

UMA ANÁLISE DO COEFICIENTE DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM FUNÇÃO DO ESPECTRO DE GOTAS DE CHUVA EM DIFERENTES LOCALIDADES NO BRASIL E ALEMANHA

Fábio Luiz Teixeira Gonçalves* e Oswaldo Massambani

Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Cidade Universitária, Rua do Matão, 1226, 05508-090 S. Paulo - SP, Brasil

Recebido em 5/5/09; aceito em 16/12/09; publicado na web em 12/4/10

AN ANALYSIS OF POLLUTANT SCAVENGING COEFFICIENT IN FUNCTION OF DROP SIZE DISTRIBUTIONS FROM DIFFERENT LOCALITIES IN GERMANY AND BRAZIL. The pollutant transference among reservoirs atmosphere-hydrosphere, relevant to the atmospheric chemistry, depends upon scavenging coefficient (Λ) calculus, which depends on the raindrop size distribution as well as on the rainfall systems, both different to each locality. In this work, the Λ calculus will be evaluated to gas SO_2 and particulate matter fine and coarse among five sites in Germany and two in Brazil. The results show three possible classifications in function of Λ , comparable to literature, however with a greater range due to the differences of rainfall system sites. This preliminary study supports future researches

Keywords: scavenging coefficient; rainfall; mass transfer.

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um problema grave com diversos impactos na saúde humana, agropecuária, corrosão de estruturas, entre outras, com uma demanda crescente por maior conhecimento. A transferência de poluentes entre reservatórios atmosfera-hidrosfera e seu balanço de massa estão no cerne deste conhecimento. O coeficiente de remoção de gases e material particulado por gotas de chuva e nuvem é um dos pilares do cálculo desta transferência. Por outro lado, a distribuição de espectro de gotas de chuva e nuvem influencia diretamente o coeficiente de remoção.

Os espectros de gotas de nuvem e chuva têm sido estudados há bastante tempo.¹ Sua importância pode ser observada em diversas áreas de pesquisa, desde o impacto no solo pela chuva, removendo as camadas superficiais, passando pela utilização do radar meteorológico que, por sua vez, é função do espectro de gotas de chuva, até a remoção de poluentes atmosféricos dentro e abaixo das nuvens, através do coeficiente de remoção, igualmente função do mesmo espectro.

O estudo da física de nuvens, onde o espectro de gotículas de nuvem e gotas de chuva é uma das questões clássicas da meteorologia, sendo observado na atmosfera quando o ar ascendente já alcançou a saturação de equilíbrio. Os experimentos mais antigos, no final do século XIX, demonstraram que a resposta para essa questão se baseia no fato de que a atmosfera contém significantes concentrações de partículas na ordem de micron e sub-microns de tamanho, que apresentam afinidade pelas moléculas de água e servem como centros ou núcleos de condensação.

O processo pelo qual gotículas de água se formam sobre os núcleos a partir da fase de vapor é chamado de nucleação heterogênea. Neste caso, há, portanto, uma remoção destes núcleos por nucleação.² A formação de gotículas através do vapor num ambiente puro (sem núcleos) requer altas condições de supersaturação e não existe na atmosfera da Terra, é chamada de nucleação homogênea.

Diferentes tipos de núcleos de condensação estão presentes na atmosfera. Os núcleos de condensação relativamente grande são aqueles que possibilitam o crescimento de gotículas de nuvens. Como o ar úmido é resfriado numa ascensão adiabática, a umidade

relativa aproxima-se de 100%. Os núcleos mais higroscópicos, então, começam a servir como centros de condensação. Em locais poluídos, sulfatos e nitratos são espécies químicas comuns como núcleos de condensação. Em nuvens e nevoeiros existem, em geral, núcleos suficientes para conservar a supersaturação acima de 1%, a saturação acima da necessária para manter a nuvem estável. Portanto, a nuvem é uma estrutura estável e as gotículas mostram pequena tendência para se juntar ou mudar suas dimensões exceto por um crescimento geral de toda a população. Uma precipitação desenvolve-se quando a população de gotículas se torna instável e algumas dessas gotículas crescem em detrimento das outras.

Além do crescimento por difusão de vapor, existem dois mecanismos através dos quais uma microestrutura de nuvem pode se tornar instável. O primeiro envolve a colisão direta e a coalescência (união) das gotículas de água, ocorrendo em praticamente todos os tipos de nuvem, podendo crescer até gotas de chuva. O segundo mecanismo envolve a interação entre as gotículas de água e os cristais de gelo, e é restrito para aquelas nuvens cujos topos penetram acima do nível de 0 °C. Através da análise das forças aerodinâmicas envolvidas no primeiro mecanismo, verifica-se que as gotículas muito pequenas não podem sofrer colisão. Uma gotícula caindo através de uma nuvem irá sofrer colisão somente se seu raio for superior a 18 μm . Desta forma, espera-se que nuvens com número desprezível de gotas maiores que 18 μm sejam relativamente estáveis. Nuvens com número considerável de gotas grandes podem desenvolver precipitações, isto é, a formação e queda de gotas de chuva.³

As partículas de interesse na física de nuvens têm uma grande variedade de tamanhos, concentrações e velocidades terminais de queda. Para que ocorra a produção natural de chuva, o processo de crescimento deve ser rápido suficiente para que um núcleo de condensação se torne uma gota de chuva no final deste processo, em torno de 20 min.³

Há inúmeras funções que descrevem o espectro de gotas, sendo a mais famosa a de Marshall e Palmer (conhecida por M&P), com ênfase na precipitação estratiforme. Pesquisas mais recentes, mostram que esta função se mostra inadequada para chuvas mais convectivas, sendo funções gama mais apropriadas.^{4,5}

Por outro lado, os coeficientes de remoção de poluentes atmosféricos são também função do espectro de gotas e gotículas.⁶ Antigos

*e-mail: fgoncalv@model.iag.usp.br

estudos mostraram a importância dos coeficientes de remoção de chuva e neve, sendo estes função dos espectros de gotas de chuva e gotículas de nuvens.² Diversos outros trabalhos mostram relações entre o coeficiente de remoção e intensidade da chuva, tais como, desde trabalhos em 1967 até trabalhos em 2006.^{7,8} Estes utilizaram distribuições log-normais e M&P para testar a aplicabilidade dos parâmetros do coeficiente de remoção de material particulado urbano, rural e desértico, abaixo da nuvem, em função dos espectros, enquanto que os primeiros compararam em estudos de campo a variação da concentração de material particulado durante a precipitação. Coeficientes da ordem de $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ foram encontrados, dependendo da distribuição do tamanho de gotas e da intensidade da chuva. Estudos mostraram a variabilidade dos coeficientes de remoção em função dos tipos de precipitação, todos em função dos espectros de gotas de chuva.⁹

Outros estudos demonstraram o uso potencial do radar para estimativas do coeficiente de remoção abaixo da nuvem e sua interação com os aerossóis e gotas de chuva.¹⁰ Simulações desta metodologia foram apresentadas, baseando-se em relações derivadas de medidas disdrométricas da chuva. Excelentes estimativas do coeficiente de remoção Λ podem ser obtidas em função da taxa de precipitação (R em mm por hora).

Para o desastre de Chernobyl, foi elaborada uma relação entre os coeficientes de remoção, tipo de precipitação e radar meteorológico, pois ambos são funções do espectro de gotas de chuva.¹¹ Esta relação auxilia em termos de aplicação do uso do radar, o cálculo do coeficiente de remoção (Λ), em atmosferas poluídas. Para o caso específico de Chernobyl, as observações mostram um coeficiente de correlação de 0,67 entre a radiação gama e estimativas elaboradas pelo radar através da relação Λ -Z.¹¹

Outros estudos investigaram os efeitos de aerossol medido e a distribuição de espectro de gotas em uma estrutura modelística polidispersa da microfísica de nuvens.¹² As interações entre o aerossol e as gotas parametrizadas como a eficiência de colisão estão explícitas, assim como outras interações gota-aerossol. As estimativas dos polidispersos coeficientes de remoção exibem variações de ordens de magnitude, dependendo do tipo do aerossol e quase nada de sua variação de distribuição do espectro de gotas. Para uso prático, uma relação linear entre os coeficientes de remoção e intensidade da chuva para diferentes tipos de aerossol foi derivada, mas em função linear ($\Lambda = a + b.R$), onde os valores de a e b oscilam entre 10^{-1} e 10^{-3} , dependendo do lugar de origem (rural, marítimo etc).

Com relação a diferentes espécies químicas,¹³ estudaram o coeficiente de remoção abaixo da nuvem, em uma análise quantitativa, para o HNO_3 . Nesse trabalho a distribuição do tamanho de gotas assumiu uma função gama e o coeficiente de remoção foi função desta, no caso para o gás HNO_3 . Os resultados mostram uma variação relativa em cerca de 50% entre modelado e observado, provavelmente devido ao corte para gotas menores que 0,2 mm. Para a costa leste dos EUA foram feitos estudos sobre o coeficiente de remoção, Λ , em função das taxas de precipitação, para cálculo do balanço de massa do sulfato.¹⁴ Os resultados mostraram uma expressão simples para o Λ em função de R para aerossóis solúveis, como o sulfato, comparado ao observado. A taxa de precipitação foi baseada em M&P. Concluiu-se que esta metodologia é compatível e de alta acurácia para estudos da remoção da poluição.

Trabalhos efetuados no Brasil utilizaram o coeficiente de remoção para diversas localidades em regiões de S. Paulo e da Amazônia, mas para eventos específicos, não considerando as diferenças espectrais médias e cálculos de balanço de massa.¹⁵⁻¹⁸ Portanto, este trabalho propõe uma comparação entre as taxas de precipitação e o coeficiente de remoção, uma relação Λ - R , para material particulado fino e grosso bem como gases, como SO_2 , foco de diversos trabalhos

acima mencionados, levando-se as diferenças de espectros de gotas para diferentes localidades.

PARTE EXPERIMENTAL

Dados disdrométricos e o cálculo da distribuição de tamanho de gotas (DSD)- $N(D_g)$

O cálculo da distribuição de tamanho de gotas $n(D_g)$, ou ainda, o número de gotas (em um volume) por intervalo de classe, baseia-se nos dados coletados pelo disdrometro, RD-69, utilizando o software Disdromet, nos eventos ocorridos em cada localidade. Ao obtermos $n(D_g)$, e a sua integração por todo o espectro de gotas, $N(D_g)$, calcularemos a reta de regressão entre este e a taxa de precipitação. Segue-se o cálculo da reta de regressão, entre a taxa e o coeficiente de remoção do gás amônia e de particulados. O cálculo da distribuição do tamanho de gotas, $n(D_g)$, em cm^{-4} , por intervalo de classe, pode ser expresso por:

$$n(D_g) = \frac{L}{(A.V_t.a.\Delta t)} \quad (1)$$

onde L representa o número de gotas por intervalo de classe, A é a área de coleta do disdrometro (50 cm^2), V_t é a velocidade terminal da gota, a é a amplitude do intervalo de classe e t é o intervalo de tempo amostrado. A velocidade terminal é calculada, neste caso, por Pruppacher e Klett.¹⁹ O disdrometro possui os intervalos de classe, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Classes e intervalo de tamanho de gotas analisados pelo disdrometro RD-69

Classe	Intervalo (cm)	Classe	Intervalo (cm)
1	0,03 a 0,04	11	0,17 a 0,21
2	0,04 a 0,05	12	0,21 a 0,24
3	0,05 a 0,06	13	0,24 a 0,27
4	0,06 a 0,07	14	0,27 a 0,30
5	0,07 a 0,08	15	0,30 a 0,33
6	0,08 a 0,10	16	0,33 a 0,37
7	0,10 a 0,12	17	0,37 a 0,41
8	0,12 a 0,14	18	0,41 a 0,45
9	0,14 a 0,16	19	0,45 a 0,51
10	0,16 a 0,17	20	> 0,51

Para cada evento de precipitação, o disdrometro fornece o número de gotas (L) nos intervalos de classe indicados na Tabela 1. Utilizando-se a Equação 1, obtemos $n(D_g)$, para cada uma das 20 classes. A integração do espectro de gotas (a somatória de todos $n(D_g)$) é obtida, sobre todos os intervalos de classe de 0,02 até 0,52 cm, a cada 0,01 cm, de acordo com a Equação 2:

$$N(D_g) = \sum_{D_g=0.02}^{0.52} n(D_g) \quad (2)$$

com $N(D_g)$ fornecido em cm^{-3} , onde o diâmetro médio, de cada intervalo de classe, é expresso pela média entre os intervalos de classe da Tabela 1. O valor escolhido para o diâmetro de 0,02 cm é expresso como o valor coletado na classe de 0,03 cm dividido por 2, e o valor obtido para o diâmetro máximo é fornecido como 0,52 cm, assumido como diâmetro médio da última classe. Para os valores intermediários, onde não há correspondência direta da Tabela 1, se faz uma interpolação aritmética entre as classes anteriores e posteriores.

Os cálculos da integração do espectro versus a taxa de precipitação foram efetuados para cada um dos eventos de cada localidade, correspondente ao intervalo de tempo no qual foram efetuadas amostragens de água de chuva. Salientamos, portanto, que um evento é um período, indo de alguns minutos até algumas horas, onde ocorreu precipitação, sendo esta a terminologia utilizada a partir deste momento.

Locais de amostragem

O cálculo do coeficiente de remoção foi efetuado para o conjunto de dados disdrométricos, coletados nas localidades apresentadas na Tabela 2, envolvendo regiões na Alemanha e no Brasil. Nas Figuras 1S e 2S, material suplementar, são apresentados os mapas da Alemanha e Brasil (São Paulo) com as referidas localidades mencionadas.

Tabela 2. Localidades e períodos amostrados na Alemanha e Brasil

Localidade	Período	Localidade	Período
ISAS - Dortmund	09/93	Sylt (Westerland)	03-04/94
Werpe (Sauerland)	10 a 11/93	Neoglobsow	07/94
Deuselbach	02-03/94	Freiburg	03/95
Serra do Mar (Paranapiacaba)	03/92 e 03/93	São Paulo (USP)	09/93 a 06/94

Cálculo do coeficiente de remoção para diferentes DSD

Nessa seção será comparado o cálculo do coeficiente de remoção, baseando-se em $N(D_g)$, calculado através das funções de forma, com o espectro obtido através de dados disdrométricos, na tentativa de corroborar se a função Massambani e Morales é realmente mais adequada para as nossas áreas do que Marshall e Palmer (M&P), funções descritas a seguir. Observar que esta última função é a mais utilizada nas regiões temperadas do planeta, como a Alemanha.

A influência da natureza do espectro de tamanho de gotas é de capital importância para os processos de remoção dos poluentes, sendo fundamental uma investigação do impacto desse parâmetro sobre esses processos, principalmente devido à grande variabilidade observada nos conjuntos de espectros. Há inúmeros trabalhos onde a função M&P é a normalmente utilizada.²⁰⁻²³

Os estudos iniciais sobre a distribuição do espectro de gotas fizeram uso da distribuição descrita por Marshall e Palmer, ou M&P, expressa por:

$$n(D_g) = 8000 \exp(-4.1 D_g R_0^{-0.21}), \text{ para } D_g > 0,2 \text{ mm} \quad (3)$$

baseada na taxa de precipitação R_0 (em mm/h), que é amplamente utilizada em diversos trabalhos.²⁴ Entretanto, trabalhos de Morales e Gonçalves mostraram que a forma funcional do espectro de tamanho de gotas não segue uma função exponencial negativa, como proposto em M&P, mas uma função gama, conforme expressa por:

$$n(D_g) = 290.86 R_0^{0.0524} D_g^2 \exp(-1.41 R_0^{-0.287} D_g^2) \quad (4)$$

de mesma forma que a anterior, expressa em mm^{-4} , convertida em cm^{-4} , obtendo-se, através da integração nos intervalos de tamanho das gotas, $N(D_g)$, os resultados em cm^{-3} .^{5, 15, 25}

Neste trabalho, efetuaremos o cálculo do cerne do coeficiente de remoção, ou seja,

$$\pi D_g n(D_g) \quad (5)$$

integrando-se para a obtenção de $N(D_g)$, para as diferentes localidades, obtido através dos dados disdrométricos, acrescido de $N(D_g)$, calculada através da integração das funções fornecidas nas Equações 3 e 4.

No cálculo do cerne do coeficiente de remoção de poluentes, desconsideramos a difusividade dos gases, k_c , para o caso do cálculo do coeficiente de remoção de gases, e a eficiência de coleta (E), juntamente à velocidade terminal das gotas (V_t), para o caso da remoção dos particulados. Esta desconsideração objetiva tão somente a eliminação de parâmetros não referentes às gotas de chuva, ou seja, seu diâmetro e seu espectro de tamanho e, responsáveis pela área de coleta da gota.⁶

A integral deste cerne (sobre todo o espectro de tamanhos de gotas), para a obtenção de $N(D_g)$, nas Equações 3 e 4, será efetuada pela média aritmética de todos os eventos coletados em cada localidade, obtida através dos dados disdrométricos, bem como as duas funções utilizarão as taxas de precipitação médias correspondentes a cada localidade. Observar que as taxas de precipitação são obtidas também através dos dados disdrométricos.

Os cálculos para o material particulado (grosso-MPG e fino-MPF) bem como para os gases estão apresentados, respectivamente, nas Equações 6 e 7:

$$\frac{\pi}{4} (D_g + D_p)^2 (V_t(D_g) - v_t(D_p)) E(D_g D_p) n(D_g) dD_g \quad (6)$$

onde D_p é o tamanho do particulado (para MPF é assumido o diâmetro aerodinâmico de 0,3 μm e para MPG de 7,0 μm), E é a eficiência de coleta e $(V_t(D_g) - v_t(D_p))$ é a diferença das velocidades terminais, expressas em módulo, e para os gases:

$$\Lambda(D_g) = \pi D_g^2 k_c N(D_g) \quad (7)$$

é o cálculo do coeficiente de remoção para o gás SO_2 , com k_c dependendo da difusividade de gás na atmosfera.

RESULTADOS

Variabilidade da distribuição de tamanho das gotas

Visa obter a taxa de precipitação como função da distribuição do espectro de gotas, de acordo com a Equação 2. Os resultados para as localidades de Paranapiacaba (Serra do Mar) e ISAS - Dortmund, como exemplos, são apresentados nas Figuras 1a e b, onde são mostrados os diagramas de espalhamento, seus respectivos coeficientes de correlação, retas de regressão e níveis de significância; estes, quando presentes, entre a taxa de precipitação e a distribuição de tamanho de gotas integrado em todo seu espectro, ou seja, número total de gotas de chuva, para cada localidade.

Alguns resultados demonstram que alguns coeficientes de correlação se apresentam com baixos valores, ou seja, não há boa concordância entre a distribuição do espectro de gotas e a taxa de precipitação, como no caso da Figura 1b. Este resultado reflete basicamente o pequeno número de eventos, como no caso do ISAS - Dortmund, com o coeficiente de correlação somente de 0,25. Entretanto, há localidades com correlação acima de 60%, com nível de significância de 0,5%, como Neoglobsow, Werpe, Serra do Mar - Paranapiacaba e S. Paulo - IAG. Notar que três destas localidades, Neoglobsow, Serra do Mar e S. Paulo, são as únicas a apresentar eventos claramente convectivos (i.e., com taxas de precipitação acima de 10 mm/h). O coeficiente de correlação mais elevado foi o encontrado na Serra do Mar, com r equivalente a 0,69, sendo favorecido por apresentar a maior variação de taxas de precipitação, entre 0,01 e 100 mm/h.

Os eventos estratiformes, taxas menores que 5 mm/h estão presentes em larga escala nas localidades alemãs. Somente Neoglobsow apresenta três eventos tipicamente convectivos, já que esta amostragem ocorreu durante o verão setentrional. Como já citado, as estações brasileiras possuem abundância deste tipo de sistema. Sistemas com taxas entre 5 e 10 mm/h apresentam características mistas.

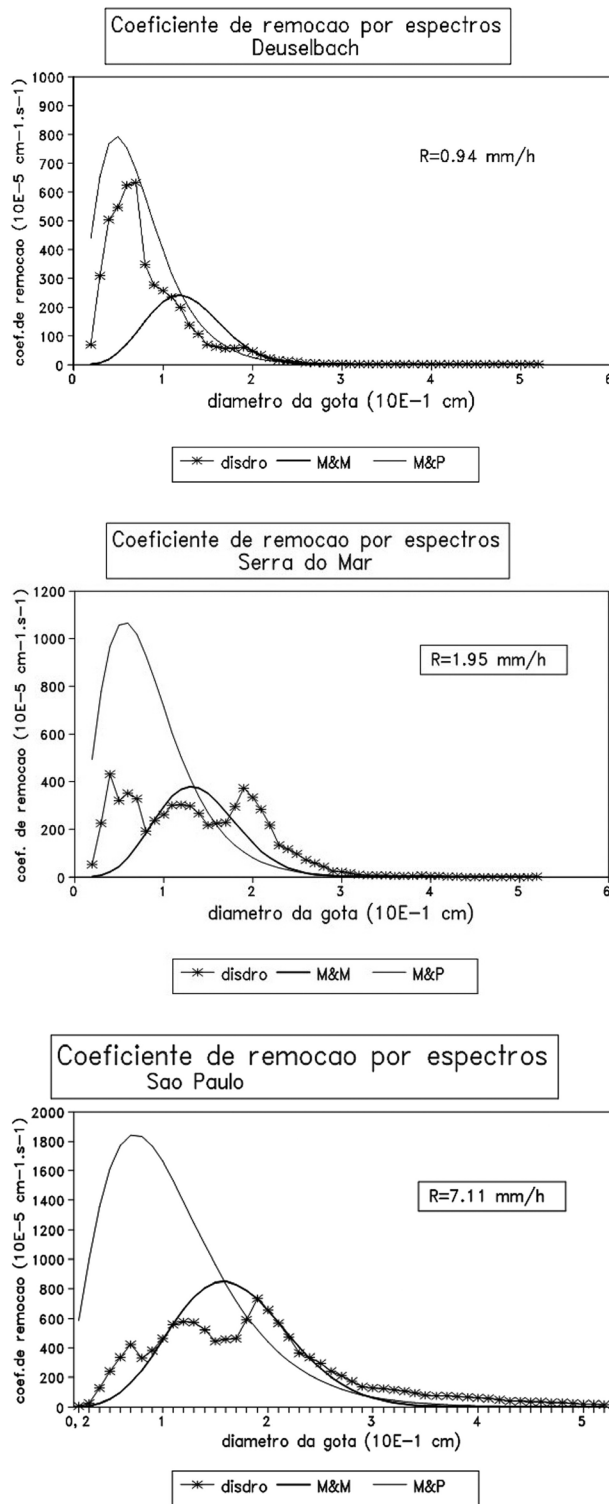
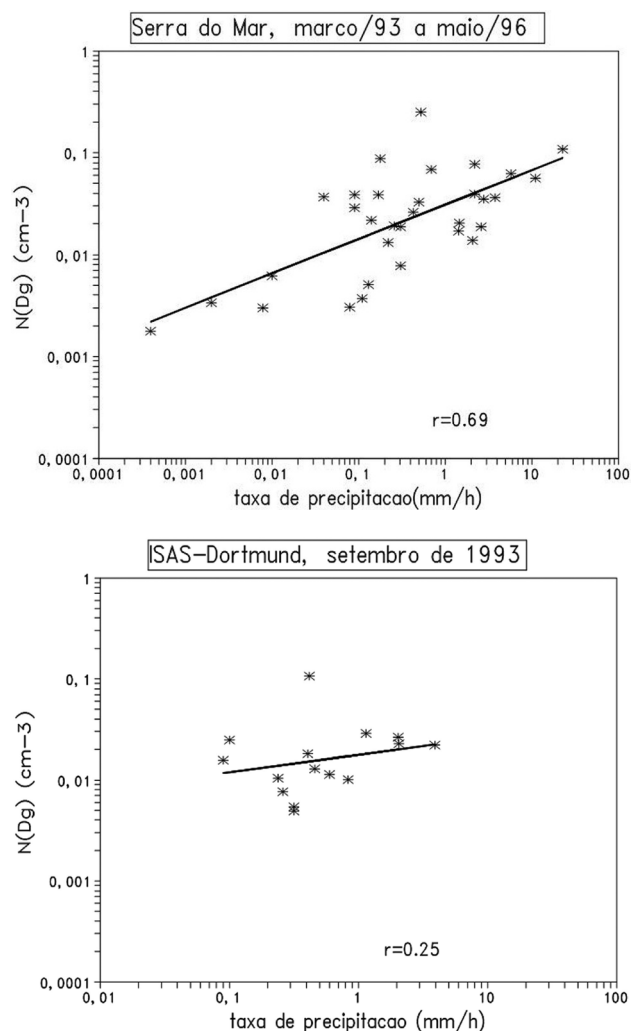


Figura 1. (a) Serra do Mar, com nível de significância de 0,5% para 32 variáveis; (b) ISAS -Dortmund com nível de significância de 0,5% para 13 variáveis

Cálculo do coeficiente de remoção

Na Tabela 3 evidenciamos a integral do cerne do coeficiente de remoção (Equação 5) sobre as classes de tamanhos de gotas, para cada uma das funções e para a média dos espectros coletados pelo disdrômetro, em cada localidade, incluindo-se as razões entre as duas funções sobre os dados disdrômétricos. Relativos à Tabela 3, seguem as Figuras 2a, b e c, como exemplos para Deu-

Tabela 3. Integral do cerne do coeficiente de remoção, baseado na média dos espectros disdrômétricos e nas funções M&M e M&P, com as respectivas razões, dos dados disdrômétricos sobre a função M&M e da função M&P sobre os mesmos dados

Localidades	Disdrômétrica (s ⁻¹)	M&M (s ⁻¹)	M&P (s ⁻¹)	Disdro./ M&M	Disdro./ M&P
Deuselbach	0,047	0,025	0,069	1,91	0,68
Freiburg	0,064	0,040	0,103	1,59	0,62
Dortmund	0,034	0,025	0,069	1,36	0,49
Neoglobsow	0,082	0,085	0,191	0,97	0,44
Sylt	0,042	0,025	0,069	1,69	0,61
Werpe	0,031	0,017	0,050	1,78	0,60
S. Paulo	0,121	0,116	0,249	1,04	0,48
Serra do Mar	0,064	0,043	0,109	1,48	0,58

Figura 2. (a) Cerne do coeficiente de remoção da totalidade de eventos em função do diâmetro da gota, para os espectros fornecidos pela média dos dados disdrômétricos com características estratiformes, pelas funções M&P e M&M, na localidade de Deuselbach. (b) Cerne do coeficiente de remoção da totalidade dos eventos em função do diâmetro da gota, para os espectros fornecidos pela média dos dados disdrômétricos, com características estratiforme e convectiva pelas funções M&P e M&M, na localidade de Paranapicaba (PS/ Serra do Mar). (c) Cerne do coeficiente de remoção da totalidade dos eventos em função do diâmetro da gota, para os espectros fornecidos pela média dos dados disdrômétricos, com características convectivas, pelas funções M&P e M&M, na localidade de São Paulo(IAG)

selbach, Serra do Mar - PS e São Paulo - IAG, respectivamente, onde estão plotados a totalidade dos cerne dos coeficientes de remoção, baseado nas três $N(D_g)$, para cada localidade. Estas Figuras mostram o cerne do coeficiente de remoção para eventos distintos, um típico convectivo (São Paulo – IAG, Figura 2c), estratiforme (Deuselbach, Figura 2a), e com os dois tipos (Figura 4b) para Serra do Mar - Paranapiacaba. Estas distribuições estão baseadas nos dados coletados pelo disdrômetro e comparadas às funções M&P, M&M.

Primeiramente percebe-se que o coeficiente calculado a partir da função M&P, para as localidades alemãs, tem um perfil similar ao obtido pelo disdrômetro no cálculo do cerne do coeficiente de remoção, notadamente para a localidade de Deuselbach, ainda que essa função o superestime. As retas de regressão de M&P contra as taxas de precipitação também se assemelham ligeiramente mais aos dados obtidos pelo disdrômetro, especialmente em Deuselbach e Werpe. Na Tabela 3, com a integral da curva das Figuras 2 como exemplos, temos que somente para Deuselbach, onde M&P mostra melhor resultado, com uma diferença de apenas 32% em relação aos dados disdrométricos (contra a superestimativa de 91% destes em relação à função M&M), esta localidade tem praticamente sua totalidade de eventos abaixo de 5 mm/h.

Há, entretanto, diversos casos onde os dados disdrométricos estão entre ambas as funções, como para as localidades de Freiburg e Sylt. Nestas localidades há alguns eventos com características mistas, acima de 5 mm/h, mas abaixo de 10 mm/h.

Como verificamos nas Figuras 2, M&M é mais próxima das curvas disdrométricas, onde se apresentam eventos claramente convectivos, notadamente para S. Paulo - IAG (Figura 2c), com a taxa de precipitação média mais elevada entre todas as localidades, de 7,11 mm/h. De modo geral, Neoglobsow e S. Paulo possuem valores totais do cerne do coeficiente de remoção obtidos pelo disdrômetro mais próximos da função M&M (Tabela 3), possuindo, também, as retas de regressão, entre a taxa de precipitação e $N(D_g)$ mais próximas à função M&M.

Observar que na Figura 2b, a localidade de Paranapiacaba - S. do Mar apresenta um padrão tanto de sistemas convectivos como de estratiformes, como a Figura 1a também atesta. Portanto, a Serra do Mar, possuindo um perfil claramente bimodal, com agrupamentos de eventos tanto convectivos como estratiformes, apresenta os valores disdrométricos mais próximos da função M&M, diferindo de cerca de 48%, contra 72% em relação à M&P.

Portanto, nas localidades onde há eventos convectivos (Figura 2c, como exemplo), a relação M&M se apresenta mais similar aos dados disdrométricos. Já para eventos estratiformes, M&P é a função cujo perfil possui forma mais próxima à disdrométrica. Contudo, em termos de valores absolutos, esta segunda função os superestima (Figuras 2 e Tabela 3), possuindo em muitos casos valores intermediários entre ambas as funções.

A função M&M, no cômputo geral, permitiu resultados mais próximos aos dados disdrométricos do que M&P, esta sempre superestimando os dados disdrométricos, como esperaríamos de acordo com vários trabalhos já publicados.^{5,15,25, 26}

Coeficiente de remoção para SO₂, MPF e MPG em diferentes localidades

A análise desenvolvida neste artigo está fundamentada na medida da estrutura fina da precipitação obtida através da distribuição do tamanho de gotas de chuva. Esse dado é a base para a determinação de ambos os parâmetros que dependem do *momentum* de D_g . Tanto a taxa de precipitação, como o coeficiente de remoção são funções diretamente dependentes desse D_g . Desse modo, tornou-se possível a identificação funcional entre esses parâmetros computados para diferentes espécies

químicas e diferentes dimensões granulométricas do material particulado.

A Tabela 4 apresenta as funções -R, que foram obtidas através do cálculo dos coeficientes de remoção como uma função da taxa de precipitação, utilizando-se as retas de regressão obtidas na seção precedente, na forma $=a.R^b$. É importante observar que essas funções são fortemente controladas pela variabilidade da forma do espectro de gotas de chuva. Um conjunto estatisticamente mais amplo poderia contribuir para alterações na dependência angular dessas funções. Entretanto, para o conjunto amostral utilizado temos obtido funções com alta correlação e que acreditamos serem típicas para cada localidade.

Outro aspecto relevante está na comparação desses resultados com os obtidos utilizando-se outras metodologias e para outras regiões climáticas e ambientais, apresentados na Tabela 5, igualmente na forma $=a.R^b$. Esta tabela ilustra alguns resultados da relação entre o coeficiente de remoção em função da taxa de precipitação obtida por diferentes autores.²⁶ É importante observar que estes autores obtiveram os coeficientes de remoção através do cálculo da razão entre as concentrações na água e no ar através de medidas experimentais ou modelísticas para o volume total da chuva precipitada, portanto, sem medir a estrutura fina da precipitação.

É interessante observar que para a faixa de precipitação entre 0,1 e 10 mm/h o conjunto dessas funções é bastante próximo, indicando que se poderia utilizar uma única função para as localidades estudadas. Entretanto, para Freiburg se observou uma significativa diferença no expoente b da função -R (Tabela 4). Isso está diretamente relacionado ao fato de que a distribuição de tamanho de gotas difere tanto na magnitude do pico de concentração das pequenas gotas, como também na presença de gotas grandes, apesar das baixas taxas de precipitação observadas, com uma representação mista. Uma inspeção mais detalhada dos processos microfísicos de formação da precipitação nesta

Tabela 4. Coeficientes de remoção do gás dióxido de enxofre e dos particulados grosso (MPG) e fino (MPF), expressos em (s⁻¹), em função da taxa de precipitação, R (em mm/h), em diferentes localidades, com suas respectivas médias

Localidades	SO ₂	MPF	MPG
ISAS - Dortmund	$2,13 \times 10^{-5} R^{0,50}$	$3,18 \times 10^{-5} R^{0,53}$	$3,54 \times 10^{-5} R^{0,71}$
Werpe	$3,93 \times 10^{-5} R^{0,49}$	$5,14 \times 10^{-5} R^{0,55}$	$4,55 \times 10^{-5} R^{0,69}$
Deuselbach	$3,58 \times 10^{-5} R^{0,46}$	$4,94 \times 10^{-5} R^{0,48}$	$4,60 \times 10^{-5} R^{0,67}$
S. Paulo-IAG	$1,88 \times 10^{-5} R^{0,58}$	$2,39 \times 10^{-5} R^{0,63}$	$4,04 \times 10^{-5} R^{0,69}$
Serra do Mar-PS	$2,02 \times 10^{-5} R^{0,63}$	$4,86 \times 10^{-5} R^{0,57}$	$5,24 \times 10^{-5} R^{0,73}$
Neoglobsow	$2,53 \times 10^{-5} R^{0,59}$	$3,67 \times 10^{-5} R^{0,64}$	$3,99 \times 10^{-5} R^{0,79}$
Sylt	$2,83 \times 10^{-5} R^{0,60}$	$4,23 \times 10^{-5} R^{0,65}$	$4,32 \times 10^{-5} R^{0,78}$
Freiburg	$3,49 \times 10^{-5} R^{0,85}$	$3,19 \times 10^{-5} R^{0,80}$	$4,76 \times 10^{-5} R^{0,90}$

Para o gás SO₂ a relação é em função do cálculo do k_c .

Tabela 5. Coeficientes de remoção em (s⁻¹), em função da taxa de precipitação, R (em mm/h), para diferentes autores. Adaptada da ref. 26

Autor	espécie	aR ^b	Ano e observação
Georgii eWeber	SO ₄ ⁼	R ^{0,67}	1960 e M
Gatz	Zn	R ^{0,76}	1977 e M
Scott	SO ₄ ⁼	$5,80 \times 10^{-6} R^{0,70}$	1978 e C
Ragland eWilkening	SO ₄ ⁼	$1,22 \times 10^{-4} R^{0,63}$	1983 e C
Jylhä	material radioativo	$1,00 \times 10^{-4} R^{0,64}$	1991 e M
Okita <i>et al.</i>	SO ₄ ⁼	$1,38 \times 10^{-4} R^{0,74}$	1996 e M
Andronache	Aerossol marinho e alpino (MPF)	$0,3 \text{ a } 1,2 \times 10^{-6} R^{0,59}$ a R ^{0,61}	2002 e M,C
Andronache	MPG (marinho e urbano)	$2,2 \text{ e } 6,7 \times 10^{-5} R^{0,70}$	2002 e M,C

M - resultados experimentais e C – modelado

localidade poderia determinar as causas dessa diferença.

A contribuição significativa desta investigação está no fato de que a metodologia empregada permitiu a determinação dessas funções para gases, como para o MPF e o MPG.

Primeiramente, de acordo os resultados da Tabela 4, parece razoável que se possam dividir as localidades em diferentes grupos. A premissa básica para esta divisão se baseia nas funções ΛR , podendo ser agrupadas, devido aos diferentes espectros médios para cada localidade.

Utilizando-se o MPG como classificador, por estar mais bem correlacionado, ilustrado através das inclinações da reta de regressão para cada localidade, temos os seguintes grupos: a) Werpe, Deuselbach, Dortmund, São Paulo e Serra do Mar, todas com suaves inclinações, com $R^{0,67}$ a $R^{0,73}$, embora as duas primeiras localidades possuam inclinações ligeiramente mais próximas e poderíamos subdividi-las em outro grupo com $R^{0,67}$ a $R^{0,69}$, b) Neoglobsow e Sylt, com $R^{0,78}$ a $R^{0,79}$, com inclinações intermediárias e c), por último, Freiburg com a inclinação bastante acentuada, com $R^{0,90}$, sendo que, nesta localidade, baixas taxas de precipitação correspondem a baixos valores do coeficiente, invertendo-se para altas taxas, de modo mais acentuado que as demais localidades.

Por outro lado baseando-se no Λ para MPF ou o gás SO_2 temos uma classificação ligeiramente diferente, onde ISAS, Werpe e Deuselbach seriam do 1º grupo, S. Paulo - IAG, Sylt, S. do Mar e Neoglobsow do 2º grupo e, Freiburg, novamente isolado em um 3º grupo.

A princípio, as posições geográficas das localidades parecem desempenhar um papel neste resultado, tendo-se em vista que há similaridades entre elas, a despeito do fato de que somente três delas possuam eventos convectivos. Sendo assim, a física do processo de formação da chuva pode influenciar o tipo de sistema em questão, baseando-se somente nestes resultados, com uma mistura diferencial de sistemas estratiformes, mistos e convectivos, diferentes para cada localidade.

É relevante compararmos os resultados aqui obtidos com aqueles existentes na literatura, conforme apresentado na Tabela 5. Apesar da diferença metodológica empregada nesses trabalhos (mistos de modelos e resultados experimentais) em relação à desenvolvida neste artigo, observa-se que os valores do coeficiente a e do expoente b da função $-R$ são compatíveis aos encontrados na literatura, com b entre $R^{0,59}$ e $R^{0,76}$, e a entre 10^{-4} e 10^{-6} , a maioria para sulfato, este estando basicamente no MPF, com uma pequena partição, cerca de 10% no MPG.²⁷ Entretanto, os valores do expoente b para MPF (com diâmetro aerodinâmico de 0,3 μm), comparáveis ao sulfato neste trabalho, obtiveram uma variação mais ampla, entre $R^{0,48}$ e $R^{0,80}$, estando a ao redor 10^{-5} . Estas diferenças nos remetem ao fato de um maior número de localidades, com diferenças climáticas e de sistemas precipitantes, foi aqui abordado com àquelas estudadas na literatura. Estas, por sua vez, em geral se restringiram somente à precipitação leve, estratiforme, com intensidades inferiores a 10 mm/h, à exceção do trabalho de Andronache, que aborda uma visão experimental e modelística, com taxas de até 100 mm/h.²⁸ Esse trabalho ilustra diferenças entre MPG e MPF, onde o coeficiente possui, respectivamente, a mesma ordem de grandeza aqui apresentada (ou seja, ao redor de $R^{0,70}$ para MPG e de $R^{0,60}$ para MPF).

Adicionalmente, os dados obtidos via disdrométrica, para as várias localidades aqui estudadas, permitiram a obtenção de amostras de eventos contendo precipitação de natureza estratiforme, mista e convectiva, cobrindo intensidades muito mais amplas que aquelas estudadas na literatura mencionada.

CONCLUSÕES

A seguinte agregação pode ser estabelecida em função da estratificação do expoente da relação $-R$. Evidentemente, deve-se levar em conta o fato de que há significativa diferença climatológica e

de sistemas meteorológicos que afetam cada localidade. O levantamento de um conjunto estatisticamente mais representativo poderia promover um refinamento nesta classificação. Podemos classificar as localidades na seguinte forma, baseando-se em seus coeficientes de remoção em geral, levando-se em conta MPG, MPF e o gás SO_2 (com ênfase nos últimos dois):

Grupo 1 - S. Paulo - IAG, Serra do Mar - Paranapiacaba, Sylt e Neoglobsow: este grupo tem características similares levando-se em conta sua relativa proximidade aos oceanos. Estas condições geográficas podem influir no espectro de gotas de chuva, apresentando mais núcleos de condensação de origem marinha. Estas localidades recebem, portanto, chuvas provenientes de nuvens formadas pelo aerossol típico destas, ou seja, o sal marinho, e consequentemente, uma distribuição espectral de gotas típicas de áreas oceânicas, facilitando a presença de sistemas convectivos e mistos.

Grupo 2 - ISAS - Dortmund, Deuselbach e Werpe: localidades que estão mais afastadas do oceano, cerca de 200 e 400 km, próximas a montanhas de médio porte, da ordem de 500 e 600 m de altitude (Sauerland). Dortmund pertence à região industrial do *Ruhrgebiet* (Vale do Ruhr). Ainda que estas montanhas bloqueiem parcialmente a passagem de sistemas provenientes do oceano e mais regiões industrializadas do *Ruhrgebiet* e do oceano, podemos considerar como regiões com Λ bastante parecidos com o grupo acima, podendo ser reunidos em um grupo único, como já citado anteriormente. Os sistemas apresentados são claramente estratiformes.

Grupo 3 - Freiburg: está localizada no sul do Vale do Reno, entre duas cadeias de montanhas, a Floresta Negra de até 1400 m de altitude (lado alemão) e os montes Vosgens (lado francês), afastada do oceano mais de 600 km. Esta região não se caracteriza por ser industrializada, possui um clima considerado continental e, portanto, apresenta uma distribuição espectral de particulados típica de continental remoto. Devido a estes fatores, podemos atribuir-lhe características totalmente particulares, mostrando baixos coeficientes de remoção para taxas de até 1 mm/h e valores altos para taxas superiores a 5 mm/h e valor médio do coeficiente de remoção ao redor do dobro das demais localidades. Esta localidade possui eventos do tipo misto, entre 5 e 10 mm/h.

Estes resultados reforçam a necessidade de se obter um espectro médio de gotas de chuva, bem como o cálculo do Λ para cada localidade, enfatizando a importância do primeiro no cálculo do segundo. Estes resultados podem ser enfatizados pela literatura, onde diferenças regionais influenciam no cálculo do Λ . Os valores aqui apresentados também são compatíveis aos dos trabalhos mencionados.^{13,28}

Adicionalmente, pode-se verificar que quando há uma mistura de sistemas convectivos e estratiformes, mais típica de latitudes mais baixas e/ou próxima aos oceanos, as funções Λ - R se mostram mais variadas, quando comparadas às encontradas em latitudes médias, como a dos trabalhos citados da literatura, todas com eventos estratiformes ($R < 10$ mm/h).

Os dados disdrométricos, por sua vez, permitem uma visão mais detalhada da natureza da precipitação e, consequentemente, no cálculo de Λ de forma mais pormenorizada que àquelas apresentadas na literatura já mencionada. Valores de Λ para diferentes espécies químicas de gás, bem como para diferentes partições do material particulado, podem ser obtidos.

Uma vez de posse dos valores médios e pormenorizados de Λ para uma localidade, pode-se verificar qual é o impacto da transferência de determinada espécie química entre os reservatórios da atmosfera para a hidrosfera, facilitando os cálculos do balanço de massa da mesma.^{13,14,28}

Portanto, localidades com alta precipitação e com altos índices de poluição atmosférica, como a Capital São Paulo, este estudo se faz pertinente, para estudos de impactos da poluição tanto na saúde huma-

na como na agricultura e diversas outras áreas afins. Estes resultados igualmente subsidiam trabalhos sobre o coeficiente de remoção.^{18,29}

MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras 1S e 2S estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com a colaboração dos Drs. Klockow, Schilling e Vautz do *Institut für Spektroskopie und Angewandte Spektrochemie* - Dortmund/Alemanha, dentro do âmbito do Projeto ENV-3, da Serra do Mar, finalizado em 1996; e com a colaboração da Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo.

REFERÊNCIAS

- Engelmann, R. J. Em *Meteorology and Atomic Energy*; Slade, D. H., ed.; U. S. Atomic Energy Commission: Washington, D.C., 1968, p. 208-218.
- Scott, B. C.; *Atmos. Env.* **1982**, 6, 1753.
- Rogers, R. R.; Yau, M. K.; *Short Course in Cloud Physics*, Pergamon Press: Oxford, New York, 1979.
- Yangang, L.; *Atmos. Environ.. Part A. General Topics* **1992**, 26, 2713.
- Massambani, O.; Morales, C. A. R.; *V Congresso Bras. de Meteorologia*, Rio de Janeiro, Brasil, 1988.
- Seinfeld, J. H.; Padis, S. N.; *Atmospheric and physics of air pollution*, J. Wiley and Sons: New York, 1998.
- Davenport, H. M.; Peters, L. K.; *Atmos. Environ.* **1967**, 12, 997.
- Bae, S. Y.; Jung, C. H.; Kim, Y. P.; *J. Aerosol Sci.* **2006**, 37, 1507.
- Mircea, M.; Stefan, S.; *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 2931.
- Seliga, T. A.; Aydin, K.; Direskeneli, H.; *J. Climate Applied Meteorol.* **1986**, 25, 835.
- Jylhä, K.; *J. Appl. Meteorology* **1999**, 38, 1421; **1999**, 1435.
- Mircea, M.; Stefan, S.; Fuzzi, S.; *Atmos. Environ.* **2000**, 34, 5169.
- Mircea, M.; Stefan, S.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; *Int. J. Env. Poll.* **2004**, 21, 547.
- Andronache, C.; *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2002**, 2, 2095.
- Gonçalves, F. L. T.; Malheiros, A. R.; Freitas, R. S.; Assunção, M. A. F.; Massambani, O.; *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 5245.
- Gonçalves, F. L. T.; Andrade M. F.; Forti C.; Astolfo, R.; Malheiros, R. A.; Massambani, O.; Melfi, A. J.; *Environ. Pollut.* **2003**, 121, 63.
- Gonçalves, F. L. T.; Nakaema, W. N.; Andrade, M. F.; Fornaro, A.; *Revista Brasileira de Meteorologia* **2007**, 22, 94.
- Silva, M. P. R.; Gonçalves, F. L. T.; Freitas, S.; *Environ. Pollut.* **2008**, 157, 637.
- Pruppacher, H. R.; Klett, J. D.; *Microphysics of clouds and precipitation*, Ed. Reidel Publ. Company: Reidel, 1982.
- Waldvogel, A.; *J. Atmos. Sci.* **1974**, 31, 1067.
- Feingold, G.; Tzivilion (Tzitzvashvili), S.; Levin, Z.; *J. Atmos. Sci.* **1988**, 45, 3387.
- Balakrishnam, N.; Zrnica, D. S.; Goldhirsh, J.; Rowland, J.; *J.A.O.Tech.* **1989**, 6, 476.
- Smirnov, M. T.; Hagen, E. A.V.; Kutuza, B. G.; Meischner, P. F.; Petrenko, B. Z.; *Contributions to Atmos. Physics* **1994**, 67, 303.
- Volken, M. A.; *Ph.D. Thesis*, Swiss Federal Inst. of Technology, Swiss, 1994.
- Morales, C. A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1991.
- Okita, T.; Hara, H.; Fuzukazi, N.; *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 3733.
- Miranda, R. M.; Andrade, M. F.; Worobiec, A.; Grieken, R. V.; *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 345.
- Andronache, C.; *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 795.
- Gonçalves, F. L. T.; Beheng, K. D.; Massambani, O.; Vautz, W., Klockow, D.; *Rev. Brasil. de Meteorologia*, **2009**, submetido.