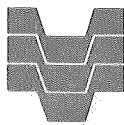


22/11  
S2-11A



**CETESB**

**COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL**

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL  
BIBLIOTECA Prof. Dr. Luiz Garcez  
Av. Prof. Frederico H. de Azevedo, 1.500 - Pinheiros  
06489-900 - SÃO PAULO - BRASIL

ESTUDO DO EPISÓDIO DE EMERGÊNCIA  
OCORRIDO EM CUBATÃO - VILA PARISI EM 1994  
18º CONGRESSO ABES

CLASS	
A TOR	
MBD	31253

INSTITUTO BRASILEIRO DE PESQUISA TECNOLÓGICA



INSTITUTO

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO AMBIENTAL

INSTITUTO BRASILEIRO DE PESQUISA TECNOLÓGICA  
 DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO  
 LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO  
 AV. DAS NAÇÕES UNIDAS, S/N - JARDIM BOTÂNICO  
 SÃO PAULO - SP

Stamp

# Estudo do Episódio de Emergência Ocorrido em Cubatão - Vila Parisi em 1994

Jesuino Romano

- . Bacharel em química - Universidade de São Paulo.
  - . Treinamento e especialização em poluição do ar na Alemanha (ISAS - Dortmund).
  - . Trabalha na CETESB desde 1978 ocupando atualmente o cargo de gerente do Setor na área de Avaliação da Qualidade do Ar. Possui trabalhos apresentados em congressos e revistas nacionais e internacionais.
- CETESB - Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - São Paulo/SP - CEP 05489.900.

Claudio Darwin Alonso

- . Bacharel em química - Universidade de São Paulo.
  - . Mestre em Ciências de Saúde Pública (Poluição do Ar) na Universidade da Carolina do Norte - Estados Unidos.
  - . Cursos de especialização em poluição do ar nos Estados Unidos - USEPA e NEA.
  - . Trabalha na CETESB desde 1976 ocupando atualmente o cargo de gerente do Departamento de Qualidade Ambiental e Padrões. Possui trabalhos apresentados em congressos e revistas nacionais e internacionais.
- CETESB - Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - São Paulo/SP - CEP 05489.900.

Carlos Ibsen Vianna Lacava

- . Bacharel em meteorologia - Universidade Federal de Pelotas/RS.
  - . Mestre em Meteorologia pela Universidade Federal da Paraíba.
  - . Trabalha na CETESB como meteorologista desde 1992. Possui trabalhos apresentados em congressos.
- CETESB - Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - São Paulo/SP - CEP 05489.900.

Maria Helena R. B. Martins

- . Bacharel em química - Universidade de São Paulo.
  - . Curso de especialização em poluição do ar nos Estados Unidos (Universidade de Rutgers - PNUD).
  - . Curso de especialização em poluição do ar no Japão (ICCET - Yokkaichi).
  - . Trabalha na CETESB desde 1983, ocupando atualmente o cargo de gerente de setor na área de Avaliação da Qualidade do Ar. Possui trabalhos apresentados em congressos e revistas nacionais e internacionais.
- CETESB - Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - São Paulo/SP - CEP 05489.900.

## RESUMO

Entre os dias 31/8 a 1/9/94, foi decretado o estado de emergência em Cubatão-Vila Parisi, quando as médias de 24 horas de Partículas Inaláveis atingiram concentrações acima de  $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Estas amostras de poeira foram analisadas via fluorescência de raios-X, cromatografia iônica e espectrofotometria, e os resultados encontrados indicaram altas concentrações de sulfato e amônio.

A relação estequiométrica entre o sulfato e o amônio, indicou que o composto presente na atmosfera era o sulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que chegou a representar valores da ordem de 77% da massa das partículas inaláveis, às 8 horas do dia 1/9/94.

Através de uma análise mais profunda, levando-se em consideração os dados meteorológicos, foi possível caracterizar a responsabilidade de um único tipo de fonte na decretação do “estado de emergência”.

Palavras-chave - Cubatão, Poluição do Ar, Estado de Emergência

### 1. - INTRODUÇÃO

Cubatão na década de 80 ganhou fama nacional e internacional como a cidade mais poluída do mundo, devido aos altos níveis de poluição do ar ali observados.

Muitas das denúncias dos movimentos ecológicos das décadas de 70 e 80 consistiam em generalizações não sustentadas pelo conhecimento científico já existente na época, como considerar a região de Cubatão como um todo em termos de poluição atmosférica quando na verdade a área urbana se distingue significativamente da área industrial. Hoje, a área urbana de Cubatão possui qualidade do ar melhor que a de alguns bairros da região metropolitana de São Paulo<sup>1</sup>. Entretanto, problemas sérios existiram e ainda existem na área industrial de Vila Parisi, onde os índices de poluição do ar atingiram valores extremamente altos, sendo hoje menores, mas ainda motivo de constante vigilância por parte da CETESB.

Cubatão possui uma extensão territorial de 162 km<sup>2</sup> com aproximadamente 90.000 habitantes, situando-se no litoral de São Paulo a 44 km da capital e a 12 km de Santos. Estende-se ao longo da costa e é contornado por colinas e montanhas em forma de “U”, que são cobertas por floresta tropical. As montanhas chegam a alcançar 700 a 1000 metros acima do nível do mar. Devido a sua localização, o fluxo de ventos dentro da área de Cubatão é altamente influenciado pela topografia local, sob todas condições meteorológicas<sup>2</sup>. A região possui 21 indústrias prioritárias, em termos de controle, que totalizam 260 pontos de emissão as quais apresentam uma estimativa de emissão de material particulado de 31.700 toneladas/ano (1990). Esta relação de fontes inclui: 11 indústrias químicas/petroquímicas, 7 fábricas de fertilizantes, uma fábrica de mineral não metálico, uma fábrica de papel e papelão e uma fábrica de cimento.

A qualidade do ar em Cubatão é determinada quase que exclusivamente por fontes industriais. Este fato pode ser confirmado pelos baixos níveis registrados para os poluentes relacionados com veículos automotores.

Dentre os poluentes monitorados em Vila Parisi, o material particulado é o que se manifesta com maior intensidade, destacando-se dos demais. Concentrações altas de partículas em suspensão ocorrem predominantemente no período de maio a setembro.

Em função dos altos teores de material particulado, foi implantado efetivamente na área de Cubatão em 1984, o Plano de Prevenção de Episódios Agudos de Poluição do Ar, resultando na declaração de estado de "Alerta" e "Emergência", como pode ser observado na tabela 1, onde são apresentados os episódios ocorridos na área de Vila Parisi.

TABELA I - NÚMERO DE ESTADOS DE ALERTA E EMERGÊNCIA DECLARADOS EM VILA PARISI-CUBATÃO<sup>2</sup>

ANO	ALERTA	EMERGÊNCIA
84	12	1
85	8	1
86	1	0
87	4	0
88	3	0
89	0	0
90	1	0
91	2	1
92	0	0
93	0	0

Nestas ocasiões, o plano para redução das emissões é acionado pela CETESB até que as concentrações de material particulado alcancem níveis aceitáveis para a área.

Em função do plano de controle que vem sendo executado ao longo destes anos, as concentrações de pico do material particulado tiveram um declínio e as médias anuais, muito embora continuem acima dos padrões, apresentam uma tendência de decréscimo. Há que se ter sempre em mente que o fator meteorológico pode influenciar grandemente no comportamento das concentrações, o que torna necessária a observação de vários anos de dados para se poder tirar conclusões definitivas. Pode-se afirmar que o problema de poluição do ar em Cubatão, a despeito de sua complexidade está equacionado, e parte substancial dos planos de controle das fontes industriais já está consolidada. Deve-se dar toda ênfase ao cumprimento das metas programadas, bem como estabelecer um rígido programa de manutenção das reduções obtidas.

Dada a grande quantidade de equipamentos de controle instalados é de fundamental importância um programa de vigilância sobre as condições de funcionamento destes sistemas, uma vez que, tão importante quanto a instalação do sistema de controle são sua operação e manutenção adequada.

## 2 - OBJETIVO

Este estudo tem como objetivo, esclarecer a causa das altas concentrações de Partículas Inaláveis em Cubatão - Vila Parisi, em 31/08 e 01/09/94, quando foi decretado o estado de emergência neste local (média de 24 horas de PI maiores que  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), tendo a concentração de Partículas Inaláveis - PI (média de 24 horas) alcançado o valor de  $821 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 3 - ASPECTOS METEOROLÓGICOS

Entre os dias 30/08 e 01/09, a atuação de uma crista do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul no Sudeste do Brasil e de um sistema frontal sobre o Rio Grande do Sul provocou condições de grande escala (escala sinótica) favoráveis a ocorrência de ventos fracos e muitas horas de calmaria sobre o Estado de São Paulo. Situações sinóticas como esta ocorrem diversas vezes durante os meses de inverno e favorecem condições de estagnação do ar.

Analisou-se a variação horária do vento local em superfície (direção e velocidade) na estação da Rede Telemétrica da CETESB em Vila Parisi, por ser este um fator determinante e de influência direta na dispersão dos poluentes.

Observou-se que entre às 18h do dia 31 e 09h do dia 01 (período em que foram observados picos elevados de concentração de PI) ocorreram das 18h às 23h ventos fracos de direção SSW e SW; às 0h e 01h foi observado vento inferior a 0,5 m/s (calmaria); o vento manteve-se bastante fraco de direção variável (SSW, N, NE) até as 09h, sendo observado mais um horário de calmaria às 05h. Às 10h o vento intensificou-se (1,9 m/s) à partir deste horário começou a soprar de SSW, preferencialmente.

Condições meteorológicas, de grande escala e locais, desfavoráveis à dispersão ocorrem com certa frequência durante os meses de inverno, não justificando pois, somente com a análise destes parâmetros, os elevados índices observados em Vila Parisi no período.

### 4 - ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As amostras de poeira (média de 1 hora) coletadas durante este episódio, foram analisadas via fluorescência de raios-X e cromatografia iônica, bem como por espectrofotometria visível. O quadro abaixo mostra os principais componentes analisados por estas técnicas:

TABELA II - ELEMENTOS ANALISADOS

TÉCNICA	ELEMENTOS
Fluorescência por raios-X	Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Pb, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn.
Cromatografia iônica	F, Cl <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Espectrofotometria visível	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

O cálcio e magnésio foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica, o sódio e potássio por espectroscopia de emissão de chama e o ferro e amônio foram analisados por espectroscopia UV/Visível.

## 7 - RESULTADO E DISCUSSÃO

### 7.1 - DEPOSIÇÃO ÚMIDA

#### 7.1.1 - PRECIPITAÇÃO

A precipitação total durante o período foi de 1396 mm, o que está de acordo com dados da região que são de 1200 a 1300 mm de chuva por ano (média de 30 anos)<sup>5</sup>. Ocorreu maior índice de precipitação nos meses de verão do que nos meses de inverno, de acordo com o regime de chuvas típicas do Estado de São Paulo.

#### 7.1.2 - pH

Os resultados de pH da chuva são apresentados na Figura 1, e na Figura 2 estão na forma de distribuição por faixa. A distribuição não apresenta um claro valor central apresentando, no entanto, duas modas: uma em 4,8 e outra em 5,6. A média de pH observada foi de 5,04 e a mediana de 4,96, o que não caracteriza a existência de chuvas fortemente ácidas na região. Foram também observados valores de pH com um máximo de 6,01 e um mínimo de 4,47. O valor de 6,01 já pode ser considerado levemente alcalino para água de chuva e deve ter ocorrido devido à presença de espécies, tais como:  $NH_4^+$ ,  $Ca^{++}$ , etc.

As datas das figuras apresentadas, são as datas de início de cada amostragem, sendo que a primeira letra indica o mês e os outros dois dígitos representam os dias de instalação.

Apenas para comparação na Tabela 3 estão os valores de pH de deposição úmida encontrados em outras localidades do Estado de São Paulo.

TABELA 3 - VALORES DE pH ENCONTRADOS EM DIFERENTES LOCALIDADES<sup>6,7,8</sup>

LOCAL	DATA	pH-MÉDIA	pH-MEDIANA
PAULÍNIA	1993/1994	5,04	4,96
V.MOGI	1990/1992	5,98	5,96
PARANAPIACABA	1990/1992	5,18	5,03
PILÕES	1990/1992	4,98	4,96
SÃO PAULO(USP)	1988/1990	4,50	-
SÃO PAULO(PINH.)	1983/1985	5,30	-
SÃO PAULO(IBIRA.)	1992/1993	5,12	4,87

Observa-se que os valores encontrados em Paulínia (média de 5,04 e mediana 4,96) são da ordem de grandeza dos encontrados no Vale dos Pilões, local onde se presume que não haja praticamente influência urbana ou industrial<sup>3</sup>.

A média aritmética não é a melhor forma possível de caracterização de valores médios de pH, uma vez que o volume das amostras é variável e não considerado neste caso. Uma melhor representação é feita pela média ponderada pelo volume, sendo:

$$MPV = \frac{[H^+]_1 V_1 + [H^+]_2 V_2 + \dots + [H^+]_n V_n}{(V_1 + V_2 + \dots + V_n)}$$

Onde:

$[H^+]$  = concentração de  $H^+$  (mol/l)

$V_1, V_2, \dots, V_n$  = volume de chuva

MPV = média ponderada pelo volume

No caso da chuva em Paulínia, a MPV foi = 4,8, o que caracteriza apenas uma leve acidez. Tal valor também é bastante próximo da mediana dos pH (4,96).

### 7.1.3 - CONDUTIVIDADE

Os resultados de condutividade são apresentados na Figura 3. A condutividade é um bom indicador da contaminação da água por espécies iônicas apesar das altas condutâncias de  $H^+$  mascararem os resultados. A condutividade apresentou uma média de 15  $\mu S/cm$  e uma mediana de 14  $\mu S/cm$ . O valor máximo foi de 40  $\mu S/cm$  e o mínimo de 3  $\mu S/cm$ .

Não existe correlação entre pH e condutividade ( $R^2 \sim 0,5$ ), indicando que devem haver outras espécies importantes além de  $H^+$  para a determinação da contaminação da chuva.

### 7.1.4. - CÁTIONS

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos dos cátions medidos. Cabe ressaltar que para efeito do cálculo das médias e medianas, quando os valores estavam abaixo do limite de detecção foi utilizado metade deste valor.

TABELA 4 - VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS DOS CÁTIONS (mg/l)

CÁTIONS	MÉDIA	MEDIANA	MÁXIMA
$Ca^{++}$	0,30	0,13	3,20
$Fe^*$	0,11	0,04	0,62
$Mg^{++}$	0,04	0,0025	0,25
$NH_4^+$	0,94	0,49	11,83
$K^+$	0,15	0,10	0,80
$Na^+$	0,21	0,20	0,60

\*  $Fe$  total expresso como  $Fe^{++}$



8

Observa-se que as maiores concentrações dos cátions são as de  $\text{NH}_4^+$ , seguidas pelas de  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Na}^+$ .

Nas figuras de 4 e 5 são apresentados os resultados de concentração amônio e cálcio respectivamente.

### 7.1.5 - ÂNIONS

A determinação de espécies aniônicas é muito importante para uma melhor análise da contaminação da água de chuva, porque estas podem ser provenientes de ácidos, principalmente o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{--}$  que indicam a presença do ácido nítrico e sulfúrico, respectivamente.

Na Tabela 5 é apresentado um resumo dos dados encontrados.

TABELA 5 - VALORES MÉDIOS E MÁXIMOS DOS ÂNIONS (mg/l)

ÂNION	MÉDIA	MEDIANA	MÁXIMA
$\text{F}^-$	0,06	0,05	0,20
$\text{Cl}^-$	0,53	0,15	4,20
$\text{NO}_3^-$	1,34	1,00	6,10
$\text{SO}_4^{--}$	3,40	1,63	33,59

Observa-se que os valores mais altos (mediana) foram os de sulfato e nitrato, respectivamente.

Nas figuras de 6 e 7 são apresentados os resultados de concentrações de sulfato e nitrato respectivamente.

### 7.1.6 - RELAÇÃO CÁTIOS/ÂNIONS

Foi calculada a relação média cátions/ânions em mEq. (miliequivalente). A relação foi de 0,8 o que indica um leve excesso de ânions em relação aos cátions, o que pode ser explicado pela análise de apenas alguns poucos cátions.

## 8 - DEPOSIÇÃO MISTA

### 8.1 - CONCENTRAÇÃO X FLUXO

Dados de concentração se referem às medidas obtidas diretamente (mg/l), enquanto que os fluxos foram obtidos multiplicando-se a concentração pelo volume e dividindo-se pela área de coleta ( $\text{mg}/\text{m}^2/7$  dias). Desta forma, normalizaram-se os dados em função do volume de precipitação. O fluxo representa de forma mais adequada o grau de exposição das diferentes superfícies (solo, vegetação, etc.). Portanto, os dados obtidos tanto de precipitação como de deposição mista, serão assim representados. Mesmo porque não faz sentido falar de concentrações (mg/l) no caso da deposição mista uma vez que o coletor é colocado em campo já com um volume inicial de água e parte dela é evaporada durante a exposição.

## 5 - ANÁLISE DOS DADOS

### 5.1 - CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS INALÁVEIS EM VILA PARISI E VILA NOVA

Com o objetivo de verificar se o aumento das concentrações de PI em Cubatão no período, foi um fato generalizado ou não, foi construído o gráfico da figura 1 a partir dos dados de concentração horária de Partículas Inaláveis nas estações Cubatão - Vila Parisi, localizada na área industrial e Cubatão-Vila Nova, localizada na área urbana do município.

Pode-se verificar na figura 1, que enquanto as concentrações de PI aumentavam significativamente em Vila Parisi, em Vila Nova o mesmo não acontecia, mostrando que não havia correlação entre os dados dos dois locais. Isto indica que o aumento da concentração de PI não se deu em forma abrangente na região, ficando restrito à região de Vila Parisi e redondezas. Caso o aumento das concentrações em Vila Parisi fossem preponderantemente devido à estagnação atmosférica, aumento similar seria observado em Vila Nova.

### 5.2 ANÁLISE DAS PARTÍCULAS INALÁVEIS - VILA PARISI

O tipo de filtro utilizado para a coleta de amostra não permite a detecção de vários elementos com o limite de detecção adequado. Mesmo considerando esta limitação, o elemento químico que mais se destacou devido as suas altas concentrações, foi o enxofre, apresentando boa correlação com o sulfato analisado por cromatografia. A relação enxofre/sulfato das amostras mostrou que praticamente todo o elemento estava na forma de sulfato.

Destacaram-se também os altos teores de amônio encontrados (analisado por espectrofotometria). A relação estequiométrica entre o sulfato e o amônio indicou que o composto presente na atmosfera durante o episódio era o sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Na figura 2 são apresentadas as concentrações horárias medidas de PI e as concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  analisadas durante o episódio. Verifica-se que as concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  apresentam comportamento bastante semelhante às de PI.

Deve-se acrescentar que neste episódio, as concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  chegaram a representar valores da ordem de 77% da massa total de PI, às 8 horas do dia 1/9/94.

Em estudo realizado em Vila Parisi em 1991<sup>4</sup>, utilizando-se a técnica de Modelo Receptor, constatou-se que a contribuição média das fontes de sulfato de amônio nas Partículas Inaláveis era de 22,65%. As porcentagens de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  encontradas durante o episódio foram muito maiores do que este valor médio.

Para uma melhor visualização deste episódio foi efetuada uma projeção da concentração de PI, sem a presença destas altas concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Para tanto, estimou-se qual seria o comportamento da PI considerando-se o valor médio de sulfato de amônio de 22,65%, desprezando-se valores que excederam a isto.

Nas figuras 3 e 4 encontram-se as concentrações horárias medidas e estimadas, assim como seus reflexos nas médias móveis de 24 horas.

Observando-se a figura 4 pode-se concluir que caso os teores de sulfato de amônio não fossem tão elevados, o “estado de emergência” não seria atingido, mas sim somente o “estado de alerta” (médias de 24 horas maiores que 420 µg/m<sup>3</sup>).

Com base no exposto acima, caracterizou-se a responsabilidade de um único tipo de fonte na decretação do “estado de emergência”. Tal afirmativa foi reforçada pelos seguintes fatos:

- somente um componente das Partículas Inaláveis, neste caso (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, teve seus valores significativamente aumentados no período;
- a estação Cubatão-Vila Nova que se encontra próxima de Vila Parisi, e portanto sujeita às mesmas interferências de fatores meteorológicos, não apresentou um aumento significativo nas concentrações de PI.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Alonso, C.D. 1992. A Evolução da Qualidade do Ar em Cubatão. Revista Química Nova, vol. 15 nº 2.
- 2 - CETESB. 1994. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo.
- 3 - CONAMA. Resolução CONAMA 003/90 de 28/06/90.
- 4 - CETESB. 1991. Estudo de Caracterização dos Aerossóis - Cubatão - ECA CUB91 - vol. 1.

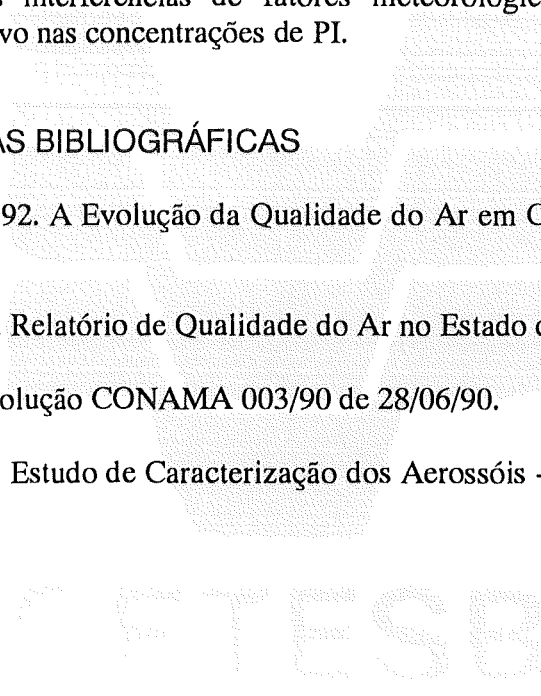


FIGURA 1 - CONCENTRAÇÃO DE PI EM VILA PARISI E VILA NOVA

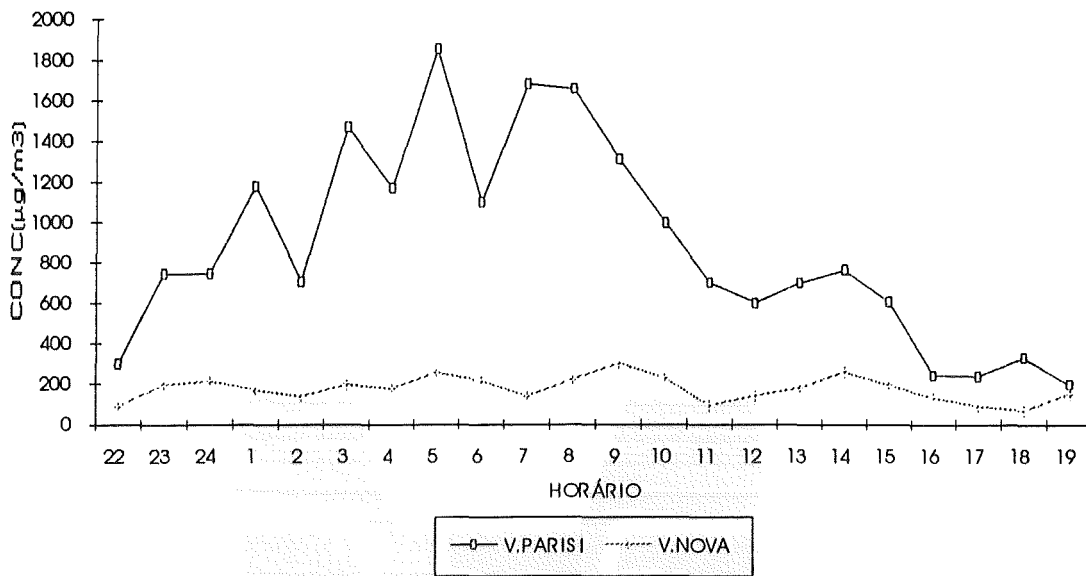


FIGURA 2 - CONCENTRAÇÕES HORÁRIAS DE PI E SULFATO DE AMÔNIO EM VILA PARISI

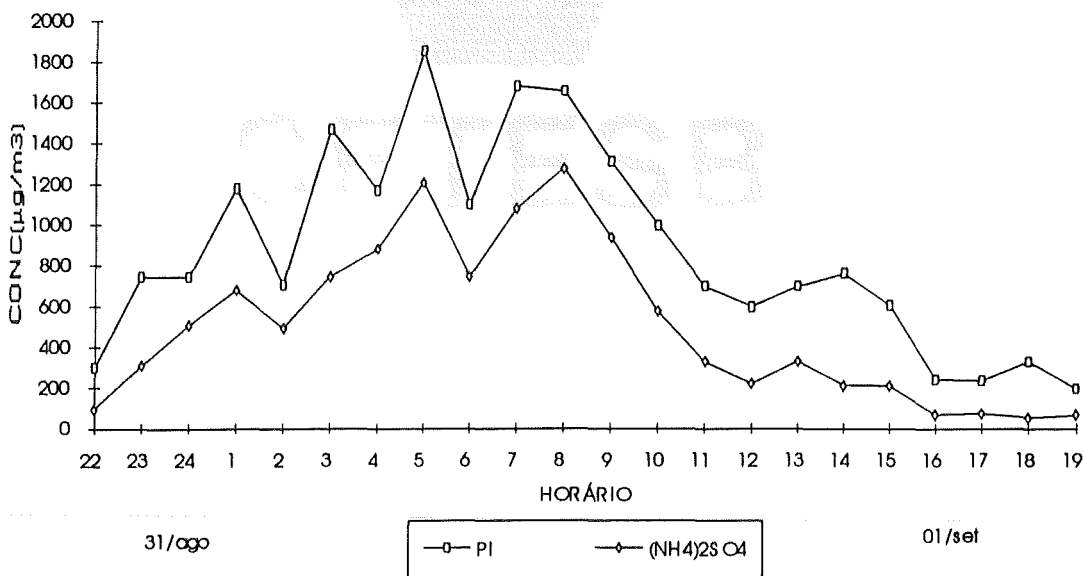


FIGURA 3 - CONCENTRAÇÕES HORÁRIAS DE PI MEDIDA E ESTIMADA EM VILA PARISI

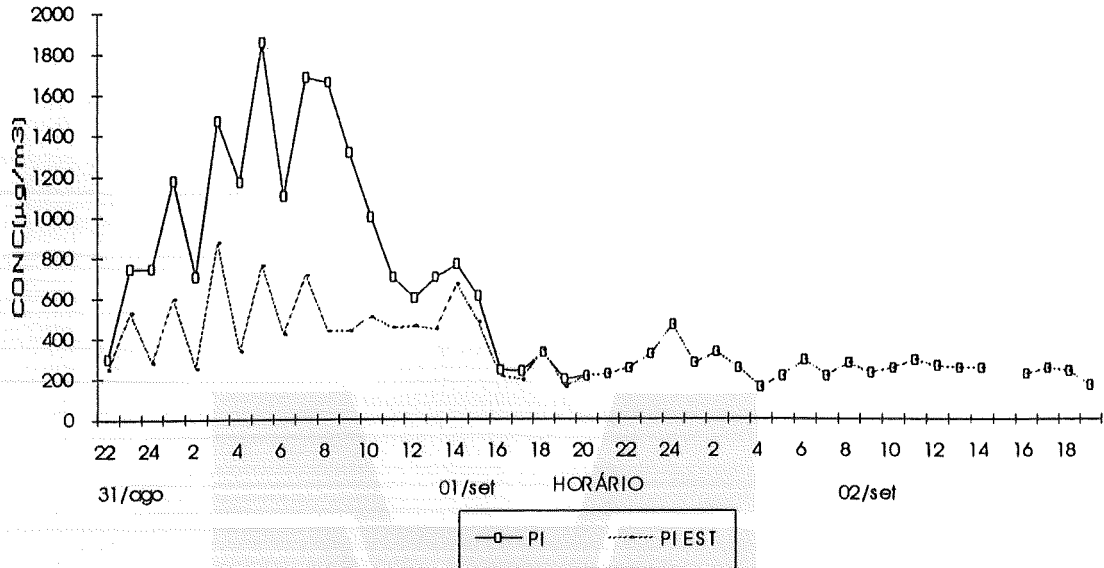
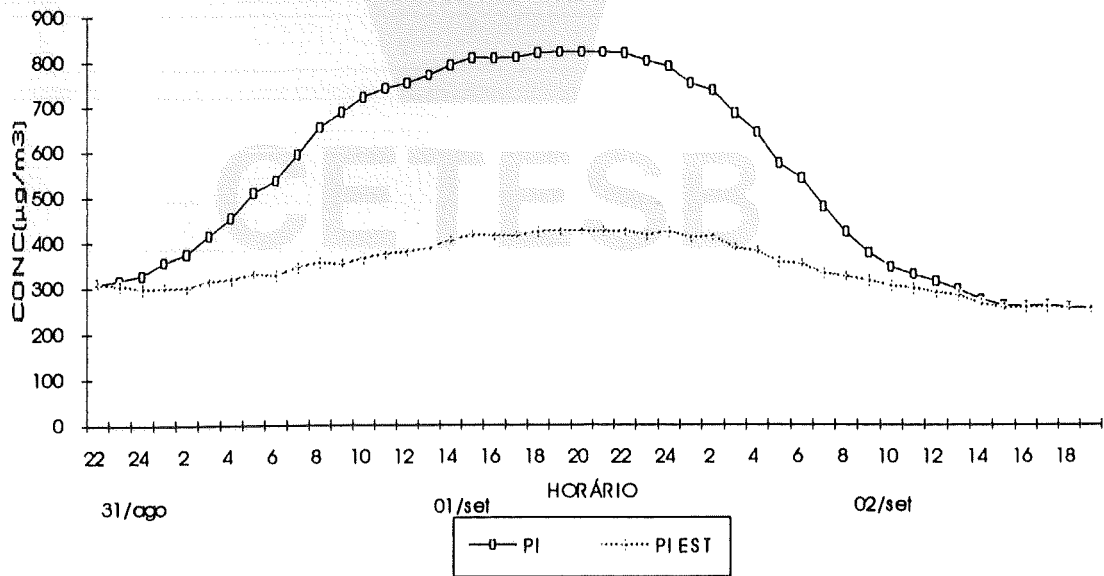


FIGURA 4 - MÉDIAS MÓVEIS DE 24 HORAS DE PI MEDIDA E ESTIMADA EM VILA PARISI



Data Aquis.:	5/10/95
Indic.:	
Livraria:	
Preço: Cr\$	
Data Tomba:	5/10/95

ADAMITSE E ADONIS 53 DEBYOM SAUBEM + ADONIS  
 ADAMITSE E ADONIS 53 DEBYOM SAUBEM + ADONIS



ADAMITSE E ADONIS 53 DEBYOM SAUBEM + ADONIS

ADAMITSE E ADONIS 53 DEBYOM SAUBEM + ADONIS



ADAMITSE E ADONIS 53 DEBYOM SAUBEM + ADONIS

ADAMITSE E ADONIS 53 DEBYOM SAUBEM + ADONIS