

CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA, TECNOLOGIA E QUALIDADE AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DO AR

DIVISÃO DE TECNOLOGIA DE AVALIAÇÃO DA 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
05489-900 - SÃO PAULO - BRASIL

**Avaliação dos teores de fluoretos
atmosféricos e na vegetação no Município de
Cordeirópolis – 1999 a 2003
Agosto/2003**

CLASS.	
AUTOR.	
TOMBO	037439

8207
T723a (RCET)
037439

CETESB	FICHA TÉCNICA BIBLIOGRÁFICA
---------------	------------------------------------

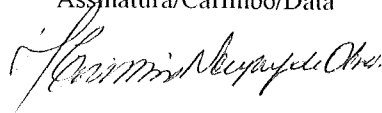
DOCUMENTO

Tipo Relatório	Data 18/08/2003	Origem ETQA/ESSE	Nº Página/V. 20	Nº Mapas 02
-------------------	--------------------	---------------------	--------------------	----------------

TÍTULO DO DOCUMENTO

Avaliação dos teores de fluoretos atmosféricos e na vegetação no Município de Cordeirópolis – 1999 a 2003

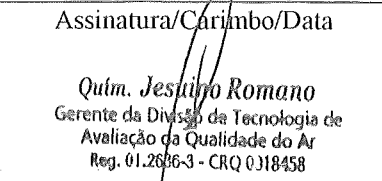
AUTOR RESPONSÁVEL

Assinatura/Carimbo/Data

 Quím. Maria Cristina Neuscheffer de Oliveira
 Setor de Amostragem e Análise do Ar
 Reg. 01.5869-9 CRQ 04215021

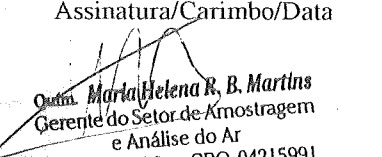
AUTORES/ENTIDADES OU UNIDADES A QUE PERTENCEM

Patricia da Silva Trentin - ETQA
 Maria Cristina Neuscheffer de Oliveira - ETQA
 Márcio Rodrigues Lopes - ESSE
 Rodrigo Coelho Fialho - ESSE

DOCUMENTO AUTORIZADO POR

Assinatura/Carimbo/Data

 Quím. Jesuino Romano
 Gerente da Divisão de Tecnologia de Avaliação da Qualidade do Ar
 Reg. 01.2636-3 - CRQ 0318458

DOCUMENTO REVISADO

Assinatura/Carimbo/Data

 Quím. Maria Helena R. B. Martins
 Gerente do Setor de Amostragem e Análise do Ar
 Reg. 01.3927-0 CRQ 04215991

CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA

EXTERNA INTERNA
 RESERVADA

PALAVRAS CHAVES

Fluoretos
 Cordeirópolis

CÓDIGO E TÍTULO DO PROJETO

DISTRIBUIÇÃO INTERNA

Áreas / Nº de cópias
 ETQA – ESSE - CPc-Li - Biblioteca (2)

USO DA BIBLIOTECA

	Nº Documento	Visto/Carimbo/Data
--	--------------	--------------------

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi mapear a região do município de Cordeirópolis em termos das concentrações e taxas de fluoretos na atmosfera, bem como dos teores de fluoretos encontrados em plantas bioindicadoras.

Foi realizado um monitoramento de taxas de fluoretos na atmosfera, através da exposição de amostradores passivos, no período de julho de 1999 a abril de 2003. Em 2001 foi realizado um estudo complementar, ampliando o número de locais de amostragem e utilizando, além de amostradores passivos, também amostradores ativos. Também em 2001, foi realizado o monitoramento de fluoretos através da exposição de plantas bioindicadoras.

Os resultados demonstraram existir contaminação por fluoretos em diversas áreas do município. Assim, recomendada-se a implementação de medidas de controle das fontes de emissão de fluoretos atmosféricos a fim de garantir a proteção do meio ambiente e a realização de novas campanhas de amostragem após a implementação destas medidas para constatar sua efetividade.

OBSERVAÇÕES

USO DA BIBLIOTECA

Local	Editora
Idioma	
Português <input type="checkbox"/> Inglês <input type="checkbox"/> Espanhol <input type="checkbox"/> Francês <input type="checkbox"/> Alemão <input type="checkbox"/> Italiano <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Série	

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a classe química, os fluoretos podem ser encontrados no ambiente como fluoretos inorgânicos e orgânicos. Uma vez que, segundo a literatura¹, os fluoretos orgânicos não apresentam toxicidade relevante ao meio ambiente e à saúde humana, o maior interesse no estudo dos fluoretos atmosféricos recai sobre os fluoretos inorgânicos.

Os fluoretos inorgânicos, por sua vez, apresentam-se na atmosfera sob a forma de fluoretos gasosos e particulados. Segundo a literatura², os fluoretos inorgânicos são os poluentes mais agressivos à vegetação, podendo causar injúrias em algumas espécies em concentrações de 10 a 100 vezes menores que outros poluentes. Eles podem causar danos às plantas que vão desde alterações metabólicas, lesões foliares, redução no crescimento e desenvolvimento, até prejuízos ao ecossistema como um todo². Os fluoretos gasosos são mais fitotóxicos que os particulados, pois são mais prontamente absorvidos pela vegetação.

Quando em altas concentrações na atmosfera, os fluoretos também podem causar danos à saúde humana, podendo provocar, por exemplo, fluorose óssea, que se manifesta em indivíduos expostos a níveis de 12.000 a 26.000 $\mu\text{gF}^-/\text{m}^3$ durante vários anos³. Outros sintomas de exposição crônica podem ser a osteosclerose, além de irritação do trato respiratório, olhos e pele. Os menores níveis em que se detectaram danos à saúde humana encontrados na literatura¹ foram 200 $\mu\text{gF}^-/\text{m}^3$ de fluoretos gasosos e 300 $\mu\text{gF}^-/\text{m}^3$, no caso de fluoretos particulados, onde se descreveram relatos de efeitos nos pulmões de crianças.

No Município de Cordeirópolis, estão instaladas atualmente 11 indústrias cerâmicas. Além de argila, feldspato e areia, matérias-primas básicas usadas na fabricação de produtos de cerâmica, usam-se diversos outros minerais, sais e óxidos como fundentes, dentre os quais apatita $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$, fluorita (CaF_2) e criolita (Na_3AlF_6), cujo processamento provoca a emissão de fluoretos para a atmosfera⁴.

O Setor de Amostragem e Análise do Ar efetuou os primeiros monitoramentos da qualidade do ar no município nos anos de 1993 e 1998, nas proximidades da indústria cerâmica CECOL^{5,6}, através da exposição de amostradores passivos. Estes monitoramentos apresentaram valores de taxas relativamente altos em alguns pontos.

Com o intuito de ampliar o monitoramento destes poluentes no município, como forma de subsidiar as ações de controle, a Agência Ambiental de Limeira solicitou ao Setor de Amostragem e Análise do Ar (ETQA), uma avaliação mais ampla dos níveis de fluoretos na atmosfera da região. Em 1999, teve início o monitoramento de taxas de fluoretos, através da exposição de amostradores passivos, que neste relatório é denominado como "Monitoramento de rotina". Em 2001, foi realizado um estudo simultâneo de um maior número de locais de taxas e também de concentração de fluoretos, através da utilização de amostradores ativos. Este período é denominado neste relatório como "Estudo de 2001".

Simultaneamente ao estudo de 2001, o Setor de Ecossistemas Terrestres (ESSE) expôs plantas bioindicadoras de fluoretos, da espécie *Cordyline terminalis*

(Dracena), com o intuito de verificar os possíveis danos à vegetação advindos deste poluente na região.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi mapear a região do Município de Cordeirópolis em termos das concentrações e taxas de fluoretos na atmosfera, bem como dos teores de fluoretos encontrados em plantas bioindicadoras visando fornecer uma base de dados que permita avaliar a eficácia do programa de controle das fontes que emitem fluoretos que deverá ser implementado nesta região.

3. METODOLOGIA

3.1 Locais e períodos de amostragem

3.1.1 Taxas de fluoretos na atmosfera - Monitoramento de rotina

Com o objetivo de avaliar os níveis de fluoretos na atmosfera próxima ao Centro de Citricultura Sylvio Moreira - Instituto Agrônômico, de julho de 1999 a abril de 2003 foram coletadas amostras por períodos consecutivos e integrados de cerca de 15 dias, para determinação de taxas. Os locais de amostragem foram denominados com a letra R, e sua localização está indicada na Figura 1 e apresentada na Tabela 1, bem como os períodos de amostragem.

Tabela 1. Locais, identificação e períodos de amostragem de taxas de fluoretos (R) no Município de Cordeirópolis, no monitoramento de rotina.

LOCAL	DATA		
	Julho/99 a Junho/02	Julho/02 a Dez/02	Jan/03 a Abril/03
Módolo	R1	R1	R1
Centro de Citricultura – Estação Meteorológica	R2	-	-
Centro de Citricultura - Centro Administrativo	R3	R3	-
Sgobin	-	R4	-

- não amostrado

De julho de 1999 a junho de 2002 os pontos amostrados foram o Módolo (R1), a Estação Meteorológica do Centro de Citricultura (R2), e o Centro Administrativo do Centro de Citricultura (R3). Em julho de 2002, o ponto localizado na Estação Meteorológica foi realocado para o Sgobin (R4). Esta mudança foi feita em função de os resultados da Estação Meteorológica e do Centro Administrativo apresentarem-se muito próximos e optou-se por realocar este ponto para o Sgobin, que havia apresentado os valores médios de taxas mais altos no estudo de 2001, excluindo-se os pontos da Cecafi. Em dezembro de 2002 as amostragens no Centro Administrativo e no Sgobin foram finalizadas, permanecendo somente a amostragem

no Modolo, até abril de 2003. Os endereços dos locais de amostragem constam no Anexo 1.

3.1.2 Taxas e concentração de fluoretos na atmosfera - Estudo de 2001

Com o objetivo de detalhar e refinar os dados obtidos no monitoramento de rotina, em 2001 foi realizado um estudo complementar, ampliando o número de locais de amostragem e utilizando, além dos amostradores passivos, também amostradores ativos. Os pontos de amostragem foram definidos de acordo com os resultados do estudo de dispersão dos poluentes apresentado pelas empresas. Este estudo, embora apresentasse falhas, foi útil como ferramenta auxiliar para a escolha dos locais para instalação dos amostradores. Na seleção dos locais, foram também, consideradas condições como segurança, disponibilidade de energia elétrica, etc.

Os locais de amostragem para determinação das taxas de fluoretos foram denominados T e suas localizações também estão indicadas na Figura 1. As amostragens foram realizadas em períodos integrados de cerca de 12 dias. A Tabela 2 apresenta as denominações dos pontos e seus períodos de amostragem, sendo que os endereços destes são apresentados no Anexo 1.

As determinações de concentração foram realizadas em 3 locais, denominados com a letra C, e também indicados na Figura 1. As campanhas de amostragem duraram de 5 a 12 dias, e cada amostra foi coletada por cerca de 24 horas. A Tabela 2 apresenta a denominação dos pontos e seus períodos de amostragem, sendo que os endereços destes também são apresentados no Anexo 1.

Tabela 2. Locais e períodos de amostragem de fluoretos para determinação das taxas (T), concentrações (C) e vegetação (V) no Município de Cordeirópolis, no ano de 2001.

LOCAL	DATA				
	09/08 a 21/08/01	22/08 a 05/09/01	05/09 a 18/09/01	21/11 a 03/12/01	03/12 a 14/12/01
Cecafi frente	-	T1 - C2*	T1 - C2**	T1 - C2*** - V4	T1
Cecafi fundos	T2	T2	T2	T2	T2
Unicer	T3	T3	T3	T3	T3
Igreja	T4 - V2	T4	T4	T4	T4
Artec	T5	T5	T5	T5	T5
Sgobin	T6	T6	T6	T6	T6
Serralheria	-	-	-	-	T7 - C3
Hortênsia	T8 - V3	T8	T8	T8	T8
Módolo	T9 - C1 - V1	T9	T9	T9	T9

- não amostrado

* os valores correspondem ao período de 22 a 27/08/2001

** os valores correspondem ao período de 05 a 10/09/2001.

*** os valores correspondem ao período de 21/11 a 03/12/2001.

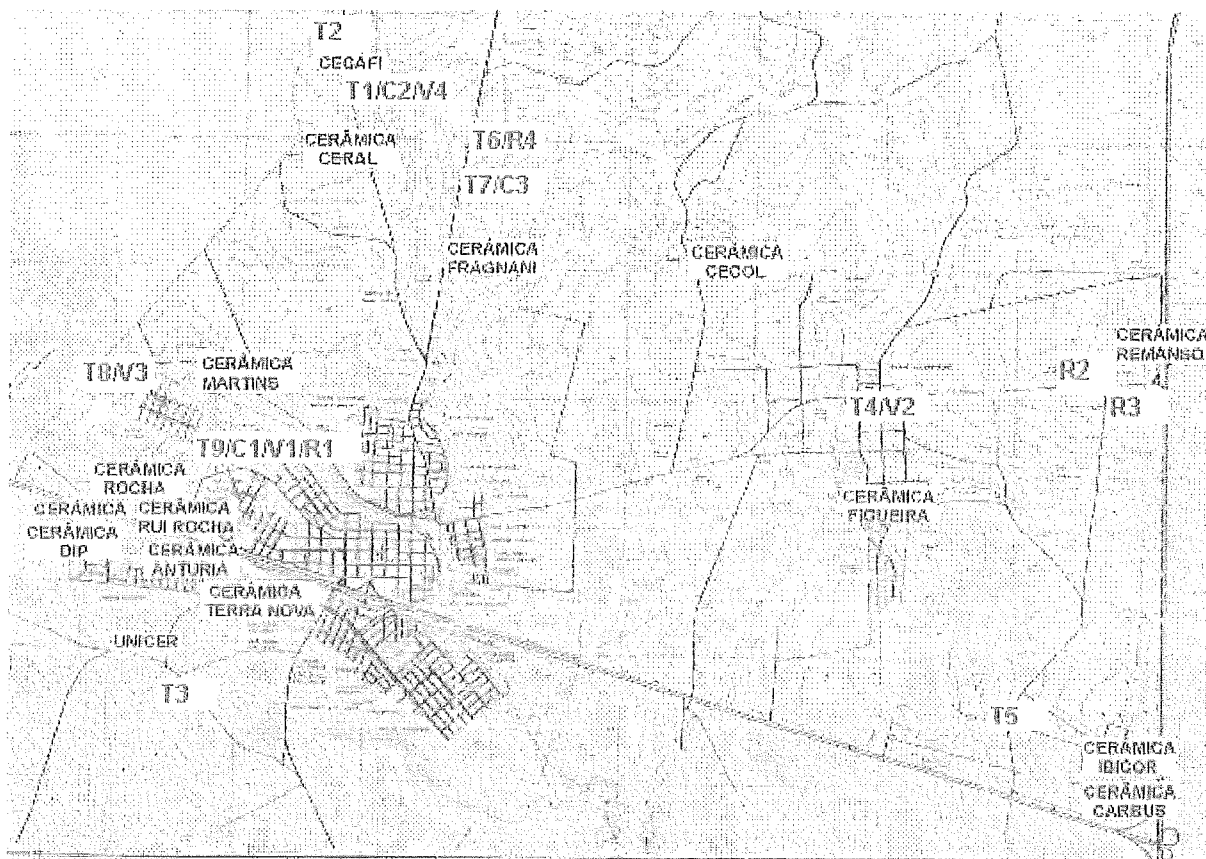


Figura 1. Locais de amostragem para determinação de taxa de fluoretos do monitoramento de rotina (R1 a R4) e do estudo de 2001 (T1 a T9), de concentração (C1 a C3) e de vegetação (V1 a V4).

Das indústrias indicadas na Figura 1, estão com as atividades paralisadas, segundo informações da Agência Ambiental de Limeira, as Cerâmicas Remanso e Dip.

3.1.3 Vegetação

Os locais de amostragem foram definidos de forma a coincidirem com os locais de amostragem de fluoretos atmosféricos. Os pontos de amostragem de fluoretos na vegetação foram denominados com a letra V. Assim as plantas bioindicadoras foram expostas na estação Módolo (V1), na Igreja (V2), na R. das Hortênsias (V3) e na Cecafi (V4). Os pontos de amostragem podem ser visualizados na Figura 1, e os endereços constam no Anexo 1.

3.2 Amostragem e análise

3.2.1 Taxas de fluoretos na atmosfera

Para a avaliação das taxas de fluoretos, utilizam-se filtros de papel impregnados com trietanolamina dispostos em placas de Petri⁷. O sistema fica exposto ao ambiente e os fluoretos fixados no reagente de impregnação são extraídos em

solução aquosa e analisados potenciometricamente pelo uso de eletrodo de íon específico.

3.2.2 Concentrações de fluoretos na atmosfera

Para a determinação da concentração, o ar é aspirado passando inicialmente por um filtro impregnado com solução ácida, onde ficam retidos os fluoretos sólidos, e, em seguida, em um filtro tratado com álcali, onde ficam os fluoretos gasosos. Os fluoretos são extraídos em solução aquosa e analisados potenciometricamente, utilizando-se eletrodo de íon específico.

3.2.3 Vegetação

Em cada ponto do estudo foram expostas 3 plantas bioindicadoras da espécie *Cordyline terminalis* (Dracena), que são específicas para o monitoramento de fluoretos gasosos⁸. Após a exposição, as plantas foram coletadas, suas folhas foram destacadas, lavadas com água deionizada, secas em estufa, moídas, peneiradas e determinado o conteúdo foliar de fluoretos segundo o método de Van den Heede⁹ modificado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados anteriores de taxas de fluoreto (estudo de rotina) foram apresentados nas informações técnicas 001/00/EQQA (21/01/2000), 006/00/EQQA (20/08/2000), 004/01/EQQA (02/04/2001) e 004/02/EQQA (10/04/2002), sendo que esta última também apresentou os dados das medições de concentração realizadas em 2001. Os resultados de teor de fluoreto na vegetação foram apresentados na informação técnica 003/02/EQSE (19/04/02).

4.1 Taxas de fluoretos na atmosfera - Monitoramento de rotina

As taxas de fluoretos correspondem à massa de fluoreto gasoso por unidade de área em um período de tempo determinado, sendo assim, são expressas em microgramas de fluoreto por 100cm² por 30 dias ($\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$). Os resultados obtidos nestas medições fornecem um parâmetro relacionado à média de concentração no período, não sendo capaz de detectar picos de emissão. O método de amostragem é passivo, não requerendo energia elétrica e podendo ser utilizado em locais de difícil acesso e sem infra-estrutura adequada para instalação de outros tipos de monitores.

A Tabela 3 apresenta os valores médios e as faixas anuais no período de 1999 a 2003, sendo que todos os valores deste período estão apresentados no Anexo 2.

Tabela 3. Valores médios e faixas anuais de taxas de fluoretos ($\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$) obtidos nos pontos Módolo (R1), Estação Meteorológica do Centro de Citricultura (R2), Centro Administrativo do Centro de Citricultura (R3) e Sgobin (R4), no período de julho de 1999 a abril de 2003.

PERÍODO		Módolo (R1)	Estação Meteorológica (R2)	Centro Administrativo (R3)	Sgobin (R4)
1999	Média	178*	71*	80*	-
	Faixa	79-305*	36-124*	19-170*	-
2000	Média	258	52	57	-
	Faixa	101-688	24-82	29-94	-
2001	Média	240	52	66	-
	Faixa	108-465	21-100	20-169	-
2002	Média	184	39**	38	672***
	Faixa	121-284	19-54**	17-76	166-1258***
2003	Média	230****	-	-	-
	Faixa	278****	-	-	-
1999-2003	Média	221	53	58	672
	Faixa	79-688	19-124	17-170	166-1258

- não amostrado.

* Os valores correspondem ao período de julho a dezembro de 1999.

** Os valores correspondem ao período de janeiro a junho de 2002.

*** Os valores correspondem ao período de julho a dezembro de 2002.

**** Os valores correspondem ao período de janeiro a abril de 2003.

No período de julho de 1999 a abril de 2003, a média das taxas medidas no ponto Módolo foi $221 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$, com máximo de $688 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$. Estes valores são compatíveis com as taxas medidas no Módolo nos meses de agosto, setembro, novembro e dezembro de 2001. Nos dois pontos localizados no Centro de Citricultura, próximo à estação meteorológica e no centro administrativo, as médias foram $53 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$ e $58 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$, com máximos de $124 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$ e $170 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$, respectivamente. Nestes pontos, as taxas médias foram da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos no Horto Florestal em Alumínio¹⁰, no período de junho de 1992 a novembro de 1993, onde a exposição de espécies bioindicadoras não revelou concentrações foliares capazes de provocar injúrias visíveis, apesar de apresentarem concentrações foliares um pouco acima do indicado na literatura como valor limite de normalidade para plantas de clima temperado.

O valor médio registrado no Sgobin foi de $672 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$, com máxima de $1258 \mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$, o que é bastante compatível com os valores observados no estudo de 2001.

Comparando-se o período de 2000 a 2002, observa-se uma ligeira queda nas taxas do ponto Módolo, tanto em termos de médias como de máximas. No Centro Administrativo e na Estação Meteorológica, os resultados neste período são mais variáveis.

4.2 Taxas de fluoretos na atmosfera - Campanha de 2001

Na Tabela 4 são apresentadas as taxas de fluoretos obtidas nos diversos locais e períodos de amostragem.

Tabela 4. Taxas de fluoretos medidas nos diferentes locais e períodos de amostragem, no Município de Cordeirópolis.

LOCAL	Taxa F ⁻ (µgF ⁻ /100cm ² .30dias)						
	09/08 a 22/08/01	22/08 a 05/09/01	05/09 a 18/09/01	21/11 a 03/12/01	03/12 a 14/12/01	Média	Máxima
Cecafi - Frente (T1)	-	-	208	2033	3011	1751	3011
Cecafi – fundos (T2)	648	732	6259	2070	1440	2230	6259
Unicer (T3)	261	206	112	213	226	204	261
Igreja (T4)	75	100	124	69	79	89	124
Artec (T5)	85	105	100	131	154	115	154
Sgobin (T6)	288	240	1263	497	261	510	1263
Serralheria (T7)	-	-	-	-	319	319	319
Hortênsia (T8)	199	230	206	161	104	180	230
Módolo (T9)	238	320	255	221	401	287	401

- não amostrado

Como forma de facilitar a visualização das regiões monitoradas, em termos das taxas medidas nos períodos de amostragem, adotou-se uma classificação em que as médias se situam em faixas representadas na Figura 2 por círculos coloridos, da seguinte maneira:

- faixa 1: taxas maiores que 1000 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$;
- faixa 2: taxas entre 500 e 1000 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$;
- faixa 3: taxas entre 200 e 500 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$;
- faixa 4: taxas menores que 200 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$.

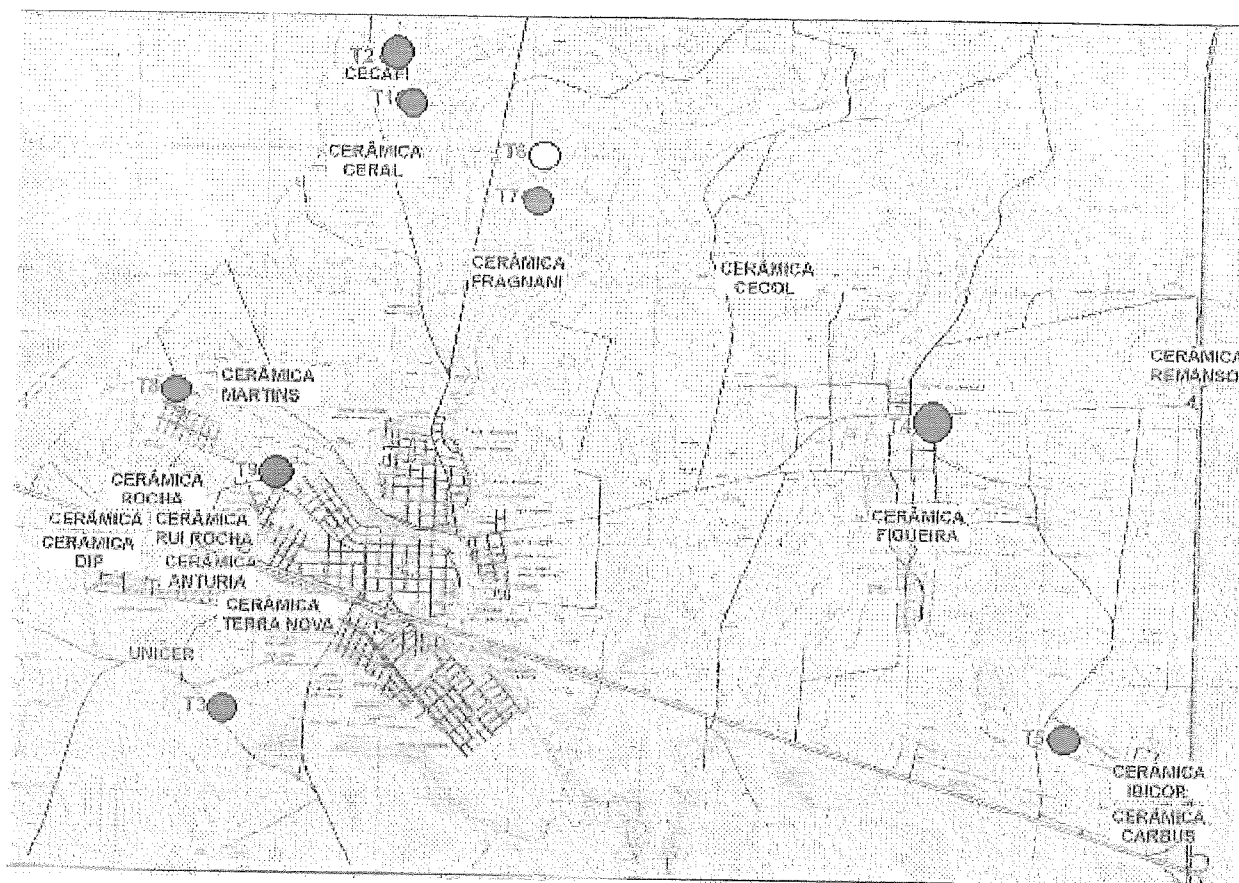


Figura 2. Classificação dos pontos de amostragem de fluoretos em Cordeirópolis, por cores relacionadas a faixas de taxas, expressas em $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$.

Na Figura 3, visualizam-se os perfis das taxas medidas nos 4 períodos de amostragem, em cada uma das estações.

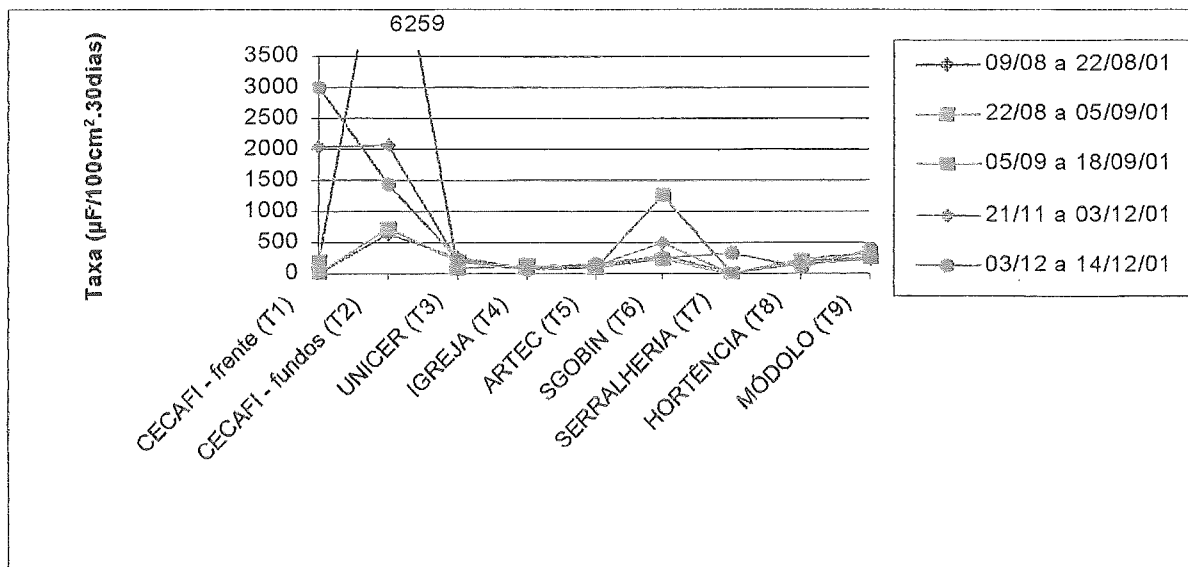


Figura 3. Taxas de fluoretos medidas nos diversos pontos e locais de amostragem, no Município de Cordeirópolis.

As taxas medidas na indústria Cecafi apresentaram os maiores valores médios, seguidas pelas taxas medidas no Sgobin (T6). Cabe aqui ressaltar que o ponto da Cecafi frente (T1) se localiza dentro da indústria, e que o ponto Cecafi fundos (T2) se localiza em local bastante próximo, na rua que passa pelos fundos da empresa, o que pode explicar os maiores valores encontrados em relação aos outros pontos do estudo.

Ainda sobre os pontos da Cecafi, observaram-se grandes oscilações nos níveis de fluoretos com picos de concentração em setembro e concentrações mais baixas em agosto. De setembro a dezembro, verificou-se que as taxas medidas no ponto (T1) foram aumentando, enquanto que para o ponto (T2) observou-se uma tendência contrária. Estas variações podem ser devidas ao processo industrial ou às condições de dispersão dos poluentes na atmosfera. De qualquer forma, os valores encontrados nestes pontos são considerados bastante elevados, sendo comparáveis a valores de taxas de fluoretos encontrados em Alumínio¹⁰, Cubatão¹¹, e Paulínia^{12,13}, conforme ilustrado na Tabela 5, locais estes onde estão instaladas indústrias de fertilizantes e alumínio e onde foram comprovados danos à vegetação.

No Sgobin (T6), a taxa medida em setembro, 1263 $\mu\text{F}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$, representa um pico de concentração significativo em relação aos valores medidos em agosto, novembro e dezembro.

Na Serralheria (T7), obteve-se taxa de 319 $\mu\text{F}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$, medida apenas em dezembro. Uma vez que este local fica bastante próximo ao Sgobin, a cerca de 200 metros de distância, ao longo da mesma via de tráfego, pode-se supor que seguiria a mesma tendência em termos de taxa de fluoretos, isto é, o valor obtido em setembro seria presumivelmente maior do que o encontrado nos outros períodos de amostragem. No ponto Módolo (T9), a maior taxa foi medida em dezembro, 401 $\mu\text{F}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$. Na Unicer (T3), a taxa máxima, 261 $\mu\text{F}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$, foi registrada em agosto.

Convém observar que os locais cujas taxas médias se situam na faixa de 200 a 500 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$, representados na Figura 2 pela cor azul (Serralheria, Unicer e Módolo) apresentaram valores semelhantes aos encontrados em monitoramento realizado em Paulínia – Myia¹¹, entre maio de 1992 e agosto de 1993, onde foram detectados níveis de contaminação que comprometiam a vegetação ali existente (taxa máxima de 274 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$), conforme Tabela 5. Ressaltando-se que as injúrias observadas podem ter sido causadas por episódios agudos de poluição do ar que não são detectados por este tipo de metodologia, em que são medidas as taxas médias.

Nas proximidades da Igreja (T4), Artec (T5) e Hortênsia (T8), as médias das taxas mantiveram-se abaixo de 200 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$, com valores muito próximos nos quatro períodos de amostragem. Na Igreja, os valores foram da mesma ordem de grandeza dos encontrados no Centro de Citricultura, e na Artec e Hortênsia, obtiveram-se taxas ligeiramente superiores às detectadas no Centro de Citricultura (item 4.1).

Na Tabela 5, são apresentadas as médias e faixas de valores de taxas de fluoretos atmosféricos detectados em outras localidades do Estado de São Paulo, para comparação com as taxas encontradas neste estudo.

Tabela 5. Taxas de fluoretos na atmosfera, expressas em $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$, obtidas em estudos realizados em Cubatão¹¹, Cajati¹⁴, Alumínio¹⁰ e Paulínia^{12,13}.

Local	Estação	Período	Taxa média	Faixa de valores de taxas encontrados
Cubatão	Vale do Mogi	ago/85 a nov/85	2011	1237 a 3261
		jun/87 a out/87	1038	371 a 2143
		ago/00 a set/00	1252	1033 a 1470
	Paranapiacaba	ago/85 a nov/85	284	113 a 517
		jun/87 a out/87	42	13 a 65
Cajati	Nunes Paiva	nov/92 a ago/93	24	9 a 57
Alumínio	A. Albuquerque	jun/92 a nov/93	1832	977 a 3230
	Horto Florestal	jun/92 a nov/93	80	8 a 143
Paulínia	Myia	mai/92 a ago/93	148	20 a 274
		jun/01 a set/01	940	657 a 1357

4.3 Concentrações de fluoretos

Segundo a literatura¹⁵, os fluoretos gasosos, basicamente o HF, são mais agressivos à vegetação que os fluoretos sólidos. A dificuldade para estabelecer valores de referência deve-se, principalmente, à diferença de sensibilidade entre as espécies. De maneira geral, é aceito que nenhum ou pequeno dano ocorre em espécies sensíveis quando expostas a concentrações menores que $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No entanto, algumas espécies toleram concentrações bem maiores. A Tabela 6 apresenta os valores máximos de concentração de HF às quais podem ser expostas espécies com diferentes níveis de resistência¹⁶. É importante ressaltar que esses valores foram determinados para espécies naturais de clima temperado, indicados aqui apenas como referência.

Tabela 6. Limites máximos de concentração de HF para proteção da vegetação¹⁶.

Nível de resistência de espécies	Duração da exposição		
	1 dia	1 mês	7 meses
Sensível	$1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Intermediário	$2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Menos sensível	$7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de concentração de fluoretos sólidos e gasosos obtidos nos diversos locais e períodos de amostragem.

Tabela 7. Concentrações de fluoretos gasosos e sólidos medidas nos diversos locais e períodos de amostragem.

Data	Módolo (C1) ($\mu\text{gF}/\text{m}^3$)		Data	Cecafi (C2) ($\mu\text{gF}/\text{m}^3$)		Data	Serralheria (C3) ($\mu\text{gF}/\text{m}^3$)	
	Gasoso	sólido		gasoso	sólido		gasoso	sólido
10/08/01	0,23	0,18	23/08/01	0,89	<LD	04/12/01	2,90	<LD
11/08/01	0,65	<LD	24/08/01	3,21	<LD	05/12/01	1,92	0,14
12/08/01	0,07	<LD	25/08/01	3,00	0,22	06/12/01	0,36	<LD
13/08/01	0,08	<LD	26/08/01	0,44	<LD	07/12/01	0,16	<LD
14/08/01	0,16	<LD	27/08/01	0,33	0,18	08/12/01	0,22	<LD
15/08/01	0,08	<LD	06/09/01	0,34	0,11	09/12/01	0,18	<LD
16/08/01	0,09	<LD	07/09/01	0,44	0,16	10/12/01	0,65	<LD
17/08/01	-	-	08/09/01	1,03	0,21	11/12/01	0,57	<LD
18/08/01	0,19	<LD	09/09/01	1,20	<LD	12/12/01	0,47	<LD
19/08/01	0,19	<LD	10/09/01	1,57	0,35	13/12/01	0,37	<LD
20/08/01	0,19	<LD	22/11/01	3,32	0,39	14/12/01	0,19	<LD
21/08/01	0,26	0,12	23/11/01	2,26	0,26			
			24/11/01	4,07	0,32			
			25/11/01	1,17	0,08			
			26/11/01	1,32	0,12			
			27/11/01	2,59	0,78			
			28/11/01	0,92	0,24			
			29/11/01	1,72	0,08			
			30/11/01	3,10	0,34			
			01/12/01	8,54	0,33			
			02/12/01	0,30	<LD			
			03/12/01	1,00	<LD			
Média	0,20	<LD	Média	1,94	0,20	Média	0,73	<LD
Máxima	0,65	0,18	Máxima	8,54	0,78	Máxima	2,90	0,14

- não amostrado

LD fluoreto sólido = $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Na Figura 4 são apresentados os perfis de concentração de fluoretos gasosos obtidos nos diversos locais e períodos de amostragem.

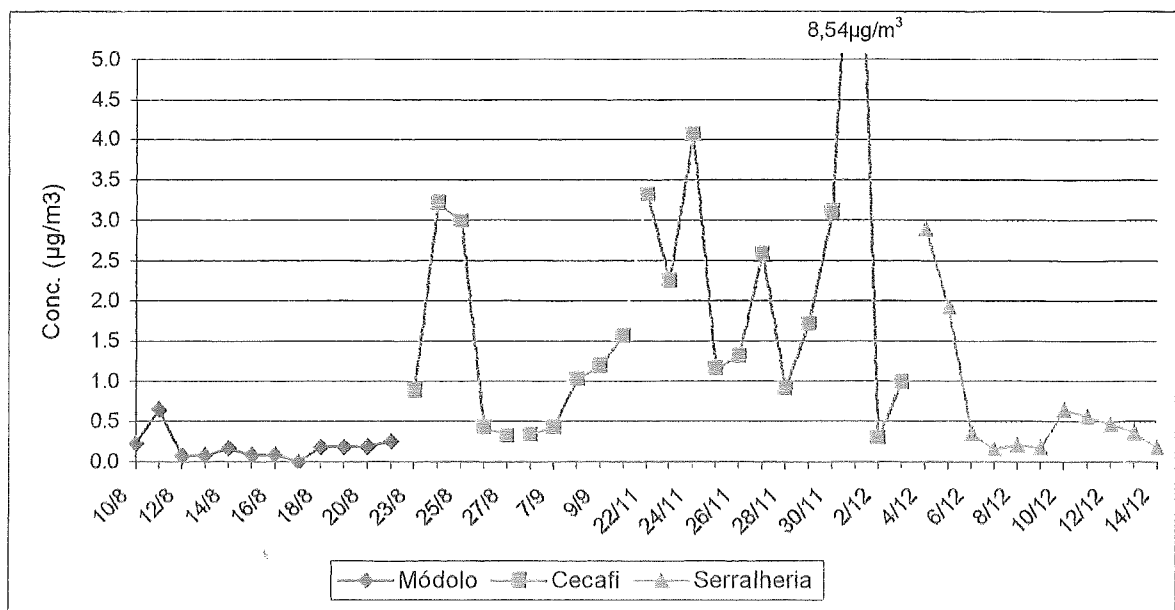


Figura 4. Perfis de concentração de fluoretos gasosos obtidos no ponto Módolo, no pátio da Cecafi e no terreno da Serralheria.

O monitoramento no pátio da Cecafi apresentou, de maneira geral, os valores mais elevados de concentração de fluoretos gasosos (média de $1,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e máxima de $8,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Conforme já foi citado, o ponto de monitoramento da Cecafi apresenta-se no pátio interno da empresa, o que pode explicar as altas concentrações encontradas.

No Módolo (média de $0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com máxima de $0,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e na Serralheria (média de $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e máxima de $2,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$), as taxas foram menores, devendo-se, entretanto, considerar que as amostragens foram realizadas em períodos diferentes. Porém, uma vez que as taxas de dezembro medidas no pátio da Cecafi foram mais elevadas que as taxas medidas em novembro, pode-se supor que os níveis de concentração na Serralheria também seriam ainda maiores em dezembro, aumentando provavelmente as diferenças entre os valores obtidos na Cecafi e na Serralheria.

Com base nas informações da literatura¹⁶ (Tabela 6), os níveis de concentração de fluoretos encontrados no pátio da Cecafi foram considerados bastante elevados, podendo ser danosos até mesmo a espécies consideradas menos sensíveis. Mesmo os níveis encontrados na Serralheria, significativamente inferiores aos valores encontrados na Cecafi, podem ser danosos a espécies com nível de resistência intermediário. No Módolo, a média de concentração detectada pode ser prejudicial a espécies sensíveis caso haja períodos prolongados de exposição, conforme Tabela 6, salientando novamente que estes valores foram determinados para espécies naturais de clima temperado.

4.4 Vegetação

A Tabela 8 apresenta os valores de conteúdo foliar de fluoretos obtidos nos diversos locais e períodos de amostragem.

Tabela 8. Conteúdo foliar de fluoretos ($\mu\text{g F}^-/\text{g}$ peso seco) obtidos nos diversos locais e períodos de amostragem.

LOCAL	DATA	RESULTADO ($\mu\text{g F}^-/\text{g}$ peso seco)		MÉDIA APÓS A EXPOSIÇÃO ($\mu\text{g F}^-/\text{g}$ peso seco)
		Antes da exposição	Após a exposição	
Modolo (V1)	09/08/2001 a 22/08/2001	7,58	12,77	9,99
		6,90	8,19	
		8,01	9,00	
Igreja (V2)	09/08/2001 a 22/08/2001	9,05	16,75	12,54
		7,45	12,53	
		7,20	8,34	
Hortênsia (V3)	09/08/2001 a 22/08/2001	8,40	29,67	26,80
		9,50	26,59	
		8,35	24,13	
Cecafi (V4)	21/11/2001 a 03/12/2001	7,90	90,27	76,36
		8,15	79,97	
		8,35	58,83	

Os valores obtidos demonstraram que, dentre os pontos de amostragem estudados, os valores de fluoretos obtidos nas folhas de dracena no ponto Cecafi, ultrapassaram várias vezes o valor de $20 \mu\text{g F}^-/\text{g}$ peso seco, utilizado pelo Setor de Ecossistemas Terrestres (ESSE) como valor de referência de qualidade para a vegetação¹⁷.

Nos demais pontos de amostragem, os resultados indicam a presença de fluoretos gasosos na atmosfera, em função da ampla variação de concentrações medidas antes e depois das exposições. Vale ressaltar que independente dos resultados, todas as plantas apresentaram injúrias foliares visíveis características de fluoretos gasosos. Desta forma, os valores baixos podem ser explicados em função da ocorrência de chuvas no período de exposição e que, provavelmente, lixiviaram os fluoretos das folhas.

No caso da área em torno da Cecafi, os níveis de fluoretos foliares observados são considerados fitotóxicos e podem estar comprometendo tanto as culturas agrícolas como a vegetação existente na área.

Vale ressaltar que foi realizada apenas uma campanha de amostragem, sendo que o ideal para que se possa obter maior confiabilidade dos resultados seria a realização de outras campanhas. De qualquer forma, as campanhas de taxas de fluoretos gasosos atmosféricos corroboram tais resultados, conforme pode ser visualizado na Tabela 9.

A Tabela 9 apresenta a comparação entre os valores de conteúdo foliar de fluoretos e de taxas obtidos no estudo de 2001.

Tabela 9. Comparação entre valores de taxas ($\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$) e conteúdo foliar de fluoreto ($\mu\text{gF}/\text{g}$ peso seco).

LOCAL	DATA	Taxa ($\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$)	Conteúdo foliar ($\mu\text{gF}/\text{g}$)
Módolo (T9-V1)	09/08/2001 a 22/08/2001	238	9,99
Igreja (T4-V2)	09/08/2001 a 22/08/2001	75	12,54
Hortênsia (T8-V3)	09/08/2001 a 22/08/2001	199	26,80
Cecafi (T1-V4)	21/11/2001 a 03/12/2001	2033	76,36

Conforme se observa, excluindo-se o ponto Módolo, onde foram encontrados os menores valores de conteúdo foliar e valores de taxas intermediários, os outros pontos do estudo apresentam coerência entre os resultados, destacando-se o ponto da Cecafi, que apresentou os maiores valores tanto para taxas como para conteúdo foliar na vegetação.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com relação aos resultados obtidos no município de Cordeirópolis, de 1999 a 2003, observou-se que, tanto no monitoramento atmosférico (taxas e concentração) como no monitoramento de espécies vegetais, existe contaminação por fluoretos em diversas áreas do município. Neste sentido, recomenda-se que:

- sejam efetivamente implementadas medidas de controle das fontes de emissão de fluoretos atmosféricos na região, a fim de garantir a proteção do meio ambiente (em especial das culturas agrícolas locais e da vegetação natural);
- sejam efetuadas novas campanhas de amostragem após a implementação destas medidas para constatar sua efetividade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [CANADA] Environmental Canada. **National Ambient Air Quality Objectives for Hydrogen Fluoride** – Science Assessment Document. Ottawa; 1996.
2. Arndt U, Flores, FEV, Weinstein LH. **Efeitos do Flúor sobre as Plantas - Diagnóstico de Danos na Vegetação do Brasil**. Porto Alegre: UFRGS; 1995.
3. [USEPA] United States Environmental Protection Agency. **Summary Review of Health Effects Associated with Hydrogen Fluoride and Related Compounds** – Health Issue Assessment. 1988. (EPA/600/889/002F).
4. Shreve RN, Brink JA. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª ed. Trad. de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
5. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Avaliação dos Níveis de Fluoretos no Município de Cordeirópolis –SP**. São Paulo, 1993.
6. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Avaliação do Efeito da Emissão Atmosférica de Fluoretos Gasosos na Vegetação Próxima à Indústria Cerâmica Cordeirópolis – CECOL**. São Paulo, 1998.
7. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Taxa de Fluoreto – Método da Placa com Trietanolamina**. São Paulo, 1992.
8. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Revisão da Metodologia de Monitoramento Ativo de Fluoreto com o Bioindicador *Cordyline terminalis***. São Paulo, 1998.
9. Van Den Heede et al. **Determination of fluoride in vegetation: a comparative study of four sample preparation methods**. Journal of the AOAC. 58(6):1135-1137. 1975.
10. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Danos à Vegetação por Fluoretos Gasosos em Alumínio - SP**. São Paulo, 1993.
11. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Avaliação de Fluoretos Gasosos na Atmosfera da Região de Cubatão**. São Paulo, 2000.
12. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Estudo de Fluoretos nos Arredores da Indústria Galvani – Município de Paulínia**. São Paulo, 1994.
13. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Análise de Fluoretos Gasosos na Atmosfera e na Vegetação no Entorno da Indústria Galvani, Ind., Com. e Serviços Ltda - Paulínia**. Informação Técnica 01/2001/EQQA/EQSE. São Paulo, 2001.

14. [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Avaliação dos Teores de Fluoreto e Sulfato na Atmosfera do Município de Cajati.** São Paulo, 1994.
15. [WHO] World Health Organization. **Fluorines and Fluorides.** Genebra; 1984. (Technical Report Series, 69).
16. Verein Deutscher Ingenieure (VDI 2310). **Maximum Immission Values to protect Vegetation; Maximum Immission Values for Hydrogen Fluoride.** Part 3; 1998.
17. Pushnik & Miller. **The influence of elevated fluoride on the physiology and metabolism of higher plants.** Fluoride 23(1):5-19, 1990.

7. EQUIPE DE TRABALHO

Setor de Amostragem e Análise do Ar - ETQA
Setor de Ecossistemas Terrestres - ESSE
Agência Ambiental de Limeira – CPc-Li

Relatório elaborado por: Márcio Rodrigues Lopes (ESSE)
Maria Cristina Neuscheffer de Oliveira (ETQA)
Patricia da Silva Trentin (ETQA)
Rodrigo Coelho Fialho (ESSE)

ANEXO 1. Endereço dos locais de amostragem de fluoretos.

PONTO	ENDEREÇO
Cecafi frente	Estrada Municipal Carmelo Fior, (Cor 10), km 4 – dentro do pátio de estacionamento da Cerâmica Carmelo Fior Ltda.
Cecafi fundos	Estrada Municipal Carmelo Fior, (Cor 10), km 4 – rua dos fundos da Cerâmica Carmelo Fior Ltda.
Unicer	Estrada do Boiadeiro (Cor 364), km 1,5 – próximo à Empresa Unicer – União Cerâmicas Ltda.
Igreja	Rodovia SP 316, praça em frente à igreja católica do bairro Cascalho
Artec	Estrada Municipal Bairro de Perobas (Cor 137), próximo à Chácara do Abacateiro
Sgobin	Estrada Municipal do Barro Preto (Cor 20), Chácara Santa Terezinha, próximo à Olaria Sgobin Ltda.
Serralheria	Estrada Municipal do Barro Preto (Cor 20), terreno da antiga Olaria Ozello
Hortênsia	Rua das Hortênsias, próximo aos fundos da Cerâmica Rocha
Módolo	Rua Visconde do Rio Branco, esquina com Rua Dino Boldrini – Jardim Módolo
Centro de Citricultura	Centro de Citricultura Sylvio Moreira - Rodovia Anhanguera, km 148

ANEXO 2. Taxas de fluoreto ($\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$) obtidas no Jd. Mόdolo, na Estação Meteorológica do Centro de Citricultura, no Centro Administrativo do Centro de Citricultura e no Sgobin, no período de julho de 1999 a abril de 2003.

PERÍODO	JD. MÓDOLO (R1)	CENTRO DE CITRICULTURA		SGOBIN (R4)
		EST. METEOR. (R2)	CENTRO ADM. (R3)	
13/07/99 a 30/07/99	103	36	19	-
30/07/99 a 16/08/99	132	57	89	-
16/08/99 a 01/09/99	152	71	100	-
01/09/99 a 16/09/99	231	78	113	-
16/09/99 a 01/10/99	131	124	170	-
01/10/99 a 18/10/99	196	82	97	-
18/10/99 a 03/11/99	119	70	71	-
03/11/99 a 18/11/99	240	76	63	-
18/11/99 a 03/12/99	305	78	82	-
03/12/99 a 20/12/99	273	64	50	-
20/12/99 a 06/01/00	79	43	23	-
06/01/00 a 26/01/00	120	35	29	-
26/01/00 a 07/02/00	221	74	54	-
07/02/00 a 22/02/00	171	82	33	-
22/02/00 a 08/03/00	168	61	76	-
08/03/00 a 28/03/00	136	55	65	-
28/03/00 a 13/04/00	101	50	62	-
13/04/00 a 02/05/00	156	44	52	-
02/05/00 a 18/05/00	199	52	35	-
18/05/00 a 02/06/00	249	56	57	-
02/06/00 a 19/06/00	121	30	30	-
19/06/00 a 03/07/00	439	55	57	-
03/07/00 a 17/07/00	688	57	65	-
17/07/00 a 03/08/00	425	80	55	-
03/08/00 a 18/08/00	405	45	49	-
18/08/00 a 01/09/00	339	59	63	-
01/09/00 a 27/09/00	325	56	94	-
27/09/00 a 16/10/00	258	48	66	-
16/10/00 a 30/10/00	270	48	80	-
30/10/00 a 14/11/00	218	40	82	-
14/11/00 a 13/12/00	255	38	60	-
13/12/00 a 11/01/01	154	24	38	-
11/01/00 a 26/01/01	124	32	66	-
26/01/01 a 09/02/01	195	32	28	-
09/02/01 a 23/02/01	323	58	91	-
23/02/01 a 13/03/01	212	62	119	-
13/03/01 a 28/03/01	300	56	83	-
28/03/01 a 20/04/01	236	90	169	-
20/04/01 a 27/04/01	321	72	98	-
27/04/01 a 11/05/01	198	100	143	-
11/05/01 a 29/05/01	186	65	93	-
29/05/01 a 13/06/01	162	66	77	-
13/06/01 a 28/06/01	308	47	57	-

28/06/01 a 13/07/01	108	42	50	-
13/07/01 a 30/07/01	234	54	42	-
30/07/01 a 14/08/01	#	21	39	-
14/08/01 a 29/08/01	#	21	20	-
29/08/01 a 14/09/01	#	48	41	-
14/09/01 a 28/09/01	116	40	37	-
28/09/01 a 31/10/01	271	59	43	-
31/10/01 a 16/11/01	313	57	40	-
16/11/01 a 21/11/01	465	#	#	-
16/11/01 a 30/11/01	#	47	30	-
30/11/01 a 28/12/01	#	22	22	-
28/12/01 a 30/01/02	180	32	30	-
30/01/02 a 14/02/02	219	39	32	-
14/02/02 a 28/02/02	160	19	22	-
28/02/02 a 15/03/02	121	31	32	-
15/03/02 a 28/03/02	127	33	28	-
28/03/02 a 15/04/02	178	44	36	-
15/04/02 a 29/04/02	136	37	30	-
29/04/02 a 15/05/02	200	53	42	-
15/05/02 a 29/05/02	156	50	27	-
29/05/02 a 18/06/02	162	38	17	-
18/06/02 a 18/07/02	188	54	37	-
18/07/02 a 31/07/02	257	-	42	520
31/07/02 a 14/08/02	188	-	42	166
14/08/02 a 29/08/02	163	-	37	212
29/08/02 a 16/09/02	235	-	76	673
16/09/02 a 30/09/02	284	-	60	1123
30/09/02 a 29/10/02	146	-	55	632
29/10/02 a 28/11/02	170	-	36	1258
28/11/02 a 27/12/02	235	-	46	790
27/12/02 a 31/01/03	219	-	-	-
31/01/03 a 28/02/03	215	-	-	-
28/02/03 a 04/04/03	278	-	-	-
04/04/03 a 08/05/03	209	-	-	-

ausência de dados
- não amostrado

Data Aquis.: 30.09.03
Indic.: *Mans. 09/03/ETQB*
Clasific.: *de 25.09.03*
Preço: *100*
Data Tomba: 30.09.03