



SÉRIE RELATÓRIOS

**FLUORETO ATMOSFÉRICO
NA REGIÃO DE CUBATÃO
BIOMONITORAMENTO
DA VEGETAÇÃO E TAXAS
ATMOSFÉRICAS**

2016

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO • SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE
CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO



SÉRIE RELATÓRIOS

**FLUORETO ATMOSFÉRICO
NA REGIÃO DE CUBATÃO
BIOMONITORAMENTO
DA VEGETAÇÃO E TAXAS
ATMOSFÉRICAS**



2016

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO • SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE
CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

São Paulo
2018



**GOVERNO DO ESTADO
DE SÃO PAULO**

Governador Márcio França

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE

Secretário Adjunto Eduardo Trani

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Diretor Presidente Carlos Roberto dos Santos

Diretor de Gestão Corporativa Waldir Agnello

Diretor de Engenharia e Qualidade Ambiental Eduardo Luís Serpa

Diretor de Controle e Licenciamento Ambiental Geraldo do Amaral Filho

Diretora de Avaliação de Impacto Ambiental Ana Cristina Pasini da Costa

São Paulo
2018

FICHA TÉCNICA

Diretoria de Engenharia e Qualidade Ambiental

Eng. Eduardo Luís Serpa

Departamento de Qualidade Ambiental

Quím. Maria Helena R. B. Martins

Divisão de Qualidade das Águas e do Solo

Eng. Nelson Menegon Jr.

Divisão de Qualidade do Ar

Quím. Maria Lúcia Gonçalves Guardani

Setor das Águas Subterrâneas e do Solo

Geóg. Rosângela Pacini Modesto

Setor de Amostragem do Ar

Quím. Maria Cristina N. de Oliveira

Coordenação técnica

Geóg. Rosângela Pacini Modesto

Quím. Maria Cristina N. de Oliveira

Equipe técnica

Biól. Gisela Vianna Menezes - EQAA

Biól. Mara Magalhães Gaeta Lemos - EQAA

Biól. Paulo Fernando Rodrigues - EQAA

Eng. Agr. Paloma Ribeiro Bertoni - EQAA

Geógr. Rosângela Pacini Modesto - EQAA

Quím. Daniele Patrícia R. de Carvalho - EQQA

Quím. Maria Cristina N. de Oliveira - EQQA

Téc. Adm. Marcos Lupertz Reis - EQAA

Colaboradores

Eng. Manoel Gaspar Neto - CMB

Quím. Bárbara Held - ELTA

Quím. Francisco José Viana de Castro - ELTA

Quím. Gilson Alves Quinaglia - ELTA

Téc. Amb. Carlos Alberto Coimbra - ELTA

Téc. Amb. Ivo Freitas de Oliveira - ELTA

Aux. Lab. Genival de Oliveira - ELTA

Créditos

Foto da Capa – Autor: Enio Prado (www.panoramio.com/photo/105655034)

Projeto Gráfico

Vera Severo

Editoração

Yelow Design

Produção Editorial e Distribuição

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Av. Prof. Frederico Hermann Júnior, 345 – Alto de Pinheiros

Cep 05459-900 – São Paulo – SP – Brasil

Tel: (11) 3133-3000

Este relatório está disponível na página da CETESB: <http://www.cetesb.sp.gov.br>

Resumo

O fluoreto atmosférico é um poluente com elevado potencial de fitotoxicidade e na década de 80 foi um dos responsáveis pela degradação da vegetação da Serra do Mar em Cubatão, que favoreceu a maior ocorrência de deslizamentos de terra da região. A partir desses eventos, a CETESB vem realizando periodicamente o monitoramento das taxas atmosféricas de fluoretos, bem como o biomonitoramento da vegetação, para dar suporte à gestão ambiental da região.

Amostradores passivos são utilizados pela CETESB para monitoramento das taxas atmosféricas de fluoretos. Para determinação das concentrações de fluoretos em amostras foliares de plantas são utilizados o biomonitoramento passivo, a partir das espécies encontradas na região de estudo, e biomonitoramento ativo, por meio de exposição de espécies bioindicadoras, nesse local, por tempo pré-estabelecido.

Em 2016, foram realizadas três campanhas de biomonitoramento ativo no período do inverno, que contou com dois locais no Caminho do Mar; um, na Vila Parisi e três, no Vale do Mogi. Os mesmos locais foram utilizados para a realização de uma campanha de biomonitoramento passivo, acrescidos de três pontos de referência (Vale do Pilões, Vale do Jurubatuba e CETESB – sede), além de dois locais na margem esquerda do Rio Cubatão; mais um local no Caminho do Mar e mais dois locais, no Vale do Mogi.

Os resultados obtidos no biomonitoramento foram comparados com os observados nos monitoramentos anteriores e, para vegetação, também com o Valor Limite Adotado pela CETESB (VLA) de $20 \mu\text{g F}^- \text{g}^{-1}$ peso seco, para fitotoxicidade.

Em 2016, as maiores taxas de fluoreto atmosférico ocorreram na Vila Parisi, seguida do ponto mais a noroeste do Vale do Mogi. Esta mesma tendência foi verificada para o biomonitoramento ativo apresentando acúmulo foliar superior ao VLA, entretanto os maiores resultados do biomonitoramento passivo ocorreram no Vale do Mogi. O biomonitoramento ativo no Caminho do Mar não evidenciou acúmulos foliares de fluoreto, entretanto o biomonitoramento passivo mostrou alguns resultados acima do VLA. Verificou-se que a margem esquerda do Rio Cubatão se encontra sob a influência de fontes de emissão de fluoretos, apresentando a maioria dos resultados acima do VLA. Comparando-se com as condições meteorológicas, os resultados do biomonitoramento ativo mostraram correlação negativa com a pluviosidade.

A análise histórica das taxas de fluoreto atmosférico mostra decréscimo das concentrações, principalmente no Vale do Mogi, mesma tendência observada no biomonitoramento ativo. Contudo, a segunda maior taxa de fluoreto em 2016, ocorreu no ponto mais a noroeste do Vale do Mogi, onde foi verificado o maior acúmulo foliar deste poluente no biomonitoramento ativo.

Os resultados obtidos mostraram que a condição no Caminho do Mar continua semelhante àquela obtida em 2012. No Vale do Mogi, houve melhora na porção nordeste. Tanto na Vila Parisi, quanto no Vale do Mogi, embora a condição tenha melhorado, o potencial de fitotoxicidade continua elevado. Portanto, o respectivo monitoramento deverá ser mantido com periodicidade quadrienal, de forma que se possa avaliar a efetividade das ações de controle a serem adotadas sobre as fontes poluidoras, principalmente, aquelas localizadas na porção sudoeste do Vale do Mogi.

Listas

LISTA DE FOTOS

Foto 3.2.1	– Sistema de coleta de amostras de fluoretos na atmosfera.....	25
Foto 3.3.1	– Plantas de <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) expostas a céu aberto e detalhe do sistema de auto-rega	27
Foto 1	– Amostragem Passiva na Copebrás	61
Foto 2	– Amostragem Passiva no Caminho do Mar	61
Foto 3	– Manuseio das amostras após a coleta.....	61
Foto 4	– Vila Parisi – Camp. 2.....	61
Foto 5	– Telemétrica no Vale do Mogi – Camp. 2	62
Foto 6	– Represa da Vale Fertilizantes – Camp. 2	62
Foto 7	– Copebrás – Camp. 2	62
Foto 8	– Copebrás – Camp. 2	62
Foto 9	– Copebrás – Camp. 3	63
Foto 10	– Rancho da Maioridade – Camp. 2	63
Foto 11	– mostrador passivo das taxas atmosféricas de fluoretos no Rancho da Maioridade.....	63
Foto 12	– Fotos dos vasos expostos e do Flare no PCMF.....	64
Foto 13	– Lavagem das folhas.....	64
Foto 14	– Secagem das folhas.....	64
Foto 15	– Moagem das amostras vegetais.....	65
Foto 16	– Extração de amostras	65
Foto 17	– Determinação de fluoreto nas amostras	65

LISTA DE IMAGENS

Imagem 3.1.1 –	Localização das áreas selecionadas para o monitoramento de fluoretos atmosféricos desenvolvido em 2016.....	22
Imagem 3.1.2 –	Localização dos pontos de amostragem ao longo do Caminho do Mar (PCM) e na margem esquerda do Rio Cubatão (PRCE)	23
Imagem 3.1.3 –	Localização dos pontos de amostragem no Vale do Mogi (PMD) e na Vila Parisi (PVP)	23
Imagem 5.1 –	Síntese dos resultados do biomonitoramento de fluoretos, no município de Cubatão – 2016	52

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1.1 –	Taxas de fluoretos medidas no período de 06/07 a 30/09, por ponto de amostragem, no Município de Cubatão	35
Gráfico 4.1.2 –	Taxas de fluoretos na atmosfera de Cubatão – 21 dias de exposição	37
Gráfico 4.1.3 –	Comparação da série histórica das taxas médias de fluoreto atmosférico no Vale do Mogi (Telemétrica e Represa) e Vila Parisi (Telemétrica); resultados expressos em $\mu\text{gF}/100 \text{ cm}^2 \cdot 30 \text{ dias}$, 15 dias de exposição, em média....	38
Gráfico 4.2.1 –	Acúmulo foliar de fluoreto em <i>Cordyline terminalis</i> nas campanhas de biomonitoramento ativo realizadas em 2016	40
Gráfico 4.2.2 –	Pluviometria total para o período das campanhas de biomonitoramento ativo.....	40
Gráfico 4.2.3 –	Acúmulo foliar de fluoreto em <i>Cordyline terminalis</i> nas campanhas de biomonitoramento ativo nos anos de 2008, 2012 e 2016.....	42
Gráfico 4.2.4 –	Comparação das medições das taxas de fluoreto atmosférico e biomonitoramento ativo no Caminho do Mar, Vale do Mogi e Vila Parisi	43
Gráfico 4.3.1 –	Concentrações foliares de fluoretos nas amostras coletadas em Cubatão – ano 2016	47
Gráfico 4.3.2 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) coletadas em 2012 e 2016	48
Gráfico 4.3.3 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) coletadas em 2012 e 2016	49
Gráfico 4.3.4 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) coletadas em 2012 e 2016	49
Gráfico 4.3.5 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) coletadas em 2012 e 2016	50
Gráfico 4.3.6 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) coletadas em 2012 e 2016	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1 –	Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e tipos de monitoramento realizados em 2016.....	24
Tabela 3.2.1 –	Períodos de exposição dos amostradores passivos para a medição das taxas de fluoreto atmosférico.....	26
Tabela 3.3.1 –	Períodos de exposição de plantas de <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) – 2016 ...	28
Tabela 3.4.1a –	Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo nos pontos de referência	29
Tabela 3.4.1b –	Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Caminho do Mar e margem esquerda do Rio Cubatão.....	29
Tabela 3.4.1c –	Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Vale do Mogi e Vila Parisi	30
Tabela 4.1.1a –	Taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão no Caminho do Mar – 15 dias de exposição, em média.....	33
Tabela 4.1.1b –	Taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão no Vale do Mogi e Vila Parisi – 15 dias de exposição, em média.....	34
Tabela 4.1.2 –	Taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão – 21 dias de exposição	36
Tabela 4.1.3 –	Série histórica das taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão, 15 dias de exposição, em média.....	38
Tabela 4.2.1 –	Acúmulo foliar médio de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) em <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) por ponto nas três campanhas de biomonitoramento ativo de 2016	39
Tabela 4.2.2 –	Acúmulo foliar de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) para as campanhas de biomonitoramento ativo dos anos de 2008, 2012 e 2016.....	41
Tabela 4.3.1a –	Resultados de fluoreto foliar para o biomonitoramento passivo em 2016 nos pontos de referência de qualidade	44
Tabela 4.3.1b –	Resultados de fluoreto foliar para o biomonitoramento passivo em 2016 no Caminho do Mar e margem esquerda do Rio Cubatão	44
Tabela 4.3.1c –	Resultados de fluoreto foliar para o biomonitoramento passivo em 2016 no Vale do Mogi e Vila Parisi	45
Tabela 5.1 –	Síntese dos resultados do biomonitoramento de fluoretos no município de Cubatão – 2012 e 2016	53
Tabela 1 –	Valores brutos das concentrações foliares de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) em <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) obtidas nas três campanhas de biomonitoramento ativo de 2016.....	66

Lista de Siglas e Abreviaturas

CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
ICP	International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops
VLA	Valor Limite Adotado

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Fontes e efeitos do fluoreto atmosférico.....	16
1.2	A importância do biomonitoramento da vegetação no gerenciamento ambiental ...	17
2	OBJETIVOS	19
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	21
3.1	Pontos de Amostragem	21
3.2	Taxas de fluoreto	25
3.2.1	Períodos de exposição dos amostradores passivos para monitoramento das taxas de fluoretos	26
3.3	Biomonitoramento ativo de fluoretos	26
3.4	Biomonitoramento passivo de fluoretos	28
3.5	Preparação e metodologia analítica das amostras foliares	31
4	RESULTADOS	33
4.1	Taxas de fluoretos.....	33
4.2	Biomonitoramento Ativo de Fluoretos	39
4.3	Biomonitoramento Passivo de Fluoretos.....	43
5	SÍNTESE DOS RESULTADOS	51
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
	REFERÊNCIAS	57
	ANEXOS	61
Anexo A	Registro fotográfico.....	61
Anexo B	66

1 Introdução

O município de Cubatão possui importantes áreas de preservação ambiental do ecossistema Mata Atlântica localizado ao lado de um dos maiores e mais antigo complexo industrial do Estado de São Paulo.

Em 1985, em decorrência da poluição atmosférica ocorreu grande degradação da cobertura vegetal da Serra do Mar, na região do Caminho do Mar e no Vale do Mogi, que culminou em intensos escorregamentos (AB'SABER, 1987). As emissões de poluentes industriais, associadas à topografia acidentada e às condições meteorológicas desfavoráveis a dispersão, favoreceram a degradação da cobertura vegetal.

Entre os poluentes atmosféricos com elevada fitotoxicidade emitidos nesta região, destacaram-se os fluoretos gasosos, os óxidos de enxofre e de nitrogênio, originados principalmente das indústrias de fertilizantes e refinaria, e os materiais particulados emitidos por diversas fontes (FIALHO, 1997).

Concentrações elevadas de poluentes atmosféricos representam um risco para a saúde humana, danificam flora e fauna e podem causar danos a monumentos históricos e construções modernas.

Os óxidos de enxofre e de nitrogênio, em função de sua maior frequência de ocorrência e dos riscos à saúde humana, possuem padrões de qualidade do ar estabelecidos na legislação, sendo monitorados pela CETESB no Vale do Mogi e Vila Parisi. No caso dos fluoretos atmosféricos, os riscos à saúde humana são menores, não havendo padrões de qualidade do ar estabelecidos.

A partir do final da década de 1990, a CETESB implantou o biomonitoramento vegetal e avaliação das taxas para fluoretos, considerado o principal poluente fitotóxico da região (CETESB, 2001).

O uso de bioindicadores é uma metodologia que tem sido considerada adequada para a detecção de efeitos de poluentes atmosféricos sobre organismos (KLUMPP et al., 2001). Além da CETESB, pesquisadores do Instituto de Botânica têm também realizado trabalhos com biomonitoramento na região de Cubatão desde a década de 1990 (KLUMPP et al., 1994; DOMINGOS; KLUMP; KLUMPP, 1998; DOMINGOS; LOPES; VUONO, 2000).

Para a avaliação do potencial fitotóxico, foram determinadas as concentrações de poluentes em amostras foliares de espécies vegetais já existentes no local (biomonitoramento passivo) e de plantas cultivadas em ambiente não poluído e expostas por tempo determinado no local avaliado (biomonitoramento ativo). Foram realizados biomonitoramentos nos anos de 1998, 2003, 2007/2008 e 2012/2013 (CETESB, 2015). Paralelamente ao biomonitoramento, mediram-se as taxas de fluoreto atmosférico com o uso de amostradores passivos.

Historicamente, para avaliar os efeitos da poluição atmosférica na vegetação em Cubatão, têm sido consideradas três áreas com características diferentes quanto às fontes de poluição e danos à vegetação (CETESB, 1996; KLUMPP et al., 1997): Vale do Pilões, utilizado como referência por não sofrer influência direta das fontes poluidoras, Caminho do Mar e Vale do Mogi, que apresentam indústrias que emitem fluoretos para a atmosfera. Na última campanha de biomonitoramento foi verificada a necessidade de inserção de nova área de referência e de ampliação das áreas sob influência de emissão industrial, incluindo novos pontos no Vale do Mogi e também o fragmento vegetal próximo ao Rio Cubatão (CETESB, 2015).

1.1 Fontes e efeitos do fluoreto atmosférico na vegetação

No caso da poluição antropogênica, o flúor está associado a compostos altamente reativos. Estes compostos, na forma de partículas ou gases, geralmente liberados pelo aquecimento de rochas e solos, resultam de diversos processos industriais como grandes incineradores (principalmente a carvão); fundição de alumínio (Al) e outros metais não ferrosos; produção de superfosfato e outros minerais; fabricação de vidro, cerâmica, esmalte, teflon, processamento de urânio (ARDNT; FLORES; WEINSTEN, 1995; AMARAL, 1997; MACÊDO; MORRIL, 2008).

Os fluoretos ocorrem naturalmente no ambiente como fluoretos orgânicos e inorgânicos. Os fluoretos inorgânicos apresentam-se na atmosfera sob a forma de fluoretos particulados e gasosos (JACOBSON; HILL, 1970). Os fluoretos gasosos são mais fitotóxicos que os particulados, pois são mais facilmente absorvidos pela vegetação, causando injúrias que vão desde alterações metabólicas, lesões foliares, redução no crescimento e desenvolvimento, até prejuízos ao ecossistema como um todo (ARDNT; FLORES; WEINSTEN, 1995). São absorvidos da atmosfera principalmente pelas folhas. Pode ocorrer absorção da solução do solo pelas raízes, mas somente em solos muito ácidos ou arenosos, ou quando grande quantidade de flúor foi adicionada ao solo de modo que sua capacidade de inativá-lo pela formação de compostos insolúveis tenha sido superada. Assim, a deposição no solo tem pouco ou nenhum efeito sobre o conteúdo foliar (WEINSTEIN, 1977; ADRIANO, 2001).

Segundo Taylor (1973), o fluoreto gasoso penetra na folha através dos estômatos e dissolve-se no vapor d'água da cavidade subestomática. Também pode penetrar no tecido foliar, em menor proporção, através da cutícula e lenticelas de ramificações (MCCUNE; SILBERDMANN; WEINSTEIN, 1977). No mesófilo, migram com a corrente de transpiração para as zonas foliares de maior evapotranspiração, ou seja, as margens e extremidades (GARREC; PLEBIN; LHOSTES, 1977). Após chuvas repetitivas, compostos de flúor podem ser lavados das folhas, o que sugere que alguma quantidade de flúor pode estar presente em forma solúvel e móvel (JACOBSON et al., 1966). O fluoreto gasoso tem grande potencial de fitotoxicidade, pois pode causar injúrias em espécies vegetais suscetíveis, em concentrações atmosféricas de 1/10 a 1/100 dos outros poluentes (WEINSTEIN, 1977).

Weinsten e Davison (2004) reportaram cinco casos históricos de contaminação por fluoretos que mostram a magnitude dos efeitos potenciais danosos à vegetação: fundição de alumínio em Fort William e Kimlochleven, Escócia; fundição de alumínio em Troutdale, Oregon, Estados Unidos; fundição de alumínio em Kitimat, Canadá; complexo industrial em Cubatão, Brasil; e erupções vulcânicas na Islândia.

Ardnt, Flores e Weinsten (1995) afirmam que o fluoreto comporta-se de forma diferente de outros poluentes atmosféricos, seja na dispersão ou no transporte, pois não é observado a longas distâncias das fontes emissoras em quantidades significativas, devido à alta reatividade, especialmente na forma de ácido fluorídrico.

De acordo com Pushnik e Miller (1990 apud FIALHO, 1997), a concentração máxima considerada de ocorrência normal é $20 \mu\text{g g}^{-1}$ para plantas sensíveis; sendo que acima desse valor podem surgir injúrias foliares características dos danos causados por fluoretos. No entanto, segundo Treshow e Pack (1970), concentrações entre 10 e $20 \mu\text{g g}^{-1}$ nas folhas são consideradas como não-usuais. Segundo Arnesen (1997 apud ADRIANO, 2001) as concentrações de fluoretos são geralmente inferiores a $10 \mu\text{g g}^{-1}$. Com base nesses estudos, a CETESB tem utilizado $20 \mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco, como valor limite (VLA) para a não ocorrência de efeitos fitotóxicos para espécies sensíveis.

1.2 A importância do biomonitoramento da vegetação no gerenciamento ambiental

O biomonitoramento utilizando plantas é uma metodologia efetiva, fácil e econômica (MADEJON; MARANON; MURILLO, 2006 apud GHOLAMI; AMINI; KAR, 2012). Porém, cabe ressaltar que o emprego de bioindicadores não pretende e não consegue substituir medições de concentrações ambientais de poluentes através de métodos físico-químicos, mas fornece informações adicionais referentes a efeitos sobre organismos vivos (KLUMPP et al., 2001).

Por esta razão, são realizadas análises das taxas de fluoretos atmosféricos em conjunto com o biomonitoramento da vegetação.

Na literatura, são reportados vários tipos de biomonitoramento com plantas, dentre eles a análise de amostras foliares. A avaliação de amostras foliares tem como objetivos avaliar o efeito de fontes de poluição específica, diferenciar uma determinada área da condição basal e monitorar o nível de poluição em uma área (TURAN et al., 2011).

O biomonitoramento foliar é utilizado internacionalmente para avaliar o potencial de contaminação da vegetação advinda de deposições atmosféricas (FISCHER et al., 2012).

2 Objetivos

Este estudo tem como objetivo fornecer subsídios ao controle das emissões atmosféricas de fluoretos gasosos provenientes do complexo industrial de Cubatão, visando a melhoria da qualidade ambiental.

Os objetivos específicos estão enumerados abaixo:

- 1) Apresentar os resultados do monitoramento das taxas de fluoretos na atmosfera e do biomonitoramento da vegetação realizado em 2016;
- 2) Comparar os resultados obtidos em 2016 com aqueles de monitoramentos anteriores; e,
- 3) Identificar as áreas com concentrações anômalas de fluoretos a partir da comparação dos resultados obtidos com o valor limite adotado pela CETESB.

3 Procedimentos Metodológicos

O trabalho foi composto por três diferentes partes, o biomonitoramento ativo, o biomonitoramento passivo e a medição das taxas atmosféricas. Os procedimentos deste trabalho seguem a base metodológica dos monitoramentos realizados anteriormente.

As campanhas de monitoramento foram realizadas no período de inverno que é considerado o período mais desfavorável para a dispersão e diluição dos poluentes na atmosfera.

Em Cubatão podem ser identificadas duas bacias aéreas principais: a do Vale do Mogi, que se estende de norte para nordeste da Vila Parisi, e a área urbana, entre a montanha (Serra do Mar) e a região de manguezal. O clima da região está sujeito às variações de posição do anticiclone marítimo tropical, com os ventos de leste soprando da costa. A grande variação da pluviosidade na região é controlada pelas circulações de vento mar-terra e montanha-vale, havendo uma grande influência da convergência da brisa marítima na variação diurna de precipitação sobre Cubatão. O aquecimento solar dos declives resulta no desenvolvimento de ventos que ascendem as encostas (anabáticos) e de brisas marítimas, facilmente visualizadas pela trajetória das plumas das chaminés, gerando um fluxo do vale para as encostas da serra (CETESB, 2011).

Em situação de aproximação de frentes frias (pré-frontal), na região de Vila Parisi os ventos de direção norte e norte-nordeste podem sofrer uma intensificação, em função da topografia local (CETESB, 2011).

3.1 Pontos de Amostragem

As fontes estacionárias que emitem fluoreto na atmosfera em Cubatão são notadamente indústrias de fertilizante e de produção de combustível para aviação que se localizam junto ao Caminho do Mar e Vale do Mogi.

A Rede Automática de Qualidade do Ar da CETESB possui três estações no município de Cubatão (Centro, Vale do Mogi e Vila Parisi) que avaliam, além de parâmetros meteorológicos, as concentrações atmosféricas de material particulado, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e ozônio troposférico. Historicamente, a Vila Parisi apresenta a pior qualidade do ar da região (CETESB, 2017).

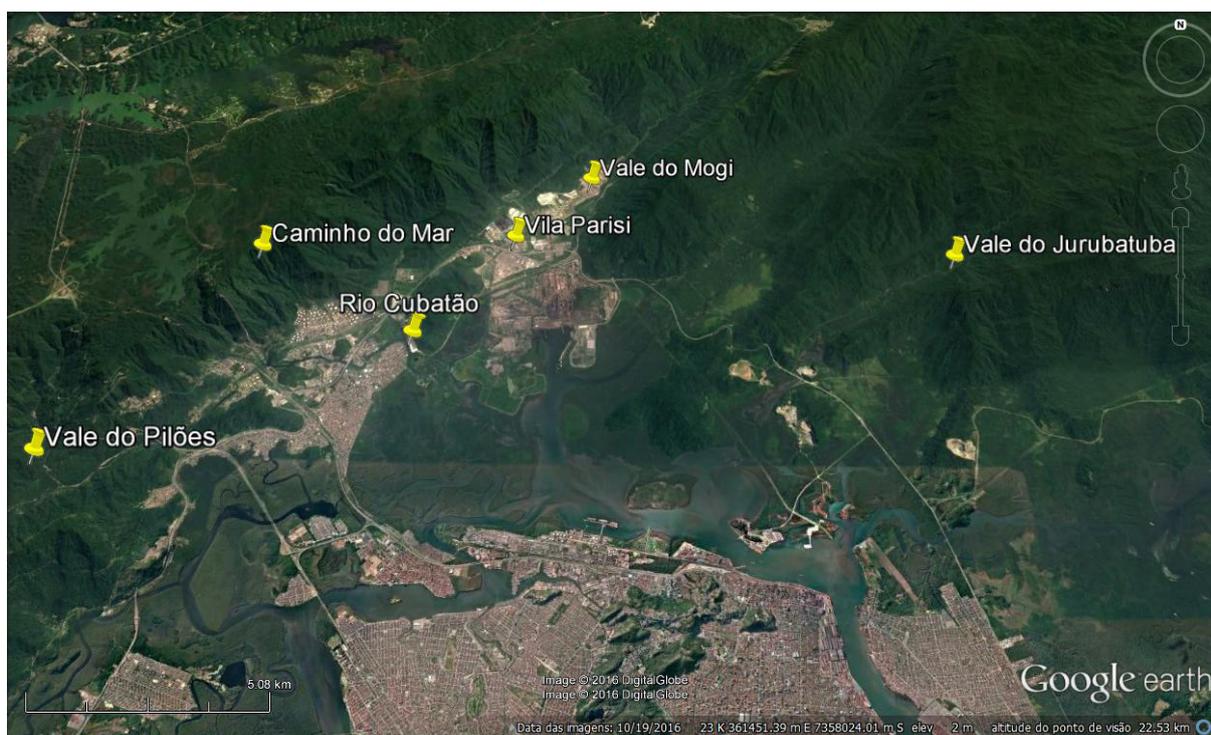
Com base na distribuição das fontes de emissão de fluoretos, qualidade do ar, direção dos ventos e resultados históricos, foram definidas três áreas para realização do biomonitoramento ativo e das taxas de fluoreto: Caminho do Mar, Vale do Mogi e Vila Parisi.

As áreas de amostragem para o biomonitoramento passivo da vegetação foram selecionadas a partir da última campanha de monitoramento (CETESB, 2015). Para efeito de comparação com a condição basal das concentrações de fluoreto na vegetação, também foram selecionadas três áreas com pouca ou nenhuma influência dessas fontes de emissões atmosféricas (áreas de referência). A configuração das áreas é apresentada a seguir:

- Áreas de influência da refinaria de petróleo e fertilizantes - Caminho do Mar e Confluência entre os Rios Perequê e Cubatão;
- Áreas de influência de indústrias de fertilizantes - Vale do Mogi e Vila Parisi e
- Áreas de referência de qualidade - Vale do Pilões (Município de Cubatão), Vale do Jurubatuba (Município de Santos) e sede CETESB (Município de São Paulo).

A **Imagem 3.1.1** apresenta a localização dessas áreas em imagem satélite.

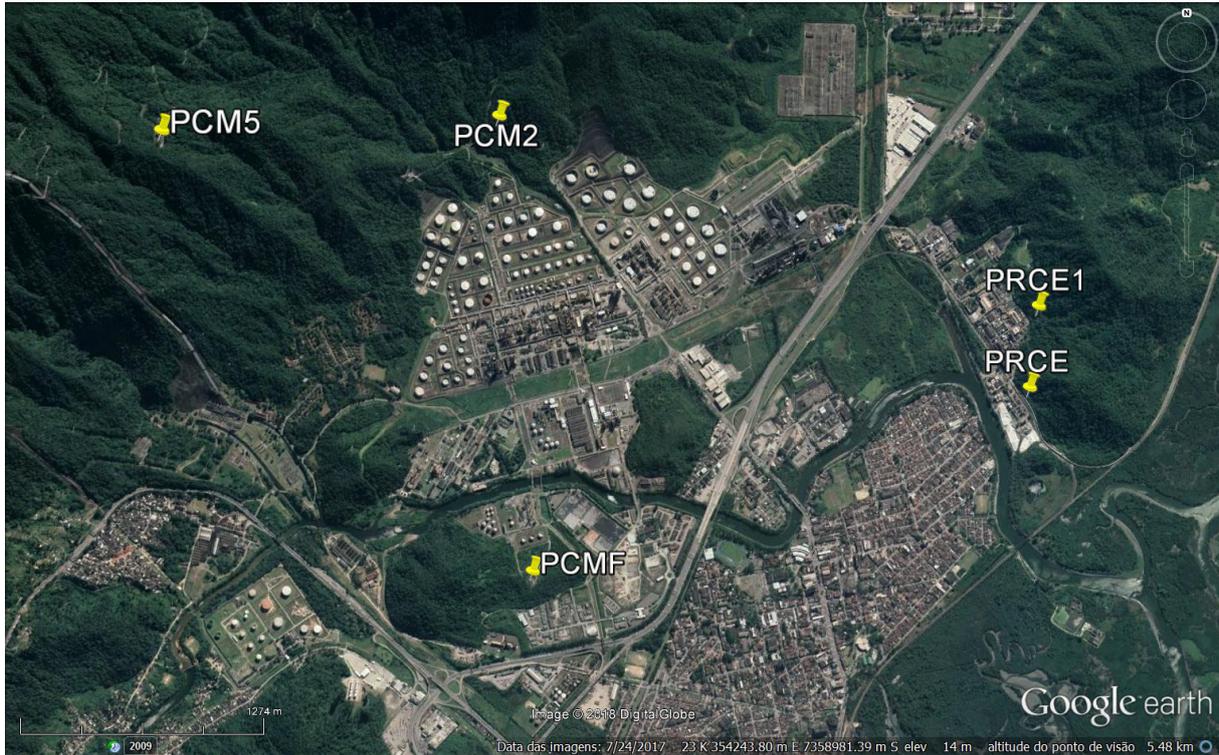
Imagem 3.1.1 – Localização das áreas selecionadas para o monitoramento de fluoretos atmosféricos desenvolvido em 2016



Fonte: Imagem Satélite do Google Earth de 19/10/2016 adaptada por CETESB (2018)

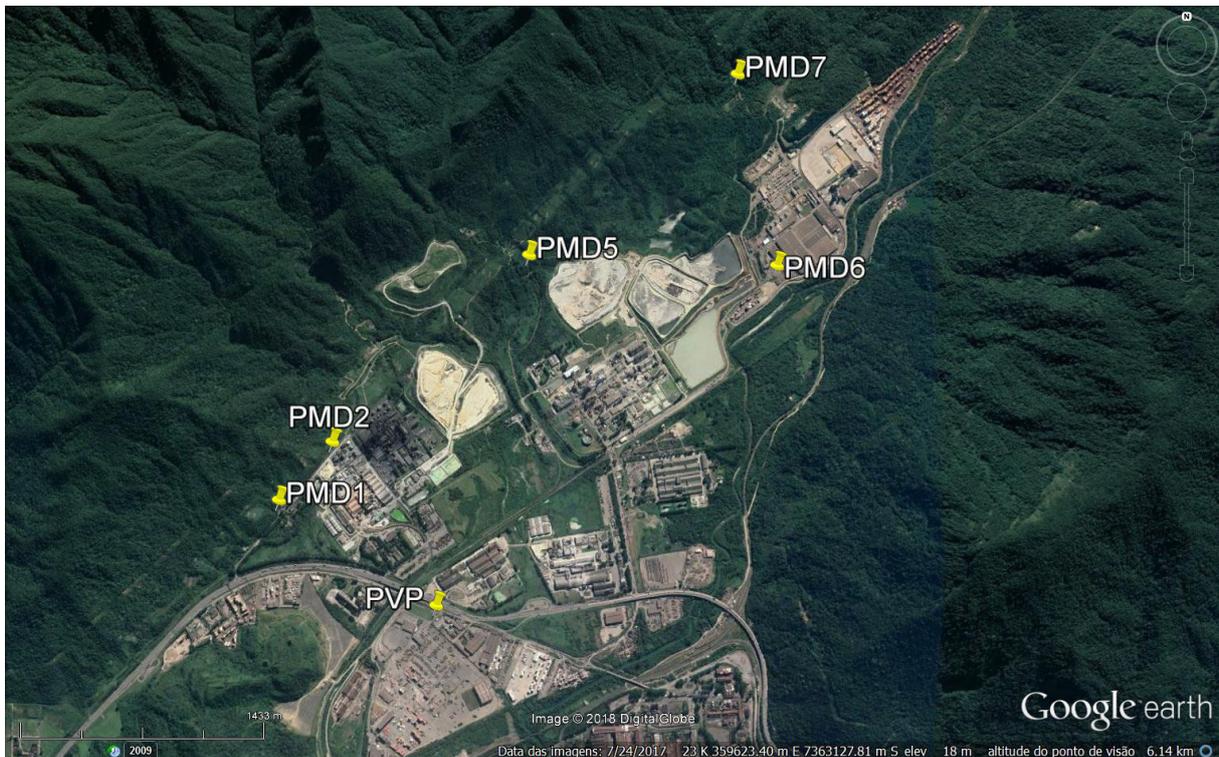
A **Imagem 3.1.2** mostra a localização em imagem de satélite dos pontos do biomonitoramento passivo que se encontram no Caminho do Mar e na margem esquerda do Rio Cubatão, enquanto que a **Imagem 3.1.3** apresenta a localização dos pontos no Vale do Mogi e Vila Parisi.

Imagem 3.1.2 – Localização dos pontos de amostragem ao longo do Caminho do Mar (PCM) e na margem esquerda do Rio Cubatão (PRCE)



Fonte: Imagem Satélite do Google Earth de 28/09/2016 adaptada por CETESB (2018)

Imagem 3.1.3 – Localização dos pontos de amostragem no Vale do Mogi (PMD) e na Vila Parisi (PVP)



Fonte: Imagem Satélite do Google Earth de 28/09/2016 adaptada por CETESB (2018)

A **tabela 3.1.1** contém as informações sobre os pontos de monitoramento, as áreas onde se localizam, as siglas, coordenadas geográficas, e tipos de monitoramento realizados em 2016.

A confluência entre os Rios Perequê e Cubatão, o Vale do Jurubatuba e a CETESB – sede são áreas que ainda não faziam parte desse tipo monitoramento e foram incluídas nesta campanha.

Nas campanhas de anos anteriores também foram realizados biomonitoramento ativo e taxas de fluoretos no ponto de referência do Vale do Pilões. Contudo, a estrada de acesso ao Núcleo Itutinga-Pilões esteve em obras durante vários meses no ano de 2016, o que impossibilitou a realização do biomonitoramento ativo nesse local. Com o fim das obras, foi realizado o biomonitoramento passivo em outubro de 2016.

Tabela 3.1.1 – Descrição dos pontos de amostragem, coordenadas geográficas e tipos de monitoramento realizados em 2016

Região	Sigla do Ponto	Coordenadas UTM Fuso 23 Datum WGS 84		Descrição	Monitoramento
Vale do Pilões	PI	0348168	7355346	Núcleo Itutinga-Pilões do Parque Estadual da Serra do Mar – próximo à sede	Passivo
Vale do Jurubatuba	PVJ	370403	7361371	Próximo a Represa da SABESP no Vale do Jurubatuba	Passivo
Caminho do Mar	PCMF	353820	7357929	Próximo ao <i>Flare</i> da UGAVE no interior da RPBC	Ativo e Passivo Taxas
	PCM2	0353618	7360257	Caixa 10	Passivo
	PCM5	352065	7360087	Rancho da Maioridade	Ativo e Passivo Taxas
Rio Cubatão	PRCE	356383	7358904	Mata na margem esquerda do Rio Cubatão, adjacente à linha do trem	Passivo
	PRCE1	356423	7359325	Mata na margem esquerda do Rio Cubatão, na entrada da RPPN da Carbocloro	Passivo
Vila Parisi	PVP	358580	7361751	Estação Telemétrica Vila Parisi	Ativo e Passivo Taxas
Vale do Mogi	PMD1	357666	7362364	Entrada da empresa Copebrás (antiga A.A. Fosfatados)	Passivo
	PMD2	358051	7362807	Estrada René Fonseca com Copebrás (antiga A.A. Fosfatados) ao lado da célula de ácido sulfúrico da planta industrial	Ativo e Passivo Taxas
	PMD5	359061	7363851	Represa da Vale Fertilizantes, antiga Fosfértil	Ativo e Passivo Taxas
	PMD6	361006	7364177	Estação Telemétrica Vale do Mogi	Ativo e Passivo Taxas
	PMD7	359127	7363814	Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres	Passivo
CETESB São Paulo	PC	326324	7393286	Sede da CETESB, Pinheiros, São Paulo	Passivo

Fonte: CETESB (2018)

3.2 Taxas de fluoreto

O método de amostragem de taxas de fluoretos é passivo, isto é, não requer energia elétrica e pode ser utilizado em locais de difícil acesso e sem infraestrutura adequada para instalação de outros tipos de monitores.

Para avaliação das taxas de fluoretos, utilizam-se filtros de papel impregnados com trietanolamina dispostos em placas de Petri, sendo as amostras coletadas em duplicata. O sistema fica exposto ao ambiente e os fluoretos fixados no reagente de impregnação são extraídos em solução aquosa e analisados por meio de potenciometria, empregando-se eletrodo de íon específico.

Nesse método, as taxas de fluoretos correspondem à massa de fluoreto gasoso por unidade de área em determinado período de tempo. Os resultados obtidos nestas medições fornecem um parâmetro relacionado à quantidade de fluoreto gasoso presente na atmosfera no período, não sendo possível detectar picos de emissão. Entretanto, mesmo no caso de taxas mais baixas, há que se considerar a possibilidade de ocorrência desses episódios, que podem ter efeito danoso sobre a vegetação.

Os amostradores foram instalados em postes ou outras estruturas do local próximo às plantas utilizadas no biomonitoramento ativo. Foram selecionados seis pontos de amostragem para as taxas de fluoreto.

A **Foto 3.2.1** mostra o sistema de amostragem de fluoretos em um dos pontos de exposição no ambiente.

Foto 3.2.1 – Sistema de coleta de amostras de fluoretos na atmosfera



Fonte: CETESB (2018)

3.2.1 Períodos de exposição dos amostradores passivos para monitoramento das taxas de fluoretos

As amostragens foram realizadas em períodos integrados de cerca de 15 dias, da mesma forma que nos monitoramentos realizados anteriormente em 2002, 2007 e 2011, para comparação de resultados. Também foram realizadas amostragens por períodos integrados de 21 dias, mesmo período de exposição das plantas no biomonitoramento. O período total de amostragem foi de 06 de julho a 30 de setembro de 2016, conforme apresentado na **tabela 3.2.1**.

Tabela 3.2.1 – Períodos de exposição dos amostradores passivos para a medição das taxas de fluoreto atmosférico

Períodos de Exposição	Campanhas	Início	Final
15 dias (em média) Taxas de fluoretos	1	06/07/2016	21/07/2016
	2	21/07/2016	02/08/2016
	3	02/08/2016	18/08/2016
	4	18/08/2016	01/09/2016
	5	01/09/2016	15/09/2016
	6	15/09/2016	30/09/2016
21 dias Taxas de fluoretos e Biomonitoramento ativo	1	06/07/2016	27/07/2016
	2	02/08/2016	23/08/2016
	3	01/09/2016	22/09/2016

Fonte: CETESB (2018)

3.3 Biomonitoramento ativo de fluoretos

O Biomonitoramento Ativo é uma técnica de avaliação que utiliza espécies vegetais cultivadas em ambiente não poluído e posteriormente expostas por tempo determinado no local de interesse. A espécie vegetal utilizada para o biomonitoramento ativo na avaliação do potencial de fitotoxicidade das emissões de fluoretos gasosos é a *Cordyline terminalis* (Dracena). A espécie *C. terminalis*, vulgarmente denominada de dracena, vem sendo utilizada no biomonitoramento ativo de fluoretos gasosos pela CETESB desde 1993. Esta planta, da família Liliaceae, é uma espécie exótica amplamente adaptada ao nosso clima, requer poucos tratos culturais e é facilmente propagada por estaquia. Justifica-se a utilização da dracena como bioindicadora pela sua sensibilidade aos fluoretos gasosos e desenvolvimento de injúrias visíveis características dos danos causados por esse poluente (CETESB, 1998).

Visando a padronização e o aprimoramento do método de exposição dessa espécie como bioindicadora, a CETESB realizou um estudo de 13 meses, de abril de 1996 a abril de 1997, no qual foram expostos indivíduos de *C. terminalis* (Dracena) juntamente com placas para a determinação de taxas de fluoretos na atmosfera. Ao final desse estudo foi constatado que o período ideal para exposição das plantas bioindicadoras em locais sujeitos a altas concentrações de fluoretos gasosos é de 3 semanas (CETESB, 1998).

As plantas são cultivadas em vasos, com solo padronizado, com sistema de auto-rega e identificadas por meio de lacres. O sistema de auto-rega consiste em vaso que apresenta uma corda de nylon inserida na parte inferior para absorver água de um recipiente (**Foto 3.3.1**).

O plantio em vasos e a manutenção dos indivíduos vegetais até a exposição é realizado em viveiro que se localiza na sede da CETESB (bairro Alto de Pinheiros, São Paulo).

Foto 3.3.1 – Plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena) expostas a céu aberto e detalhe do sistema de auto-rega



Fonte: CETESB (2018)

Em cada ponto de monitoramento são expostas a céu aberto três plantas por campanha de amostragem. Antes da exposição, são coletadas em média três folhas por indivíduo para formar uma amostra para análise que representa a concentração inicial de fluoreto da planta (branco da planta). Após 21 dias, as plantas retornam ao viveiro, onde as folhas são novamente coletadas, após análise, fornecerão a concentração final de fluoretos.

Para cada campanha e ponto de monitoramento, foi obtida a concentração acumulada média de F⁻ nos 21 dias de exposição, subtraindo-se a concentração inicial (branco) daquela do indivíduo exposto por 21 dias e calculando-se o valor médio entre os 3 indivíduos expostos. Para os resultados inferiores ao Limite de Quantificação - LQ, foi considerado o valor igual ao LQ.

Neste estudo foram realizadas três campanhas de monitoramento com a exposição de plantas conforme apresentado na **tabela 3.3.1**.

Tabela 3.3.1 – Períodos de exposição de plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena) – 2016

Campanha	Início	Término
Camp 1	06/07/2016	27/07/2016
Camp 2	02/08/2016	23/08/2016
Camp 3	01/09/2016	22/09/2016

Fonte: CETESB (2018)

A preparação das amostras para análise encontra-se descrita no item 3.5. O **Anexo A** apresenta o registro fotográfico das campanhas de amostragem.

3.4 Biomonitoramento passivo de fluoretos

No biomonitoramento passivo de fluoretos foram coletadas amostras foliares em quatorze pontos de amostragem, seis monitorados no biomonitoramento ativo e oito em outros pontos de interesse conforme descrito no item 3.1 (**Tabela 3.1.1**). Quatro destes pontos não haviam sido monitorados para fluoretos em 2012/2013 (CETESB, 2015), a saber: Vale de Jurubatuba (PVJ), base do *flare* da Refinaria Presidente Bernardes – RPBC (PCMF), margem esquerda do Rio Cubatão (PRCE1) e sede da CETESB (PC), município de São Paulo.

A **tabela 3.4.1** apresenta quais espécies foram coletadas em cada ponto de monitoramento. As cinco espécies utilizadas no biomonitoramento passivo foram selecionadas com base nos estudos realizados pela CETESB, com relação à identificação de espécies sensíveis (AIDAR; POMPÉIA; CHIMELO, 1988) e resistentes e tolerantes (POMPÉIA et al., 1988) à poluição atmosférica do Polo Industrial de Cubatão e que podem ser encontradas em grande quantidade nas regiões de estudo.

Tabela 3.4.1a – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo nos pontos de referência

Região	Ponto	Espécies
Vale do Pilões	PI Núcleo Itutinga	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)
Vale do Jurubatuba	PJ Represa Sabesp	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)
CETESB São Paulo	PC Sede Pinheiros	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) <i>Handroanthus</i> sp. (Ipê rosa) <i>Mangifera indica</i> (Mangueira)

Fonte: CETESB (2018)

Tabela 3.4.1b – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Caminho do Mar e margem esquerda do Rio Cubatão

Região	Ponto	Espécies
Caminho do Mar	PCMF Flare	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) <i>Musa</i> sp. (Bananeira)
	PCM2 Caixa 10	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)
	PCM5 Rancho Maioridade	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)
Margem esquerda do Rio Cubatão	PRCE1 Próximo à linha férrea	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)
	PRCE Entrada da RPPN Carbocloro	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)

Fonte: CETESB (2018)

Tabela 3.4.1c – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Vale do Mogi e Vila Parisi

Região	Ponto	Espécies
Vale do Mogi	PMD1 Entrada da Copebrás	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) <i>Hibiscus</i> sp. (Hibisco)
	PMD2 Atrás célula de ácido da Copebrás	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) <i>Archontophoenix cunninghamiana</i> (Palmeira real)
	PMD5 Represa da Vale	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Psidium guajava</i> (Goiabeira) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)
	PMD6 Estação Telemétrica do Vale do Mogi	<i>Handroanthus</i> sp. (Ipê) <i>Dypsis lutescens</i> (Palmeira Areca) <i>Musa</i> sp. (Bananeira) <i>Syngonium</i> sp. (Singônio) <i>Inga</i> sp. (Ingá)
	PMD7 Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba) <i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo) <i>Philodendron</i> sp. (Filodendro) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) <i>Musa</i> sp. (Bananeira)
Vila Parisi	PVP Estação Telemétrica Vila Parisi	<i>Handroanthus</i> sp. (Ipê) <i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra) <i>Alpinia purpurata</i> (Gengibre vermelho) <i>Morus</i> sp. (Amoreira) <i>Ricinus communis</i> (Mamona)

Fonte: CETESB (2018)

Em campo as amostras foliares foram acondicionadas em sacos de papel pardo devidamente etiquetados e posteriormente armazenadas no laboratório sob refrigeração. A preparação das amostras para análise encontra-se descrita no item 3.5.

3.5 Preparação e metodologia analítica das amostras foliares

Em laboratório, em prazo inferior a 48h, as folhas foram cortadas na base do pecíolo, lavadas com água deionizada por duas vezes e foram acondicionadas em sacos de papel devidamente identificados. Para secagem, as amostras foram armazenadas em estufa de circulação fechada, em temperatura entre 50°C e 70°C, por no mínimo quatro dias.

As amostras secas foram enviadas ao ELTA – Setor de Análises Toxicológicas para moagem por moinho criogênico e posterior determinação da concentração foliar de F⁻ pela metodologia “Official Method 975.04 Fluoride in Plants (Modificado). AOAC International. 2006” (AOAC, 1988). O **Anexo A** apresenta o registro fotográfico da lavagem, secagem e acondicionamento das amostras foliares.

4 Resultados

As medições das taxas de Fluoretos foram feitas para seis pontos em dois períodos de amostragem, 14 e 21 dias, e serão apresentados no item 4.1. Os estudos sobre o incremento foliar de fluoretos em plantas de dracena, biomonitoramento ativo, foram realizados para um período de 21 dias em três campanhas e estão apresentados no item 4.2. Sendo que o biomonitoramento passivo de fluoretos utilizou-se de 70 amostras, coletadas em 14 pontos em uma única campanha e são apresentados no item 4.3.

4.1 Taxas de fluoretos

Na **tabela 4.1.1** e **gráfico 4.1.1** são apresentados os resultados de taxas de fluoretos detectadas na atmosfera de Cubatão para períodos de exposição de 15 dias, em média.

Tabela 4.1.1a – Taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão no Caminho do Mar – 15 dias de exposição, em média

Pontos	Instalação	Retirada	Taxa ($\mu\text{gF}/100\text{cm}^2.30\text{dias}$)
PCMF Flare	06/07/2016	21/07/2016	na
	21/07/2016	02/08/2016	na
	02/08/2016	18/08/2016	29
	18/08/2016	01/09/2016	60
	01/09/2016	15/09/2016	155
	15/09/2016	30/09/2016	22
PCM5 Rancho da Maioridade	06/07/2016	21/07/2016	21
	21/07/2016	02/08/2016	12
	02/08/2016	18/08/2016	14
	18/08/2016	01/09/2016	26
	01/09/2016	15/09/2016	63
	15/09/2016	30/09/2016	8

na - não amostrado
Fonte: CETESB (2018)

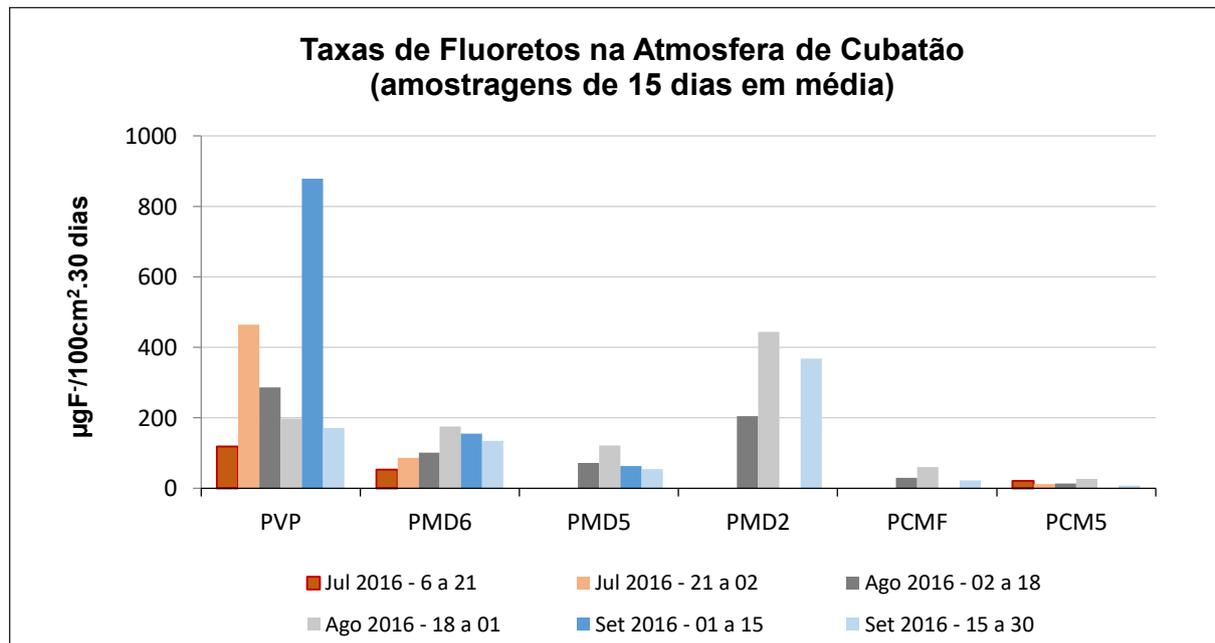
Tabela 4.1.1b – Taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão no Vale do Mogi e Vila Parisi – 15 dias de exposição, em média

Local	Instalação	Retirada	Taxa ($\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$)
PMD2 Estrada René Fonseca	06/07/2016	21/07/2016	na
	21/07/2016	02/08/2016	na
	02/08/2016	18/08/2016	204
	18/08/2016	01/09/2016	444
	01/09/2016	15/09/2016	879
	15/09/2016	30/09/2016	368
PMD5 Represa Vale	06/07/2016	21/07/2016	na
	21/07/2016	02/08/2016	na
	02/08/2016	18/08/2016	72
	18/08/2016	01/09/2016	121
	01/09/2016	15/09/2016	215
	15/09/2016	30/09/2016	54
PMD6 Estação Telemétrica Vale do Mogi	06/07/2016	21/07/2016	53
	21/07/2016	02/08/2016	87
	02/08/2016	18/08/2016	101
	18/08/2016	01/09/2016	175
	01/09/2016	15/09/2016	500
	15/09/2016	30/09/2016	134
PVP Estação Telemétrica Vila Parisi	06/07/2016	21/07/2016	119
	21/07/2016	02/08/2016	464
	02/08/2016	18/08/2016	287
	18/08/2016	01/09/2016	198
	01/09/2016	15/09/2016	989
	15/09/2016	30/09/2016	171

na - não amostrado

Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.1.1 – Taxas de fluoretos medidas no período de 06/07 a 30/09, por ponto de amostragem, no Município de Cubatão



PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi; PMD6 – Estação Telemétrica no Vale do Mogi; PMD5 – Represa Vale do Mogi; PMD2 – Estrada René Fonseca; PCMF – Flare, na base do Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar

Fonte: CETESB (2018)

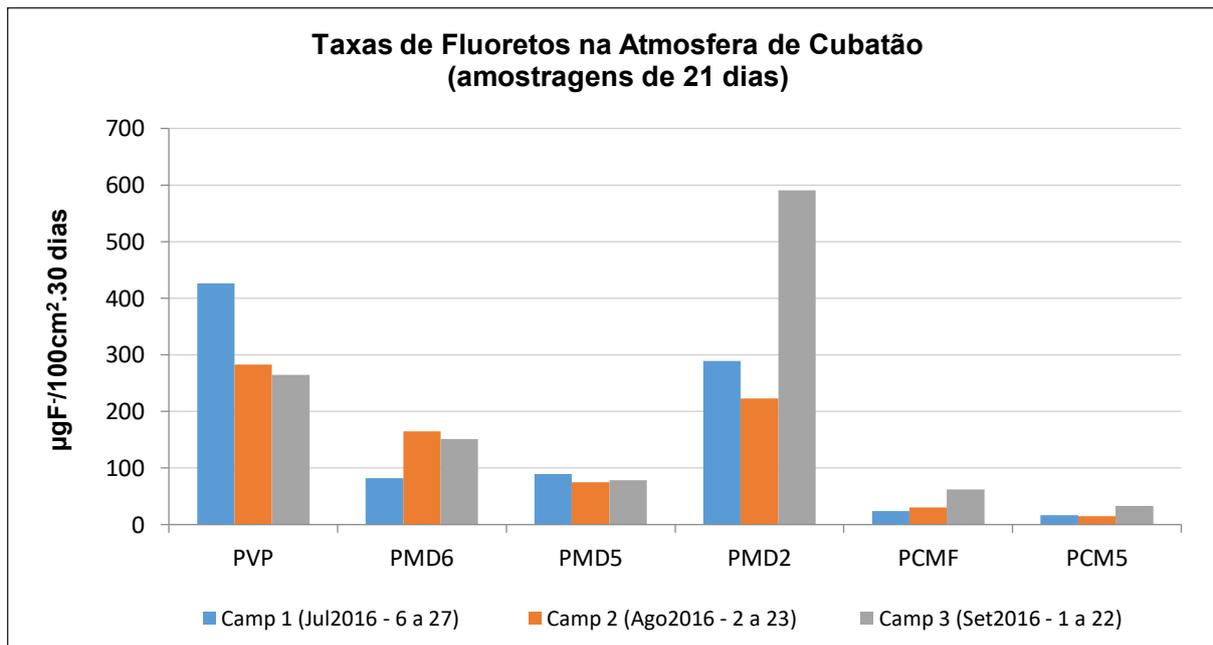
As taxas medidas no ponto PVP (Vila Parisi) foram as que apresentaram os maiores valores médios, seguidas pelas taxas obtidas no ponto PMD2 - Estrada René Fonseca. A maior taxa obtida no ponto PVP foi de 989 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30$ dias, na primeira quinzena de setembro, apresentando um pico significativo como pode ser visualizado na figura 4.1.1. Esse é o período no qual todos os pontos de monitoramento apresentaram os valores mais elevados, com destaque também para os pontos no Vale do Mogi PMD2 (Estrada René Fonseca, no pátio de uma unidade industrial) com 879 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30$ dias e PMD6 (Telemétrica) com 500 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30$ dias.

Na **tabela 4.1.2** e no **gráfico 4.1.2** são apresentados os resultados de taxas de fluoretos e os valores médios detectados na atmosfera de Cubatão para períodos de exposição de 21 dias.

Tabela 4.1.2 – Taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão – 21 dias de exposição

Local	Campanha	Instalação	Retirada	Taxa $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$
PCMF Flare	1	06/07/2016	27/07/2016	24
	2	02/08/2016	23/08/2016	30
	3	01/09/2016	22/09/2016	62
PCM5 Rancho da Maioridade	1	06/07/2016	27/07/2016	17
	2	02/08/2016	23/08/2016	15
	3	01/09/2016	22/09/2017	33
PMD2 Estrada René Fonseca	1	06/07/2016	27/07/2016	289
	2	02/08/2016	23/08/2016	223
	3	01/09/2016	22/09/2016	591
PMD5 Represa Vale	1	06/07/2016	27/07/2016	89
	2	02/08/2016	23/08/2016	75
	3	01/09/2016	22/09/2016	78
PMD6 Estação Telemétrica Vale do Mogi	1	06/07/2016	27/07/2016	82
	2	02/08/2016	23/08/2016	165
	3	01/09/2016	22/09/2016	151
PVP Estação Telemétrica Vila Parisi	1	06/07/2016	27/07/2016	426
	2	02/08/2016	23/08/2016	283
	3	01/09/2016	22/09/2016	265

Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.1.2 – Taxas de fluoretos na atmosfera de Cubatão – 21 dias de exposição

PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi; PMD6 – Estação Telemétrica no Vale do Mogi; PMD5 – Represa Vale do Mogi; PMD2 – Estrada René Fonseca; PCMF – Flare, na base do Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar

Fonte: CETESB (2018)

Em 2016, as taxas de 21 dias de exposição foram mais elevadas na terceira campanha em relação às duas primeiras para os pontos do Caminho do Mar e PMD2.

Os pontos Estrada René Fonseca (PMD2) e Vila Parisi (PVP) apresentaram valores médios superiores a 200 µgF/100cm². 30 dias nos três meses de amostragens, os mais elevados entre todos os pontos. Enquanto que os pontos do Caminho do Mar apresentaram os menores valores, geralmente inferiores a 50 µgF/100cm². 30 dias.

A **tabela 4.1.3** mostra a série histórica das taxas de fluoretos atmosféricos dos valores medidos no Vale do Mogi, na Vila Parisi e no ponto Represa-Vale. Nesta comparação deve-se levar em conta que as condições atmosféricas de dispersão dos poluentes nos diferentes anos também influenciam os resultados observados.

Observa-se que entre o ano 2000 e 2008, houve uma queda acentuada nas taxas medidas, principalmente no Vale do Mogi, redução de 1/8. Entretanto, a partir de 2008 as taxas no Vale do Mogi ficaram estabilizadas, ocorrendo uma redução de cerca de 30% na Vila Parisi.

A comparação entre as taxas médias obtidas ao longo dos diferentes períodos de amostragem pode ser melhor observada no **gráfico 4.1.3**.

Tabela 4.1.3 – Série histórica das taxas de fluoretos na atmosfera no município de Cubatão, 15 dias de exposição, em média

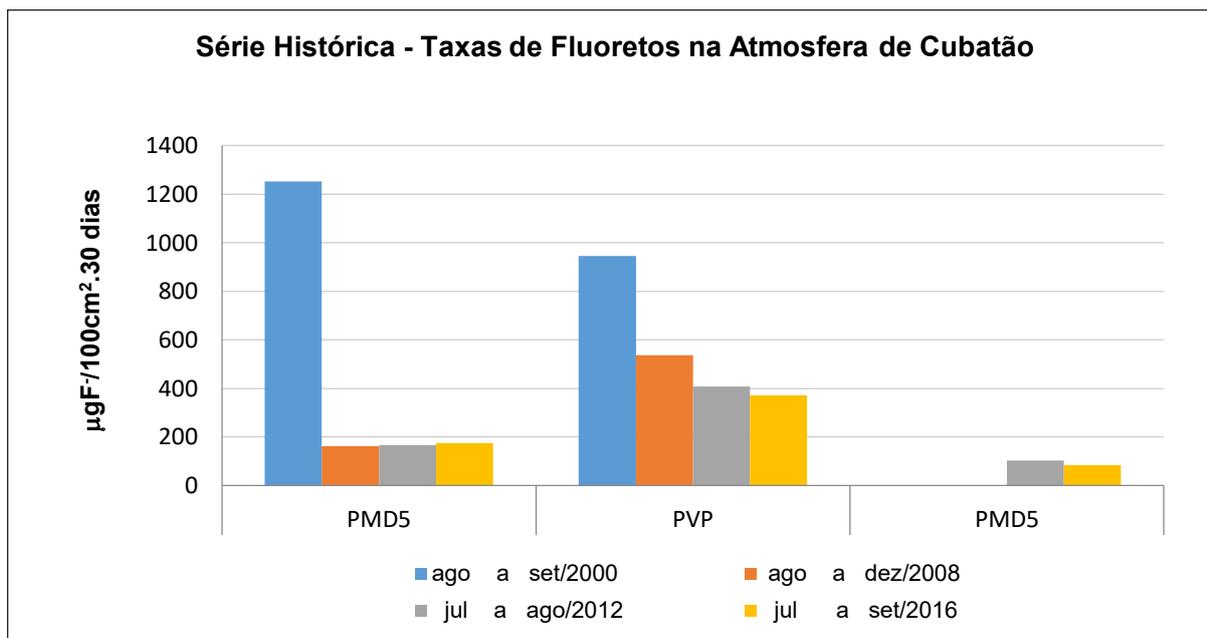
Período	Vale do Mogi -PMD6	Vila Parisi - PVP	Represa – PMD5
	Taxa Média (µgF/100cm ² .30 dias)	Taxa Média (µgF/100cm ² .30 dias)	Taxa Média (µg /100cm ² .30 dias)
ago a set/2000	1252	945 *	na
ago a dez/2008	162	537	na
jul a ago/2012	167	408	103
jul a set/2016	175	371	84

* taxa referente apenas ao período de 04/09 a 25/09.

na - não amostrado

Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.1.3 – Comparação da série histórica das taxas médias de fluoreto atmosférico no Vale do Mogi (Telemétrica e Represa) e Vila Parisi (Telemétrica); resultados expressos em µgF/100 cm².30 dias, 15 dias de exposição, em média



PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi; PMD6 – Estação Telemétrica no Vale do Mogi; PMD5 – Represa Vale do Mogi;

Fonte: CETESB (2018)

O perfil das taxas obtidas nos monitoramentos realizados ao longo dos anos evidencia que a redução no Vale do Mogi foi mais significativa que em Vila Parisi, refletindo a variação das estimativas de emissão das fontes próximas às estações; as taxas, que em 2000 eram equivalentes nos dois locais, variaram ao longo da década, atingindo patamares mais baixos em 2008 no Vale do Mogi, apresentando variações pouco significativas desde então. Na Vila Parisi, também em 2008, verificou-se redução significativa em relação aos valores encontrados em 2000 e diminuição gradual nas taxas verificadas nos estudos posteriores de 2012 e 2016.

4.2 Biomonitoramento Ativo de Fluoretos

Os resultados do acúmulo foliar médio de fluoreto obtidos no biomonitoramento ativo para as plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena) são apresentados na **tabela 4.2.1** e **gráfico 4.2.1**. Os dados brutos das concentrações foliares de fluoretos estão apresentados no **Anexo B**.

Observa-se que os maiores resultados ocorreram no Vale do Mogi e Vila Parisi com diversos valores superiores ao Valor Limite Adotado (VLA) de 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ na primeira e terceira campanha. Três pontos não apresentaram acúmulo foliar de fluoreto superior ao VLA, os dois do Caminho do Mar e o PMD5 (Represa Vale). Na segunda campanha nenhum resultado foi superior ao VLA.

No Caminho do Mar, observou-se que houve acúmulo foliar no ponto PCMF, que está localizado próximo à uma potencial fonte emissora, embora inferior ao VLA, enquanto que não houve acúmulo no PCM5.

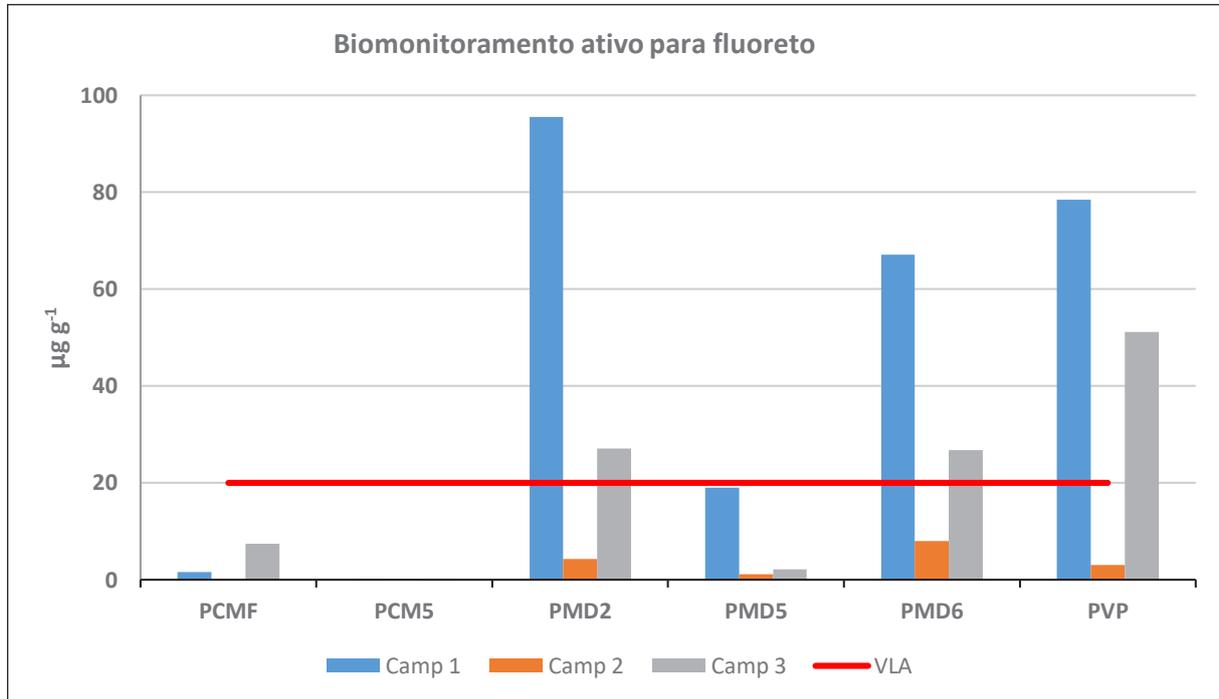
Os pontos PMD2 (Estrada René Fonseca com Copebrás) e PVP (Telemétrica V. Parisi) mostraram-se os mais críticos, onde o acúmulo de fluoreto ultrapassou até 4 vezes o VLA. Cabe destacar que o PMD2, que é um ponto novo de monitoramento, foi aquele que apresentou o maior acúmulo foliar de fluoreto. Em ambos os casos os resultados mais elevados foram obtidos na 1ª campanha.

Tabela 4.2.1 – Acúmulo foliar médio de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) em *Cordyline terminalis* (Dracena) por ponto nas três campanhas de biomonitoramento ativo de 2016

Ponto	1ª Campanha (06 a 27/07)	2ª Campanha (02 a 23/08)	3ª Campanha (01 a 22/09)
PCMF	1,6	0	7,4
PCM5	0	0	0
PMD2	95,5	4,3	27,1
PMD5	19,0	1,1	2,1
PMD6	67,1	8,0	26,8
PVP	78,4	3,1	51,1

Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.2.1 – Acúmulo foliar de fluoreto em *Cordyline terminalis* nas campanhas de biomonitoramento ativo realizadas em 2016

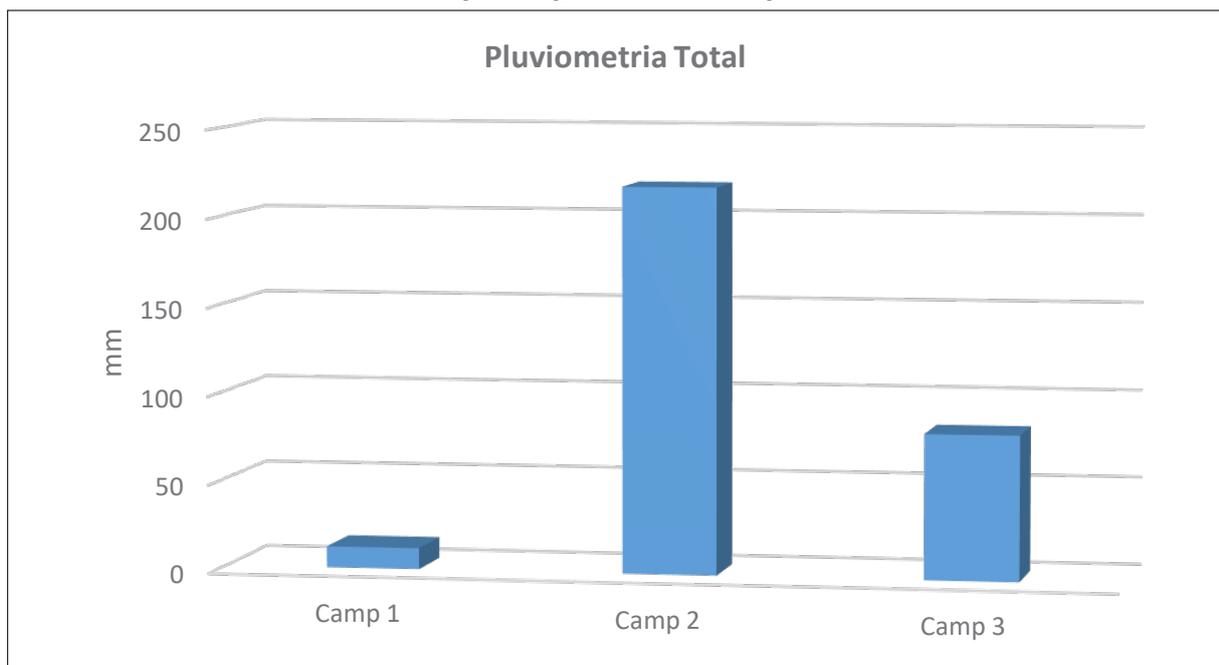


PCMF – Flare; PCM5 – Rancho da Maioridade; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás; PMD5 – Represa da Vale, PMD6 – Estação Telemétrica Vale do Mogi e PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi

Fonte: CETESB (2018)

O gráfico 4.2.2 mostra a pluviosidade total no período de cada campanha, obtida a partir dos dados da estação pluviométrica E3-041, localizada em Santos (DAEE, 2018).

Gráfico 4.2.2 – Pluviometria total para o período das campanhas de biomonitoramento ativo



Fonte: DAEE (2018)

No município de Cubatão, a pluviometria total medida por meio do posto do CEMADEN - Vila Parisi, para os períodos das três campanhas, mostrou um perfil semelhante ao posto localizado no município de Santos.

Comparando-se os resultados de acúmulo foliar das três campanhas do biomonitoramento ativo com a pluviosidade total (**Gráficos 4.2.1 e 4.2.2**), a quantidade de fluoreto absorvido pelas plantas mostrou-se inversamente proporcional à quantidade de chuvas do período de exposição, sendo que a primeira campanha apresentou a menor quantidade de precipitação, seguida da terceira e segunda campanhas. Em todos os pontos, a segunda campanha (agosto) foi aquela que apresentou o menor acúmulo e maior pluviosidade. As variações das concentrações dos fluoretos atmosféricos na região estão fortemente associadas às fontes de emissão, bem como às condições meteorológicas. Assim, a precipitação pluviométrica tende a reduzir os níveis de fluoretos na atmosfera. Entretanto não se observou ao longo das três campanhas de medição um comportamento totalmente similar entre as taxas e a precipitação, indicando que a quantidade de chuva atuou de forma diferenciada na medição das taxas e na absorção foliar de fluoretos.

Série Histórica

A **tabela 4.2.2** apresenta os resultados das campanhas de biomonitoramento ativo realizadas nos anos de 2008, 2012 e 2016 em Cubatão, enquanto o **gráfico 4.2.3** apresenta de forma gráfica estes resultados.

O ponto da Vila Parisi é aquele que a partir de 2008 apresentou as maiores quantidades de fluoretos acumulados nas folhas em todos os monitoramentos, apresentando em 2008 e 2012 acúmulo foliar superior ao VLA em até cinco vezes.

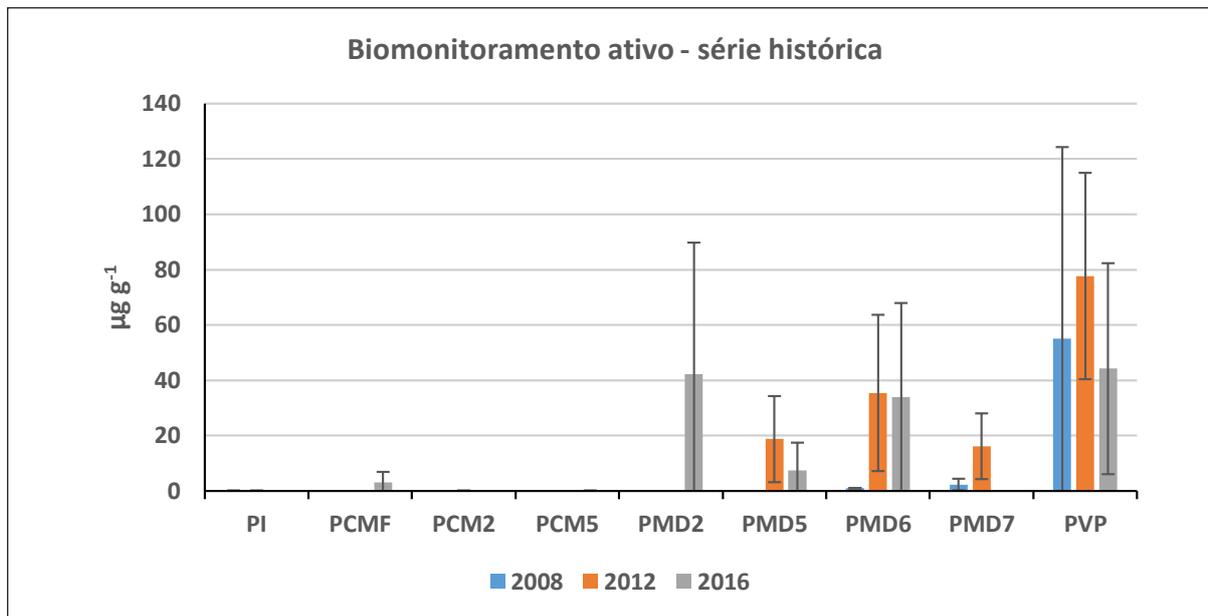
Tabela 4.2.2 – Acúmulo foliar de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) para as campanhas de biomonitoramento ativo dos anos de 2008, 2012 e 2016

	2008			2012			2016		
	Abr	Ago	Dez	Jul	Ago	Set	Jul	Ago	Set
PI	na	0	0	0	0	0	na	na	na
PCMF	na	na	na	na	na	na	1,6	0	7,4
PCM2	na	na	na	0	0	0	na	na	na
PCM5	na	na	na	na	na	na	0	0	0
PMD2	na	na	na	na	na	na	95,5	4,3	27,1
PMD5	na	na	na	1,7	22,3	32,2	19,0	1,1	2,1
PMD6	na	na	1	17,7	68,0	20,6	67,1	8,0	26,8
PMD7	4	3	0	2,5	22	24	na	na	na
PVP	na	104	6	39	80,7	113,4	78,4	3,1	51,1

na - não avaliado

Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.2.3 – Acúmulo foliar de fluoreto em *Cordyline terminalis* nas campanhas de biomonitoramento ativo nos anos de 2008, 2012 e 2016



PI – Núcleo Itutinga Pilões; PCMF – Flare da RPBC, na base do Caminho do Mar; PCM2 – Caixa 10 no Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás no Vale do Mogi; PMD5 – Represa no Vale do Mogi, PMD6 – Estação Telemétrica no Vale do Mogi; PMD7 – Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres no Vale do Mogi, PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi

Fonte: CETESB (2018)

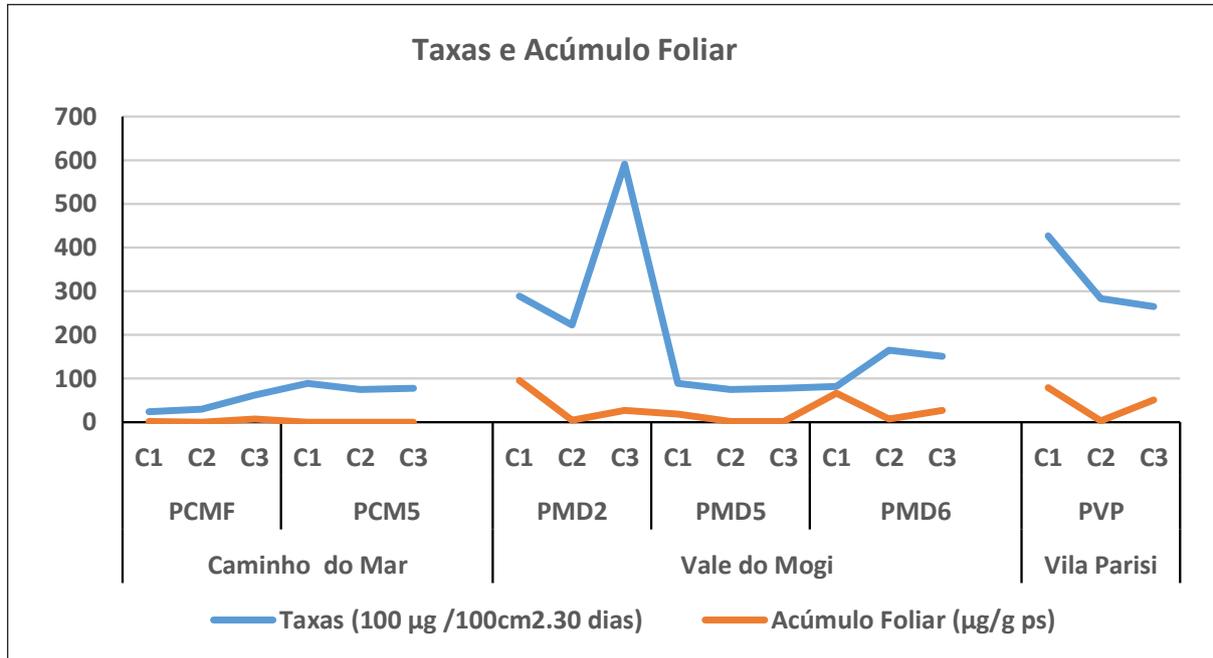
Os resultados da série histórica indicam uma redução do acúmulo foliar de fluoreto no Vale do Mogi e Vila Parisi em 2016. O PMD7 não foi monitorado em 2016, pois este apresentou características similares ao PMD5 em 2012. Observa-se também que, desde 2008, o acúmulo foliar no Caminho do Mar foi muito pequeno ou igual a zero. O Vale do Pilões não apresentou acúmulo foliar em nenhum monitoramento podendo ainda ser considerado como um ponto de referência na região para fluoreto.

Comparação das medições das taxas de fluoreto atmosférico e biomonitoramento ativo

O gráfico 4.2.4 compara os resultados obtidos das taxas de fluoretos atmosféricos com o biomonitoramento ativo realizado nos mesmos períodos (21 dias).

Pode-se observar que o comportamento dos dois parâmetros foi similar nas duas primeiras campanhas na Vila Parisi. Os resultados indicam que valores de taxas inferiores a $100 \mu\text{g} / 100\text{cm}^2 \cdot 30 \text{ dias}$ em geral propiciam acúmulo foliar inferior ao VLA. No entanto, alguns resultados que não seguem este padrão indicam que outros parâmetros também devem ser levados em consideração como fatores meteorológicos, picos de emissão, entre outros.

Gráfico 4.2.4 – Comparação das medições das taxas de fluoreto atmosférico e biomonitoramento ativo no Caminho do Mar, Vale do Mogi e Vila Parisi



PCMF – Flare da RPBC, na base do Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás no Vale do Mogi; PMD5 – Represa da Vale Fertilizantes no Vale do Mogi, PMD6 – Estação Telemétrica no Vale do Mogi; PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi
Fonte: CETESB (2018)

4.3 Biomonitoramento Passivo de Fluoretos

Em 2016, foram coletadas 70 amostras foliares em 14 pontos de monitoramento. Os resultados das concentrações foliares de fluoreto estão apresentados na **tabela 4.3.1**.

No Caminho do Mar, amostras de *Cecropia* sp. e *Tibouchina* sp. apresentaram resultados superiores ao VLA em todos os pontos.

Na margem esquerda do Rio Cubatão, a maioria dos resultados superou o VLA. No Vale do Mogi e Vila Parisi, com exceção para 5 amostras, todas as demais apresentaram concentrações de fluoreto foliar superiores ao VLA.

Nos pontos de referência (PI, PVJ e PC), das 15 amostras, somente uma de *Tibouchina* sp. do Vale do Jurubatuba apresentou teor foliar de fluoreto superior ao VLA. Fialho (1997) e Klumpp et al. (1997) reportam estudos que indicam que este gênero pode apresentar naturalmente concentrações foliares elevadas de fluoretos.

Tabela 4.3.1a – Resultados de fluoreto foliar para o biomonitoramento passivo em 2016 nos pontos de referência de qualidade

Ponto / Região	Espécie	Sigla	Fluoreto $\mu\text{g g}^{-1}$ os
PI Núcleo Itutinga Pilões (Vale do Pilões)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	<10
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	<10
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	<10
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	<10
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	<10
PVJ Represa Sabesp (Vale Jurubatuba)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	<10
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	<10
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	<10
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	<10
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	46,8
PC CETESB, Pinheiros São Paulo	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)	Cte	<10
	<i>Handroanthus</i> sp. (Ipê rosa)	Han	<10
	<i>Mangifera indica</i> (Mangueira)	Min	<10
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	<10
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Psi	<10
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	<10

Fonte: CETESB (2018)

Tabela 4.3.1b – Resultados de fluoreto foliar para o biomonitoramento passivo em 2016 no Caminho do Mar e margem esquerda do Rio Cubatão

Ponto / Região	Espécie	Sigla	Fluoreto $\mu\text{g g}^{-1}$ os
PCM2 Caixa 10 (Caminho do Mar)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	84,2
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	<10
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	<10
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	11,4
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	180
PCM5 Rancho da Maioridade (Caminho do Mar)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	39,5
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	<10
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	<10
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	11,6
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	175
	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)	Cte	13,2
PCMF Flare (Caminho do Mar)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	59,1
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	<10
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	26,8
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	264
	<i>Musa</i> sp. (Bananeira)	Mus	17,2
PRCE1 RPPN da Carbocloro (Margem esquerda do R. Cubatão)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	128
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	16,8
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	14
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	78,6
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	85,7
PRCE Adjacente à linha de trem (Margem esquerda do R. Cubatão)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	160
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	29,9
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	202

Fonte: CETESB (2018)

Tabela 4.3.1c – Resultados de fluoreto foliar para o biomonitoramento passivo em 2016 no Vale do Mogi e Vila Parisi

Ponto / Região	Espécie	Sigla	Fluoreto $\mu\text{g g}^{-1}$ os
PMD1 Entrada da Copebras (Vale do Mogi)	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	<10
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	86,3
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	53,1
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	54,4
	<i>Hibiscus</i> sp. (Hibisco)	Hib	65,2
PMD2 Tanque de ácido da Copebras (Vale do Mogi)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	376
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	49,1
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	32,1
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	1177
	<i>A. cunninghamiana</i> (Palmeira Real)	Acu	141
PMD5 Represa Vale Fertilizantes (Vale do Mogi)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	159
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	14,6
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	22,4
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	Pgu	57,2
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	307
PMD6 Estação Telemétrica (Vale do Mogi)	<i>Dypsis lutescens</i> (Palmeira Areca)	Dyp	32,4
	<i>Handroanthus</i> sp. (Ipê)	Han	435
	<i>Inga</i> sp. (Inga)	Ing	154
	<i>Musa</i> sp. (Bananeira)	Mus	83,8
	<i>Syngonium</i> sp. (Singônio)	Syn	37,5
PMD7 Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres (Vale do Mogi)	<i>Cecropia</i> sp. (Embaúba)	Cec	83,5
	<i>H. coronarium</i> (Lírio-do-brejo)	Hco	19,7
	<i>Philodendron</i> sp. (Filodendro)	Phi	19,7
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	254
	<i>Musa</i> sp. (Bananeira)	Mus	<10
PVP Estação Telemétrica (Vila Parisi)	<i>Alpinia purpurata</i> (Gengibre Vermelho)	Apu	66,9
	<i>Handroanthus</i> sp. (Ipê)	Han	101
	<i>Morus</i> sp. (Amoreira)	Mor	191
	<i>Ricinus communis</i> (Mamonca)	Rco	35
	<i>Tibouchina</i> sp. (Manacá-da-serra)	Tib	117

Fonte: CETESB (2018)

Das 59 amostras coletadas em Cubatão, 38 (64%) apresentaram concentrações de fluoreto foliar acima do VLA.

Nos pontos de referência, 100% das amostras apresentaram concentrações inferiores ao limite de quantificação (LQ) no Vale do Pilões, 80% no Vale do Jurubatuba e 100% na CETESB em São Paulo. No Vale do Jurubatuba, apenas a amostra de *Tibouchina* sp. apresentou concentração acima do VLA.

Destaca-se que a maior concentração de $1177 \mu\text{g g}^{-1}$, aproximadamente 60 vezes o VLA, foi obtida na amostra de *Tibouchina* sp. no PMD2, situado na Estrada René Fonseca, próximo da fonte emissora desse poluente.

O **gráfico 4.3.1** apresenta graficamente os resultados obtidos por amostra e ponto de monitoramento. Neste gráfico, cada espécie é representada por uma cor diferente.

Dentre as cinco espécies comumente amostradas, as amostras de *Tibouchina* sp. (Manacá-da-serra) foram aquelas que mostraram as maiores concentrações foliares de fluoreto, seguidas das amostras de *Cecropia* sp. (Embaúba). Outra espécie que se destacou como bioindicadora foi o *Handroanthus* sp. (Ipê), apesar do pequeno número de amostras. Enquanto que *H. coronarium* (Lírio-do-brejo) foi a que apresentou, em geral, menor concentração foliar de fluoreto.

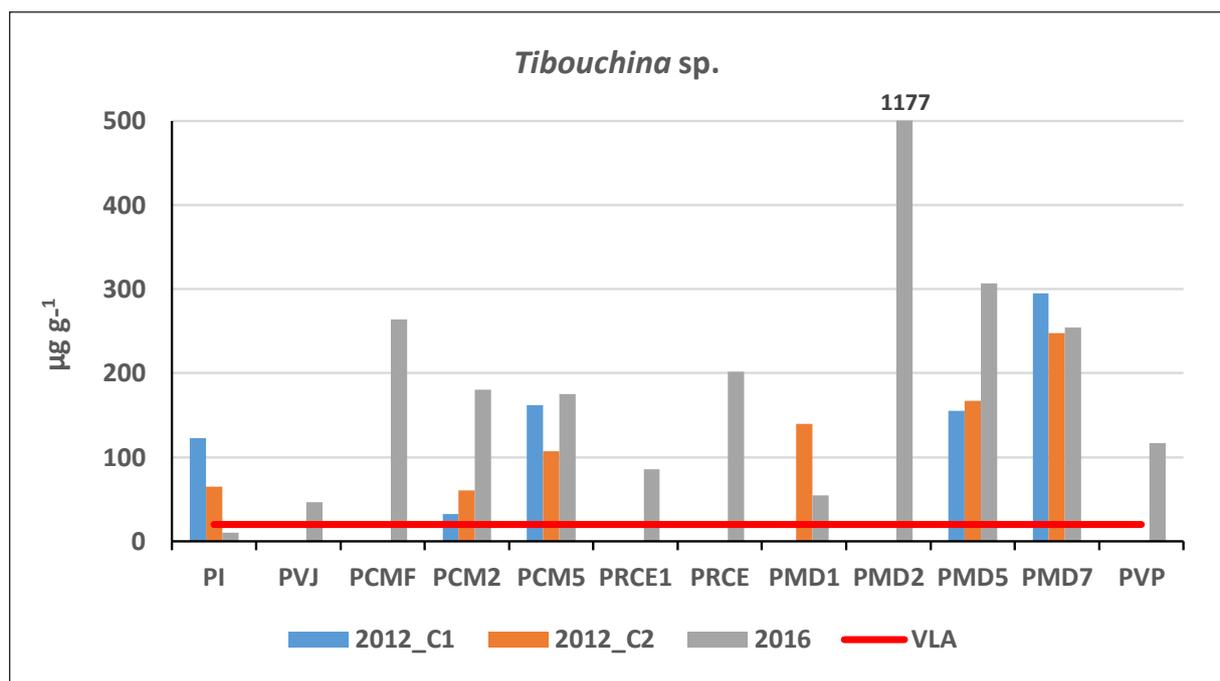
Os gráficos 4.3.2 a 4.3.7 mostram por espécie as concentrações foliares de fluoreto nos diferentes pontos de monitoramento em 2012 e 2016. Deve-se considerar que o LQ de 2012 e 2016 foram diferentes, respectivamente, 8 e 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ ps.

A *Tibouchina* sp. (Manacá-da-serra) e a *Cecropia* sp. (Embaúba) apresentaram padrão de acúmulo foliar de fluoretos semelhantes. Para as duas espécies, as maiores concentrações ocorreram no PMD2. Nos pontos PCM2, PCM5, PMD5 e PMD7 houve aumento da concentração de 2012 para 2016, enquanto que no PMD2 houve diminuição (Gráficos 4.3.2 e 4.3.3).

A concentração foliar de fluoreto em *H. coronarium* (Lírio-do-brejo) só ultrapassou o VLA em quatro amostras, duas em 2016 e duas em 2012 localizadas na margem esquerda do Rio Cubatão e no Vale do Mogi (Gráficos 4.3.4). O mesmo padrão foi observado para *Philodendron* sp. (Gráfico 4.3.5).

Para *Psidium guajava* (Goiaba), no Caminho do Mar, somente a amostra coletada no ponto Flare (PCMF) em 2016 apresentou concentração foliar de fluoreto um pouco acima do VLA. No Vale do Mogi, todas as amostras de 2012 e 2016 apresentaram resultados superiores ao VLA. A maior concentração foliar, quase quatro vezes o VLA, foi obtida na margem esquerda do Rio Cubatão (Gráfico 4.3.6).

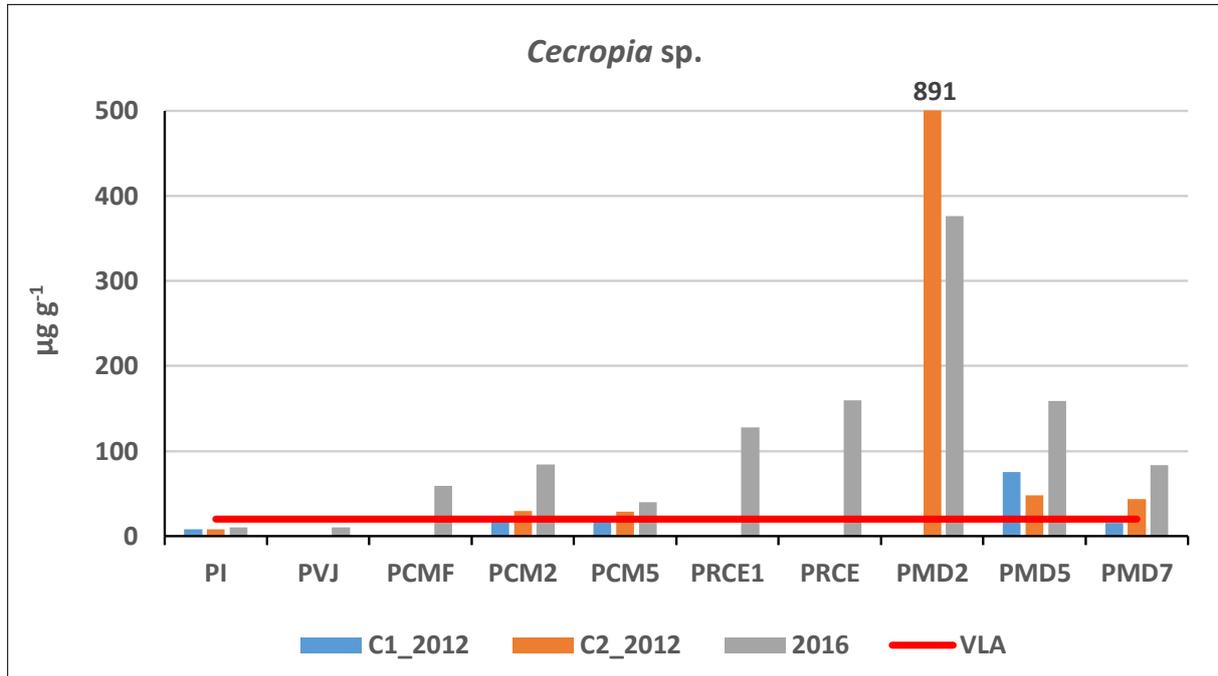
Gráfico 4.3.2 – Concentração foliar de fluoreto para *Tibouchina* sp. (Manacá-da-serra) coletadas em 2012 e 2016



PI – Núcleo Itutinga Pilões; PVJ – Sabesp, Vale do Jurubatuba; PCMF – Flare da RPBC, na base do Caminho do Mar; PCM2 – Caixa 10 no Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PRCE1 – Entrada da PPPN da Carbocloro; PRCE – adjacente a linha do trem na Carbocloro; PMD1 – entrada da Copebrás; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás; PMD5 – Represa da Vale Fertilizantes no Vale do Mogi, PMD7 – Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres e PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi

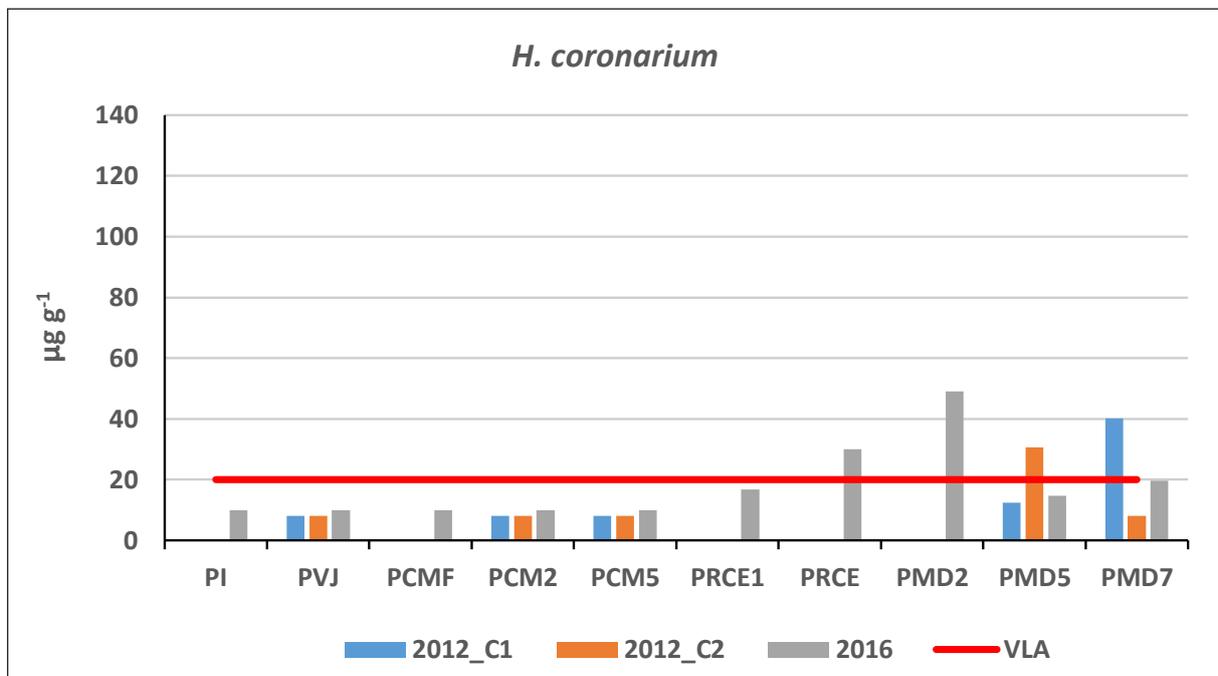
Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.3.3 – Concentração foliar de fluoreto para *Cecropia* sp. (Embaúba) coletadas em 2012 e 2016



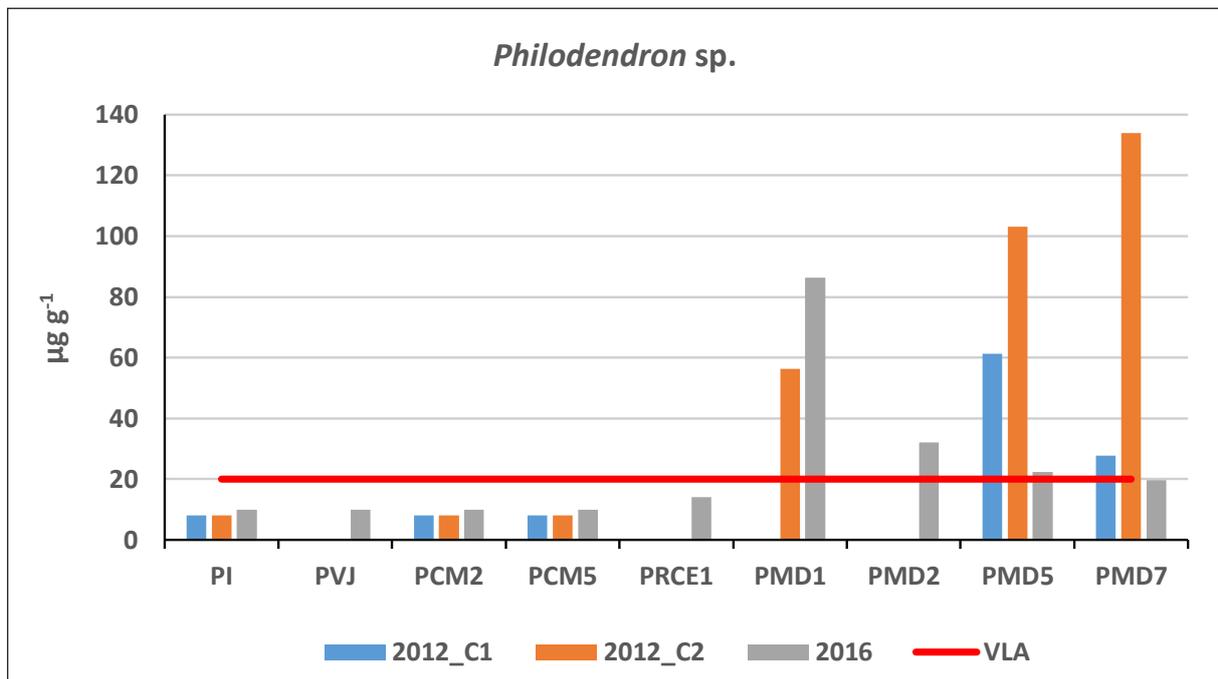
PI – Núcleo Itutinga Pilões; PVJ – Sabesp, Vale do Jurubatuba; PCMF – Flare da RPBC, na base do Caminho do Mar; PCM2 – Caixa 10 no Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PRCE1 – Entrada da PPPN da Carbocloro; PRCE – adjacente a linha do trem na Carbocloro; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás; PMD5 – Represa da Vale Fertilizantes no Vale do Mogi e PMD7 – Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres
Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.3.4 – Concentração foliar de fluoreto para *H. coronarium* (Lírio-do-brejo) coletadas em 2012 e 2016



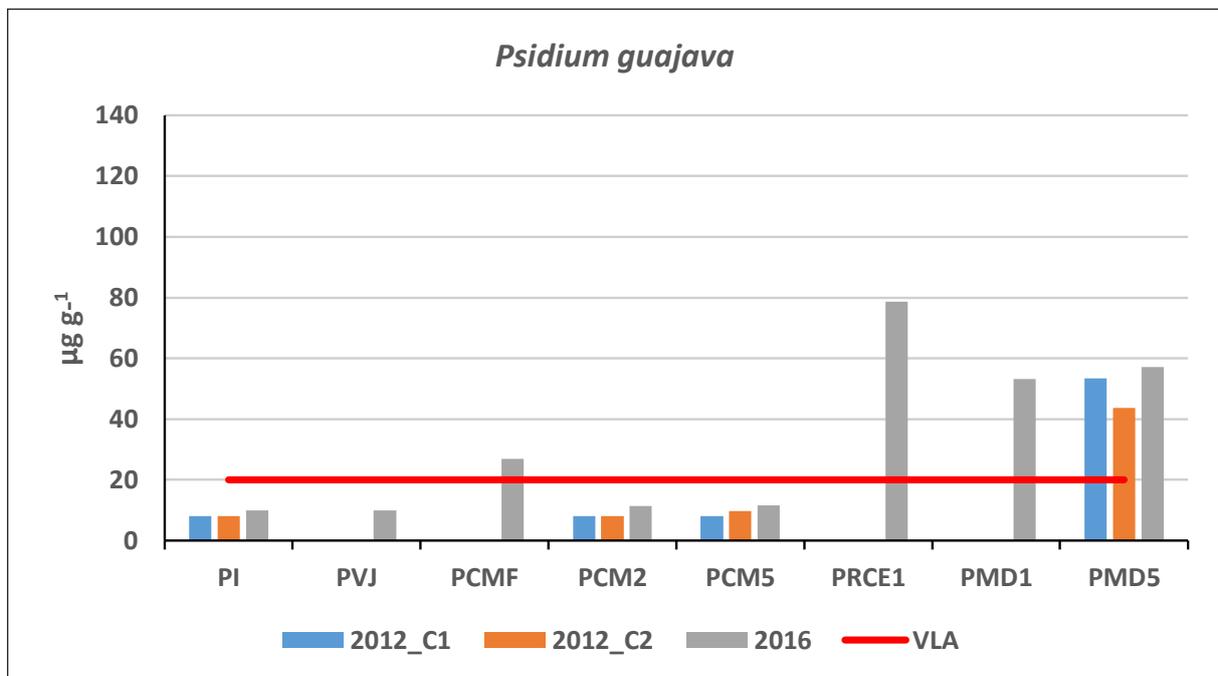
PI – Núcleo Itutinga Pilões; PVJ – Sabesp, Vale do Jurubatuba; PCMF – Flare da RPBC, na base do Caminho do Mar; PCM2 – Caixa 10 no Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PRCE1 – Entrada da PPPN da Carbocloro; PRCE – adjacente a linha do trem na Carbocloro; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás; PMD5 – Represa da Vale Fertilizantes no Vale do Mogi e PMD7 – Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres
Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.3.5 – Concentração foliar de fluoreto para *Philodendron* sp. (Filodendro) coletadas em 2012 e 2016



PI – Núcleo Itutinga Pilões; PVJ – Sabesp, Vale do Jurubatuba; PCM2 – Caixa 10 no Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PRCE1 – Entrada da PPPN da Carbocloro; PMD1 – entrada da Copebrás; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás; PMD5 – Represa da Vale Fertilizantes no Vale do Mogi, PMD7 – Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres
Fonte: CETESB (2018)

Gráfico 4.3.6 – Concentração foliar de fluoreto para *Psidium guajava* (Goiabeira) coletadas em 2012 e 2016



PI – Núcleo Itutinga Pilões; PVJ – Sabesp, Vale do Jurubatuba; PCMF – Flare da RPBC, na base do Caminho do Mar; PCM2 – Caixa 10 no Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PRCE1 – Entrada da PPPN da Carbocloro; PMD1 – entrada da Copebrás e PMD5 – Represa da Vale Fertilizantes no Vale do Mogi
Fonte: CETESB (2018)

5 Síntese dos Resultados

A **Imagem 5.1** mostra a síntese dos resultados do biomonitoramento passivo e ativo para fluoretos obtidos em 2016, conforme critérios descritos a seguir:

Biomonitoramento Passivo:

-  ... até 20% das amostras acima do VLA
-  ... entre 20 e 40% das amostras acima do VLA
-  ... acima de 40% das amostras acima do VLA

Biomonitoramento Ativo:

-  ... acúmulo até 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (VLA) em todas as campanhas
-  ... acúmulo entre 20 e 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ em pelo menos uma campanha
-  ... acúmulo maior do que 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ em pelo menos uma campanha

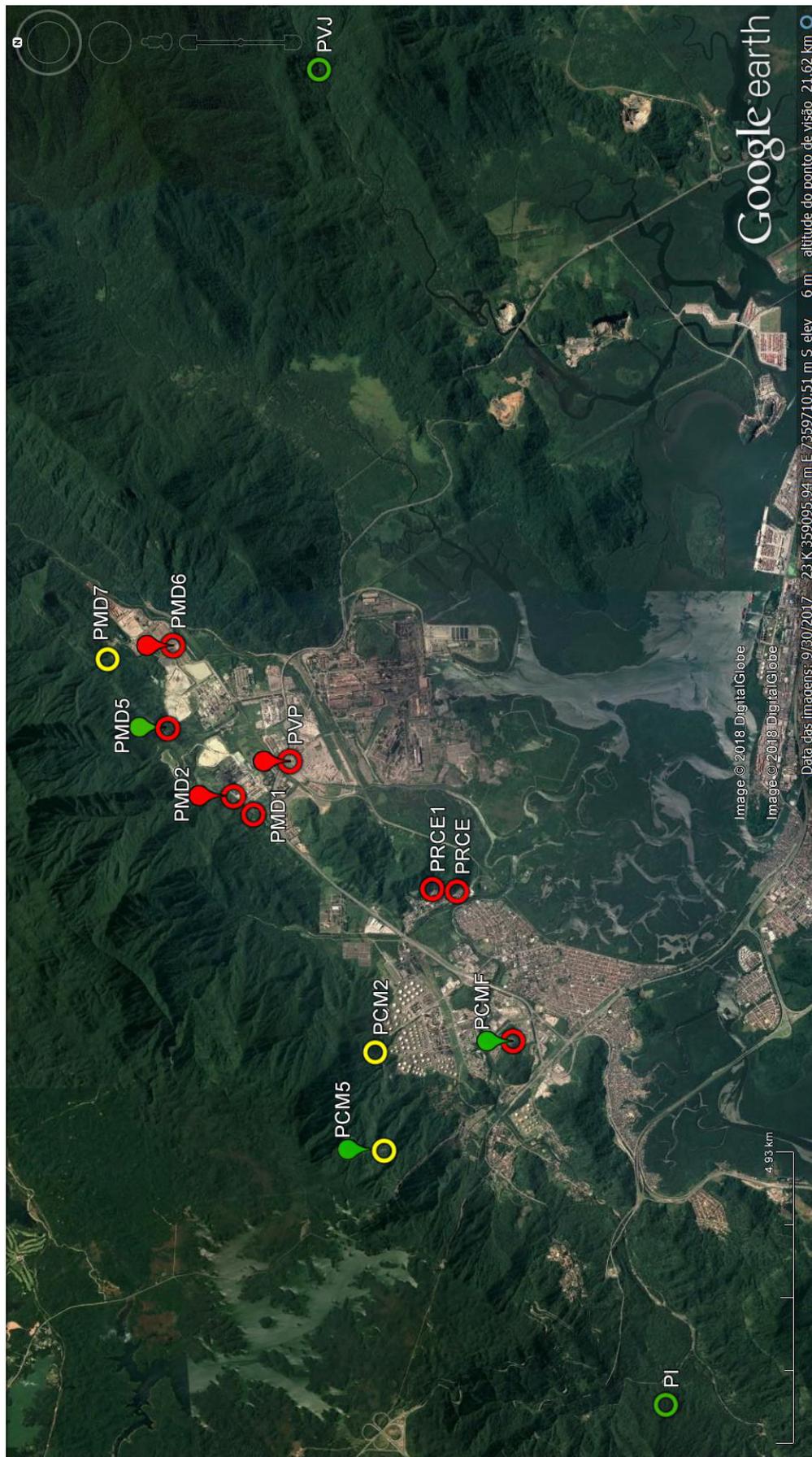
No biomonitoramento passivo, somente os pontos de referência da região (PI e PVJ) estiveram na faixa de menor concentração foliar de fluoreto, três pontos na faixa intermediária (PCM2, PCM5 e PMD7) e seis pontos na faixa de maior concentração (PCMF, PMD1, PMD2, PMD5, PMD6 e PVP). No Vale do Mogi, o ponto com menor concentração de fluoreto nas amostras foliares foi o PMD7 que se encontra mais no fundo do Vale do Mogi e mais distante das fontes de poluição.

No biomonitoramento ativo, três pontos estiveram na faixa de menor concentração foliar de fluoreto, localizando-se dois pontos no Caminho do Mar (PCM5, PCMF) e um no Vale do Mogi (PMD5).

Em 2016, as condições mais críticas, considerando os dois tipos de biomonitoramento, foram observadas na Vila Parisi (PVP) e em dois pontos no Vale do Mogi (PMD2 e PMD6).

Nos pontos PCMF (Caminho do Mar) e PMD5 (Vale do Mogi), houve respostas diferentes entre os critérios do biomonitoramento passivo e ativo, com uma resposta crítica para o biomonitoramento passivo e uma absorção baixa para o biomonitoramento ativo. Essa condição, obtida nestas duas regiões, pode estar associada com uma diminuição da presença de fluoreto nas plantas durante o período das campanhas, uma vez que o biomonitoramento passivo leva em consideração uma exposição mais longa das plantas, enquanto que o biomonitoramento ativo considera a condição mais atual.

Imagem 5.1 – Síntese dos resultados do biomonitoramento de fluoretos, no município de Cubatão – 2016



PI – Núcleo Itutinga Pilões; PVJ – Sabesp, Vale do Jurubatuba; PCMF – Flare da RPPC, na base do Caminho do Mar; PCM2 – Caixa 10 no Caminho do Mar; PCM5 – Rancho da Maioridade no Caminho do Mar; PRCE1 – Entrada da PPPN da Carbocloro; PRCE – adjacente a linha do trem na Carbocloro; PMD1 – entrada da Copebrás; PMD2 – Estrada René Fonseca com Copebrás; PMD5 – Represa da Vale Fertilizantes no Vale do Mogi; PMD6 – Estação Telemétrica no Vale do Mogi; PMD7 – Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres e PVP – Estação Telemétrica Vila Parisi

Fonte: Imagem Satélite do Google Earth de 30/12/2016 adaptada por CETESB (2018)

A **tabela 5.1** mostra a comparação dos resultados de 2012 com 2016 tanto do biomonitoramento passivo como do ativo. Os critérios para a classificação dos resultados são aqueles utilizados na elaboração da **Imagem 5.1**.

Tabela 5.1 – Síntese dos resultados do biomonitoramento de fluoretos no município de Cubatão – 2012 e 2016

Região	Ponto	2012		2016	
		Passivo	Ativo	Passivo	Ativo
Vale do Pilões	PI (referência)				na
Caminho do Mar	PCM2				na
	PCM5		na		
	PMD2	na	na		
Vale do Mogi	PMD5				
	PMD6				
	PMD7				na
Vila Parisi	PVP				

na - não avaliado

Fonte: CETESB (2018)

Os resultados indicaram relativa estabilidade da condição no Caminho do Mar e Vila Parisi.

A melhoria dos resultados no Vale do Mogi ocorreu na porção mais a nordeste, evidenciado pelo biomonitoramento ativo no PMD5 e passivo no PMD7. Esta melhoria não foi observada no PMD6.

6 Considerações Finais

A medição das taxas de fluoreto e o biomonitoramento realizado em 2016 dão continuidade ao diagnóstico ambiental das concentrações de fluoretos na atmosfera provenientes do Polo Industrial de Cubatão e de seu potencial de fitotoxicidade.

As taxas de fluoretos sofreram uma redução significativa da campanha de monitoramento realizada em 2000 para as campanhas seguintes, caindo de 1252 para 162 em 2008, 167 em 2012 e 175 em 2016, unidades expressas em $\mu\text{gF}/100 \text{ cm}^2 \cdot 30 \text{ dias}$ no Vale do Mogi. Em Vila Parisi, observou-se a redução gradual nas taxas, de 945 $\mu\text{gF}/100 \text{ cm}^2 \cdot 30 \text{ dias}$ em 2000, para 537, 408 e 371 $\mu\text{gF}/100 \text{ cm}^2 \cdot 30 \text{ dias}$, nas campanhas de 2008, 2012 e 2016, respectivamente.

A redução mais significativa no Vale do Mogi do que em Vila Parisi, refletiu a variação das estimativas de emissão de fluoreto das fontes próximas às estações.

Entretanto, ao se comparar os resultados dos monitoramentos efetuados ao longo do tempo, deve-se levar em conta que as condições atmosféricas de dispersão dos poluentes nos diferentes anos também têm influência nos resultados observados.

Os resultados do biomonitoramento da vegetação mostraram melhoria das concentrações foliares de fluoreto no Vale do Mogi, principalmente na sua porção mais a nordeste e também na Vila Parisi, embora o potencial de fitotoxicidade continue elevado nessas regiões.

O novo ponto de medição de taxas e biomonitoramento ativo (PMD2), localizado na porção sudoeste do Vale do Mogi, apresentou grande potencial de fitotoxicidade e elevadas taxas de fluoreto atmosférico.

Os resultados do biomonitoramento passivo, na margem esquerda do Rio Cubatão, que foram monitorados pela primeira vez em 2016, mostram que a área de influência das fontes emissoras é maior do que o esperado, indicando a necessidade da inclusão desta área nas futuras campanhas de monitoramento.

Os resultados indicam que valores de taxas inferiores a 100 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30 \text{ dias}$ em geral propiciam acúmulo foliar de fluoreto inferior ao valor limite adotado de fitotoxicidade. No entanto, alguns resultados que não seguiram este padrão mostraram que outros parâmetros também são importantes, como fatores meteorológicos, picos de emissão, entre outros. Neste monitoramento, verificou-se que a pluviosidade total foi inversamente relacionada ao incremento foliar de fluoreto no biomonitoramento ativo.

Em 2012, foi verificada tendência de acumulação de fluoreto foliar associada à cota topográfica, o que levou à alteração de um ponto no biomonitoramento ativo. No entanto, os resultados de 2016 não evidenciaram esta tendência.

Os resultados apresentados mostram que embora tenha ocorrido uma melhora ao longo do tempo, há necessidade de aprimoramento das medidas de controle para a diminuição da poluição atmosférica por fluoretos.

Referências

AB'SABER, A. A Serra do Mar na região de Cubatão: avalanches de janeiro de 1985 – a ruptura do equilíbrio ecológico da Serra de Paranapiacaba e a poluição industrial. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1987, São Paulo. **Síntese dos conhecimentos...** São Paulo: ACIESP, v. 2, p.74-116, 1987.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals.** 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 2001.

AIDAR, M.P.M.; POMPÉIA, S.L.; CHIMELO, J.P. Espécies arbóreas da Serra do Mar sensíveis à poluição atmosférica do Pólo Industrial de Cubatão. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: SMA/CETESB, 1988.

AMARAL, F.C.S. **Efeito do flúor sobre o alumínio e o fósforo em um podzólico vermelho-amarelo e sua acumulação em algumas espécies vegetais.** 1997. 118 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/73819/1/Tese-Fernando-Cesar.pdf>>. Acesso em: jun. 2018.

AOAC.1988. Fluoride in Plants. Potentiometric method (975.04). Official Methods of Analysis. AOAC. Gaithersburg Maryland, USA.

ARDNT, U.; FLORES, F., WEINSTEIN, L. **Efeitos do flúor sobre as plantas: diagnose de danos na vegetação do Brasil.** Porto Alegre: Ed. UFRGS, 1995. 153 p.

CETESB. **Curso diário do grau de abertura estomática da espécie bioindicadora *Cordyline terminalis*.** São Paulo, 1996.

CETESB. **Avaliação dos fluoretos gasosos na atmosfera da região de Cubatão 2000.** São Paulo, 2001. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/Veg_Web_24-04.pdf>. Acesso em: jun. 2018.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2009.** São Paulo: CETESB, 2011. 234p. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: jun. 2018.

CETESB. **Revisão da metodologia de monitoramento ativo de fluoreto com o bioindicador *Cordilyne terminalis*.** São Paulo, 1998. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: jun. 2018.

CETESB. **Biomonitoramento da vegetação na região de Cubatão: fluoreto, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel 2012 – 2013.** São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: jun. 2018.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2016**. São Paulo, 2017. 198p. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>. Acesso em: jun. 2018.

DAEE. **Hidrologia**: banco de dados hidrológicos. Versão 171017.1. São Paulo, [2117?]. 1 banco de dados. Disponível em: <<http://www.hidrologia.dae.sp.gov.br/>>. Acesso em: jun. 2018.

DOMINGOS, M., KLUMPP, A.; KLUMPP, G. Air pollution impact on the Atlantic Forest in the Cubatão region, SP, Brazil. **Ciência e Cultura**, São Paulo: SBPC, v. 50, p. 230-36, 1998.

DOMINGOS, M.; LOPES, M.I.M.S.; VUONO, Y.A. Revista Brasileira de Botânica = Brazilian Journal of Botany, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 77-85, mar. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-84042000000100009&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: jun. 2018.

FIALHO, R. C. **Acumulação foliar de fluoretos e seu significado ecológico em espécies arbóreas da Mata Atlântica, Cubatão - SP**. 1997. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

FISCHER, R. et al. The conditions of forests in Europe: 2012 executive report. Hamburg: ICP Forests, 2012. 24 p. Disponível em: <www.icp-forests.org/pdf/ER2012.pdf>. Acesso em: jun. 2018.

GARREC, J.P.; PLEBIN, R.; LHOSTES, A.M. Influence du fluor sur la composition minerale d' aiguilles poluées de sapin (*Abies alba* Mill.). **Environm. Pollut.**, Oxford, GB, v. 13, n. 3, p. 159-167, July 1977.

GHOLAMI, A.; AMINI, H.; KAR, S. Appraisal of berry tree (*Morus alba*) as a biomonitor of heavy metal contamination in Esfahan, Iran. **IJACS Journal - International Journal of Agriculture and Crop Sciences**, Cairo, v. 4, n. 9, p. 578-581, 2012.

JACOBSON, J.S.; HILL, A.C. **Recognition of air pollution injury to vegetation: a pictorial atlas**. Pittsburg: Air Pollution Control Association, 1970. (TR 7 Agricultural Committee. Informative Report, 1)

JACOBSON, J.S. et al. The accumulation of fluorine by plants. **Journal of Air Pollution Control Association**, Pittsburgh, v. 16, n. 8, p. 412-417, 1966. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1966.10468494?needAccess=true>>. Acesso em: fev. 2014.

KLUMPP, A. et al. Plants as Bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complexo of Cubatão, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 85, p. 109-116, 1994.

KLUMPP, A. et al. VEGETAÇÃO. In: KLOCKOW, D.; VAUTZ, W.; TARGA, J.H. (Ed.). **A poluição atmosférica e os danos à vegetação dos trópicos: a Serra do Mar como um exemplo**. São Paulo: SMA/CETESB, 1997, p.151-196.

KLUMPP, A. et al. Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede européia para avaliação da qualidade do ar... Revista Brasileira da Botânica = Brazilian Journal of Botany, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 511-518, dez. 2001. Supl. 0. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbb/v24n4s0/9472.pdf>>. Acesso em: jun. 2018.

MACÊDO, L.S.; MORRIL, W.B.B. Toxicidade dos metais no solo e nas plantas: uma revisão de literatura. **Technol. & Ciên. Agropec.**: Revista, João Pessoa, v.2, n.2, p.39-42, jun. 2008. Disponível em: <<http://revistatca.pb.gov.br/edicoes/volume-02-2008/volume-2-numero-2-junho-2008/sumario-v2-n2>>. Acesso em: jun. 2018.

McCUNE, D.C.; SILBERDMANN, D. H.; WEINSTEIN, L.H. Effects of relative humidity and free water on the phytotoxicity of hydrogen fluoride and cryolite. In: IUPPA WORD CLEAN AIR CONGRESS, 4: 4. 1977, Tokyo, **Proceeding**... Tokyo: Japanese Union of Air Pollution Prevention Association, 1977. p. 116-119.

POMPÉIA, S.L; AIDAR, M.P.M.; SUGIYAMA, M.; KIRIZAWA, M.; LOPES, E.A.; CHIEA, S.A.C.; GAETA, M.M.; MENDONÇA, R.R.; SINISGALLI, P.A.A. Plantas da Serra do Mar resistentes e tolerantes à poluição atmosférica do Pólo Industrial de Cubatão. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1., 1988, São Paulo. **Anais**... São Paulo: SMA/CETESB, 1988.

TAYLOR, O. C. Acute responses of plants to aerial pollutants. In: NAEGELE, J.A. (Ed.). **Air pollution damage to vegetation**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1973. Chap. 2, p. 9-20, (Advances Chemical Series, 122).

TRESHOW, M.; PACK, M. R. Fluoride. In: JACOBSON, J.S.; HILL, A.C. **Recognition of air pollution injury to vegetation: a pictorial atlas**. Pittsburg: Air Pollution Control Association, 1970. p. D1-D77. (TR 7 Agricultural Committee. Informative Report, 1)

TURAN, D. et al. The use of olive tree (*Olea europaea L.*) leaves as a bioindicator for environmental pollution in the Province of Aydın, Turkey. **Environmental Science and Pollution Research**, New York, v. 18, n. 3, p. 355–364, mar. 2011.

WEINSTEIN, L.H. Fluoride and plant life. **J. Occup. Med.**, Chicago, IL, v. 19, n.1, p. 49-78, jan. 1977.

WEINSTEIN, L.H.; DAVISON, A. **Fluorides in the environment: effects on plants and animals**. Wallingford, UK: CABI, 2004. 287 p.

Anexos

ANEXO A - Registro fotográfico

Foto 1 – Amostragem Passiva na Copebrás



Fonte: CETESB (2018)

Foto 2 – Amostragem Passiva no Caminho do Mar



Fonte: CETESB (2018)

Foto 3 – Manuseio das amostras após a coleta



Fonte: CETESB (2018)

Foto 4 – Vila Parisi – Camp. 2



Fonte: CETESB (2018)

**Foto 5 – Telemétrica no Vale do Mogi –
Camp. 2**



Fonte: CETESB (2018)

**Foto 6 – Represa da Vale Fertilizantes –
Camp. 2**



Fonte: CETESB (2018)

Foto 7 – Copebrás – Camp. 2



Fonte: CETESB (2018)

Foto 8 – Copebrás – Camp. 2



Fonte: CETESB (2018)

Foto 9 – Copebrás – Camp. 3

Fonte: CETESB (2018)

Foto 10 – Rancho da Maioridade – Camp. 2

Fonte: CETESB (2018)

Foto 11 – Amostrador passivo das taxas atmosféricas de fluoretos no Rancho da Maioridade

Fonte: CETESB (2018)

Foto 12 – Fotos dos vasos expostos e do Flare no PCMF



Fonte: CETESB (2018)

Foto 13 – Lavagem das folhas

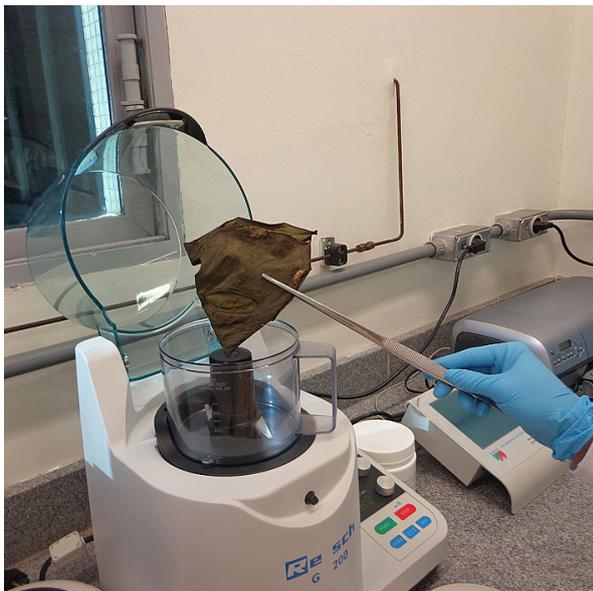


Fonte: CETESB (2018)

Foto 14 – Secagem das folhas



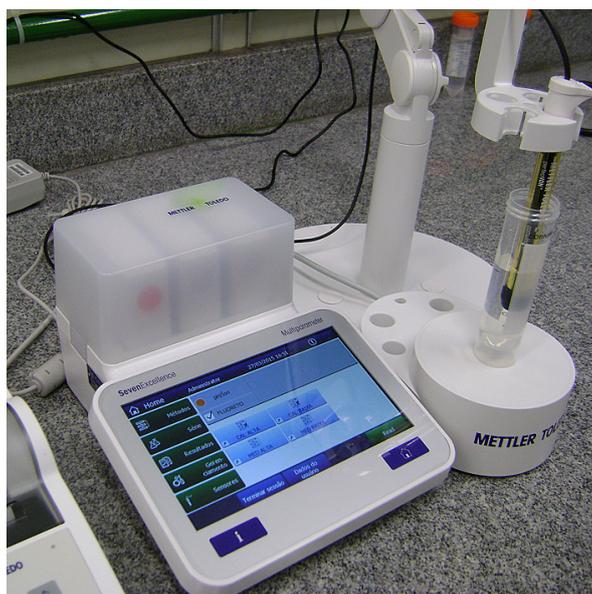
Fonte: CETESB (2018)

Foto 15 – Moagem das amostras vegetais

Fonte: CETESB (2015)

Foto 16 – Extração de amostras

Fonte: CETESB (2015)

Foto 17 – Determinação de fluoreto nas amostras

Fonte: CETESB (2015)

ANEXO B

Tabela 1 – Valores brutos das concentrações foliares de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) em *Cordyline terminalis* (Dracena) obtidas nas três campanhas de biomonitoramento ativo de 2016

Pontos Biomonitoramento Ativo	1º Campanha Julho			2º Campanha Agosto			3º Campanha Setembro		
	Inicial	21 dias	Acumulado	Inicial	21 dias	Acumulado	Inicial	21 dias	Acumulado
PCMF (Caminho do Mar)	12,7	17,6	4,9	<10,0	<10,0	0	11,2	<10,0	0
	<10,0	<10,0	0	<10,0	<10,0	0	14,2	25,8	11,6
	<10,0	<10,0	0	17,3	<10,0	0	13,4	24,1	10,7
PCM5 (Caminho do Mar)	12,9	<10,0	0	<10,0	<10,0	0	<10,0	<10,0	0
	10	<10,0	0	12,8	<10,0	0	<10,0	<10,0	0
	<10,0	<10,0	0	<10,0	<10,0	0	<10,0	<10,0	0
PMD2 (Vale do Mogi)	<10,0	117	107	<10,0	17,6	7,6	<10,0	38,5	28,5
	<10,0	113	103	<10,0	15,4	5,4	17,6	45,6	28,0
	<10,0	86,4	76,4	<10,0	<10,0	0	<10,0	34,9	24,9
PMD5 (Vale do Mogi)	<10,0	33,7	23,7	<10,0	<10,0	0	<10,0	16,4	6,4
	<10,0	28	18	<10,0	<10,0	0	<10,0	<10,0	0
	<10,0	25,4	15,4	<10,0	13,2	3,2	<10,0	<10,0	0
PMD6 (Vale do Mogi)	13,1	92,1	79,0	<10,0	19,3	9,3	<10,0	30,5	20,5
	<10,0	54,6	44,6	<10,0	19,0	9,0	12,4	48,1	35,7
	11,4	89,2	77,8	<10,0	15,7	5,7	11,2	35,3	24,1
PVP (Vila Parisi)	<10,0	93,1	83,1	15,4	12,8	0	12	55,9	43,9
	<10,0	70	60	<10,0	12,8	2,8	<10,0	68	58
	<10,0	102	92	<10,0	16,4	6,4	<10,0	61,3	51,3

Fonte: CETESB (2018)



CETESB



Sistema Ambiental Paulista



GOVERNO DO ESTADO
DE SÃO PAULO

ISBN 978-85-9467-060-1