

A EVOLUÇÃO DA QUALIDADE DO AR EM CUBATÃO

Claudio D. Alonso e Roberto Godinho

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB - Av. Prof. Frederico Hermann Jr, 345 - CEP 05489 - São Paulo - SP

ABSTRACT

THE EVOLUTION OF THE AIR QUALITY IN CUBATÃO. Cubatão is a heavily industrialized area located approximately forty kilometers from São Paulo. The city lies on a coastal basin at the base of a major range of mountains that rise from 700 to 1000 meters. This chain of mountains is U-shaped, surrounding the industrial area. Meteorological studies and air quality indices showed that there are two different air basins: Centro (downtown) and Vila Parisi (village near the industrial area). Such basins have their own features and there is a minor communication between them in terms of air pollution. There are more than twenty major plants operating within the area surrounding Centro and Vila Parisi. These industries cause air pollution episodes and suspended particulate levels frequently exceed the warning level of $625 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and sporadically exceed the emergency level of $875 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for TSP and respectively $420 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for inhalable particles. A control plan had to be implemented concentrating efforts on the reduction of: a) emissions which violated the air quality standards; b) emissions of phytotoxic compounds; c) emissions that bring discomfort to the general population (odors). The deterioration of the air quality has been followed by CETESB since 1972 and the objective of this paper is to review all data gathered in distinct studies done in the area, mainly focusing the three continuous monitoring sampling sites (Centro, Vila Parisi and Vila Nova). It is discussed both, the regulated and non regulated pollutants. SULFUR DIOXIDE. The measurements made with automatic monitors from 1981 to 1990 showed that only in Centro site the annual standard - $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - was violated. The 24 hours standard - $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - was in compliance in all sites and periods. The annual arithmetic mean decreased as well as the daily maximum average. Studies carried out in two different periods with passive monitors, at up to 29 sites including the area with damaged vegetation in Serra do Mar, showed that the highest levels are found in the industrial area of Vila Parisi. Other studies carried out inside the forest using automatic monitors confirmed those previous observations. CARBON MONOXIDE. The measurements of CO in several places at different periods showed that the levels are low, considering the Brazilian standard - 9 ppm for 8 hours. NITROGEN DIOXIDE. All the long term measurements showed that this pollutant is in compliance with the Brazilian annual standard - $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Daily average concentrations near $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were observed. Studies with passive monitors in Cubatão, including the forest area, demonstrated that the highest levels were observed near the heavy traffic roads but in the industrial area the levels were not so high, except for the region near the oil refinery. Despite the levels observed, the main sources of nitrogen oxides were required to reduce emissions. OZONE. This pollutant has been measured in Vila Nova and Centro since 1981. There are violations of the Brazilian standard ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - 1 hour) in all years in both sites. Concentrations higher than the Brazilian attention level ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and the EPA standard ($235 \mu\text{g}/\text{m}^3$) were also observed. Measurements in the top of the mountains, nearby the industrial area, showed the maximum concentration in the

range $161\text{-}284 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Although there is a lack of studies about the sensitivity of tropical plants to ozone, it has been considered one of the pollutants responsible for the vegetation damage observed in Serra do Mar. HYDROGEN SULFIDE. This non regulated pollutant was studied due to complaints in Cubatão. Most of the data were in the magnitude of 1 ppb or less. But sometimes in downtown area, for a period up to 2 hours, concentrations up to 31 ppb were observed, generating at least an odor problem. AMMONIA. Emitted mainly by the fertilizer plants, ammonia was a great concern in the industrial area. The daily monitoring that took place from 1982 to 1984 showed concentrations up to $536 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 hour average), and no seasonal variations were observed. In 1985 a new study was performed during the "winter months", by getting sequential 2 hour samples. The maximum 2 hour and 24 hour average were $451 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. It was verified that there is an interesting daily profile in which a peak concentration is observed around noon. The comparison between the 1985 and 1987 data shows that the concentrations decreased about 50 percent. FLUORIDES. It is recognized that fluorides are important phytotoxic compounds, mainly in the gaseous form. Several studies were done in Cubatão and the data from places far from the industrial area showed that solid fluorides were virtually absent. Hydrogen fluoride was found in all samples analyzed with a maximum of 24 hour concentration of $2.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The study carried out in Serra do Mar near Vila Parisi showed that in the base of the mountains the HF concentration reached $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and in the mountains top the maximum was $1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Comparing the 1985 and 1987 data a reduction of 50 percent is observed. PARTICULATE MATTER. The Centro and Vila Parisi long term monitoring sites have been measuring total suspended particles -TSP- and inhalable particles -IP- ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$), since 1981. In the last decade, IP measurements showed that in Centro the annual average decreased from $117 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 1981 to $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 1990 (annual standard = $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). The 24 h average also decreased but the daily standard ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) was violated in all years. The IP in Vila Parisi was always high and even the minimum annual average ($90 \mu\text{g}/\text{m}^3$) is far from the standard. The 24 hour standard was also violated in all years. The TSP behavior was the same: violations of the daily and annual standards. It is important to emphasize that the TSP 24 hour maximum observed in all years were in the range $450 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Therefore, warning and emergency levels have been reached in almost all years. Aerosol characterization studies and the use of the receptor model Chemical Mass Balance was helpful to verify the contribution of the main emission sources. In Vila Parisi the fertilizer plants were the main contributors although other industries had important contribution. In Centro the main sources were the suspended road dust and vehicles and some contribution from industries were also recorded. In all samples analyzed, ammonium sulfate was present in high percentage. In the 1991 episode, when the IP concentration reached $2718 \mu\text{g}/\text{m}^3$, the concentration of ammonium sulfate was $1551 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Keywords: Air pollution; Cubatão.

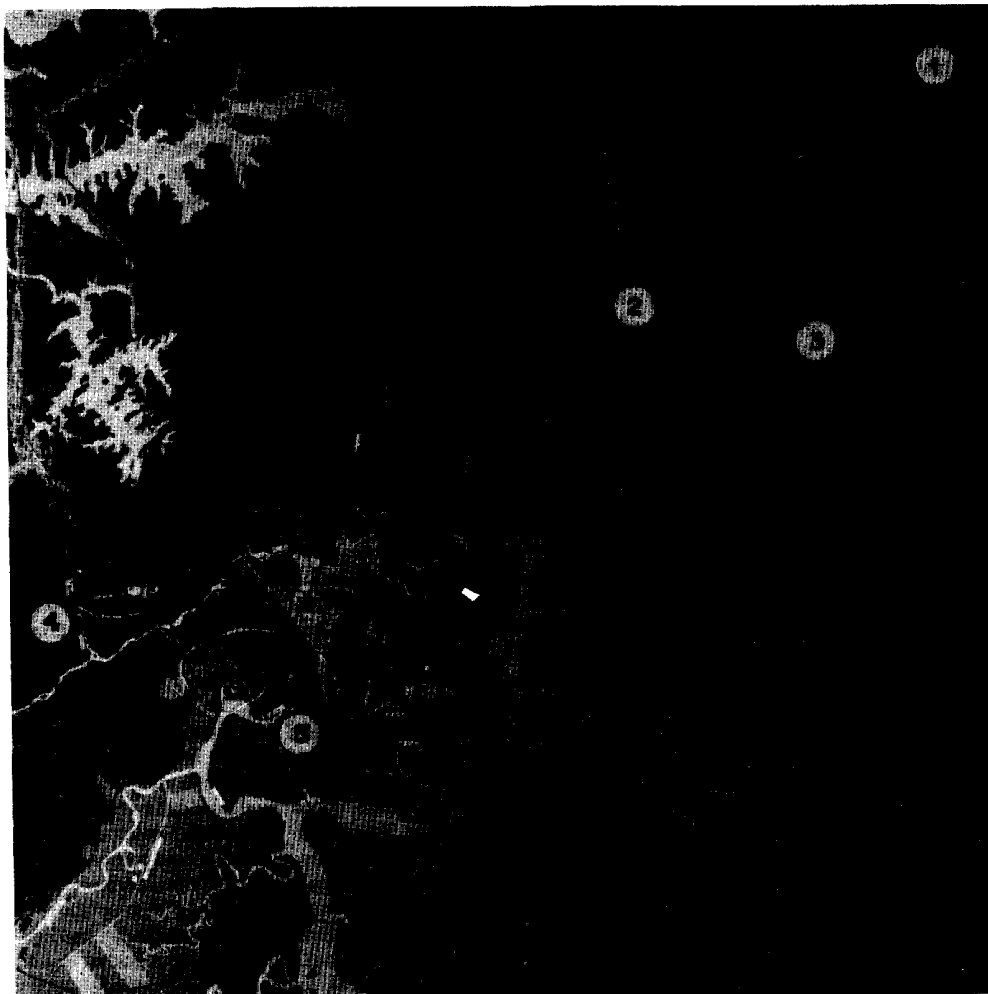


Figura 1 - Vista geral de cubatão

- 1 - Paranapiacaba
- 2 - Vale do Mogi
- 3 - Vale do Quilombo
- 4 - Vale do Rio Pilões
- 5 - Jardim Zanzalá

Foto: José Jorge Neto

INTRODUÇÃO

Os altos níveis de poluição do ar observados em Cubatão fizeram com que a cidade ganhasse fama nacional e internacional como a cidade mais poluída do mundo. Adjetivada como "Vale da Morte" foi e eventualmente continua sendo, a grande bandeira dos movimentos ecológicos na denuncia dos problemas ambientais que ocorrem em todo o Brasil. Dado o alto grau de emocionalidade atingido entre fins da década de 70 e meados da década de 80, tais denúncias, muitas vezes, partiam para generalizações não sustentadas pelo conhecimento científico já existente na época. A mais importante generalização sempre foi a de considerar a região de Cubatão como um todo, igual em termos de poluição atmosférica. Hoje, de forma serena pode-se analisar os dados de poluição referentes às diferentes regiões que compõem o município e verificar que os problemas se manifestam de forma diferenciada e que a área urbana se distingue significativamente da área industrial, possuindo inclusive uma qualidade de ar melhor que a de alguns bairros da região metropolitana de São Paulo. Obviamente tal afirmação não implica em minimizar os problemas da área industrial de Vila Parisi, onde os índices de poluição do ar atingiram no passado valores extraordinariamente altos, sendo hoje menores mas ainda motivo de muitas preocupações. Como consequência da agressão ambiental, visíveis ainda são as "feridas" causadas pela poluição, nos contrafortes da Serra do Mar, devastando cerca de 60 km² da outrora exuberante Mata Atlântica local¹.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é caracterizar a evolução da poluição atmosférica na área de Cubatão, exclusivamente sob o ponto de vista da avaliação da qualidade do ar. Consideram-se para esta caracterização todos os estudos que a CETESB vem realizando na área desde 1972.

INFORMAÇÕES INICIAIS:

CARACTERÍSTICAS DA ÁREA. Ocupando 162 km², Cubatão possui cerca de 100 mil habitantes e situa-se no litoral de São Paulo, a 44 km da capital e 12 km de Santos. Estende-se ao longo da costa e é contornada por colinas e montanhas na forma de U, cobertas por floresta tropical classificada por Atlântica Úmida. As montanhas alcançam altitudes entre 700 e 1000 metros acima do nível do mar, contribuindo ainda para a topografia uma quantidade de pequenos morros e rios. Uma visão geral da região é mostrada na Figura 1, onde se destacam as áreas de interesse para este trabalho. Em virtude de sua localização, o fluxo de ventos dentro da área de Cubatão é fortemente influenciado pela topografia local, sob todas as condições meteorológicas. Isso é particularmente importante sob o domínio de anticiclones com a céu claro, quando os deslocamentos atmosféricos na área são quase sempre dominados pelos fenômenos meso a micrometeorológicos de origem local. Podem ser identificadas duas bacias aéreas princi-

país: a do Vale do Mogi, que contém a região industrial de Vila Parisi, e a do centro residencial de Cubatão. O comportamento do vento de drenagem é muito localizado e depende do horário, da incidência solar e do ângulo de declividade. O escoamento do vento de drenagem começa ao por do sol e é favorecido pelos declives voltados para Norte-Nordeste, que são fracamente aquecidos durante o dia. Fortes ventos de drenagem vindos do Vale do Mogi e do fundo do Vale do Quilombo fundem-se para levar as emissões na direção de Vila Parisi. O aquecimento solar dos declives resulta no desenvolvimento de ventos anabáticos (ventos encosta acima) e de brisas marítimas, que pela intensidade e direção facilitam a dispersão dos poluentes. Durante o inverno, pela manhã, há formação de camadas de inversões térmicas de superfícies de diversas espessuras e de diferentes intensidades. Não é comum a ocorrência de inversões no período da tarde, em qualquer estação do ano. No inverno, as condições meteorológicas não são favoráveis à dispersão dos poluentes. Também merecem menção os períodos que precedem as entradas de frentes, quando os ventos de noroeste são muito intensos, causando grande elevação das concentrações de material particulado pela ressuspensão de poeiras fugitivas.

Nesse cenário localizam-se 11 indústrias químicas/petroquímicas, 7 fábricas de fertilizantes, 1 de mineral não metálico, 1 de papel/papelão e 1 fábrica de cimento, como citação apenas de atividades de grande porte. Este complexo industrial é causador de grandes problemas de poluição atmosférica, o que exigiu a implantação de um programa de controle.

AÇÕES DE CONTROLE. O plano de controle das emissões atmosféricas de Cubatão se fez a partir de um levantamento inicial das fontes de poluição ambiental. Das 320 fontes analisadas, 230 foram consideradas fontes de poluição do ar. No passo seguinte foram efetuadas as exigências de controle para cada fonte, definindo-se os padrões de emissão baseados na melhor tecnologia disponível e estabelecendo-se os cronogramas de execução das medidas de controle. As seguintes diretrizes foram seguidas no planejamento do programa visando abater:

- poluentes que acarretam situações episódicas e/ou violações de padrões legais de qualidade do ar;
- poluentes fitotóxicos, visando proteger a vegetação da Serra do Mar;
- poluentes odoríferos causadores de incômodo à população.

Ao final de 1990, 206 das 230 fontes já se encontravam sob controle. Na Tabela 1 são apresentadas as reduções das emissões, tomando como base os dados do início do programa^{3,4}.

Os dados iniciais de emissão são importantes, menos por indicar a redução que é atingida no desenrolar do programa de controle, mas principalmente por reconhecer o potencial de

emissão existente na área. Os dados de emissão atual indicam o grau de controle atingido e a emissão remanescente. Resalte-se portanto que uma área sob controle possui além de uma emissão remanescente, uma emissão potencial que pode se manifestar no caso de falha dos equipamentos de controle. Daí a importância da manutenção de sistemas de vigilância que garantam a redução conseguida com a instalação de equipamentos anti-poliuição. Tal vigilância, em áreas complexas como Cubatão, podem levar à exigência de instalação de sistemas de monitoramento contínuo nas próprias fontes, de forma a garantir que as emissões sempre estejam dentro do planejado, garantindo inclusive o uso adequado do capital dispendido na instalação dos dispositivos de controle.

Histórico da Avaliação da Qualidade do Ar em Cubatão. A primeira rede de monitoramento de qualidade do ar em Cubatão data de 1972, constituída apenas de monitores passivos, onde eram medidos os parâmetros taxa de sulfuração e poeira sedimentável conforme recomendação e metodologia indicados pela Organização Panamericana da Saúde². Em 1977 iniciaram-se medições da concentração dos poluentes dióxido de enxofre pelo método pararosanilina³ e poeira total em suspensão⁴ pelo método do amostrador de grandes volumes (AGV). Tais medições se deram tanto na área urbana - Centro - como na industrial - Vila Parisi, com a coleta de amostras integradas de 24 horas. Em 1981 inicia-se a operação de uma rede automática com dados sendo obtidos a cada hora, de forma intermitente e sequencial. A instalação da rede como se configura hoje completou-se em 1984, atingindo três locais: Centro, Vila Parisi e o bairro de Vila Nova. A legislação de então⁵ como a atual de 1990⁶ requerem como medição de material particulado, as "Partículas Totais em Suspensão" utilizando-se o AGV. As medições automáticas possuem equipamentos que medem a fração inalável dos particulados atmosféricos, parâmetros acrescidos à lei somente em 1990. Por esse motivo, paralelamente às medições automáticas são efetuadas medições através de método manual. Além das redes citadas, o alto nível de degradação do local mostrou a necessidade de um conjunto de estudos especiais paralelos e estes também serão abordados no corpo deste trabalho.

PADRÕES DE QUALIDADE DO AR. Os chamados poluentes regulamentados, assim o são visto que a legislação determina quais padrões devem ser obedecidos em termos de concentração máxima permitida associada a um determinado tempo de exposição. O presente trabalho se referirá apenas aos padrões estabelecidos na legislação de 1990 uma vez que ela não altera padrões anteriores, mas os complementa com a adição de novos parâmetros. A Tabela 2 apresenta os padrões atuais assim como os critérios para ações de emergência.

Quando da inexistência de padrões nacionais, no caso de poluentes específicos, recorreu-se à legislação internacional ou trabalhos científicos para a obtenção de valores de referência.

COMPORTAMENTO DOS POLUENTES REGULAMENTADOS EM CUBATÃO

A apresentação dos poluentes regulamentados se fará considerando os dados de monitoramento contínuo do período de 1981 a 1990, fornecendo assim uma visão da evolução do parâmetro. O comportamento detalhado pode ser verificado na série de relatórios anuais⁷⁻¹³ publicados pela CETESB e distribuídos às bibliotecas das universidades, órgãos públicos e entidades ambientalistas. O poluente regulamentado "Material Particulado", pela importância com que se manifesta na área, é analisado em destaque ao final do trabalho.

TABELA 1 - Comparação dos dados de emissão de 1984 e 1990

Poluente	Emissão Inicial ¹ (julho/1984)	Emissão Atual ¹ (dezembro/1990)
Material Particulado	114.416	31.737
Fluoretos	956	73
Amônia	3.188	75
Óxidos de Nitrogênio	22.296	1.736
Hidrocarbonetos	32.806	4.006
Dióxido de enxofre	28.599	18.077

1) em toneladas/ano

Tabela 2 - Padrões nacionais e qualidade do ar

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Atenção ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Alerta ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Emergência ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas totais em suspensão	24 horas MGA (2)	240 (1) 80	375	625	875
Dióxido de enxofre	24 horas MAA (3)	365 (1) 80	800	1600	2100
Ozônio	1 hora	160 (1)	400	800	1000
Fumaça	24 horas MAA (3)	150 (1) 60	250	420	500
Partículas inaláveis	24 horas MAA (3)	150 (1) 50	250	420	500
Dióxido de nitrogênio	1 hora MAA (3)	320 (1) 100	1130	2260	3000
Dióxido de carbono	1 hora	35-ppm (1) 9-ppm (1)	15-ppm	30-ppm	40-ppm

1) Não deve ser excedido mais que uma vez por ano

2) Média geométrica anual

3) Média aritmética anual

DIÓXIDO DE ENXOFRE. O comportamento do dióxido de enxofre é apresentado na tabela 3 onde se verificam as concentrações máximas diárias observadas bem como as médias aritméticas anuais.

Tabela 3 - Comportamento do dióxido de enxofre - 1981 a 1990

Local	Valores ¹	Ano									
		81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Centro	Max.dia ²	310	219	188	116	113	81	100	63	45	68
	MAA ³	87	80	47	36	31	23	27	10	11	18
Vila Nova	Max.dia ²	NM ⁴	NM	NM	74	62	136	63	74	41	52
	MAA ³	NM	NM	NM	13	10	14	17	11	9	10
V. Parisi	Max.dia ²	NM	298	170	232	143	212	301	90	109	70
	MAA ³	NM	67	47	50	37	28	22	14	24	15

1) unidade= $\mu\text{g}/\text{m}^3$

2) Max.dia= Máximo valor diário medido no ano

3) MAA= Média aritmética anual.

4) NM= Não Medido

Observando os valores máximos diários, pode-se concluir que não foi violado o padrão diário ($365 \mu\text{g}/\text{m}^3$) em qualquer das estações durante os 10 anos de observações. Nos últimos anos as máximas apresentam um comportamento de queda, ficando muito aquém do padrão diário. O padrão anual ($80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foi violado apenas em 1981 no Centro. Considerando-se os últimos cinco anos, verificam-se médias anuais sempre bem menores que o padrão.

Além dos dados fornecidos pelo monitoramento contínuo, outros obtidos em estudos especiais devem ser mencionados. No estudo efetuado no Jardim Zanzalá em 1982¹⁴ observou-se que a maior média de 24 h foi de $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bastante abaixo do padrão diário. A média do período de estudo ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) refere-se ao período de piores condições de dispersão de poluentes; portanto é válido inferir que a média anual também deve estar abaixo do padrão anual. Em 1984¹⁵ foi efetuado um levantamento da distribuição de SO_2 , em 20 postos de amostragem espalhados por todo o município de Cubatão na área industrial de Vila Parisi e também em vários outros locais, alguns dos quais sem qualquer atividade industrial urbana ou rodoviária. Utilizou-se para a coleta de dados o método da Placa alcalina¹⁶. O objetivo principal deste estudo foi o de verificar se a localização das estações da rede de monitora-

mento eram adequadas para representar a contaminação por SO_2 na área. A análise dos dados permitiu concluir que as estações representam os diferentes níveis encontrados na região, sendo confirmado que a área industrial de Vila Parisi é onde se encontram os maiores níveis de dióxido de enxofre. Ainda em 1984, medições horárias de concentração foram efetuadas no Vale do Quilombo¹⁷ no período de agosto a outubro. Neste período ocorreu uma situação adversa à dispersão dos poluentes, causando um estado de Emergência em Vila Parisi e mesmo assim os valores obtidos no Vale do Quilombo se mostraram baixos. A maior média obtida foi de $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bastante abaixo do padrão diário. Em 1985¹⁸ e 1987¹⁹ novos estudos similares ao de 1984 foram efetuados onde se procurou, através de medições de taxa de sulfatação, averiguar os teores de SO_2 , principalmente nos locais onde havia degradação da Mata Atlântica nas encostas da Serra do Mar perto de Cubatão. Confirmou-se nestes estudos que os maiores índices são encontrados na área industrial e que estes diminuem gradativamente quando se sobe em direção ao planalto, local este que apresenta os menores valores obtidos. No estudo de 1985 foram também averiguadas diretamente as concentrações de SO_2 por método automático, com duas estações alocadas no Vale do Mogi e duas no planalto, em local de influência da Vila Parisi. As quatro estações sempre mostraram dados abaixo dos padrões e confirmaram o quadro obtido pelas taxas de sulfatação. O conjunto de estudos efetuados demonstra claramente que o dióxido de enxofre hoje não se apresenta como um problema de poluição primária na área de Cubatão. Mostra também que apesar das concentrações de Vila Parisi serem as mais altas da região, os padrões estão sendo sempre obedecidos.

MONÓXIDO DE CARBONO. Apesar de poluente tipicamente urbano, sendo os veículos seus principais emissores, o CO foi monitorado continuamente nas estações Centro e Vila Parisi nos anos de 1982-1983. Apenas uma ultrapassagem do padrão de 8 horas (9ppm) foi observada em Vila Parisi em 1983 e nenhuma foi observada no Centro. As medições mostraram não haver problemas com este poluente na área e por condições logísticas a medição foi desativada. Tal poluente ainda foi mensurado no Jardim Zanzalá em 1982¹⁴, no Vale do Quilombo em 1984¹⁷ e em vários pontos do Vale do Mogi em 1985¹⁸. Nestes estudos observaram-se concentrações muito baixas, no geral abaixo de 1 ppm, e em alguns casos concentrações da ordem de 2 ppm. Este quadro mostra que o monóxido de carbono não é motivo de preocupação em toda a área de Cubatão.

DIÓXIDO DE NITROGÊNIO. Este poluente foi monitorado nas estações Centro (1981-1983) e Vila Parisi (1982-1983). Nestes períodos a maior média anual observada foi de $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 1981 na estação Centro. Tal valor se encontra muito aquém do padrão legal ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) não se caracterizando ele próprio como um problema de poluição. O monitoramento foi descontinuado em 1984. Estudo efetuado em Jardim Zanzalá¹⁴ entre abril e outubro de 1982 mostrou uma média diária máxima de $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com uma grande incidência de valores abaixo de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As medições no Vale do Quilombo efetuadas em 1984¹⁷ mostraram uma máxima diária de $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sendo a maior parte dos dados menores que $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em 1985 medições foram efetuadas em quatro pontos no Vale do Mogi¹⁸ em áreas de influência da região industrial de Vila Parisi. Neste estudo foi verificado que o NO_2 atingiu concentrações máximas médias diárias de $64 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estudo realizado em 1984²⁰ em 29 pontos de amostragem, com o uso de dispositivos medidores de taxas de NO_2 ¹⁶ teve como objetivo mapear a distribuição deste poluente em toda a região de Cubatão. Foi possível então verificar que os menores índices foram obtidos nas áreas industrial e urbana de pouco tráfego de veículos. Locais urbanos com tráfego intenso e áreas de influência

de rodovias (Anchieta Imigrantes e Piaçagüera-Guarujá) mostraram valores intermediários. Os valores mais altos foram encontrados em estações bem próximas às rodovias e também na encosta da Serra do Mar, em área de influência direta da refinaria de petróleo.

Os estudos até hoje realizados mostram que em Cubatão a presença de NO₂ se dá de forma mais significativa no entorno das rodovias e na área de influência da refinaria. Os valores de concentração observados demonstram que este poluente não se apresenta como um poluente importante. Obviamente por ser um precursor de poluentes secundários (oxidantes fotoquímicos) merece atenção quanto ao controle de emissões na área.

OZÔNIO. A presença de óxido de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis em ambientes com luz solar intensa, forma uma mistura ideal para a formação de oxidantes fotoquímicos, destacando-se o ozônio. Estas condições são frequentemente encontradas na área de Cubatão e o ozônio assim é formado e se manifesta em concentrações relativamente elevadas. O monitoramento contínuo de ozônio tem sido feito em duas estações da área de Cubatão, que a experiência mostrou serem as regiões mais adequadas à mensuração deste poluente. Um quadro da situação é mostrado na tabela 4.

Tabela 4 - Comportamento do ozônio - 1981 a 1990.

Local	Ano	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Centro	PQAR ¹	36	22	48	87	42	53	57	21	23	12
	Atenção ²	1	1	8	14	7	7	4	10	6	3
Vila Nova	PQAR ¹	-	-	-	11	10	13	25	29	10	5
	Atenção ²	-	-	-	1	1	2	5	11	3	2

1 PQAR - Número de horas em que o padrão foi excedido (pode ocorrer mais de uma hora por dia)

2 Atenção - Número de dias em que o nível de Atenção foi ultrapassado.

A análise da tabela permite concluir que existem ultrapassagens do padrão legal brasileiro (PQAR) em todo o período de estudo, ultrapassagens que são marcantes principalmente nos meados da década de 80 em Cubatão Centro. Os níveis de Atenção chegam a ser ultrapassados em ambas as estações e durante todo o período de observação. Deve-se destacar no entanto que os padrões brasileiros para o ozônio estão entre os mais restritivos do mundo. Possuímos o padrão de 160 µg/m³ (concentração máxima de 1 hora) enquanto que nos Estados Unidos o padrão adotado pela Environmental Protection Agency (EPA) é de 235 µg/m³ e a Organização Mundial de Saúde recomenda níveis máximos na faixa de 100 - 200 µg/m³. O nível de Atenção adotado no Estado de São Paulo (200 µg/m³) é metade do valor estadunidense (400 µg/m³). No entanto, qualquer que seja o padrão adotado, não há como negar que existe, pelo menos a nível crônico, uma degradação ambiental em Cubatão devido ao ozônio. Outros dados confirmam esta afirmativa. No estudo de 1982 no Jardim Zanzalá, em 7 dias foram observadas concentrações acima do padrão de qualidade do ar brasileiro e dentre eles um acima do padrão EPA. O estudo de 1984 no Vale do Quilombo mostrou que esta região é pouco afetada também pelo ozônio e nenhuma violação do padrão foi observada. Foi realizado em 1984 estudo específico sobre oxidantes fotoquímicos em toda região²¹, com medições tanto na área central como na industrial de Vila Parisi e Vale do Mogi. Verificou-se que em todas as estações ocorreram violações do padrão e valores máximos obtidos no Centro (380 µg/m³) e Vale do Mogi (312 µg/m³) ultrapassam também o padrão EPA. Registrou-se neste estudo as diferentes fases clássicas da formação do ozônio, com a ocorrência de um pico de NO logo pela manhã, seguido do

pico de NO₂ e em seguida o pico de ozônio no início da tarde. Estudo exclusivo do Vale do Mogi efetuado em 1985¹⁸ mostrou que também em Paranapiacaba, no alto da serra, ocorreram violações de padrão sendo que nestas ocorrências as concentrações máximas estiveram na faixa entre 161 µg/m³ e 284 µg/m³. Obviamente pouco importa o valor de padrões quando os estudos não são realizados em áreas urbanas pois em geral, os padrões são estabelecidos para a proteção da saúde da população. Assim, dados obtidos na Serra do Mar, longe de núcleos populacionais, devem ser interpretados à luz do que as concentrações lá presentes possam causar à vegetação. Há que se considerar que existem espécies mais e outras menos resistentes às concentrações estabelecidas como seguras às pessoas. Em estudos em andamento na Serra do Mar/Cubatão foram observados danos à vegetação, indicando possíveis efeitos do ozônio sobre espécies tropicais²², que se comprovados mostrariam que as concentrações na região são suficientes para causar danos à vegetação.

Em vista do exposto pode-se concluir que a presença de ozônio em concentrações consideradas nocivas é constatada em Cubatão. Os danos à vegetação estão sendo estudados e eventualmente possam ser mais intensos que os danos à saúde da população que, obviamente, deve ser tratada com prioridade.

POLUENTES NÃO REGULAMENTADOS.

Poluentes não regulamentados, sem padrão legal estabelecido, foram também averiguados, levando-se em conta as características das emissões locais.

GÁS SULFÍDRICO - H₂S. Além das emissões industriais, no caso indústrias petroquímicas e a siderúrgica, em Cubatão é possível a presença de H₂S emitido pelas áreas de mangue e pelas águas poluídas da Represa Billings. Várias medições foram efetuadas e como nível de referência utilizou-se os padrões da União Soviética, Iugoslávia e Checoslováquia, os mais restritivos dentre os relacionados por Stern²³. Tal valor é de 5 ppb, valor muito próximo do "limite de percepção de odor" de 4,7 ppb. A primeira medição foi efetuada em 1982 em três locais^{14,24,25}. Em Jardim Zanzalá não foram notadas quaisquer ultrapassagens dos níveis de referência sendo que os valores no geral se situaram na ordem de 1 ppb. Em Vila Parisi os valores também se apresentaram na ordem de 1 ppb, observando-se porém dois dados ao redor do limite de percepção de odor 4,9 ppb e 4,6 ppb. O estudo de 1988 efetuado no Centro²⁶ provavelmente caracteriza bem a situação deste poluente. Durante todo o período de averiguação, a quase totalidade dos dados se manteve abaixo de 2 ppb. Porém, em três ocasiões, níveis elevados foram observados e atingiram valores de 5,9, 11,0 e 31,0 ppb. Os estudos efetuados mostram que as concentrações de H₂S são bastantes baixas em Cubatão. Os dados também indicam a presença eventual e por curto tempo de concentrações elevadas de H₂S, que causam no mínimo grande problema de incômodo à população.

AMÔNIA. Composto emitido principalmente pelas fábricas de fertilizantes, a amônia chegou a ser um grande problema para a população de Vila Parisi uma vez que atingia altas concentrações facilmente denunciadas pelo seu odor desagradável e irritante. Um grande estudo²⁷ foi efetuado entre 1982-1985 em Vila Parisi e Centro. Os dados analisados a seguir, assim o foram, tomando-se como níveis de referência o padrão adotado pela Checoslováquia, Romênia e Alemanha Oriental - 100 µg/m³ -, o mais restritivo dentre os relacionados por Stern²³. Na estação Centro a maior média anual obtida foi em 1983 - 32 µg/m³ - e também neste ano é que foi observada a única média diária maior que o valor de referência, atingindo a concentração de 107 µg/m³. Em Vila Parisi as medições diárias efetuadas em 1982-1984 apresentaram um quadro mostrado na tabela 5.

Tabela 5 - Comportamento da amônia em Vila Parisi - 1982 a 1984.

Ano	Valor ¹ Máximo	Média ¹ Anual	V.R. ² Dias
1982	536	92	85
1983	518	72	69
1984	308	65	65

1. $\mu\text{g}/\text{m}^3$

2. V.R. = Número de dias com concentração acima do valor de referência

Os dados diários observados nestes três anos se mostraram bem acima do valor de referência considerado e em um expressivo número de dias. Observa-se que no período de estudo ocorreu uma consistente e paulatina redução dos valores tanto máximo diário como médios anuais. Não foi observado um comportamento sazonal do poluente, ocorrendo variações de concentração em torno de um valor médio tanto no inverno como no verão. No estudo de 1985, foram tomadas amostras em períodos de 2 horas, sequenciais e ininterruptos por 24 horas, 1 vez a cada 6 dias. Os valores máximos de 2 horas foram de $451 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com máxima média diária de $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ao contrário da falta de sazonalidade, o estudo permitiu verificar que o perfil da variação diária é bem definido, apresentando as maiores concentrações entre 10:00 h e 16:00 h. É intrigante verificar que as maiores concentrações ocorrem no período em que existe o maior aquecimento do solo e portanto uma maior turbulência atmosférica, o que facilita a dispersão dos poluentes. Uma hipótese aventada para explicar este comportamento é que durante o período de maior incidência solar, o sulfato de amônio (presente em altas concentrações em Cubatão) se decompõe termicamente, aumentando a concentração de amônia. Os estudos de 1982 no Jardim Zanzalá¹⁴ mostraram concentrações relativamente baixas desta substância, com valor máximo de $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e uma média de $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, indicando que esta área afastada da Vila Parisi não é significativamente afetada. Estudos com taxa de amônia, utilizando-se amostradores passivos, realizados em 1985¹⁸ e 1987¹⁹, mostraram que as maiores concentrações de amônia efetivamente ocorrem em Vila Parisi, havendo um decréscimo gradativo quando se caminha para o fundo do Vale do Mogi até os altos da Serra.

A amônia caracterizou-se no passado como um contaminante bastante presente na atmosfera de Vila Parisi. Hoje, após alto grau de controle, tanto a ausência de reclamações quanto a presença de odor de amônia indicam que houve redução de sua concentração. A comparação dos dados do estudo de taxa de 1985 e 1987 indicavam já um decréscimo cerca de 50% nos valores observados. Estudos já planejados permitirão verificar o grau de redução ocorrido até o presente momento.

FLUORETOS. Os fluoretos são componentes das rochas fosfáticas utilizadas como matéria prima na fabricação de fertilizantes. Dado o processamento que implica no tratamento da rocha com ácido, emissões tanto na forma sólida como na gasosa (HF) são previsíveis. Além de danosos à saúde do homem, são também fortes agentes fitotóxicos. A visível degradação da vegetação em grandes áreas da serra no entorno de Vila Parisi tem sido atribuída, pelo menos em parte, à alta concentração deste fitotóxico, principalmente na área de influência das emissões de Vila Parisi. A literatura ressalta que os fluoretos gasosos (basicamente HF) são mais agressivos aos vegetais que os fluoretos sólidos²⁸. As dificuldades para o estabelecimento de valores referência que indiquem limites seguros para a proteção de vegetais é grande e se deve, entre outros motivos, à diferença de sensibilidade entre as espécies

assim como a efeitos sinérgicos que comprovadamente existem em relação ao SO_2 . De uma forma geral é aceito²⁸ que pequeno ou nenhum dano ocorre em espécies sensíveis quando expostas a concentrações menores que $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tal valor é aqui indicado apenas como referência uma vez que espécies menos sensíveis podem tolerar concentrações muito mais elevadas. As principais medições de fluoretos foram realizadas em 1982 em 3 locais: Jardim Zanzalá¹⁴, Vila Parisi²⁴ e Centro²⁵. Neste estudo efetuou-se medições a cada 3 horas de forma integrada e sequencial. No Jardim Zanzalá observou-se que todos os valores de fluoretos sólidos estiveram abaixo de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, limite de detecção de método. Já no caso de fluoretos gasosos (limite de detecção $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), foi detectada sua presença em 35,7% das amostras sendo o valor máximo observado para médias de 3 horas igual a $0,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para médias de 24 horas igual a $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No Centro também não foi possível detectar fluoretos sólidos. Os gasosos foram presentes em 58% do tempo de amostragem com valores máximos de 3 horas de $0,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e médias de 24 horas $0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na Vila Parisi, dada a proximidade das fábricas de fertilizantes, valores mais elevados foram observados. Os fluoretos sólidos foram detectados em 19,8% das amostras porém valores máximos extremamente elevados de $38,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foram observados. Já os fluoretos gasosos se fazem presentes em 100% das amostras analisadas, sendo o valor máximo de 3 horas igual a $5,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e valor máximo de 24 horas igual a $2,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estudo realizado em 1984²⁰, com a instalação de 29 pontos de medição de taxa de fluoretos gasosos, foi possível verificar que valores ainda maiores que os observados em Vila Parisi eram encontrados nos fundos do Vale do Mogi. No estudo de 1986¹⁸ foram medidas as concentrações de fluoretos sólidos e gasosos tanto no Vale do Mogi quanto nos altos da serra, na área de influência da Vila Parisi. As duas estações do alto da serra apresentaram valores próximos, com a maior máxima diária atingindo $1,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de fluoretos gasosos e $0,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de sólidos. O valor médio foi de $0,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de gasosos e $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de sólidos. Já nas estações do Vale do Mogi verificou-se máxima diária de $10,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média de $4,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para fluoretos gasosos e máxima diária de $23,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média de $1,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para fluoretos sólidos. No mesmo estudo mapeou-se a área da serra com o uso de taxas de fluoretos e verificou-se que efetivamente as maiores concentrações de fluoretos tanto gasosos como sólidos ocorrem na área industrial e na zona não industrial do Vale do Mogi. O estudo de 1987¹⁹ mostrou valores cerca de 50% menores aos de 1985 no Vale do Mogi, seguramente devido às ações de controle implementadas. Tanto assim que as concentrações médias de fluoreto gasoso caíram de $4,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 1985 para $2,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em 1987. De uma forma geral pode-se afirmar que os fluoretos se apresentaram em altas concentrações no Vale do Mogi e destacam-se entre os prováveis poluentes que degradaram a vegetação da serra na região do Vale do Mogi.

MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O material particulado atmosférico é o último poluente a ser analisado, porém, dentre os encontrados na área de Cubatão é o que se manifesta com maior intensidade. Ao contrário dos poluentes gasosos, que possuem propriedades químicas e físicas bem definidas, os particulados se destacam por não possuírem qualquer "personalidade". Assim, entre seus componentes podem ser encontradas substâncias orgânicas altamente agressivas como os hidrocarbonetos poliaromáticos, ou de pouca agressividade como o sal marinho. Em termos físicos os particulados se apresentam tanto em tamanho sub-micrônico, e neste caso penetram profundamente no trato respiratório, como em tamanho da ordem de dezenas de micra, quando não conseguem mesmo penetrar nas fossas nasais. São

Tabela 6 - Comportamento das partículas inaláveis - 1981 a 1990.

Local	Valores	Ano										MAQ1 ²	MAQ2 ³
		81	82	83	84	85	86	87	88	89	90		
Centro	Max.dia ⁴	357	243	306	216	514	186	201	257	173	200	327	203
	MAA ⁵	117	117	108	56	65	53	55	69	54	58	93	58
V. Parisi	Max.dia	N.M. ⁶	411	475	567	519	409	466	409	319	438	493	408
	MAA	N.M.	168	131	186	173	165	151	116	115	90	164	127

1 - unidade = $\mu\text{g}/\text{m}^3$

2 - Média aritmética primeiro quinquênio

3 - Média aritmética segundo quinquênio

4 - Máximo valor diário medido no ano

5 - Média aritmética anual

6 - Não Medido

emitidos tanto por fontes discretas (chaminé ou escapamento de veículo) quanto por arrastre, no geral eólico, de materiais expostos (pilha de minério ou a própria poeira de rua); neste último caso são chamados de poeiras fugitivas. Este conjunto de características químicas, físicas e diversidade de fontes, faz com que o material particulado seja um dos poluentes de mais difícil avaliação atmosférica (coleta, análise e interpretação de dados) assim como também dos mais difíceis de controlar. No decorrer deste trabalho serão comentadas vários tipos de partículas a saber:

PTS - Partículas totais em suspensão; diâmetro de corte (d_{50}) = 30 μm (nominal)

PI - Partículas inaláveis - d_{50} = 10 μm

PF - Partículas finas - d_{50} = 2,5 μm

PG - Partículas grossas - d_{50} inferior = 2,5 μm e d_{50} superior = 10 μm .

COMPORTAMENTO NA DÉCADA DE 80. O comportamento do material particulado na década de 80 é apresentado tanto em termos de PI como de PTS. Inicialmente é analisado o comportamento da PI, cujos dados se encontram na tabela 6.

Ambas as estações apresentaram durante toda a década violações de padrão tanto diários (150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) como anuais (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). A análise ano a ano, permite verificar o atendimento dos padrões legais, em outras palavras, o grau de exposição da população. Dado que as concentrações de poluentes são determinadas pela intensidade de emissões e também por fatores meteorológicos, a análise anual não permite inferir se a alteração de dados ocorreu devido a alterações de emissão ou se foi devida a fatores meteorológicos. Numa análise quinquenal admite-se que variações devido a fatores meteorológicos sejam minimizadas (admite-se compensações, por exemplo, entre um ano mais chuvoso e outro mais seco) e que as variações de concentração observadas sejam proponde-

rantemente afetadas pelas emissões. Além do que, variações observadas em dados de cinco anos foram bastante consistentes. Levando-se em conta que as ações de controle se intensificaram nos meados da década de 80, agrupou-se os valores do primeiro quinquênio (1981-1985) e do segundo quinquênio (1986-1990). Na estação Centro observa-se que médias quinquenais das máximas diárias foram reduzidas de 327 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 203 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. As médias anuais que se situavam em torno do dobro do padrão (93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) no primeiro quinquênio, reduziram-se a valores muito próximos ao padrão no segundo quinquênio (58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Também em Vila Parisi são observadas reduções das médias dos valores máximos no primeiro quinquênio - 493 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - para 408 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no segundo. A média das médias anuais do primeiro quinquênio, 164 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, foi reduzida a 127 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Resumidamente pode-se afirmar que ocorreram significativas reduções de partículas inaláveis na estação Centro e, apesar de sempre serem observadas violações do padrão diário, os padrões anuais estão próximo de serem obedecidos. Na Vila Parisi reduções consistentes são observadas no que tange às máximas diárias como às médias anuais mas, tais reduções ainda estão longe de levar as concentrações presentes ao atendimento dos padrões.

Os dados de PTS tem seu comportamento apresentado na Tabela 7.

Verifica-se que na estação Centro as primeiras máximas diárias no geral estão acima do padrão diário (240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e que apenas em 86, 89 e 90 este padrão é respeitado. As médias anuais de todo o período sobrepõem o padrão anual (80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) porém ocorre uma queda quando são analisados os dois quinquênios, atingindo-se uma média de 92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no segundo quinquênio. A importância relativa deste valor pode ser exemplificada com os dados gerados na cidade de São Paulo em 1990¹³ onde se verifica que em quatro pontos de amostragem os valores obtidos são maiores que nesta estação de Cubatão. Na Vila Parisi os dados obtidos são extraordinariamente altos,

Tabela 7 - Dados de PTS em Cubatão - 1982 a 1990.

Local	Valores ¹											MAQ ¹	MAQ ²
		82	83	84	85	86	87	88	89	90			
Centro	Max.dia ⁴	302	306	253	360	220	339	327	229	217		395	266
	MGA ⁵	106	85	112	101	101	87	96	91	85		100	92
V. Parisi	Max.dia	1914	1006	890	691	628	516	577	598	453		1125	554
	MGA	243	188	280	237	248	207	191	245	198		237	217

1 - unidade = $\mu\text{g}/\text{m}^3$

2 - Média aritmética primeiro quinquênio

3 - Média aritmética segundo quinquênio

4 - Máximo valor diário medido no ano

5 - Média geométrica anual

principalmente os do início da década. O valor máximo diário ($1914 \mu\text{g}/\text{m}^3$) obtido em 1982 chega a ser oito vezes maior que o padrão legal. De uma forma geral os máximos diários tem sido reduzidos paulatinamente, ano a ano, o que pode também ser verificado pela observação das médias quinzenais. Já o mesmo não pode ser dito em relação às médias anuais, uma vez que estando sempre muito acima do padrão, a redução observada nas médias dos dois quinquênios, apesar de real é de pequena monta. Os altos valores diários sem dúvida caracterizam situações de episódios agudos, onde estados de Alerta ($625 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e Emergência ($875 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foram atingidos em Vila Parisi. Tais estados são declarados, com suporte legal^{15,6}, quando são atingidos os níveis citados e as previsões meteorológicas indicam a continuidade de condições desfavoráveis à dispersão de poluentes. Até a implantação da nova legislação em 1990, o parâmetro estipulado para a declaração dos estados devido a material particulado, era a PTS. Tal parâmetro, medido pelo amostrador de grande volumes⁴ possui a desvantagem de ter seus dados conhecidos somente 24 horas após a coleta das amostras. Esta metodologia não pôde ser adotada para a declaração de episódios uma vez que se correria o risco de deixar a população exposta a níveis elevados, sem uma ação imediata de controle. Por esse motivo foi adotado o procedimento de declarar os episódios em função de medições automáticas de partículas inaláveis, transformando os dados de PI em PTS através de uma correlação empírica baseada em medições paralelas com os dois métodos e efetuadas por longo tempo²⁹. Tal procedimento possui a vantagem de poder ser acompanhado em tempo real, a cada hora, a evolução do episódio com consequente tomada de medidas corretivas de imediato. Os episódios declarados em Vila Parisi entre 1984 e 1991 (estados de Alerta e Emergência) podem ser verificados na Tabela 8.

Tabela 8 - Episódios de poluição do ar em Vila Parisi.

Ano	Alerta	Emergência	Total
1984	12	01	13
1985	08	01	09
1986	01	00	01
1987	03	00	03
1988	04	00	04
1989	00	00	00
1990	01	00	01
1991	02	01	02

Sempre foi o material particulado o causador de todos os episódios. Até 1990 o parâmetro utilizado foi a PTS e, com a alteração da legislação, a partir de 1990 adotou-se a PI, parâmetro que se mostrou mais rigoroso que a PTS. A tabela mostra uma redução efetiva dos episódios no período, o que aliás é coerente com observação anterior que as máximas anuais estão sendo reduzidas paulatinamente.

Além do monitoramento efetuado em Vila Parisi e no Centro, outras medições de material particulado foram efetuadas na área de Cubatão. No bairro de Vila Nova o monitoramento iniciou-se em 1988 e no período de observação, apresentou máxima diária de $143 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1990) e maior média anual de $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ indicando que no local os padrões são praticamente obedecidos. O estudo de 1982 no Jardim Zanzalá¹⁴ mostrou que os dados diários de PTS e de PI atendem ao padrão diário. No estudo de 1984 no Vale do Mogi³⁰ verificou-se que tanto a PI como a PTS não atendem os padrões legais. Os padrões de PTS foram ultrapassados em 46 dias, atingiu-se por 10 vezes o estado de Atenção e uma vez o estado de Alerta. Como a Vila Parisi está localizada na frente deste vale não

é de se estranhar a degradação por material particulado observada. Também em 1984 um estudo foi efetuado no Vale do Quilombo, que é contíguo ao Vale do Mogi. Ressalte-se que no período de estudo a Vila Parisi atingiu níveis de Emergência. O material particulado analisado foi PI e os valores obtidos sempre estiveram abaixo dos padrões legais sendo o maior valor diário de $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e uma média de $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No estudo de 1985¹⁸ com duas estações no vale do Mogi e duas no planalto, observou-se que as estações do Vale do Mogi apresentaram índices relativamente altos porém sempre menores que os observados na Vila Parisi. Nas estações do Planalto observaram-se concentrações sempre abaixo do padrão legal. Em 1987 foram repetidas as medições no planalto³¹ e foram confirmados os níveis abaixo do padrão. Ainda em 1987, estudo na serra³² na região de influência da área urbana (caminho do Mar) mostrou que este local não está sujeito a níveis elevados de material particulado, sendo que as concentrações observadas sempre estiveram abaixo do padrão.

O conjunto de estudos até hoje efetuados permite ter uma visão clara do material particulado em Cubatão. Áreas afastadas da região da Vila Parisi, como Jardim Zanzalá e altos da Serra não apresentam níveis que comprometam a qualidade do ar. Mesmo o Vale do Quilombo, apesar de próximo a Vila Parisi, apresenta níveis de particulados baixos em relação ao padrão. O centro urbano apresentou valores altos que hoje já se encontram menores, estando já próximos ao padrão. A Vila Parisi que apresentava níveis extremamente elevados, apesar de reduções consistentes ainda apresenta níveis muito acima dos padrões brasileiros.

Estudos de caracterização. Pelo fato de os materiais particulados não possuírem "personalidade", estudos de caracterização são importantes para que possam ser identificadas as substâncias que o constituem e dessa forma verificar não só seus componentes tóxicos mas também, através de modelos, verificar quais as fontes que mais contribuem na composição deste poluente. Em 1977 foram efetuadas medições tanto no Centro como em Vila Parisi³³ pelo método de amostrador de grandes volumes AGV e pelo método de refletância, este último medindo apenas o índice de fumaça. Em que pese os dois métodos não se correlacionarem³⁴, os dados de refletância são um indicador do nível de material particulado carbonáceo na atmosfera³⁵, e portanto um bom indicador das emissões de processos de combustão. Como os dados de refletância se mostraram extremamente baixos em relação aos gerados pelo AGV já na época foi possível concluir que a parcela proveniente de fontes de combustão era pequena em relação a outras fontes. Em 1978³⁶ foi observado que, em comparação com os dados de São Paulo, em Cubatão as taxas de sulfatação eram relativamente altas para concentrações de SO_2 relativamente baixas. Analisando as possíveis interferências na taxa de sulfatação, foi levantada a hipótese da deposição de sulfato finamente dividido no dispositivo de PbO_2 . Esta hipótese foi confirmada e pela primeira vez foi comprovada a importância do sulfato na formação do particulado de Cubatão. Foram obtidos dados de PTS de $432 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para um conteúdo de sulfato de $186 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (43%) e para PTS $727 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um sulfato de $104 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (14%). Em 1982, foi observado que o maior dado de PTS já obtido até hoje, $1914 \mu\text{g}/\text{m}^3$ continha "apenas" $49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de sulfato (2,6%) e correspondia a uma concentração de $281 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de partículas inaláveis. Este último dado mostra que o episódio ocorreu basicamente devido a presença de partículas grandes (maiores que $10 \mu\text{m}$). Os dados apresentados também mostram que concentrações elevadas de material particulado podiam conter ou não concentrações elevadas de sulfato. Isto significa dizer que na ocasião, uma ação de controle dirigida apenas às fontes causadoras de altas concentrações de sulfato, eliminaria alguns problemas mas não todos. Foi verificada então a necessidade de um estudo mais sofisticado da composição dos particulados, princi-

palmente com o fito de associar as concentrações obtidas com as fontes de emissão.

Em 1984 foi efetuado o primeiro estudo de Cubatão com a aplicação do modelo receptor Balanço de Massas Químicas³⁷. Para tanto foram coletadas amostras ambientais e amostras das fontes nas frações PF, PG e PTS. O mesmo estudo foi refeito em 1990³⁸. Em ambos os estudos, na estação Centro, as concentrações dos metais tóxicos (Pb, Cd, Hg) foram em geral extremamente baixas ou até mesmo abaixo dos limites de detecção dos métodos analíticos. Relacionando-se as concentrações das espécies obtidas no ambiente com as características das fontes através de modelo receptor foi possível verificar que as principais fontes de material particulado no Centro foram os veículos e as poeiras de rua. Algumas fontes industriais se manifestam em concentrações de no máximo 8%. As observações dos dois trabalhos revelam que no período de estudo de 1990, as concentrações de partículas foram menores que as observadas em 1984, as concentrações de sulfato de amônio foram aproximadamente iguais, implicando portanto numa maior participação percentual deste componente que hoje se encontra com uma contribuição média de 16% na PTS e de 40% na PF. Os dois estudos referidos abrangeram também a Vila Parisi onde, similarmente, os metais pesados se apresentaram em baixas concentrações ou abaixo do limite de detecção. A aplicação do modelo receptor revelou que as poeiras de rua e os veículos possuem participação percentual menor em Vila Parisi que no Centro. A participação industrial se faz mais marcante em Vila Parisi. A comparação dos dois estudos mostra que houve redução na contribuição típica das fábricas de fertilizantes e um aumento relativo da contribuição das outras indústrias, isto em todas as frações analisadas - PF, PG e PTS. Significante aumento relativo foi notado em relação ao sulfato, que no último estudo revelou contribuições médias de 14,8% na PTS, 11,2% na PG e 40% na PF. Uma breve discussão deve ser feita sobre os sulfatos, cuja presença é notada de longa data. Pelo fato de ser um poluente que tem se apresentado preponderantemente na moda fina, sua origem pode ser atribuída à formação secundária de sulfato de amônio através dos precursores NH_3 e SO_2 . Pelo material manipulado nas indústrias de fertilizantes, estas podem ser as principais emissoras do sulfato de amônio primário. Por essa razão, quando da aplicação do modelo Balanço de Massas Químicas em Cubatão, os sulfatos são colocados numa categoria indefinida pois ainda não foi possível comprovar sua origem, se primária ou secundária. Caracteriza-se uma situação diferenciada da cidade de São Paulo onde os sulfatos não explicados pelas fontes da região, são atribuídos como secundários. Em Cubatão, muito provavelmente são originários de ambos os processos, restando averiguar qual dos dois é mais significativo. No entanto, continua sendo intrigante a presença marcante de sulfato de amônio em Vila Parisi, presença que também se faz notar em locais mais afastados como Jardim Zanzalá, que possui pequena influência de outros poluentes notados na área industrial. Estudos em andamento, com medições de espécies químicas presentes na água de chuva, tem mostrado que o sulfato de amônio é de forma destacada o seu principal constituinte no Vale do Mogi, em Paranapiacaba e também no Vale dos Pilões, onde se apresenta na ordem de grandeza do sal marinho. Os estudos de deposição mista (chuva mais poeira sedimentável) efetuados em 1985¹⁸ e 1987¹⁹ também mostraram a preponderância do sulfato em relação a outros constituintes. Resumidamente os estudos de caracterização mostraram a baixa incidência de metais pesados na atmosfera de Cubatão. O modelo receptor revelou que no Centro, as principais fontes são os veículos e as poeiras de rua, mas uma fração não desprezível provém de fontes industriais. Em Vila Parisi as principais fontes são as indústrias sendo o grupo de fertilizantes o que mais se destaca, sem contudo ser desprezível o material particulado proveniente de outras fontes industriais. o sulfato de amônio está presente em toda a

região em concentrações relevantes, porém se destaca fortemente em Vila Parisi. Até agora não foi possível esclarecer com segurança a origem principal deste contaminante.

ALGUNS EPISÓDIOS DE VILA PARISI. Os primeiros episódios declarados em Cubatão datam de 1984, e foram descritos^{39,40} de forma a caracterizar principalmente fatores meteorológicos que atuaram naquela situação. Nestes estudos foi possível verificar que para a emissão local, os fatores topográficos e de clima da região são determinantes para ocorrerem os episódios. O quadro geral da ventilação de superfícies mostra a presença de brisa terrestre durante a noite (direção de ventos norte-nordeste) quando os ventos sopram do fundo do Vale do Mogi em direção à Vila Parisi. Durante o dia, há predominância da brisa marítima (direção sul-sudoeste) com os ventos dirigindo-se da Vila Parisi ao Vale do Mogi. O aumento das concentrações de material particulado associa-se à presença de anticiclones tropicais que permanecem semi-estacionários por longos períodos, normalmente vários dias. A atmosfera torna-se então bastante estável, aumenta a frequência e duração das inversões térmicas de baixa altitude (nível do solo) e os ventos de superfície são de baixa velocidade com predominância de calmaria. Essa quadro só é alterado quando da entrada de frentes, mesmo com fraca intensidade. A persistência de um quadro meteorológico adverso e o conseqüente aumento de concentrações a níveis intoleráveis fez com que fosse instituído o "Plano de Ação de Emergência para Episódios Críticos de Poluição do Ar em Cubatão"⁴¹ que torna possível a paralisação parcial ou mesmo total das principais fontes de material particulado durante a ocorrência de episódios críticos. Essa descrição da interação entre os fatores meteorológicos e de emissões foram importantes para se entender os fenômenos que determinam a ocorrência de um episódio. Tal entendimento foi sendo aprimorado paralelamente ao desenvolvimento do plano de controle, culminando com a análise do episódio ocorrido em 1991 - um estado de Emergência em 02/07/91. O desenvolvimento das técnicas de amostragem e análise permitiram um estudo mais detalhado do episódio⁴². As concentrações horárias de PI partiram de $384 \mu\text{g}/\text{m}^3$ às 21:00 horas e atingiram valores estimados de $2718 \mu\text{g}/\text{m}^3$ às 3:00 horas. Ao mesmo tempo as análises químicas das amostras horárias revelaram concentrações de sulfato de amônio de $83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ às 21:00 horas, que corresponde a cerca de 20% da massa de PI, valor usual em Vila Parisi. Tal valor elevou-se a $1551 \mu\text{g}/\text{m}^3$ às 3:00 horas, correspondendo a cerca de 60% da PI. Com estes dados foi possível demonstrar que as medidas de 24 horas, que alcançaram $620 \mu\text{g}/\text{m}^3$, causando o estado de Emergência, não chegariam mesmo ao estado de Alerta caso os excessos de sulfato de amônio não fossem verificados. Considerando a meteorologia daquele momento, os dados obtidos na área de Cubatão Centro, os dados de outros poluentes em Vila Parisi, o brusco aumento das concentrações (saltou-se do estado de Atenção ao de Emergência em apenas duas horas) e a presença marcante de um componente emitido tipicamente pelas indústrias de fertilizantes, foi possível caracterizar que o episódio ocorrido foi uma manifestação típica do descontrole da emissão potencial que se tornou no caso, uma emissão real. Obviamente essa única observação não permite generalizações de que o sulfato de amônio é sempre o responsável pelo surgimento de episódios em Cubatão. Permite sim comprovar que a área de Cubatão, aceita como "sob-controle", pode estar sujeita a manifestações do potencial emissor e portanto a vigilância permanente deve ser efetuada em Cubatão.

CONCLUSÕES

Os poluentes estudados em Cubatão, de forma sistemática e por períodos de tempo adequados, apresentaram as seguintes características na década de 80:

Dióxido de enxofre. Chegou a ser um poluente que mere-

ceu preocupações no início da década. Hoje se encontra sob controle e seus níveis estão sempre abaixo de todos os padrões legais. Não é um poluente primário importante na área.

Monóxido de Carbono. Como poluente típico de áreas urbanas, nunca se manifestou em concentrações que pudessem indicar como sendo um problema da região de Cubatão.

Dióxido de Nitrogênio. Sempre se manifestou em concentrações abaixo do padrão. Como precursor dos oxidantes fotoquímicos, mereceu atenção em termos de controle.

Ozônio. Apresenta-se na área de forma sistemática e pode ser considerado um dos possíveis causadores dos danos à vegetação local.

Gás Sulfídrico. Presença quase sempre dentro dos níveis de referência. Eventualmente se manifesta de forma intensa por pequenos períodos, caracterizando um profundo incômodo à população.

Amônia. Encontrado em altas concentrações em Vila Parisi até meados de 80, reduzidas a cerca de 50% no último quarto da década. Necessita nova avaliação para se conhecer o nível de redução atual.

Fluoretos. Tanto os sólidos como os gasosos se manifestaram em altas concentrações principalmente em Vila Parisi e Vale do Mogi. Por serem altamente fitotóxicos, atribue-se a ele parte da responsabilidade pela degradação vegetal na Serra do Mar. Em que pese ter havido redução de suas concentrações, os níveis atuais possivelmente ainda são agressivos às plantas e somente os estudos em andamento sobre as espécies vegetais locais podem dar uma resposta satisfatória às incertezas ainda presentes.

Material particulado. Poluente que se manifesta com maior intensidade, principalmente em Vila Parisi e causador dos muitos episódios ocorridos na área. No Centro se encontra com tendência de decréscimo, apontando para o atendimento dos padrões, possuindo mesmo níveis inferiores a algumas áreas da Região Metropolitana de São Paulo. Na Vila Parisi observa-se decréscimo consistente, ocorrendo uma diminuição dos valores máximos diários e das médias anuais. No entanto, apesar da tendência de queda em qualquer dos parâmetros considerados (PI ou PTS), os valores ainda se encontram extremamente elevados e muito acima dos padrões legais brasileiros. A área pode ser considerada super-saturada em relação a este poluente, indicando ser uma temeridade qualquer expansão industrial no local.

COMENTÁRIO FINAL

O plano de controle das fontes primárias está praticamente concluído, restando controlar apenas uma pequena parte das fontes. Em que pese terem sido constatadas reduções significativas nas emissões atmosféricas, a qualidade do ar continua sendo problemática na área de Vila Parisi. Por isso, o exemplo de Cubatão deve ser observado com cuidado principalmente pelos planejadores do "desenvolvimento", atentando para o fato de que um alto adensamento industrial principalmente em local inadequado pode criar situações ambientais de solução muito difícil. Não há tecnologia que possa suprimir totalmente as emissões, sempre ocorrendo a existência de emissões remanescentes que, por menores que sejam, podem ainda causar problemas. Some-se a isso que o potencial poluidor de uma área pode ser contido mas está sempre presente, como revelou o episódio de 1991. Isso tudo aponta para a necessidade de implementação de um programa de monitoramento contínuo das fontes de emissão, como forma de complementar o atual plano de controle.

REFERÊNCIAS

1. Comissão Especial para Restauração da Serra do Mar; *Ações para a restauração da Serra do Mar*, CETESB, 1986.

2. CEPIS; *Red. Panamericana de muestreo normalizado de la contaminacion del aire - Manual de operaciones*, Organización Panamericana da Saúde, 1970.
3. ABNT; *NBR9546*, 1986.
4. ABNT; *NBR9547*, 1986.
5. SÃO PAULO, DECRETOS E LEIS ETC; *Decreto n. 8568 de 8 de Setembro de 1976*, D.O. Estado de São Paulo, 09/09/1976.
6. BRASIL, DECRETOS E LEIS ETC.; *Resolução n. 3 - CONAMA de 28/06/1990*.
7. CETESB; *Relatório de Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e Cubatão em 1984*, CETESB, 1985.
8. CETESB; *Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e Cubatão em 1985*, CETESB, 1986.
9. CETESB; *Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e Cubatão em 1986*, CETESB, 1987.
10. CETESB; *Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e Cubatão em 1987*, CETESB, 1988.
11. CETESB; *Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e Cubatão em 1988*, CETESB, 1989.
12. CETESB; *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*, 1989, CETESB, 1990.
13. CETESB; *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo em 1989*, CETESB, 1991.
14. CETESB; *Avaliação da Qualidade do Ar no Jardim Zanzalá - Cubatão em 1982*, CETESB, 1983.
15. ALONSO, C.D. et alii; *Levantamento da Distribuição de Dióxido de Enxofre na Atmosfera de Cubatão*, 13º Congresso da ABES, Maceió 1985.
16. CETESB; *Determinação da Taxa de Sulfatação pelo Método da Placa Alcalina*, Cubatão 1977.
17. CETESB; *Avaliação da Qualidade do Ar no Vale do Rio Quilombo - Cubatão*, CETESB 1985.
18. CETESB; *Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar - 1ª etapa - Vale do Mogi*, CETESB, 1986.
19. ALONSO, C.D. et alii; *Poluentes Atmosféricos na Serra do Mar - Cubatão - Comparação entre os Níveis de 1987 e 1985*, 40ª Reunião Anual da SBPC, 1988.
20. ALONSO, C.D. et alii; *Distribuição de Dióxido de Nitrogênio e Fluoretos Gasosos em Cubatão*, 37 Reunião Anual da SBPC, 1985.
21. CETESB; *Estudo da Origem e Formação de Oxidantes Fotoquímicos em Cubatão*, CETESB, 1984.
22. POMPEIA, S.; *Comunicação Pessoal*.
23. STERN, A.C.; *Air Pollution 3rd Edition*, Academic Press, New York, 1976.
24. CETESB; *Vila Parisi: Fluoretos e Gás Sulfídrico*, CETESB, 1982.
25. CETESB; *Cubatão Residencial: Fluoretos e Gás Sulfídrico*, CETESB, 1982.
26. CETESB; *Avaliação de Gás Sulfídrico no Conjunto Poliesportivo de Cubatão*, CETESB, 1988.
27. CETESB; *Estudo de Amônia na Atmosfera de Cubatão*, CETESB, 1986.
28. WORLD HEALTH ORGANIZATION; *Environmental Health Criteria Nr. 36; Fluorine and Fluorides*. WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1984.
29. Godinho, R.; *Estudo Comparativo entre Medições de Poeira em Suspensão na Atmosfera Efetuados pelo Método do Amostrador de Grande Volumes e pelo Método de Atenuação Beta*, 13º Congresso da ABES, Maceió 1985.
30. CETESB; *Avaliação da Qualidade do Ar no Vale do Rio Mogi - Cubatão em 1984*, CETESB, 1986.
31. CETESB; *Avaliação da Qualidade do Ar em Paranapiacaba em Julho/87*, CETESB, 1987.
32. CETESB; *Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar - Cubatão - 2ª etapa*, CETESB, 1988.
33. CETESB; *Avaliação da Qualidade do Ar em Cubatão em 1977*. CETESB, 1978.

- 34.GODINHO, R. et alii; *Estudo Comparativo entre Medições de Poeira em Suspensão na Atmosfera Efetuadas pelo Método do Amostrador de Grandes Volumes e pelo Método da Refletância*, 13º Congresso ABES, Maceió, 1985.
- 35.ALONSO, C.D.; *Levels of Particulate Carbonaceous Material in São Paulo - Brasil, an Historical Data Base*, Tese de Mestrado, Universidade da Carolina do Norte, Estados Unidos, 1989.
- 36.CETESB, *Estudo Visando a Redução do Número de Estações Menores Instaladas na Região da Grande São Paulo*, CETESB, 1979.
- 37.NEA/CETESB; *Cubatão Aerosol Source Apportionment Study*. NEA/CETESB, 1985.
- 38.CETESB; *Estudo de Caracterização dos Aerossóis de Cubatão (ECACUB-91)*, (2 vol.), CETESB, 1991.
- 39.OLIVEIRA V.V. et alii; *Episódios Agudos de Poluição do Ar em Cubatão - Maio a Dezembro de 1984*, 13º Congresso da ABES, Maceió, 1985.
- 40.OLIVEIRA S., SAGULA, M.A.L.A.; *Episódios Agudos de Poluição do Ar em Cubatão devido a Ocorrência de Condições Meteorológicas Críticas para a Dispersão dos Poluentes*, CETESB, 1984.
- 41.CETESB; *Plano de Ação de Emergência para Cubatão*, CETESB, 1984.
- 42.CETESB; *Esclarecimento do Episódio Ocorrido em Cubatão - Vila Parisi em 02/07/1991*, CETESB, 1991.
- 43.CETESB; *Ação da CETESB em Cubatão*, CETESB, 1991.

Publicação financiada pela FAPESP