

CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DIRETORIA DE NORMAS E PADRÕES AMBIENTAIS
DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL E PADRÕES
DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR
SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA Prof. Dr. Lucas Nogueira Garcez
Av. Prof. Frederico Hermann Junior, 345 - Pinheiros
06489-900 - SÃO PAULO - BRASIL

**ESTUDO DE FLUORETOS NO
MUNICÍPIO DE ALUMÍNIO/SP
AGOSTO/1994**

CLASS.	
AUTOR	

29176

B207
Sa14e(RCET)
029176

885

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
Luiz Antonio Fleury Filho
Governador

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE
Édis Milaré
Secretário

CETESB
Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Nelson Vieira de Vasconcelos
Diretor-Presidente

Antonio Carlos Gomes
Diretor Administrativo e Financeiro

Antonio Martins de Albuquerque
Diretor de Normas e Padrões Ambientais

Carlos Eduardo Tirlone
Diretor de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologia

José Maria Lopes
Diretor de Treinamento e Transferência de Tecnologia

Lineu Rodrigues Alonso
Diretor de Controle da Poluição de Regiões Metropolitanas

Walter Godoy dos Santos
Diretor de Controle da Poluição do Interior

1. INTRODUÇÃO

Dentre os poluentes atmosféricos, os fluoretos são importantes agentes fitotóxicos, podendo ser liberados de processos industriais na forma gasosa ou como particulado, sendo que a toxicidade do sólido está relacionada com o tamanho de partícula e a solubilidade.

Segundo a literatura⁽¹⁾, os fluoretos gasosos são mais agressivos aos vegetais que os fluoretos sólidos. As dificuldades para o estabelecimento de valores de referência, que indiquem limites seguros para a proteção da vegetação, são grandes, principalmente devido à diferença de sensibilidade entre as espécies, assim como à existência de efeitos sinérgicos com outros poluentes, entre os quais o SO₂.

No município de Alumínio, Estado de São Paulo, está instalada a Companhia Brasileira de Alumínio (CBA), dentro do perímetro urbano, a qual utiliza fluoreto de alumínio (AlF₃) e criolita (Na₃AlF₆) visando abaixar o ponto de fusão da alumina. Estas substâncias, ao serem submetidas às condições de processo, liberam fluoretos para a atmosfera.

Em visita técnica a esta cidade, em 1990, atendendo-se a solicitação da Regional de Sorocaba (memorando 099/90CI), verificou-se que em um grande número de residências, na área urbana, os vidros das janelas estavam foscos, o que foi associado à possível presença de altas concentrações de fluoretos na atmosfera da cidade, uma vez que este tipo de vidro é constituído basicamente de sílica, a qual reage com ácido fluorídrico.

Também chamou atenção, em alguns locais da cidade, a rara presença de plantas nos jardins das residências, reforçando a idéia da possível presença de agente fitotóxico nesta área.

Iniciou-se um estudo com a instalação de placas, visando mapear a área em termos de taxas de fluoretos e, em seguida, em função destas taxas, efetuaram-se medições de concentração de fluoretos gasosos e sólidos na atmosfera.

2. OBJETIVOS

2.1. Avaliar os níveis de fluoretos na atmosfera, através de taxas medidas em quatro pontos previamente selecionados, conforme figura 1.

2.2. Avaliar as concentrações de fluoretos gasosos e sólidos na atmosfera de Alumínio.

3. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE

3.1. LOCALIZAÇÃO

3.1.1. Taxas de Fluoretos

Os pontos selecionados para medição de taxas, apresentados na figura 1, foram os seguintes:

1. Capuava - Alto do Morro
2. Rua Alexandre Albuquerque
3. Rua Nunes Rabelo
4. Horto Florestal.

3.1.2. Fluoretos Gasosos e Sólidos

As amostragens de fluoretos gasosos e particulados foram efetuadas na rua Nunes Rabelo, correspondente ao ponto 3 da figura 1.

3.2. PERÍODOS DE AMOSTRAGEM

3.2.1. Taxas de Fluoretos

As amostras para determinação das taxas de fluoretos foram coletadas mensalmente no período que vai de 25/02/92 a 21/12/93, conforme quadro 1, abaixo.

QUADRO 1 - PERÍODO DE AMOSTRAGEM DE TAXAS DE FLUORETOS

MÊS	PERÍODO EFETIVO DE AMOSTRAGEM
JUN/92	25/06 a 10/07/92
JUL	10/07 a 24/08/92
AGO	24/08 a 09/09/92
SET	09/09 a 05/10/92
OUT	05/10 a 13/10/92
NOV	13/10 a 16/11/92
DEZ	16/11 a 16/12/92
JAN/93	16/12 a 19/01/93
FEV	19/01 a 25/02/93
ABR	01/04 a 07/05/93
MAI	07/05 a 21/06 93
JUL	21/06 a 02/08/93
AGO	02/08 a 13/09/93
SET	13/09 a 13/10/93
OUT	13/10 a 16/11/93
NOV	16/11 a 21/12/93

3.2.2. Fluoretos Gasosos e Sólidos

As amostras para determinação de concentração de fluoretos gasosos e sólidos foram coletadas por 24 horas nos seguintes períodos:

1º etapa - 25/08/92 a 09/09/92 (15 amostras)

2º etapa - 17/10/92 a 29/10/92 (8 amostras)

3º etapa - 18/11/92 a 29/12/92 (13 amostras), coletadas intermitentemente ao longo deste período

3.3. AMOSTRAGEM E ANÁLISE

3.3.1. Taxas

Para a determinação de taxas de fluoretos utiliza-se um filtro de papel impregnado com trietanolamina e fixado em uma placa de Petri, que fica exposta ao ambiente por cerca de 30 dias. A placa é instalada em

posição horizontal, com a face exposta voltada para o solo, visando evitar a deposição de material particulado. Os fluoretos, fixados no reagente de impregnação, são extraídos com solução aquosa e analisados potenciométricamente com eletrodo específico para íons fluoreto.

3.3.2. Fluoretos Gasosos e Sólidos

Os fluoretos gasosos foram coletados em tubo de vidro difusor com 90 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro interno, impregnado com bicarbonato de sódio. Após passagem do ar pelo tubo difusor, a uma vazão de 12 lpm, os particulados, entre os quais os fluoretos sólidos, ficaram retidos em um filtro de papel Whatman nº42. Os fluoretos sólidos coletados no filtro foram extraídos com solução ácida (H_2SO_4 , 1N) e a solução resultante foi posteriormente neutralizada com solução de NaOH. Esta solução, bem como a solução de extração dos fluoretos gasosos, foi analisada potenciométricamente empregando-se eletrodo específico para íons fluoreto.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Nas tabelas 1 e 2, a seguir, são apresentados os dados de taxa e de concentração de fluoretos, respectivamente.

TABELA 1 - TAXAS DE FLUORETOS

MES	TAXAS $\mu gF^{-}/100\text{ cm}^2/30\text{ dias}$			
	ALEX. ALB.	CAPUAVA	HORTO FL.	NUNES RAB.
JUN/92	977	32	8	710
JUL	1286	278	57	1698
AGO	2114	158	53	2225
SET	1894	165	58	866
OUT	3230	152	143	3746
NOV	2354	90	64	2568
DEZ	2519	128	89	2506
JAN/93	2072	143	120	2836
FEV	2036	64	116	1770
MAR	1497	88	56	2402
ABR	1203	85	78	2254
MAI	1080	119	46	623
JUL	1948	291	104	1825
AGO	462	242	97	712
SET	2086	118	100	3123
OUT	1847	93	59	2150
NOV	2544	77	108	2022
MÉDIA	1832	137	80	2002

TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS SÓLIDOS E GASOSOS, EM $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ESTAÇÃO NUNES RABELO

1º PERÍODO	GASOSO	SÓLIDO	2º PERÍODO	GASOSO	SÓLIDO	3º PERÍODO	GASOSO	SÓLIDO
24 a 25/08	9,90	5,07	16 a 17/10	4,58	1,70	17 a 18/11	7,02	2,63
26 a 27/08	4,96	1,90	17 a 18/10	6,15	2,25	21 a 22/11	4,08	0,76
27 a 28/08	9,72	4,78	18 a 19/10	9,39	3,07	24 a 25/11	3,29	0,63
28 a 29/08	10,74	6,20	19 a 20/10	*	*	26 a 27/11	7,68	2,17
29 a 30/08	8,94	4,40	20 a 21/10	9,85	0,85	01 a 02/12	9,05	4,14
30 a 31/08	3,58	2,59	21 a 22/10	8,48	2,73	03 a 04/12	7,03	2,15
31 a 01/09	8,45	7,84	22 a 23/10	10,15	2,89	07 a 08/12	5,08	4,41
01 a 02/09	8,99	6,58	23 a 24/10	9,35	3,06	11 a 12/12	8,11	4,18
02 a 03/09	2,69	1,01	28 a 29/10	10,90	*	15 a 16/12	6,76	4,61
03 a 04/09	5,08	3,03				18 a 19/12	3,79	1,95
04 a 05/09	7,24	3,70				21 a 22/12	9,37	4,65
05 a 06/09	6,90	3,82				24 a 25/12	11,06	4,15
06 a 07/09	7,85	4,18				28 a 29/12	6,88	3,28
07 a 08/09	6,57	2,74						
08 a 09/09	2,71	1,31						
média aritmética	6,95	3,94	média aritmética	8,61	2,36	média aritmética	6,86	3,05
1º máx.	10,74	7,84	1º máx.	10,90	3,06	1º máx.	11,06	4,61
2º máx.	9,90	6,58	2º máx.	10,15	2,89	2º máx.	9,37	4,41

(*) AUSÊNCIA DE DADO

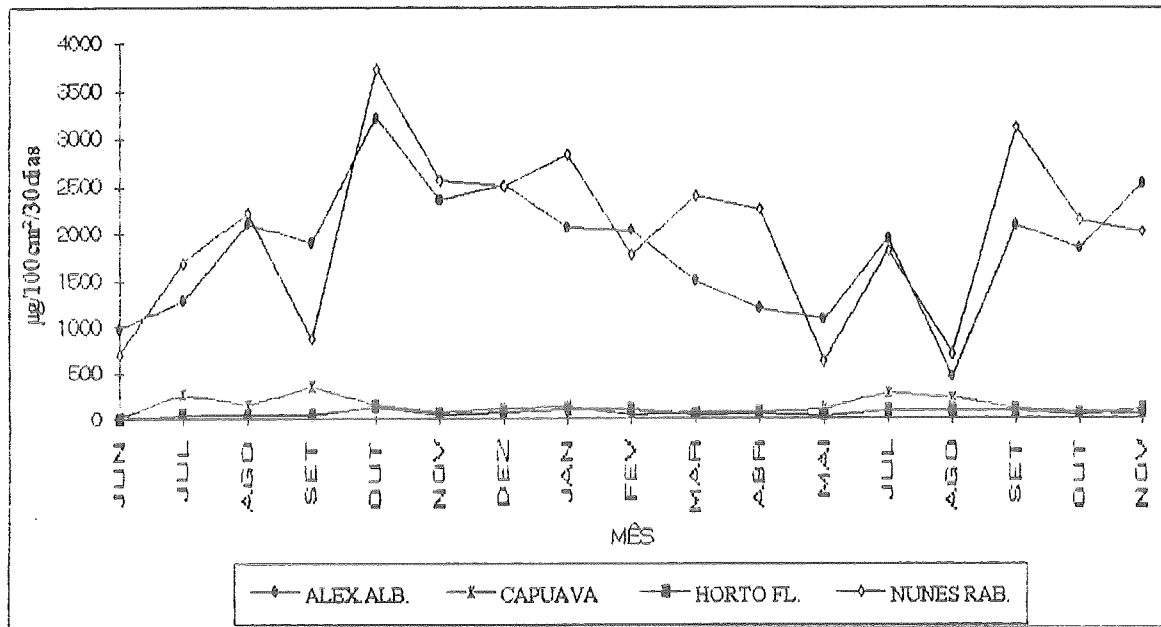
5. - ANÁLISE DOS DADOS

5.1. TAXAS DE FLUORETOS

As taxas de fluoretos, medidas ao longo de 17 meses, mostraram que as estações mais próximas à CBA apresentaram resultados significativamente mais altos, em média da ordem de 20 vezes, do que os obtidos nas estações Capuava-Alto do Morro e Horto Florestal. Estes resultados são coerentes com os resultados de conteúdo foliar de fluoretos em plantas utilizadas como bioindicadoras, em análises realizadas pelo DPTE(2).

Os resultados obtidos nas estações Nunes Rabelo e Alexandre Albuquerque apresentam um comportamento muito semelhante ao longo do estudo, com valores da mesma ordem de grandeza, indicando que os fluoretos se distribuem de maneira uniforme na área compreendida entre estas duas estações, como pode ser verificado através da figura 2, a seguir.

FIGURA 2 - TAXAS DE FLUORETOS



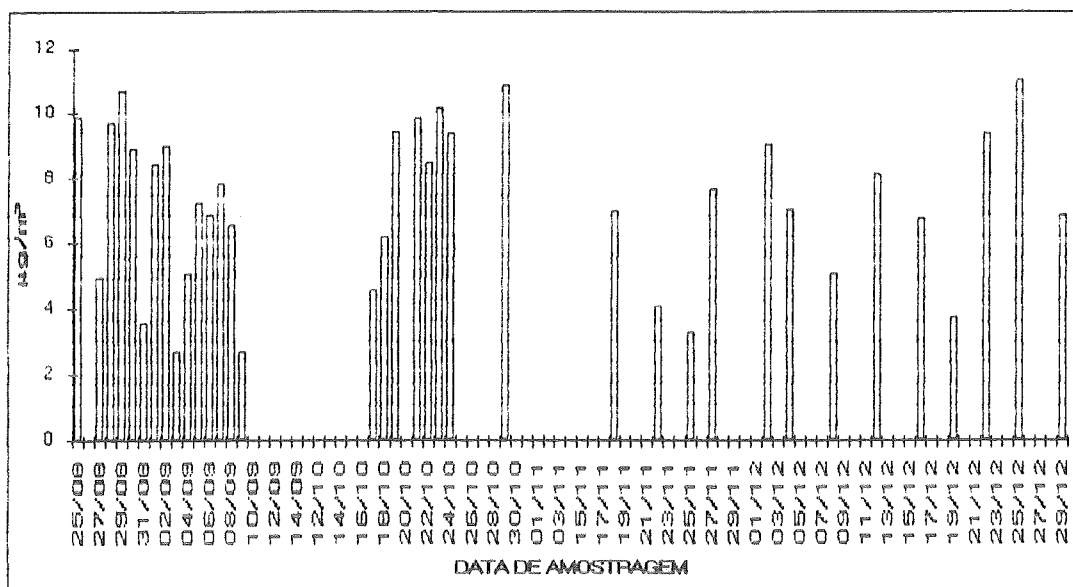
As taxas observadas na tabela 1 devem ser comparadas com o valor médio obtido em 1985, na estação Vale do Mogi (Cubatão), que foi 2011 $\mu\text{gF}^-/100 \text{ cm}^2/30 \text{ dias}$ (3), portanto da mesma ordem de grandeza das médias obtidas nas estações Nunes Rabelo e Alexandre Albuquerque, com 2002 $\mu\text{gF}^-/100 \text{ cm}^2/30 \text{ dias}$ e 1832 $\mu\text{gF}^-/100 \text{ cm}^2/30 \text{ dias}$, respectivamente.

5.2. Fluoretos Gasosos e Sólidos

Os dados de concentração, com valores médios de 7,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, no caso de fluoretos gasosos, e de 3,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no caso de particulados, confirmam as altas emissões de fluoretos pela fábrica.

Na tabela 2 observa-se que o maior valor médio de fluoretos gasosos foi obtido no segundo período, referente à segunda quinzena de outubro de 1992. Os valores máximos obtidos nos três períodos, entretanto, são da mesma ordem de grandeza. Para uma melhor visualização estes resultados são também apresentados na forma gráfica, na figura 3.

FIGURA 3 - CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS GASOSOS - ESTAÇÃO NUNES RABELO.



Os valores encontrados são muito superiores ao valor de referência, o qual, em princípio, define um limite seguro para proteção da vegetação. Em relação às espécies vegetais sensíveis é geralmente aceito que nenhum ou pequenos danos ocorrem quando estas são expostas a concentrações menores que $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1). Este valor é aqui utilizado apenas como uma referência, uma vez que plantas menos sensíveis podem tolerar concentrações mais elevadas.

Para efeito de comparação, são citadas as médias do estudo realizado em Cubatão, em 1985, conforme relatório "Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar - 1ª Etapa - Levantamento no Vale do Mogi" - CETESB (1986) (3).

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS - ESTAÇÃO VALE DO MOGI - 1985

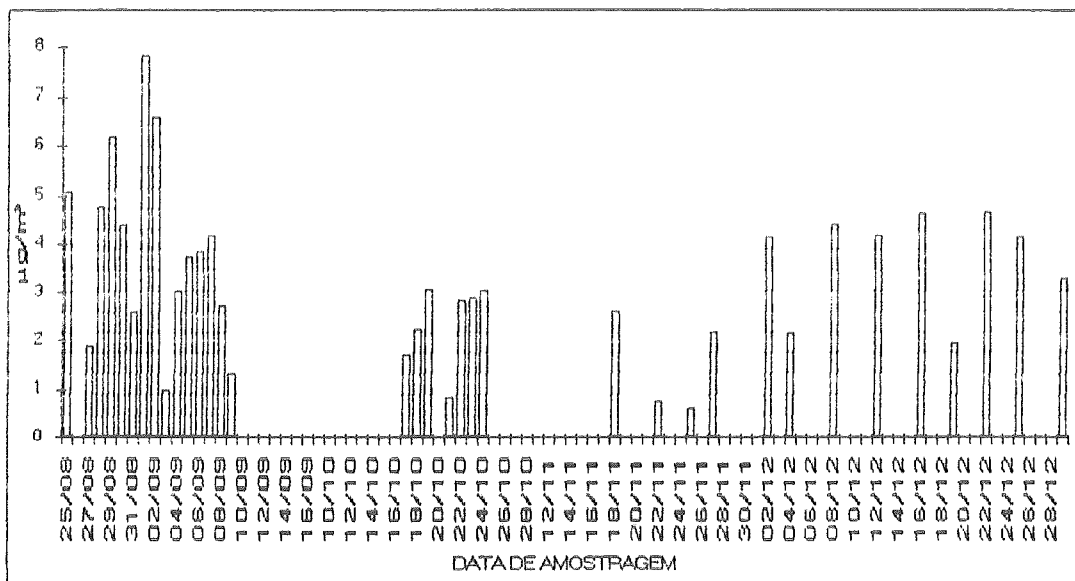
RESULTADOS	FLUORETOS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	GASOSO	SÓLIDO
1º MÁXIMA	10,3	2,3
2º MÁXIMA	9,0	2,1
MÉDIA	4,6	0,8

Estes valores encontrados em Cubatão foram, na época, considerados extremamente elevados, tanto que suscitaram ações de controle por parte da CETESB. Em 1992, medições efetuadas no Vale do Mogi apontaram valores médios de concentração de fluoretos gasosos em torno de $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, indicando uma redução de 85%, com as duas primeiras máximas de $5,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo também encontrados com grande frequência valores abaixo de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (4). A comparação dos dados das tabelas 2 e 3 mostra que o valor médio de fluoreto gasoso é hoje maior em Alumínio do que em Cubatão antes do controle.

No caso de fluoretos sólidos, que são menos fitotóxicos que os gasosos, o segundo período apresentou os valores mais baixos de concentração, com média aritmética de $2,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ressalta-se, ainda, que no

primeiro período o maior valor obtido ($7,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foi aproximadamente o dobro do valor médio ($3,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$), indicando a ocorrência de picos de concentração. Nos segundo e terceiro períodos os valores máximos são da ordem de 30% a 50% maiores que os valores médios, indicando também picos de concentração, porém de forma menos intensa, conforme se observa na figura 4 a seguir.

FIGURA 4 - CONCENTRAÇÃO DE FLUORETOS SÓLIDOS - ESTAÇÃO NUNES RABELO.



O valor médio de concentração de fluoretos sólidos, $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, obtido em Alumínio, foi cerca de quatro vezes superior ao valor médio encontrado em Cubatão (Vale do Mogi) em 1985, correspondente a $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com primeira máxima de $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e segunda máxima igual a $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estes valores, assim como aqueles referentes aos fluoretos gasosos, anteriormente citados, também tiveram uma redução expressiva após a implantação de medidas de controle por parte da CETESB. No estudo efetuado em 1992 o valor médio de concentração caiu para $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com primeira máxima de $1,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e segunda máxima de $1,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

6. - CONCLUSÕES

Os níveis de fluoretos encontrados nas regiões estudadas mostraram-se bastante elevados, causando danos materiais com um visível ataque aos vidros das janelas das residências. Dada a alta sensibilidade de vegetais a este poluente, danos à vegetação local podem ser atribuídos aos fluoretos.

Em função dos elevados resultados de concentração de fluoretos, especialmente os gasosos, que são mais agressivos à vegetação, e, ainda, considerando-se que estes valores foram muito superiores aos observados na estação Vale do Mogi, antes de ser posto em prática o Programa de Controle da Poluição Ambiental em Cubatão, recomenda-se a implementação de medidas visando reduzir a emissão de poluentes na fonte e, então, uma verificação dos níveis de redução destes poluentes na atmosfera, através de nova avaliação da qualidade do ar.

7. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - World Health Organization; Environmental Health Criteria n° 36, Fluorine and Fluorides. World Health Organization, 1984.
- 2 - CETESB - Danos à Vegetação por Fluoretos Gasosos em Alumínio, Mairinque - São Paulo, Abril 1993 - Informação Técnica - DPTE.
- 3 - CETESB - Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar - 1ª Etapa - Levantamento no Vale do Mogi, 1986.
- 4 - CETESB - Fluoretos na Atmosfera de Cubatão/1992 - São Paulo, Outubro, 1993.

8. - EQUIPE DE TRABALHO

Carlos Roberto Sachi - NPQA
Hilton Barbosa Filho - NPQA
Igino Pereira - ISLA
Maria Lúcia Gonçalves Guardani - NPQA
Nelson Alamo Filho - NPQA
Rafael Dalmedico Neto - ISLA

9. - RELATÓRIO ELABORADO POR:

Maria Cristina N. Oliveira - NPQA
Jesuino Romano - NPQA
Maria Helena R. B. Martins - NPQA

RESUMO

Em 1990 foi realizada visita técnica à cidade de Alumínio, atendendo a solicitação da regional de Sorocaba (memorando 099/90CI, de agosto de 1990). Nesta ocasião constatou-se que os vidros de janelas de muitas residências encontravam-se foscos, o que foi associado à possível presença de elevadas concentrações de fluoretos na atmosfera, uma vez que a Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) está instalada neste município. Em função destas observações foi iniciado, em 1992, um estudo visando mapear a área em termos de taxas de fluoretos e determinar as concentrações de fluoretos sólidos e gasosos nas proximidades da indústria.

As estações Nunes Rabelo e Alexandre Albuquerque, próximas à CBA, foram as que apresentaram as maiores taxas, com médias aritméticas de $2002 \mu\text{gF}^-/100 \text{ cm}^2/30$ dias e $1832 \mu\text{gF}^-/100 \text{ cm}^2/30$ dias, respectivamente. Os valores médios de concentração na estação Nunes Rabelo foram $7,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, no caso de fluoretos gasosos, e $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, no caso de particulados. Estes níveis de fluoretos são considerados bastante elevados.

Date	25/8/94
Name	
Initials	
Page	15
Date Taken	25/8/94