados obtidos para os outros gases confirmam tal hipótese.

Os padrões de qualidade do ar adotados oficialmente, por Decretos e Portarias Governamentais, fixam valores muito elevados: para o  $\text{SO}_2$ , o limite "aceitável" para a média anual é  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e o valor máximo de concentração que pode ser obtido em 24 horas é  $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e que não deve ser excedido mais de uma vez ao ano. No caso do  $\text{NO}_2$ , estes mesmos valores não estão definidos. Há um esforço crescente a nível governamental, pressionando as indústrias para reduzirem a poluição na região. Observa-se pelos valores da tabela 3 que há uma tendência a baixarem os altos índices obtidos, ou pelo menos mantê-los constantes, como no caso dos componentes gasosos, aí considerados.

Por outro lado os valores obtidos para o material total em suspensão (MTS) pela CETESB, com amostrador de grande volume, demonstram que há igualmente uma tendência à redução de injeção de poluentes, em Cubatão Residencial. Em Vila Parisi nota-se entre tanto um aumento tanto da média máxima diária obtida em 1984 quanto da média geométrica determinada. Os valores limites aceitáveis por lei são igualmente  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de média anual e  $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$  como média diária.

Em abril de 1982, o grupo GEPA/USP (Orsini, et. al., 1982), realizou uma campanha de amostragem de aerossóis na região, onde foram coletadas 105 amostras em Vila Parisi e a mesma quantidade em Cubatão. Nesta campanha foram utilizados amostradores para obtenção de partículas grossas e finas, cuja concentração total em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  foi medida por método gravimétrico e análises de teores dos

elementos foram efetuadas por PIXE. Também foram utilizados impac  
tadores de cascatas, de 5 e 6 estágios e as amostras obtidas fo  
ram igualmente analisadas pelo método PIXE.

Este método consiste de análises, por meio de fluorescência de raios X, de amostras submetidas a bombardeamento por partícu  
las, no caso partículas alfa de 8Mev. É um método já largamente utilizado (Orsini e Bueres, 1977; Johanson et. al., 1975), que apresenta precisão de  $\pm 20\%$  e possui excelente limite de detecção, entre 0,1 e 0,7 ng/m<sup>3</sup>, dependendo do elemento medido.

Os resultados obtidos demonstraram que o particulado grosso é três vezes superior em Vila Parisi que em Cubatão Centro, e conseqüentemente o MTS é também muito superior no primeiro local citado. Por outro lado, observa-se que os valores máximos e míni  
mos obtidos não correspondem exatamente nos dois locais considera  
dos, ou seja, o comportamento do material particulado em Vila Pa  
risi e Cubatão Centro não é síncrono, o que confirma a existência de fontes distintas. Também foi observado que o valor limite de 365  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  foi excedido 2 vezes em Vila Parisi, em apenas 19 dias de amostragem. Os resultados obtidos pelo grupo GEPA/USP foram comparados com os dados fornecidos pela CETESB (empregando o méto  
do Hi-Vol) e demonstraram excelente concordância.

As análises de composição química do material particulado mostram quantidades elevadas de fósforo e cálcio, especialmente no particulado grosso de Vila Parisi. Segundo os autores, este fa  
to é devido à exploração da rocha fosfática na região, utilizada como matéria prima na fabricação de fertilizantes. Uma análise  
da rocha confirmou o resultado. Também ficou evidenciado a exis  
tência de altas concentrações de metais pesados nestas amostras, sobretudo nas coletadas em Vila Parisi.

A composição química do material particulado, tal como no caso dos gases, difere nos dois locais, demonstrando não só a di  
versidade de fontes emissoras, como também que a troca do material particulado entre os dois locais é reduzida sobretudo no caso do particulado fino.

No caso das concentrações de Enxofre, estas são bem mais elevadas em Vila Parisi que em Cubatão Centro, e sobretudo para o particulado grosso. Por outro lado, uma comparação entre as emissões de  $SO_2$  e teores de enxofre total mostra alguma correlação alternada com período de anticorrelação, sugerindo interrupção de continuidade na conversão gás-partícula (de  $SO_2$  para  $SO_4$ ), segundo os autores já citados. Também, as análises feitas com impactadores de cascata, mostraram que o S estava presente em todos os estágios, compreendendo partículas de  $0,06 \mu m$  a  $4 \mu m$ .

A determinação do teor de Enxofre na atmosfera é um excelente parâmetro indicador da existência ou não de poluição atmosférica.

No período de 2 a 30 de outubro de 1984 a CETESB realizou um outro estudo de poluição atmosférica em Cubatão e Vila Parisi. Os resultados obtidos estão publicados em relatório da Companhia (Miller et. al., 1985). Foram coletadas 617 amostras, que em seguida foram analisadas por fluorescência de raios X, com precisão de  $\pm 15\%$ .

Segundo dados publicados neste relatório nota-se igualmente uma diferença entre o comportamento e o teor do MTS em Vila Parisi e Cubatão Centro, assim como fica evidenciado que as mais altas concentrações são obtidas durante a noite em Vila Parisi. Em Cubatão Centro, a diferença dos resultados noturnos e diurnos é menos acentuada. Estas diferenças podem ser parcialmente explicadas pelas condições atmosféricas locais: os ventos são mais intensos durante o dia, auxiliados pelo concurso da brisa marítima, facilitando assim a dispersão dos poluentes. Durante a noite, ventos mais fracos favorecem a concentração dos poluentes no próprio local de emissão.

Na tabela 4 são comparados alguns dos resultados obtidos nos dois trabalhos citados. À despeito da existência de dois anos de intervalo entre a realização dos mesmos, é necessário admitir que há excelente concordância de resultados.

Em ambos os relatórios os níveis de MTS, particulado fino e grosso são superiores em Vila Parisi. Há uma redução do MTS nos dois locais; em 1984, nos períodos considerados. Porém, comparando-se com os resultados fornecidos pela CETESB para o total dos anos de 1982 e 1984, verifica-se uma ligeira redução de MTS em Cubatão Centro em 1984 e um ligeiro aumento em Vila Parisi, segundo relatório da Companhia.

Também os resultados obtidos mostram um aumento de concentrações de Si, Ca e Fe em 1984 quando comparados com os dados de 1982 (Miller et. al., 1985; Orsini et. al., 1982).

Por outro lado, os valores de Enxofre mantiveram-se praticamente constantes em ambos os locais. Os teores deste elemento não decresceram de um período para o outro tal como ocorreu no caso do SO<sub>2</sub>, segundo dados da CETESB.

De um modo geral, e levando em consideração os resultados dos relatórios (Orsini et. al., 1982 e Miller et. al., 1985), verifica-se que S e Si são os elementos que apresentam teores mais elevados em Cubatão Centro e Vila Parisi. Além destes, Ca, Al e Fe também apresentam altos valores em ambos os locais e que a composição química do material particulado em suspensão não variou muito entre 1982 e 1984. Entretanto, as duas campanhas de amostragem foram feitas em períodos chuvosos: em abril de 1982 a precipitação na região foi 178,8 mm e em outubro de 1984 este valor foi 167,1 mm. Sabe-se que a chuva age como elemento atenuador da poluição, "lavando" a atmosfera, o que leva a supor que os altos teores determinados seriam facilmente ultrapassados em períodos secos.

De acordo com Miller et. al. (1985), as categorias de fontes que mais contribuem na injeção de material particulado na atmosfera correspondem às indústrias fabricantes de fertilizantes, fosfato de amônia e "granulados químicos". Mas, de um modo geral, as fábricas do polo industrial de Cubatão, como um todo, são altamente poluidoras.

## 5. AS ÁGUAS DE CHUVA

A injeção de gases e material particulado na atmosfera de termina também mudança na composição química das águas de chuva numa determinada região. No caso de Cubatão, foi feita uma campanha preliminar (dezembro de 1982) em colaboração INPE-CETESB (Moreira Nordemann et. al., 1983) a fim de verificar a acidez das águas de chuva do local. Estes primeiros resultados mostraram que o pH das águas de chuva de Cubatão Centro variou entre 3,7 e 4,7, mas as amostras de Vila Parisi deram resultados entre 5,8 e 6,8. No entanto, esta primeira amostragem, feita em época chuvosa, serviu para evidenciar as altas concentrações iônicas das águas de chuva destes locais.

Entre abril de 1984 e outubro de 1985 uma nova campanha foi empreendida, também em cooperação INPE/CETESB. Coletas sistemáticas de águas pluviais foram efetuadas em 5 diferentes pontos:

Cubatão Centro (CC), Vila Parisi (VP), Santos (S), Rio das Pedras (RP), Serra de Paranapiacaba (P) e Vale do Rio Quilombo (Q).

Foram assim obtidas 209 amostras, nos 5 locais acima mencionados. Estas amostras eram em seguida analisadas em laboratório (CETESB e INPE) e a composição química das mesmas determinadas.

O período estudado proporcionou amostragens nas estações chuvosas e de estiagem, tornando assim os resultados representativos para as diferentes épocas do ano.

### 5.1 - METODOLOGIA

A metodologia estudada foi amplamente testada (Ribeiro Filho, 1975; Ferreira e Moreira Nordemann, 1984; Tavares et. al., 1983). Foram tomados cuidados especiais para evitar contaminação das amostras e problemas de evaporação.

Os coletores de acrílico (quimicamente inertes) foram instalados em áreas livres, oferecendo espaço com raios superiores a 10 m. A semi-esfera de acrílico de 0,60 m de diâmetro, era protegida por uma tela de nylon, e ligada a 1 garrafão de polietileno (10 l de capacidade) por uma mangueira do mesmo material. A superfície coletora está a 1 m do solo, também para evitar contaminação. O rendimento do coletor é de 75%. Todo o sistema foi prévia e exaustivamente lavado, completando-se a lavagem com solução 50% de  $\text{HNO}_3$  e água deionizada, sendo que, no momento da instalação procedeu-se a nova lavagem com água deionizada. Posteriormente trocas de tela e lavagens periódicas foram efetuadas. Para precipitações elevadas, uma alíquota de 1 litro era tomada do total da amostra para análise. Todas as amostras obtidas foram mantidas em temperatura entre  $2^\circ$  e  $4^\circ\text{C}$ , ao abrigo da luz, até o momento da análise.

Os métodos analíticos empregados são os classicamente utilizados: concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e Fe foram determinadas por espectrometria de absorção atômica.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NH}_4^+$  por Technicon Auto Analyses II.  $\text{Cl}^-$  foi também determinado pelo método potenciométrico. Toda a metodologia empregada está descrita na XVI edição do "Standard Methods for examination of water and waste water, American Public Hutton Associated, 1985". Os resultados indicam acuracidade e precisão de  $\pm 10\%$  ou  $1 \mu\text{g/l}$ . No caso do  $\text{SO}_4^{2-}$  foi utilizado turbidimetria, e os limites de precisão são  $\pm 4 \mu\text{eq/l}$ . Era o único método disponível, por falta de outro equipamento.

O problema deste método, aliás, não é a precisão que é bastante boa para os altos valores detetados, como é mostrado a seguir: o problema é o limite de detecção que é muito elevado, da ordem de 2 ppm o que implica que apenas concentrações maiores que este valor ( $>40 \mu\text{eq/l}$ ) podem ser detetadas.

Conforme dito anteriormente, durante todo o período de coleta foram também feitas observações pluviométricas locais. A distribuição temporal das chuvas no período em estudo foi mostrada nas figuras 4 e 5.

Observando-se porém, os índices de precipitação durante o período de amostragem, e comparando-os com as normais obtidas para longos períodos, vê-se que o ano de 1984 foi menos chuvoso que a média. Em compensação, o ano de 1985 pode ser considerado, do ponto de vista pluviométrico, como bastante característico.

## 5.2- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS PLUVIAIS

Os resultados máximos e mínimos obtidos para as concentrações iônicas nas amostras de águas de chuva, nos locais considerados, são apresentados na tabela 5. Esta tabela também mostra as médias aritméticas e ponderadas obtidas. Observa-se que as médias aritméticas apresentam desvios muito elevados que se deve não só a variação química inerente à própria chuva, como também ao largo intervalo de concentrações entre valores máximos e mínimos. Assim, sempre é preferível trabalhar com médias ponderadas, onde concentrações altas são ponderadas pelo baixo volume pluviométrico e vice-versa. (É sabido que, de um modo geral, as concentrações iônicas são inversamente proporcionais aos volumes precipitados). Mas, como será discutido à seguir, no caso da região de Cubatão, mesmo as médias ponderadas são extremamente elevadas.

Para o cálculo dos valores médios, no caso de amostras com concentrações abaixo do limite de detecção do método, considerou-se o resultado como sendo metade deste limite. Para todos os métodos utilizados (exceção  $\text{SO}_4^{2-}$ ) estes limites são muito baixos e pouquíssimas amostras apresentaram tais teores. No caso de  $\text{SO}_4^{2-}$ , por ter o limite muito al

to (2 ppm), foi obtida uma média que considera como teor zero todas as amostras cujos resultados se situaram abaixo deste limite, correspondendo assim ao valor médio mínimo. Foi calculada também uma outra média utilizando o mesmo procedimento adotado para os outros ions, isto é, considerando-se como resultado, quando for o caso, a metade do valor limite. Verificou-se, no entanto, que não há grande variação nos resultados obtidos, sobretudo porque o número de amostras, apresentando concentrações  $< 2\text{ppm}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ , é pequeno. No caso de Cubatão Centro e Quilombo a diferença é inferior a 10% entre os valores médios obtidos pelos dois tipos de cálculo, e de 20% para Santos e Paranapiacaba. Em Vila Parisi não houve nenhuma amostra com teor abaixo do limite considerado. Em todo caso, resolveu-se utilizar os valores médios mínimos, para o  $\text{SO}_4^{2-}$ , que embora ligeiramente subestimados, serão mais significativos.

Os teores máximos mostrados na tabela 5 foram quase totalmente obtidos na amostra coletada no dia 14/06/85 em Vila Parisi após 20 dias de estiagem na região, o que provocou um dos "estados críticos" de poluição. Do mesmo modo, valores extremos foram detetados nas outras estações de coleta, também ocorrendo sempre após períodos de estiagem.

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ . Estes íons de origem predominantemente marinha, sofrem no entanto um alto grau de enriquecimento na região estudada. Os teores máximos e as médias ponderadas obtidas para o  $\text{Na}^+$ , por exemplo, decrescem nos 5 locais, praticamente à medida em que a distância à costa aumenta (Figura 2).

Assim, Santos, situada à beira-mar, apresenta os mais altos teores em  $\text{Na}^+$  e Paranapiacaba os menos elevados. No entanto, o mesmo não acontece com o  $\text{Cl}^-$ , que se acha mais elevado em Vila Parisi e no Vale do Quilombo, e com o  $\text{Mg}^{2+}$ , que apresenta os teores e médias mais elevadas também em Vila Parisi. É desnecessário insistir, aliás, que a influência

do mar é apenas negligenciável no presente caso. No entanto, à título de ilustração, pode-se citar os valores médios ponderados destes íons obtidos em Ubatuba:  $\text{Na}^+ = 0,90 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Mg} = 0,10 \text{ mg/l}$  e  $\text{Cl}^- = 1,71 \text{ mg/l}$ . (Vieira et. al., 1986). Ubatuba dista apenas 100 km de Santos, e apresenta as mesmas características climáticas e geográficas de Santos, sua vizinha, não possuindo porém indústrias poluentes. Na verdade, se adicionar os valores médios ponderados obtidos em Cubatão Centro para estes íons, aos respectivos obtidos em Ubatuba, obtém-se valores bem próximos dos determinados em Santos.

Por outro lado, as razões iônicas obtidas em Ubatuba foram  $\text{Cl/Na} = 1,8$  e  $\text{Mg/Na} = 0,12$  exatamente as mesmas encontradas nas águas oceânicas. No caso dos 5 locais aqui estudados, estas razões variaram entre 2.11 e 3.14 para  $\text{Cl/Na}$  e 0,21 a 0,89 para o  $\text{Mg/Na}$ . Porém não é possível calcular o fator de enriquecimento destes íons, tomando um deles como elemento de referência, tal qual se faz habitualmente, usando-se as razões iônicas das águas do mar como padrão, pois todos eles se acham artificialmente enriquecidos. O trabalho de Miller et. al. (1985) comprovou a existência de fontes de  $\text{Cl}^-$  de origem antropogênica e o de Orsini et. al. (1982), demonstrou enriquecimento de mesma origem em  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na atmosfera. Além disto, é necessário não esquecer que também Santos, sedia indústrias e é o maior porto da América do Sul.

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . Sem dúvida as fontes destes íons estão situadas em Vila Parisi, com a exploração e utilização da rocha fosfática nas indústrias de fertilizantes e de cimento, conforme observado anteriormente. No entanto, esta influência se faz sentir também nos outros locais, devido aos teores relativamente elevados que foram observados.

Fe. A presença deste metal nas águas de chuva da região provocou dúvidas quanto à sua solubilidade ou não. Sabendo-se que a chuva tanto precipita quanto solubiliza aerossóis, foram empregadas todas as técnicas disponíveis para eliminar o Fe em suspensão nas amostras. Assim para uma mesma coleta eram separadas 2 alíquotas, onde uma delas era submetida à centrifugação e em seguida filtração (Millipore HAWP, 0,45 µm de diâmetro de poro): ambas as alíquotas eram então analisadas. Tal procedimento foi repetido para 5 pares de amostras. As concentrações de Fe, Mn e Zn nas 2 alíquotas eram absolutamente as mesmas. Daí, deduzem-se várias hipóteses: a) os diâmetros das partículas contendo tais metais pesados são extremamente pequenos, e puderam continuar em suspensão após centrifugação e filtração; b) realmente estes metais pesados estão em solução. Uma outra hipótese seria que tais aerossóis fossem incorporados à chuva como núcleos de condensação de nuvens. Sabe-se que os núcleos de condensação ativos apresentam diâmetros entre 0,05 e 50 µm. Porém, mesmo partículas de Aitken, cujos diâmetros compreendem um intervalo de  $(0,7 \text{ à } 2,5) \cdot 10^{-2}$  µm podem servir de núcleos de condensação, desde que as condições de super saturação do vapor d'água sejam suficientes. Segundo trabalhos realizados anteriormente, o Fe está presente no particulado fino tanto de Cubatão Centro quanto de Vila Parisi. (Orsini et. al., 1982 e Miller et. al., 1985). Por outro lado, uma evidência de possível solubilização do Fe em água é que detetamos teores de Fe de até 28 mg/l nas águas do rio Moji e 1,78 mg/l nas águas do rio Quilombo.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Vila Parisi ainda continua sendo o local que apresenta os mais altos teores, inclusive, deste íon, seguido de Cubatão-Centro. Santos e Paranapiacaba, por outro lado, apresentam concentrações médias similares, e o menor valor médio foi registrado no Vale do rio Quilombo. Aliás, os teores máximos de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> registrados em Vila Parisi ultrapassam mesmo o determinado por Pratt et. al. (1983) em Minnesota, que foi 6,214 mg/l.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Também neste caso os valores máximos e médios são extremamente elevados, e como sempre sobretudo em Vila Parisi e Cubatão Centro. Em Minnesota, Pratt et. al. (1983) registraram valores máximos de 12,413 mg/l para NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Subramanian e Saxena (1980) obtiveram 88,5 mg/l como concentração máxima de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em Delhi. Ambos os dados aqui citados foram ultrapassados em Vila Parisi.

A média ponderada das concentrações iônicas foi no entanto feita através da determinação das concentrações dos íons nas amostras de água pluvial, obtidas em cada um dos 5 locais de coleta, e suas respectivas pluviometrias, durante o período de quase 2 anos. Será interessante também considerar a contribuição total, isto é, a precipitação química efetiva da chuva nos 5 diferentes locais, o que será feito em secção posterior.

O pH das águas de chuva. Devido à quantidade e variedade de cátions, ânions e elementos em geral injetados na atmosfera da região, conforme visto anteriormente, a chuva de Cubatão e sua vizinhança assemelha-se à uma "salmoura" de composição bastante complexa. Assim, em vez de acidez, o que observamos de um modo geral, foi uma tendência à neutralidade: apenas Cubatão Centro e Paranapiacaba apresentaram valores mínimos de pH = 3,6. Para todos os outros locais este valor foi superior a 4 e a média superior a 5,5, exceção apenas de Paranapiacaba cujo valor médio foi 4,75. Em Vila Parisi foram registrados valores de pH > 9 e em Santos o valor médio foi 6,4, com máximo e mínimo de 7,7 e 5,0 respectivamente.

Esta região, na verdade, pode ser comparada a um grande "cadinho" onde as reações químicas se processam, e onde não faltam para acelerá-las nem temperatura, nem elementos catalizadores, nem água para facilitar a hidrólise.

Mais detalhes sobre a composição química das águas de chuva serão apresentados em trabalho posterior (Moreira Nordemann e Abbas - em preparação).

### 5.3 - CONTRIBUIÇÃO IÔNICA EFETIVA DAS ÁGUAS DE CHUVA

Os valores médios ponderados dados na tabela 6 são agora utilizados considerando-se a precipitação média de cada local, calculada para período superior a 10 anos.

A ponderação do teor médio das amostras é feita considerando-se o volume precipitado para cada amostra, no período de coleta. Para calcular a contribuição efetiva, no entanto, utiliza-se o valor médio pluviométrico obtido durante longo período. Este valor torna-se representativo como valor médio na região.

Os resultados estão apresentados na tabela 6, e como pode ser observado, à exceção do  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ , a grande totalidade de íons injetados na atmosfera é precipitada na chuva de Vila Parisi. Santos, à beira mar, logicamente apresenta os teores mais altos em  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . O mesmo deveria acontecer com o  $\text{Mg}^{2+}$ , também de origem marinha, caso este não fosse enriquecido em Vila Parisi pelo alto teor deste íon apresentado pela rocha fosfática, e sobretudo devido à presença da fábrica de cimento. Sabe-se que entre os óxidos presentes na composição do cimento, é o  $\text{CaO}$  que apresenta maior porcentagem (60 a 67%) seguido do  $\text{MgO}$  (1-5,5%) e dos  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,5 - 1,3%). Também o excesso de Ca encontrado em Vila Parisi é parcialmente explicado por este mesmo motivo.

Santos apresenta também quantidades de  $\text{K}^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  nas águas de chuva praticamente iguais às determinadas em Cuba tãõ.

Pelos resultados da tabela 6, fica também evidenciada a influência de dois fatores na composição química das águas de chuva: as distâncias dos pontos de coleta às respectivas fontes emissoras, individualizando assim as concentrações iônicas nos diferentes locais; e os microclimas existentes, especialmente em relação à pluviometria. Mesmo nos locais onde as concentrações médias ponderadas foram menos elevadas, o alto índice pluviométrico "compensa" o resultado, de modo que a quantidade total do elemento, precipitada pela chuva, torna-se importante. É o caso por exemplo do Alto da Serra de Paranapiacaba e do Vale do rio Quilombo. Estes foram os locais que apresentaram os valores médios mais baixos, sendo no entanto, os que apresentam índices pluviométricos mais elevados. Assim sendo, e considerando os dois fatores citados, a contribuição da chuva em  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e Fe em Paranapiacaba é maior que em Cubatão Centro. Por outro lado,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ , estão presentes em maior quantidade total em Cubatão Centro que em Paranapiacaba. Conforme foi dito anteriormente, a maior frequência da quantidade de chuva (Oliveira, 1985) é função dos ventos de sudoeste e como segunda predominância temos os ventos do quadrante oeste-noroeste. Isto explica, em grande parte, a alta concentração de íons precipitada em Paranapiacaba pelas chuvas, e a degradação da mata, cuja vegetação é visivelmente mais atingida neste local.

As chuvas do Vale do Rio Quilombo se acham anormalmente enriquecidas em  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

É interessante também notar que a distribuição do  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  é diferente para os 5 locais estudados, ou seja; considerando-se a contribuição da chuva em ordem de crescente:

$\text{SO}_4^{2-}$  ——— VP > CC > Q > P > S

$\text{NO}_3^-$  ——— VP > P > CC > Q > S

$\text{NH}_4^+$  ——— VP > CC > P > S > Q

Observa-se então que apenas Vila Parisi se mantém em primeiro lugar nos três casos considerados, e Santos em último lugar, em relação à contribuição efetiva total de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ . Este fato parece evidenciar que não somente há diversidade de fontes, como de características físico-químicas do material resultante das emissões aí existentes.

Quanto ao caso especial do  $\text{SO}_4^{2-}$ , ve-se que a emissão de  $\text{SO}_2$  em Cubatão Centro é superior à determinada em Vila Parisi. Mesmo assim, os teores de enxofre determinados no material particulado são mais elevados em Vila Parisi, o mesmo acontecendo com os teores de  $\text{SO}_4^{2-}$  determinados nas águas de chuva. Nós acreditamos igualmente que a injeção de S na atmosfera de Vila Parisi não se faz apenas sob forma de  $\text{SO}_2$ , porém sob várias outras formas. Assim, todo o  $\text{SO}_2$ , é certamente transformado em  $\text{SO}_4^{2-}$ , tal como o ciclo do S é conhecido, (Nguyen, 1976; Kellog et al., 1972), porém deve haver injeção de S na atmosfera sob a forma de diferentes espécies químicas. São constatados inclusive depósitos de sulfatos à céu aberto, na região.

Do mesmo modo, observa-se que os teores de  $\text{NO}_2$  medidos pela CETESB em Cubatão Centro são superiores aos de Vila Parisi embora o mesmo não aconteça nas águas de chuva. Realizamos algumas análises, e vimos que as concentrações de  $\text{NO}_2$  são baixas, e menores em Cubatão Centro que em Vila Parisi. Com  $\text{NO}_3^-$  acontece o mesmo: Vila Parisi apresenta maiores teores que Cubatão Centro. É possível, pois, que haja injeção de compostos nitrogenados sob forma de diferentes tipos de material.

A fim de verificar um possível aumento ou diminuição nas concentrações iônicas determinadas nas águas de chuva, em função do tempo, foi calculada a média ponderada de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  para os meses de junho, julho e agosto de 1984 e 1985 respectivamente. Este é considerado o período seco na região. Observou-se então que a precipitação ocorrida em 1985 nestes meses foi inferior à obtida em 1984 pa

ra o período correspondente, em Cubatão Centro, Vila Parisi e Paranapiacaba. Em Santos o total pluviométrico foi praticamente o mesmo para os dois períodos considerados. Verificou-se que houve um aumento considerável nas concentrações iônicas obtidas em 1985 em relação às de 1984 para todos os íons considerados. Apenas em Santos os valores médios de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  foram praticamente os mesmos nos dois períodos. Em compensação, o teor médio em  $\text{SO}_4^{2-}$  obtido em 1984 foi 2,5 ppm, contra 6,7 ppm obtido em 1985.

Em Cubatão Centro o teor médio de  $\text{NH}_4^+$  correspondente ao período seco de 1985, foi muito inferior ao de 1984, porém o teor de  $\text{SO}_4^{2-}$  triplicou em 1985 e o de  $\text{NO}_3^-$  sofreu um acréscimo de um fator 1,5.

De modo geral pode-se concluir que, apesar dos esforços e providências tomadas para controle de poluição na região, foi constatada uma deteriorização na qualidade das águas de chuva, com aumento das concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ , nos períodos estudados. Por outro lado, a concentração de ânions é muito superior à de cátions em todos os locais de coleta, havendo sobretudo excesso de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , exceto para as amostras obtidas no Vale do Rio Quilombo, onde a soma de cátions é equivalente à de ânions.

## 6. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS RIOS QUILOMBO E MOJI

À fim de verificar o impacto da precipitação úmida poluída sobre as águas superficiais da região de Cubatão, amostras dos rios, Quilombo e Moji, foram coletadas sistematicamente, com intervalo máximo de 15 dias entre as coletas. Foram obtidas 42 amostras do rio Quilombo e 35 do rio Moji, entre abril de 1984 e outubro de 1985, mesmo período em que foi realizado o estudo sobre composição química das águas de chuva. A localização destes rios é dada na figura 2.

As amostras foram analisadas utilizando-se os mesmos métodos analíticos anteriormente citados, e aplicados às amostras de águas pluviais.

Rio Quilombo. Esta bacia hidrográfica acha-se separada de Cubatão e Vila Parisi por uma serra cuja elevação não atinge 200 m, denominada Serra do Morrão. A área da bacia é de 57 km<sup>2</sup> e a vazão média do rio é 4,02 m<sup>3</sup>/s. Os dados de vazão (de 1972 à 1985) foram fornecidos pelo DAEE. Este rio foi justamente escolhido por ser o único na região onde a vazão é medida sistematicamente, e já durante longo período.

Durante todo o tempo do estudo foram igualmente medidas as vazões. Foram efetuadas coletas de amostras correspondentes a vazões entre 0,12 e 6,55 m<sup>3</sup>/s, bastante representativas tendo em vista a vazão média do rio. Um estudo detalhado do histograma de vazões e representatividade das amostragens está sendo elaborado (Danelon, em preparação).

As águas do rio são límpidas, não há modificações de caráter antrópico no leito, e aparentemente este rio não recebe dejetos industriais. A vegetação, aparentemente, não apresenta vestígios de degradação.

Os valores máximos, mínimos, médias aritmética e ponderada das concentrações iônicas obtidas, são apresentadas na tabela 7.

As médias ponderadas foram obtidas considerando-se a vazão correspondente à cada amostra coletada.

PH. As águas do rio Quilombo apresentam valores de pH entre 6,10 e 7,20, com uma média de  $6,56 \pm 0,33$ . Uma variação bastante pequena e dentro da faixa de pH apresentada por águas fluviais.

Teores Iônicos. Os valores médios obtidos para  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{++}$  são altos e, entre os ânions,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  mostram as mais altas concentrações. Os teores de  $\text{SO}_4^{2-}$  foram igualmente subestimados, tal como ocorreu com as águas de chuva, isto é: todas as amostras apresentando concentrações inferiores à 2 ppm, foram consideradas como tendo teor zero. Um estudo detalhado da variação de concentração iônica em função de vazão, períodos hidrológicos, etc. está sendo elaborado (Danelon e Moreira-Nordemann, em preparação).

No rio Quilombo, a soma dos cátions totais é 1,5 vezes superior à dos ânions, mostrando um forte enriquecimento em cátions.

Considerando as concentrações médias ponderadas, a vazão média do rio (1972 - 1985) e superfície da bacia hidrográfica, podemos tentar obter a quantidade total evacuada em t/km<sup>2</sup>/ano pelo rio, para cada um dos íons. Estes resultados estão apresentados na tabela 8, e são considerados bons com uma precisão de  $\pm 25\%$  devido ao grande número de parâmetros envolvidos. Mas, como pode-se verificar, os resultados são consistentes.

Um balanço geoquímico completo da bacia está sendo elaborado (Danelon e Moreira-Nordemann, em preparação) e será apresentado em trabalho posterior.

A quantidade total de  $\text{Na}^+$  evacuada no rio é ligeiramente superior à introduzida na bacia pela chuva, o que é normal. É necessário considerar que deve haver a contribuição de  $\text{Na}^+$  nas águas do rio, devido à alteração das rochas, e conseqüente solubilização dos minerais. Infelizmente não se dispõe de dados referentes à velocidade de alterações na bacia. No entanto, sabe-se que entre os cátions (Tardy, 1969; Moreira-Nordemann, 1977; Moreira-Nordemann, 1980) o  $\text{Na}^+$  é o mais facilmente lixiviado pelas águas de

drenagem, seguido pelo  $Mg^{2+}$ . O  $Ca^{2+}$  e  $K^+$  habitualmente sofrem retenção nas argilas dos solos.

No caso dos ânions, sabe-se que as rochas são habitualmente pobres em Cl, S e N. No caso do Cl por exemplo, o teor médio das rochas cristalinas é 300 ppm, contra 28.300 e 20.900 ppm de Na e Mg, respectivamente.

Para o  $Mg^{2+}$ , a quantidade total evacuada na bacia é inferior ao que era esperado, assim como para o  $Cl^-$ . Mas, como verificou-se posteriormente, os solos da região estão retendo duas vezes mais  $Mg^{2+}$  e dez vezes mais  $Cl^-$  que  $Na^+$ . Por outro lado, a retenção de  $Ca^{2+}$  e  $NH_4^+$  já era esperada.

Ao contrário do que acontece com o  $SO_4^{2-}$ , a quantidade total do  $NO_3^-$  evacuado na bacia é anormalmente alta, sobretudo se comparada à quantidade precipitada pela chuva. Acredita-se que ocorrem descargas deste composto efetuadas diretamente nas águas do rio.

Solos. À fim de verificar o comportamento dos solos em relação à injeção de altas quantidades de compostos químicos na região, foi levada a efeito uma experiência de "tentar solubilizar" ions, através de uma lixiviação dos solos da região. Foram coletadas 50 amostras de solos superficiais, em toda a região estudada, e também, foram coletadas amostras em 5 perfís, com profundidades de até 2 m.

A experiência, que ainda está em curso (Danelon e Moreira-Nordemann, em preparação), consiste em misturar 50g de cada uma das amostras de solo em 500 ml de  $H_2O$  deionizada, por agitação magnética durante meia hora. As amostras são centrifugadas em seguida, e o líquido recuperado é analisado quimicamente. Um ataque químico das amostras deverá ser feito em seguida para análise das concentrações dos íons, no solo, tanto trocáveis quanto totais. Nesta 1ª experiência, tentou-se apenas verificar se havia ou não absorção dos elementos pelos solos. Verificou-se então que, em média, cada grama de solo fornece apenas 0,005 mg de  $Na^+$  à água de lixiviação, contra 0,16 e 0,13 mg de  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^-$ , respectivamente

te. Isto explica em grande parte a pequena quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}$  evacuada na bacia do rio Quilombo e confirma que há injeção direta de  $\text{NO}_3^-$  nas águas dos rios.

Em resumo, acredita-se que devido à alta injeção de poluentes na bacia hidrográfica, via atmosfera, as águas dos rios deveriam apresentar concentrações mais elevadas, no total, mas que tal não está ocorrendo devido ao "poder tampão" exercido pelos solos e absorção pela vegetação. O que resta verificar é até que ponto e por mais quanto tempo ainda isto continuará ocorrendo.

Por outro lado, a mesma experiência acima descrita foi realizada com amostras de solos coletadas nos manguezais da região. As águas de "lavagem" destes solos, que foram obtidas, mostraram teores anormalmente elevados. Neste caso, cada grama de solo cedeu em média 7,3 mg de  $\text{SO}_4^{2-}$  e 0,93 mg de  $\text{NO}_3^-$  às águas de lixiviação. Os resultados para  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  foram 0,72 e 2,03, respectivamente. O manguezal está absorvendo todo o material injetado via atmosfera na região, o que é compreensível, devido à drenagem de alta intensidade verificada na região, como consequência do relevo montanhoso aí existente. As mesmas considerações que foram feitas sobre o poder tampão dos solos são igualmente válidas para o manguezal.

O rio Moji. Este rio possui uma pequena bacia de drenagem ( $S=19 \text{ km}^2$ ) que se acha na sua quase totalidade na vizinhança da Vila Parisi. Infelizmente não existem medidas de vazão, nem antigas nem recentes. Sabe-se que este rio recebe diretamente dejetos industriais.

Coletas de água deste rio foram também efetuadas sistematicamente, nos mesmos dias e horas em que foram efetuadas as coletas no rio Quilombo, a fim de permitir uma comparação dos resultados. Assim, apesar da inexistência de dados de vazão, foi possível fazer um estudo comparativo das concentrações obtidas nas águas das duas bacias hidrográficas.

O pH das águas do rio variou entre 5,04 e 7,40, com valor médio de  $6,48 \pm 0,58$ , mostrando assim valores mínimos com tendência à acidez, certamente devido aos dejetos que recebe.

A bacia do Moji apresenta características similares à do Quilombo, do ponto de vista orográfico, climático, etc., embora sua superfície seja três vezes inferior à do Quilombo. Neste caso, tudo leva à crer que a vazão do Moji deva ser, em princípio, inferior à do Quilombo. Mesmo assim, os teores médios (aritméticos) de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  foram 5,74 mg/l e 17,53 mg/l respectivamente, ou seja, mais que seis vezes superior aos obtidos no rio Quilombo. Também foram elevadas as concentrações obtidas para os demais elementos. Detalhes deste estudo também serão fornecidos posteriormente (Danelon e Moreira-Nordemann, em preparação).

## 7 - CONCLUSÕES

O polo industrial de Cubatão é responsável pela alta poluição atmosférica da região. O número de indústrias aí sediadas é relativamente pequeno, porém, vários fatores concorrem simultaneamente para determinar o alto índice de poluição observado. Essencialmente o tipo de indústrias, na maioria químicas de grande porte, concentradas numa área relativamente pequena. Por outro lado, o clima e o relevo se associam para intensificar os problemas existentes: a área industrial acha-se comprimida entre o oceano e a serra, e os ventos, soprando preferencialmente do mar para o continente, encontram a barreira orográfica natural representada pela serra e que impede a dispersão dos poluentes. Como consequência temos uma concentração "in loco" do material injetado na atmosfera. Estas emissões são tanto sob forma gasosa quanto sob forma de material particulado sólido, que permanecem em suspensão no ar.

A composição química das águas de chuva da região reflete as condições de poluição atmosférica vigentes no local. Todos os íons estão presentes em concentrações elevadas nos 5 pontos de amostragem, sendo que é em Vila Parisi que foram determinados os mais elevados teores e as mais altas concentrações médias para todos os íons, com exceção do  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Os mais altos valores para estes íons são encontrados em Santos, à beira do mar, porque a contribuição de origem marinha é adicionada à contribuição de caráter antropogênico. A comprovação, através dos resultados obtidos, do enriquecimento de ordem antrópica em  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  nas águas de chuva da região, impediu que estes íons pudessem ser usados como elementos de referência, para cálculo do fator de enriquecimento em outros íons, como por exemplo, o  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Do mesmo modo que observado nos resultados de teores em  $\text{SO}_2$  e nas concentrações de Enxofre no material particulado sólido, o teor médio de  $\text{SO}_4^{2-}$  nas amostras de Vila Parisi é elevadíssimo: 24 mg/l tendo apresentado um valor máximo de 305 mg/l. O valor médio obtido em Cubatão Centro é bem inferior (3,5 mg/l) mas

é o 2º mais alto entre os 5 pontos estudados. A observação dos tipos de indústrias na região, e suas respectivas localizações em relação a estes pontos considerados, conduz a admitir que são sobretudo as indústrias produtoras de super-fosfato, as responsáveis pelo alto teor de Enxofre na atmosfera de Vila Parisi.

Embora, como visto anteriormente, o teor de Enxofre no material particulado sólido tenha se mantido constante, entre 1982 e 1984, a comparação dos teores de  $\text{SO}_4^{2-}$  obtidos para os 2 períodos secos consecutivos, nas águas de chuva, revelaram um acréscimo importante em 1985, em toda a região. A comparação foi feita utilizando-se média ponderada minimizando assim a influência do fator pluviométrico. O ano de 1985 foi mais chuvoso, no total, que o de 1984. No entanto, o período de estiagem foi mais seco em 1985. Mas, mesmo em Santos, onde o total pluviométrico da estação seca foi o mesmo nos 2 anos considerados, o teor médio de  $\text{SO}_4^{2-}$  passou de 2,5 mg/l para 6,7 mg/l. Isto significa que embora a emissão gasosa de Enxofre possa ter sido reduzida, outros tipos de emissões foram acentuados.

Os teores médios de  $\text{NO}_3^-$  são igualmente elevados, sobretudo em Vila Parisi, Serra de Paranapiacaba (Rio das Pedras) e Cubatão Centro, nesta ordem. O enriquecimento de  $\text{NO}_3^-$  em Rio das Pedras (Paranapiacaba) em relação a Cubatão, deve ser proveniente de contribuição local, ou possivelmente das indústrias sediadas em São Bernardo do Campo, pertencentes a Grande São Paulo, mas próximas deste ponto de coleta.

Também, comparando-se os teores de  $\text{NO}_3^-$  obtidos para os 2 períodos secos consecutivos, observa-se um aumento nas concentrações médias em 1985 para Vila Parisi, Cubatão Centro e Paranapiacaba. Em Santos, estes valores se mantiveram constantes, e no Vale do Quilombo não existe essa comparação, porque só foram realizadas análises em 1985.

Embora Cubatão Centro apresente valores de concentrações gasosas superiores para  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$  quando comparados aos de Vila Parisi, os teores de  $\text{NO}_3^-$  obtidos neste último local nas águas de chuva, são nitidamente superiores aos de Cubatão Centro.

Já no caso dos teores médios de  $\text{NH}_4^+$  para os períodos secos, foi observado um aumento, em 1985, em Vila Parisi e Serra de Parapiacaba e decréscimo nos outros locais de coleta.

Como já foi dito, a diversidade de fontes existentes na região, assim como as características físico-químicas do material injetado na atmosfera, determinam diferentes comportamentos na composição química das águas de chuva. Considerando-se os teores médios obtidos para o  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , nos 5 locais de coleta, observa-se que apenas Vila Parisi apresenta as mais altas concentrações, enquanto Santos apresenta as mais baixas em  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Cubatão Centro, Vale do Quilombo e Serra de Parapiacaba apresentam valores intermediários e comportamentos distintos nos 5 casos considerados. O mesmo fato é observado em relação aos demais teores iônicos obtidos: os teores de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  variam nos 5 pontos de coleta, embora estes locais sejam próximos entre si. A composição química das águas de chuva é diferente em cada um dos locais amostrados.

Em particular, tal como foi observado no caso dos resultados referentes ao material particulado, a exploração da rocha fosfática, como matéria prima para fabricação de fertilizantes, é responsável pelo enriquecimento anormal em cálcio e fosfato nas águas de chuva de Vila Parisi. Valores médios de 13,86 mg/l e 18,95 mg/l foram determinados para o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , respectivamente, neste local. No total, as fábricas de fertilizantes (produtores de superfosfato) são responsáveis pelos altos teores de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  determinados na atmosfera de Vila Parisi.

É necessário também, salientar o papel importante desempenhado pelos altos índices pluviométricos registrados na região: a chuva atua como "agente de limpeza" da atmosfera e, pela diversidade de resultados observados nos 5 locais de coleta, acredita-se que o "washout" predomina sobre o "rainout". Tudo leva a crer uma incorporação de gases e partículas às gotas de chuva, quando se dá a precipitação, predominando sobre a nucleação, onde gases e partículas seriam incorporados à própria núvens, embora os 2 fenômenos atuem simultaneamente.

Também é importante a distribuição temporal da precipitação. Nos períodos secos as amostras de água de chuva apresentam teores muito elevados, e nos períodos chuvosos há uma "diluição" de concentrações, independente da variação química inerente à própria chuva.

Embora a concentração total de ânions seja superior à de cátions, os valores de pH sobretudo em Vila Parisi, tendem mais à neutralidade que à acidez. Valores inferiores à 4 foram registrados, porém os valores médios são superiores à 5. Este resultado nos parece normal pois, embora tenham sido efetuadas medidas de vários elementos, é possível que, outros não medidos, sobretudo de natureza orgânica, sejam também incorporados à atmosfera da região e contribuam para a neutralização das águas de chuva. Por outro lado, é necessário considerar que a "neutralização" das águas de chuva, não é só devido à variedade de compostos injetados na atmosfera, como também é facilitada pela existência de três fatores que concorrem para acelerar as reações químicas: presença de água (para facilitar as hidrólises), de compostos químicos que podem atuar como catalizadores, e temperatura.

Um balanço da contribuição efetiva das águas de chuva na região, considerando os totais pluviométricos em cada local de amostragem, demonstra que 4,35 t/km<sup>2</sup>/ano de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é precipitado em Santos e 56,65 t/km<sup>2</sup>/ano em Vila Parisi, menor e maior valor, respectivamente. Para o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obtivemos 1,47 e 10,34 t/km<sup>2</sup>/ano nos 2 locais, e 0,41 e 3,76 t/km<sup>2</sup>/ano de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Nos outros três locais de coleta, foram obtidos valores intermediários entre os aqui citados. Sem dúvida, Vila Parisi é o maior foco de poluição atmosférica da região.

À fim de verificar um possível impacto da poluição atmosférica nos cursos d'água da região, coletaram-se e analisaram-se sistematicamente, amostras de águas do rio Quilombo. Este rio é vizinho à Cubatão, não cortando a cidade, porém é o único da região onde são efetuadas medidas sistemáticas de vazão.

Os resultados obtidos e o balanço efetuado, demonstraram que as quantidades de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ , são inferiores às que teoricamente deveriam ser obtidas, considerando-se a contribuição total destes elementos devido à chuva. No entanto, experiências de lixiviação em solos da região, efetuadas em laboratório, demonstraram que estes elementos estão sendo retidos pelos solos e pelo mangue, e na ordem acima especificada. A retenção de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  já era esperada, porém, não o era a extremamente forte retenção de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

O solo e o mangue estão exercendo um poder tampão, absorvendo grande parte dos poluentes que são injetados na região via atmosfera. Resta saber até quando isto continuará ocorrendo e qual o limite de saturação dos mesmos. Este mesmo fenômeno, o de absorção pelos solos de grande parte do material precipitado, está impedindo a acidificação das águas superficiais, que poderia normalmente ocorrer.

Em resumo, na região de Cubatão, é fácil constatar que, como consequência direta da poluição atmosférica, além dos possíveis danos causados à saúde humana, temos a poluição de aquíferos, dos solos, do oceano e degradação visível da vegetação, tudo sendo intensificado pela evacuação direta de dejetos industriais no meio ambiente.

Em vista destes resultados sugere-se que:

- O esforço até então desenvolvido, e que tem dado resultados positivos, na contenção de emissão de gases e material sólido em suspensão, seja intensificado e estendido à outros tipos de fontes poluidoras de um modo geral, inclusive as de descargas de dejetos não tratados em cursos d'água.
- Seja efetuado um controle permanente, visando a redução e extinção de depósitos de compostos químicos à céu aberto.
- Sejam desenvolvidos estudos periódicos e sistemáticos sobre poluição atmosférica e do meio ambiente em geral, visando diferentes parâmetros. Não só as medidas de concentração de gases e

partículas, como também estudos de águas de superfície, solos e manguezais à fim de verificar, a longo prazo, a evolução e o comportamento destes diferentes meios, em função das condições vigentes no local.

- Seja interditada a expansão industrial no local, tendo em vista que a escolha deste mesmo local se revelou não ter sido muito feliz e a região não apresenta condições naturais propícias à implantação de um polo industrial.
- Que a implantação de novos polos industriais, em outros pontos do país, seja antecedida por estudos de condições ambientais do local escolhido, à fim de evitar o surgimento de novos "Cubatóes".
- Que haja critérios mais exigentes e a legislação de controle da poluição seja mais rigorosa.
- Que as pessoas que, através de órgãos competentes, têm efetivamente poder de decisão, sejam conscientizadas de que o problema do meio ambiente afeta igualmente à todos, e as consequências da deterioração do mesmo atinge indistintamente todos os seres humanos que vivem no local. É absolutamente necessário melhorar as condições ambientais na região, tanto no momento presente, como também, impedir que as gerações futuras herdem condições insustentáveis de qualidade de vida.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M.A.B.; LAMBERT, A. "A vegetação" em A Baixada Santista, Aspectos geográficos. Vol. I. Cap. 5: 151-178. Ed. USP (1965).
- COUTINHO, L.M. "Contribuição ao conhecimento da ecologia da mata pluvial tropical", em Boletim da Faculdade Filosofia. Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, nº 257; 3-219 Botânica 18, São Paulo (1962).
- DANELON, O.M.; "Ocorrência natural e antropogênica de  $SO_4^{2-}$  em águas superficiais de Cubatão. Tese de Mestrado (em preparação).
- DANELON, O.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (em preparação).
- FERREIRA, C.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. "Ocorrência de íons nas precipitações pluviais de Salvador, BA". INPE-3299-PRE-613. Rev. Bras. de Geociências (1984).
- GODINHO, R.; OLIVEIRA, V.V.; ALONSO, C.D. "Estudo comparativo entre medições de poeira em suspensão na atmosfera, efetuadas pelo método de amostrador de grandes volumes e pelo método de atenuação de radiação" - 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Maceió, Al (Ago. 1985).
- GOLDENSTEIN, L. "Cubatão e sua área industrial" em A Baixada Santista. Aspectos geográficos. Vol. IV, cap. 17: 11-65. Ed. Universidade de São Paulo (1965).
- HUECK, K. "Plantas e formação organogênica das dunas do litoral paulista". Parte I, Bol. do Inst. Bot.; 1-130 (1955).
- JOHANSON, T.B.; VAN GRIEBEN, R.E.; NELSON, J.W. and WINCHESTER, J.W. Anal. Chem. 47, 855 (1975).

- JOLY, A.B. "Contribuição ao conhecimento da flora fitológica marinha da Baía de Santos e arredores", em Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, nº 217, Botânica 14: 1-237 - São Paulo (1957).
- KELLOG, W.W.; CADLE, R.D.; ALLEN, E.R.; LAZRUS, A.L.; MANTEL, E. A. "The sulfur cycle". Science 175 (4022): 587-596 (1972).
- MILLER, E.A.; COOPER, J.A.; FRAZIER, C.A.; PRITCHETT, L.C. "Cubatão aerosol source apportionment study" - vol. I - Final Report - Prepared for CETESB (1985).
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; BERTOLI, J.R.L.; CUNHA, R.C. de A.; PALOMB, C.; "Análise química preliminar das águas de chuva de Cubatão - Impactos ambientais". INPE-2857-PRE/36. V. Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos - Blumenau, SC (Nov. 1983).
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M. "Étude de la vitesse d'alteration des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application a deux bassins du nord-est du Brésil. Thèse de Doctorat d'État (1977).
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M. "Use of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibrium in measuring, chemical weathering rate of rocks". Geoch. and Cosmoch. Acta 44: 103-108 (1980).
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M. e ABBAS, M.M. Em preparação.
- NGUYEN, B.C. "Le cycle du soufre". XIV Journées de L'Hydraulique, Société Hydrotechnique de France, Paris (1976).
- NIMER, E. "Climatologia da região sudeste do Brasil: Introdução à climatologia dinâmica. Subsídios à Geografia Regional do Brasil. Rev. Bras. Geog. nº1: 3-48 (Jan-Mar 1972).
- OLIVEIRA, S. "Caracterização meteorológica e aplicação de modelos de dispersão" - Subprojeto nº460.812 CETESB (Jan. 1985).
- OLIVEIRA, V.V.; JESUS, A.J. de; MENDES, C.A. Episódios agudos de poluição do ar em Cubatão, maio a dezembro de 1984 CETESB.

- ORSINI, C.M.Q.; ARTAXO NETTO, P.; TABACNIKS, M.H.; SOARES, V.L.; GERMANO, T.M. "Avaliação preliminar de qualidade do ar de Curitiba". Relatório final Grupo GEPA-IFUSP (jul. 1982).
- ORSINI, C.M.Q.; BOUERES, L.C. "A PIXE system for air pollution studies in South America". Nuclear Inst. and Met. nº 142:27-32 (1977).
- PRATT, G.G.; COSCIO, M.; GARDNER, D.W.; CHEVONE, B.I.; KAUPTA, S. V. "An analysis of the chemical properties of rain in Minnesota". Atm. Environ, Vol. 17 nº 2: 347-355 (1983).
- QUEIROZ NETO, J.P.; KUPPER, A. "Os solos" em A Baixada Santista. Aspectos Geográficos. Vol. I, Cap. 3: 67-92. Ed. Universidade de São Paulo (1965).
- RIBEIRO FILHO, A. "Comportamento do Sódio, Magnésio, Cálcio e Potássio nas precipitações atmosféricas na Bacia de Paraguaçu -Bahia". Tese de Mestrato na UFBA (1975).
- RODRIGUES, J.C. "As bases geológicas" em A Baixada Santista, Vol. I, capt. I. pág. 23 Ed. USP (1965).
- SANTOS, E.Q. "Características climáticas" em A Baixada Santista. Aspectos Geográficos. Vol. I, cap. 4: 95-150. Ed. USP (1965).
- SUBRAMANIAN, B.; SAXENA, K.K. "Chemistry of monsoon rainwater at Delhi" Tellus 32: 558-561 (1980).
- TARDY, Y. "Geochimie des alterations. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique" - Memoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine nº 31, Strasbourg (1969).
- TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. "Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais. Correlação com aerossóis atmosféricos": INPE-2856-PRE-395. V. Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos, Blumenau, SC (nov. 1983).

VIERIA, B.M.; MOREIRA NORDEMANN, L.M. "Rainwater composition in Northeast region of São Paulo" (em preparação).

## LISTA DE TABELAS

1. Características gerais da região.
2. Distribuição da precipitação pluviométrica em Cubatão e Santos (Oliveira, 1984, CETESB)
3. Médias aritméticas e valores máximos de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_x$  (1981-1984) em CC e VP.
4. Alguns dados gerais para VP e CC obtidos por Orsini et. al. (1982)\*\* e Miller et. al. (1985)\*.
5. Composição química das águas de chuva em Cubatão, Vila Parisi, Santos, Paranapiacaba e Quilombo, valores máximos, mínimos, médias aritmética e ponderada.
6. Contribuição iônica da água de chuva em ton/km<sup>2</sup>.ano, para Santos (S), Vila Parisi (VP), Cubatão Centro (CC), Vale do Rio Quilombo (Q) e Serra de Paranapiacaba (P). Precipitação média em cada um dos locais em mm.
7. Composição química das águas do Rio Quilombo, valores máximos, mínimos, médias aritmética e ponderada.
8. Descarga total, em ton/km<sup>2</sup>.ano, na Bacia do Rio Quilombo.

TABELA 1

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA REGIÃO

Superfície: 160 km<sup>2</sup>

Localização: { 23°50' e 24° Latitude Sul  
46°30' Longitude Oeste

Altitude: entre 0 e 800 m

Clima: de tropical a sub-equatorial

Pluviometria média: > 2.000 mm/ano

Temperatura média: 22°C

Vegetação: floresta, halófitas, vegetação de duna, etc

Geologia: embasamento cristalino e sedimentação

Solos: podzólicos, latosolo vermelho amarelo, e latossolo

População: > 80.000 habitantes

Distância de São Paulo: 40 km.

Distância de Santos: 14 km.

TABELA 2

DISTRIBUIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA EM CUBATÃO E SANTOS  
 (OLIVEIRA, 1984 CETESB)

ESTAÇÃO	ANO	MÊS												TOTAL
		J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	
Cubatão (Henry Borden)	Média de 56 anos	385.9	380.1	359.0	244.5	156.6	116.6	103.7	116.5	187.6	266.0	264.1	373.3	2953.9
Santos	Média de 43 anos	311.4	294.2	315.3	207.7	149.2	107.1	103.9	103.5	144.8	203.7	205.8	267.7	2414.3

TABELA 3

MÉDIAS ARITMÉTICAS E VALORES MÁXIMOS DE SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> E  
NO<sub>x</sub> (1981-1984) EM CC E VP

DADOS FORNECIDOS PELA CETESB

CUBATÃO-CENTRO (CC)

ANO		1981	1982	1983	1984
SO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>	média aritmética	87	60	47	36
	valor máximo	310	219	188	134
NO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>	média aritmética	52	40	42	-
	valor máximo	68	51	67	-
NO <sub>x</sub> ppb	média aritmética	129	140	150	-
	valor máximo	160	108	108	160

VILA PARISI (VP)

ANO		1981	1982	1983	1984
SO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>	média aritmética	-	67	47	50
	valor máximo	-	298	170	232
NO <sub>2</sub> µg/m <sup>3</sup>	média aritmética	-	34	22	-
	valor máximo	-	47	53	-
NO <sub>x</sub> ppb	média aritmética	-	88	69	-
	valor máximo	-	160	150	-

TABELA 4

ALGUNS DADOS GERAIS PARA VP E CC OBTIDOS POR ORSINI ET AL  
(1982)\*\* E MILLER ET AL (1985)\*  
OS VALORES DAS MÉDIAS ARITMÉTICAS ESTÃO EM  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

DADOS	2 - 30 OUTUBRO 1984*		5 - 23 ABRIL 1982**	
	VP	CC	VP	CC
TSP	163.81	66.15	260	89
Particulado fino	50.13***	26.77***	41	33
Particulado grosso	113.68***	39.38***	219	56
S TOTAL	7.3	4.2	8.07	4.73
S Particulado fino	3.4	2.8	3.44	2.78
S Particulado grosso	3.9	1.4	4.63	1.85
$\text{SO}_4^-$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	21.06	9.19	-	-
$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )	14.61	7.82	-	-

\*\*\* Médias de amostras coletadas durante o dia e à noite.

TABELA 5

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DE CHUVA EM CUBATÃO, VILA PARISI,  
SANTOS, PARANAPIACABA E QUILOMBO, VALORES MÁXIMOS, MÍNIMOS  
MÉDIAS ARITMÉTICA E PONDERADA (mg/l)

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fe
VILA PARISI										
Valor máximo	12.5	525	48.0	49.5	80.0	305	35.84	19.35	268.62	87.5
Valor mínimo	0.3	1.7	0.2	0.2	2.5	3	0.62	0.08	0.09	0.01
Média aritmética	3.20± 2.64	35.76± 77.31	5.62± 8.02	4.69± 7.69	11.69± 14.86	54.10± 57.53	5.16± 7.73	3.60± 3.99	37.55± 53.55	9.28± 15.85
Média ponderada	1.95	13.86	2.53	1.73	6.12	23.99	4.38	1.59	18.95	6.64
CUBATÃO										
Valor máximo	18.0	16.9	3.10	4.90	27.0	45.0	10.68	6.30	9.52	8.10
Valor mínimo	0.1	0.3	<0.05	0.04	1.5	<2	<0.05	<0.005	0.01	<0.005
Média aritmética	3.30± 3.41	4.41± 4.97	0.59± 0.60	1.09± 1.03	5.88± 5.88	8.19± 8.86	2.54± 2.60	1.28± 1.62	1.04± 1.48	0.73± 1.30
Média ponderada	1.91	1.47	0.30	0.55	4.56	3.47	1.07	0.48	0.37	0.42
SANTOS										
Valor máximo	49.0	16.6	4.2	2.06	102	36.0	7.4	4.13	6.08	1.90
Valor mínimo	0.3	0.5	0.1	0.08	2.0	<2	<0.05	<0.005	0.02	0.01
Média aritmética	5.08± 7.50	3.94± 3.98	0.69± 0.75	1.07± 1.25	10.54± 15.03	5.86± 8.75	1.57± 1.68	0.47± 0.74	1.00± 1.21	0.52± 0.65
Média ponderada	3.13	1.73	0.34	0.65	6.60	1.92	0.65	0.18	0.55	0.36

TABELA 5 (CONTINUAÇÃO)

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fe	
PARANAPITACABA	Valor máximo	6.10	4.1	0.9	2.4	14	4.83	1.42	1.21	1.91	
	Valor mínimo	0.10	0.36	<0.05	0.04	<2	0.01	<0.005	<0.01	<0.005	
	Média Aritmética	2.27± 2.35	1.81± 2.79	0.28± 0.30	0.94± 1.93	4.67± 3.82	4.09± 5.92	1.82± 2.78	0.37± 0.61	0.20± 0.27	0.41± 0.66
	Média ponderada	1.36	0.71	0.18	0.40	3.70	1.64	0.93	0.20	0.09	0.30
QUILOMBO	Valor máximo	17.00	15.30	1.20	2.40	35.0	2.04	0.54	0.26	1.78	
	Valor mínimo	0.20	0.40	<0.05	0.10	1.0	0.09	<0.005	0.02	<0.005	
	Média aritmética	3.29± 3.57	4.06± 3.86	0.32± 0.28	0.78± 0.66	7.83± 7.96	3.65± 2.45	0.72± 0.55	0.12± 0.15	0.09± 0.05	0.14± 0.37
	Média ponderada	1.88	1.74	0.16	0.44	4.59	2.80	0.74	0.09	0.08	0.37

TABELA 6

CONTRIBUIÇÃO IÔNICA DA ÁGUA DE CHUVA EM t/km<sup>2</sup>/ano, PARA SANTOS (S), VILA PARISI (VP), CUBATÃO CENTRO (CC), VALE DO RIO QUILOMBO (Q) E SERRA DE PARANAPIACABA (P). PRECIPITAÇÃO MÉDIA EM CADA UM DOS LOCAIS EM MM.

	S	V.P.	C.C.	Q	P
Na <sup>2+</sup>	7.09	4.61	4.75	5.07	5.12
Ca <sup>2+</sup>	3.92	32.73	3.66	4.69	2.67
K <sup>+</sup>	0.77	5.96	0.75	0.43	0.68
Mg <sup>2+</sup>	1.47	4.09	1.37	1.19	1.51
Cl <sup>-</sup>	14.95	14.45	11.34	12.37	13.92
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.35	56.65	8.63	7.54	6.17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.47	10.34	2.66	1.99	3.50
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.41	3.76	1.19	0.24	0.75
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.25	44.75	0.92	0.22	0.34
Fe	0.82	15.68	1.04	1.0	1.13
Precipitação Média (mm)	2.265,5	2.361,5	2.486,9	2.693,7	3.761,9

TABELA 7

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DO RIO QUILLOMBO, VALORES MÁXIMOS, MÍNIMOS, MÉDIAS ARITMÉTICA E PONDERADA (mg/l)

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Máxima	4.5	2.80	1.30	1.60	6.5	11	4.83	0.39
Mínima	1.1	0.26	0.50	0.30	2.5	<2	1.19	<0.005
Média Aritmética	2.93± 0.75	1.64± 0.50	- -	0.66± 0.30	3.90± 0.94	0.78± 2.44	2.86± 3.50	0.06± 0.08
Média Ponderada	2.66	1.45	-	0.54	4.09	0.28	2.14	0.06

TABELA 8

DESCARGA TOTAL, EM t/km<sup>2</sup>.ano, NA BACIA DO RIO QUILOMBO

SUPERFÍCIE = 57 km<sup>2</sup>

DESCARGA MÉDIA = 4.02 m<sup>3</sup>/s

Na <sup>+</sup>	5.92
Ca <sup>2+</sup>	3.23
Mg <sup>2+</sup>	1.20
Cl <sup>-</sup>	9.10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.62
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.76
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.13

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Localização das cidades de Santos e Cubatão no Estado de São Paulo.
- Figura 2 - Mapa da Baixada Santista.
- Figura 3 - Média mensal, de longo período, da pluviometria de Cubatão, Santos e São Paulo.
- Figura 4A - Pluviometria mensal de Santos para 1984.
- Figura 4B - Pluviometria mensal de Vila Parisi para 1984.
- Figura 4C - Pluviometria mensal de Cubatão Centro para 1984.
- Figura 4D - Pluviometria mensal do Vale do Rio Quilombo para 1984.
- Figura 4E - Pluviometria mensal do Rio das Pedras para 1984.
- Figura 5A - Pluviometria mensal do Vale do Rio Quilombo e Santos para 1985.
- Figura 5B - Pluviometria mensal de Cubatão Centro e Vila Parisi para 1985.
- Figura 5C - Pluviometria mensal do Rio das Pedras para 1985.

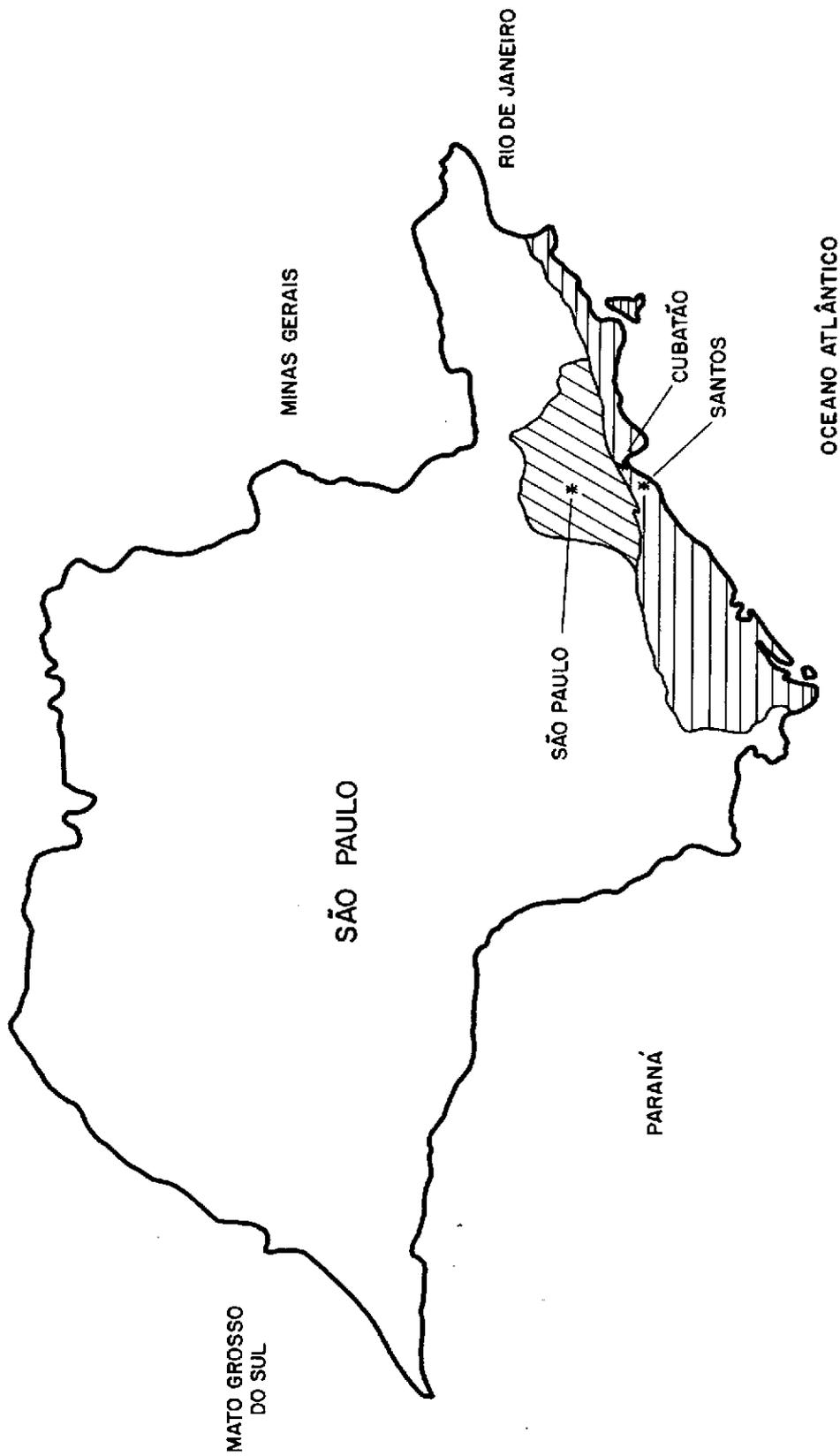


Fig. 1

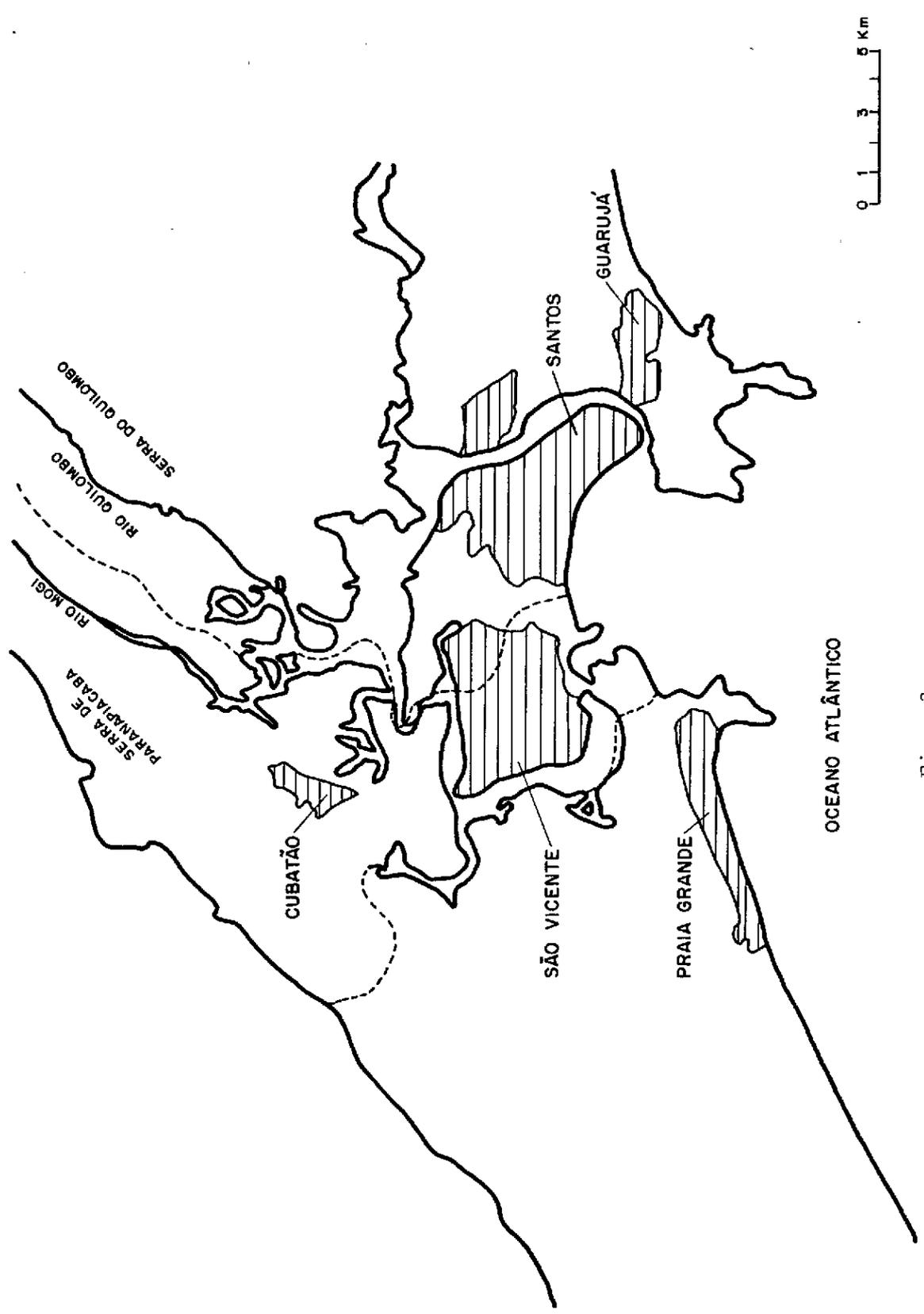


Fig. 2

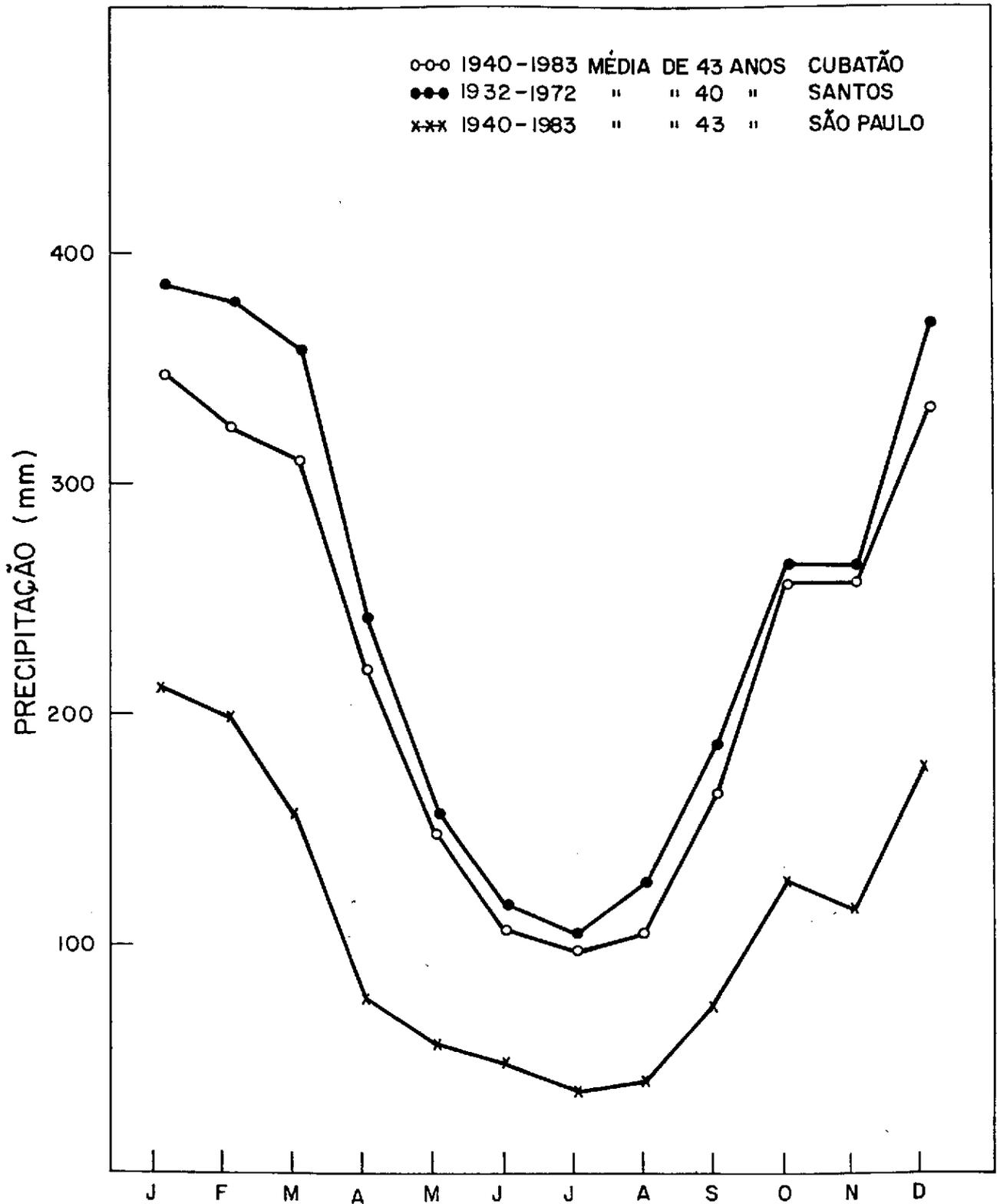


Fig. 3

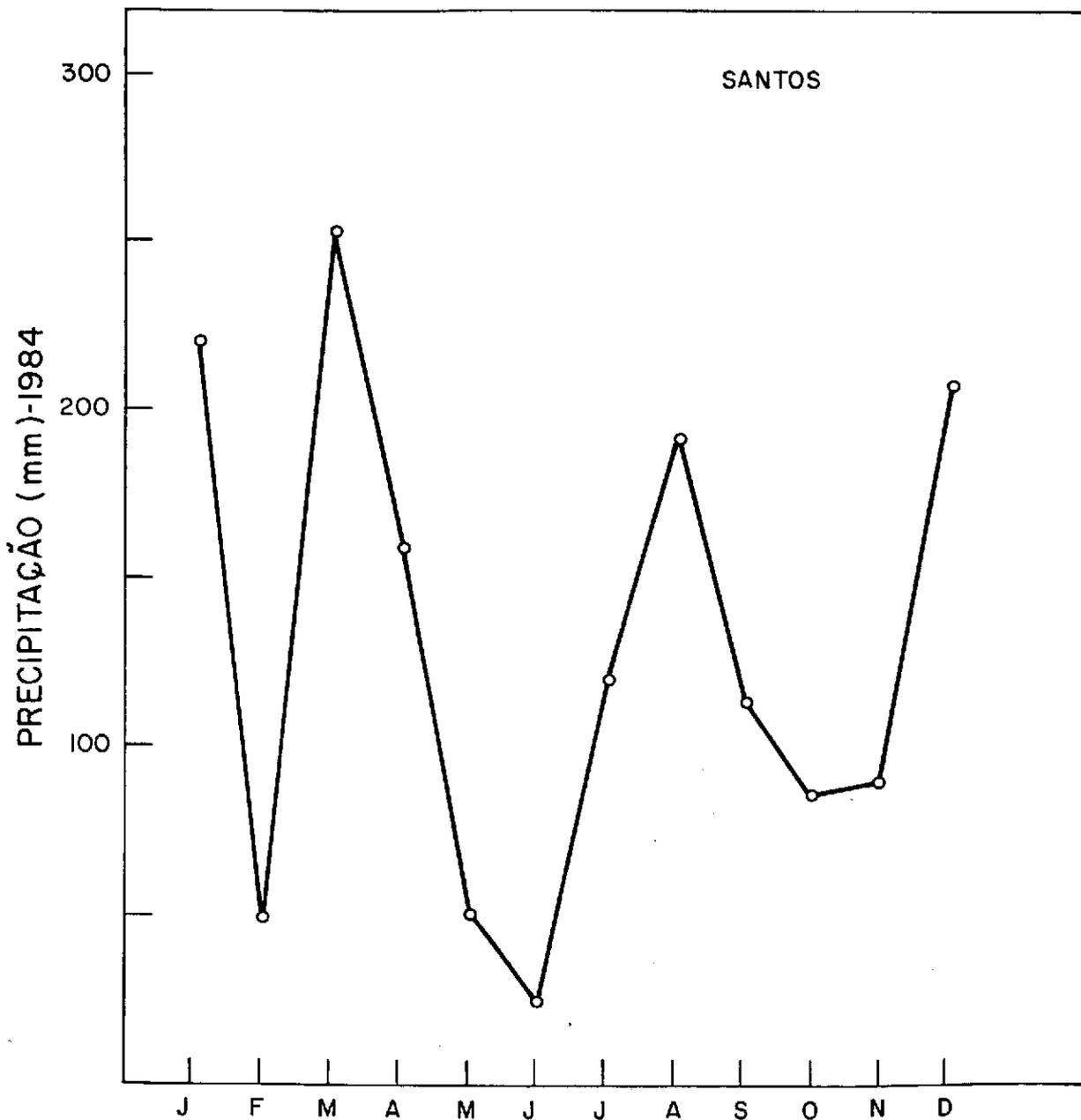


Fig. 4A

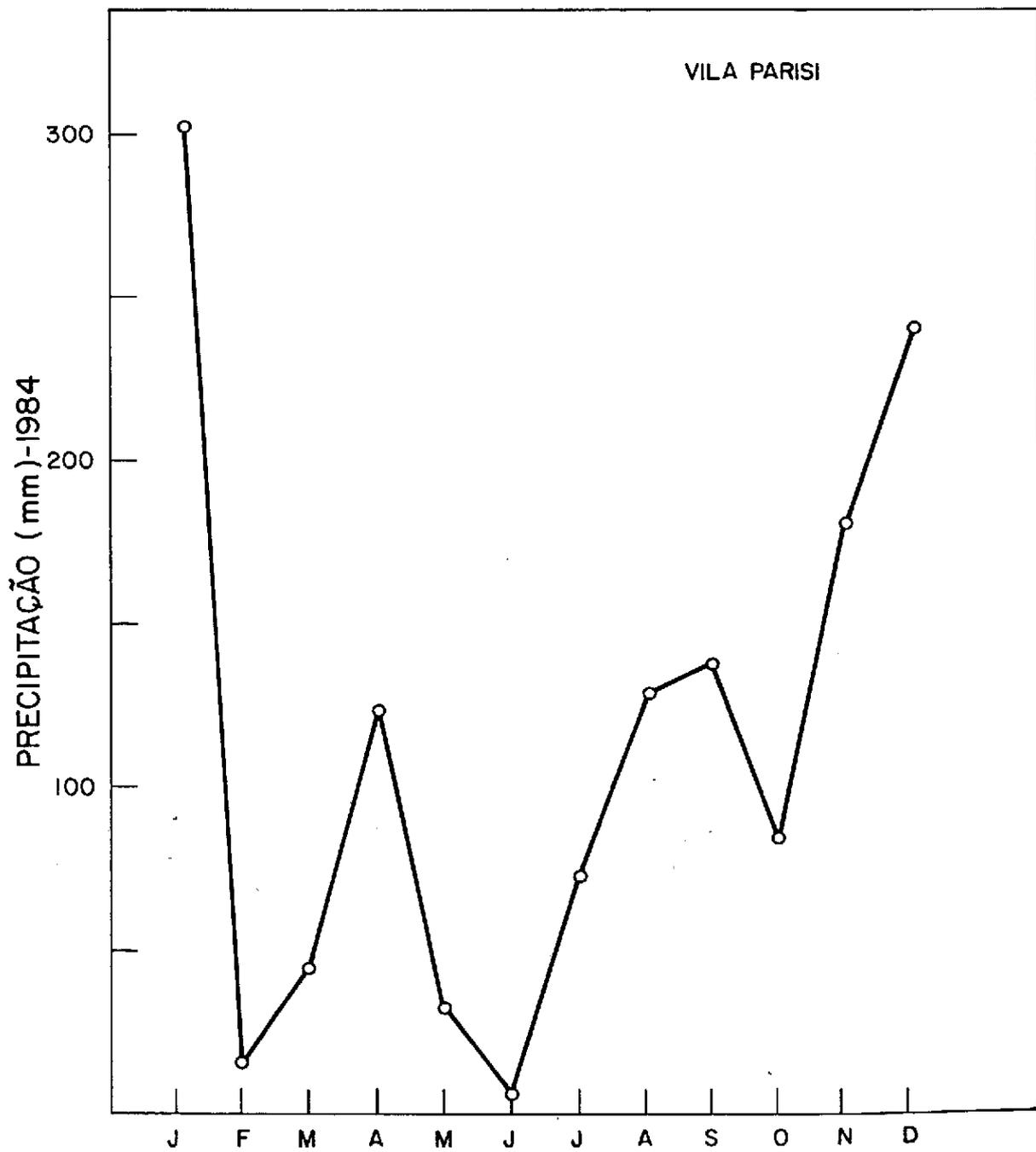


Fig. 4B

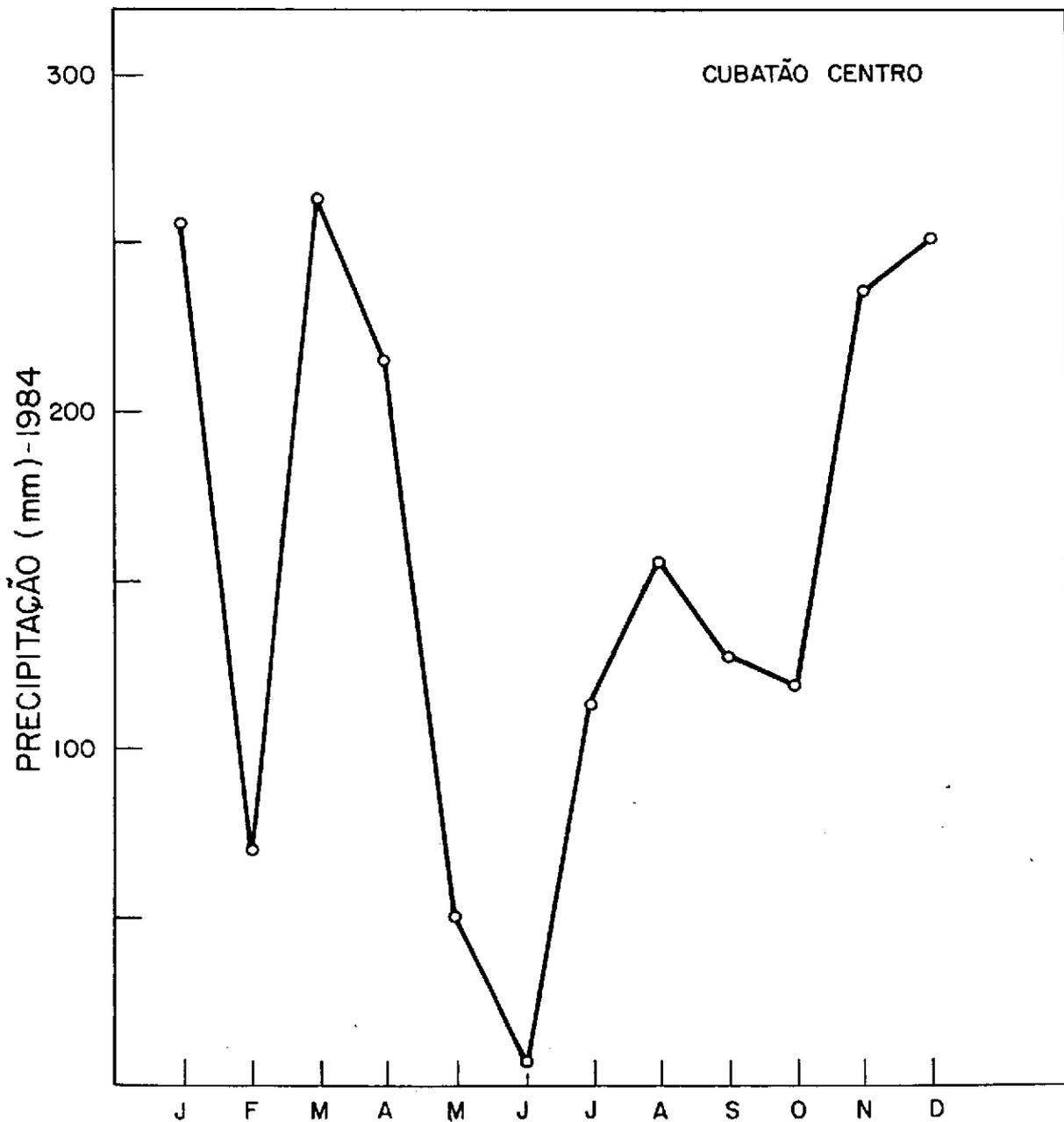


Fig. 4C

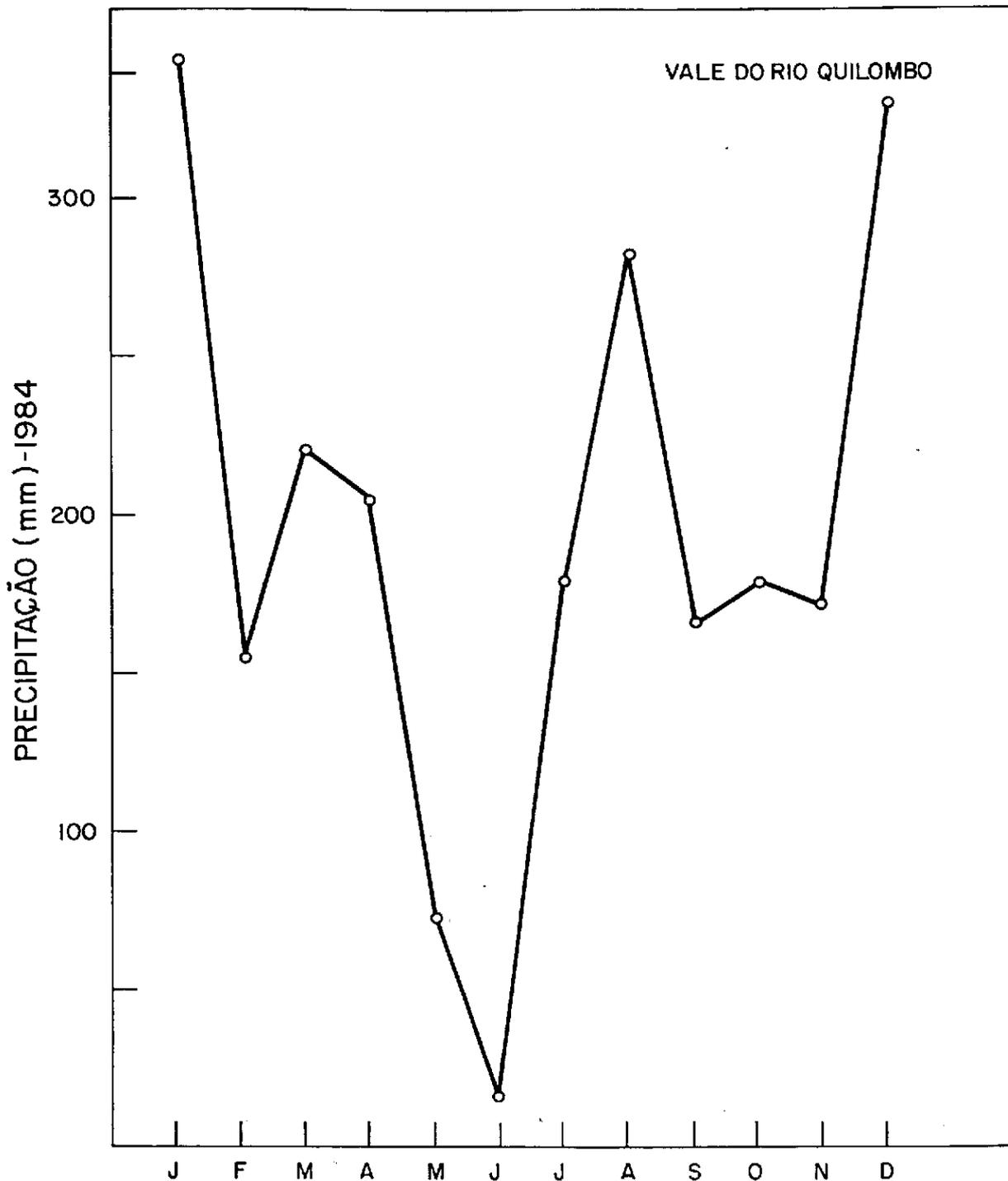


Fig. 4D

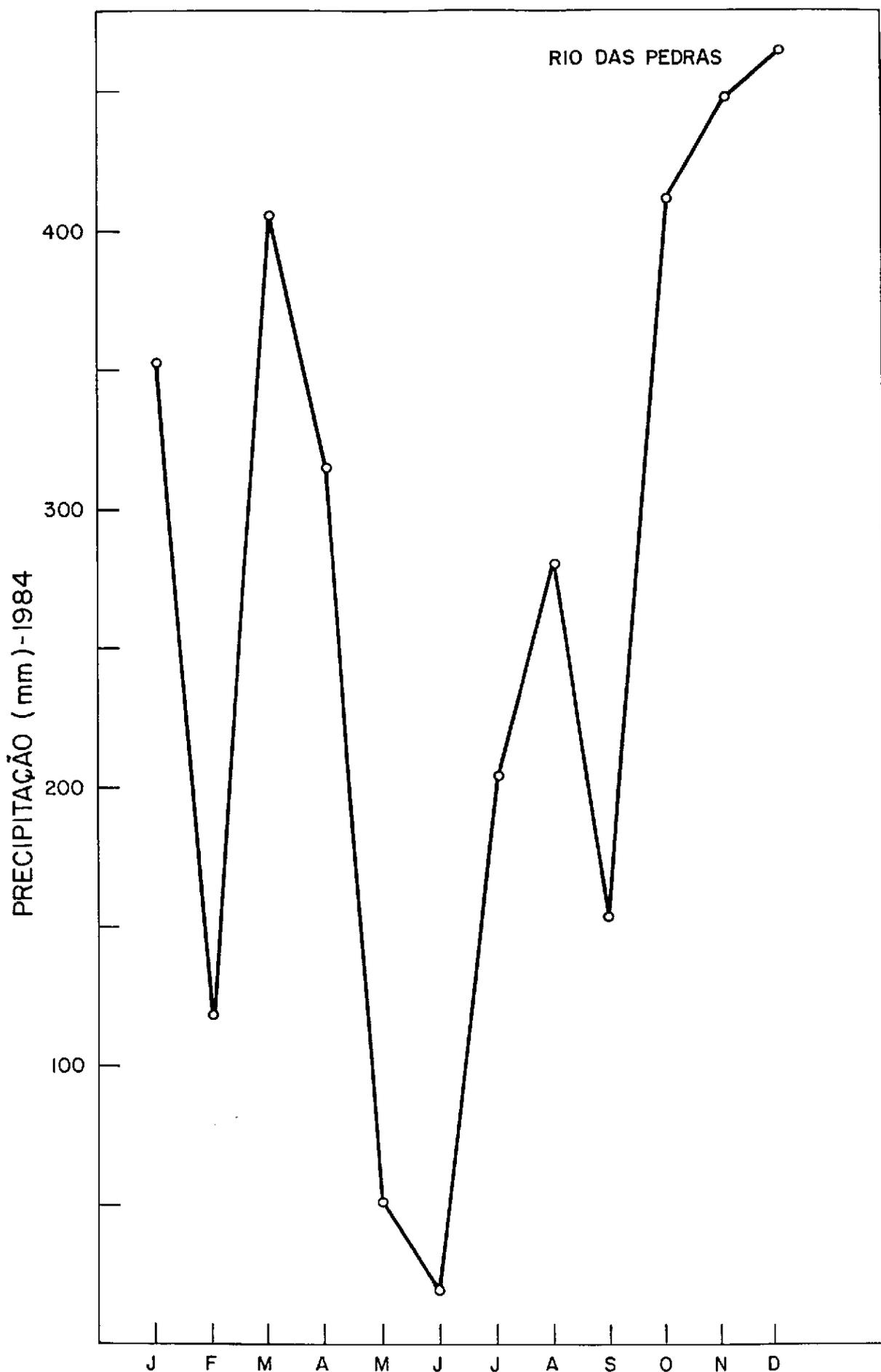


Fig. 4E

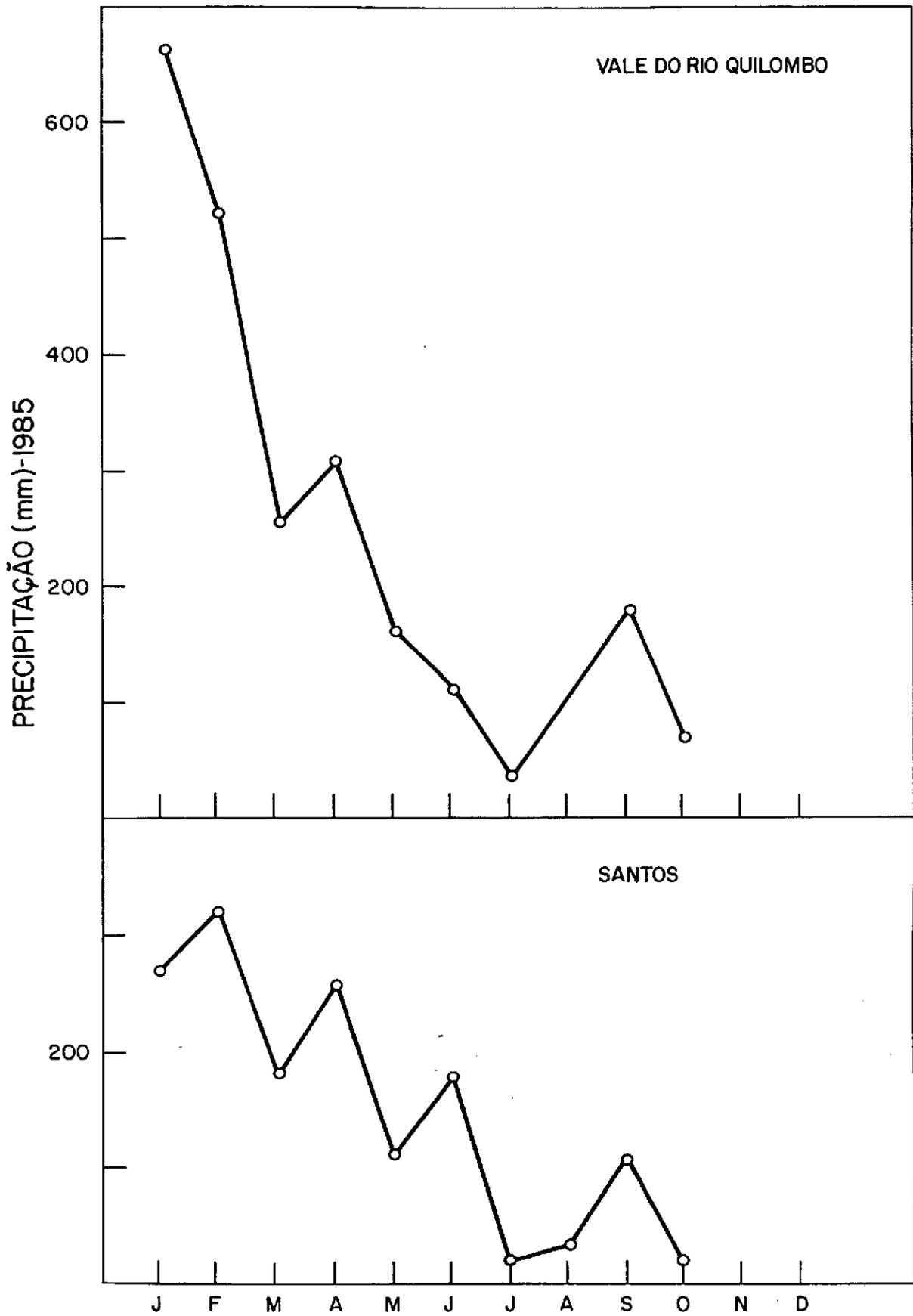


Fig. 5A

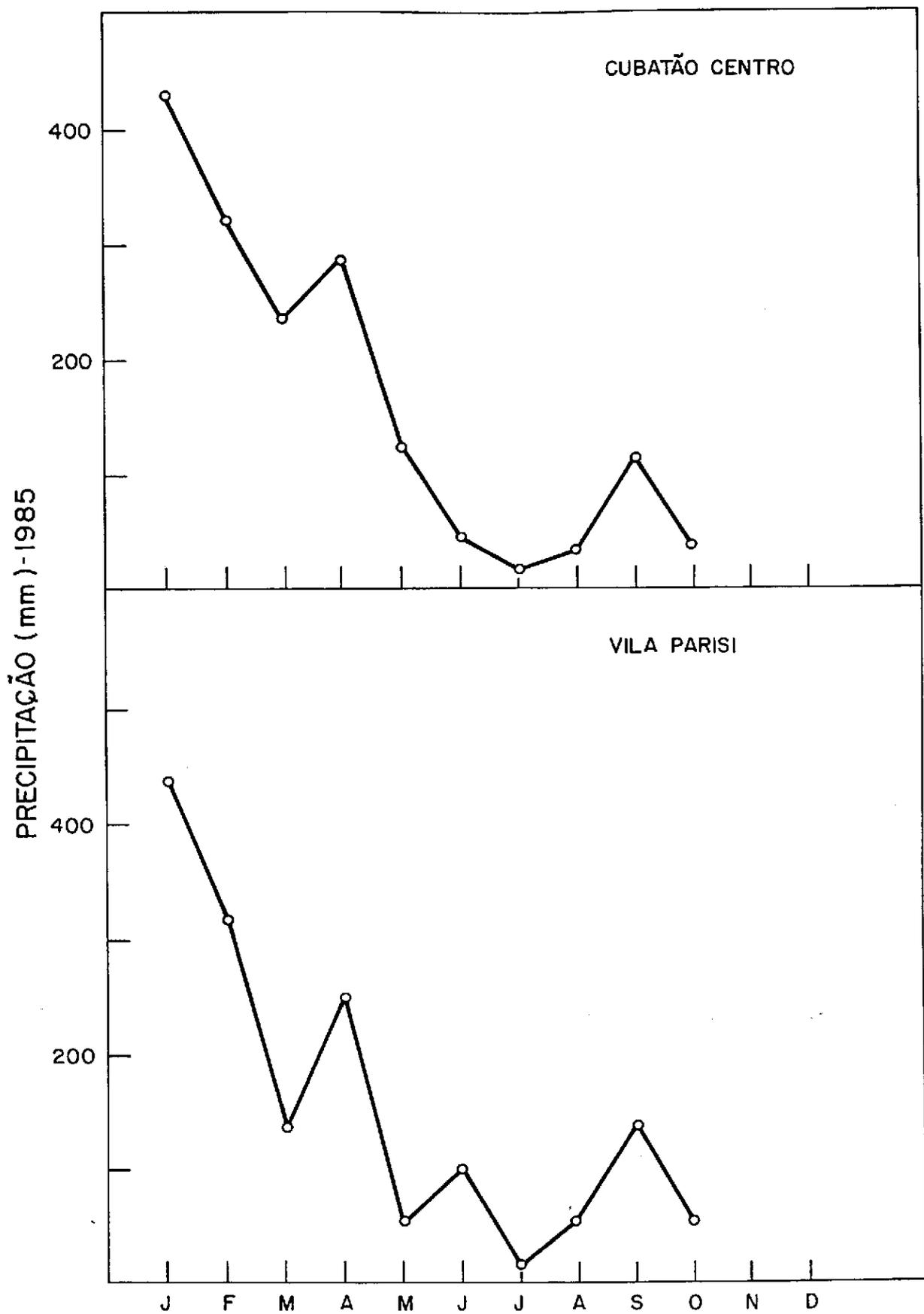


Fig. 5B

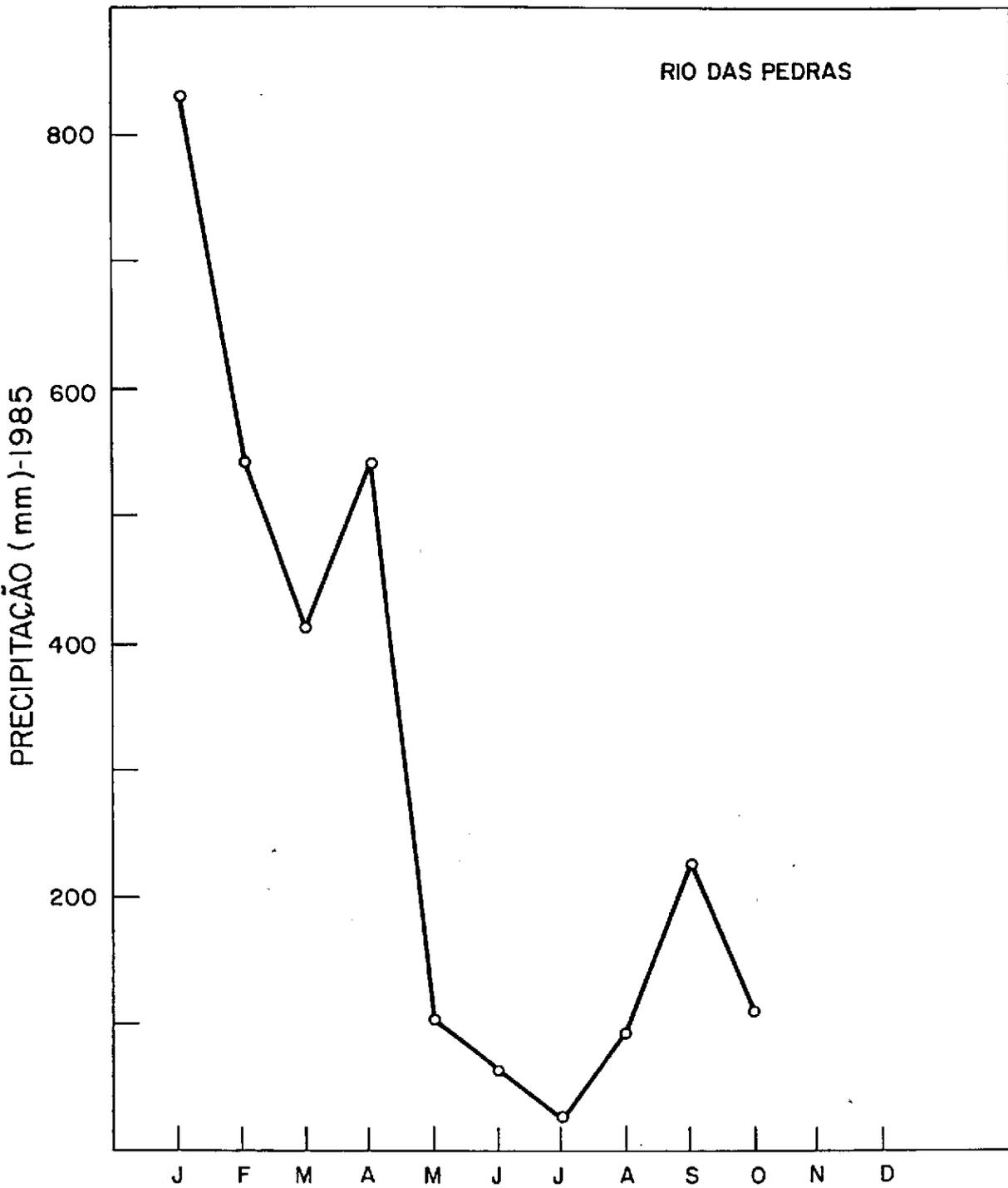


Fig. 5C