

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 F. Guerra Garcez
Av. Prof. Frederico Hermann Junior, 345 - Finhoiras
05489-900 - SÃO PAULO - BRASIL**

**FLUORETOS NA ATMOSFERA
DE CUBATÃO
FLUO-CUB-92**

OUTUBRO/93

13733

8209
Sa14f (RCET)
013733

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 Pedro Jens
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

SUMÁRIO

CETESB - COM. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

	pág.
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	1
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	1
3.1. LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES.....	1
3.2. PERÍODO E DURAÇÃO DA AMOSTRAGEM.....	1
3.3. AMOSTRAGEM.....	1
3.4. ANÁLISE.....	3
4. RESULTADOS.....	3
5. DISCUSSÃO.....	3
6. CONCLUSÕES.....	10
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	11
8. EQUIPE DE TRABALHO.....	11
ANEXOS.....	12

1. INTRODUÇÃO

A presença de 23 indústrias na região de Cubatão, dentre as quais 7 de fertilizantes, tem representado alto potencial de emissão de poluentes (1) que associado às características topográficas da região e condições meteorológicas, têm acarretado problemas de poluição do ar, causando danos à vegetação da Serra do Mar, provocando ações de controle por parte da CETESB, desde o início da década de 80.

Dentre os principais poluentes emitidos pelas indústrias de fertilizantes e que podem causar danos maiores à vegetação, destacam-se os fluoretos, tanto na forma gasosa quanto sólida.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi o de avaliar as concentrações de fluoretos sólidos e gasosos às quais estaria exposta a vegetação da Serra do Mar.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 . Localização das Estações

Foram instalados amostradores em três locais: Vale do Mogi, Paranapiacaba e Vale dos Pilões. Um mapa da região é apresentado na Figura 1, sendo que, a estação Vale do Mogi caracteriza um local próximo às indústrias de Cubatão, Paranapiacaba um local no alto da Serra do Mar e Vale dos Pilões uma área de referência.

3.2. Período e duração da amostragem

O período de estudo foi de 1985 a 1992, quando foram realizadas diversas campanhas. Cada amostra foi coletada durante 24 horas ininterruptas.

3.3. Amostragem

Os fluoretos gasosos foram coletados através de um tubo de vidro ("denuder") com 90 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro, impregnado com bicarbonato de sódio, seguido por um filtro Whatman 42 para a coleta dos fluoretos sólidos. O fluxo de coleta foi de 7 lpm na estação do Vale do Mogi e 14 lpm em Pilões e Paranapiacaba.

3.4. Análise

Os fluoretos gasosos, coletados no tubo foram eluídos com 5 ml de TISAB e a concentração desta solução foi determinada através de eletrodo de íon seletivo. Os fluoretos sólidos coletados no filtro, foram extraídos com 5 ml de H_2SO_4 1N, seguido por neutralização com 5 ml de NaOH 1N e adição de 10 ml de TISAB. A concentração foi determinada através de eletrodo de íon seletivo.

4. RESULTADOS

Os resultados individuais obtidos durante os estudos de 1991 e 1992 nas três estações encontram-se anexos. Os resultados obtidos em 1985 e 1987 foram apresentados em outros relatórios da CETESB (2,3,4). Nas tabelas 1 e 2 é apresentado um resumo de todos os estudos realizados. Para o cálculo das médias, quando os resultados estavam abaixo do limite de detecção do método, foi usado o valor da metade deste limite.

Na figura 2 são apresentadas as médias mensais e na figura 3 os valores máximos mensais de fluoretos gasosos nas três estações, nos períodos em que houve amostragem simultânea nos três locais. Nas figuras 4 e 5 são apresentadas as médias e os valores máximos mensais dos fluoretos sólidos para as mesmas condições.

As figuras 6, 7, 8 e 9 apresentam médias mensais e máximas dos fluoretos gasosos e sólidos, nos diversos períodos de estudo, apenas para a estação Vale do Mogi, por ser esta a que apresenta os maiores valores.

5. DISCUSSÃO

Os fluoretos são emitidos na manufatura de fertilizantes fosfatados, onde a fluorapatita $3Ca_3(PO_4)_2 CaF_2$ normalmente é utilizada, sendo que, o teor de flúor neste minério é da ordem de 3%. Quando a fluorapatita é tratada com H_2SO_4 , libera ácido fosfórico, HF, SiF_4 , H_2SiF_6 e outras substâncias similares são formadas e emitidas para a atmosfera se não houver nenhum dispositivo de controle (5). Os fluoretos além de danosos à saúde dos homens, são também fortes agentes fitotóxicos. A visível degradação da vegetação em grandes áreas da Serra do Mar no entorno de Cubatão tem sido atribuída, pelo menos em parte, às altas concentrações destes poluentes (6).

SECRETARIA DE AGRICULTURA E SANEAMENTO AMBIENTAL
 BIODIVERSIDADE

TABELA 1 - FLUORETOS GASOSOS

DATA	V. MOGI				PARANAPIACABA				PILOES			
	MED. µg/m ³	MAX. µg/m ³	NM	ND	MED. µg/m ³	MAX. µg/m ³	NM	ND	MED. µg/m ³	MAX. µg/m ³	NM	ND
SET/85	5,38	10,30	12	0	0,62	1,78	13	0	-	-	-	-
OUT/85	3,38	5,49	7	0	0,56	0,74	4	0	-	-	-	-
AGO/87	2,38	5,20	10	0	-	-	-	-	-	-	-	-
OUT/91	0,89	1,55	18	0	0,06	0,08	9	0	0,03	0,10	11	4
MAR/92	0,61	1,17	15	0	0,05	0,08	12	0	0,03	0,05	14	2
ABR/92	0,52	1,02	10	0	-	-	-	-	-	-	-	-
MAI/92	0,44	0,74	15	0	-	-	-	-	-	-	-	-
JUN/92	0,41	0,90	30	0	-	-	-	-	-	-	-	-
JUL/92	0,50	1,77	31	0	-	-	-	-	-	-	-	-
AGO/92	0,73	1,97	23	0	-	-	-	-	-	-	-	-
SET/92	1,33	5,56	30	1	0,03	0,06	6	1	-	-	-	-

TABELA 2 - FLUORETOS SOLIDOS

DATA	V. MOGI				PARANAPIACABA				PILOES			
	MED. µg/m ³	MAX. µg/m ³	NM	ND	MED. µg/m ³	MAX. µg/m ³	NM	ND	MED. µg/m ³	MAX. µg/m ³	NM	ND
SET/85	0,98	2,33	12	0	0,15	0,31	11	0	-	-	-	-
OUT/85	0,53	0,83	7	0	0,15	0,23	3	0	-	-	-	-
AGO/87	0,41	1,18	10	0	-	-	-	-	-	-	-	-
OUT/91	0,10	0,42	18	16	0,05	0,12	9	8	0,04	0,04	11	11
MAR/92	0,11	0,26	15	11	0,05	0,16	12	11	0,04	0,04	15	15
ABR/92	0,10	0,20	10	8	-	-	-	-	-	-	-	-
MAI/92	0,13	0,34	16	12	-	-	-	-	-	-	-	-
JUN/92	0,10	0,26	30	26	-	-	-	-	-	-	-	-
JUL/92	0,12	0,33	30	23	-	-	-	-	-	-	-	-
AGO/92	0,18	0,54	17	10	-	-	-	-	-	-	-	-
SET/92	0,43	1,45	30	4	0,04	0,04	6	6	-	-	-	-

LEGENDA DAS TABELAS 1 E 2

MED. = MEDIA
 MAX. = MAXIMA
 NM = No DE MEDIDAS EFETUADAS
 ND = No DE MEDIDAS ABAIXO DO LIMITE DE DETECCAO

LIMITE DE DETECCAO

FLUORETOS GASOSOS		FLUORETOS SOLIDOS	
VALE DO MOGI:	0,04 µg/m ³	VALE DO MOGI:	0,16 µg/m ³
PARANAPIACABA:	0,02 µg/m ³	PARANAPIACABA:	0,08 µg/m ³
VALE DOS PILOES:	0,02 µg/m ³	VALE DOS PILOES:	0,08 µg/m ³

FIG.2-FLUORETOS GASOSOS-MEDIAS MENSAIS

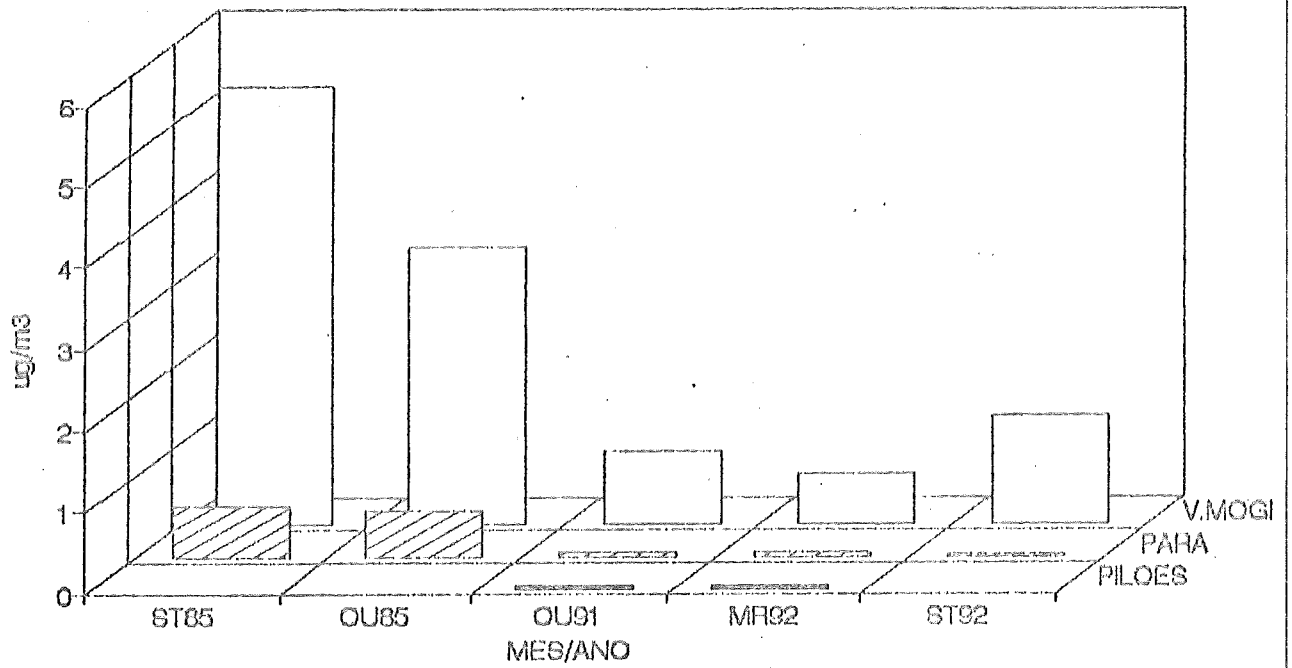


FIG.3-FLUORETOS GASOSOS - MAXIMAS

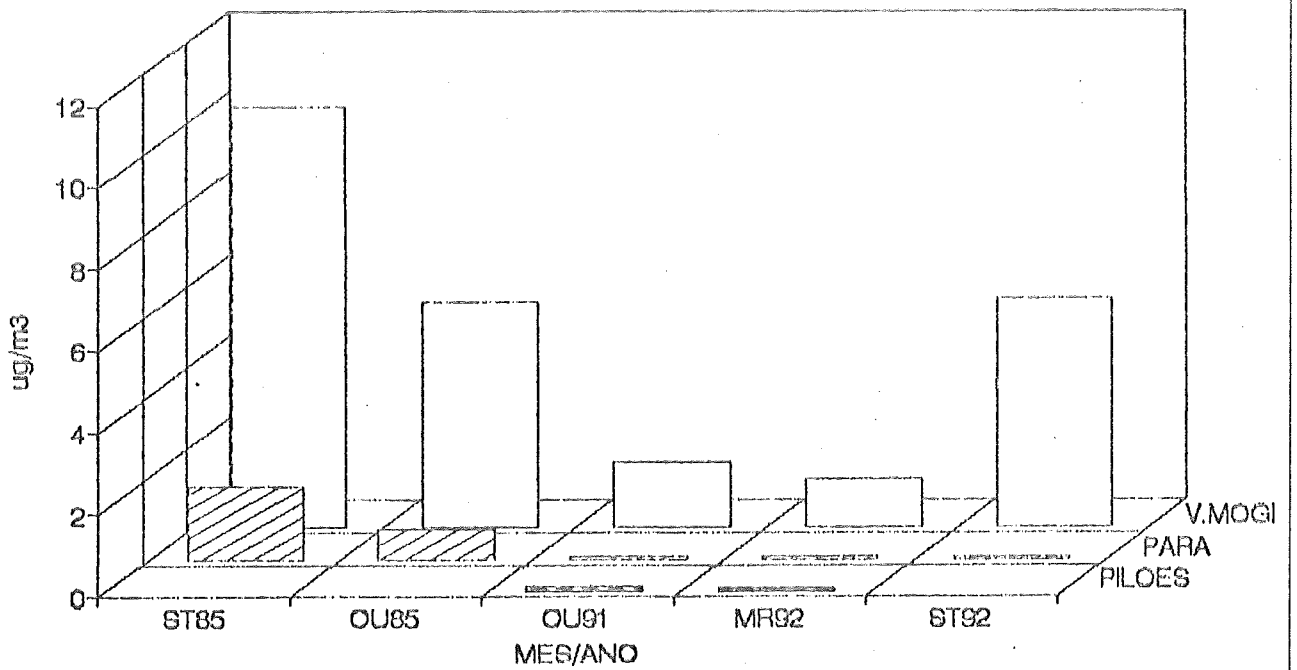


FIG.4-FLUORETOS SOLIDOS-MEDIAS MENSAIS

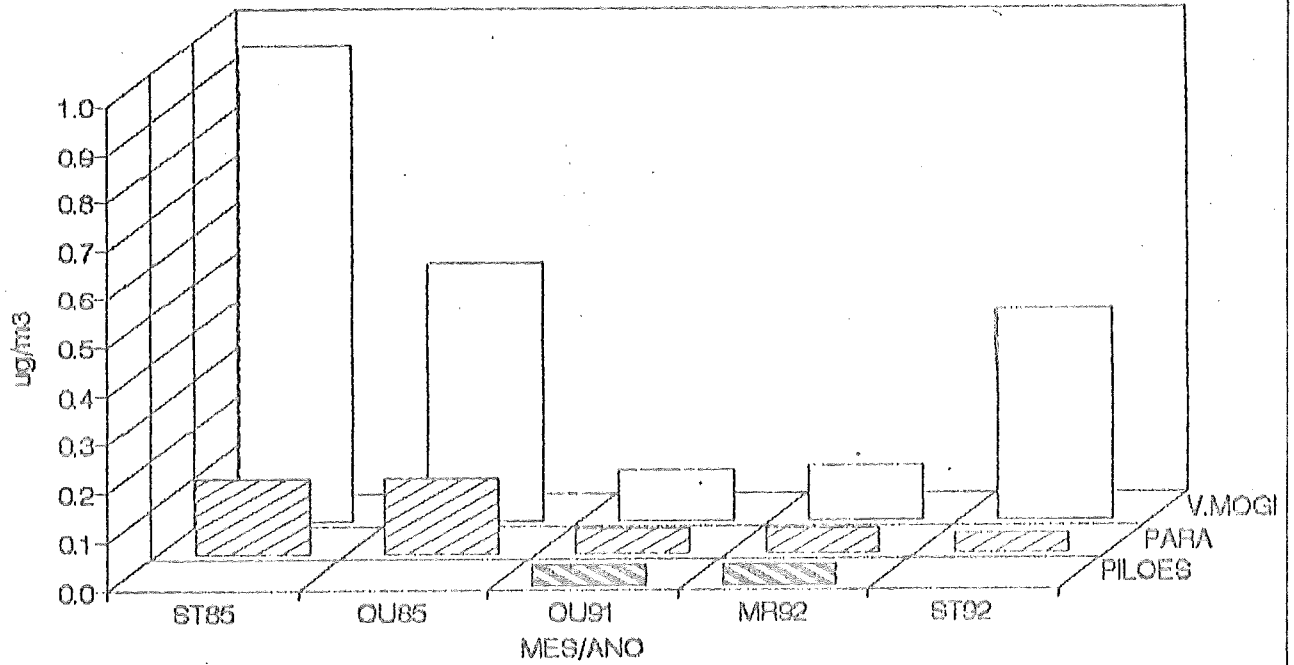


FIG.5-FLUORETOS SOLIDOS - MAXIMAS

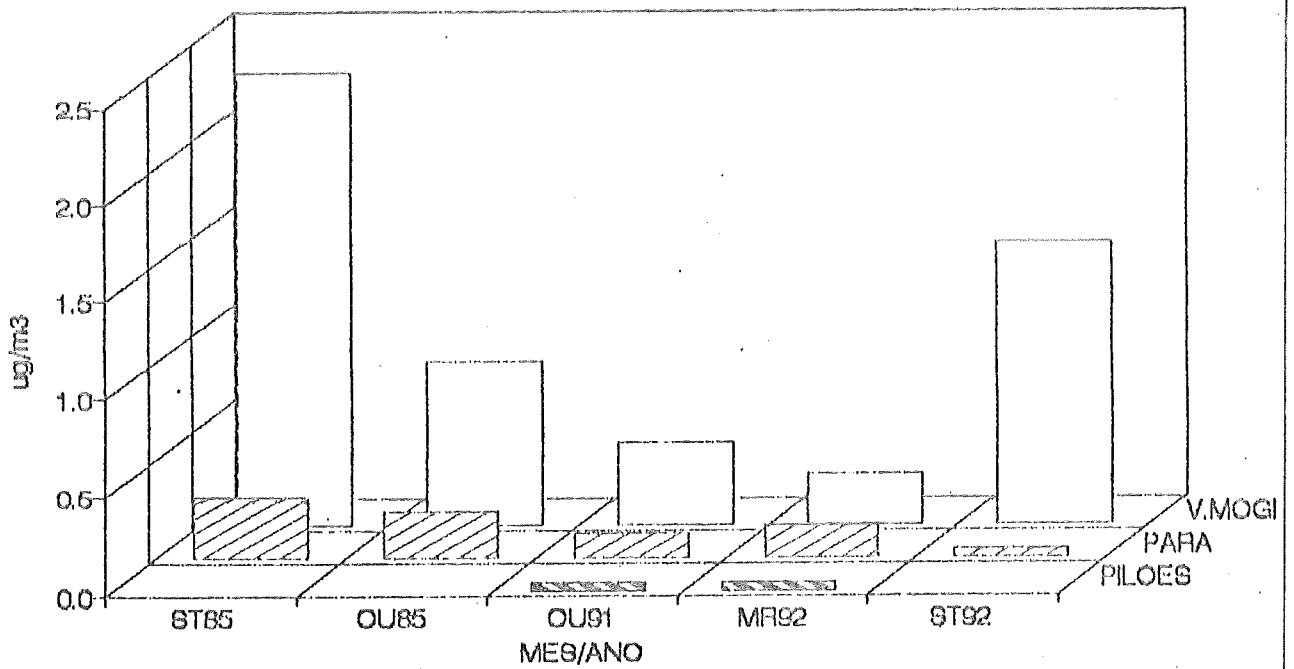


FIG.6-FLUORETOS GASOSOS-MEDIA MENSAL
V.MOGI

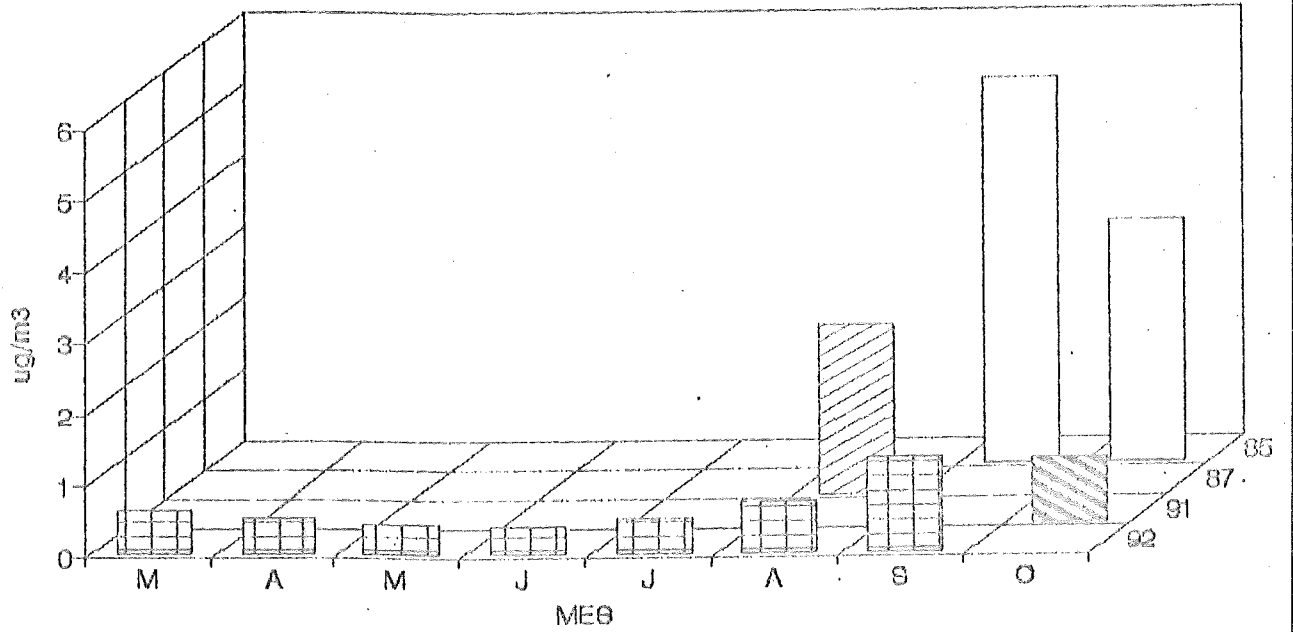


FIG.7-FLUORETOS GASOSOS - MAXIMAS
V.MOGI

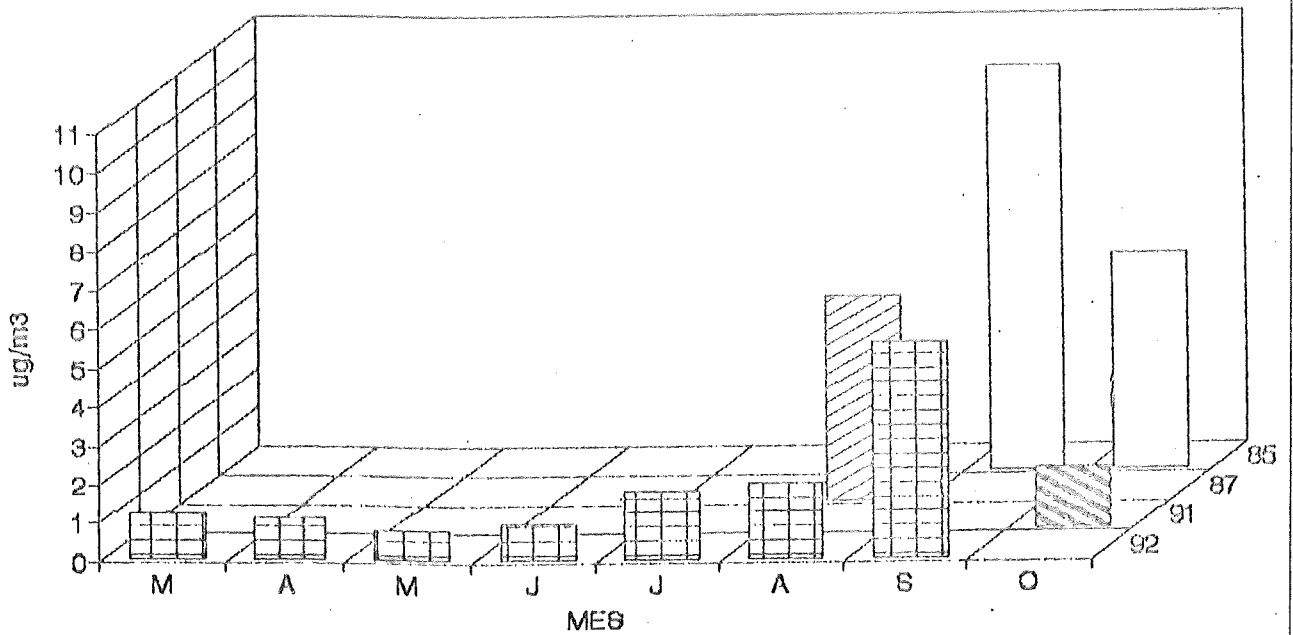


FIG.8-FLUORETOS SOLIDOS - MEDIA MENSAL
V.MOGI

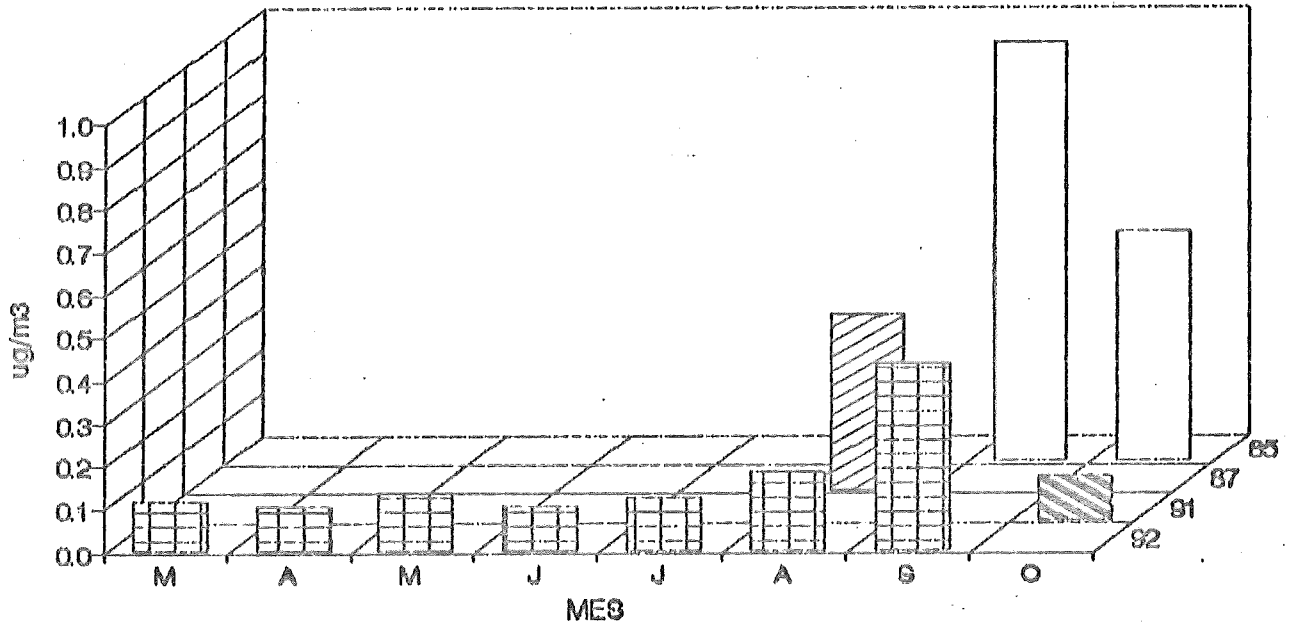
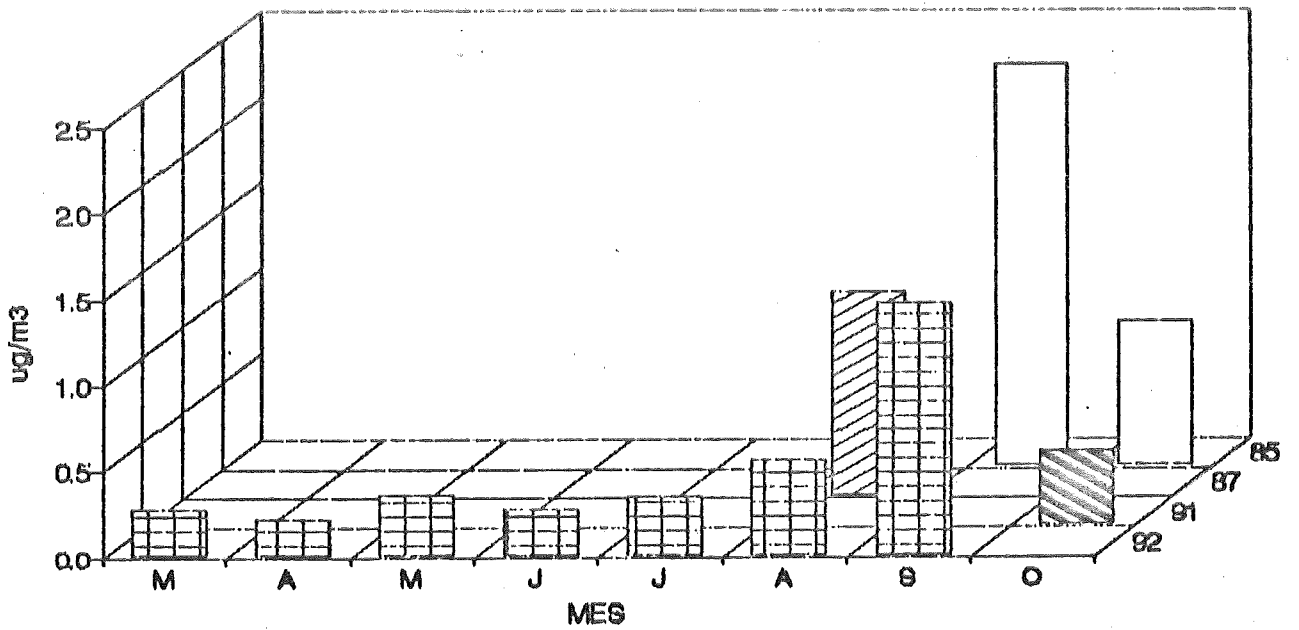


FIG.9-FLUORETOS SOLIDOS - MAXIMAS
V.MOGI



Segundo a literatura (7) os fluoretos gasosos (basicamente HF) são mais agressivos aos vegetais que os fluoretos sólidos. As dificuldades para o estabelecimento de valores de referências que sejam limites seguros para a proteção de vegetais, são grandes principalmente devido a diferença entre a sensibilidade das espécies, assim como a existência de efeitos sinérgicos com outros poluentes, entre os quais o SO₂. De forma geral é aceito que nenhum ou pequeno dano ocorrem em espécies sensíveis quando expostas a concentrações menores que 0,2 µg/m³. Este valor é aqui indicado apenas como uma referência.

Pelos dados já apresentados nas tabelas e gráficos do item 4 tem-se que em Pilões os valores de fluoretos gasosos foram muito baixos, da ordem de 0,03 µg/m³, nos dois estudos realizados, o que confirmou a expectativa de que esta estação poderia ser considerada como local de referência. Quanto a Paranapiacaba os valores de fluoretos gasosos caíram dos níveis de aproximadamente 0,6 µg/m³ em 1985 para valores médios de 0,05 µg/m³ em 1991 e 1992. Já no Vale do Mogi as concentrações de fluoretos gasosos caíram de em média 4,6 µg/m³ em 1985 para teores em torno 0,7 µg/m³ em 1992, o que indica uma redução de 85%. A concentração máxima, que foi de 10,30 µg/m³ em 1985 ficou reduzida a 5,56 µg/m³ em 1992.

Quanto aos fluoretos sólidos, que são menos fitotóxicos que os gasosos, nota-se que em todas as estações os valores encontrados foram menores que os gasosos.

Pode-se ainda observar que as concentrações de fluoretos sólidos encontradas no Vale dos Pilões estão abaixo do limite de detecção (0,08 µg/m³) nas duas campanhas realizadas neste local. Em Paranapiacaba os teores deste poluente foram reduzidos de aproximadamente 0,15 µg/m³ em 1985 para níveis em torno de 0,05 µg/m³ em 1991 e 1992. No Vale do Mogi os valores apresentaram uma redução da ordem de 80% (médias de 0,81 µg/m³ em 1985 e 0,18 µg/m³ em 1992). Entretanto, observa-se que em setembro de 1992 os teores de fluoretos sólidos e gasosos sofreram um aumento quando comparados aos níveis obtidos no resto do ano, estando próximos aos valores observados em 1987.

Cabe ainda acrescentar que devido ao processo de deterioração ambiental ocorrido tanto em Cubatão como na Serra do Mar, em 1983 a CETESB implementou o Programa de Controle da Poluição Ambiental em Cubatão com o objetivo de controlar as fontes poluidoras (8). Com este programa os poluentes gerados não foram totalmente eliminados mas controlados segundo a melhor tecnologia disponível para cada caso. Na tabela 3 são apresentadas as emissões de fluoretos em 1984 e 1991 (9).

TABELA 3 - EMISSÕES DE FLUORETOS EM CUBATÃO

INDÚSTRIA	1984	1991
	(t/ano)	(t/ano)
COPEBRÁS	20,0	20,1
INDAG	352,2	20,1
MANAH	311,3	17,5
SOLORRICO	117,5	6,6
ULTRAFERTIL-SM	155,1	8,8
TOTAL	956,2	73,1

Pode-se observar que neste período houve uma redução de 92,4% nas emissões de fluoreto. Este resultado está de acordo com os dados apresentados anteriormente em que se observa uma diminuição significativa nos níveis de fluoretos nos três locais amostrados, sobretudo no Vale do Mogi onde a redução de fluoretos gasosos de 1985 a 1992 foi da ordem de 85% e a dos fluoretos sólidos de 80%.

6. CONCLUSÕES

- As concentrações de fluoretos gasosos foram maiores que as de fluoretos sólidos nas três estações.
- Devido à proximidade das indústrias de fertilizantes, os teores de fluoretos tanto sólidos, quanto gasosos são muito maiores no Vale do Mogi que nas outras duas estações amostradoras.
- As concentrações de fluoretos sólidos encontrados no Vale dos Pilões e em Paranapiacaba indicam baixa contaminação da Serra do Mar por este poluente no período atual.
- Observa-se redução significativa nos níveis de fluoretos nos três locais amostrados, o que está de acordo com a redução das emissões de fluoretos na área de Cubatão.
- Apesar desta redução, não se pode afirmar com segurança que os níveis atuais de fluoretos não são agressivos à vegetação local.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CETESB - Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 1992
- 2 - CETESB - Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar
1a Etapa: Levantamento no Vale do Mogi - 1986
- 3 - CETESB - Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar - Cubatão
2a Etapa - 1988
- 4 - CETESB - Projeto Brasil/Alemanha (Chemistry Module 1990/92)
Summary Report by CETESB Group) - 1993
- 5 - CETESB - Poluição Atmosférica e seus Efeitos sobre as plantas
- uma revisão.
- 6 - Alonso, C.A.; Godinho R. - A Evolução da Qualidade do Ar em
Cubatão - Revista Química Nova.
- 7 - World Health Organization; Environmental Health Criteria no 36
Fluorine and Fluorides World Health Organization, 1984.
- 8 - CETESB - Controle da Poluição Ambiental em Cubatão - resultados
JULHO/83 a JULHO/86, 1986
- 9 - CETESB - Ação da CETESB em Cubatão, situação em junho/92, 1992

8. EQUIPE DE TRABALHO

Carlos Roberto Sachi

Claudio D. Alonso

Hilton Barbosa

Jesuíno Romano

Maria Cristina N. de Oliveira

Maria Lúcia G. Guardani

Maria Helena R.B. Martins

Mário Negrini

Nélson Álamo Filho

Viviane A. de Oliveira Ferreira

Relatório elaborado por Maria Helena Ribeiro de Barros Martins

ANEXOS

TABELA 1 - FLUORETOS VALE DO MOGI 1991

DATA	GASOSO µg/m ³	SOLIDO µg/m ³
5/10	0,91	**
6/10	1,13	**
7/10	1,07	**
8/10	0,88	**
9/10	0,78	**
10/10	0,66	**
11/10	0,52	**
12/10	0,64	**
13/10	0,44	**
14/10	1,46	0,42
15/10	1,12	0,17
16/10	0,59	**
17/10	0,10	**
18/10	0,96	**
19/10	1,55	**
20/10	0,71	**
21/10	1,05	**
22/10	1,47	**

 ** MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO - 0,16 µg/m³

TABELA 2 - FLUORETOS VALE DO MOGI 1992

DATA	GASOSO ug/m3	SOLIDO ug/m3
17/03	0,31	**
18/03	0,56	**
19/03	0,65	0,18
20/03	0,46	**
21/03	1,04	0,26
22/03	0,84	0,21
23/03	1,17	0,16
24/03	0,32	**
25/03	0,54	**
26/03	0,36	**
27/03	0,84	**
28/03	0,52	**
29/03	0,63	**
30/03	0,39	**
31/03	0,55	**
01/04	0,32	**
02/04	0,23	**
03/04	0,29	**
04/04	0,57	**
05/04	0,56	**
06/04	0,82	**
07/04	0,63	0,19
08/04	1,02	0,20
09/04	0,50	**
10/04	0,24	**
16/05	0,62	0,24
17/05	0,47	**
18/05	0,53	**
19/05	-	0,19
20/05	0,68	**
21/05	0,13	**
22/05	0,15	**
23/05	0,26	**
24/05	0,52	**
25/05	0,45	**
26/05	0,74	0,28
27/05	0,08	0,34
28/05	0,49	**
29/05	0,07	**
30/05	0,62	**
31/05	0,74	**

DATA	GASOSO ug/m3	SOLIDO ug/m3
01/06	0,28	**
02/06	0,48	**
03/06	0,70	0,21
04/06	0,60	0,22
05/06	0,50	**
06/06	0,08	**
07/06	0,11	**
08/06	0,14	**
09/06	0,10	**
10/06	0,60	**
11/06	0,77	**
12/06	0,43	**
13/06	0,37	**
14/06	0,34	**
15/06	0,25	**
16/06	0,27	**
17/06	0,72	**
18/06	0,37	**
19/06	0,24	**
20/06	0,41	**
21/06	0,72	0,19
22/06	0,37	**
23/06	0,33	**
24/06	0,32	**
25/06	0,51	**
26/06	0,43	**
27/06	0,05	**
28/06	0,35	**
29/06	0,90	**
30/06	0,55	0,26
01/07	0,62	**
02/07	0,57	0,17
03/07	1,23	**
04/07	1,77	**
05/07	0,49	**
06/07	0,32	**
07/07	1,09	**
08/07	0,14	**
09/07	0,28	**
10/07	0,24	**
11/07	0,47	**

** MENOR QUE O LIMITE DE DETECCÃO - 0.16 ug/m3

TABELA 2 - FLUORETOS VALE DO MOGI 1992
(CONTINUAÇÃO)

DATA	GASOSO ug/m ³	SOLIDO ug/m ³
12/07	0,51	**
13/07	0,29	-
14/07	0,58	**
15/07	0,15	**
16/07	0,65	**
17/07	0,58	**
18/07	0,49	0,33
19/07	0,36	0,16
20/07	0,19	**
21/07	0,10	**
22/07	0,53	**
23/07	0,55	**
24/07	0,24	**
25/07	0,49	**
26/07	0,20	**
27/07	0,21	**
28/07	0,71	0,33
29/07	0,46	0,28
30/07	0,53	0,32
31/07	0,36	0,19
01/08	0,43	**
02/08	0,43	**
09/08	0,69	**
10/08	0,40	**
11/08	0,84	0,25
12/08	1,79	0,54
13/08	1,97	0,32
14/08	0,53	**
15/08	0,88	-
16/08	1,18	-
17/08	1,00	-
18/08	1,14	-
19/08	1,57	-
20/08	0,54	-
21/08	-	-
22/08	-	-
23/08	0,54	0,50
24/08	0,24	**

DATA	GASOSO ug/m ³	SOLIDO ug/m ³
25/08	0,40	0,19
26/08	0,40	0,21
27/08	0,36	**
28/08	0,84	0,30
29/08	0,09	**
30/08	0,51	**
31/08	0,11	**
01/09	0,60	**
02/09	0,63	0,22
03/09	0,70	0,43
04/09	0,09	**
05/09	1,00	0,38
06/09	0,19	**
07/09	2,45	0,34
08/09	*	**
09/09	0,19	0,36
10/09	0,19	0,20
11/09	0,38	0,25
12/09	0,56	0,17
13/09	1,26	1,34
14/09	0,93	0,33
15/09	0,60	0,32
16/09	0,78	0,20
17/09	1,25	0,82
18/09	1,09	0,31
19/09	0,64	0,36
20/09	2,43	0,20
21/09	2,16	0,61
22/09	2,58	0,93
23/09	1,45	0,50
24/09	3,59	1,45
25/09	1,88	0,80
26/09	2,38	0,32
27/09	5,56	0,66
28/09	1,34	0,38
29/09	1,03	0,50
30/09	1,54	0,36
01/10	1,64	0,27

* MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO - 0,04 µg/m³

** MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO - 0,16 µg/m³

TABELA 3 - FLUORETOS PARANAPIACABA 1991

DATA	GASOSO ug/m ³	SOLIDO ug/m ³
12/10	0,04	**
13/10	0,02	**
14/10	0,07	**
15/10	0,08	0,12
16/10	0,05	**
17/10	0,06	**
18/10	-	-
19/10	0,04	**
20/10	0,08	**
21/10	-	-
22/10	0,08	**

 BIBLIOTECA
 DE ENERGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL

TABELA 4 - FLUORETOS PARANAPIACABA 1992

DATA	GASOSO ug/m ³	SOLIDO ug/m ³
17/3	0,02	0,16
18/3	-	-
19/3	-	-
20/3	0,03	**
21/3	0,07	**
22/3	0,07	**
23/3	-	-
24/3	0,04	**
25/3	0,05	**
26/3	0,03	**
27/3	0,06	**
28/3	0,04	**
29/3	0,08	**
30/3	0,05	**
31/3	0,03	**
27/8	0,03	**
29/8	0,02	**
1/9	0,05	**
2/9	0,02	**
4/9	0,03	**
5/9	0,02	**
8/9	*	**
9/9	0,06	**

 * MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO - 0,02 µg/m³

 ** MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO - 0,06 µg/m³

TABELA 5 - FLUORETOS VALE DOS PILOES 1991

DATA	GASOSO ug/m3	SOLIDO ug/m3
11/10	*	**
12/10	*	**
13/10	*	**
14/10	0,02	**
15/10	0,10	**
16/10	0,04	**
17/10	0,04	**
18/10	0,02	**
19/10	0,02	**
20/10	*	**
22/10	0,02	**

TABELA 6 - FLUORETOS VALE DOS PILOES 1992

DATA	GASOSO ug/m3	SOLIDO ug/m3
17/3	*	**
18/3	*	**
19/3	0,02	**
20/3	0,02	**
21/3	-	**
22/3	0,04	**
23/3	0,05	**
24/3	0,04	**
25/3	0,05	**
26/3	0,04	**
27/3	0,03	**
28/3	0,02	**
29/3	0,04	**
30/3	0,04	**
31/3	0,02	**

* MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO - 0,02 µg/m3

** MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO - 0,08 µg/m3

Date Acquis: 10/11/93
Incar.: Claudio D. Alonso
N.º: R 444
Caso: 63
Date Emise: 10/11/93