

**UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SUSTENTABILIDADE DE
ECOSSISTEMAS COSTEIROS E MARINHOS**

LUCIANA BRETAS

**INFLUÊNCIA DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA CONTAMINAÇÃO E
TOXICIDADE DA ÁGUA DA CHUVA EM DUAS ÁREAS URBANAS DA
CIDADE DE SANTOS,SP**

SANTOS/SP

2019

LUCIANA BRETAS

**INFLUÊNCIA DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA CONTAMINAÇÃO E
TOXICIDADE DA ÁGUA DA CHUVA EM DUAS ÁREAS URBANAS DA
CIDADE DE SANTOS,SP**

Dissertação apresentada a Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos, sob a orientação do Prof. Dr. Aldo Ramos Santos e coorientação do Prof. Dr. Camilo Dias Seabra Pereira.

SANTOS/SP

2019

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

Bretas, Luciana
Influência da poluição atmosférica na contaminação e toxicidade da água da chuva em duas áreas urbanas da cidade de Santos, SP / Luciana Bretas.
--2018.
n. de f. 43

Orientador: Aldo Ramos Santos
Coorientador: Camilo Dias Seabra Pereira

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília,
Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e
Marinhos, Santos, SP, 2018.

1. Deposição. 2. Chuva. 3. Ecotoxicológicos
4. Poluição I. Santos, Aldo Ramos. II. Pereira, Camilo Seabra. III. Evidências da Poluição na Água da Chuva do Porto e Centro da Cidade de Santos.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas - Unisanta

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter chegado até aqui após tantas lutas diárias e dificuldades que somente Ele sabe e sempre esteve me ajudando, protegendo, trazendo alegria de viver em cada dia, esperança e paz que provem dEle. Mas principalmente me ensinando em cada estudo do ser vivo e da natureza, que Ele é o Criador e Mantenedor .

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Aparecida Bretas, Carlos Eduardo e Carlos Alberto Bretas (*in memoriam*) que sempre apoiaram, incentivaram e é por cada um deles que também dedico todo meu esforço, luta diária e amor incondicional.

Agradeço ao querido Cabral que sempre esteve ao meu lado, sendo minha melhor companhia em todos os dias dessa jornada.

Agradeço e desejo muitas alegrias às queridas Imaculada e Sandra da secretaria do mestrado da Unisanta que sempre auxiliaram nas necessidades de forma carinhosa, torceram e por quem tenho grande estima e desejo Felicidades.

Aos meus colegas do grupo da Magia, principalmente à Fátima que incentivou e tornou os dias mais engraçados. Também aos divertidos colegas, Marcão, Pilar , que deixaram os dias mais leves.

Agradeço aos professores Walter Barreira e Alvaro da Unisanta que inicialmente me apoiaram dando atenção e boas ideias para esse trabalho acontecer. À profa Ursulla pela atenção dada e ao prof Bruno pela compreensão e a atenção.

Em com orgulho, aos meus professores e orientadores Aldo, Camilo e à todos da Ecotoxicologia do laboratório da Unisanta pelas boas aulas e atenção, desejando à todos sucessos.E em especial também ao professor Ronaldo da Unifesp pelo auxílio e participação.

Por fim, dedico à todas as pessoas que estão dispostas a fazer do nosso Meio um lugar melhor, que se preocupam, prezam e fazem cada um a sua parte.

RESUMO

Cada vez mais, indústrias, tráfegos automobilísticos, resíduos orgânicos e fatores naturais, têm causado a contaminação do meio ambiente, causando danos aos seres. O objetivo deste estudo foi avaliar e testar a capacidade ecotoxicológica de componentes tóxicos do ar atmosférico de duas regiões centrais da cidade de Santos, um importante polo industrial e petrolífero composto por indústrias e também o maior porto da América Latina, através do processo de deposição de água da chuva, valorizando a resposta à *Daphnia similis* através de testes agudos. Espécies de nitrogênio e amônia foram identificadas nessas águas pluviais, mas não mostraram resultados de toxicidade para *Daphnia similis*, sugerindo que a presença de amônia e os demais componentes que formam partículas finas (MP_{2.5}) do ar atmosférico poluído que mesmo incorporados na água de chuva, não foram capazes de causar toxicidade. Outros componentes tóxicos além de compostos nitrogenados e componentes poluentes do ar atmosférico não foram avaliados.

Palavras chaves:Água.Poluído.Tóxicos.

ABSTRACT

Increasingly, industries, automobile traffic, organic waste and natural factors, have caused the contamination of the environment, causing damage to beings. The objective of this study was to evaluate and test the ecotoxicological capacity of toxic components of atmospheric air from two central regions of the city of Santos, an important industrial and petroleum hub composed of industries and also the largest port in Latin America, through the deposition process of water, valuing the response to *Daphnia similis* through acute tests. Nitrogen and ammonia species were identified in these rainwater but did not show toxicity results for *Daphnia similis*, suggesting that the presence of ammonia and the other components that form the fine particles (MP2.5) of polluted atmospheric air that even incorporated in water were not able to cause toxicity. Other toxic components besides nitrogen compounds and pollutants of atmospheric air were not evaluated.

Keywords:Water.Polluted.Toxic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 . Local das coletas, mostrando o local da coleta na Ponta da Praia e Boqueirão.....	Pag 07
Figura 02. Limites de agentes poluentes do ar.....	Pag 07
Figura 03. <i>Daphnia similis</i>	Pag 10
Figura 04. Coleta de neonatas (<i>D.similis</i>).....	Pag 11
Figura 05. Frascos das coletas identificados.....	Pag 11
Figura 06. Pesquisa dos compostos químicos demonstrados através dos tubos de ensaio contendo os compostos químicos e os resultados em análise	Pag 12
Figura 07. Alfakit Técnico.....	Pag 12
Figura 08. Preparação das amostras para análises químicas.....	Pag 13
Figura 09. Materiais utilizados para análises químicas dos compostos nitrogenados	Pag 13
Figura 10. Resultado das coletas para Amônia, Nitrito, Nitrato e Ortofosfato em todos os pontos de coleta e períodos seco e úmido.....	Pag 14
Figura 11. Resultados dos testes de toxicidade para 100% de concentração das amostras, nas duas áreas de coleta, durante o período seco.....	Pag 15
Figura 12. Resultados dos testes de toxicidade para 100% de concentração das amostras, nas duas áreas de coleta, durante o período úmido úmido.....	Pag 16
Figura 13. N-NH ₃ periodo seco.....	Pag 17
Figura 14. N-NH ₃ periodo úmido.....	Pag 18
Figura 15. N-NO ₃ periodo seco.....	Pag 18
Figura 16. N-NO ₃ periodo umido.....	Pag 18

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - – Resultado das coletas para Amonia, Nitrito, Nitrato e Ortofosfato em todos os pontos de coleta e periodos seco eumido.....Pag 17

Tabela 02 -Valores das medições de OD, Condutividade e pH.....Pag 19

Tabela 03 –Médias de MP_{2.5} dos valores obtidos, através do site AQICN.ORG, durante o período de coleta de água de chuva.....Pag 20

LISTAS DE ABREVIACOES E SIGLAS

AQICN –Real time air quality index

CE50 – Concentração efetiva média

pH – Potencial hidrogeniônico

CETESB – Companhia ambiental do estado de São Paulo

CONAMA – Conselho nacional o meio ambiente

N-NH₃ – Nitrogênio na foma de amônia

N-NO₃– Nitrogênio na forma de nitrato

NO_x – Óxido de nitrogênio

NO₂– Dióxido de nitrogênio

NO – Óxido nítrico

OD – Oxigênio dissolvido

MP₁₀ – Material particulado com até 10 micrômetros de diâmetro aerodinâmico

MP_{2.5} - Material particulado com até 10 micrômetros de diâmetro aerodinâmico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	Pag.01
MATERIAIS E METODOS.....	Pag.06
RESULTADOS.....	Pag.15
DISCUSSÃO.....	Pag.21
CONCLUSÃO.....	Pag.34
BIBLIOGRAFIA.....	Pag.35

INTRODUÇÃO

Dependendo da origem, propriedades físico-químicas, quantidade das substâncias que são liberadas na atmosfera e das características dos ecossistemas adjacentes, substâncias químicas podem ser transportadas e transformadas no ambiente, através de diferentes processos. Seus subprodutos podem causar efeitos adversos ao homem, assim como danos à ecossistemas aquáticos ou terrestres (ZAGATTO, 2006).

A poluição pode advir de várias fontes naturais como vulcões, umidade, névoas, precipitações gravitacionais de poluentes do ar (deposição seca), deposição de poluentes através da queda de águas de chuva (deposição úmida) ou antropogênicas como queima de combustíveis fósseis, queimadas de florestas, materiais orgânicos, lançamento de gases tóxicos no ar por indústrias, lixo tóxico lançado nos corpos d'água ou qualquer outra fonte que contribua para a deterioração da qualidade natural da atmosfera, causando males aos seres humanos e ao meio ambiente (ALMEIDA, 2006 ; EPA, 1999).

A poluição atmosférica depositada tanto no solo como nos corpos d'água por substâncias, como sendo a causadora de efeitos tóxicos para o ecossistema aquático, efeitos esses como, por exemplo, da chuva ácida onde o pH reduzido provoca alterações químicas nos corpos d'água receptores e efeitos deletérios para organismos aquáticos. Também, outro problema que poderá ser causado; é a acidificação de solos e corpos d'água capaz de provocar efeitos diretos nas florestas; diminuindo a biodiversidade e alterando assim, os processos ecológicos. Podendo ainda influenciar na precipitação, diminuindo a quantidade de chuva em razão do aumento de partículas que funcionam como núcleo de condensação de nuvem (BYTNEROWICZ, 2005; XIANG, 2005).

A precipitação pluviométrica representa as características das massas de ar, no que se refere aos gases solúveis e às partículas por onde percorrem as gotas de chuva durante a precipitação, podendo isto ser evidenciado através da variação da composição química da chuva do

decorrer do evento chuvoso (FINLAYSON-PITT,2000), ou pela relação inversa que há entre o total de íons dissolvidos e a quantidade de chuva precipitada, sugerindo que a maior parte dos íons presentes na água da chuva se incorpora a ela durante a precipitação, processo conhecido como remoção abaixo da nuvem ("below-cloud removal") (WILLIAMS,2007).

Fornaro (1991), explica que a incorporação de poluentes atmosféricos na água da chuva pode ocorrer por deposição seca ou deposição úmida. Na deposição úmida a chuva dissolve os gases solúveis e o arrasta junto com a água da chuva. Na deposição seca ocorre a sedimentação gravitacional e o material particulado é interceptado ou ocorre a absorção de gases pelo solo, água ou vegetação.

Santos é a principal cidade da região metropolitana da Baixada Santista, onde está instalado o maior porto da América Latina de grandiosa relevância nacional e global (Porto de Santos).

A cidade conta com uma população de aproximadamente 434,742 mil habitantes, segundo dados do IBGE de 2017, e 99,9% destes vivem na área urbana da cidade (área insular), situada na Ilha de São Vicente, onde fica a sede do município. É famosa pela construção de seus canais, que se tornaram referência para divisão dos bairros e onde a maioria dos rios da parte insular foi canalizada. No entanto, alguns grandes cursos d'água ainda cortam a ilha no norte, como é o caso do rio São Jorge, que sofre de problemas de poluição e assoreamento devido à ocupação de suas margens (PREFEITURA MUNICIPAL DE SANTOS, 2015).

Dentre as variadas atividades no Porto, destaca-se a movimentação expressiva de grãos sólidos vegetais, especialmente a soja, trigo e o milho. Estes produtos são estocados em terminais e transportados até os navios cargueiros, que fazem seu traslado com destino à exportação. Nessa movimentação, são gerados muitos resíduos orgânicos que se decompõem, se dispersam para a atmosfera e são depositados através de chuva ou pela gravidade, nos solos, corpos d'água, com as partículas de compostos nitrogenados, na maioria

tóxicos, provenientes da combustão de orgânicos como a gasolina e diesel (CETESB, 2016).

A atividade portuária promove intensa atividade de veículos e carga que expelimos combustíveis fósseis queimados através do seu escapamento. O aumento da frota de veículos e de indústrias, têm contribuído para com a concentração de poluentes em suspensão na atmosfera (ALVES,2009).

Com características de intensa movimentação econômica e de atividades no Porto, pressupõem-se que a região da Ponta da Praia, contem maiores índices de poluição atmosférica lançados no ar em comparação a área do Boqueirão que predominantemente é somente uma área residencial. Índices estes com aponta a CETESB em 2017, provenientes do intenso trafego de automóveis e movimentação de cargas no Porto através de navios, caminhões e que, provavelmente, são transferidas para a água de chuva no momento da precipitação, atingindo corpos d'água, canais, rios próximos e mar, podendo possuir concentrações capazes de gerar toxicidade.

Esta tendência foi confirmada pelos relatórios dos medidores da Cetesb em 2017, que acusou valores superiores aos limites dos particulados finos chamados MP2,5, estabelecidos pela legislação vigente para a Ponta da Praia. No mesmo histórico, a estação de medição do Boqueirão não obteve médias diárias significativas de ultrapassagens dos valores limites para a qualidade do ar (CETESB,2017).

O MP2,5 (particulados finos) é o principal componente de avaliação de qualidade do ar seguindo o padrão da CETESB que utiliza esse parâmetro devido à importância do material particulado fino composto por poeira fina, gases e tóxicos provenientes de diversas fontes, por ser considerado o mais grave a saúde humana pela facilidade de aspiração e acumulação no sistema respiratório (CETESB,2014).

O Porto de Santos tem apenas uma via de acesso para a entrada e saída de caminhões e trens que ali chegam para atender à safra de soja, milho e açúcar sendo grande a movimentação de contêineres ao longo dos 14 quilômetros de cais ocasionando enormes transtornos no

trânsito com a consequência de acúmulo de poluentes orgânicos gerados por esses veículos e se dissipam pelo ar.

O regime de chuvas também exerce influência na poluição do ar atmosférico. Segundo Lee (1997), a presença de maior número de partículas em suspensão presente na atmosfera ocorre na ocasião de estiagem durante período seco de chuvas.

Segundo Martins (2009), as condições climáticas têm influência significativa na dispersão de poluentes atmosféricos, apresentando maiores concentrações do material fino (MP_{2,5}) proveniente de compostos poluidores como poeiras, gases tóxicos emitidos por combustão de queima de combustíveis fósseis em estações secas, atribuindo à precipitação pluviométrica, a importância em “lavar” a atmosfera dos poluentes do ar, mas que, por outro lado, carregam consigo partículas tóxicas de reações químicas que modificam a qualidade das águas da chuva.

Além dos particulados finos, outras substâncias encontram-se presentes na atmosfera, como os compostos nitrogenados. Não apenas em centros urbanos, mas em áreas não urbanas, estudos recentes como de Martins (2009), apontam para potenciais consequências do aumento do aporte atmosférico de nitrogênio (N) em ecossistemas tropicais terrestres que vem evoluindo. No caso, se o aporte atmosférico de nitrogênio superar sua demanda biológica (produção primária), o sistema passa a perder a capacidade de reter nitrogênio, provocando o aumento da transferência para águas subterrâneas e rios, bem como o aumento das emissões para a atmosfera de óxidos de nitrogênio, tais como óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N₂O) (MATSON, 1999), ressaltando que o nitrogênio desempenha importante papel na constituição das moléculas, de proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas, enzimas e hormônios, elementos vitais aos seres vivos, terrestres e aquáticos (BRAGA, 2005).

Partindo destes princípios, através da coleta de águas da chuva e realização de ensaios de toxicidade e detecção de compostos nitrogenados, pretendeu-se neste estudo, averiguar a influência dos poluentes presentes no ar atmosférico sobre as águas de chuva coletadas, buscando relacionar assim, os compostos tóxicos do

atmosfera e compostos nitrogenados resultados de ensaios de toxicidade e avaliar a influência da sazonalidade das estações de chuva para os dois pontos de coleta com diferentes características de uso de ocupação.

Foram extraídos dados de qualidade do ar (MP2,5) obtidos através do site AQICN.org/CETESB, realizados ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis* e também testes para detecção de compostos nitrogenados (amônia, nitrito, nitrato e ortofosfato) com as amostras de água coletadas para identificação do potencial poluente das respectivas áreas de coleta. Neste estudo, os bairros da Ponta da Praia e Boqueirão foram eleitos para se efetuar os estudos comparativos. A Ponta da Praia se localiza nas proximidades do Porto de Santos e o Boqueirão, na região central da orla. O Porto de Santos abrange ainda as cidades do Guarujá e Cubatão.

Nesse contexto de poluição atmosférica em zonas residenciais e portuárias da cidade de Santos, estabelece-se como hipótese que o lançamento e dispersão de poluentes atmosféricos gera contaminação e toxicidade de águas de chuva que podem causar problemas ecológicos a partir da poluição de ecossistemas aquáticos adjacentes à cidade e ao Porto.

De modo a avaliar essa hipótese, o presente estudo analisou a toxicidade e a concentração de compostos nitrogenados de águas pluviais oriundas de áreas residenciais e portuárias do município de Santos.

Dados da qualidade do ar fornecido pelo AQICN.ORG para as mesmas áreas foram analisados e correlacionados a possíveis eventos de contaminação e toxicidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Coletas

Foram escolhidos dois 02 pontos de coleta na cidade de Santos, no estado de São Paulo, com o intuito de avaliar as diferenças entre duas áreas distintas.

- a) Área da Ponta da Praia, na Praça Rebouças .
- b) E a área nas proximidades do Hospital Guilherme Álvaro, do bairro Boqueirão.

A escolha desses dois pontos de coletas foram influenciados por dois fatores. Primeiro fator: pela existência de duas estações de aferição de partículas de poluição do ar, monitoradas pela Cetesb, situadas respectivamente nessas duas áreas de coletas mostrados na Figura 01.

Esses dados de qualidade de ar levantado pela Cetesb foram obtidos através do site AQICN.ORG, que reúne informações da qualidade do ar de todos os países, podendo filtrar os locais, poluentes de interesse, cidades e regiões de interesse e onde são possíveis de obter informações fidedignas uma vez que utiliza os mesmos limites padrões estabelecidos internacionalmente como também adotados pelo CONAMA 491/2018 e CETESB 54.487, de 26/06/09



Figura 01. Indicação dos pontos de coleta, sendo a zona do Boqueirão indicada pelo número: “01” e a zona Ponta da Praia indicada pelo número “02”, onde também estão instalados os equipamentos da Cetesb para aferição da qualidade do ar

Fonte: <https://www.google.com/maps/place/Boqueirão,+Santos>

Poluente atmosférico	Período de Referência	PF mg/m ³
Material Particulado (MP10)	24 horas	50
	Anual	20
Material Particulado (MP2,5)	24 horas	25
	Anual	10
Dióxido de Nitrogenio (NO ₂)	1 hora	200
	Anual	40

Figura 02. Limites de agentes poluentes do ar pelo CONAMA 491/18

O segundo fator: pela questão espacial, ou seja, o interesse de se estudar a influência das características e/ou atividades desenvolvidas nestas duas áreas distintas, uma residencial que contém menor quantidade de indústrias e atividades com meios diferentes de transportes- Boqueirão, a outra

predominantemente industrial formada pelo porto, refinaria e indústrias diversas- Ponta da Praia.

De acordo com Sazaklia, Alexopoulos e Leotsinidis (2007), em áreas urbanas, como na região do porto, a contaminação química pode ocorrer principalmente devido às emissões do tráfego e da poluição industrial, onde os gases poluentes se aderem nas partículas do ar desencadeando reações tóxicas.

Já em áreas predominantemente residenciais, aqui representadas pelo bairro Boqueirão, os níveis de poluição e contaminação da atmosfera são geralmente baixos, não atingindo concentrações capazes de comprometer a qualidade da água das chuvas significativamente e nos locais onde ela cai, devido ao baixo índice de tráfego, fumaças de indústrias e construções civis, em geral.

Foram realizadas as médias dos valores encontrados no site AQICN.ORG de $MT_{2,5}$ no momento da precipitação, entre o período de início e fim das coletas de cada dia de amostragem.

Segundo Rouvalis et al. (2009), a composição da água da chuva é reflexo da composição atmosférica no momento da precipitação.

A média dos valores obtidos foi confrontada com os limites estabelecidos pela legislação, representados na Figura 02 e também relacionada com os resultados de toxicidade das amostras de água da chuva.

As coletas de amostras de águas da chuva foram realizadas entre os meses de julho de 2017 e fevereiro de 2018 de modo a avaliar a influência da sazonalidade na toxicidade das chuvas que segundo a CETESB (2009), concentração/diluição dos poluentes do ar atmosférico, está diretamente relacionada às condições meteorológicas da atmosfera.

Foram realizadas coletas no período considerado “seco” (julho, agosto e setembro de 2017) e no período considerado “úmido” (dezembro de 2017, janeiro e fevereiro de 2018).

A coleta das amostras foram realizadas empregando-se recipientes de polipropileno com capacidade para 10 litros, posicionados em locais protegidos, de forma que ficassem expostos para armazenar a água de chuva.

Os recipientes foram posicionados no local no início da chuva e recolhidos ao atingir o volume necessário para a realização dos ensaios de toxicidade ou limitando-se ao fim da chuva (MARTINS, 2009).

Foi coletada uma alíquota de amostra em cada mês e nos distintos períodos de chuva,sendoos meses de julho, agosto e setembro de 2017 período seco edezembro de 2017, janeiro e fevereiro de 2018 período úmido.

As amostras de águas de chuvas coletadas nos vasilhames de 10 litros foram transferidas para frascos âmbarde 500 ml, Figura 05, as amostras foram congeladas a – 18 °Caté a análise do laboratório no período não superior a 60 dias após coleta.

Testes de toxicidade

Foram realizados os ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis*, Figura 03, de acordo com o procedimento descrito pela ABNT NBR 12713/2016, com duração de 48h a 100%,75%, 50% e 25% de concentração, sem correção de pH para determinação do CE50.

Foi utilizada *Daphnia similis* por ser uma especie altamente sensível a uma grande diversidade de poluentes (CETESB, 1990)e por esta razão, grande quantidade de pesquisas utilizam a *Daphnia similis* como bioindicador,o que permite que haja comparação de resultados entre os diversos estudos. É normalmente o primeiro teste a ser aplicado. Além disso, as *Daphnias similis* podem responder rapidamente a diferentes mudanças ambientais e são sensíveis a uma grande maioria de substâncias tóxicas. Além disso, os dafnídeos são os importantes componentes tróficos das cadeias alimentares aquáticas, constituindo uma importante fonte alimentar para os predadores e desempenhando um papel vital no transporte de energia e nutrientes nos ecossistemas aquáticos (XIANG et al., 2011).

Também utilizou-se *Daphnia similis* por ser um organismo de água doce e na cidade de Santos, os canais possuem em sua maioria (Canal 1 a 6) pouca salinidade variando de 1% a 6,6% com exceção do canal 7 cuja a salinidade é alta (34,6%) devido a ausência de comportas o que permite o refluxo da água do mar (COELHO et al., 2012). Segundo Rezende (2017), a salinidade de amostras de água coletadas no canal 1, enquadraram-se majoritariamente

como água doce no verão e inverno e, no outono e primavera, como salobra. Devido aos períodos de sazonalidade de água doce dos canais, jugou-se necessário a realização de testes de toxicidade com *Daphnia similis*.

O método de ensaio de toxicidade aguda consiste na exposição de indivíduos jovens de *Daphnia similis* de 06 a 24 horas de vida a várias concentrações do agente tóxico, por um período de 24 a 48 horas, nas condições prescritas na norma NBR 12713/2009. Este procedimento permite determinar a CE(L)50, 24 ou 48 h do agente tóxico a ser testado.

Para o ensaio agudo, foram adicionados 10 mL de cada concentração, cada uma possuía quatro réplicas, e em seguida cinco neonatas de *Daphnia similis* foram transferidas para cada um dos tubos de ensaio. Além dos tubos com as concentrações dos pontos de coleta, também foi empregado um controle com água de diluição em quatro réplicas. Após esses procedimentos, os testes foram iniciados mantendo-os à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, foto período de 12 horas e sem alimentação no período de 48 horas. Ao término do teste foram realizadas as leituras observando-se mortalidade/imobilidade dos organismos presentes nos tubos de ensaio. Com os dados obtidos foram calculadas as concentrações de efeito através do método Trimmed Spearman Karber CE50.

O Ph, condutividade e o oxigênio dissolvido, foram medidos no início e término dos ensaios.

Os ensaios foram considerados válidos quando a imobilidade dos organismos no grupo controle foi igual ou menor que 10%.



Figura 03. *Daphnia similis*

Fonte: <http://www.biotoxambiental.com.br/servicos/>



Figura04. Coleta de neonatas para teste agudo



Figura 05. Frascos identificados com amostras coletadas

Análise de formas nitrogenadas e fosfatadas

As formas nitrogenadas e fosfatadas foram detectadas através do ALfakit modelo Eokit técnico. Os testes foram realizados no laboratório de análises físico-química da Universidade de São Paulo (UNIFESP), Campus Baixada Santista.

Esse kit possui em sua composição maleta para transporte, termômetro, reagentes com capacidade de 100 testes para cada parâmetro, mini garrafa coletora, luvas e acessórios para análise, frasco para coleta de amostra de Oxigênio Dissolvido, papel filtro, cartelas colorimétricas, manual de instruções, dentro outros materiais de análise, representado na Figura 07 e Figura 09.

Ortofosfato

Para a análise do ortofosfato, foram utilizadas pipetas para transferência de 5ml de cada amostra para seu respectivo tubo de ensaio de 10 ml. Esse kit possui 2 reagentes: o primeiro é líquido e o segundo em pó.

Foram adicionadas 05 gotas do reagente 1 em cada tubo, que foram fechados e agitados conforme Figura 08 e Figura 10. Na sequência, adicionado uma medida do reagente 2 de apresentação pó, em cada uma dos tubos de ensaio e novamente foram fechados e agitados.

As misturas ficaram em repouso por 10 minutos. Após este tempo, os tubos foram abertos e posicionados diante da cartela de cores para fazer a comparação. A cada cor na tabela é atribuída uma concentração em função de sua tonalidade e intensidade, sendo um resultado preciso e válido.



Figura 06. Pesquisa de compostos químicos nitrogenados. Cores conforme tabela e intensidade variantes.



Figura 07. Alfakit Técnico, utilizado para realização das análises químicas das amostras.

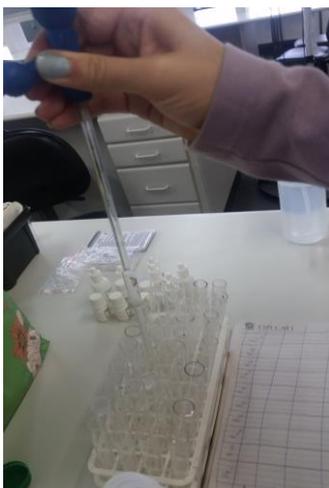


Figura 08. Preparação das amostras para realização das análises químicas.

Amônia

O procedimento realizado para Identificar a presença de amônia na água da chuva é basicamente o mesmo do ortofosfato, diferenciando os reagentes.

Foram separados 5 ml de cada amostra em tubos de ensaio. Para este teste, o kit de reagentes é composto por três reagentes líquidos. Para cada reagente foram adicionadas 03 gotas em cada tubos de ensaio, fechados e agitados por alguns segundos. Após a adição dos 3 reagentes, foram aguardados 10 minutos para se realizar a comparações com a tabela de cores.



Figura 09. Materias e amostras prontas para serem trabalhadas. O Alfakit, amostras da coleta de chuva, os tubos de ensaios e os manuais de procedimentos da avaliação.



Figura 10. Resultado químico sendo conferido após análise do componente, relacionando ao resultado da tabela de comparação.

Nitrito

O kit para realizar o teste da presença do nitrito é composto por dois reagentes na forma de pó e um na forma líquida. Da mesma forma que os testes descritos anteriormente, também foram transferidos 5ml de cada amostra para cada tubo de ensaio. Possui 03 formas de reagentes. Adicionada uma medida do reagente 1 em cada cubeto e os mesmos foram agitados para dissolver o reagente. Igual procedimento para o reagente número 2. Por último, foram adicionadas duas gotas do reagente 3 e foram aguardados 15 minutos, conforme Figura 06, para a comparação das amostras com a tabela de cores.

Nitrato

Para o teste de nitrato foram adicionados 5ml de cada amostra e transferidos para tubos de ensaio. Em cada tubo foram adicionados 03 reagentes que fazem parte do kit. O reagente 1 e 2 na forma de pó e o reagente 3 na forma líquida. Após a adição de uma medida do reagente em pó no 1, os tubos de ensaio foram agitados rigorosamente por alguns segundos para dissolver todo o reagente, Figura 06. O mesmo se procedeu para o reagente no 2. Na sequência foram aplicadas duas gotas do reagente 3 e novamente os

cubetos foram fechados e agitados. Após 15 minutos de descanso as cores dos tubos foram comparados com as da tabela de resultados.

RESULTADOS

Ensaio ecotoxicológicos

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de toxicidade aguda utilizando *Daphnia similis*, para as duas áreas de coletas estudadas.

Período seco

Tanto na área da Ponta da Praia como na área do centro do Boqueirão, as amostras não apresentaram toxicidade através do teste de toxicidade de efeito agudo com *Daphnia similis* para o total de 06 amostras coletadas durante o período considerado seco, conforme ilustrado na Figura 11:

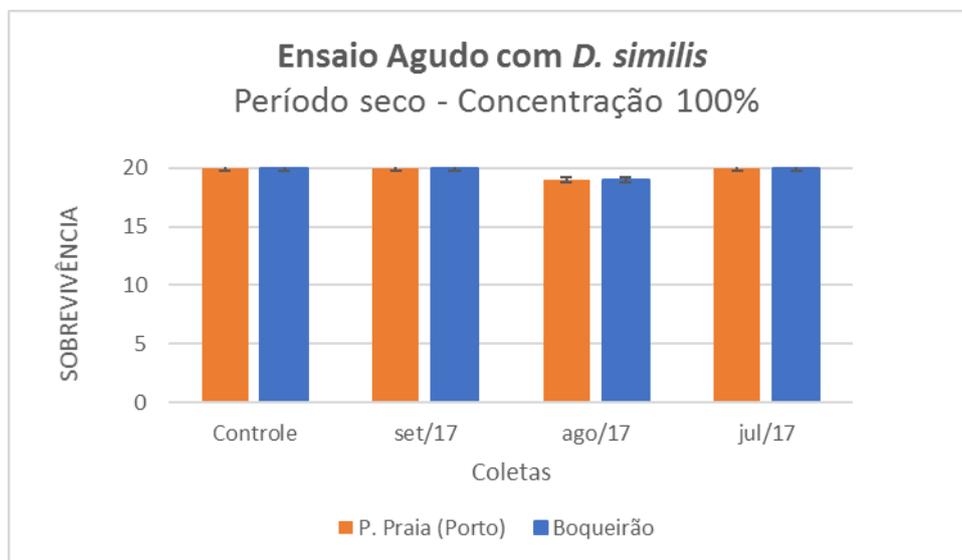


Figura 11. Resultados dos testes de toxicidade para 100% de concentração das amostras, nas duas áreas de coleta, durante o período seco.

Período úmido

Tanto na área da Ponta da Praia como na área do centro do Boqueirão, as amostras não apresentaram toxicidade através do teste de toxicidade de efeito agudo com *Daphnia similis* para o total de 06 amostras coletadas durante o período considerado úmido, como se pode observar na Figura 12.

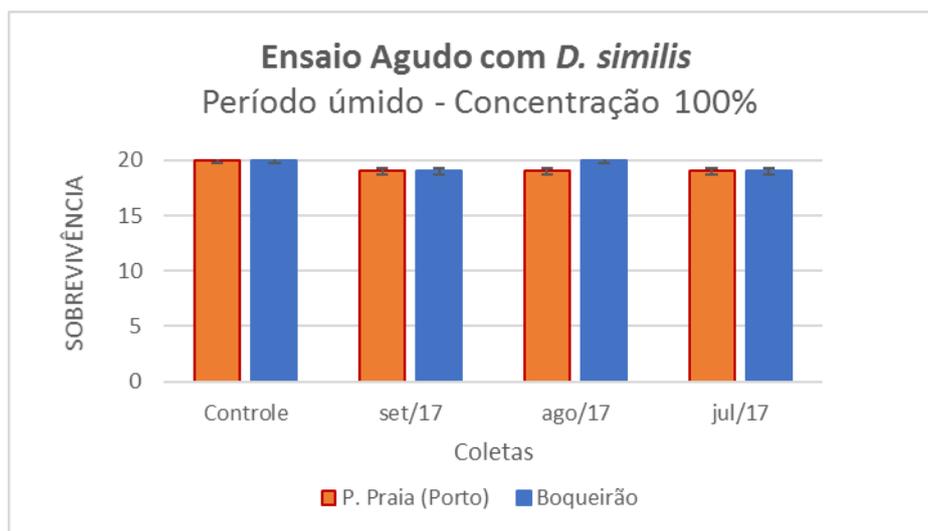


Figura 12. Resultados dos testes de toxicidade para 100% de concentração das amostras, nas duas áreas de coleta, durante o período úmido.

Compostos nitrogenados na água da chuva

Na Tabela 01 temos os valores obtidos de amônia, nitrito, nitrato e ortofosfato para as amostras coletadas.

Não foram detectados níveis de ortofosfato nas amostras

Tabela 01. Resultado das coletas para Amônia, Nitrito, Nitrato e Ortofosfato em todos os pontos de coleta e períodos seco e úmido

Coletas	Amônia	Nitrato	Nitrito	Ortofosfato
	N-NH ₃ mg/L	N-NO ₃ mg/L	N-NO ₂ mg/L	PO ₄ m/L
Período Seco				
Ponta da Praia				
jul/17	0,5	0,3	0,01	0
ago/17	1	2,5	0,1	0
set/17	0,5	2,5	0,2	0
Boqueirão				
jul/07	0,1	0,1	0,01	0
ago/17	0,25	0,7	0,01	0
set/07	0,25	0,3	0,01	0
Período Úmido				
Ponta da Praia				
dez/17	0,1	0,3	0,01	0
jan/18	0,5	1	0,05	0
fev/18	0,1	0,7	0,05	0
Boqueirão				
dez/17	0,1	0,3	0,01	0
jan/18	0,1	0,3	0,01	0
fev/18	0,1	0,7	0,05	0
Limites estabelecidos				
Conama 91/2018	0,5	10	1	0,1

A seguir, nas Figuras de 13 a 16, são apresentados gráficos comparativos dos resultados de amônia e nitrato apresentados acima, organizados por área de coleta e período de chuvas considerado úmido e período seco.

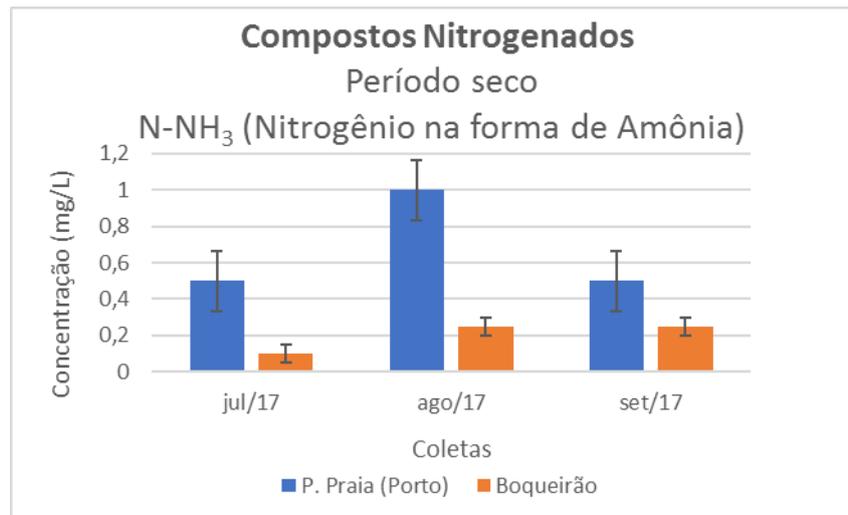


Figura 13. N-NH₃ período seco

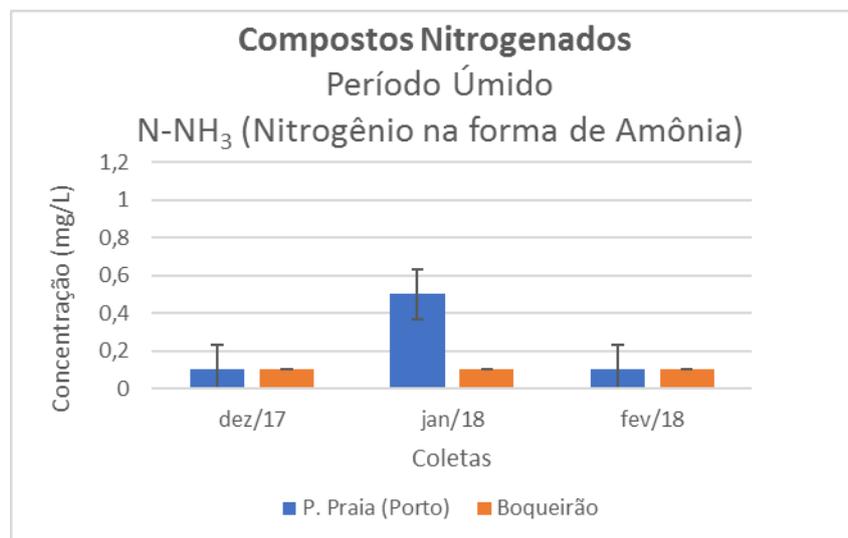


Figura 14. N-NH₃ período úmido

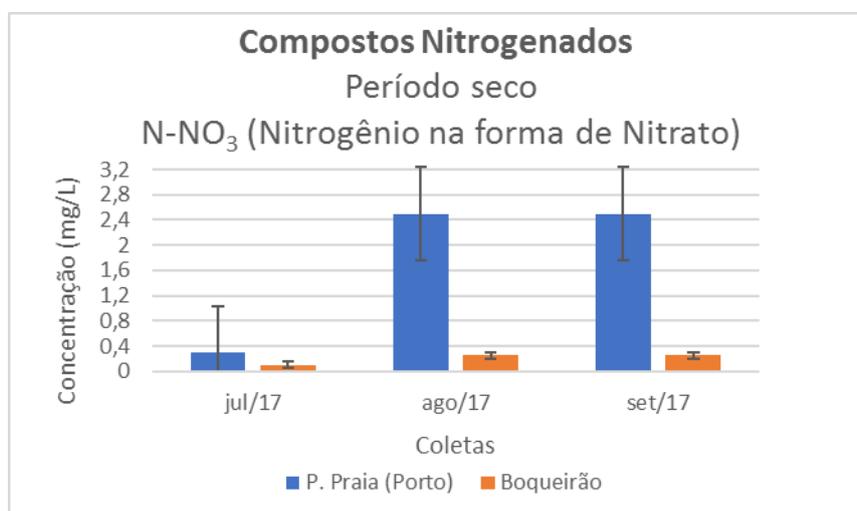
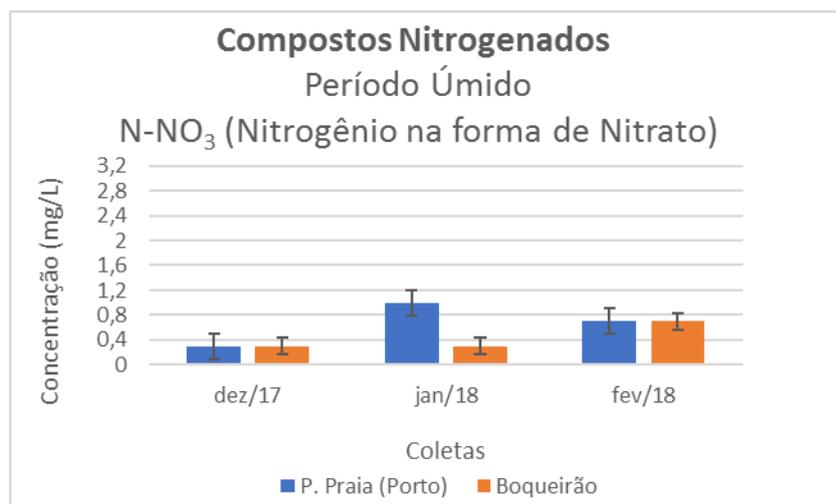


Figura 15. N-NO₃ período secoFigura 16: N-NO₃ período úmido

OD, Condutividade e pH

São apresentados na Tabela 02, os valores para Oxigênio Dissolvido (OD), Condutividade e pH das amostras coletadas.

Tabela 02. Valores das medições de OD, Condutividade e pH.

Coletas		OD	Condutividade de μS^{-1}	pH
Período Seco	Ponta da Praia			
	jul/17	8.5	166.3	6,53
	ago/17	8.4	199.9	7,32
	set/17	8.5	187.7	7,41
	Boqueirão			
	jul/17	8.3	165.4	7,6
	ago/17	9.0	129.6	7,2
	set/17	8.7	169.4	7,4
	Período Úmido	Ponta da Praia		
dez/17		8.6	190.4	6,9
jan/18		8.6	169.8	6,63
fev/18		8.7	188.9	6,33
Boqueirão				
dez/17		8.4	187.1	7
jan/18		9.1	150.1	6,9
fev/18		8.8	178.3	6,21

Qualidade do ar

Tabela 03. Médias de $MP_{2,5}$ dos valores obtidos, através do site <http://aqicn.org/>, durante o período de coleta de água de chuva.

Área	Período	Data das coletas	MP $2,5mg/m^3$ Média durante a coleta	Testes de toxicidade aguda com <i>D. similis</i>
Ponta da Praia (Porto)	Seco	01/07/2017	48	Não tóxica
		20/08/2017	28	Não tóxica
		30/09/2017	83	Não tóxica
	Úmido	20/12/2017	23	Não tóxica
		03/01/2018	51	Não tóxica
		10/02/2018	32	Não tóxica
Boqueirão	Seco	01/07/2017	36	Não tóxica
		20/08/2017	24	Não tóxica
		30/09/2017	32	Não tóxica
	Úmido	20/12/2017	57	Não tóxica
		03/01/2018	20	Não tóxica
		10/02/2018	22	Não tóxica
Limite estabelecido Conama 491/18 Período de 24 horas			25	

Conforme os resultados das médias, em quase todos os períodos houveram ultrapassagem dos limites para $MP_{2,5}$, mas principalmente na região da Ponta da Praia (Tabela 03).

DISCUSSÃO

São escassos os trabalhos e pesquisas reportando o uso de ensaios ecotoxicológicos integrados a análises físicas e químicas com propósito de avaliar os componentes tóxicos do ar atmosférico presentes nas águas das chuvas e os efeitos para organismos aquáticos.

O valor de pH medido nas amostras coletadas antes dos inícios dos ensaios de toxicidade apresentaram valores entre 6,53 e 7,4, portanto, enquadrados dentro dos limites estabelecidos pela ABNT 12713/2009, para o ensaio de efeito agudo. Para valores abaixo de 6,0 as águas seriam consideradas como de chuva ácida (ROCHA, 2003).

A condutividade elétrica das amostras coletadas foi medida para se averiguar a quantidade de sais presentes nas amostras, pois está relacionada à concentração de íons dissolvidos nos corpos d'água. Portanto, quanto maior a concentração desses íons dissolvidos, maior o valor da condutividade elétrica.

A condutividade representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, quando se trata de corpos d'água, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados.¹⁶ Entretanto, neste estudo a condutividade encontradas parecem não ter contribuído

para causar toxicidade a *Daphniasimilis*, entretanto podem ter contribuído para a redução da toxicidade do nitrito. Segundo estudo feito por Silva (2014), com realização testes agudos com amônia e nitrito utilizando alevinos de tilápias, os resultados achados revelaram que a salinidade, mesmo baixa, contribuiu para a redução a toxicidade do nitrito.

Os valores de condutividade encontrados nas amostras apresentaram-superiores a 100 $\mu\text{S/cm}$ e 200 $\mu\text{S/cm}$, sendo respectivamente 129,6 $\mu\text{S/cm}$ e 199,9 $\mu\text{S/cm}$, o menor e maior valores encontrados. Os maiores valores de condutividade encontrados foram referentes as amostras coletadas no bairro Ponta da Praia, em ambos os períodos de chuva (úmido e seco).

Os ensaios de toxicidade aguda com *Daphniasimilis* não apresentaram toxicidade para os organismos testes muito embora tenha sido encontrados valores de amônia consideráveis.

Em estudo realizado por Martins (2009), cuja coleta de águas de chuva também foi realizada em duas regiões: região rural e região metropolitana de São Paulo capital (RMSP), foram utilizados *D.similis*, *V.fischeri* e *C.dubia* em ensaios agudos. Todas as amostras apresentaram toxicidade aguda nos ensaios com *D.similis*.

A autora atribuiu essa toxicidade aos elementos encontrados na cromatografia, a saber: cálcio ($12,1 \text{ mg L}^{-1}$), acetato ($12,45 \text{ mg L}^{-1}$), cloreto ($11,75 \text{ mg L}^{-1}$) e sódio ($9,66 \text{ mg L}^{-1}$), supostamente provenientes de ressuspensão de poeiras de construção civil local.

Este fato sugere que as partículas presentes no ar nesta região da capital paulistana apresentaram-se com maior potencial poluente que as partículas em suspensão presentear nas duas zonas estudadas na cidade de Santos. Ou seja, pode-se se atribuir a não toxicidade às insuficientes concentrações de poluentes no momento das precipitações de cada coleta.

A sensibilidade dos organismos teste como realizada por ZHAO (1998), por exemplo, é algo a ser considerado na análise dos resultados de toxicidade e sua especificidade em relação a determinadas substâncias. O fator da tolerância de organismos aquáticos para substâncias químicas tóxicas específicas são bastante diferentes ao

longo dos estágios de desenvolvimento (OSTRENSKY,1995 ; ZHAO, 1998). A sensibilidade também pode variar em função do tipo de teste realizado podendo ser melhor observada em pesquisas de exposição crônica.

.Em estudo realizado por Cabral Filho (2017), com amostras de água de escoamento superficial, foram realizados ensaios crônicos com *Daphniasimilis* e *E.lucunter*. De oito testes realizados com *E.lucunter*, sete apresentaram toxicidade enquanto nos testes com *Daphniasimilis* somente um teste apresentou toxicidade.

Em ensaios com fertilização do ouriço, embriões recém fertilizados, são organismos com maior sensibilidade que as *D. similis*, conforme estudo realizado por Kayhanian (2003), onde os testes realizados com fertilização do ouriço-do-mar também foram os mais sensíveis de todos os métodos avaliados. Normalmente, a variabilidade entre os resultados encontrados entre estudos pode ser explicada pela variação de sensibilidade dos organismos ou fases de vida dos organismos testes.

Em relação aos ensaios para detecção de compostos nitrogenados, para efeito de comparação dos resultados com a legislação vigente, as águas de chuvas utilizadas nas coletas se enquadram na classificação da CETESB (Decreto 54.487, de 26/06/09) e CONAMA 357/05 como sendo do tipo “Classe 2”: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas e à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho).

Embora não tenha sido detectada presença de ortofosfato nas amostras, trata-se de um composto importante ser avaliado, pois assim como pode estar presente no ar, também pode estar presente nas águas da chuva por deposição úmida causando problemas ambientais e principalmente a eutrofização dos corpos d'água(ALVES,2007).

Os valores das concentrações de nitrito e nitrato encontradas se apresentaram inferiores aos limites estabelecidos pela CONAMA 357/05, com exceção da amônia que apresentou valores equivalentes e

superiores aos limites estabelecidos por essa legislação para a área da Ponta da Praia, durante o período seco de chuvas.

Apesar de algumas formas nitrogenadas encontrarem-se com concentrações inferiores aos limites estabelecidos pela legislação, cabe observar uma tendência de predominância de maiores concentrações de formas nitrogenadas na área da Ponta da Praia e durante o período seco de chuvas, conforme ilustrados nas Figuras 04 a 07. Isto demonstra que as atividades desenvolvidas no Porto exercem influência sobre a Ponta da Praia devido à sua proximidade com os terminais graneleiros e de contêiners e suas vias adjacentes. É coerente também afirmar que, o fato destas concentrações serem predominantemente maiores durante período seco, com maiores períodos de estiagem, que a sazonalidade também exerce influência nas concentrações destes compostos.

Na coleta realizada em 20/08/17 o valor de amônia encontrado foi de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$

N-NH₃, enquanto o limite estabelecido pelo Conama 357/05 é de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$. Já nas coletas realizadas em 30/09/17 e 01/07/17 os valores chegaram no limite de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ N-NH₃. Nas demais coletas, tanto para a área do Boqueirão, período úmido e seco, quanto para a Ponta da Praia, período úmido, os resultados encontrados apresentaram-se menores que os limites estabelecidos. Sendo o período seco, mais crítico na Ponta da Praia.

No período de maio a setembro, as condições meteorológicas são mais críticas em relação à dispersão dos poluentes atmosféricos (CETESB, 2014). Lembrando que Santos é uma cidade de costa com mar aberto, tendo assim uma maior livre circulação de ar proveniente dos oceanos em comparação com outras cidades podendo também contribuir com a dispersão desses poluentes no momento da queda de águas de chuva

Na pesquisa de Cabral Filho (2017), as amostras coletadas no início do período seco se mostraram as mais tóxicas entre todas as coletas, pois todos os ensaios realizados com *Daphnia similis* e *E. lucunter* nas zonas portuária e residencial acusaram algum valor de toxicidade, evidenciando a influência da sazonalidade na concentração

de contaminantes e somente as amostras coletadas no início do período seco apresentaram efeito agudo. Nesse caso, a deposição seca através da gravidade do ar, foi um fator de acúmulo de poluentes provenientes da atmosfera, a estiagem fez com que as partículas de poluentes caíssem no solo, acumulando devido a falta da chuva para fazer a “lavagem” tanto do ar como das vias.

Já para Martins (2009), a primeira amostra de água da chuva coletada após o período de estiagem/seco, causou efeito tóxico agudo mesmo após diluída. A Agência Ambiental Estadual informa regularmente que a poluição do ar é pior durante o inverno (CASTANHO E ARTAXO, 2001; CETESB, 2009; LIN et al., 2014; ORSINI et al., 1984; SHAROVSKI et al., 2004).

Também segundo a afirmação da CETESB (2004), período de maio a setembro é, geralmente o mais desfavorável para a dispersão de poluentes primários no Estado de São Paulo. Então, uma condição pior na água da chuva seria esperado durante a estação seca. Além disso, foi declarado que melhores condições atmosféricas nas estações chuvosas são resultados do processo de lavagem produzido pelas frequentes chuvas (CASTANHO E ARTAXO, 2001; LIN et al., 2004; SALDIVA et al., 1995).

Já valores de amônia serem maiores em períodos secos, Felix e Cardoso (2004), afirmam que os valores são maiores nesse período devido à amônia ser muito solúvel em água e sua concentração decresce rapidamente resultado da reação com o ácido nítrico formado no processo de remoção de NO₂. A sua deposição é ocasionada pela chuva, seu tempo de permanência na atmosfera é de poucas horas, porém, em atmosferas mais estáveis pode chegar a duas semanas (FREEDMAN, 1989).

Em relação aos resultados de toxicidade, um estudo de toxicidade aguda com amônia e também utilizando *D. obtusa* realizado por Chen (2011), avaliou os efeitos de amônia sobre organismos de diferentes idades. Para a idade de 12 h de vida foi encontrado LC₅₀=0,98 mg.L⁻¹ e para 24 h de vida LC₅₀= 1,12 mg.L⁻¹.

Apesar da amostra coletada próxima do Porto, na Ponta da Praia, durante o período seco ter apresentado valor de concentração de amônia de 1mg.L^{-1} , superior ao limite estabelecido pela Conama 357/05 e próximo aos valores de $0,98\text{ mg.L}^{-1}$ e $1,12\text{mg.L}^{-1}$ encontrados por Chen (2011), como sendo tóxicos em seu estudo, os resultados dos ensaios para esta amostra não apresentaram toxicidade

Sendo assim, é importante a avaliação da amônia principalmente porque o material particulado formado pela neutralização desta quando a água da chuva entra em contato com o ar, tem um tempo maior de permanência na atmosfera, quando comparado com a espécie gasosa e dependendo da concentração, podem afetar o equilíbrio do ecossistema atingido, sendo este material particulado depositado no solo e nas águas (FELIX, 2004). Outro fator se relaciona com a amônia, onde os aerossóis contendo amônio formam a fração de menor tamanho do material particulado atmosférico total, o MP2,5 (STERN, 1976).

Como a amônia é muito solúvel em água, dissolve-se facilmente nas gotículas formadoras das nuvens (WELLS, 1998). Além de aumentar seu pH, promove a conversão de espécies ácidas gasosas em aerossóis de sulfato e nitrato. Perrino et al.(2002), afirmam que os níveis de amônia na atmosfera, entre outros fatores, são influenciados por três parâmetros: intensidade do tráfego, mistura atmosférica e a temperatura do ar. Adições intencionais de nitrogênio reativo ao solo, têm levado a um aumento não intencional de nitrogênio reativo em corpos de água e na atmosfera contribuindo com o surgimento de mais amônia no ar atmosférico e consequente deposição pelas águas da chuva.

Behera et al.(2012), afirma também, que a amônia é emitida pelo maior número de fontes principalmente antrópicas como: a volatilização das fezes dos animais, queima de biomassa (inclusive incêndios florestais), perdas do solo sob vegetação nativa, fertilização de solos para cultivo agrícola, emissões de excrementos humanos e combustão de combustíveis fósseis.

Uma das possíveis fontes antrópicas primária de poluição do ar por amônia nas proximidades do Porto de Santos pode ser atribuída a processos de combustão que se dão através da queima de combustíveis

fosses de caminhões e navios, utilizados para as operações logísticas, além de veículos e transportes públicos na região. A armazenagem e transporte de produtos orgânicos, como por exemplo de cereais de soja, milho e trigo que o Porto de Santos realiza, se caracteriza como uma das suas principais atividades. O transporte da safra da soja de 2017 que iniciou no final de janeiro e estendeu até meados de Julho, também pode ter contribuído para presença de amônia na atmosfera.

Os grãos são em sua maioria, armazenados a céu aberto e em galpões, geram grande poluição ambiental proveniente de ventos e chuvas, que dissipam o material para o ar, devido a constante movimentação desses grãos. Também a operação com os granéis sólidos, como fertilizantes, soja, trigo, açúcar, rochas, minerais, calcário, cimento, entre outros assim como os granéis gasosos, como o gás liquefeito de petróleo, podem contribuir por dispersar poluentes tóxicos no ar como a amônia.

Outra fonte possível de emissão de amônia é a proximidade com refinarias de petróleo da região, que produzem o coque. Fontes industriais de emissão de amônia são plantas químicas, fornos utilizando queima de coque e refinarias. Já a fonte natural é devida a decomposição biológica anaeróbia (SCHIRMER, 2008).

Estudos recentes da Cetesb em 2009 a 2014, indicaram que as emissões de amônia foram aumentando ao longo das últimas décadas em escala global. Existe uma preocupação relativa a esse aumento porque a amônia desempenha um papel significativo na formação do material particulado fino (MP_{2,5}) que causa degradação da visibilidade e deposição atmosférica de nitrogênio nos ecossistemas sensíveis (FELIX, 2004), além de contribuir para a maioria das doenças respiratórias em seres humanos, motivo esse que fez o MP_{2,5} um padrão de avaliação da qualidade do ar pela CETESB e órgãos internacionais e componente de estudo dessa pesquisa.

Em relação à qualidade do ar, quando avaliamos os dados do site AQICN.ORG para o período da coleta de amostras, encontramos todos os valores acima dos limites com excessão de 01 dia na região da Ponta da Praia na data da coleta do dia 20/12/2017 com valores de MP

2,5 a 23 mg.m³⁻¹ e 03 dias na região do Boqueirão com datas de coletas de 20/08/17 com valores de MP 2,5 a 24mg m³⁻¹, coleta do dia 03/01/2018 com valores de MP 2,5 a 20 mg m³⁻¹ e a coleta do dia 10/02/2018 com valores de MP2,5 a 22mg m³⁻¹ .

Considerando os dados, na tentativa de estabelecer uma relação do resultado de particulados finos com o período que apresentou amônia acima do limite (1,0 mg.L⁻¹ na data de 20/08/2017) na região da Ponta da Praia, o que encontramos foi o valor de MP2,5 para esse dia, mais baixo (28 mg m³⁻¹) em comparação a outros dias que não excederam os limites para a amônia como, por exemplo: em 30/09/2017 a amônia apresentou valor de 0,5mg.L⁻¹ e o MP 2,5 a 83 mg m³⁻¹ .

Uma possível explicação para isso seria da composição do MP2,5 que além de ser formado por amônia, também é formado por outros compostos que, em proporções diferentes, esses podem neutralizar a ação da amônia.

Para entender melhor, o autor Silva (2005), explica que as partículas inaláveis finas são produzidas a partir da emissão direta e dos gases precursores em processos de combustão. Os principais gases precursores são os óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, amônia e compostos orgânicos voláteis.

Consequentemente, alterações nas concentrações atmosféricas desses gases podem afetar as concentrações do material particulado. Por exemplo, O NO₂ é oxidado para ácido nítrico, que por seu turno pode reagir com amônia para formar nitrato de amônia, o que causa a redução da amônia. A fração fina, por essa razão, é composta tipicamente de nitratos, sulfatos, amônia, carbono elementar, carbono orgânico constituído por um grande número de compostos orgânicos e traços de metais (CETESB, 2008).

Já Borsari (2015), diz que para se determinar quanto de material particulado pode ser formado em função da concentração de amônia, é preciso certo grau de conhecimento da disponibilidade de outros compostos. Entende-se então que os particulados finos não são constituídos apenas por amônia mas sim por outros compostos como o

Nox, SO₂ e outros , em proporções diferentes e influenciados por diversos fatores naturais e antropogênicos.

Nesse presente estudo não foram realizadas análises desses outros compostos e então não sendo possível encontrar relações de valores da amônia com os valores de MP_{2,5} mas podendo concluir que não há relação de proporcionalidade entre o aumento da amônia com o aumento ou diminuição dos valores de particulados finos(MP_{2,5}).

Já o nitrato, apresentou maiores concentrações na região da Ponta da Praia em período seco e menores valores na região do Boqueirão em período úmido. Mas não ultrapassaram os limites CONAMA, não tendo significados expressivos.

Importante atenção deve ser dada para à avaliação contínua desse composto quando se deseja estudar a qualidade da água como cita Silva & Brotto (2015), onde o nitrato como nitrogênio é a principal forma de nitrogênio encontrada nas águas, e é o último estágio da oxidação do nitrogênio, que teve origem no nitrogênio orgânico ou inorgânico e sofreu várias transformações até chegar ao nitrato. O nitrato é prejudicial à saúde, mesmo não ultrapassando os limites estabelecidos por órgãos como o CONAMA 357/05 e a Portaria no 2.914 do Ministerio da Saúde.

Atualmente, o nitrato é reconhecido como poluente em parte devido a combinação com o fósforo para eutrofização de ambientes aquáticos, no entanto, os efeitos a longo prazo sobre a vida selvagem têm recebido atenção. Relacionamentos entre alterações hormonais de vertebrados e as concentrações de nitrato de água foram, no entanto, observadas por Guillette e Edwards (2005), sendo um agente exógeno que interfere com a produção, liberação, transporte, metabolismo, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no organismo responsáveis pela manutenção da homeostase e a regulação dos processos de desenvolvimento e nos chama a atenção para um ponto importante na questão do nitrato; que é a capacidade poluidora deste íon na natureza. O nitrato é a principal forma de nitrogênio associada a contaminação da água.

Outro forte interesse de avaliar essas substancias se deve ao fato de que um rápido aumento na concentração de nitrito e amônia nos

meios aquáticos pode ocasionar toxicidade aguda nos organismos aquáticos pois, tanto o nitrito quanto a amônia são tóxicos à esses e podem causar prejuízos à energia cerebral, metabolismo e danos na guelra, fígado, rim, baço e tecidos tireoidianos em peixes, crustáceos e molusco (COLT & ARMSTRONG, 1981). Como exemplo, na pesquisa de Chen (2011), citada anteriormente, as *D.similis* foram também testadas em diversas concentrações de nitrito: 0,5 mg.L⁻¹ , 1 mg.L⁻¹ , 2 mg. L⁻¹ , 4 mg. L⁻¹ , 8mg. L⁻¹ e 16mg. L⁻¹ , mg/L⁻¹ . Após suas análises, o autor concluiu que o tempo médio de sobrevivida diminuiu com o aumento da concentração de nitrito.

O nitrato e o nitrito podem afetar a esteroidogênese como, por exemplo, a pesquisa de Hamlin et al. (2008), que investigaram efeitos de 30 dias de exposição crônica ao nitrato (1,5, 11,5 e 57mg.L⁻¹ NO₃-N) nos níveis de esteroides corticos e sexuais em esturjões siberianos fêmeas (*Acipenser paeri*). Concentrações plasmáticas elevadas de esteróides sexuais (17β-estradiol, testosterona e 11-cetotestosterona) foram detectados. Já Yang et al.(2011), estudaram os efeitos do nitrito na *Daphnia obtusa* durante um período de exposição de 15 dias. Exposição a nitrito (1 e 3 mg.L⁻¹ NO₂-N) resultou em uma diminuição dependente da dose no número de descendentes e diminuiu o número total da prole por mãe. Além disso, o número de ovos diminuíram significativamente na maior concentração de nitrito.

Lyu et al. (2013),examinaram duas espécies de cladóceros (*Daphnia similis* e *Daphnia magna*) em concentrações de nitrito variando de 0,1 a 16 mg/ L⁻¹ de NO₂-N durante 21 dias. A sobrevivência, número de mudas e nascimentos por fêmea, diminuíram de uma maneira dependente da dose ofertada. Ambas as espécies foram afetadas, mas níveis tóxicos diferentes foram observados para *D.magna* em comparação com *D. similis*, confirmando que a sensibilidade do organismo é um fator influente.

Nos resultados de compostos nitrogenados de Martins (2009), a autora atribuiu a presença desses, ao intenso tráfego na RMSP onde os íons de nitrato e sulfato constituintes amoníacos mais abundantes na atmosfera, são provenientes da frota veicular local (CETESB, 2009), que

segundo a CETESB em 2009, mesma época da pesquisa da autora, a frota local atingiu 9,2 milhões de veículos e segue aumentando ano a ano e por isso tem significativa concentração de poluentes causadores de toxicidade a organismos aquáticos como a *D.similis*. Sendo a causa de grande concentração de NH_4^+ atribuída a grande quantidade de queima de combustíveis fósseis e decomposição de matéria orgânica pela proximidade com o rio Pinheiros.

Sendo assim, quando comparamos os resultados de ecotoxicidade deste estudo com os resultados de ecotoxicidade de Martins (2009), é possível presumir que a RMSP se apresentou mais poluída que as duas regiões estudadas da cidade de Santos, por sofrer influência do intenso tráfego de automóveis no local, do processo de chuvas convectivas e demais compostos tóxicos provenientes de construções, difusão dos poluentes advindos de cidades vizinhas e decomposição de produtos orgânicos em geral na região.

Estas análises auxiliaram na detecção de poluentes e suas concentrações; uma vez que a quantificação de particulados expressos através de $\text{MP}_{2,5}$ não servem diretamente para indicar concentração de poluentes que podem influenciar na água da chuva. A concentração de partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$) ou partículas maiores (MP_{10}) monitoradas pela Cetesb tem aplicação direta na avaliação da qualidade do ar para a respiração dos seres vivos e principalmente o homem, que vive nos centros urbanos. $\text{MP}_{2,5}$, São partículas de material sólido ou líquido suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc., que podem permanecer na atmosfera e percorrer longas distâncias. Apresentam dimensões menores ou iguais a $2,5 \mu\text{m}$. Suas principais fontes são processos de combustão (industrial ou em veículos automotores), aerossol secundário como sulfato e nitrato, etc.

É difícil identificar as fontes geradoras primárias de poluentes em determinado período, como também prever qual será o grau de toxicidade, visto que os particulados podem permanecer na atmosfera dias, semanas e, em alguns casos, horas (PAULIQUEVIS, 2007).

Nessa pesquisa, temos para a região da Ponta da Praia, quase todos os valores para MP_{2,5} acima dos limites permitidos pelo CONAMA 491/18 e CETESB, tanto em período seco e úmido como discutidos anteriormente e a região central do Boqueirão, também apresentou resultados que ultrapassaram os limites para MP_{2,5}, local de comércio, tráfego de automóveis e bastante obras públicas, construção de prédios e casas, podem contribuir para o aumento do particulado fino o que também é evidenciado pela CETESB (2009), que no ano da pesquisa feita para a região do Boqueirão, observou significativa contribuição da emissão veicular na fração fina (37%), seguido do carbono secundário que corresponde a 30% da massa total das partículas inaláveis finas. A contribuição dos sulfatos secundários (20%), que se formam na atmosfera a partir da queima do enxofre presente nos combustíveis, primeiramente em SO₂ e, posteriormente, em sulfatos, foi significativa.

O município de Santos, em função da intensa atividade portuária e proximidade com o município de Cubatão, dado o porte de suas fontes industriais compostas predominantemente por empresas do setor petroquímico, siderúrgico e de fertilizantes, possui índices alarmantes de poluentes, principalmente de MP_{2,5} para a média diária.

Verificando alguns históricos passados dos dados apresentados anualmente pela CETESB para a estação de monitoramento Santos – Ponta da Praia, verifica-se nessa série histórica (compreendida entre 18/11/2011 e 31/12/2015) que os valores das concentrações máximas mensais de MP_{2,5} ultrapassaram, a maior parte do tempo, 60 µg.m³, chegando a atingir valores extremos superiores a 110 mg.m³. Os valores mais elevados de MP_{2,5} registrados na estação de monitoramento Santos – Ponta da Praia ocorreram no inverno, notadamente nos anos de 2012 e 2013, nos meses de menor incidência de chuvas, as quais contribuem para a precipitação das partículas inaláveis finas, melhorando a qualidade do ar. Embora o Relatório da Distribuição da Qualidade para partículas inaláveis, disponível no QUALAR (CETESB,2015), da estação Santos – Boqueirão não indique a ocorrência de ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar, verifica-se na série histórica de 07/06/2011

a 31/12/2015 que em vários meses as concentrações máximas mensais de MP10 estiveram acima de 120 mg.m³ (ANDRADE, 2018).

Através de dados alarmantes como esse, no presente estudo, estas avaliações de componentes da qualidade do ar foram utilizados como parâmetro para eleger as áreas com maior probabilidade de poluentes, em função da quantidade de partículas em suspensão que podem servir como veículos de transporte. A concentração de particulados encontrada na região da Ponta da Praia, durante todas as coletas realizadas, se apresentou maior que na região do Boqueirão, entretanto, esta diferença não se refletiu nos ensaios de toxicidade em nenhuma das áreas de estudo escolhidas.

Em pesquisa semelhante entre a zona portuária e zona residencial na cidade de Santos, realizada por Cabral Filho (2017), em que o objeto de estudo foi água de escoamento superficial em vias urbanas, ensaios de toxicidade foram realizados para avaliação de efeito crônico com *Daphnia similis* e *E.locunter*. Algumas amostras não apresentaram toxicidade nos testes com *Daphniassimillis*, entretanto, apresentaram toxicidade em testes com ouriço-do-mar. Nos ensaios com fertilização do ouriço, os embriões recém fertilizados, são organismos com maior sensibilidade que as *D. similis*, conforme estudo realizado por Kayhanian (2003), onde os testes realizados com fertilização do ouriço-do-mar também foram os mais sensíveis de todos os métodos avaliados.

A composição química das partículas revela o potencial para agravar os riscos aos organismos que segundo Porto (2002), a poeira fina e altos valores de MP2,5 é o elemento sólido presente no ar proveniente da atividade portuária e muitas vezes toxica, lançada pelo movimento da carga ou sua transformação em instalações do porto organizado. Com isso podemos entender que essa seja uma causa dos altos valores encontrados na área de coleta da Ponta da Praia que fica próxima ao Porto, ultrapassando limites em todos os períodos tanto seco como úmido, com diferenças mínimas de valores.

CONCLUSÃO

Os valores de poluentes do ar para MP2,5 superaram os limites da CONAMA em praticamente todos os períodos das coletas, mas os compostos formadores desses particulados finos quando transferidos para as águas de chuva, não foram suficientemente capazes de causar toxicidade aguda para a *D.similis*.

Outro fator que contribui para não isenção de toxicidade das amostras foi o resultado dos testes de detecção de compostos nitrogenados onde uma das amostras apresentou concentração de 1 mg/L⁻¹. Em outro estudo, testes de toxicidade realizados por Chen (2011), com organismos de 0,5 dia e 1 dia de idade apresentaram LC50 de 0,98 e 1,12 respectivamente. Isso demonstra o potencial de efeito para danos a organismos presentes na amostra.

Os maiores valores de amônia foram encontrados nas amostras coletadas durante o período seco de chuvas. Em 2 casos, os valores foram iguais ao limite estabelecido na CONAMA 357(0,5mg/L⁻¹) e em um caso, foi superior (1mg/ L⁻¹).

Os outros compostos, nitrito e nitrato, embora suas concentrações não tenham superado os limites da legislação, apresentaram uma tendência de maior concentração também no período seco, o que demonstra a influência da sazonalidade das chuvas na concentração destes compostos. Além da questão da sazonalidade,

estes maiores valores foram encontrados nas amostras coletadas na Ponta da Praia, área com maior proximidade do Porto. Ou seja, as características de ocupação e uso do solo destas áreas também exerceram influência nas concentrações dos compostos nitrogenados encontrados.

- Apesar de não apresentar toxicidade para as *D.similis* no período de precipitação úmida nessa pesquisa, as informações apresentadas neste trabalho demonstram a presença de um quadro crítico, vulnerável e preocupante relacionado às emissões de poluentes. Faze-se importante a continuidade de estudos explorando outros componentes não avaliados nesta pesquisa e que poderão ser relevantes como: avaliação de outros componentes químicos e realização de testes crônicos com organismos aquáticos e maior período de monitoramento.

BIBLIOGRAFIA

ALVES, K. M. S; ALVES A. E. L; SILVA, F. M. **Poluição do ar e saúde nos principais centros comerciais da cidade de Natal/RN.** 2009.

ALVES, C. **Tratamento de águas de abastecimento.** 2ª Edição, **Publindústria**, 2007.

ANDRADE, L.P et al, **A poluição atmosférica e os parâmetros meteorológicos na cidade de Cuiabá-MT.** **Cidades e Territórios - Desenvolvimento, atratividade e novos desafios** Coimbra – Portugal.2018.

ALMEIDA FILHO, E. O. de. **Avaliação das fontes de emissão de material particulado na atmosfera da cidade de Cuiabá.** **Dissertação de Mestrado. Física e Meio Ambiente, Universidade Federal de Mato Grosso.** 2006.

ARTAXO, P., MAENHAUT, W., STORMS, H., AND VANGRIEKEN, R.: **Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season,** **Journal of Geophysical Research (Atmospheres)**, v. 95 (D10),1990.

BORSARI, V. **Emissão de amônia de veículo automotor leve e sua importância para a Saúde Ambiental,** USP. 2015.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L. et al. **Introdução à engenharia ambiental.** São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BYTNEROWICZ, A. **Variation in isotopologues of atmospheric nitric acid in passively collected samples along an air pollution gradient in southern California, USA.** 2005.

- CASTANHO, A. D. A., & ARTAXO, P. (2001). **Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. Atmospheric Environment**, 35(29), 4889–4902.
- CETESB, **Prevenção e atendimento a vazamentos de óleo no mar. Hélio Aventurato (coordenador)**, São Paulo. 1994.
- CETESB - **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo**. 2003.
- CETESB, **Relatório da qualidade das águas do estado de São Paulo. Balneabilidade das águas**. 2008 e 2009.
- CETESB, **Relatório de Qualidade das Águas. Interiores do Estado de São Paulo**. 1990
- CETESB. **Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2013** . 2014.
- CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Apostila**. 2015.
- CETESB . **Qualidade do ar na região metropolitana de São Paulo e em Cubatão**. 2017.
- CHEN, Y. Yang, Z.; XIANG, F.; MINTER, E. J. A.; LÜ, K.; ; MONTAGNES, D. J. S. **The interactive effects of microcystin and nitrite on life-history parameters of the cladoceran Daphnia obtusa**. J. Hazard. Mater. 190, 113–118. 2011.
- COELHO, R. F. et al. **Caracterização da qualidade das águas dos canais de Santos (São Paulo, Brasil). Programa de Mestrado em Ecologia, Universidade Santa Cecília, Santos, SP**. 2012.
- CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 03/ 1990**.
- CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357/ 2005**.
- CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 491**, 2018.
- EPA, **United States Environmental Protection Agency, Nitrogen Oxides (NOx), Why and How They Are Controlled**. 1999.
- FELIX, E.P., CARDOSO, A.A., **Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise**. 2004.
- FINLAYSON-PITTS B. J.; Pitts, Jr, J.; N.; **Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press**. 2000.
- FREEDMAN, B.; **Environmental Ecology**, 2nd ed., Academic Press: Canadá. 1989.

FILHO, A.P.C, **Avaliação ecotoxicologica do escoamento superficial (runoff) em vias urbanas e portuarias da cidade de Santos,SP. Dissertação de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos Santos da UNISANTA. 2017.**

FORNARO, A. **Chuva ácida em São Paulo: Caracterização química de amostras integradas e sequencial de deposição úmida. 1991. 119p. Dissertação (Mestrado em Química Fundamental) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo.1991.**

GUILLETTE, L. J., EDWARDS T. M. **Is nitrate an ecologically relevant endocrine disruptor in vertebrates? Integr. Comp. Biol. 2005.**

HAMLIN, H. J.; MOORE, B. C.; EDWARDS, T. M.; LARKIN, I. L. V.; BOGGS, A.; HIGH, W. J.; MAIN, K. L.; GUILLETTE, L. J. **Nitrate-induced elevations in circulating sex steroid concentrations in female Siberian sturgeon (*Acipenser baeri*) in commercial aquaculture. Aquaculture. 281, 118–125.2008**

KAYHANIAN, M.; SINGH, A.; SUVERKROPP, C. et al. **Impact of Annual Average Daily Traffic on Highway Runoff Pollutant Concentrations. Journal of Environmental Engineering., 129(11). 2003,975-1990.**

LIN, D. et al. **Association between habitual daytime napping and metabolic syndrome: a population-based study. Metabolism. 63(12), 1520–7 .2014.**

LYU, K.; WANG, Q.; CHEN, R.; LU, Q.; YANG, Z. **Inter-specific differences in survival and reproduction of cladocerans to nitrite gradient and the ecological implications. Biochem. Syst. Ecol. 48, 151–156.2013**

MATSON, P. A.; MCDOWELL, W. H.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M.; **Biogeochemistry. 46,67. 1999.**

MARTINS, R.S.L, **Avaliação da toxicidade de aguas de chuva a organismos aquaticos. São Paulo. 2009.**

ORSINI, C. Q., ARTAXO, P., &TABANIKS, M. H. (1984). **Trace elements in the urban aerosols of Sao Paulo. Ciências & Cultural. 823, 828.1984.**

OSTRENSKY, A.; WASIELESKY, W.J. **Acute toxicity of ammonia to various life stages of São Paulo shrimp, *Penaeus paulensis* Pérez-Farfante. v.132.339- 347.1995.**

- PAULIQUEVIS, T., L. L. LARA, M. L. ANTUNES, AND P. ARTAXO, **Aerosol and precipitation chemistry in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution**, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2007.
- PERRINO, C. et al. **Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions**. *Atmospheric Environment*. 2002.
- PORTO DE SANTOS, **Relatorio Anual, 2017**.
http://www.portodesantos.com.br/wp_porto/wpcontent/uploads/2018/05/Relatorio_Administracao_2017.pdf.
- PORTO, M.M., TEIXEIRA, S.G., **Portos e meio ambiente**. São Paulo: **Aduaneiras**. 2002.
- PREFEITURA MUNICIPAL DE SANTOS. **Diário Oficial**. Outubro de 2015.
- REZENDE, V. N. **Avaliação, monitoramento e remediação da qualidade da água das vias hídricas urbanas**. Santos: UNIFESP, 2017. 89 f. TCC (graduação) – Programa de graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de São Paulo. 2017.
- ROCHA, F.R. **Desenvolvimento de métodos e instrumentação para amostragem e determinação de algumas espécies relacionadas aos processos de acidificação da atmosfera**. Tese de Doutorado. 2003.
- ROUVALIS, A.; KARADIMA, C.; ZIORIS, I.V.; SAKKAS, V.A.; ALBANIS, T.; ILIOPOULOU-GEORGUDAKI, J. **Determination of pesticides and toxic potency of rainwater samples in western Greece**. *Ecotox. Environ. Safety.*, n. 72, v. 3. 2009.
- SALDIVA, P. H. N. et al. **Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in São Paulo, Brazil**. *Arch Environ Health*, v. 50, n. 2. 1995.
- SAZAKLIA, E.; ALEXOPOULOS, A; LEOTSINIDIS, M.. **Rainwater harvesting quality assessment and utilization in Kefalonia Island, Greece**. *Water Research*. v.41, n. 9. 2007.
- SCHIRMER, W. N., LISBOA, H. M. **Química da atmosfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações**. *Revista Tecno-Lógica*, v. 12 n. 2. 2008.
- SHAROVSKI, R., CÉSAR, L. A. M., & RAMIRES, J. A. F. **Temperature, air pollution, and mortality from myocardial infarction in São Paulo, Brazil**. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*. 2004.

- SILVA, L.C.M.; BROTTTO, M.E. **Nitrato em Água: Ocorrências e Consequências.**2014.
- SILVA, O.R., MEIRELES, M. , SANCHES, C. **Gestão Ambiental Portuária: O Problema da Poluição Atmosféricas no Porto de Santos.**2005.
- STERN, A. C.; **Air Pollution: Measuring, Monitoring, and Surveillance of Air Pollution.** 3rd ed., Academic Press: San Diego. 1976.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Integrated Science Assessment for Particulate Matter.** 2009.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Air & Radiation Home.**2011.
- XIANG, F. et al . **Concentration–response function of nitrite on survival, molting, and reproduction of Daphnia similoides,** China. 2011.
- WELLS , M.; CHOULARTON, T. W.; BOWER, K. N.; **Atmos. Environ.** 1998.
- WHO, **The World Health Report - working together for health.**Prefacio 5.2006.
- WILLIAMS, M. R.; FISHER, T. R.; MELACK, J. M.; **Atmos. Environ.** 1997, 31, 2007.
- YANG, Z.; XIANG, F.; MINTER, E. J. A.; LÜ, K.; CHEN, Y.; MONTAGNES, D. J. S. **The interactive effects of microcystin and nitrite on life-history parameters of the cladoceran Daphnia obtusa.**J. Hazard. Mater, 190, 113–118. 2011.
- ZAGATTO, A. & BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática - princípios e aplicações.** 2006.
- ZHAO, D., XIONG, J., XU, Y., CHAN, W. **Acid rain in southwestern China.** **Atmospheric Environ.** 1998.
- S.I. <http://aqicn.org/city/brazil/sao-paulo/santos-ponta-da-praia/>. AQICN>ORG, avaliação da poluição do ar em Santos e no Mundo.Acesso: 02/07/2017.
- S.I. <http://www.biotoxambiental.com.br/servicos/>. Foto da Daphnia similis. Acesso em: 07/12/2018.