

**DIRETORIA DE ENGENHARIA AMBIENTAL  
DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL**

**FLUORETOS NA ATMOSFERA DE CUBATÃO  
1998**

## **SUMÁRIO**

O relatório apresenta os resultados do monitoramento das concentrações de fluoretos sólidos e gasosos feito n atmosfera de Cubatão, no período de julho/98 a setembro/98. Foi observado um aumento nos níveis de fluoretos em relação ao estudo feito em 1992. Altas concentrações de fluoretos gasosos foram observadas ao longo de todo o período de estudo indicando que, nesta época do ano, a poluição na região é crônica.

## **1. INTRODUÇÃO**

A presença de 21 indústrias na região de Vila Parisi em Cubatão, dentre as quais 7 de fertilizantes, representam alto potencial de emissão de poluentes<sup>1</sup> 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.

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.

Devido ao processo de deterioração ambiental ocorrido tanto em Cubatão quanto na Serra do Mar, em 1983 a CETESB implementou o Programa de Controle da Poluição Ambiental em Cubatão com o objetivo de controlar as fonte poluidoras<sup>2</sup>. Com este programa os poluentes gerados não foram totalmente eliminados mas controlados. Por existir uma emissão potencial controlada, são necessários portanto, monitoramentos periódicos destes poluentes para uma avaliação dos níveis ao qual o meio ambiente está exposto.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste estudo foi monitorar as concentrações de fluoretos gasosos e sólidos, às quais estaria exposta a vegetação da Serra do Mar, principalmente durante os meses de inverno.

## **3. MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1. Localização da Estação**

Os amostradores foram instalados no Vale do Mogi, um local próximo a área industrial de Vila Parisi, conforme ilustrado na Figura 1.

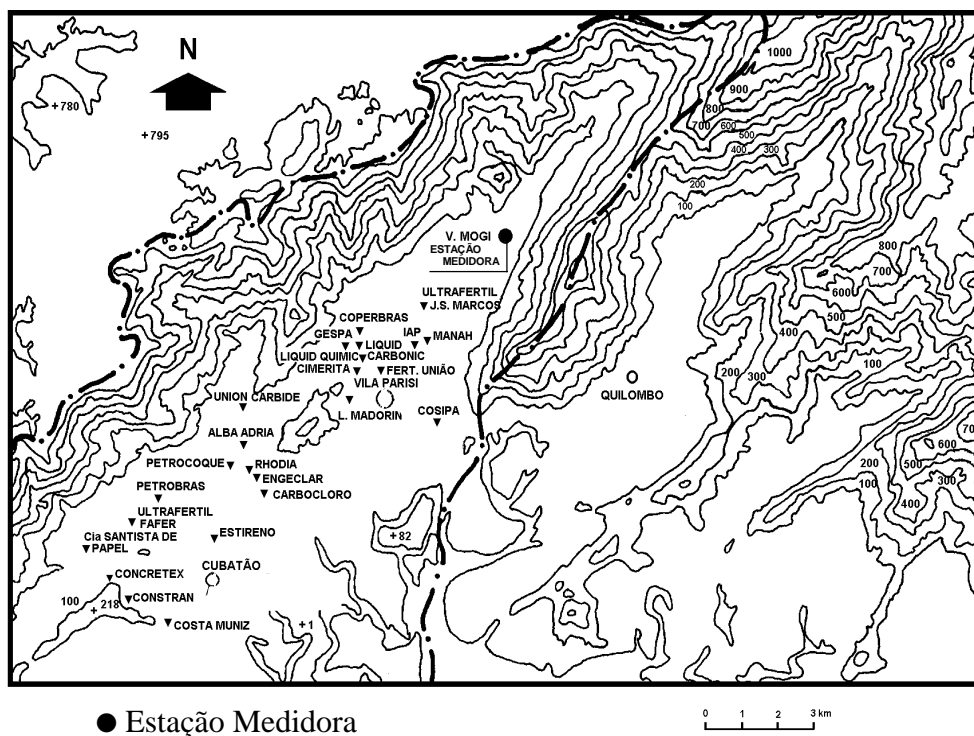


Figura 1 - Mapa esquemático da região de Cubatão mostrando a localização das indústrias<sup>1</sup> e da estação medidora.

### 3.2. Período e duração da amostragem

O período de estudo foi de julho a setembro de 1998 sendo que as amostras foram coletadas diariamente 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.

### 3.4. Análise

Os fluoretos gasosos, coletados no tubo, foram eluídos com 5 mL de solução de TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) e a concentração foi determinada utilizando-se eletrodo de íon seletivo. Os fluoretos sólidos, coletados no filtro, foram

extraídos com 5 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N, seguido da neutralização com 5 mL de NaOH 1N e adição de 10 mL de TISAB e determinados da mesma maneira.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Fontes

Os fluoretos são emitidos na manufatura de fertilizantes fosfatados, onde a fluorapatita, 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CaF<sub>2</sub>, proveniente das rochas fosfáticas, normalmente é utilizada. Quando a fluorapatita é tratada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libera ácido fosfórico, HF, SiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e outras substâncias similares que são formadas e emitidas totalmente para a atmosfera se não houver nenhum dispositivo de controle<sup>3</sup>.

A Tabela 1 apresenta estimativas das emissões de fluoretos em Cubatão em 1984, 1991 e 1997. Embora as últimas estimativas sejam de 1997, de acordo com informações da Agência Ambiental de Cubatão, as mesmas não se alteraram de modo significativo em 1998, de forma que estes dados de 1997 serão utilizados como indicativo das estimativas de 1998.

Observa-se que com o Programa de Controle da Poluição Ambiental em Cubatão houve uma redução significativa nas estimativas de emissão dos fluoretos no período de 1984 a 1991, no entanto, houve um aumento, em 1997, de 47% nestas estimativas, destacando-se a COPEBRÁS, não só como a maior emissora mas também como a que apresentou o maior crescimento de emissão.

TABELA 1 – Estimativas de emissões de fluoretos (ton/ano) em Cubatão<sup>1, 4</sup>.

INDÚSTRIA	1984	1991	1997
COPEBRÁS	20,0	20,1	83,2
IAP S/A	-	-	8,4
INDAG	352,2	20,1	-
MANAH	311,3	17,5	2,6
SOLORRICO	117,5	6,6	2,9
ULTRAFÉRTIL-SM	155,1	8,8	10,6
TOTAL	956,1	73,1	107,7

## 4.2. Danos à Vegetação

Os fluoretos, além de danosos à saúde humana, são também fortes agentes fitotóxicos, causando danos nas plantas que vão desde alterações metabólicas, lesões foliares, redução no crescimento e desenvolvimento, até prejuízos ao ecossistema como um todo<sup>5</sup>. A degradação da vegetação em grandes áreas da Serra do Mar, no entorno de Vila Parisi, na década de 80, deveu-se em grande parte às altas concentrações deste poluente<sup>6</sup>. Sabe-se também que ao longo dos anos, a vegetação na região do Vale do Mogi presenciou a redução da diversidade e a eliminação de espécies sensíveis<sup>7</sup>.

Segundo a literatura<sup>8</sup> os fluoretos gasosos, basicamente HF, são mais agressivos à vegetação que os fluoretos sólidos. A dificuldade para estabelecer valores de referência deve-se, principalmente, a diferença de sensibilidade entre as espécies. De forma 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<sup>8</sup>. A Tabela 2 apresenta os valores máximos de concentração de HF às quais podem ser expostas espécies com diferentes níveis de resistência<sup>9</sup>. No entanto, é importante ressaltar que esses valores foram determinados para espécies naturais de clima temperado e indicados aqui como uma referência.

TABELA 2 – Valores máximos de concentração de HF para proteção da vegetação<sup>9</sup>.

NÍVEL DE RESISTÊNCIA DE ESPÉCIES	DURAÇÃO DA EXPOSIÇÃO		
	1 DIA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1 MÊS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	7 MESES ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (estação de crescimento)
SENSÍVEL	1,0	0,3	0,2
INTERMEDIÁRIO	2,0	0,6	0,4
MENOS SENSÍVEL	7,5	2,5	1,2

### 4.3. Apresentação e Interpretação dos Dados

Os resultados individuais obtidos durante os meses de julho a setembro de 1998 na estação do Vale do Mogi encontram-se anexos. Os resultados dos estudos realizados em 1985, 1987 e entre 1991 e 1992, foram apresentados em relatórios anteriores<sup>10,11,12,13</sup>, sendo que as Tabelas 3 e 4 apresentam um resumo dos estudos realizados nesses diferentes períodos, somente durante os meses de julho a setembro, para fluoretos gasosos e sólidos, respectivamente. Para o cálculo das médias, quando os resultados encontravam-se abaixo do limite de detecção do método, foi utilizado o valor correspondente à metade deste limite.

Os valores das médias mensais e os valores máximos de fluoretos gasosos obtidos neste e nos estudos anteriores estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Nas Figuras 4 e 5 estão apresentadas as médias mensais e os valores máximos de fluoretos sólidos, para os mesmos períodos.

Segundo os dados apresentados na Tabela 3 e nas Figuras 2 e 3, as concentrações de fluoretos gasosos apresentaram valores médios de  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1998, superiores aos obtidos em 1992, de cerca de  $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , destacando-se que as condições meteorológicas foram mais favoráveis à dispersão dos poluentes em 1998. Ainda assim, os valores obtidos em 1998 diminuíram em relação a agosto de 1987 e setembro de 1985. Já a concentração máxima de fluoreto ficou reduzida a  $3,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em agosto de 1998 contra o máximo valor obtido de  $10,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em setembro de 1985, ficando abaixo também da concentração máxima obtida em 1992, de  $5,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em setembro.

O aumento de 55% nos níveis de fluoretos gasosos de 1992 (média de  $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para 1998 (média de  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) observado nos meses de julho a setembro em que foram efetuadas as amostragens está coerente com o aumento das estimativas de emissões industriais ocorrido em 1997, que foram semelhantes a 1998, ressaltando-se que as condições de dispersão dos poluentes foram mais favoráveis em 1998 do que em 1992.

TABELA 3 – CONCENTRAÇÕES DE FLUORETOS GASOSOS

DATA	MÉDIA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1ª MÁXIMA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2ª MÁXIMA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3ª MÁXIMA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nº	ND
SET/85	5,38	10,30	8,98	8,81	12	0
AGO/87	2,38	5,20	3,22	2,93	10	0
JUL/92	0,50	1,77	1,23	1,09	31	0
AGO/92	0,73	1,97	1,79	1,57	23	0
SET/92	1,33	5,56	3,59	2,58	30	1
JUL/98	1,07	1,97	1,94	1,68	13	0
AGO/98	1,63	3,58	3,13	2,79	25	0
SET/98	1,37	2,29	2,29	2,26	29	0

TABELA 4 – CONCENTRAÇÕES DE FLUORETOS SÓLIDOS

DATA	MÉDIA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1ª MÁXIMA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2ª MÁXIMA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3ª MÁXIMA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nº	ND
SET/85	0,98	2,33	2,08	1,39	12	0
AGO/87	0,41	1,18	0,98	0,70	10	0
JUL/92	0,12	0,33	0,32	0,28	30	23
AGO/92	0,18	0,54	0,50	0,32	17	10
SET/92	0,43	1,45	1,34	0,93	30	4
JUL/98	0,24	0,67	0,55	0,45	13	5
AGO/98	0,31	1,32	0,77	0,60	24	3
SET/98	0,18	0,47	0,41	0,32	29	3

## LEGENDA DAS TABELAS 3 e 4

Nº	Número de medidas efetuadas
ND	Número de medidas abaixo do limite de detecção

## LIMITE DE DETECÇÃO

FLUORETOS GASOSOS:	0,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
FLUORETOS SÓLIDOS:	0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



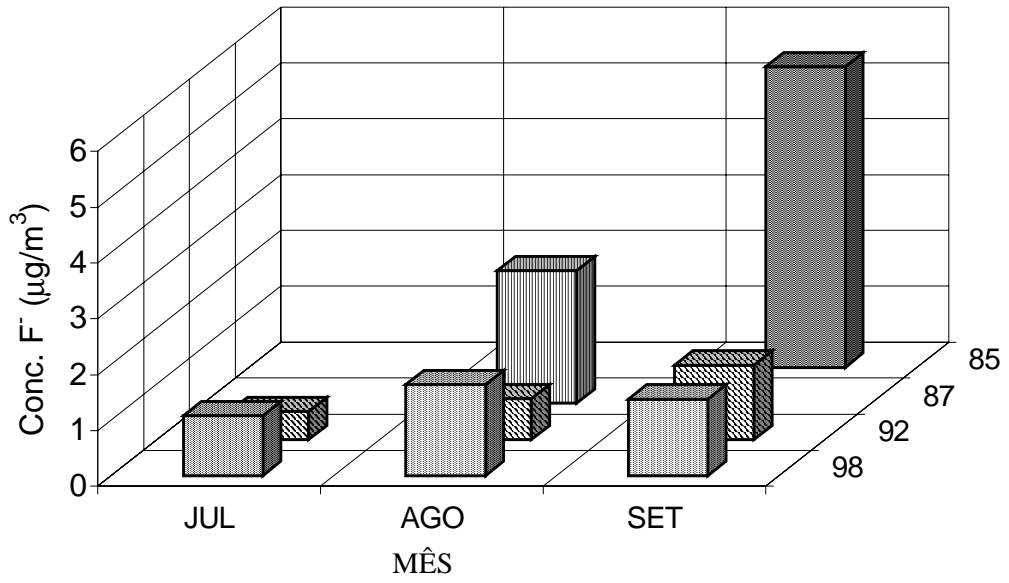


FIGURA 2 – MÉDIAS MENSAIS DE FLUORETOS GASOSOS.

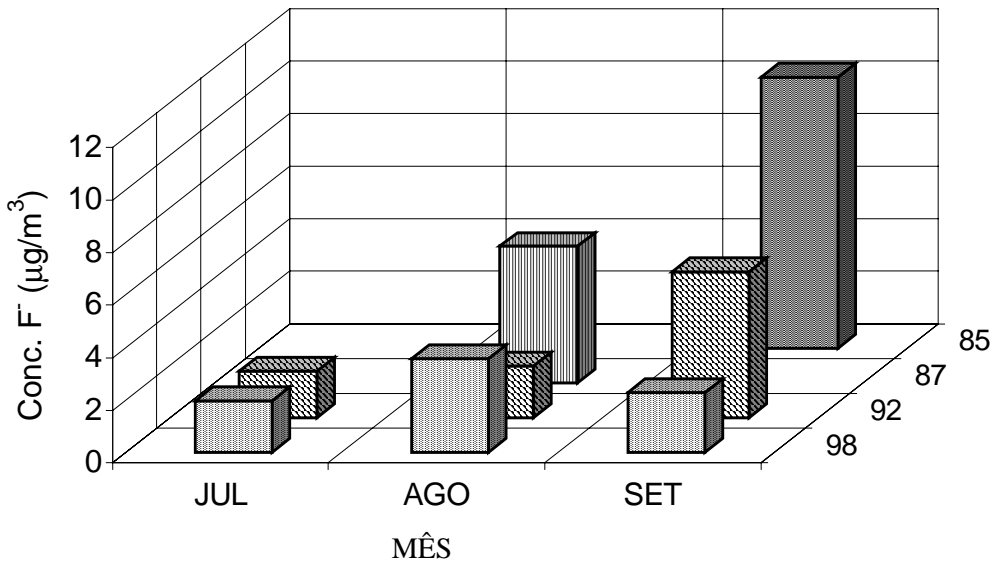


FIGURA 3 – 1ª MÁXIMAS DE FLUORETOS GASOSOS.

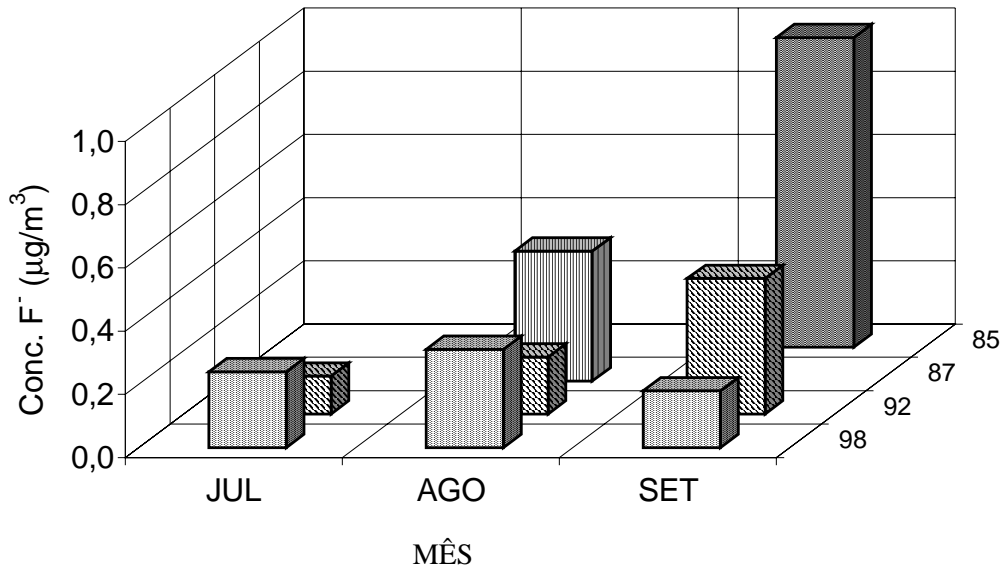


FIGURA 4 – MÉDIAS MENSAIS DE FLUORETOS SÓLIDOS.

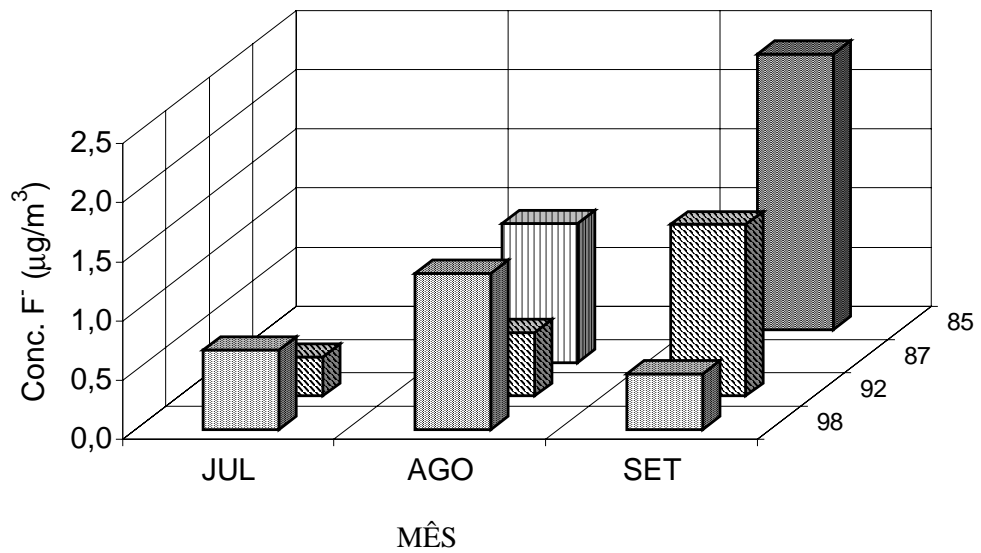


FIGURA 5 – 1ª MÁXIMAS DE FLUORETOS SÓLIDOS.

As concentrações de fluoretos gasosos obtidas neste estudo estiveram altas por um período prolongado caracterizando uma exposição crônica da vegetação da Serra do Mar, na região do Vale do Mogi, no período de inverno, quando as condições meteorológicas são menos favoráveis a dispersão de poluentes. Essas concentrações quando comparadas aos valores apresentados na Tabela 2, para 1 mês de exposição, são consideradas danosas à vegetação local, principalmente às espécies sensíveis e intermediárias. Observa-se ainda que os valores máximos encontrados ultrapassaram também os limites existentes para 1 dia de exposição, para essas mesmas espécies.

Uma distribuição do número de dias por faixa de concentração para fluoretos gasosos é apresentado na Figura 6. Observa-se que no período de estudo, de julho a setembro de 1998, foram registrados 45 dias (70%) com valores de concentração de fluoretos gasosos maiores que  $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (valor máximo para proteção de espécies sensíveis) e 14 dias (21%) com valores maiores que  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (valor máximo para proteção de espécies intermediárias), conforme mostra a Figura 6. Ressaltando-se que os valores diários encontrados chegaram, em agosto e setembro, a ultrapassar em 76% do dias o valor máximo indicado para proteção das espécies sensíveis e em 28% dos dias, em agosto, para as espécies intermediárias.

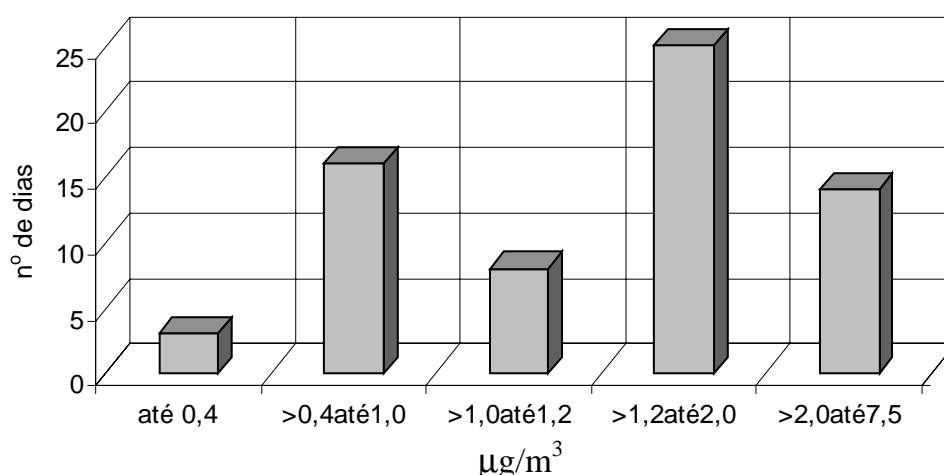


FIGURA 6 - NÚMERO DE DIAS POR FAIXA DE CONCENTRAÇÃO PARA FLUORETOS GASOSOS.

Quanto aos fluoretos sólidos nota-se que nos três meses as concentrações encontradas foram menores que as de fluoretos gasosos. A concentração média encontrada nesta campanha e na de 1992 foi em torno de  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , no entanto, os valores obtidos para os meses de julho e agosto de 1998 foram superiores aos obtidos em 1992 enquanto em setembro ocorreu o inverso. A concentração máxima obtida de  $1,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1998 esteve bastante próxima das máximas obtidas em 1992 e 1987. Cabe ainda acrescentar que, ao contrário do observado para os fluoretos gasosos, não foi verificado um aumento significativo nos níveis de concentrações de fluoretos sólidos de 1992 para 1998.

## **5. CONCLUSÕES**

- As concentrações de fluoretos gasosos foram maiores que as de fluoretos sólidos nos três meses estudados.
- Observou-se um aumento de 55% nos níveis de fluoretos gasosos em relação a 1992, valor bastante coerente com os 47% de aumento nas estimativas de emissões de fluoretos em Cubatão neste período.
- Os atuais níveis de fluoreto são considerados agressivos a vegetação local, principalmente às espécies sensíveis e intermediárias.
- Altas concentrações de fluoretos gasosos foram observadas ao longo de todo o período de estudo indicando que, no inverno, a poluição na região do Vale do Mogi é crônica.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. CETESB. *Relatório Anual de Qualidade do Ar*, São Paulo, 1997. 97p.
2. CETESB. *Controle da Poluição Ambiental em Cubatão - Resultados julho/83 a julho de 86*, São Paulo, 1986.
3. CETESB. *Poluição Atmosférica e seus Efeitos sobre as plantas – uma revisão*, São Paulo, 130p.

4. CETESB. *Ação da CETESB em Cubatão, situação em junho/92*, São Paulo, 1992.
5. Arndt, U.; Flores, F.; Weinstein, L. – *Efeitos do Flúor sobre as Plantas – Diagnóstico de danos na vegetação do Brasil*, Ed. da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, RS, 1995, 155p.
6. Alonso, C.D.; Godinho, R. – *A Evolução da Qualidade do Ar em Cubatão*. Química Nova, vol. 15, nº2: 126-136, 1992.
7. Fialho, C.R. – *Acumulação Foliar de Fluoretos e seu Significado Ecológico, em Espécies Arbóreas da Mata Atlântica, Cubatão, SP*, São Paulo, SP, 1997, 100p. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo
8. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Environmental Health Criteria 36: Fluorine and Fluorides*, Geneva, 1984. 136p.
9. VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI 2310). *Maximum Immission Values to Protect Vegetation; Maximum Immission Values for Hydrogen Fluoride*. Part 3, Dec. 1998.
10. CETESB. *Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar 1ª Etapa: Levantamento no Vale do Mogi*, São Paulo, 1986. 74 p.
11. CETESB. *Avaliação da Qualidade do Ar na Serra do Mar 2ª Etapa*, São Paulo, 1988.
12. CETESB. *Projeto Brasil/Alemanha (Chemistry Module 1990/92 Summary Report by CETESB Group)*, São Paulo, 1993. 27p.
13. CETESB. *Fluoretos na Atmosfera de Cubatão-FLUOCUB-92*, São Paulo, 1992. 17p.

## **7. EQUIPE DE TRABALHO**

Anselmo Ferraz de Oliveira  
Carlos Barbosa Pinto  
Carlos Roberto Sachi  
Cristiane F. Fernandes Lopes  
Hilton Barbosa  
Maria Helena R. B. Martins  
Mário Negrini  
Nelson Álamo Filho  
Viviane A. de Oliveira Ferreira

Relatório elaborado por Cristiane F. Fernandes Lopes

## ANEXO

TABELA 1 – CONCENTRAÇÕES DE FLUORETO - VALE DO MOGI 1998

DATA	GASOSO	SÓLIDO	DATA	GASOSO	SÓLIDO
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
19/07	0,04	0,10	20/08	3,13	1,32
20/07	0,93	**	21/08	2,79	0,55
21/07	1,68	0,21	22/08	2,30	0,33
22/07	0,58	**	23/08	1,45	0,34
23/07	0,64	**	24/08	0,72	-
24/07	1,42	**	25/08	3,58	0,60
25/07	1,31	0,36	26/08	1,70	0,44
26/07	1,94	0,31	27/08	1,83	0,77
27/07	1,97	0,45	28/08	1,68	0,32
28/07	1,41	0,55	29/08	1,39	0,33
29/07	0,73	0,67	30/08	1,57	0,15
30/07	0,88	0,23	31/08	1,38	0,24
31/07	0,44	**	01/09	1,17	0,23
01/08	1,03	**	02/09	1,06	0,27
02/08	2,68	0,16	03/09	0,93	0,13
03/08	0,30	**	04/09	0,83	0,32
04/08	2,40	0,19	05/09	1,40	0,09
05/08	2,43	0,20	06/09	2,29	0,30
06/08	0,71	0,13	07/09	1,20	0,16
07/08	0,89	0,20	08/09	0,79	0,12
08/08	0,76	0,15	09/09	1,43	0,24
09/08	1,25	0,16	10/09	1,15	0,26
10/08	1,31	0,18	11/09	1,13	**
17/08	1,04	0,14	12/09	1,01	0,17
18/08	0,99	**	13/09	1,37	0,21
19/08	1,51	0,36	14/09	1,74	0,12

\*\* MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO – 0,08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

TABELA 1 – CONCENTRAÇÕES DE FLUORETO - VALE DO MOGI 1998  
(continuação)

DATA	GASOSO	SÓLIDO
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
15/09	2,29	0,12
16/09	2,02	0,16
17/09	1,22	0,09
18/09	0,86	0,12
19/09	2,26	0,13
20/09	2,15	0,12
22/09	1,32	0,09
23/09	0,39	**
24/09	0,63	0,13
25/09	1,32	0,47
26/09	0,92	0,41
27/09	2,08	0,26
28/09	1,26	0,25
29/09	2,15	0,24
30/09	1,29	**

\*\* MENOR QUE O LIMITE DE DETECÇÃO –  $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$