

**PROPOSTA DE UM MÉTODO DE AMOSTRAGEM DE BAIXO
CUSTO PARA A DETERMINAÇÃO DE FLUORETO
INORGÂNICO ATMOSFÉRICO.**

PATRICIA DA SILVA TRENTIN

**Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Saúde Ambiental
da Faculdade de Saúde Pública da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Grau de Mestre.**

Área de concentração: Saúde Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Jaim Lichtig

São Paulo

2003

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processos fotocopiadores.

Assinatura:

Data:

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à **Deus**, por ter me dado a vida, a maior de todas as dádivas. Por ter me dado saúde, inteligência e oportunidades para que pudesse seguir meu caminho.

Ao meu pai **Orlando**, que embora tenha falecido em minha infância, muito me ensinou pelo exemplo de vida.

À minha mãe **Janete**, que sempre esteve ao meu lado, em todos os momentos de minha vida, e que sempre respeitou e apoiou as minhas escolhas e opções.

À minha irmã **Luciana**, pela pessoa maravilhosa que é, pelo companheirismo e amizade.

Ao meu esposo **Carlos**, pelo carinho, companheirismo, incentivo nos momentos difíceis e apoio irrestrito em todos os sentidos.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Jaim Lichtig**, por realmente me orientar em todos os aspectos deste trabalho.

Aos meus gerentes da CETESB, **Engº. Marco Antonio Gunther** e **Engº. Roberto Kenji Suhara**, pelo incentivo na fase inicial deste trabalho.

Ao meu gerente da CETESB e amigo pessoal, **Engº. Alcides Diniz Garcia Júnior**, pelo apoio nas diversas fases deste trabalho, em especial pelos relevantes esclarecimentos técnicos.

Ao amigo **Quím. Gilson Alves Quináglia**, Mestre em Saúde Ambiental, pela importante ajuda na revisão final do texto.

Aos meus amigos do projeto CETESB/JICA, em especial à **Farm. Rosana Maria de Macedo Borges**, que me ensinou que nunca devemos desistir de nossos objetivos.

Aos meus gerentes da CETESB, **Quím. Jesuíno Romano** e **Quím. Cláudio Darwin Alonso**, sem o apoio dos quais não seria possível a concretização deste trabalho.

À minha gerente atual da CETESB, responsável pelo Setor de Amostragem e Análise do Ar, **Quím. Maria Helena Ribeiro B. Martins**, pelo apoio fundamental no esboço, idealização e concretização deste trabalho, além da revisão técnica do texto.

Aos meus colegas do Setor de Amostragem e Análise do Ar, **Carlos, Cristiane, Hilton, João, Maria Cristina, Maria José, Nelson** e **Viviane**, que me auxiliaram, tanto na fase de amostragem como na fase de laboratório deste trabalho, além das esclarecedoras discussões técnicas.

Ao gerente do Setor de Ecossistemas Terrestres, **Biól. Rodrigo Fialho Coelho**, pela ajuda sobre os efeitos dos fluoretos à vegetação.

Ao gerente do Setor de Meteorologia da CETESB, **Ricardo Anazia**, pela ajuda na interpretação dos dados meteorológicos.

Aos funcionários das Agências Ambientais da CETESB de Limeira e Piracicaba, em especial ao **Engº. Aldo José Colabone** e **Moraci Gonçalves de Oliveira**, pela importante ajuda logística nas etapas de amostragem deste trabalho.

À **UNESP de Rio Claro**, pelo fornecimento dos dados pluviométricos.

E à todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, os aspectos relacionados à poluição atmosférica têm tido grande destaque, em função do crescimento e diversificação das fontes emissoras, e dos danos à saúde humana e ao meio ambiente advindos destes poluentes.

Alguns dos poluentes que podem ser encontrados na atmosfera são os fluoretos, que são emitidos naturalmente para a atmosfera principalmente pelos vulcões, e como derivado da atividade humana por um grande número de atividades industriais.

Os fluoretos inorgânicos atmosféricos são fortes agentes fitotóxicos, causando diversos danos às espécies vegetais, mesmo em concentrações da ordem de poucos $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Além disso, em concentrações elevadas, este poluente pode também ser agressivo à saúde humana, embora estudos recentes mostrem que a maioria da população está protegida de sua influência.

A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), que é a Agência Ambiental do Estado de São Paulo, tem reunido esforços no sentido de identificar e monitorar as concentrações atmosféricas deste poluente nas regiões do Estado de São Paulo onde se concentram as principais fontes emissoras destes produtos.

O procedimento utilizado pela CETESB para amostragem destes compostos na atmosfera é o método do tubo de vidro impregnado internamente com bicarbonato de sódio, que embora seja um método reconhecido pela ASTM (American Society for Testing and Materials), apresenta algumas limitações de ordem operacional.

O objetivo deste trabalho foi propor um método de amostragem alternativo para a coleta destes poluentes, usando como princípio o método automático de fita dupla, também reconhecido pela ASTM.

Para isso, o amostrador proposto foi comparado com o amostrador padrão, em campanhas de amostragens diferentes, realizadas em áreas do Estado próximas a fontes significativas de fluoretos. A primeira campanha teve o objetivo de avaliar a equivalência entre os métodos, a segunda de medir a precisão dos dois métodos e a terceira de verificar a eficácia de retenção de fluoretos gasosos no amostrador proposto.

Os resultados mostraram que não há diferenças estatisticamente significantes entre os métodos, embora o método proposto apresente algumas limitações em determinadas condições de amostragem. Este trabalho propõe algumas modificações no método, a fim de solucionar estas limitações.

SUMMARY

In the last years, aspects related to the air pollution have been highlighted wildly in function of the increase and diversification of the emission sources as well as damages to the human health and environmental impact caused by these pollutants.

Some of the pollutants found in the atmosphere are called fluorides. These compounds are naturally emitted to the atmosphere mostly from volcanos and human activities besides a large number of industrial activities.

The inorganics fluorides are strong phytotoxic agents that cause several injuries to the plants even in low concentrations, in the range of few $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Moreover, at high concentrations these pollutants can be aggressive to human health, although recent studies show that the majority of the population is protected of its influence.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), the Environmental Agency of São Paulo State has been making efforts to identify and to monitor atmospheric concentrations of these pollutants in regions of São Paulo State where most of the emission sources are significant.

The procedure used by CETESB for sampling these compounds in the atmosphere is the "sodium bicarbonate-coated glass tube and particulate filter method". Although this method is recognized by ASTM (American Society Testing and Materials) it presents some limitations of practical order.

The purpose of this work is to provide an alternative method for sampling and collection of these pollutants using automatic double paper tape method, that is also recognized by ASTM.

For this work, the sampler proposed was compared to the standard sampler in different sampling campaigns done in areas of the São Paulo State near significant sources of fluorides emission. The objective of the first campaign was to evaluate equivalence between the methods, second was to measure the precision of the two methods and third was to verify the effectiveness of gaseous fluorides retention in the proposed sampler.

The results obtained showed that there were not significant statistic differences between the methods, although the proposed method presents limitations in some sampling conditions. This paper propose some modifications in the method, in order to resolve these limitations.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE SIGLAS	v
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	03
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	04
3.1 A ATMOSFERA	04
3.2 POLUENTES ATMOSFÉRICOS	07
3.3 FLÚOR E FLUORETOS NA ATMOSFERA	10
3.3.1 Principais fontes de emissão de fluoretos na atmosfera	13
3.3.2 Níveis de fluoretos na atmosfera	18
3.3.3 Efeitos dos fluoretos sobre a vegetação	22
3.3.4 Efeitos dos fluoretos sobre a saúde humana	25
3.3.5 Padrões de qualidade do ar para fluoreto	29
3.4 MÉTODOS PARA A AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE FLUORETO NA ATMOSFERA	32
3.4.1 Conceitos gerais de amostragem de poluentes atmosféricos	32
3.4.2 Métodos de amostragem de fluoretos atmosféricos	33
3.4.2.1 Métodos de amostragem ativa	34
3.4.2.1.1 Método do tubo de difusão	39
3.4.2.1.2 Método do amostrador automático de fita dupla	45
3.4.2.2 Métodos de amostragem passiva	47
3.4.3 Métodos de preparação de amostras para análise de fluoretos	51
3.4.4 Métodos de análise de fluoretos	52
3.4.4.1 Métodos titulométricos	52
3.4.4.2 Métodos colorimétricos	53
3.4.4.3 Métodos potenciométricos	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1 METODOLOGIA	58
4.2 DESENVOLVIMENTO DO AMOSTRADOR	60
4.3 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE	66
4.3.1 Preparação do amostrador logo após a amostragem	66
4.3.2 Equipamentos.....	67
4.3.3 Reagentes	67
4.3.4 Extração dos filtros amostrados	69
4.3.4.1 Fluoreto particulado	69
4.3.4.2 Fluoreto gasoso	69
4.3.5 Análise	70
4.3.5.1 Preparação do potenciômetro	70
4.3.5.2 Construção da curva de	70

calibração.....	71
4.3.5.3 Estimativa do limite de detecção do método	71
4.3.6 Cálculos	73
4.4. SELEÇÃO DAS ÁREAS PARA AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA.	76
4.4.1 Caracterização da região de amostragem	76
4.4.2 Seleção dos pontos de amostragem da 1ª campanha	78
4.4.3 Seleção do ponto de amostragem da 2ª e 3ª campanhas	81
4.5 AMOSTRAGEM	83
4.5.1 Amostragens da 1ª campanha	84
4.5.2 Amostragens da 2ª e 3ª campanhas	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	89
5.1 Resultados da 1ª campanha	89
5.2 Resultados da 2ª campanha	96
5.3 Resultados da 3ª campanha	108
6. CONCLUSÕES	109
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Concentrações e tempos de residência dos gases constituintes da atmosfera.....	05
Tabela 2	- Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera	09
Tabela 3	- Emissões de fluoretos atmosféricos por fontes industriais nos Estados Unidos e Canadá	18
Tabela 4	- Concentrações de fluoretos atmosféricos no Vale do Mogi-Cubatão nos anos de 1985, 1992 e 1998	21
Tabela 5	- Concentrações de fluoretos atmosféricos na cidade de Alumínio, no Estado de São Paulo, entre os meses de setembro e dezembro de 1992	21
Tabela 6	- Resumo dos padrões oficiais para ambientes ocupacionais e limites de toxicidade humana para o fluoreto de hidrogênio (HF), os fluoretos na forma iônica (F⁻) e o flúor (F₂), em mg/m³ de ar atmosférico	29
Tabela 7	- Padrões de qualidade do ar/valores de referência para fluoretos gasosos (µg/m³) e níveis de fluoreto na vegetação (µg/g peso seco), em alguns lugares do mundo	31
Tabela 8	- Valores para t-Student em função do número de replicatas	72
Tabela 9	- Localização dos pontos de amostragem de taxas de fluoretos atmosféricos no município de Cordeirópolis	79
Tabela 10	- Localização dos pontos de amostragem de taxas de fluoretos atmosféricos no município de Santa Gertrudes ...	81
Tabela 11	- Resultados de fluoretos gasosos e particulados obtidos com os amostradores de tubo de difusão e filtro duplo no ponto C1	89
Tabela 12	- Resultados de fluoretos gasosos e particulados obtidos com os amostradores de tubo de difusão e filtro duplo no ponto C2	90

Tabela 13	- Resultados de fluoretos gasosos e particulados obtidos com os amostradores de tubo de difusão e filtro duplo no ponto C3	91
Tabela 14	- Resultados do teste t-Student para os amostradores do tubo de difusão e filtro duplo	92
Tabela 15	- Resultados de fluoretos gasosos e particulados obtidos com os amostradores do tubo de difusão e de filtro duplo no município de Santa Gertrudes	96
Tabela 16	- Resultados do teste F para os amostradores do tubo de difusão e de filtro duplo, entre as amostras em triplicatas de fluoretos gasosos coletadas em Santa Gertrudes	98
Tabela 17	- Dados de velocidade de vento e precipitação atmosférica no período de amostragem	104
Tabela 18	- Concentração de fluoretos gasosos no 1º e no 2º filtro, e de fluoretos particulados	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fração de partículas separadas por difusão e sedimentação em tubo em função do tamanho das partículas	42
Figura 2	- Esquema simplificado de um amostrador tipo tubo de difusão	43
Figura 3	- Esquema de um amostrador automático de fita dupla	46
Figura 4	- Esquema do amostrador de fluoretos atmosféricos de filtro duplo	62
Figura 5	- Corte do papel Whatman nº42 em discos de 47mm de diâmetro	63
Figura 6	- Impregnação dos discos com soluções ácida e básica	63
Figura 7	- Secagem dos discos impregnados em dessecador	63
Figura 8	- Montagem do amostrador colocando-se o filtro de NaOH ...	63
Figura 9	- Montagem do amostrador colocando-se o filtro de ácido cítrico	63
Figura 10	- Amostrador pronto	63
Figura 11	- Esquema do trem de amostragem	65
Figura 12	- Curva de calibração típica de análise de fluoretos por potenciometria	71
Figura 13	- Preparação dos filtros amostrados para análise	74
Figura 14	- Retirada dos filtros para extração	74
Figura 15	- Colocação os filtros dobrados no tubo de ensaio	75
Figura 16	- Adição de TISAB	75
Figura 17	- Extração dos filtros em ultrassom	75
Figura 18	- Análise potenciométrica dos extratos	75
Figura 19	- Mapa de localização dos Municípios de Santa Gertrudes e Cordeirópolis no Estado de São Paulo	76
Figura 20	- Classificação dos pontos de amostragem de fluoretos no Município de Cordeirópolis, por cores relacionadas a faixas, expressas em $\mu\text{gF}^-/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$	80

Figura 21	- Classificação dos pontos de amostragem de fluoretos no Município de Santa Gertrudes, por cores relacionadas a faixas, expressas em $\mu\text{gF}^-/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$	82
Figura 22	- Vista geral dos amostradores utilizados na 2^a e 3^a campanhas de amostragem	86
Figura 23	- Vista interna da casinha de proteção do trem de amostragem	86
Figura 24	- Vista do amostrador de fita duplo interno à proteção de PVC	87
Figura 25	- Vista dos 3 amostradores de fita duplo em paralelo	87
Figura 26	- Vista dos amostradores de tubo de difusão	88
Figura 27	- Gráfico de comparação entre as concentrações de fluoretos gasosos obtidas com os métodos do tubo de difusão e do filtro duplo	99
Figura 28	- Gráfico de comparação entre as concentrações de fluoretos particulados obtidas com os métodos do tubo de difusão e do filtro duplo	100
Figura 29	- Gráfico de comparação entre as concentrações totais de fluoretos obtidos com os métodos do tubo de difusão e do filtro duplo	101

LISTA DE SIGLAS

ACGIH	- Conferência Americana dos Higienistas Governamentais
APHA	- Associação Americana de Saúde Pública
ASTM	- Sociedade Americana de Testes e Materiais
CFC	- Clorofluorcarbono
IDLH	- Imediatamente perigoso à vida e à saúde
LC_{Lo}	- Menor concentração letal para a população exposta
LC₁₀₀	- Concentração letal para 100% da população exposta
LDM	- Limite de Detecção do Método
NIOSH	- Instituto Nacional Americano de Saúde e Segurança Ocupacional
OSHA	- Administração de Saúde e Segurança Ocupacional
STEL	- Limite de exposição por curto tempo
TISAB	- Tampão de ajuste da força iônica
TWA	- Concentração média temporal
USEPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
WHO	- Organização Mundial de Saúde

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é um sistema extremamente complexo, composto por gases e material particulado, formado por uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que tanto fontes naturais quanto antropogênicas contribuem para esta mistura.

Alguns dos compostos que podem ser encontrados na atmosfera são os fluoretos, que podem se apresentar sob a forma de fluoretos gasosos ou particulados. Estes compostos são lançados naturalmente para a atmosfera pelas emissões vulcânicas e, como derivado da atividade humana, principalmente pelas indústrias de processamento de alumínio, ferro, aço, vidros e rochas fosfáticas.

A importância da determinação de fluoretos atmosféricos baseia-se no fato de que estes poluentes são danosos à saúde humana, além de serem fortes agentes fitotóxicos, causando danos às plantas, que vão desde alterações metabólicas, lesões foliares, redução no crescimento e no desenvolvimento, até prejuízos ao ecossistema como um todo. Segundo a literatura, os fluoretos gasosos, basicamente o fluoreto de hidrogênio (HF), são mais agressivos que os fluoretos particulados.

Dentre os procedimentos empregados para a amostragem de fluoretos na atmosfera, são basicamente utilizados os métodos de amostragem passiva e ativa. Os amostradores passivos, assim chamados por não utilizarem energia elétrica ou qualquer outro mecanismo de propulsão para a coleta, podem ser úteis para indicar as concentrações médias de fluoretos, mas não são adequados para acusar episódios agudos de poluição do ar.

Os amostradores ativos são aqueles que forçam a passagem da corrente de ar através de materiais que retenham os fluoretos. Eles têm a capacidade de amostrar quantidades de ar maiores que os amostradores passivos, o que é importante para a detecção de níveis menores de fluoretos, que são mais adequados para indicar episódios de poluição do ar.

Dentre os amostradores ativos, os mais utilizados são:

- a) os tubos de vidro impregnados com bicarbonato de sódio, método este conhecido como método do tubo de difusão;
- b) o método automático de fita dupla, que basicamente promove a separação e coleta de fluoreto inorgânico, tanto particulado quanto gasoso, presente na atmosfera pela absorção destes em papel quimicamente tratado.

O método do tubo de difusão é utilizado internacionalmente como o método padrão para a determinação de fluoretos atmosféricos, estando regulamentado na ASTM e sendo usado como método de referência pela CETESB. Entretanto, ele apresenta algumas limitações dentre as quais pode-se destacar a fragilidade do material de construção do amostrador (o tubo de vidro normalmente se quebra se operado de maneira inadequada), o elevado tempo demandado para a preparação do amostrador e para a posterior extração no laboratório, a necessidade de treinamento dos operadores quanto aos requisitos de segurança e as perdas de amostragens em dias de chuva.

Desta forma, tem-se a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de amostragem de fluoretos atmosféricos, que possam oferecer alternativas aos inúmeros problemas de amostragem de fluoretos verificados no trabalho prático.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos gerais deste trabalho são:

- a) Fazer uma revisão bibliográfica acerca dos principais aspectos relacionados à poluição atmosférica causada pelos fluoretos inorgânicos, como suas principais formas na atmosfera, as principais fontes, os efeitos adversos à vegetação e à saúde humana, os valores de concentração usuais bem como os aspectos legais (padrões de qualidade do ar/valores de referência) para a proteção do meio ambiente.
- b) Fazer uma revisão bibliográfica abrangente a respeito dos principais métodos de amostragem deste poluente na atmosfera, como forma de subsidiar o desenvolvimento do método de amostragem proposto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Desenvolver um amostrador de fluoretos atmosféricos de baixo custo, usando como base a técnica de amostragem automática de fita dupla.
- b) Verificar a aplicabilidade deste amostrador, comparando-o com o amostrador padrão do tubo de difusão.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A ATMOSFERA

A atmosfera terrestre (do grego atmós = gás, vapor e sphaira = esfera) é um sistema complexo constituído de vários gases. Estes gases podem ser classificados com base nas suas quantidades relativas. Assim, os constituintes gasosos cuja concentração é igual ou superior a 1% são denominados constituintes principais, que são o nitrogênio, o oxigênio e o argônio. Os gases de concentrações relativas menores (de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a ppm) são denominados traços.

Todas estas moléculas gasosas estão em contínuas mudanças por causa de sua interação com outros constituintes atmosféricos ou por transporte e deposição. O tempo médio que as moléculas gasosas permanecem na atmosfera é denominado tempo de residência.

Com base nos tempos de residência, JUNGE (citado em MÉSZÁROS 1981), propôs a seguinte classificação para os gases atmosféricos:

- Gases altamente variáveis: com um tempo de residência de alguns dias ou semanas (geralmente menor que 1 ano);
- Gases variáveis: com um tempo de residência da ordem de anos;
- Gases quase permanentes: com um tempo de residência mais longo (geralmente maior que 10^3 anos).

A Tabela 1 lista as concentrações e os tempos de residência dos gases constituintes da atmosfera.

Tabela 1. Concentrações e tempos de residência dos gases constituintes da atmosfera.

Gas	Fórmula	% em volume	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ CNPT	Tempo de residência
Quase permanentes					
Oxigênio	O ₂	20,946			5 x 10 ³ anos
Nitrogênio	N ₂	78,084			10 ⁶ anos
Argônio	Ar	0,934			
Neônio	Ne		18,18		
Hélio	He		5,24		10 ⁷ anos
Kriptônio	Kr		1,14		
Xenônio	Xe		0,087		
Variáveis					
Dióxido de carbono	CO ₂		330		5-6 anos
Metano	CH ₄		1,3-1,6		4-7 anos
Hidrogênio	H ₂		0,5		6-8 anos
Óxido nitroso	N ₂ O		0,25-0,35		25 anos
Ozônio	O ₃		(1-5)x10 ⁻²		2 anos
Altamente variáveis					
Água	H ₂ O		(0,4-400)x10 ⁻²		10 dias
Monóxido de carbono	CO		0,05-0,25		0,2-0,5 anos
Dióxido de nitrogênio	NO ₂		(0,1-5)x10 ⁻³	0,2-10	8-10 dias
Amônia	NH ₃		(0,1-10)x10 ⁻³	0,1-10	5 dias
Dióxido de enxofre	SO ₂		(0,03-30)x10 ⁻³	0,1-10	2 dias
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S		(0,006-0,6)x10 ⁻³	0,01-1	0,5 dia
Carbono orgânico				5-50	2 dias

Fonte: MÉSZARÓS 1981.

Como se pode observar, o nitrogênio tem a maior concentração relativa dentre os gases da atmosfera. Então, o peso molecular do ar é próximo ao deste constituinte (28,973 para o ar e 28,022 para o nitrogênio). Entretanto, essa constituição atmosférica só é válida até alturas de 100 km da superfície terrestre. Essa camada inicial da atmosfera é chamada de homosfera.

A homosfera é dividida em outras três camadas. A primeira é a troposfera, que tem altitude média de 12 km, variando de 18 km no equador a 8 km sobre os pólos. Nesta camada, a temperatura geralmente decresce com a altitude; isto é devido ao forte

efeito de aquecimento da superfície terrestre pela absorção de radiação solar. Por esta razão, intensas convecções verticais podem ser geradas. Desse modo, os poluentes podem se mover da superfície terrestre até o topo da troposfera em alguns dias ou menos, dependendo das condições meteorológicas. Essencialmente, todo o vapor d'água, nuvens e precipitações atmosféricas acontecem nesta região (MÉSZÁROS 1981).

A segunda camada é a estratosfera, que se eleva até 50 km de altitude. Nesta parte da atmosfera, a temperatura geralmente cresce com a altitude, devido às absorções de radiação solar de curto comprimento de onda pelas moléculas de ozônio (O_3). Em comparação com a troposfera, muito pouca movimentação vertical e nenhuma precipitação ocorre nesta região. Dessa forma, quando são lançadas grandes quantidades de partículas nesta camada, como por exemplo, originárias de atividades vulcânicas, estas persistem na estratosfera por longos períodos de tempo, geralmente 1 ano ou mais (MÉSZÁROS 1981).

A última camada da homosfera é a mesosfera, onde a temperatura de novo decai com o aumento de altitude. Esta é a camada mais fria da atmosfera, com temperaturas médias de -80°C .

Antigamente, o maior interesse pelos aspectos ligados a poluição do ar estava relacionado com a troposfera, que é a camada inicial e mais suscetível a interferências da superfície terrestre. Mais recentemente, também passou-se a ter interesse pela ação das emissões antropogênicas sobre a estratosfera, principalmente com relação à camada de ozônio nela contida, além de outros efeitos como o efeito estufa (ASSUNÇÃO 2000).

3.2 POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Segundo o Decreto 8468 de 1976 do Estado de São Paulo, poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia lançada ou liberada no ar:

Com intensidade, em quantidade e de concentração em desacordo com os padrões de emissão estabelecidos;

Com características e condições de lançamento ou liberação, em desacordo com os padrões de condicionamento e projeto estabelecidos;

Por fontes de poluição com características de localização e utilização em desacordo com os referidos padrões;

Com intensidade, em quantidade e de concentração ou com características que, direta ou indiretamente, tornem ou possam tornar ultrapassáveis os padrões de qualidade do meio ambiente estabelecidos ou

Que independentemente de estarem enquadrados nos incisos anteriores, tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem estar público; danoso aos materiais, à fauna e à flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade, bem como às atividades normais da comunidade.

A variedade de substâncias que podem estar presentes na atmosfera é muito grande; no entanto, podemos distinguir os poluentes atmosféricos de acordo com a sua origem, em função da classe química a que pertencem (orgânicos e inorgânicos) e em função de seu estado físico.

Segundo a literatura, os poluentes atmosféricos podem ser divididos, de acordo com a origem, em: poluentes primários, que são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de poluição e poluentes secundários, que são aqueles formados na atmosfera através das reações químicas entre poluentes primários e/ou constituintes naturais da atmosfera (CETESB 2000).

Em função do estado físico, os poluentes atmosféricos podem ser distinguidos em material particulado, gases e vapores (ASSUNÇÃO 2000).

Os materiais particulados são as partículas sólidas ou líquidas emitidas por fontes de poluição do ar ou aquelas formadas na atmosfera, e, quando suspensas no ar são chamadas de aerossóis. As partículas de maior interesse são as chamadas partículas inaláveis, que são aquelas que têm diâmetro aerodinâmico equivalente menor que 10 μm , pelo fato destas partículas poderem penetrar profundamente no trato respiratório humano.

Os gases e vapores são os poluentes que se encontram na forma molecular, quer como gases propriamente ditos (moléculas gasosas à temperatura e pressão atmosférica) ou como vapores (moléculas que se encontram no estado líquido à temperatura e pressão ambiente, mas através da evaporação encontram-se sob o estado de vapor na atmosfera) (ASSUNÇÃO 2000).

Os poluentes atmosféricos que se manifestam mais intensamente e, por isso, consagrados mundialmente são: dióxido de enxofre (SO_2), partículas em suspensão, monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Esses poluentes são regulamentados pela Legislação Brasileira (CONAMA1990), que estabelece os padrões de qualidade do ar destinados à proteção da saúde pública (padrões primários), e do meio ambiente e do bem estar da comunidade (padrões secundários).

A Tabela 2 lista as fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera:

Cabe ressaltar que os problemas relacionados à poluição atmosférica não se restringem aos poluentes regulamentados, uma vez que são detectados na atmosfera vários outros compostos químicos que podem ser danosos à saúde pública e ao meio ambiente. Como exemplo destes poluentes podemos citar os fluoretos, os metais pesados como chumbo, cádmio e mercúrio, os compostos orgânicos voláteis tais como benzeno e tolueno, e os compostos orgânicos mais complexos, como os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) e as dioxinas e os furanos, reconhecidamente cancerígenos importantes.

3.3 FLÚOR E FLUORETOS NA ATMOSFERA

O flúor é o elemento químico que tem número atômico 9 e massa atômica 19; na tabela periódica ele se encontra no Grupo VIIA, ou o grupo dos halogênios. Ele foi descoberto por Scheele, em 1771, mas só foi isolado em 1886, por H. Moisan, depois de mais de 75 anos de intenso esforço por vários pesquisadores. À temperatura ambiente, é um gás amarelo-esverdeado. Ele é o mais eletronegativo e o mais reativo de todos os elementos, sendo assim, é raro ser encontrado em sua forma natural no meio ambiente (SHREVE 1980).

O flúor ocupa o 13º lugar na lista dos elementos mais abundantes da crosta terrestre. Cerca de 0,3 g/kg da crosta terrestre existe na forma de fluoreto em um grande número de minerais, dentre os quais a fluorita (CaF_2), a fluorapatita ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e a criolita (Na_3AlF_6) são os mais comuns (WHO 1984).

De acordo com a classe química, as formas mais comuns de flúor no ambiente são os fluoretos inorgânicos (na forma de fluoreto de hidrogênio e na forma de fluoretos ligados iônica ou covalentemente com outros elementos como metais e não metais) e os fluoretos orgânicos (ligados por meio de ligações covalentes com compostos orgânicos).

De acordo com seu estado físico, os fluoretos existem na atmosfera na forma de gases e partículas. Neste trabalho, nos referiremos aos fluoretos na forma de gases como “fluoretos gasosos” e aos fluoretos na forma de partículas como “fluoretos particulados”. Estes últimos podem ser encontrados na literatura também sob a denominação de fluoretos sólidos. Os fluoretos gasosos à temperatura e pressão ambiente são o fluoreto de hidrogênio (HF), o hexafluoreto de enxofre (SF₆) e o tetrafluoreto de carbono (CF₄). Os fluoretos gasosos poliméricos são, de maneira geral, o H₃F₃, H₄F₄, o tetrafluoreto de silício (SiF₄) e o ácido fluorsilícico (H₂SiF₆). Os fluoretos particulados mais comumente encontrados na atmosfera são o fluoreto de alumínio (AlF₃), a criolita (Na₃AlF₆), a fluorapatita (CaF₂.3Ca₃(PO₄)₂), a fluorita (CaF₂) e o fluoreto de sódio (NaF).

Existem ainda na atmosfera, muitos compostos orgânicos fluorados sob a forma de gases e vapores. Os mais encontrados são os denominados CFC's (clorofluórcarbonos), que têm origem antropogênica e são relacionados com a redução da camada de ozônio localizada na estratosfera, pela reação deste com as moléculas do ozônio.

Não existem dados disponíveis sobre a toxicidade dos fluoretos gasosos orgânicos, mas, uma vez que estes compostos não se dissociam no íon fluoreto (conseqüentemente não formam o fluoreto de hidrogênio), é esperado que os impactos toxicológicos venham a ser negligenciáveis (CANADA 1996). Desta forma, o maior interesse no estudo dos fluoretos atmosféricos, em relação à saúde pública, recai sobre os fluoretos inorgânicos.

Dentre os fluoretos inorgânicos, o fluoreto de hidrogênio é, sem dúvida, o de maior importância em termos de contaminação da atmosfera, devido a seus inúmeros usos industriais. Entretanto, o fluoreto de hidrogênio também é a forma mais reativa de flúor, sendo assim, embora aproximadamente 75% do fluoreto gasoso atmosférico exista como HF, ele pode se recombinar de várias formas originando outros compostos fluorados (CANADA 1996).

O fluoreto de hidrogênio (HF) anidro tem ponto de ebulição de 20°C e é muito solúvel em água. Por causa de seu baixo ponto de ebulição, ele é prontamente vaporizado e pode formar uma nuvem de vapor. Em concentrações maiores que 40% ele reage com a umidade do ar para produzir fumos brancos de ácido fluorídrico. Esta reação é extremamente exotérmica e os fumos têm um odor pungente e podem ser extremamente danosos se inalados ou entrarem em contato com a pele (USEPA 1990).

As moléculas de HF líquido e gasoso formam pontes de hidrogênio (um átomo de hidrogênio de uma molécula de HF se liga com o átomo de flúor de outra molécula), produzindo, com isso, moléculas polimerizadas até o (HF)₈. O grau de polimerização depende da pressão parcial do HF e da temperatura. Sabe-se, entretanto, que o HF líquido é composto principalmente do hexâmero (HF)₆. As propriedades do HF variam daquelas que seriam esperadas (em comparação com os outros haletos de hidrogênio), em função das pontes de hidrogênio; com isso, a densidade do vapor de HF é maior do que se esperaria, sendo também maior que a densidade do ar (USEPA 1990).

Embora o fenômeno de polimerização seja importante na química do HF, sabe-se que aos níveis de concentração de HF encontrados usualmente no ar atmosférico, mesmo naqueles próximos a fontes importantes deste composto, a pressão parcial do HF é baixa, sendo que a polimerização pode ser negligenciável (CANADA 1996). Desta forma, admite-se neste trabalho, que o HF encontra-se na atmosfera sob a forma do monômero.

Do total de fluoretos inorgânicos presentes na atmosfera, aproximadamente 75% estão sob a forma de HF e os outros 25% sob a forma de particulados (CANADA 1993). Não se sabe ao certo o tempo de residência dos fluoretos inorgânicos na atmosfera, mas com base nos dados disponíveis, não se espera que estes compostos permaneçam por muito tempo na troposfera ou que consigam se transportar para a estratosfera. Sobre esta afirmação, faz-se exceção ao hexafluoreto de enxofre (SF₆),

composto muito estável, que tem seu tempo de residência na atmosfera estimado na faixa de 500 anos a alguns milhares de anos (CANADA 1993).

Muitos dos fluoretos gasosos, em especial na forma de HF, são hidrolizados e dispersados na atmosfera enquanto que os fluoretos particulados se depositam no solo na forma de poeira. A maior rota de transporte dos fluoretos gasosos atmosféricos para o solo são as precipitações atmosféricas e a maior parte do fluoreto precipitado provém de fontes antropogênicas.

O fluoreto inorgânico atmosférico comporta-se, seja no transporte ou na dispersão, diferentemente da maioria dos outros poluentes atmosféricos, devido à sua alta reatividade, especialmente, na forma de HF. Sendo assim, não foram observados até agora, transportes a longa distância das fontes emissoras em quantidades significativas deste poluente, sendo os maiores efeitos observados, a poucas distâncias das fontes (ARNDT 1995). De novo, faz-se exceção aos fluoretos orgânicos (CFC's), que conseguem se transportar a longas distâncias e atingir a estratosfera terrestre.

3.3.1 Principais Fontes de Emissão de Fluoretos na Atmosfera

As maiores fontes naturais de fluoretos gasosos são as emissões vulcânicas. Os vulcões contribuem com 7×10^6 toneladas/ano de fluoreto na atmosfera (USEPA 1980). Um número muito grande de compostos inorgânicos fluorados são encontrados nas emissões vulcânicas, sendo que os tipos e as quantidades variam entre os vulcões, e na maioria dos casos o HF é o maior componente. Dentre os outros compostos encontrados estão o F_2 , NH_4F , KF , NaF , CaF_2 , MgF_2 , SiF_4 , $(NH_4)_2SiF_6$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 e KBF_4 , sendo que também foram encontrados traços de compostos orgânicos fluorados (USEPA 1988).

Outras fontes naturais são os aerossóis marinhos e o desgaste de minerais provenientes do solo, que são dispersos e transportados na atmosfera pela ação dos ventos (WHO 1984). As concentrações de fluoretos nas rochas variam de 80 a 4700 mg/kg e nos solos de traços até 7000 mg/kg, com valores médios de 200 a 300 mg/kg. (USEPA 1988). Algumas fontes de água doce na América do Norte contêm de 0 a 16 mg/L, dependendo dos minerais com que a água toma contato no subsolo e de fatores como a temperatura e o pH (USEPA 1988). A água do mar apresenta valores médios de fluoreto de 1,2 a 1,4 mg/L, metade destes na forma de MgF_2 (CARPENTER citado em USEPA 1988).

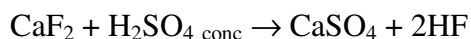
Embora todas as fontes naturais citadas contribuam para a emissão de fluoretos na atmosfera, as maiores fontes desse tipo de contaminação são aquelas derivadas das atividades humanas. Como foi reportado em um simpósio em Montreal em 1966 (citado por MARIER 1971):

“qualquer processo que envolva novos materiais retirados da crosta terrestre e os submeta a altas temperaturas pode liberar fluoretos para a atmosfera.”

Dentre as maiores fontes antropogênicas de fluoreto pode-se destacar a indústria do alumínio, em suas diversas formas, a indústria da produção de HF, a indústria siderúrgica, as indústrias de fertilizantes, os processos industriais de queima de carvão, a indústria de vidro e cerâmica, as indústrias químicas, as refinarias de petróleo, o processamento de urânio e a indústria de clorofluorcarbonos (CFC's), embora a produção e utilização destes últimos tenha sido minimizada, por serem agentes destruidores da camada de ozônio.

Segundo a USEPA (1988), as fontes antropogênicas contribuíram com 150 mil toneladas por ano de fluoreto atmosférico nos Estados Unidos na década de 1970 e mais de 3,6 milhões de toneladas em todo o mundo. De 20 a 40% destes fluoretos estão na forma de fluoretos gasosos, enquanto o restante está na forma de particulado.

A produção industrial de HF se faz através a reação do mineral fluorita (CaF_2) com ácido sulfúrico concentrado, segundo a reação:



Embora este tipo de indústria contribua com a emissão de fluoretos atmosféricos, esta fonte é minoritária quando comparada às indústrias de aço, de combustão de carvão, de alumínio e de fertilizantes.

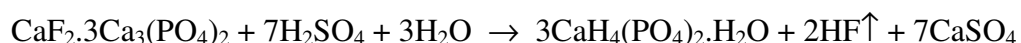
A produção de aço é uma das maiores fontes de emissão de fluoretos, principalmente fluoretos particulados, embora estes não sejam os principais poluentes emitidos pelas plantas siderúrgicas (USEPA 1988).

A combustão de carvão é provavelmente a outra maior fonte antropogênica de emissão de fluoretos. Alguns carvões contém quantidades apreciáveis de fluoreto, embora, de novo, estes não sejam as maiores emissões das plantas de queima de carvão. Em estudo realizado na China, foram encontrados tipos de carvão com concentrações de até 3700 mg/kg de fluoretos, sendo que os valores médios variaram entre 200 e 1500 mg/kg (ZHANG et al 1996). Outro estudo realizado neste mesmo país revela que a quantidade de fluoretos contidos no carvão e no barro, que são usados na produção de telhas e tijolos, pode exceder níveis de 10000 mg/kg (CHEN 1993). Uma vez que neste país a queima de carvão ainda é largamente utilizada domesticamente como fonte de aquecimento e para o cozimento de alimentos, este tipo de fonte é bastante significativa quando se trata de poluição atmosférica “indoor” (em ambientes fechados).

A produção primária de alumínio também é uma fonte significativa de emissões de fluoretos, sendo em alguns países a principal fonte. No Canadá, por exemplo, todo o alumínio é produzido através do processo Hall-Heroult, que consiste na dissociação eletrolítica de alumina (Al_2O_3) dissolvida em um banho de criolita (Na_3AlF_6) fundida. A eletrólise ocorre em um cadinho de carbono (que age como o catodo) dentro de uma cela de aço. Os anodos de carbono são suspensos acima da cela e o

alumínio metálico se forma no catodo na parte inferior do cadinho. O gás oxigênio é liberado no anodo, queimando o anodo de carbono. A cela eletrolítica opera continuamente, e alumina e criolita são adicionadas à cela quando necessárias. Coifas situadas acima da cela coletam o fluoreto volatilizado, vapores de ácido fluorídrico e fluoretos de silício na forma de particulados. Estes gases são lavados antes de serem liberados na atmosfera. A eficiência do controle para emissões de fluoretos voláteis varia de 75 a 99% (CANADA 1996).

A indústria de fertilizantes também é uma fonte importante para o aumento da concentração de fluoretos na atmosfera. A indústria de fertilizantes utiliza rocha fosfática como matéria prima, uma vez que esta contém grande quantidade de cálcio e fósforo, que juntamente com o potássio e o nitrogênio são os principais elementos essenciais ao crescimento vegetal. Existem muitas variedades de rocha fosfática, de acordo com a matriz de solo de onde este material é retirado. De maneira geral o maior constituinte da rocha fosfática é a fluorapatita ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), misturada com várias proporções de outros compostos de cálcio, flúor, ferro, alumínio e de silício (SHREVE 1980). A rocha fosfática utilizada naturalmente como fertilizante apresenta a desvantagem de não disponibilizar grande parte do seu teor de fósforo para as plantas, pela insolubilidade de seus compostos. Dessa forma, a acidificação com ácido sulfúrico da rocha fosfática através da reação abaixo, produz o fosfato monocálcico, que é muito mais solúvel que a fluorapatita.



Essa reação é uma das principais da indústria de fertilizantes, mas existem outras formas de solubilização da rocha fosfática, como a desfluoração da fluorapatita através da calcinação com sílica ou ácido fosfórico. Todos estes processos de aquecimento/acidificação da rocha fosfática liberam o ácido fluorídrico, que, em parte reage com a sílica presente na rocha resultando o ácido fluorsilícico (H_2SiF_6), que também é emitido para a atmosfera (SHREVE 1980).

A indústria de cerâmicas/refratários é outro tipo de indústria que utiliza os compostos fluorados em seu processo produtivo. As matérias primas básicas da fabricação e produtos cerâmicos são a argila, o feldspato e a areia. Para a fundição destes materiais são usados alguns materiais fundentes, dentre eles a apatita, a fluorita e a criolita, que servem para diminuir a temperatura de fusão das matérias primas básicas deste tipo de indústria (SHREVE 1980). Como todos estes processos são realizados a altas temperaturas, é de se esperar que uma parte das emissões gasosas seja constituída de fluoretos.

Outro uso não tão importante do flúor mas ainda assim significativo, é o uso do ácido fluorídrico na indústria nuclear, para o beneficiamento do urânio. O único procedimento utilizado atualmente para enriquecer o urânio, ou seja, separar quantidades significativas de ^{235}U a partir do ^{238}U , é o método de difusão em fase gasosa. O UF_6 é um gás, e o $^{235}\text{UF}_6$ pode ser separado do $^{238}\text{UF}_6$, por um método baseado na diferença de difusão através de barreiras porosas. Esse flúor é separado depois na forma de MgF_2 , liberando o urânio fundido, que é separado da escória. Dessa forma, se o processo não for realizado adequadamente, pode haver a liberação de flúor para a atmosfera (SHREVE 1980).

A Tabela 3 resume os principais tipos de indústrias e mostra as suas contribuições para as emissões de HF atmosférico, nos Estados Unidos e no Canadá.

Tabela 3. Emissões de fluoretos atmosféricos por fontes industriais nos Estados Unidos (1980) e Canadá (1994).

Fonte	Estados Unidos (toneladas HF/ano)	Canadá (toneladas HF/ano)
Queima de carvão	63,2x10 ³	543,1
Produção de Aço	-	238,9
Produção de fertilizantes	6,2x10 ³	107,6
Processamento de alumínio	12,1x10 ³	4063,4
Outras fontes	-	456,6
Total	81,5x10 ³	5,41x10 ³

- Dados não disponíveis

Fonte: USEPA 1988 e CANADA 1996.

3.3.2 Níveis de fluoretos na atmosfera

Usualmente, as concentrações de fluoretos (quer na forma do íon F⁻, da molécula HF, dos fluoretos gasosos ou particulados) na atmosfera são expressas em µg/m³ (microgramas por metro cúbico). Nos casos das concentrações do íon F⁻ e de HF pode-se usar também o ppbv (parte por bilhão em volume), sendo que a relação entre eles é 1,0 µgF⁻/m³ = 1,29 ppbv F⁻ e 1,0 µgHF/m³ = 1,22 ppbv HF (considerando-se temperatura de 25°C e pressão de 760 mmHg). Quando se deseja reportar os níveis de fluoretos particulados ou totais, as concentrações devem ser expressas somente em µg/m³, a menos que se saibam as espécies envolvidas e, conseqüentemente, as suas massas moleculares. Neste trabalho, usaremos somente a expressão das concentrações de fluoretos em µg/m³.

As concentrações de fluoretos encontradas na atmosfera variam, logicamente, em função do local do estudo, da época do ano, da proximidade ou não de potenciais fontes emissoras, entre outros fatores. Segundo a Organização Mundial de Saúde, as concentrações naturais de fluoretos atmosféricos em áreas sem contribuição antropogênica estão na ordem de 0,0005 µg/m³ (WHO 1996). Nas áreas onde há a contribuição de fontes antropogênicas, são encontradas concentrações de fluoretos

totais na ordem de 0,01-0,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas rurais ou pouco urbanizadas, de 1,0-2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas urbanas, e concentrações maiores somente em áreas fortemente industrializadas.

As médias atmosféricas de fluoretos totais foram de 0,01 a 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no Canadá no ano de 1994 (CANADA 1996) e de 0,02 a 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nos Estados Unidos em pesquisa citada no WHO 1984. Segundo esse autor, raramente são encontradas concentrações atmosféricas urbanas acima de 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em alguns estudos realizados em comunidades urbanas nos Estados Unidos e na Europa, a concentração máxima encontrada foi de 3,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que a maioria das amostras apresentava concentrações abaixo de 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em estudo realizado em várias comunidades no Japão, os níveis registrados em cidades que não tinham fontes industriais significativas foram de ordem de 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e de aproximadamente 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nas vizinhanças de um vulcão, caindo a valores de 0,03-0,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas a mais de 10 km de distância deste (ITAI et al 1983). Em um grande estudo realizado pela USEPA, a respeito das concentrações de fluoretos atmosféricos solúveis em água em várias cidades nos Estados Unidos, entre os anos de 1966 e 1968, dentre 12.000 amostras analisadas, a maioria destas esteve na ordem de 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que poucas amostras coletadas em áreas urbanas ultrapassaram o valor de 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (THOMPSON et al 1971).

O maior número de dados disponíveis na literatura se refere aos valores de fluoretos atmosféricos em áreas vizinhas a empreendimentos industriais potencialmente emissores de fluoretos. Nestas situações podem ser encontrados níveis muito mais elevados do que os apresentados até aqui. Não foram encontradas na literatura relações entre o tipo de indústria e um valor médio de emissão, uma vez que a concentração emitida por uma planta industrial depende de vários fatores, dentre eles o porte da empresa e da existência ou não de equipamentos de controle destinados à redução das emissões.

Segundo DRURY em estudo realizado na década de 1970, citado em USEPA 1988, foram encontradas concentrações entre 140 e 220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, próximo a uma indústria de alumínio na Europa. Segundo SMITH AND HODGE em estudo também da década de 1970, citado na mesma fonte, foram encontradas concentrações que variaram entre 2,5 a 14.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, próximo a diversos tipos de fontes industriais, dentre elas indústrias de produção primária de alumínio e de fertilizantes, embora na maioria dos casos as concentrações não tenham ultrapassado 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em estudo realizado na Tchecoslováquia em 1967, foram encontrados valores máximos da ordem de 1100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nas vizinhanças de uma indústria de alumínio (citado em MARIER 1971).

Dados mais recentes demonstram uma redução significativa dos níveis encontrados próximos a fontes industriais, em grande parte derivada da evolução das técnicas de controle das emissões nas fontes. No Canadá, por exemplo, foram encontradas concentrações de 0,076 a 2,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, entre os anos de 1987-1990, próximo a uma planta de ácido fluorídrico e de 0,43 a 0,85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, entre os anos de 1987-1991, a uma distância média de 2 km de uma indústria de alumínio (CANADA 1996). No estudo realizado no Japão, a mais alta concentração encontrada foi de 4,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, também nas proximidades de uma indústria de alumínio (ITAI et al 1983).

Como dados de concentração de fluoretos atmosféricos no Brasil, podemos citar os estudos realizados pela CETESB a partir da década de 1980, na cidade de Cubatão, importante centro industrial do Estado de São Paulo. As amostras foram coletadas no Vale do Mogi, próximo às grandes indústrias de fertilizantes de Cubatão. A Tabela 4 apresenta os valores médios e os valores máximos de fluoretos gasosos, particulados e totais encontrados no mês de setembro de 1985 e no período de inverno (julho a setembro) dos anos de 1992 e 1998.

Tabela 4. Concentrações de fluoretos atmosféricos no Vale do Mogi-Cubatão nos anos de 1985, 1992 e 1998.

	Fluoretos gasosos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoretos particulados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoretos totais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Média	Máxima	Média	Máxima	Média	Máxima
Set/1985	5,38	10,3	0,98	2,33	6,35	12,63
Jul-Set/1992	0,86	5,56	0,24	1,45	1,09	7,01
Jul-Set/1998	1,41	3,58	0,18	0,47	1,64	4,05

Fonte: CETESB 1999.

Outro estudo realizado pela CETESB na cidade de Alumínio, no Estado de São Paulo, no ano de 1992, em um ponto localizado a 500 metros de uma indústria de alumínio de grande porte, apresentou os seguintes valores de concentração de fluoretos, listados na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações de fluoretos atmosféricos na cidade de Alumínio, entre os meses de setembro a dezembro de 1992.

	Fluoretos gasosos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoretos particulados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoretos totais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Média	Máxima	Média	Máxima	Média	Máxima
Set/1992	6,95	10,74	3,94	7,84	10,90	18,58
Out/1992	8,61	10,90	2,36	3,06	10,62	13,96
Dez/1992	6,86	11,06	3,05	4,61	9,92	15,67

Fonte: CETESB 1994.

Em estudo realizado no Estado de Minas Gerais, pela Universidade Federal de Ouro Preto, foram coletadas amostras de fluoretos gasosos e particulados no campus da Universidade, com o objetivo de medir a concentração atmosférica deste poluente. Foram encontrados valores médios de $1,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com máxima de $3,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para

os fluoretos gasosos e média de $0,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com máxima de $2,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para os fluoretos particulados (SILVA 2000).

3.3.3 Efeitos dos fluoretos sobre a vegetação

A identificação dos efeitos dos poluentes atmosféricos sobre a vegetação tem sido foco de estudos há muito tempo. Um dos primeiros trabalhos a esse respeito, “Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Huttenrauschschaden” foi publicado por Schroeder e Reuss em 1883 (ADAMS, 1963).

Embora não tenha sido possível até hoje, comprovar se o flúor é um elemento essencial para as plantas (WEINSTEIN citado em ARNDT 1995), o seu efeito fitotóxico é indiscutivelmente aceito há muito tempo. Dentre todos os poluentes atmosféricos, o fluoreto destaca-se como o poluente mais agressivo à vegetação. Os fluoretos podem causar injúrias em espécies suscetíveis, em concentrações atmosféricas de 10 a 100 vezes menores que os outros poluentes (ARNDT 1995).

De uma maneira geral, os fluoretos gasosos são agentes fitotóxicos muito mais poderosos que os fluoretos sólidos. Isso se deve ao fato de que os fluoretos são depositados nas superfícies das plantas expostas, onde os fluoretos gasosos são prontamente adsorvidos através dos poros, enquanto que os fluoretos sólidos são coletados nas superfícies externas e causam pouca ou nenhuma injúria à planta, a menos que sejam desorvidos pela água de chuva ou orvalho e então, absorvidos (CANADA 1996 e WHO 1984).

Os fluoretos gasosos entram nas folhas das plantas primariamente através dos estômatos, mas também em menores quantidades através das cutículas e das lenticelas de ramificações. Injúrias raramente ocorrem nos locais de absorção, de forma que o fluoreto se dissolve na fase aquosa da cavidade subestomacal e se move na forma de íons através do sistema de transpiração para a ponta das folhas, onde são

acumulados. Quando o acúmulo de fluoreto excede um certo valor limiar, que varia com a espécie da planta, a injúria aparece (McCUNE citado em ARNDT 1995).

Os efeitos visíveis das concentrações tóxicas do fluoreto sobre as plantas são bem documentados. Eles podem incluir cloroses (amarelamento das folhas devido à redução de clorofila), necroses (termo que vem do grego nekros que significa corpo morto), distorção de folhas e malformação ou desenvolvimento de frutos anormais (JACOBSON 1970). Em geral, as plantas injuriadas por concentrações constantes de fluoreto (exposição crônica) normalmente mostram clorose e necrose das folhas. Em alguns casos, as injúrias visíveis e os efeitos sobre o crescimento da planta são independentes. Ou seja, muitos casos têm sido relatados onde foi visível uma injúria foliar mas não associados ao crescimento da planta. Os fluoretos formam combinações insolúveis com cátions bivalentes e, por isso, em plantas cronicamente submetidas ao flúor, surgem freqüentemente sintomas que lembram manifestações de deficiências de Mn, Zn e Mg (WEINSTEIN citado em ARNDT 1995).

Outros fatores também podem provocar injúrias semelhantes às produzidas pelos fluoretos, tais como insetos, doenças da planta, desordem nutricional, o clima e a exposição da planta a outros poluentes atmosféricos, reconhecidamente os de características ácidas (NO_x e SO_x). Dessa forma, para que fique evidenciada a relação entre o fluoreto e os danos à planta, devem também ser realizadas análises químicas do conteúdo de fluoreto foliar, uma vez que os fluoretos, quando entram na planta, são acumulados. Ou seja, repetidas análises dessas plantas podem indicar a intensidade relativa da injúria (CANADA 1996). Devem também ser efetuadas comparações do crescimento de um número de espécies de conhecida tolerância no entorno de uma fonte reconhecida de fluoreto atmosférico (WHO 1984).

Com relação à tolerância das plantas ao fluoreto, esta varia consideravelmente com a espécie. Várias coníferas são muito sensíveis ao fluoreto durante o período de desenvolvimento, mas após a fase adulta eles se tornam bem mais resistentes. Alguns monocotiledônios como as tulipas são extremamente suscetíveis, embora haja muitas variedades. Em algumas espécies, há uma grande diferença na suscetibilidade entre

folhas e frutos. Por exemplo, os frutos do pêsego são extremamente sensíveis à baixas concentrações de fluoreto, mas as suas folhas são no mínimo, uma ordem de magnitude mais resistentes (JACOBSON 1970).

Resumidamente, plantas sensíveis são aquelas que apresentam injúrias quando expostas a baixas concentrações de fluoretos atmosféricos. THOMAS e HENDRICKS (citado em JACOBSON 1970) classificaram as plantas sensíveis como sendo aquelas que apresentam injúria pela exposição contínua a 5 ppb ou menos de fluoreto por 7-9 dias. ADAMS et al (citado em JACOBSON 1970) mostrou que das 39 espécies testadas, 29 apresentaram injúrias a exposição de 1,5 ppb por 8 horas/dia, 5 dias/semana, por um período relativamente longo. De uma forma geral, é aceito que pequena ou nenhuma injúria ocorre com a maioria das espécies sensíveis expostas a níveis de fluoretos de $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO 1984).

Os mecanismos pelos quais algumas plantas são mais tolerantes que outras ainda não são exatamente conhecidos. As plantas tolerantes podem ser mais hábeis em desativar os fluoretos do que as plantas sensíveis. Segundo ARNDT 1995, para que a absorção do flúor pela planta seja significativa, é importante o balanço dos íons cálcio, alumínio e fosfato no meio; desta forma, é provável que a resistência aos danos pelos fluoretos esteja relacionada com a interação de alguns ou de todos estes íons na planta. Outros possíveis mecanismos de desativação dos fluoretos das plantas incluem a substituição de caminhos metabólitos insensíveis aos fluoretos, remoção de locais de vias enzimáticas inibidoras via reação com compostos orgânicos, reação com sítios catiônicos, etc... (CANADA 1996).

Como os fluoretos se acumulam nos tecidos foliares, é de se esperar que eles sejam transportados aos animais pela ingestão dos fluidos celulares das plantas, néctar, pólen, tecidos ou de toda a planta. Devido à variação da concentração de fluoreto em diferentes partes da planta, a quantidade ingerida pelo animal depende de como ele se alimenta. Ou seja, animais que se alimentam somente do néctar tendem a se contaminar menos do que aqueles que consomem todas as partes da planta. Desta forma, em áreas onde os níveis naturais de fluoretos já são um pouco mais altos ou

nos casos dos arredores de fontes significativas de fluoretos atmosféricos, devem ser tomadas medidas preventivas para minimizar o consumo humano de fluoretos, quer seja pelo consumo de vegetais ou carne de animais contaminados (WHO 1984).

3.3.4 Efeitos dos fluoretos sobre a saúde humana

O fluoreto, assim como a maioria dos compostos químicos, pode exercer efeitos benéficos ou danosos à saúde humana, dependendo de fatores como a concentração do composto, a via e o tempo de exposição, a suscetibilidade de diferentes grupos sociais, etc...

Os principais efeitos benéficos dos fluoretos estão relacionados à redução de incidência de cáries dentárias, principalmente em indivíduos que o receberam durante a fase de mineralização dos dentes (até os 6 anos de idade). O constituinte principal do esmalte do dente é a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$). Na presença de íon fluoreto, esta é convertida em fluorapatita ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), mais dura e resistente (JOLLY 1966). O fluoreto na superfície dentária também tem efeito bacteriostático, resultando em um decréscimo da produção de ácidos e, em consequência, na redução de cáries (DRURY ET AL citado em USEPA 1988). Por este motivo, a Organização Mundial de Saúde no “Guidelines for drinking water quality” recomenda a adição de 1,5 mg/L de fluoreto na água de abastecimento (WHO 1996).

Até algum tempo atrás, não havia dúvidas a respeito de que este incremento de flúor trazia efeitos benéficos aos seres humanos. Entretanto, muitos trabalhos têm sido publicados, explicitando que a fluoretação da água tem sido feita indiscriminadamente, sem levar em conta áreas geográficas onde os níveis de fluoreto já são mais altos naturalmente, e demonstrando efeitos adversos à saúde das pessoas, como fluorose dental e óssea.

Outro efeito benéfico à saúde humana associado ao flúor pode estar relacionado à diminuição da incidência de osteoporose, embora isto ainda não esteja confirmado.

Alguns estudos realizados com pessoas que residem em áreas com altas concentrações naturais de fluoreto na água (de 4 a 8 mg/L), apontam que estas apresentam uma menor incidência de osteoporose do que aquelas que residem em locais com baixas concentrações de fluoreto na água. Entretanto, o uso médico de fluoreto no tratamento da osteoporose (através de doses de 50 mg/dia) ainda está sendo testado (WHO 1984).

- **Efeitos à saúde relacionados com a exposição aguda**

A maioria dos casos de intoxicação oral aguda com compostos fluorados está relacionado com o suicídio ou com a ingestão acidental de compostos produtos domésticos contendo flúor. As manifestações neste tipo de intoxicação incluem vômitos (algumas vezes acompanhados de sangue), diarreia, cianose, espasmos musculares, elevada fraqueza, desordens cardiovasculares, convulsões e coma. Segundo HODGE E SMITH citado em WHO 1984, estima-se que as primeiras manifestações destes sintomas apareçam com a ingestão de 2-3 mg de fluoreto por kilo de peso corporal, sendo que a dose letal é estimada em 32-64 mgF⁻/kg corporal. Não há um tratamento específico para a intoxicação aguda por fluoretos exceto a administração de sais de cálcio (WHO 1984).

Com relação à intoxicação aguda por inalação, a exposição a altas doses de fluoreto de hidrogênio pode causar sérios danos respiratórios, incluindo irritação severa e edema pulmonar, além de irritação ocular e queimaduras na pele. Quando inalado, o fluoreto de hidrogênio, que é altamente solúvel, é rapidamente levado através de todo o trato respiratório, sendo que aproximadamente 100% do HF inalado é absorvido pelo organismo (USEPA 1988). A absorção de fluoretos atmosféricos depende de alguns fatores, dentre eles a forma química do flúor e a presença de outras substâncias que podem ser co-inaladas.

LARGENT citado em WHO 1984, realizou um teste para relacionar os níveis de fluoretos atmosféricos com os sintomas desenvolvidos. Neste experimento, ele submeteu voluntários à inalação de doses controladas de $0,7 \text{ mg/m}^3$ de HF (cada dose), e observou os seguintes efeitos:

$2,1 \text{ mg/m}^3$: nenhum efeito local imediato

$7,0 \text{ mg/m}^3$: alguns voluntários sentiram ligeiro desconforto

21 mg/m^3 : todos os voluntários se queixaram e manifestaram vontade de deixar o ambiente do teste

42 mg/m^3 : detectaram-se irritação nas conjuntivas, no trato nasal e desconforto na faringe e na traquéia

84 mg/m^3 : esta foi a maior concentração tolerada (por apenas dois voluntários por um período de menos de 1 minuto), onde ardência da pele bem como todos os sintomas acima foram detectados.

- **Efeitos à saúde relacionados com a exposição crônica**

Com relação à toxicidade crônica por inalação, muitos casos têm sido reportados sobre a incidência de casos de fluorose óssea em trabalhadores expostos a doses médias de fluoretos atmosféricos por um longo tempo. Esta doença foi descoberta pela primeira vez em Copenhagen em 1931, durante exames de rotina em trabalhadores de indústria que utilizava criolita como matéria prima (MOLLER citado em WHO 1984). De uma maneira geral, ela manifesta-se no primeiro estágio como um aumento na densidade dos ossos, especialmente das vértebras e dos ossos pélvicos. Neste primeiro estágio, as concentrações de fluoreto no osso em base seca, são da ordem de 5000-6000 mg/kg. Segundo HAYES citado em USEPA 1988, os níveis de concentração a que a população deve estar exposta para apresentar estes sintomas variam de 0,2 a 1,0 mg/kg/dia durante um período de vários anos. Estes níveis correspondem a uma concentração de 4,0 mg/L de fluoreto na água ou de 12 a 26 mg/m^3 na atmosfera. Cabe ressaltar que, estes valores são relativos à quantidade total de fluoreto acolhida pelo indivíduo, quer seja através de ingestão ou inalação.

A fluorose óssea se torna mais severa à medida que aumenta a exposição humana aos fluoretos. Em níveis ocupacionais muito severos (de 20 a 80 mg/m³ por um período de 20 anos), ou em populações que ingerem água com concentrações de 10 a 40 mg/L, a doença evolui para a chamada fluorose paralítica, que é caracterizada por dores, enrijecimento e crescimento irregular dos ossos e calcificação dos ligamentos e dos tendões (USEPA 1988).

Outros efeitos de exposição crônica aos fluoretos têm sido reportados eventualmente, incluindo efeitos pulmonares, danos renais e à tireóide, anemias, hipersensibilidade e reações dermatológicas (USEPA 1988).

Com relação aos menores níveis atmosféricos que podem estar associados a danos à saúde, estes ainda não são bem definidos. Segundo a literatura, podem ser encontrados pequenos efeitos pulmonares (que são os efeitos mais sensíveis) em crianças (que é o grupo de exposição também mais sensível) a concentrações atmosféricas acima de 200 µg/m³ para fluoretos gasosos e 300 µg/m³ para fluoretos particulados (CANADA 1996).

Um dos poucos estudos em humanos revelou um NOAEL (nível de efeito adverso não observável) de 0,9 mg/m³ para pele e irritação ocular e 2,1 mg/m³ para irritação no trato respiratório (CANADA 1996).

Com base nos estudos citados acima, embora existam evidências de que os fluoretos exerçam efeitos danosos à saúde humana em níveis atmosféricos de alguns mg/m³, não foram encontradas na literatura evidências dos mesmos aos níveis atmosféricos normais (de 0,1 a 2,0 µg/m³). Desta forma, os recentes estudos sobre os efeitos à saúde dos fluoretos atmosféricos concluem que, a maior parte da população está protegida da influência deste poluente, sendo que somente as crianças, pessoas com disfunções renais, trabalhadores e moradores vizinhos a fontes industriais significativas podem estar sob maior risco que a população geral (CANADA 1996 e USEPA 1988).

A Tabela 6 lista os principais padrões oficiais e os limites de toxicidade humana para o fluoreto de hidrogênio (HF), os fluoretos na forma iônica (F⁻) e o flúor (F₂), em mg/m³ de ar atmosférico.

Tabela 6. Resumo dos padrões oficiais para ambientes ocupacionais e limites de toxicidade humana para o fluoreto de hidrogênio (HF), os fluoretos na forma iônica (F⁻) e o flúor (F₂), em mg/m³ de ar atmosférico.

Padrão ou Efeito	HF (mg/m ³)	F ⁻ (mg/m ³)	F ₂ (mg/m ³)	Fontes
Detecção pelo odor	0,034	0,28	nd	AMOORE 1983
ACGIH – TWA (8 horas)	2,5 (máximo)	2	2,5	ACGHI 1986
STEL (15 min)	nd	4	nd	
NIOSH – TWA (8 horas)	2,5	nd	2,5	NIOSH 1975, 1976
STEL (15 min)	5,0	nd	nd	
OSHA – TWA (8 horas)	2,5	0,2	2,5	CFD 1985
Nenhum efeito agudo	2,6(<8 horas)	15	nd	JUST et al 1984
Irritação (> 10 min)	13	nd	nd	JUST et al 1984
(< 10 min)	26	25-40	nd	
IDLH	16,4	50	500	SITTING 1985
Respiração impossível	na	75	na	JUST et al 1984
Concentração letal (LC _{LO} , 5 min)	41-205	na	na	HALTON 1984
Concentração letal (LC ₁₀₀ , 60 min)	877	na	na	JUST et al 1984

nd – dados não disponíveis

na – não aplicável

FONTE: USEPA 1988.

3.3.5 Padrões de qualidade do ar e valores de referência para os fluoretos atmosféricos

Como já foi discutido, os padrões de qualidade do ar são aqueles valores regulamentados pela lei, com o intuito de proteger a saúde humana e o meio ambiente. Para o caso dos fluoretos atmosféricos, não existem padrões de qualidade do ar na Legislação Brasileira (CONAMA 1990), sendo os únicos poluentes

regulamentados aqueles já descritos em itens anteriores. Dessa forma, há a necessidade da utilização de “valores de referência” que são, de modo geral, definidos em função do consenso encontrado na literatura mundial sobre quais valores seriam os mais adequados para a proteção da saúde humana, bem como do meio ambiente (especialmente da vegetação).

De uma forma geral, o estabelecimento de valores de referência ou padrões de qualidade do ar para fluoretos é baseado nas concentrações mínimas nas quais, acima delas, foram comprovados danos ou injúrias à vegetação. A dificuldade para estabelecer estes valores deve-se, principalmente, à diferença de sensibilidade entre as diferentes espécies, mas também ao tempo de exposição destas espécies aos fluoretos atmosféricos.

A CETESB adota alguns valores de referência, que são mostrados na Tabela 7. Esses valores são baseados em valores de referência alemães (VEREIN 1998). Cabe ressaltar que estes foram determinados para espécies naturais de clima temperado e que são utilizados pela CETESB apenas como referência, sendo que, em alguns casos, podem ser utilizados outros valores. Os Estados Unidos também não têm regulamentados os padrões de qualidade do ar para fluoretos, embora alguns de seus estados os tenham em suas legislações estaduais. O Canadá propôs alguns valores de referência para a qualidade do ar no ano de 1996. Outros países também definiram valores de referência de qualidade do ar para fluoretos, como o Japão, a Nova Zelândia, a Holanda e a Noruega. A Tabela 7 resume estes valores, bem como alguns valores de referência de fluoretos na vegetação.

Não foram encontrados na literatura padrões de qualidade do ar/valores de referência para fluoretos particulados. Provavelmente, isso se deve às menores quantidades encontradas destes compostos na atmosfera aliado à sua baixa toxicidade ao meio ambiente e à saúde humana.

Tabela 7. Valores de Referência para fluoretos gasosos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e níveis de fluoreto na vegetação ($\mu\text{g}/\text{g}$ peso seco), em alguns lugares do mundo.

Local	Tempo de exposição						Vegetação
	90 dias	30 dias	7 dias	24 horas	12 horas	Outros	
Canadá (proposição)	0,4	0,4	0,5	1,1	-	-	30
Manitoba	-	-	-	0,40 ^d	-	-	-
				0,85 ^a			
Newfoundland	-	0,45	-	0,90	-	-	-
Ontário	-	0,34	-	0,86	-	-	-
British Columbia	-	0,35	0,55	0,85	-	-	-
Montreal Urban Community	-	0,34	-	0,86	-	1,85 (8 horas) 2,00 (1 hora)	-
Kentucky	-	0,82	1,64	2,86	3,68	-	40 60 80
Maryland	-	-	-	1,20	-	0,4 (72 horas)	-
Nova Yorque	-	0,80	1,65	2,85	3,70	-	-
Carolina do Sul	-	,80	1,60	2,90	3,70	-	-
Tennessee	-	1,20	1,60	2,90	3,70	-	-
Washington	-	0,84	1,70	2,90	3,70	0,5 (mar a out)	-
Austrália	-	0,84	1,7	2,9	3,7	-	-
Victoria	0,59	-	2,0	2,9	-	-	-
Japão	-	-	0,5	1,0	-	-	-
Holanda	-	0,8	-	2,8	-	0,4	-
Nova Zelândia	-	0,5	1,0	-	-	70 (1 hora)	-
Noruega	-	0,4	-	1,0	-	-	-
Alemanha (CETESB)	-	0,3 ^s 0,6 ⁱ 2,5 ^t	-	1,0 ^s 2,0 ⁱ 7,5 ^t	-	0,2 ^s 0,4 ⁱ 1,2 ^t (7 meses)	-

^d Valor desejável

^a Valor aceitável

^s Espécies muito sensíveis

ⁱ Espécies de sensibilidade intermediária

^t Espécies resistentes

Fonte: CANADA 1996 e CETESB 1999.

3.4 MÉTODOS PARA A AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE FLUORETO NA ATMOSFERA

3.4.1 Conceitos gerais de amostragem de poluentes atmosféricos

Sabe-se que uma correta amostragem é o ponto mais crítico de um procedimento de análise de traços de compostos na atmosfera. Uma vez que a atmosfera é um sistema multifásico, ou seja, é constituído de uma mistura gasosa com partículas sólidas e líquidas em suspensão formando um imenso aerossol, não é difícil notar a complexidade de amostrá-la de maneira adequada, mantendo a sua integridade e evitando reações químicas inconvenientes que possam intercambiar compostos químicos de uma fase para outra. Desta forma, a seleção da técnica de amostragem atmosférica a ser escolhida, depende, dentre outros fatores, do conhecimento profundo das formas químicas e físicas com que o poluente se apresenta na atmosfera, sua reatividade, suas interações com outros compostos, bem como seus níveis de concentração (PALHARES 1992).

Simplificadamente, a amostragem de poluentes presentes na atmosfera pode ser feita de 3 modos: o primeiro e mais usado é a técnica de amostragem ativa, ou seja, o ar é forçado a passar através de um meio (líquido ou sólido) onde o poluente a ser analisado é retido, física ou quimicamente, ou ainda retirado da corrente de ar (como nos casos de impactação de material particulado). Este tipo de amostragem necessita, além do meio de absorção ou adsorção do poluente, uma bomba para a aspiração do ar através deste meio e um dispositivo capaz de medir o volume de ar no qual aquela quantidade de poluente estava contida.

A segunda técnica de amostragem de ar atmosférico é chamada de amostragem passiva, ou seja, a corrente de ar não é forçada a passar através de nenhum dispositivo, sendo que a retirada do poluente da corrente de ar para uma camada adsorvente normalmente é feita através do fenômeno da difusão. Esses amostradores têm como sua principal vantagem o seu baixo custo e a não necessidade dos

dispositivos para aspiração do ar/medição de volume. A sua principal desvantagem em comparação com os amostradores ativos é o maior tempo de exposição requerido para a coleta, para as concentrações encontradas usualmente no meio ambiente. Seu uso é mais difundido na amostragem de poluentes encontrados em ambientes ocupacionais, onde as concentrações atmosféricas são maiores. Eles são afixados nos uniformes dos trabalhadores, sendo, após um período de exposição ao ambiente de trabalho, retirados e levados ao laboratório para análise. Essa técnica tem sido usada, em alguns casos, para amostragem de poluentes em ar ambiente, mas esta utilização deve ser criteriosa, uma vez que estes métodos apresentam, de maneira geral, limites de detecção mais altos do que as técnicas de amostragem ativa.

Ainda como técnicas de amostragem podemos citar a utilização de recipientes evacuados, onde o ar é acondicionado integralmente no local de amostragem, sendo transportado até o laboratório para a análise. Dentre estes amostradores os mais usados são os chamados “canisters”, que são botijões de aço inox revestidos internamente ou “bags”, que são sacos normalmente feitos de teflon ou polipropileno. Estes amostradores têm a vantagem de serem relativamente fáceis de operar no campo, mas têm como desvantagens o seu alto custo, o pequeno volume amostrado, a possível perda da integridade da amostra (pela adsorção nas paredes internas do amostrador no caso do uso dos “bags”) e a dificuldade de sua efetiva limpeza antes de serem utilizados novamente.

3.4.2 Métodos de amostragem de fluoretos atmosféricos

A primeira técnica descrita na literatura a respeito da tentativa de medir os níveis de fluoretos atmosféricos foi realizada por OST em 1896 (citado em MILLER 1953). Neste experimento, o autor pendurava em árvores, roupas que tinham sido embebidas em uma solução de cal diluída, e as deixava expostas por um período de 5 a 7 meses. De lá para cá, muitas técnicas têm sido propostas com o intuito de realizar estas medições.

Conforme já foi discutido, os fluoretos encontram-se na atmosfera na forma de fluoretos gasosos (principalmente na forma de HF) ou particulados. Assim, as técnicas de amostragem devem, sempre que possível, ser capazes de coletar estas frações isoladamente, de forma que se possa estabelecer com precisão quais as concentrações destas frações.

As técnicas mais usadas para a coleta de fluoretos atmosféricos são as técnicas de amostragem ativa, ou seja, aquelas onde o fluxo de ar é forçado a passar através do material adsorvente/absorvente. Resumidamente, pode-se usar várias formas de retirar os fluoretos do ar, dentre elas o uso de frascos borbulhadores, papéis de filtro impregnados com soluções alcalinas ou ácidas, tubos de vidros impregnados internamente com soluções alcalinas ou recheados de esferas metálicas ou de vidro impregnadas com soluções alcalinas, dentre outras. Estas técnicas podem ser usadas sozinhas ou conjuntamente, dependendo da fração (total, gasosa ou particulada) a ser analisada.

Em segundo lugar e com aplicação mais restrita, utiliza-se a técnica de amostragem passiva como forma de analisar os fluoretos atmosféricos. De forma geral os amostradores passivos são discos de papéis de filtro, membranas de teflon ou celulose impregnados com soluções alcalinas. Esta técnica assim como as diversas formas de amostragem ativa serão discutidas detalhadamente a seguir.

3.4.2.1 Métodos de Amostragem Ativa

Os primeiros métodos de amostragem ativa de fluoretos atmosféricos se utilizavam da remoção do poluente do ar através do borbulhamento do mesmo em “impingers” contendo água deionizada ou uma solução alcalina (NaOH). Esta técnica foi usada no primeiro método de amostragem reconhecido pela ASTM (PACK et al 1958).

Basicamente, o fluxo de ar é aspirado utilizando-se uma bomba de vácuo, de forma que borbulhasse em água ou em uma solução de hidróxido de sódio, onde o fluoreto

fica retido na fase líquida, quer seja na forma de HF (uma vez que este ácido é extremamente solúvel), quer seja pela reação dos outros compostos de fluoreto com o meio alcalino produzindo o fluoreto de sódio (NaF). Este método tem a vantagem de ser de fácil operação, entretanto, deve-se levar em conta a evaporação do líquido absorvedor, sendo necessário a complementação do mesmo durante o período de amostragem. Segundo PACK 1963, um impinger contendo 100 mL de água a uma vazão de 37 L/min só consegue operar por 24 horas até que a solução se evapore a níveis críticos. Quando se esperam níveis de fluoretos muito baixos, a operação de 24 horas não é suficiente para coletar os fluoretos em níveis analíticos.

Outra característica desta técnica é que a eficiência de coleta é maior para os fluoretos gasosos que para os particulados. Segundo FARRAH 1967, o método do “impinger” apresenta eficiência de coleta de HF na ordem de 97 a 100%. Para a coleta de fluoretos particulados, esta depende da solubilidade do composto, do tamanho da partícula e da vazão de amostragem. Quanto menor a partícula, maior a vazão necessária. A eficiência de coleta de um impinger aumenta de 23,5% com uma vazão de coleta de 22 L/min para 98,5% quando a vazão é dobrada (KEENAN citado em FARRAH 1967). Como não é possível estabelecer qual a quantidade de particulado retido, obviamente também não é possível a distinção das frações de fluoretos gasosos e particulados, sendo que o fluoreto absorvido deve ser entendido como fluoreto total.

Com o reconhecimento das diferenças entre os efeitos produzidos pelos fluoretos gasosos e particulados sobre a vegetação e a saúde humana, o desenvolvimento de métodos que conseguissem distinguir estas duas frações tornou-se necessário e o método do “impinger” deixou de ser usado isoladamente. Outra restrição desta técnica ainda é que os limites de detecção estimados são elevados, aproximadamente da ordem de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para fluoretos gasosos (para uma coleta de 200 litros de ar a uma vazão de 2,5 L/min) (APHA 1977).

Embora este método não seja mais utilizado isoladamente, ele pode ser usado em conjunto com outros métodos que se apresentem eficientes na coleta de fluoretos particulados, uma vez que esta técnica se mostra adequada para a coleta de fluoretos gasosos. Como exemplo, pode-se citar o uso do impinger para a coleta do fluoreto gasoso logo após a remoção do fluoreto particulado por um filtro de membrana.

Outro tipo de amostrador ativo utilizado para a coleta de fluoretos atmosféricos foi desenvolvido por PACK et al em 1963. Este método utiliza um filtro de fibra de vidro de 2" de diâmetro, sem revestimento químico, acoplado a uma bomba de vácuo e um medidor de fluxo. O filtro é colocado em um suporte de metal internamente revestido de PVC e o ar é passado através do filtro a uma vazão de 1,3 cfm por um período de 24 horas. O fluoreto retido no filtro de fibra de vidro é recuperado pela destilação clássica de Willard-Winter (apresentada no item 3.4.3) e então analisado. O autor realizou o experimento em paralelo com o método do impinger usado como método padrão. Os filtros de fibra de vidro mostraram-se melhores que o impinger para a coleta de fluoretos particulados mas piores em relação à coleta de HF. As principais vantagens desta técnica em relação ao impinger são a facilidade de manuseio, o custo mais baixo e a ausência de manutenção do amostrador, sendo que este pode operar em períodos muito maiores que 24 horas. Os autores citam também que os filtros de fibra de vidro tendem a gerar brancos mais baixos que os coletados pela técnica do impinger. O inconveniente citado pelos autores é que, em ambientes com altas umidades atmosféricas, pode-se ter perdas de fluoretos por solubilização, o que não acontece com a técnica do impinger.

Como esta técnica também não permitia diferenciar as frações dos fluoretos atmosféricos, os autores testaram dois pré amostradores antes do filtro de fibra de vidro. Um se refere a um tubo de alumínio de aproximadamente 1 m de comprimento, acoplado antes do filtro de fibra de vidro. A função do tubo de alumínio seria coletar os fluoretos gasosos por adsorção e deixar passar os fluoretos particulados através do amostrador até o filtro de fibra de vidro. Um segundo amostrador somente de fibra de vidro seria usado em paralelo, para coletar o teor de fluoretos totais e o teor de fluoretos gasosos seria obtido por diferença. Embora o uso

de dois amostradores limite a exatidão do método, principalmente em níveis baixos de fluoretos gasosos, esta técnica foi considerada satisfatória pelos autores.

A outra técnica testada foi o uso de filtros de membrana molecular, posicionados também antes dos filtros de fibra de vidro. Neste caso, esperava-se coletar primeiro a fração particulada nos filtros de membrana e deixar passar o fluoreto gasoso que seria coletado no filtro de fibra de vidro. Foi observado que, uma parte do HF presente no fluxo de ar ficava adsorvido no particulado retido ao filtro de membrana, o que demonstrou uma dificuldade de separação das frações quando se deseja coletar o particulado primeiro.

Outros métodos de coleta usando filtros de membrana para coletar o particulado foram encontrados na literatura. Um foi o método padrão proposto pela ASTM em 1960 (Método D1606) que utilizava um filtro de membrana seguido de um impinger contendo solução de hidróxido de sódio. Este método também propõe outras configurações de amostradores, dependendo da fração e dos níveis atmosféricos esperados. Atualmente, a ASTM utiliza um método padrão (D3267-91), que usa um filtro quimicamente tratado para coletar o particulado e um impinger para coletar os fluoretos gasosos solúveis em água. Como este método não é adequado para a coleta dos fluoretos gasosos que não são solúveis em água, a própria ASTM faz menção às limitações de sua utilização.

Outro foi proposto por MOSER em 1972, que consiste em usar um filtro de membrana aquecido para coletar o particulado, e na saída deste, um impinger contendo solução de hidróxido de sódio ou um tubo recheado com esferas de prata impregnadas com NaOH. O fluxo utilizado foi de 33 L/min.

Um outro método foi proposto pela APHA em 1977, que consiste em coletar o fluoreto particulado em um filtro de membrana de 0,8 μm de poro e coletar o fluoreto gasoso através de um filtro de celulose impregnado com solução de Na_2CO_3 em glicerol. Talvez pelo fato de que a vazão de amostragem seja menor neste método do que no desenvolvido por PACK 1963, o autor não verificou a perda de fluoreto

gasoso adsorvido no filtro de membrana. Entretanto este método apresenta um limite de detecção um pouco alto ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e o processo de preparo da amostra para a análise é muito trabalhoso.

Em 1971, THOMPSON propôs um método de coleta através do uso de filtro de fibra de vidro de $8 \times 10''$ utilizando um amostrador muito comum para a coleta e material particulado atmosférico, conhecido com amostrador Hi-Vol (grande volume). Neste experimento, foram coletados aproximadamente 2000 m^3 de ar, a um fluxo de 1400 a 1700 L/min, durante um período de 24 horas. Após a coleta, 1/12 do filtro foi cortado e extraído em refluxo com água destilada. As amostras foram analisadas potenciometricamente. Embora este método seja de fácil execução, uma vez que este tipo de amostrador é mundialmente utilizado e consagrado, do ponto de vista do monitoramento de fluoretos atmosféricos não é o ideal, pois não permite a diferenciação entre as frações, sendo que o autor define que a fração coletada desta forma deve ser entendida como fluoretos totais solúveis. Entretanto, o limite de detecção reportado foi de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que é um ótimo limite, estando várias vezes abaixo dos padrões de referência de 24 horas aceitos internacionalmente.

Em 1965, IVIE propôs um método automático de coleta e análise utilizando tubos de vidro impregnados com bicarbonato de sódio conhecidos como tubos “denuder”. O método consiste em passar dois fluxos paralelos de ar através de dois tubos aquecidos de vidro, um impregnado com bicarbonato de sódio e o outro vazio. O tubo com bicarbonato retém o HF mas o tubo vazio o deixa passar. Os fluxos de ar são passados através de manchas adjacentes feitas em fitas de papel cromatográfico que foram mergulhadas em solução de 8-hiroxiquinolina em metanol e acetato de magnésio. O sal de magnésio da 8-hidroxiquinolina resultante fluoresce quando iluminado com luz ultravioleta. A fluorescência visível é minimizada pelo HF, condição esta que permite uma medida quantitativa de HF. A diferença de luz emitida entre os dois feixes de luz é medida por tubos fotomultiplicadores e a diferença é convertida em uma carta registradora. O LD reportado é da ordem de sub-ppb (IVIE 1965).

Em 1974, OKITA utilizou um método para avaliar os níveis de fluoretos gasosos e particulados em várias localidades do Japão e das Filipinas, que consistia inicialmente em um filtro de celulose para coletar o fluoreto particulado e após este, um filtro impregnado com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) para a coleta do fluoreto gasoso. O fluxo de ar amostrado foi de 20 L/min por um período de 2 a 4 horas. O limite de detecção reportado foi de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (OKITA 1974).

Em 1986, um método de amostragem de fluoretos totais foi proposto pelo Comitê Europeu de Tecnologias do Flúor (CTEF 1985). Este método consiste em impregnar um disco de celulose (Whatman nº 4 de 47 mm de diâmetro) com solução 1M de formiato de sódio. O filtro é então montado em um suporte de polipropileno ou teflon e acoplado a um trem de amostragem e esta é feita a um fluxo de 5 L/min; a quantidade mínima requerida de fluoreto amostrado é 5 μg , desta forma, para uma concentração atmosférica de aproximadamente $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, deve-se amostrar por um período mínimo de 16 horas. O filtro é extraído com solução tampão e analisado potenciométricamente. O limite de detecção reportado pelos autores foi de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mas esta técnica também não permite a diferenciação entre as frações.

3.4.2.1.1 Método do tubo de difusão

Em 1971, MANDL apresentou um método de amostragem de fluoretos gasosos e particulados atmosféricos usando um tubo de vidro impregnado internamente com solução de bicarbonato de sódio (para a coleta da fração gasosa), seguido de um filtro (para a fração particulada). Esse tipo de amostrador é conhecido com tubo de difusão ou tubo “denuder” (provavelmente da idéia de “desnudar” a amostra de certos componentes gasosos). Segundo PALHARES 1992, a técnica do “denuder” alcançou grande importância para a análise de grande número de traços de compostos na atmosfera, tais como os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico, nitroso, sulfuroso, carboxílicos, o formaldeído, o monóxido de carbono, os dióxidos de nitrogênio e de enxofre, amônia, entre outros. Este método de amostragem de fluoretos têm sido, ainda nos dias atuais, recomendado pela USEPA (1980) e reconhecido como um dos

métodos padrão da ASTM (Método D3268-91), sendo também utilizado como pela CETESB e neste trabalho.

O princípio teórico de separação gás/partícula usado nesta técnica de amostragem, baseia-se nos diferentes graus de difusão destas fases.

Quando um fluxo laminar de um aerossol (mistura das fases gasosa e particulada) passa através de um tubo, o movimento molecular browniano provoca colisões elásticas entre as moléculas gasosas e as partículas. Estas colisões fazem com que as moléculas mudem a sua trajetória original, que era linear. O resultado é que algumas moléculas atingem a parede do tubo, e se este estiver em condições químicas apropriadas, ocorre uma deposição irreversível, pela ocorrência de uma reação química. Em outras palavras, as espécies moleculares se difundem do fluxo laminar para a superfície coletora enquanto que as partículas, que apresentam velocidades de difusão bem inferiores, não migram para as paredes durante o tempo de trânsito e podem ser coletadas em um filtro na saída do tubo. Para evitar a deposição de partículas por sedimentação, posiciona-se o tubo na vertical. (PALHARES 1992).

Segundo GORMLEY citado em PALHARES 1992, o tratamento matemático que caracteriza a razão das concentrações dos gases/partículas na entrada e na saída do tubo (conseqüentemente a sua deposição no interior deste) para partículas menores que 0,2 μm , pode ser expresso pela equação simplificada abaixo:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 2,56\Delta^{2/9} + 1,2\Delta + 0,177\Delta^{4/9}$$

Onde $\Delta = \frac{D l}{\eta R_e d} = \frac{D l}{d v} = \frac{\Pi D l}{4 F}$

Sendo $R_e = \frac{vd}{\eta}$

C_0 = concentração do gás na entrada do tubo (cm^{-3})

C = concentração média do gás saindo do tubo (cm^{-3})

Δ = parâmetro de deposição (adimensional)

D = coeficiente de difusão (cm^2s^{-1})

R_e = número de Reynolds (adimensional)

η = viscosidade cinemática do gás de arraste (cm^2s^{-1})

d = diâmetro interno do tubo (cm)

l = comprimento do tubo (cm)

F = vazão do gás (cm^3s^{-1})

v = velocidade média linear do gás (cms^{-1})

A Figura 1 mostra a relação entre o tamanho das partículas e a relação C/C_0 . Para os cálculos, foi usado um fluxo de 2,0 L/min em um tubo de 900 mm com diâmetro interno de 6 mm. Como pode se observar, as partículas maiores que 0,01 μm apresentam relação C/C_0 igual a 1, o que significa que elas praticamente não ficam retidas no tubo, enquanto que as menores (que podem ser entendidas como moléculas gasosas) conseguem ser retidas. Isto indica que, teoricamente a separação de moléculas gasosas de partículas pode ser conseguida usando-se estes tipos de amostradores (NIESSNER citado em PALHARES 1992).

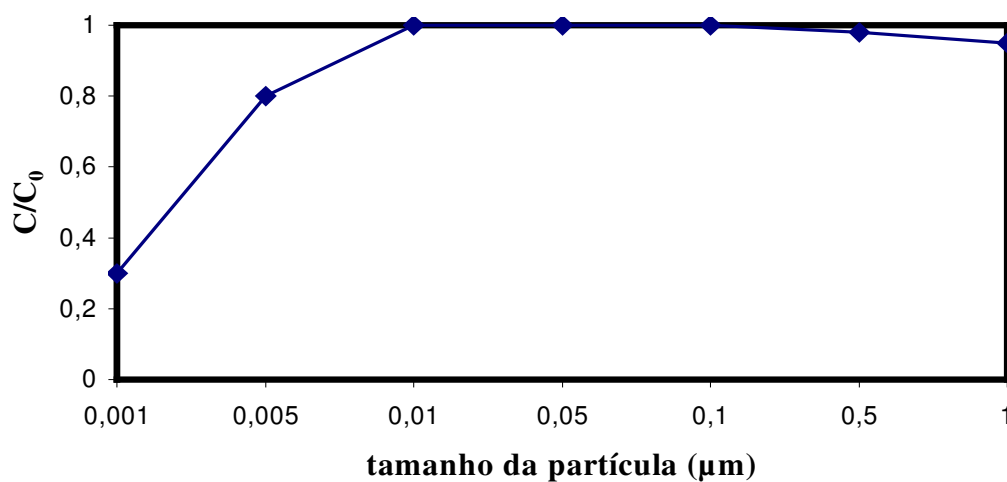


Figura 1. Fração de partículas separadas por difusão e sedimentação em tubo em função do tamanho das partículas.

Os amostradores tipo denuder usados atualmente para amostragem de fluoretos atmosféricos são construídos, basicamente, conforme é mostrado na Figura 2.

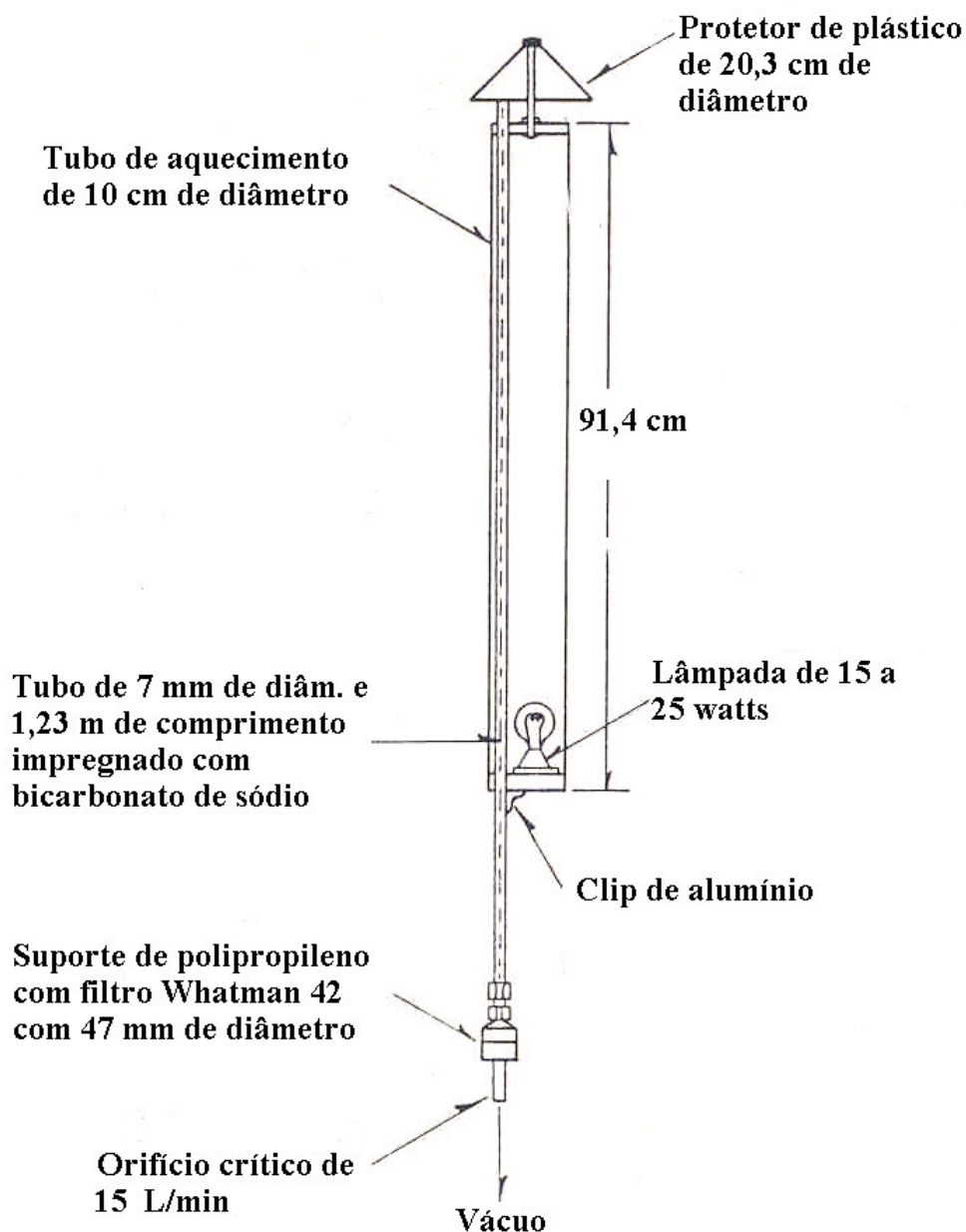


Figura 2. Esquema simplificado de um amostrador tipo tubo de difusão.

Basicamente, um tubo de vidro de 7 mm de diâmetro interno e 1,23 m de comprimento, é impregnado com solução de NaHCO_3 5%, e é seco passando-se um fluxo de ar quente isento de fluoretos através do tubo. O amostrador é então montado no ambiente de coleta conforme a figura 2. Coloca-se uma lâmpada paralelamente ao

tubo para que o sistema seja aquecido e assim, evita-se a condensação do HF. Na entrada do tubo é colocado um protetor de 20 cm de diâmetro com forma de chapéu, como forma de proteger o amostrador da chuva. Na saída do tubo conecta-se um suporte contendo um filtro de celulose (Whatman nº 41 ou 42 de 47mm de diâmetro), que tem como função a retenção do fluoreto particulado. São conectados na saída do tubo a bomba de vácuo, e o totalizador de volume. A amostragem costuma ser efetuada por um período de 12 horas a uma vazão de 15 L/min (ASTM-Método D3268-91). O limite de detecção estimado é de sub- $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O principal interferente desta técnica é que quantidades significativas de aerossóis ácidos ou gases ácidos na atmosfera, podem neutralizar ou mesmo acidificar o interior do tubo revestido com bicarbonato de sódio, ocasionando perdas na coleta do fluoreto gasoso.

Embora este método seja utilizado como método padrão pela ASTM e como referência pela USEPA, ele apresenta algumas limitações de ordem prática. A primeira delas refere-se à fragilidade e dimensões do tubo de difusão. Muitas amostragens são perdidas pela quebra no transporte ou no manuseio do tubo, que é bastante fino e comprido.

Outra limitação refere-se ao alto tempo necessário para a preparação dos tubos para a amostragem. Primeiramente, estes devem ser cheios até a boca com solução de hidróxido de potássio em meio alcoólico para a retirada de qualquer material oleoso que pode dificultar o recobrimento homogêneo. Após isso, os tubos devem lavados, secos e cheios com a solução de bicarbonato de sódio, sendo depois esvaziados e submetidos a um processo de secagem com fluxo de ar quente em sua parte interna. Se este procedimento não for bem feito, o recobrimento de bicarbonato de sódio não é uniforme, criando sítios não recobertos na parte interna.

Outra limitação observada com este tipo de amostrador é que, embora a entrada do tubo esteja recoberta com um protetor contra precipitação atmosférica, observa-se que, em dias de chuva, o tubo pode perder parte do revestimento interno por lavagem, sendo que o material que escorre fica retido no filtro logo abaixo do tubo,

que tem como finalidade a coleta somente do fluoreto particulado. Nestes casos, observa-se uma diminuição dos níveis de fluoretos gasosos e um aumento dos fluoretos particulados, indicando a ineficiência deste método sob estas condições.

3.4.2.1.2 Método do amostrador automático de fita dupla

Em 1970, MANDL (citado em ISRAEL 1974) propôs uma técnica de coleta de fluoretos gasosos e particulados usando duas fitas de papel de filtro, uma delas impregnada com solução ácida e a outra com solução básica. Esta técnica é conhecida com “dual paper tape method” ou método de fita dupla. Ela é atualmente, um dos métodos padrão da ASTM (Método 3266-91), sendo utilizada por alguns países como método de coleta padrão, como por exemplo, o Canadá (CANADA 1996) e recomendada pelos Estados Unidos (USEPA 1980). A Figura 3 mostra o esquema de um amostrador automático de fita dupla.

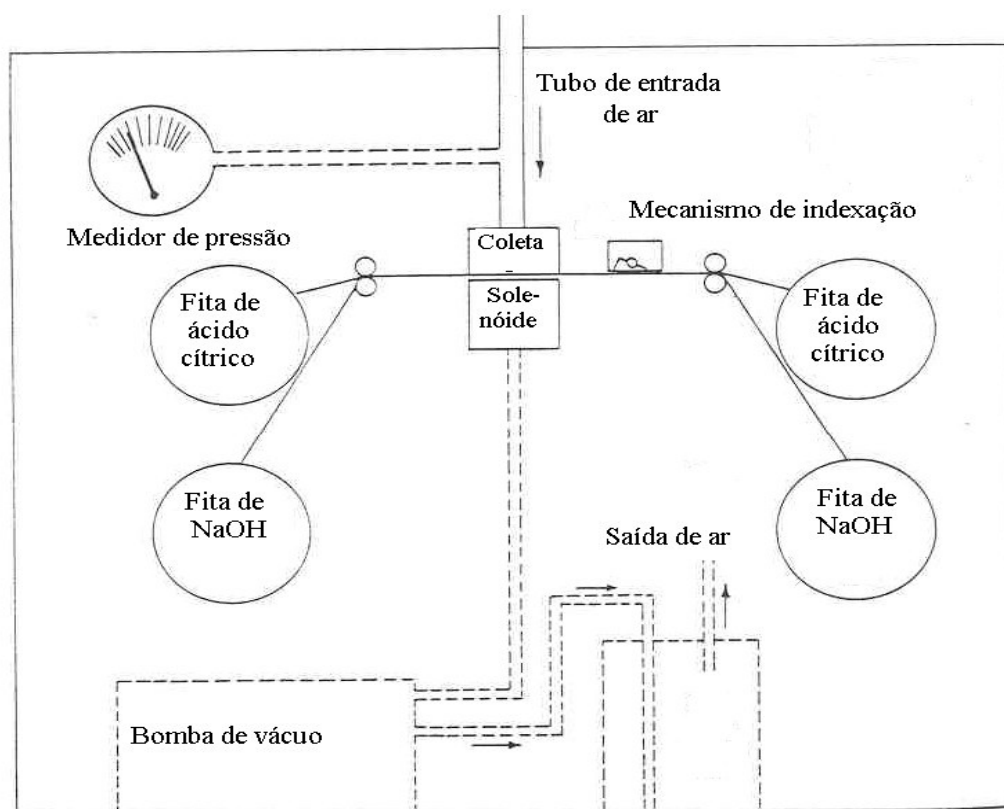


Figura 3. Esquema de um amostrador automático de fita dupla.

Basicamente, o fluxo de ar coletado através de um tubo de aço inox é passado através de duas fitas de celulose. A fita superior é utilizada para reter os fluoretos particulados e é impregnada com solução de ácido cítrico para evitar a coleta dos fluoretos gasosos; a fita posterior é impregnada com hidróxido de sódio, que coleta os fluoretos gasosos. As fitas que são presas a um mecanismo automático, são movimentadas a intervalos regulares de tempo, fazendo com que o fluxo de ar passe através de uma fração da fita durante o intervalo de tempo definido. Isto permite que a coleta de fluoretos em períodos menores, como por exemplo, 1 ou 2 horas. O fluxo utilizado neste tipo de amostrador é, normalmente de 15 L/min. No final da amostragem, as fitas são retiradas do amostrador, e levadas ao laboratório para extração e análise. Neste ponto do procedimento, pode-se escolher entre cortar as fitas e analisar somente os fluoretos coletados em intervalos pequenos da amostragem ou extrair as fitas totalmente, obtendo-se o resultados dos fluoretos em

função do período total de amostragem. O limite de detecção para uma amostragem de 1 hora é relatado em $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os principais interferentes desta técnica são:

1. Quantidades significativas de sais metálicos particulados tais com alumínio, ferro, cálcio, magnésio ou terras raras podem reagir com o fluoreto gasoso e transformá-lo em particulado, o que faz com que este fique retido no filtro de ácido cítrico;
2. A amostragem atmosférica por longos períodos de tempo resulta na coleta de quantidades excessivas de material particulado no 1º filtro, o que resulta em uma adsorção de fluoreto gasoso após certo tempo;
3. Assim como no método do tubo de difusão, quantidades significativas de aerossóis ácidos ou gases ácidos na atmosfera podem neutralizar ou mesmo acidificar o filtro impregnado com hidróxido de sódio, ocasionando perdas na coleta do fluoreto gasoso.

3.4.2.2 Métodos de Amostragem Passiva

Os “limed filter papers” ou papéis de filtro alcalinos, foram as primeiras técnicas utilizadas para a amostragem de fluoretos atmosféricos. Os primeiros estudos a este respeito encontrados na literatura são o de MILLER em 1953 e o de ROBINSON em 1957, entretanto, foram os estudos de ADAMS publicados em 1957 e 1961 (citados em ISRAEL 1974) que consolidaram esta técnica simples e barata de avaliar os níveis de fluoretos atmosféricos.

Basicamente, esta técnica consiste em impregnar papéis de filtro circulares com soluções alcalinas e expô-los ao meio ambiente, de forma que os fluoretos

atmosféricos sejam retidos no filtro pela ocorrência de uma reação química de neutralização. A diferença básica entre esta técnica e as técnicas de amostragem ativa é que o ar não é forçado a passar através do amostrador, sendo que a coleta é realizada principalmente pelo fenômeno de difusão. Por esta razão, o tempo de exposição destes amostradores deve ser da ordem de 15 a 30 dias para que sejam atingidos os mesmos níveis da amostragem ativa de 24 horas. Esta é uma das limitações apresentadas por esta técnica.

Os primeiros estudos utilizavam papéis de filtro embebidos em uma suspensão saturada de óxido de cálcio e posteriormente secos em estufa a aproximadamente 50°C. O uso do hidróxido de cálcio tem a desvantagem de perder a reatividade em função do tempo de exposição, uma vez que ocorre a formação de carbonato de cálcio, pela reação do hidróxido com o CO₂ atmosférico.

Outros autores utilizaram-se de soluções de hidróxido de sódio (DESBAUMES, GALLY, ALARY e BOURBON citados em TEMMERMANN 1986), mas, embora este apresente perdas de reatividade muito mais lentas que o Ca(OH)₂ (uma vez que o carbonato de sódio formado ainda apresenta características alcalinas), identificaram-se perdas provavelmente pela solubilização do fluoreto de sódio formado em ambientes altamente úmidos. SIDHU (1979) utilizou-se de formiato de sódio como reagente de impregnação, mas segundo TEMMERMANN 1986, este também apresenta as mesmas desvantagens do que o NaOH. Mais recentemente, têm-se usado compostos alcalinos orgânicos como a trietanolamina (CETESB 1993), como forma de contornar estas dificuldades.

As técnicas passivas, como os papéis de filtro circulares, apresentam várias limitações, sendo que a principal delas é a inexata quantificação das concentrações, uma vez que esta depende, dentre outros fatores, das condições meteorológicas (principalmente dos ventos), que controlam o fluxo dos fluoretos da atmosfera para o amostrador. Ou seja, ao invés de responder linearmente à valores de concentração, como um amostrador com fluxo constante de ar, esta técnica responde à quantidade total de fluoretos que entram em contato com o amostrador, fazendo com que o

conhecimento do fluxo se torne indispensável para medidas exatas. Como por exemplo, se o fluxo de ar dobrar, tem-se o dobro de quantidade de fluoretos entrando em contato com o amostrador, embora a concentração atmosférica continue a mesma. Esta discussão foi apresentada pela primeira vez por ROBINSON (1957) que concluiu que “não se deve esperar obter resultados quantitativos das concentrações de fluoretos atmosféricos pela técnica dos papéis alcalinos, que sejam comparáveis com aquelas obtidas pelas técnicas usuais de amostragem atmosférica”.

Devido às limitações expostas acima, a expressão dos níveis fornecidos pelo uso destes amostradores é, habitualmente feita em termos de massa de fluoretos em função da área do filtro e do tempo de exposição ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$). Desta forma, utiliza-se o termo “taxa” de fluoretos ao invés do termo “concentração”, que subentende medições quantitativas.

Algumas tentativas foram feitas com o intuito de correlacionar os valores das taxas provenientes dos amostradores passivos com as concentrações obtidas pelo uso das técnicas ativas. Em 1961 Adams (citado em ISRAEL 1974), propôs um experimento com este objetivo. Neste trabalho, os papéis impregnados foram expostos em uma câmara fechada contendo HF atmosférico. Em paralelo, foram medidas as concentrações utilizando-se coleta em impinger. Estas condições laboratoriais são muito mais simples e menos sujeitas à interferentes do que as condições reais encontradas em campo. Mesmo assim, concluiu-se que não é possível a conversão direta entre a taxa obtida e as concentrações de fluoretos, e que estas só são úteis para delinear áreas ou de monitorar as mudanças de intensidade de contaminação atmosférica por fluoretos.

SIDHU em 1979, realizou um experimento onde foram instalados amostradores passivos impregnados de solução de formiato de sódio e, paralelamente, amostradores seqüenciais ativos (também utilizando filtros de celulose), para a determinação das concentrações de fluoretos totais. O local da amostragem foi a vizinhança de uma planta industrial de produção de fósforo pela redução de rocha fosfática. Com os resultados das taxas e das concentrações, o autor propôs uma

equação para converter o uso das taxas ($\mu\text{g}/\text{dm}^2\cdot\text{semana}$) em concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Neste trabalho o autor conclui que só se conseguem fazer correlações entre as taxas e as concentrações para um determinado local específico, e mesmo assim conhecendo-se muito bem as condições climáticas locais e os níveis de concentração.

Embora o trabalho de SIDHU (1979) tenha mostrado algum êxito na obtenção de correlações, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura afirma que tais correlações não devem ser feitas, uma vez que os níveis reportados por esta técnica podem atingir erros de até 50% (CANADA 1996).

Atualmente, o uso dos amostradores passivos de papéis de filtro circulares impregnados com soluções alcalinas, ainda tem uso (como por exemplo, no Canadá e também no Brasil, pela CETESB) como uma forma simples, de baixo custo e de grande alcance para indicar mudanças significativas nas concentrações de fluoretos atmosféricos próximo a fontes importantes, bem como para localizar áreas potenciais que devem ser investigadas com o uso das técnicas indicadas para medição exata das concentrações.

Como os amostradores passivos circulares não permitem o conhecimento exato das taxas de difusão e conseqüentemente do fluxo de ar, outros amostradores passivos têm sido desenvolvidos e estão disponíveis no mercado. Estes amostradores possuem um corpo difusivo de polietileno microporoso impregnado com trietanolamina, e, segundo os fabricantes, têm uma simetria radial de difusão tal que a taxa de amostragem é extremamente alta e constante. Dessa forma, conhecendo-se a taxa de difusão, pode-se medir as concentrações dos fluoretos gasosos (uma vez que estes dispositivos não são eficientes para particulados) (RADIELLO[®] 2002). Eles têm uso principalmente nos ambientes ocupacionais, como forma de medir os níveis de fluoretos atmosféricos a que os trabalhadores estão submetidos, mas também podem ter uso nas medições atmosféricas, pelo aumento do tempo de exposição.

3.4.3 Métodos de preparação de amostras para análise de fluoretos

Os métodos de preparação de amostras para a análise de fluoretos dependem, basicamente, do método de amostragem utilizado e do método de análise empregado.

A preparação de amostras coletadas em frascos “impinger” normalmente é feita pela redução de volume deste, através de evaporação e posterior adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a eliminação de SO_2 (que também é coletado nos frascos contendo hidróxido de sódio).

A preparação de amostras coletadas em filtros de celulose geralmente é feita pela calcinação deste em conjunto com uma pequena porção de óxido de cálcio, para fixar os fluoretos na forma de CaF_2 e destruir a matéria orgânica que é um interferente nos métodos analíticos.

Tanto a solução proveniente dos impingers quanto a solução proveniente da solubilização do CaF_2 (no caso das amostragens em papel de celulose) costumam ser submetidas à destilação clássica de Willard-Winter, que é um método clássico de separação dos fluoretos de outros interferentes. Esta destilação foi apresentada pela 1ª vez em 1933 (WILLARD et al citado em FARRAH 1967), e ainda hoje, é utilizada como método padrão de separação para análises de fluoretos.

Esta separação consiste, basicamente, na destilação da amostra contendo 100 mg ou mais de fluoretos, em ambiente extremamente ácido (comumente ácido sulfúrico, perclórico ou fosfórico) em presença de uma fonte de sílica. O fluoreto é então destilado na forma de vapor de ácido fluorsilícico (H_2SiF_6). Em amostras relativamente livres de interferentes, uma destilação simples com ácido perclórico a $135^\circ C$ é suficiente, mas em amostras contendo quantidades apreciáveis de alumínio ou boro, são necessárias temperaturas mais altas e uma destilação preliminar com ácido sulfúrico a $165^\circ C$ é requerida. Após esta destilação, a amostra pode ser submetida aos métodos de determinação isenta de interferentes.

3.4.4 Métodos de análise de fluoretos

Embora o método de análise de fluoreto utilizado neste trabalho já tenha sido definido, os outros principais métodos analíticos serão apresentados de maneira resumida, como forma de complementação da revisão bibliográfica. WEN et al publicam, bienalmente, um artigo intitulado “Desenvolvimentos nas análises de fluoretos”, onde fazem uma revisão completa de todas as publicações a este respeito (WEN et al 2001).

3.4.4.1 Métodos titulométricos

Os métodos titulométricos foram os primeiros métodos utilizados na análise de fluoretos atmosféricos. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura das décadas de 50 e 60 utilizava esta técnica.

Os reagentes titulométricos mais utilizados são aqueles que utilizam um metal que produza um complexo estável com o fluoreto. Dentre estes metais estão o tório (Th), zircônio (Zr), lantânio (La), cério (Ce), ítrio (Y), bismuto (Bi), ferro (Fe) e o alumínio (Al). O sistema mais usado é o tório-alizarina-fluoreto. Basicamente, esta titulação consiste em adicionar à amostra uma quantidade de solução de monosulfonato de alizarina sódica (conhecido com vermelho de alizarina S), em meio alcalino, tamponar o sistema com tampão (ácido monocloroacético em hidróxido de sódio) e titular utilizando solução de nitrato de tório (que reage com o fluoreto formando o fluoreto de tório) até um ponto final de coloração rosa persistente (ASTM 1960, APHA 1977). Outros reagentes utilizados são o Eriocromo R, Ferron, o alaranjado de xylenol e o SPADNS. Alguns destes reagentes também funcionam como indicadores ácido-base, dessa forma, na maioria dos casos é necessário um restrito controle de pH.

Uma das principais desvantagens das técnicas titulométricas são as interferências de íons capazes de formar complexos com o fluoreto ou com os metais do reagente

titulante. Basicamente, estes íons interferentes são o alumínio (Al^{+3}), o cálcio (Ca^{+2}), o ferro (Fe^{+3}), o fosfato (PO_4^{-3}) e o sulfato (SO_4^{-2}). As outras desvantagens são os erros derivados da determinação do ponto final da titulação (que podem ser parcialmente contornados utilizando-se métodos eletrométricos de detecção) e os altos limites de detecção. Segundo a ASTM, a menor quantidade de fluoreto determinada titulometricamente é de 5 μg totais na amostra (ASTM 1960), o que para 100 mL de amostra coletada em impinger e um volume amostrado de 1000 litros, daria um limite de detecção de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Por essa razão, embora as técnicas titulométricas tenham sido utilizadas no passado para análises de fluoretos atmosféricos, elas foram substituídas pelos métodos colorimétricos, potenciométricos e mais recentemente, pelos métodos cromatográficos iônicos (que não serão apresentados neste trabalho).

3.4.4.2 Métodos colorimétricos

Os métodos colorimétricos também apresentaram grande desenvolvimento na década de 60 e substituíram com rapidez os métodos titulométricos, principalmente porque permitiam analisar quantidades menores de fluoretos.

Estes métodos baseiam-se na reação do fluoreto com um metal (basicamente os mesmos utilizados na titulometria) produzindo um complexo, onde a concentração deste pode ser relacionada com a absorvância da solução utilizando-se a lei clássica da espectrofotometria de Lambert-Beer. A APHA, em 1977, cita três reagentes que atendem estas exigências: O Zircônio-Eriocromo R e o Zircônio-SPADNS, que diminuem a absorvância da solução resultante e o Lantânio-Alizarina que aumenta a absorvância.

Com relação à sensibilidade, os reagentes Zircônio-Eriocromo R e Zircônio-SPADNS cobrem uma faixa de 0,02 a 1,40 $\mu\text{g}/\text{mL}$, enquanto que o Lantânio-Alizarina é usado em faixas menores (de 0,015 a 0,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Com relação à

aparelhagem necessária, um espectrofotômetro comum, com capacidade para celas de percurso ótico de 1 a 2,5 cm é o suficiente para a realização das análises.

Os interferentes dos métodos colorimétricos são praticamente os mesmos da titulometria, ou seja, os íons interferentes alumínio, ferro, fosfato e sulfato. Desta forma, são necessários processos de pré-tratamento das amostras, em especial a destilação de Willard-Winter. Uma das desvantagens destes métodos é que os reagentes complexantes, são algumas vezes, de difícil preparo.

3.4.4.3 Métodos potenciométricos

A potenciometria baseia-se no fato de que, quando um metal é imerso em uma solução contendo os seus próprios íons, estabelece-se uma diferença de potencial entre o metal e a solução. O valor desta diferença de potencial é dado pela equação abaixo, conhecida como Equação de Nernst:

$$E = E^{\theta} + (RT/nF)\ln a_M^{+n}$$

Onde: E = diferença de potencial entre a solução e o eletrodo

E^{θ} = potencial do eletrodo padrão do metal

R = constante dos gases (8,314 j/grau.mol)

T = temperatura (em Kelvin)

n = número de elétrons trocados (ou seja, a valência dos íons)

F = constante de Faraday (96940 coulomb/mol)

a = atividade dos íons na solução (que pode, na maioria das análises quantitativas, ser substituída pela concentração dos íons, em mol/L)

E pode ser medido combinando-se o eletrodo indicador com um eletrodo de referência e medindo-se a força eletromotriz da pilha resultante. Desta forma, pode-se correlacionar o potencial do eletrodo indicador à concentração dos íons na solução (VOGEL 1986).

Desde a década de 50, os métodos potenciométricos têm sido testados como alternativas aos métodos tradicionais, mas não apresentavam a sensibilidade necessária para as análises de fluoretos atmosféricos. Os eletrodos desta época eram baseados no sistema Bi-BiF₃, e só permitiam medir concentrações acima de 25 ppm (THERON citado em FARRAH 1967).

Em 1966, a ORION desenvolveu o eletrodo que é a base do eletrodo de íon seletivo de fluoretos utilizado atualmente. Este eletrodo consistia de um cristal seletivo aos íons fluoreto, feito de fluoreto de lantânio (LaF₃), impregnado com um elemento da família das terras raras, o európio (II) e envolto por um tubo plástico contendo uma solução interna de 0,1M de NaCl e 0,1M de NaF. Em 1967, FARRAH já sinalizava que os primeiros resultados com este eletrodo tinham sido bastante promissores e que as determinações de fluoreto através desta técnica “poderiam ser feitas tão rápida e simplesmente como as medidas de atividade hidrogeniônica usando eletrodos de vidro”.

Em 1968, ELFERS et al utilizou a técnica potenciométrica para analisar os fluoretos gasosos e particulados no ar atmosférico e em fontes estacionárias (chaminés). Neste trabalho, os autores realizaram as análises utilizando também o método colorimétrico do SPADNS, como forma de comparar os resultados. Estes indicaram que os dois métodos apresentaram-se estatisticamente equivalentes, com a vantagem de que a técnica potenciométrica é mais rápida e sujeita a menos interferentes. THOMPSON et al em 1971, realizou a mesma comparação entre a técnica colorimétrica do SPADNS e a potenciométrica, obtendo os mesmos resultados.

Depois destes estudos, muitos outros foram encontrados na literatura utilizando-se desta técnica que é, atualmente, o método padrão utilizado pela ASTM (métodos D3266-91, D3267-91 e D3268-91) para as medições de fluoreto atmosférico, em função de sua praticidade, sensibilidade e relativa ausência de interferentes.

O eletrodo específico de íon fluoreto usado atualmente é um tipo de eletrodo conhecido como eletrodo de membrana sólida, pelo fato de que a membrana (local

que permite a troca entre os íons internos e externos ao eletrodo) é constituída de um cristal de fluoreto de lantânio (LaF_3), com um pouco de európio (II) para baixar a resistência elétrica e facilitar o transporte dos íons. Selado no interior está um eletrodo de prata-cloreto de prata, imerso em uma solução de NaCl 0,1M e NaF 0,1M.

Os fatores que devem ser considerados para que as medidas potenciométricas sejam exatas são, principalmente, a temperatura, o pH da solução e a força iônica da solução (uma vez que esta interfere na atividade dos íons envolvidos).

As amostras devem ser medidas em conjunto com as soluções padrão, sempre que possível, à mesma temperatura. Em níveis de concentração de 0,001M, uma diferença de 1°C na temperatura resultará em um erro de 2% na leitura. Nos casos de soluções provenientes de amostragens atmosféricas, as concentrações são da ordem de mg/L, e esta interferência não é tão significativa.

No caso das interferências relativas ao pH, este deve ser ajustado entre 5 e 6. A $\text{pH} < 5$, os íons hidrogênio complexam parte do F^- (formando HF, pouco dissociável). Os íons hidroxila interferirão quando a concentração deste em relação ao F^- estiverem na proporção de 1/10 ou mais. Como as concentrações de íons fluoretos nas medições atmosféricas tendem a ser baixas, as concentrações dos íons hidroxila devem ser ajustadas rigorosamente (entre 10^{-8} e 10^{-9} M).

Uma das formas utilizadas para o ajuste da força iônica é o uso de um tampão ajustador de força iônica, que é conhecido como TISAB. Este reagente contém, além dos sais necessários ao tamponamento do pH da solução entre 5 e 6, uma elevada concentração de sais que fornecem uma alta força iônica à solução, evitando a variação da diferença de potencial em virtude da variação das forças iônicas das amostras.

As interferências desta técnica analítica, estão, em sua maior parte, relacionadas a outros íons que podem formar complexos estáveis com o íon fluoreto,

particularmente alumínio (Al^{+3}), ferro (Fe^{+3}) e sílica (Si^{+4}). A extensão da complexação dependerá da concentração destes íons, da concentração do íon fluoreto, do valor de pH da solução e da força iônica desta. Estes interferentes podem ser minimizados também pelo uso de TISAB, que além dos reagentes descritos acima, contém o ácido ciclohexanodiaminotetracético (CDTA), que é um poderoso complexante, reagindo com os cátions mais prontamente que o íon fluoreto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 METODOLOGIA

A metodologia desta pesquisa pode ser classificada como um **estudo descritivo-analítico**.

Estudo descritivo: consiste na pesquisa exploratória que visa caracterizar a questão dos métodos de amostragem de fluoretos atmosféricos.

Estudo Analítico: tem como objetivo investigar e testar, rejeitando ou não hipóteses, através do experimento ou da observação.

As etapas adotadas nesta pesquisa foram:

- a) Desenvolver um amostrador simples e de baixo custo para a determinação de fluoreto atmosférico, baseando-se no amostrador automático de fita dupla;
- b) Realizar um experimento em uma área próxima à fonte significativa de fluoreto, efetuando-se sucessivas amostragens com o amostrador proposto e, em paralelo, com o método referência do tubo de difusão, com o objetivo de medir a equivalência dos dois métodos. Esta etapa foi denominada 1ª campanha de amostragem;
- c) Realizar um experimento também em área próxima à fonte significativa de fluoretos atmosféricos, efetuando-se amostragens paralelas de 3 amostradores propostos e 3 amostradores de tubo de difusão, com o objetivo de medir os desvios padrão de cada um dos métodos. Esta etapa foi denominada 2ª campanha de amostragem;

- d) Realizar um experimento coletando-se uma amostra pelo uso de dois amostradores propostos em série (um após o outro), com o objetivo de medir a quantidade residual de fluoretos no segundo amostrador. Esta etapa foi denominada como 3ª campanha de amostragem.

4.2 DESENVOLVIMENTO DO AMOSTRADOR

O amostrador proposto foi desenvolvido com o intuito de reproduzir, de forma mais simples e com o uso de materiais de baixo custo e mais acessíveis, o amostrador de fita dupla proposto no método padrão ASTM D3266-91 “Método de Teste Padrão para Separação e Coleta Automática de Fluoretos Gasosos Ácidos e Particulados na Atmosfera (Método do Amostrador de Fita Dupla)”.

Conforme já foi discutido, a técnica de amostragem de fita dupla é de alta confiabilidade e, excetuando-se as suas limitações, consegue coletar pequenas e distintas quantidades de fluoretos gasosos e particulados. Entretanto, a sua principal limitação para um maior uso é o seu custo, uma vez que estes amostradores devem ser adquiridos comercialmente, e, não existindo fabricantes nacionais deste tipo de equipamento, há a necessidade de importação. Atualmente, estes amostradores têm um custo aproximado de U\$ 8.000,00 dólares (para compra direta nos Estados Unidos), segundo dados de um dos principais fabricantes americanos (Thermo Andersen Inc.).

Inicialmente, convencionou-se chamar o amostrador proposto de amostrador de filtro duplo, que será o termo empregado no decorrer deste trabalho.

Fundamentalmente, o início do desenvolvimento do amostrador de filtro duplo foi baseado na escolha do material suporte que deve ser impregnado com soluções ácidas e básicas para a coleta dos fluoretos particulados e gasosos, respectivamente. O método D3266-91 utiliza uma fita de papel de 38mm de largura que deve ser capaz de reter partículas maiores que 1 μm . Optou-se então pela utilização de papel de filtro para a filtração de precipitados finos (Whatman n° 42), comumente disponíveis no mercado (WHATMAN 2002).

O segundo passo foi o processo de impregnação destes filtros com as soluções ácida e básica. As soluções utilizadas foram exatamente as mesmas descritas no método D3266-91, ou seja, solução alcoólica de ácido cítrico 0,1M (preparada dissolvendo-

se 4,203 g de ácido cítrico monohidratado em 200 mL de álcool etílico 95%) e solução alcoólica de hidróxido de sódio 0,5M (preparada dissolvendo-se 4,000 g de hidróxido de sódio em 200 mL de álcool etílico 95% contendo 5% de glicerina).

Realizaram-se, então, testes de impregnação de círculos deste papel com as soluções utilizadas no método D3266-91, para a definição de procedimento apropriado de impregnação bem como de tempo e forma de secagem. Verificou-se que a impregnação é realizada de forma fácil se imergirmos completamente o círculo de papel de filtro por alguns segundos nas soluções de trabalho, com o auxílio de uma pinça e dispusermos as mesmas “apoiadas” em placas de Petri, dentro de um dessecador. Uma vez que as duas soluções têm como solvente o álcool que se evapora facilmente, a secagem dos filtros é rápida, mas, como forma de segurança, adotou-se o procedimento de deixá-los no dessecador de um dia para o outro.

Utilizou-se como suporte dos dois filtros um conjunto para filtração de aerossóis, muito parecido com os de filtração de líquidos, amplamente utilizado nos laboratórios para acelerar os processos de filtragem, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Existem diversos tipos destes acessórios para filtração, de diversos tamanhos e materiais (dentre eles o aço inox, o vidro e o plástico). Escolheu-se um acessório disponível comercialmente, feito de policarbonato transparente, que tem a vantagem de suportar quantos filtros de 47 mm de diâmetro sejam necessários (Nuclepore Multiple Holder Adapter). Esse suporte consegue completa vedação dos filtros após montado, o que é importante para garantir que não hajam vazamentos durante a amostragem e, conseqüentemente, imprecisões no volume coletado. A Figura 4 apresenta uma vista detalhada do amostrador proposto:

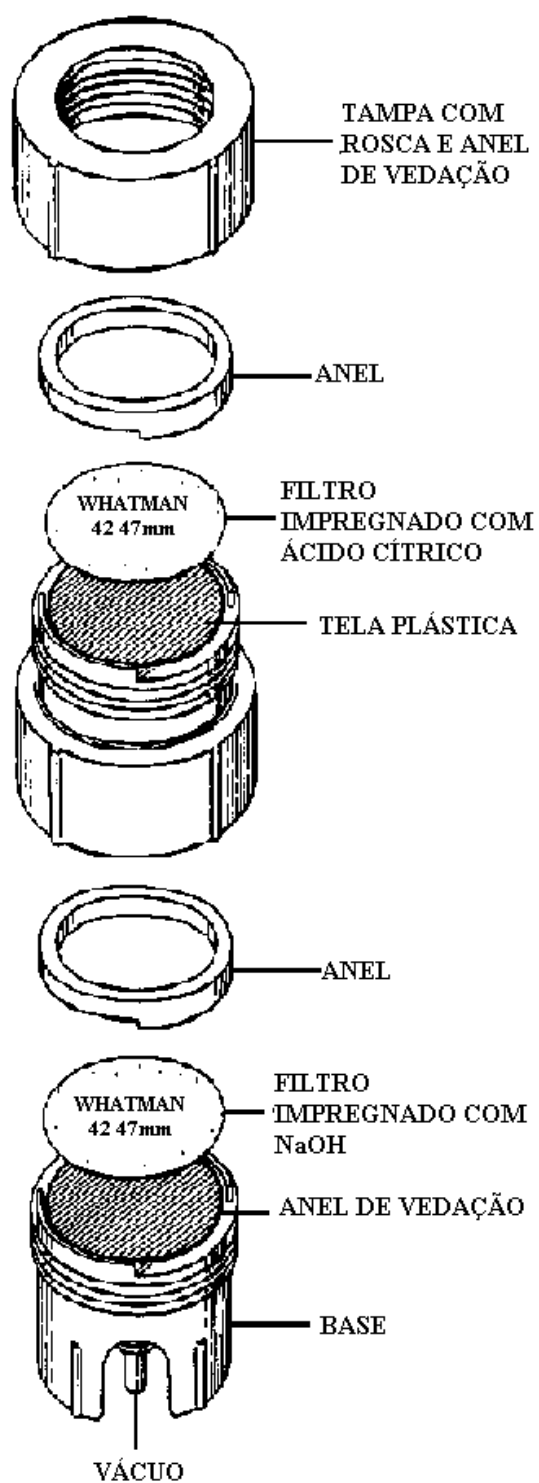


Figura 4. Esquema do amostrador de fluoretos atmosféricos de filtro duplo.

As figuras 5 a 10 mostram os principais passos da montagem do amostrador de filtro duplo:

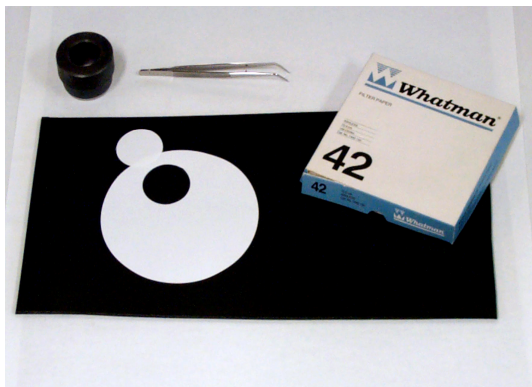


Figura 5. Corte do papel Whatman nº 42 em discos de 47 mm de diâmetro.



Figura 6. Impregnação dos discos com soluções ácida e básica.



Figura 7. Secagem dos discos impregnados em dessecador.

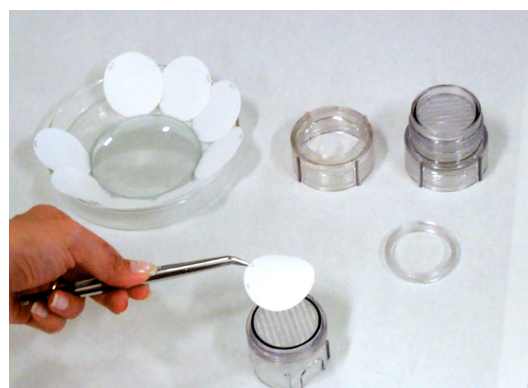


Figura 8. Montagem do amostrador colocando-se o filtro de NaOH.



Figura 9. Montagem do amostrador colocando-se o filtro de ácido cítrico.



Figura 10. Amostrador pronto.

O próximo passo do desenvolvimento do amostrador foi a definição do par tempo/vazão de amostragem. O método D3266-91 utiliza amostragens de, no máximo, 3 horas, com uma vazão de 15 L/min, o que possibilita amostragens de, no máximo, 2,7 m³. Segundo o método, isto é necessário porque, com maiores tempos de amostragens há a possibilidade da diminuição da vazão durante a coleta pela saturação do primeiro filtro, caso haja grandes quantidades de material particulado presentes no ar amostrado.

Entretanto, a literatura recomenda que os tempos de amostragens dos poluentes sejam próximos daqueles utilizados nos padrões de qualidade do ar/valores de referência. Como já foi apresentado na introdução deste trabalho, a maior parte dos padrões de qualidade/valores de referência utilizados internacionalmente utiliza também um tempo de amostragem de 24 horas, sendo este período um dos utilizados pela CETESB no Estado de São Paulo. Desta forma, o tempo de amostragem deveria ser de 24 horas, mas, haveria a possibilidade de saturação do primeiro filtro por grandes quantidades de particulado. Este problema foi resolvido diminuindo-se a vazão de amostragem (em relação ao método D3266-91). Se a vazão de amostragem fosse diminuída na mesma proporção do aumento do tempo de amostragem (aproximadamente 8 vezes), a vazão adotada deveria ser cerca de 2 L/min.

O estabelecimento desta vazão mais baixa trouxe um outro problema que seria o limite de detecção necessário. Uma vez que o limite de detecção do método de análise potenciométrico é de 0,03 µg/mL, e os filtros são extraídos em 5 mL de TISAB (para fluoreto gasoso), a massa total de íon fluoreto na solução de leitura é de 0,15 µg. Se tivermos uma amostragem de 24 horas a uma vazão de 2 L/min, o volume total amostrado será de 2,88 m³, o que possibilita, então, a detecção de 0,05 µg/m³. Entretanto, um dos valores de referência utilizados pela CETESB é 0,2 µg/m³, e, normalmente, para que se tenha confiabilidade total do método na faixa do valor de referência, este deve apresentar um valor de LDM 10 vezes inferior. Assim, para que o método de análise proposto tivesse um LDM por volta de 0,02 µg/m³, adotou-se o tempo de amostragem de 24 horas e a vazão de amostragem de 5 L/min.

Com o tempo e a vazão de amostragem estabelecida, partiu-se para a montagem do trem de amostragem, que garantisse esta vazão por todo o tempo de coleta, e que fosse capaz de registrar com precisão o volume total amostrado.

A Figura 11 mostra um esquema do trem de amostragem utilizado:

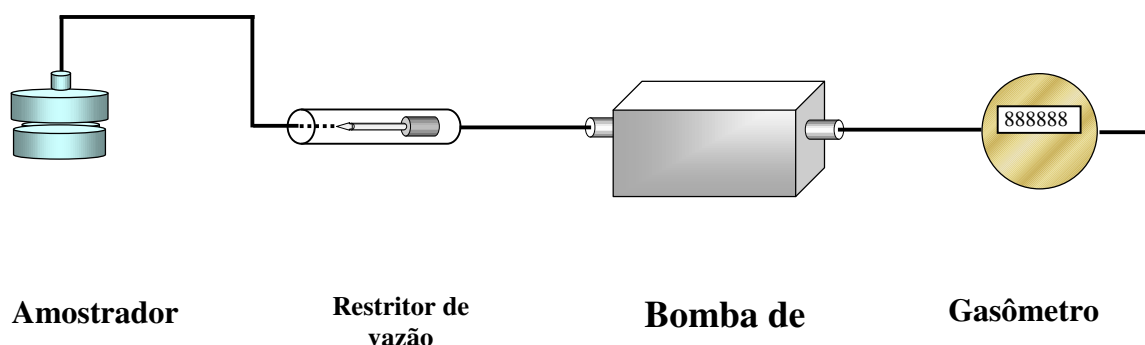


Figura 11. Esquema do trem de amostragem utilizando o amostrador de filtro duplo.

Foi utilizada uma bomba de vácuo da marca Gast modelo DOA-V191-AA. Esta bomba tem uma capacidade máxima de sucção de 31 L/min e vácuo total de 24" Hg. Como a vazão de amostragem era de 5 L/min, foi necessário um dispositivo que restringisse o volume de ar amostrado por unidade de tempo. Como dispositivo restritor utilizou-se uma agulha hipodérmica. O uso de agulhas como restritores de vazão é bastante difundido, sendo também usado pela ASTM no método padrão do tubo de difusão. Neste caso, usou-se uma agulha de aço inoxidável marca B-D Yale, nº15, com comprimento de agulha de 1,5 cm. A agulha foi instalada entre o amostrador e a bomba de vácuo e, na saída da bomba, foi instalado o totalizador de volume, também chamado de gasômetro.

O gasômetro utilizado foi fabricado pelo Liceu de Artes e Ofícios de São Paulo, modelo MGD-2. Uma vez que este equipamento não vem calibrado do fabricante, houve a necessidade de sua calibração nas condições de amostragem requeridas. Para isso, montou-se o trem de amostragem completo (amostrador+orifício

crítico+bomba+gasômetro) e, deixou-se ligado por aproximadamente ½ hora para estabilização. Após isso, na entrada do ar amostrado (portanto na extremidade do amostrador) é conectado um totalizador de volume calibrado conhecido como Wet Test Meter. Este equipamento é um dispositivo de medida de volume classificado como padrão intermediário, que consiste em uma série de recipientes invertidos, montados ao redor de um eixo e parcialmente imersos em água. A localização da entrada e da saída de gás é tal que o gás que entra enche um dos recipientes, deslocando a água. O recipiente cheio de gás se move para cima e o ar sai pela parte superior do cilindro, enquanto o recipiente fica novamente cheio de água. Esta rotação move um ponteiro que registra o volume de gás que passa pelo medidor.

Para a calibração dos gasômetros, o Wet Test é zerado e, assim que a bomba é ligada, tanto o Wet Test como o gasômetro no final da linha registram o volume amostrado, com precisão de 0,1 L. No final de um determinado tempo, a bomba é desligada, os volumes são comparados e calcula-se então um fator de calibração, que deve ser multiplicado pela leitura bruta fornecida pelo gasômetro para que se conheça o volume real amostrado.

Finalizada esta etapa, estimou-se o custo do amostrador de filtro duplo proposto. Este custo foi de cerca de R\$ 500,00 reais ou U\$ 140,00 dólares (somente o amostrador) e R\$ 2000,00 reais ou U\$ 550,00 dólares contando-se o trem de amostragem.

4.3 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE

4.3.1 Preparação do amostrador logo após a coleta

Após a coleta das amostras com o amostrador de filtro duplo, estas devem ser levadas ao laboratório para análise dos fluoretos retidos nos filtros. É necessário que não haja contaminações e nem perdas de material coletado, de forma a garantir que as amostras que chegarem ao laboratório são representativas da atmosfera coletada. Assim, logo após a desconexão do amostrador da linha que o liga ao trem de

amostragem, este é vedado com filme plástico em sua parte superior e no orifício de saída do ar amostrado, sendo também utilizada uma tampa de polietileno que se ajusta perfeitamente à parte superior do amostrador (para a proteção física do filtro de ácido cítrico).

4.3.2 Equipamentos

Potenciômetro que permite medidas de potencial em escala de mV. Utilizou-se um medidor de pH/mV com precisão de 0,1 mV marca ORION modelo 701.

Eletrodo de íon seletivo para fluoreto. Eletrodo de íon seletivo ORION modelo 94-09 (eletrodo de meia célula).

Eletrodo de referência. Eletrodo de referência de Ag/AgCl ORION modelo 90-01.

Aparelho agitador de tubos de ensaio.

Aparelho de ultra-som.

Vidrarias graduadas e volumétricas diversas.

Béqueres de teflon ou de polipropileno de 10 e 50 mL.

4.3.3 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram grau analítico.

Solução de ácido cítrico 0,1 M em etanol. Dissolver 4,203 g de ácido cítrico monohidratado em 200 mL de álcool etílico (C₂H₅OH) 95%.

Solução de hidróxido de sódio 0,1 M em etanol. Dissolver 10 mL de glicerina em 190 mL de álcool etílico (C₂H₅OH) 95%. Nesta solução de álcool em glicerina dissolver 4,0000 g de hidróxido de sódio (NaOH).

Tampão de ajuste de força iônica (TISAB). Adicionar 57 mL de ácido acético (CH₃COOH) glacial, 58 g de cloreto de sódio (NaCl) e 4,0 g de CDTA (ácido 1,2-ciclohexildiaminotetracético) a 500 mL de água deionizada. Agitar e adicionar cuidadosamente solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5M até que o pH esteja entre 5,0-5,5. Esperar esfriar e diluir com água deionizada a 1000 mL.

Tampão de ajuste de força iônica diluído TISAB (1:1). Diluir o TISAB em igual volume de água deionizada.

Ácido sulfúrico 1,0 M. Adicionar cuidadosamente 28 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (densidade 1,84 g/mL) a 250 mL de água deionizada. Agitar, esperar esfriar, e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água deionizada, agitando vigorosamente.

Solução de hidróxido de sódio 1,0 M. Dissolver 40,0 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 250 mL de água deionizada. Agitar, esperar esfriar, e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água deionizada, agitando vigorosamente.

Solução de hidróxido de sódio 5,0 M. Dissolver 200,0 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 250 mL de água deionizada. Agitar, esperar esfriar, e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água deionizada, agitando vigorosamente.

Solução estoque de fluoreto - 100 µg/mL. Pesar 0,222 g de fluoreto de sódio (NaF) previamente seco em estufa a 105°C e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume com água deionizada. Agitar. Guardar esta solução em frasco de polietileno.

Solução padrão de fluoreto - 10 µg/mL. Em um balão volumétrico de 50 mL, pipetar 5,0 mL da solução estoque de fluoreto. Pipetar 25,0 mL da solução de TISAB e completar o volume com água deionizada. Agitar. Guardar esta solução em frasco de polietileno.

4.3.4 Extração dos filtros amostrados

4.3.4.1 Fluoreto particulado

Os filtros impregnados com ácido cítrico foram retirados do amostrador com a ajuda de uma pinça e transferidos para um tubo de ensaio de 10x200 mm. Adicionou-se 5,0 mL de ácido sulfúrico 1,0 M. Agitou-se por 30 segundos, com a ajuda de um agitador vortex. Após isso, colocou-se em ultra-som por mais 2 minutos. Deixou-se o extrato em repouso durante 5 minutos e adicionou-se cuidadosamente 5,0 mL de hidróxido de sódio 1,0 M. Após agitação, adicionou-se 10,0 mL de solução TISAB e agitou-se novamente. Transferiu-se o extrato para um béquer de polietileno ou de teflon de 50 mL.

Extraiu-se da mesma forma um filtro impregnado com ácido cítrico do mesmo lote dos filtros amostrados, para ser usado como branco.

4.3.4.2. Fluoreto gasoso

Os filtros impregnados com hidróxido de sódio foram retirados do amostrador com a ajuda de uma pinça e transferidos para um tubo de ensaio de 10x120 mm. Adicionou-se 5,0 mL de TISAB (1:1) e agitou-se por 30 segundos, com a ajuda de um agitador vortex. Colocou-se em ultra-som por mais 2 minutos e transferiu-se o extrato para um béquer de polietileno ou de teflon de 10 mL.

Extraiu-se da mesma forma um filtro impregnado com hidróxido de sódio do mesmo lote dos filtros amostrados, para ser usado como branco.

4.3.5 Análise

4.3.5.1 Preparação do potenciômetro

O potenciômetro ORION deve ser ligado cerca de meia hora antes do início das leituras. Após isso, ele deve ser zerado (na escala de leitura em mV) e deve ser feito o ajuste de temperatura (na temperatura ambiente da sala). Deve-se garantir que não haja variações de temperatura maiores que $\pm 1^\circ\text{C}$, durante todo o tempo das medidas.

Os eletrodos (padrão e de referência) devem ser completados internamente com as soluções apropriadas (caso seja necessário) e devem ser imersos em solução de água deionizada antes das medidas para a estabilização das leituras.

4.3.5.2 Construção da curva de calibração

Prepararam-se os padrões analíticos para a construção da curva de calibração, de concentrações 0,1; 0,3; 1,0; 3,0; 10 e 30 $\mu\text{gF}^-/\text{mL}$. Para isso, pipetaram-se em 5 balões volumétricos de 10 mL, respectivamente 0,1; 0,3; 1,0 e 3,0 mL da solução padrão de fluoreto (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) e 3,0 mL da solução estoque de fluoreto (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

Adicionou-se 5 mL de solução TISAB em cada um dos balões volumétricos e completaram-se os volumes com água deionizada. Após a leitura com o potenciômetro, traçou-se a curva de calibração de $\text{mV} \times -\log C(\mu\text{gF}^-/\text{mL})$ de acordo com o manual do equipamento, em programa computadorizado (Excel ou equivalente), utilizando análise de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

É essencial que a resposta do eletrodo seja uma medida precisa. Segundo o manual do fabricante do eletrodo de íon seletivo, o coeficiente linear (também chamado de slope) da curva de calibração deve estar entre -54 e -60. Assim, este valor deve ser

verificado antes do início da leitura das amostras extraídas, a fim de garantir que o eletrodo esteja respondendo adequadamente.

A Figura 12 mostra uma curva típica de análise de fluoretos por potenciometria (mV x $-\log C$ ($\mu\text{gF}^-/\text{mL}$)):

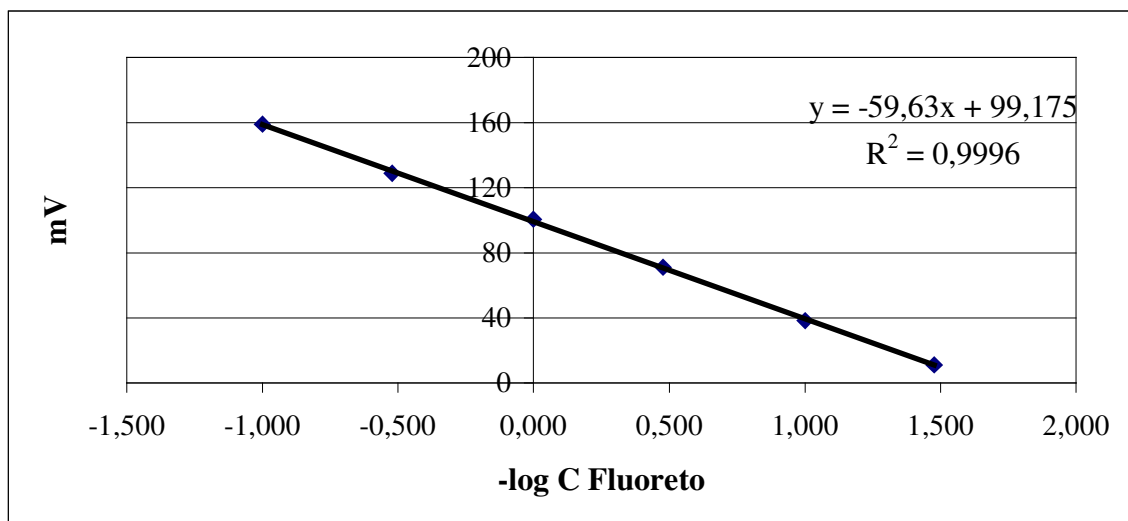


Figura 12. Curva de calibração típica de análise de íon fluoreto por potenciometria, utilizando-se eletrodo seletivo de fluoreto.

4.3.5.3 Estimativa do limite de detecção do método

Fez-se necessária a estimativa do limite de detecção do método (LDM) potenciométrico, para o estabelecimento dos limites de detecção da técnica de amostragem proposta. Para isso, utilizaram-se 7 medidas em replicata de uma solução padrão de fluoreto $0,0402 \mu\text{gF}^-/\text{mL}$. Esta concentração foi escolhida porque, segundo a literatura deve-se utilizar padrões de concentração de 2 a 5 vezes menores que o ponto mais baixo da curva de calibração ($0,10 \mu\text{gF}^-/\text{mL}$).

O valor médio encontrado entre as replicatas foi de 0,0463 $\mu\text{gF}/\text{mL}$ e o desvio padrão foi de 0,0035 $\mu\text{gF}/\text{mL}$. A expressão utilizada para o cálculo do limite de detecção do método foi:

$$\text{LDM} = \text{Branco} + S_n \times t_{n-1;0,025}$$

Onde: LDM = limite de detecção do método ($\mu\text{gF}/\text{mL}$)

S_n = desvio padrão entre as replicatas

$t_{n-1;0,025}$ = valor de *t-Student* tabelado

A Tabela 8 apresenta os valores para *t-Student* em função do número de replicatas para 99% de grau de confiança ($\alpha = 5\%$).

Tabela 8. Valores para *t-Student* em função do número de replicatas para 99% de grau de confiança ($\alpha = 5\%$).

N° de Replicatas	<i>t-Student</i>
4	4,54
5	3,75
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82
21	2,53

Fonte: USEPA 1992.

O valor das leituras da amostra em branco foi de 0,02 $\mu\text{gF}/\text{mL}$, portanto, utilizando-se a expressão acima, o LDM calculado para o método potenciométrico foi de 0,03 $\mu\text{gF}/\text{mL}$.

Para o fluoreto gasoso, onde as amostras são extraídas em 5 mL de TISAB, e o volume amostrado é de 7,2 m³, o limite de detecção calculado foi de 0,02 µgF⁻/m³.

Para o fluoreto particulado, onde as amostras são extraídas em 20 mL de TISAB, e o volume amostrado também é de 7,2 m³, o limite de detecção calculado foi de 0,08 µgF⁻/m³.

4.3.5.4 Análise dos extratos dos filtros

Submeteram-se os extratos de 5,0 mL no caso de fluoretos gasosos e 20,0 mL no caso de fluoretos particulados à leitura no potenciômetro previamente zerado e calibrado. Anotaram-se os valores em mV correspondentes das amostras, inclusive dos brancos.

A cada 5 amostras analisadas, foi lido um padrão na faixa intermediária da curva (1,0 ou 3,0 µgF⁻/mL), para garantir que não haviam variações no decorrer das leituras.

Utilizando a curva de calibração previamente traçada, encontraram-se os valores de concentração (µgF⁻/mL) das amostras analisadas e dos brancos.

4.3.6 Cálculos

Para o cálculo da concentração de fluoreto gasoso, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$C (\mu\text{gF}^-/\text{m}^3) = \frac{(A-B) \times 5}{V (\text{m}^3)}$$

Onde: C = concentração de fluoreto na atmosfera (µgF⁻/m³)

A = concentração de fluoreto no filtro amostrado extraído (µgF⁻/mL)

B = concentração de fluoreto no filtro em branco extraído (µgF⁻/mL)

V = volume de ar amostrado (m³)

Da mesma forma, para o cálculo de fluoreto particulado, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$C (\mu\text{gF}/\text{m}^3) = \frac{(A-B) \times 20}{V (\text{m}^3)}$$

Onde: C = concentração de fluoreto na atmosfera ($\mu\text{gF}/\text{m}^3$)

A = concentração de fluoreto no filtro amostrado extraído ($\mu\text{gF}/\text{mL}$)

B = concentração de fluoreto no filtro em branco extraído ($\mu\text{gF}/\text{mL}$)

V = volume de ar amostrado (m^3)

As figuras 13 a 18 ilustram os principais procedimentos de extração e análise dos filtros.

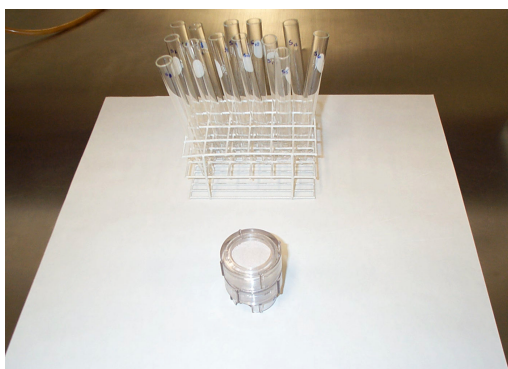


Figura 13. Preparação dos filtros amostrados para análise.

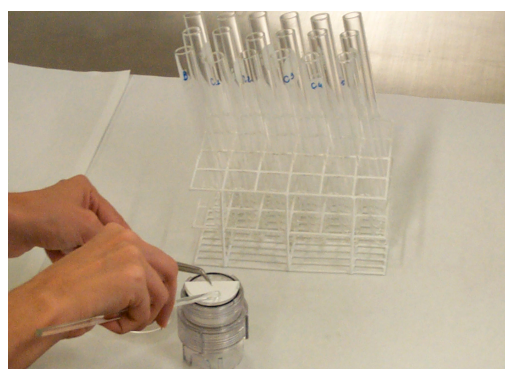


Figura 14. Retirada dos filtros para extração.

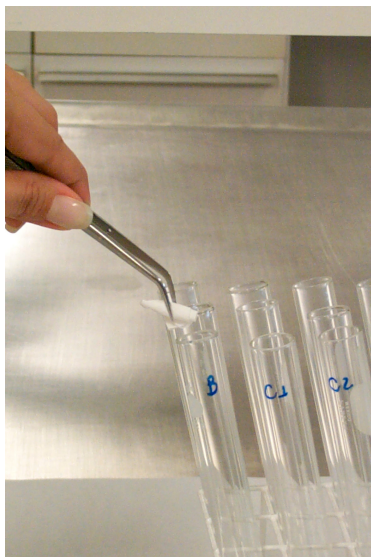


Figura 15. Colocação dos filtros dobrados no tubo de ensaio.

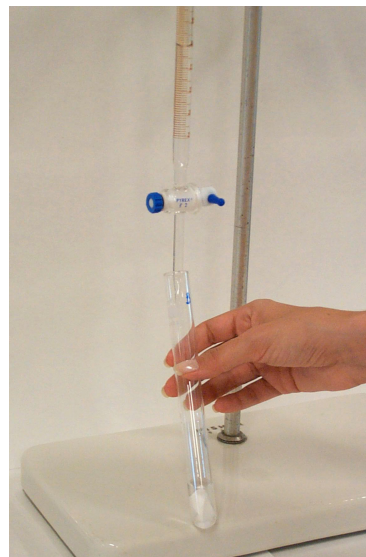


Figura 16. Adição de TISAB.



Figura 17. Extração dos filtros em ultrassom.



Figura 18. Análise potenciométrica dos extratos.

4.4 SELEÇÃO DAS ÁREAS PARA AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA

4.4.1 Caracterização de região de amostragem

Foram escolhidos para a realização das etapas práticas deste trabalho os Municípios de Cordeirópolis e Santa Gertrudes, localizados no centro-leste do Estado de São Paulo. Estes municípios possuem acesso da capital pelas Rodovias Anhanguera e Washington Luiz, e fazem limite com os municípios de Limeira, Araras e Piracicaba. A Figura 19 mostra a localização dos municípios no Estado de São Paulo.



Fonte: DER 2003.

Figura 19. Mapa de localização dos municípios de Santa Gertrudes e Cordeirópolis no Estado de São Paulo.

A escolha destes locais deveu-se ao fato de que, juntamente com o município vizinho de Rio Claro, estes dois municípios formam o maior pólo cerâmico do país, sendo responsável por aproximadamente 40% da produção nacional de revestimentos cerâmicos. A maior empresa de revestimento do país está instalada neste pólo industrial. No total o pólo cerâmico congrega 43 empresas e emprega cerca de 3,5 mil pessoas anualmente (POLI 2002).

O município de Santa Gertrudes possui uma população de 15906 habitantes (IBGE 2002) e tem como sua principal vocação a indústria cerâmica, contando com aproximadamente 18 empresas em funcionamento. Em segundo plano, pode-se caracterizar a economia do município através da agricultura, principalmente no cultivo de cana-de-açúcar, milho, abacate e laranja.

O município de Cordeirópolis possui uma população de 17591 habitantes (IBGE 2002), tendo também a indústria cerâmica como uma de suas principais atividades econômicas, seguida da agricultura e avicultura.

Devido à grande atividade da indústria cerâmica nesta região, espera-se que os impactos ambientais advindos desta atividade sejam encontrados em toda a área. Como já foi discutido, o emprego de matérias primas contendo fluoretos (argila, feldspato e areia) bem como a utilização de fluorita, apatita e criolita como materiais fundentes promovem a liberação de fluoretos para a atmosfera.

De fato, a CETESB tem efetuado o monitoramento deste poluente na região há aproximadamente 10 anos, quando foram iniciadas as primeiras reclamações a respeito de danos à vegetação. Durante este período, a CETESB já monitorou este poluente na vegetação local, através da análise de conteúdo de fluoreto foliar, a qualidade do ar através do emprego de amostradores passivos, ativos (método do tubo de difusão) e biomonitoramento, e as emissões das chaminés dos fornos (POLI 2002).

Com base neste histórico, sabe-se que a atmosfera da região apresenta os níveis de fluoreto atmosférico suficientes para uma determinação pelos dois métodos de amostragem utilizados e, por outro lado, os resultados obtidos neste trabalho podem servir de auxílio para a CETESB para uma melhor caracterização quanto aos níveis deste poluente na região.

4.4.2 Seleção dos pontos de amostragem da 1ª campanha

A 2ª etapa desta pesquisa referiu-se à realização de um experimento em uma área próxima a fontes significativas de fluoretos, efetuando-se amostragens em paralelo, utilizando-se dois amostradores: o amostrador proposto de filtro duplo e o amostrador do tubo de difusão (CETESB 2003), com o objetivo de medir a equivalência dos dois métodos. Esta etapa foi denominada 1ª campanha de amostragem.

Esta etapa foi realizada no Município de Cordeirópolis, no Estado de São Paulo.

Primeiramente, selecionou-se uma área de amostragem de acordo com o resultado do estudo de dispersão dos poluentes apresentado pelas empresas à CETESB no ano de 2001 (POLI 2002). Desta forma, pode-se ter uma idéia de quais empresas eram as mais significativas com relação às emissões. Posteriormente, escolheram-se nove pontos de amostragem que levaram em conta, além da proximidade com as fontes e representatividade da região, também considerações como segurança dos equipamentos.

Nestes locais instalaram-se amostradores passivos utilizando-se placas impregnadas com trietanolamina (CETESB 1993), que tiveram como objetivo o mapeamento dos níveis de fluoretos atmosféricos do local, como ferramenta para uma melhor escolha da localização dos amostradores do experimento. Como já foi explicado, as taxas de fluoreto obtidas com este tipo de monitoramento, correspondem à massa de fluoreto gasoso que é depositada na unidade de área do filtro, em um período de tempo

determinado. Desta forma, os resultados obtidos nestas medições fornecem um parâmetro relacionado à média de concentração do período, não sendo capaz de indicar picos de emissão. Estes passivos foram expostos ao ambiente durante um período de 4 meses, sendo trocados aproximadamente a cada 15 dias.

Os locais de monitoramento foram denominados de T1 a T9 e estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Localização dos pontos de amostragens de taxas de fluoretos atmosféricos no município de Cordeirópolis.

Ponto	Localização do ponto de amostragem
T1	Estrada Municipal Carmelo Fio, km 4 (interno à empreendimento industrial)
T2	Estrada Municipal Carmelo Fio, km 4 (interno à empreendimento industrial)
T3	Estrada do Boiadeiro, km 1,5
T4	Rodovia SP 316
T5	Estrada Municipal Bairro das Perobas
T6	Estrada Municipal do Barro Preto
T7	Estrada Municipal do Barro Preto
T8	Rua das Hortências
T9	Rua Visconde de Rio Branco

As localizações dos pontos de amostragem, bem como as taxas de fluoreto encontradas neste experimento preliminar estão mostradas na Figura 20. Como forma de facilitar a visualização das regiões monitoradas, em termos das taxas, adotou-se uma classificação em que as médias se situam em faixas representadas por círculos coloridos, da seguinte maneira:

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

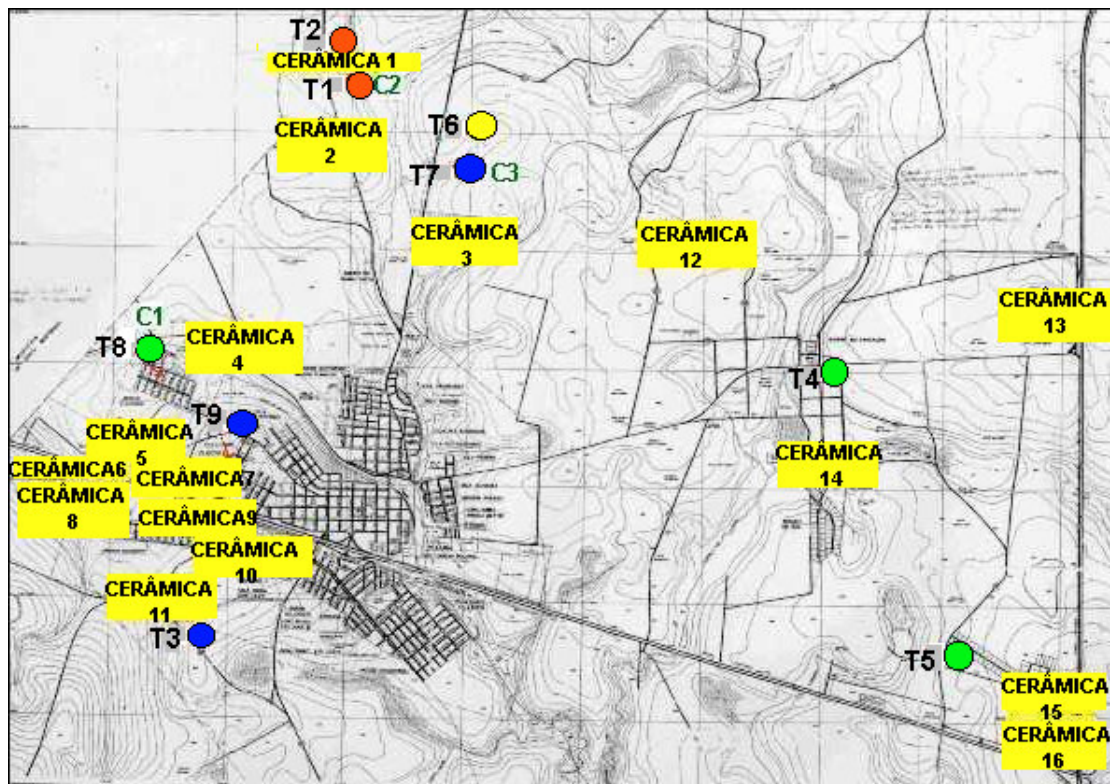


Figura 20. Classificação dos pontos de amostragem de fluoreto no município de Cordeirópolis, por cores relacionadas a faixas, expressas em $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$.

Baseado nos valores médios das taxas obtida neste estudo, escolheram-se os pontos T1 (maiores taxas), T7 (valores intermediários) e T8 (menores valores) para a instalação do amostrador de filtro duplo e do tubo de difusão (realização da 1ª campanha de amostragem). A escolha por 3 pontos baseou-se nas diferentes taxas encontradas nestes locais, o que seria uma forma de avaliação da equivalência dos métodos expostos a diferentes níveis de concentração de fluoreto. Cabe aqui ressaltar que o ponto T1 encontra-se no pátio de uma grande indústria cerâmica, o que explica os altos valores de taxas encontrados.

4.4.3 Seleção do ponto de amostragem da 2ª campanha

A escolha dos locais para a realização da 3ª etapa da pesquisa, foi baseada nos mesmos princípios da etapa anterior. Esta etapa foi denominada 2ª campanha de amostragem. Foi escolhido para esta fase da pesquisa o Município de Santa Gertrudes, que dista aproximadamente 5 km do Município de Cordeirópolis, e que também possui em sua área um grande número de indústrias cerâmicas.

Assim, fez-se o levantamento da área mais crítica deste município com relação à emissão de fluoreto atmosférico, e também escolheram-se 9 pontos de amostragem para a instalação dos amostradores passivos (CETESB 1993). Utilizaram-se os mesmos critérios anteriores para a determinação destes locais (T1 a T9), que estão discriminados na Tabela 10 e localizados na Figura 21. Este experimento foi realizado durante um período de 4 meses, também trocando-se os passivos a cada 15 dias.

Tabela 10. Localização dos pontos de amostragens de taxas de fluoreto atmosférico no município de Santa Gertrudes.

Ponto	Localização do ponto de amostragem
T1	Av. Rêmolto Tonon, esquina c/ R. São Marcos (Maternidade)
T2	R. Constante Peruche s/n (Estação de Tratamento de Águas)
T3	R. São Pedro esquina c/ R. Santo Antônio (Recanto Flafer)
T4	R. Santa Isabel, 911 (Bairro Iporanga)
T5	Avenida 7, 123 (Bairro Indaiá 3)
T6	Estrada Municipal Santa Gertrudes-Iracemápolis km 0,5
T7	Estrada Municipal Santa Gertrudes-Iracemápolis km 1,0
T8	Lago
T9	Estrada Atílio Pascon s/n – Chácara Maria Janete (Pesqueiro)

Da mesma forma, agruparam-se os resultados das taxas médias em 4 grupos, que estão apresentados na Figura 21.

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

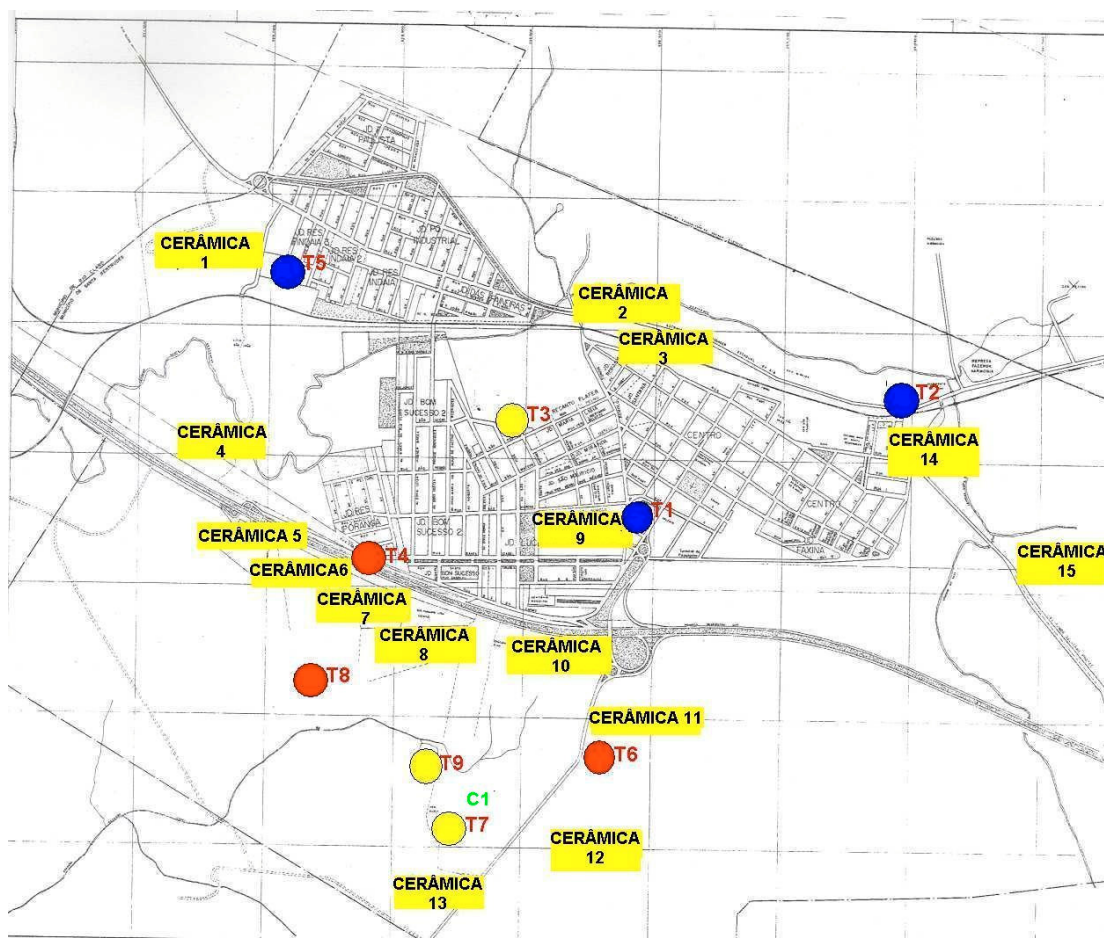


Figura 21. Classificação dos pontos de amostragem de fluoreto no município de Santa Gertrudes, por cores relacionadas a faixas, expressas em $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2 \cdot 30\text{dias}$.

Como se pode observar, os pontos T4, T6 e T8 apresentaram as maiores taxas médias obtidas no estudo, sendo os locais ideais para a instalação dos amostradores (filtro duplo e tubo de difusão) para a realização da 2ª campanha de amostragem. Entretanto, estes locais não apresentavam disponibilidade de energia elétrica e nem segurança necessária para a instalação dos amostradores. Assim, optou-se por um local que apresentou um valor de taxa média um pouco mais baixo (ponto T7, indicado na Figura 21 em amarelo), mas ainda assim bastante significativa. Este local encontra-se no interior de uma área particular, atendendo às necessidades de segurança e energia elétrica. O ponto de amostragem da 2ª campanha foi identificado como C1 e encontra-se indicado na Figura 21.

Também neste local foi realizada a 3ª campanha de amostragem deste estudo, que teve como objetivo avaliar se o amostrador de filtro duplo conseguia reter toda a quantidade de fluoreto gasoso que entrasse em contato com o filtro.

4.5 AMOSTRAGEM

As coletas e análises realizadas com o amostrador de filtro duplo foram efetuadas conforme descrito nos itens 4.2 e 4.3 deste trabalho.

No caso do método do tubo de difusão, as coletas e análises foram realizadas segundo norma CETESB (CETESB 2003). A única alteração desta em relação ao método ASTM D 3268-91, foi a diminuição da vazão (de 15 para 7 L/min), em função do aumento do tempo de amostragem (de 12 para 24 horas), com o objetivo de manter o mesmo volume de ar amostrado.

4.5.1 Amostragens da 1ª campanha

Conforme já foi apresentado, as amostragens da 1ª campanha foram realizadas no município de Cordeirópolis nos seguintes locais: Rua das Hortências (ponto C1), Estrada Municipal Carmelo Fio, km 4 (ponto C2) e Estrada Municipal do Barro Preto (ponto C3).

No ponto C1, foram realizadas 12 amostragens de 24 horas cada, em dias consecutivos, todas no mês de agosto de 2001. Como utilizaram-se dois amostradores (o filtro duplo e o tubo de difusão), neste ponto foram coletadas 24 amostras no total.

No ponto C2, foram realizadas 12 amostragens de 24 horas cada, em dias consecutivos, no final do mês de novembro e início do mês de dezembro de 2001. Também neste ponto coletaram-se 24 amostras no total.

No ponto C3, foram realizadas 11 amostragens de 24 horas cada, em dias consecutivos, no mês de dezembro de 2001. Neste ponto coletaram-se 22 amostras no total.

As análises foram realizadas no Setor de Amostragem e Análise do Ar da CETESB.

4.5.2 Amostragens da 2ª e 3ª campanhas

As amostragens da 2ª e 3ª campanhas realizaram-se no município de Santa Gertrudes, na Estrada Municipal Santa Gertrudes-Iracemópolis km 1,0 (ponto C1).

Durante a 2ª campanha, foram utilizados 3 amostradores de filtro duplo e 3 amostradores de tubo de difusão, com coletas durante 10 dias consecutivos, todas no mês de outubro de 2002. Assim, coletaram-se 60 amostras no total.

Na 3ª campanha, utilizou-se o amostrador de filtro duplo com a inclusão de mais um filtro para a coleta de fluoreto gasoso, com o objetivo de medir a quantidade de fluoreto residual no 2º filtro. A montagem deste amostrador foi possível porque o suporte de policarbonato utilizado permite a colocação de quantos filtros forem requeridos, porque os módulos dos filtros são colocados separadamente. Assim, o esquema deste amostrador foi: 1º filtro de fluoreto particulado, 2º e 3º filtros de fluoreto gasoso.

Para esta amostragem, houve a necessidade de substituir os dispositivos restritores de vazão do trem de amostragem que estava sendo utilizado, uma vez que a inclusão de mais um filtro no amostrador ocasionou uma redução de aproximadamente 20% na vazão de amostragem (houve um aumento na perda de carga do amostrador). Desta forma, as agulhas foram substituídas por agulhas de calibres maiores, para garantir a mesma vazão de 5 L/min utilizada nas amostragens da 1ª e 2ª campanhas.

Estas amostragens foram realizadas por 2 dias, com 3 amostradores em paralelo em cada dia, totalizando 6 amostras, no mês de outubro de 2002.

As análises também foram realizadas no Setor de Amostragem e Análise do Ar da CETESB.

As Figuras 22 a 26 ilustram as 2ª e 3ª campanhas de amostragem.



Figura 22. Vista geral dos 3 amostradores de filtro duplo (lado esquerdo da foto) e dos amostradores do tubo de difusão (localizados dentro da proteção de PVC) utilizados na 2ª e 3ª campanhas de amostragem.



Figura 23. Vista interna da casinha de proteção do trem de amostragem, com as 6 bombas de vácuo e os 6 gasômetros calibrados.



Figura 24. Vista do amostrador de fita duplo interno à proteção de PVC



Figura 25. Vista dos 3 amostradores de fita duplo em paralelo



Figura 26. Vista dos amostradores de tubo de difusão (as varetas de vidro estão internas à proteção e na parte inferior estão os filtros de fluoreto particulado).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS DA 1ª CAMPANHA DE AMOSTRAGEM

As Tabelas 11, 12 e 13 mostram os resultados de fluoreto gasoso e particulado obtidos nas amostragens realizadas em Cordeirópolis, respectivamente nos pontos C1, C2 e C3:

Tabela 11. Resultados de fluoreto gasoso e particulado obtidos com os amostradores de filtro duplo e tubo de difusão, no ponto C1 (R. das Hortênsias).

Data de coleta	Fluoreto Gasoso ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoreto em Particulados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Tubo de difusão	Filtro duplo	Tubo de difusão	Filtro duplo
09-10/08/01	0,24	0,23	<0,08	0,18
10-11/08/01	0,15	0,65	<0,08	<0,08
11-12/08/01	0,07	0,07	<0,08	<0,08
12-13/08/01	0,06	0,08	0,21	<0,08
13-14/08/01	0,12	0,16	<0,08	<0,08
14-15/08/01	0,06	0,08	<0,08	<0,08
15-16/08/01	0,06	0,09	<0,08	<0,08
16-17/08/01	0,08	nd	<0,08	nd
17-18/08/01	0,13	0,19	<0,08	<0,08
18-19/08/01	0,13	0,19	<0,08	<0,08
19-20/08/01	0,14	0,19	<0,08	<0,08
20-21/08/01	0,19	0,26	<0,08	0,12

nd - dado não disponível

Tabela 12. Resultados de fluoretos gasoso e particulado obtidos com os amostradores de filtro duplo e tubo de difusão, no ponto C2 (Estrada Municipal Carmelo Fio, km 4).

Data de coleta	Fluoreto Gasoso ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoreto em Particulados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Tubo de difusão	Filtro duplo	Tubo de difusão	Filtro duplo
21-22/11/01	3,27	3,32	0,13	0,40
22-23/11/01	2,68	2,26	0,09	0,26
23-24/11/01	4,16	4,07	0,08	0,32
24-25/11/01	1,13	1,17	<0,08	0,08
25-26/11/01	1,46	1,32	<0,08	0,12
26-27/11/01	3,16	2,59	0,08	0,78
27-28/11/01	1,05	0,92	<0,08	0,24
28-29/11/01	1,95	1,72	<0,08	0,08
29-30/11/01	2,89	3,10	0,10	0,33
30-01/12/01	7,06	8,54	<0,08	0,32
01-02/12/01	0,37	0,30	<0,08	<0,08
02-03/12/01	0,67	1,00	<0,08	<0,08

Tabela 13. Resultados de fluoretos gasoso e particulado obtidos com os amostradores de filtro duplo e tubo de difusão, no ponto C3 (Estrada Municipal do Barro Preto).

Data de coleta	Fluoreto Gasoso ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoreto em Particulados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Tubo de difusão	Filtro duplo	Tubo de difusão	Filtro duplo
03-04/12/01	2,34	2,90	<0,08	<0,08
04-05/12/01	2,16	1,92	0,08	0,14
05-06/12/01	0,50	0,36	<0,08	<0,08
06-07/12/01	0,24	0,16	<0,08	<0,08
07-08/12/01	0,28	0,22	<0,08	<0,08
08-09/12/01	0,23	0,18	<0,08	<0,08
09-10/12/01	0,62	0,65	<0,08	<0,08
10-11/12/01	0,43	0,57	<0,08	<0,08
11-12/12/01	0,42	0,47	<0,08	<0,08
12-13/12/01	0,33	0,37	<0,08	<0,08
13-14/12/01	0,22	0,19	<0,08	<0,08

Para efetuar a comparação entre estes dois métodos nestes 3 conjuntos de dados, e uma vez que todas as amostras são diferentes entre si, optou-se por utilizar o teste *t-Student* para a verificação se as diferenças encontradas entre os métodos são estatisticamente significantes. Esta técnica é conhecida como técnica estatística de dados emparelhados (RANGEL 2002).

Basicamente, a hipótese testada é a de que a média das diferenças entre os dois métodos é igual a zero, ou seja, são estatisticamente insignificantes. Isto é melhor expresso pela expressão:

$$H_0 : \mu_d = 0$$

O valor de t que será comparado com o valor de t crítico ($t_{n-1;0,025}$) da tabela *t-Student* é obtido através da seguinte expressão:

$$t_{n-1} = \frac{\mu_d \sqrt{n}}{S_d}$$

Onde: t_{n-1} = valor de t calculado

μ_d = média amostral das diferenças

S_d = desvio padrão das diferenças

Analisando as hipóteses, comparar o t_{n-1} com o $t_{n-1;0,025}$ (95% de nível de confiança), e tomar a decisão:

Regra de Decisão
<ul style="list-style-type: none"> • Se $t_{n-1} \geq t_{n-1;0,025} \rightarrow H_0$ REJEITADA • Se $t_{n-1} \leq t_{n-1;0,025} \rightarrow H_0$ NÃO-REJEITADA

A Tabela 14 mostra os valores de t_{n-1} obtidos, os valores de $t_{n-1;0,025}$ tabelados e a decisão da hipótese para os resultados dos fluoretos gasosos obtidos nos pontos C1, C2 e C3:

Tabela 14. Resultados do teste t-Student para os amostradores de filtro duplo e tubo de difusão.

Ponto de amostragem	t_{n-1} (calculado)	$t_{n-1;0,025}$ (crítico)	Decisão da hipótese
C1	1,7738	2,201	H_0 NÃO-REJEITADA
C2	0,2571	2,201	H_0 NÃO-REJEITADA
C3	0,3724	2,228	H_0 NÃO-REJEITADA

Observa-se que nos três casos as hipóteses não foram rejeitadas, ou seja, **não há diferença estatisticamente significativa entre as médias** para o fluoreto gasoso, entre o método de amostragem do tubo de difusão e o método do filtro duplo.

Nota-se que os valores obtidos no ponto C1 apresentaram valor de t_{n-1} mais próximo do $t_{n-1;0,025}$. Isso pode ser explicado uma vez que na amostragem do dia 10-11/08/01 os valores foram extremamente diferentes (Tabela 11), podendo ter havido algum erro no procedimento de amostragem ou de análise. Por outro lado, estas maiores discrepâncias entre os resultados no ponto C1 em comparação aos outros pontos eram esperadas, uma vez que neste ponto as concentrações de fluoretos atmosféricos eram menores, portanto, mais sujeitas a variações. Observando-se os outros valores, verifica-se que estes são bem próximos. Ou seja, excluindo-se o dado do dia 10-11/08/2001, não se verificaram diferenças significativas entre os resultados. Em alguns casos foram encontrados valores próximos ao limite de detecção do método ($0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Os resultados de fluoreto em particulados obtidos neste ponto (C1) não puderam ser comparados estatisticamente, uma vez que a maioria dos valores esteve abaixo do limite de detecção do método ($0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para fluoreto em particulados).

Os resultados do ponto C2 para fluoreto gasoso (Tabela 12) foram os mais satisfatórios da 1ª campanha, o que também era esperado, uma vez que este ponto foi o que apresentou maiores valores de taxas de fluoreto no monitoramento preliminar e, nestes níveis de concentração, as variações analíticas tendem a ser menores. Os resultados do fluoreto em particulados neste ponto também não foram comparados estatisticamente, mas notou-se que o método de filtro duplo apresentou valores sistematicamente maiores que o do tubo de difusão.

Os resultados de fluoreto gasoso no ponto C3 também mostraram não haver diferença estatisticamente significativa entre os dois métodos. Neste caso também os valores de fluoreto em particulados mostraram-se quase todos abaixo do limite de detecção.

Embora não fosse o objetivo deste trabalho, não podemos deixar de comentar a respeito dos níveis de fluoreto gasoso atmosférico encontrados nesta região de amostragem.

Observando-se os valores obtidos pelos dois métodos no ponto C1 nota-se que a faixa de concentração de fluoretos gasosos esteve entre 0,06 e 0,65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que o valor médio foi de 0,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Da mesma forma, para o ponto C2 as concentrações variaram de 0,30 a 8,74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 2,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e para o ponto C3 as concentrações estiveram na faixa de 0,16 a 2,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 0,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Uma vez que, conforme já foi apresentado, os valores de referência de 24 horas geralmente utilizados pela CETESB são 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para espécies vegetais sensíveis, 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para espécies intermediárias e 7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para espécies resistentes, pode-se observar que, somente no ponto C1 a vegetação local estaria protegida de injúrias causadas por este poluente.

No ponto C2, o valor médio encontrado foi de 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que somente em 2 dias as concentrações estiveram abaixo de 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, em 4 dias elas estiveram entre 1,0 e 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e em 6 dias estiveram acima de 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, tendo chegado um dia a ultrapassar o valor de 7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para as espécies resistentes. Estas concentrações de fluoreto podem ser consideradas elevadas, o que reforça a contribuição de fontes antropogênicas deste poluente para a atmosfera da região, uma vez que este ponto estava no pátio de uma indústria cerâmica.

No ponto C3, o valor médio encontrado foi 0,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo que em dois dias as concentrações ultrapassaram 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o que também apresenta risco para a vegetação local, especialmente para as espécies sensíveis.

Vale lembrar que, embora nesta discussão tenha-se feito a comparação das concentrações atmosféricas com os valores de referência de 24 horas, uma outra comparação poderia ser estabelecida entre a média dos 12 dias de amostragem e o valor de referência de 30 dias (admitindo-se que no restante do mês as concentrações

apresentassem valores parecidos). Assim, para o ponto C1, a média de $0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ não ultrapassaria o limite de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para espécies sensíveis, mas para o ponto C2, o valor médio é exatamente o mesmo do valor de referência para espécies resistentes ($2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e, no ponto C3 a média de $0,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ultrapassaria os valores de referência de 30 dias para espécies sensíveis e intermediárias.

Deve-se ressaltar, entretanto, que os valores de referência aqui apresentados foram estipulados para espécies de clima temperado, ou seja, não foram encontrados estudos aqui no Brasil sobre quais seriam os níveis adequados à proteção de espécies de clima tropical. De qualquer forma, a avaliação dos resultados obtidos reforça a problemática advinda da emissão deste poluente atmosférico na região.

5.2 RESULTADOS DA 2ª CAMPANHA

A tabela 15 apresenta os resultados das amostragens realizadas no município de Santa Gertrudes, no ponto C1 (Estrada Municipal Santa Gertrudes-Iracemápolis km 1,0).

Tabela 15. Resultados de fluoreto atmosférico obtidos com os amostradores de filtro duplo e tubo de difusão no município de Santa Gertrudes, no ponto C1.

Data de coleta	Fluoreto Gasoso ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoreto em Particulados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Tubo de difusão	Filtro duplo	Tubo de difusão	Filtro duplo
14-15/10/02	1,70	1,40	0,12	0,40
	1,57	1,49	0,13	0,31
	1,69	1,73	0,12	0,34
15-16/10/02	2,26	2,14	0,14	0,43
	2,36	2,21	0,16	0,41
	2,35	2,48	0,18	0,31
16-17/10/02	1,35	0,70	0,23	0,79
	1,16	0,72	0,22	0,80
	1,33	0,77	0,23	0,89
17-18/10/02	0,42	0,14	<0,08	<0,08
	0,42	0,19	<0,08	0,20
	0,43	0,23	<0,08	0,20
21-22/10/02	2,05	1,62	<0,08	0,28
	2,00	1,53	<0,08	0,30
	1,95	1,67	<0,08	0,30
22-23/10/02	0,72	0,49	<0,08	0,25
	0,71	0,48	<0,08	0,14
	0,80	0,55	<0,08	0,16
23-24/10/02	0,69	0,42	<0,08	0,12
	0,66	0,50	<0,08	0,10
	0,66	0,52	<0,08	0,11
24-25/10/02	1,91	1,60	<0,08	0,16
	1,83	1,57	<0,08	0,15
	1,89	1,79	<0,08	0,18
28-29/10/02	1,69	1,62	<0,08	0,21
	1,63	1,54	<0,08	0,17
	1,73	1,60	<0,08	0,18
29-30/10/02	1,86	1,65	<0,08	0,09
	1,83	1,54	<0,08	0,08
	1,82	1,81	<0,08	0,08

Para a análise estatística deste conjunto de dados, utilizou-se o teste “F”, que compara a homogeneidade das variâncias entre as triplicatas dos dois métodos, ou seja, testa a hipótese de que as variâncias não são estatisticamente significantes. Esta hipótese é expressa por:

$$H_0 : S_1^2 = S_2^2$$

Da mesma forma que com o teste *t-Student*, a análise das hipóteses é feita comparando-se o F (calculado) com o F tabelado (correspondente a n_1-1 e n_2-1 e 95% de nível de confiança). O F é calculado pela seguinte expressão:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Onde $S_1^2 > S_2^2$

Após a comparação toma-se a decisão segundo a seguinte regra:

Regra de Decisão
<ul style="list-style-type: none"> • Se $F_c > F_t \rightarrow H_0$ REJEITADA • Se $F_c < F_t \rightarrow H_0$ NÃO-REJEITADA

Esta comparação foi feita para cada amostra em triplicata. A tabela 16 apresenta os resultados para o teste F dos dados de fluoreto gasoso obtidos nesta campanha de amostragem:

Tabela 16. Resultados do teste F para os métodos do tubo de difusão e filtro duplo, entre as amostras em triplicatas de fluoreto gasoso coletadas em Santa Gertrudes.

Data da coleta	Tubo de difusão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Filtro duplo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	F calculado	F tabelado	Decisão da hipótese
14-15/10/02	1,70	1,40	5,52	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	1,57	1,49			
	1,69	1,73			
15-16/10/02	2,26	2,14	10,82	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	2,36	2,21			
	2,35	2,48			
16-17/10/02	1,35	0,70	9,90	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	1,16	0,72			
	1,33	0,77			
17-18/10/02	0,42	0,14	64,55	19,00	H ₀ REJEITADA
	0,42	0,19			
	0,43	0,23			
21-22/10/02	2,05	1,62	2,06	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	2,00	1,53			
	1,95	1,67			
22-23/10/02	0,72	0,49	1,67	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	0,71	0,48			
	0,80	0,55			
23-24/10/02	0,69	0,42	8,87	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	0,66	0,50			
	0,66	0,52			
24-25/10/02	1,91	1,60	7,74	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	1,83	1,57			
	1,89	1,79			
28-29/10/02	1,69	1,62	1,46	19,00	H ₀ NÃO-REJEITADA
	1,63	1,54			
	1,73	1,60			
29-30/10/02	1,86	1,65	42,53	19,00	H ₀ REJEITADA
	1,83	1,54			
	1,82	1,81			

Conforme pode-se observar, entre as 10 amostras coletadas em Santa Gertrudes, o resultado do teste F mostrou que em 8 delas **não há diferença estatisticamente significativa entre as variâncias** para fluoreto gasoso, entre os métodos do tubo de difusão e de filtro duplo, sendo que apenas em duas a igualdade das variâncias foi rejeitada, ou seja, nestes dois casos, o método do tubo de difusão apresentou-se mais preciso que o método de filtro duplo.

A seguir, na Figura 27 é apresentado o gráfico de comparação das concentrações de fluoreto gasoso obtidas pelos métodos do tubo de difusão e de filtro duplo:

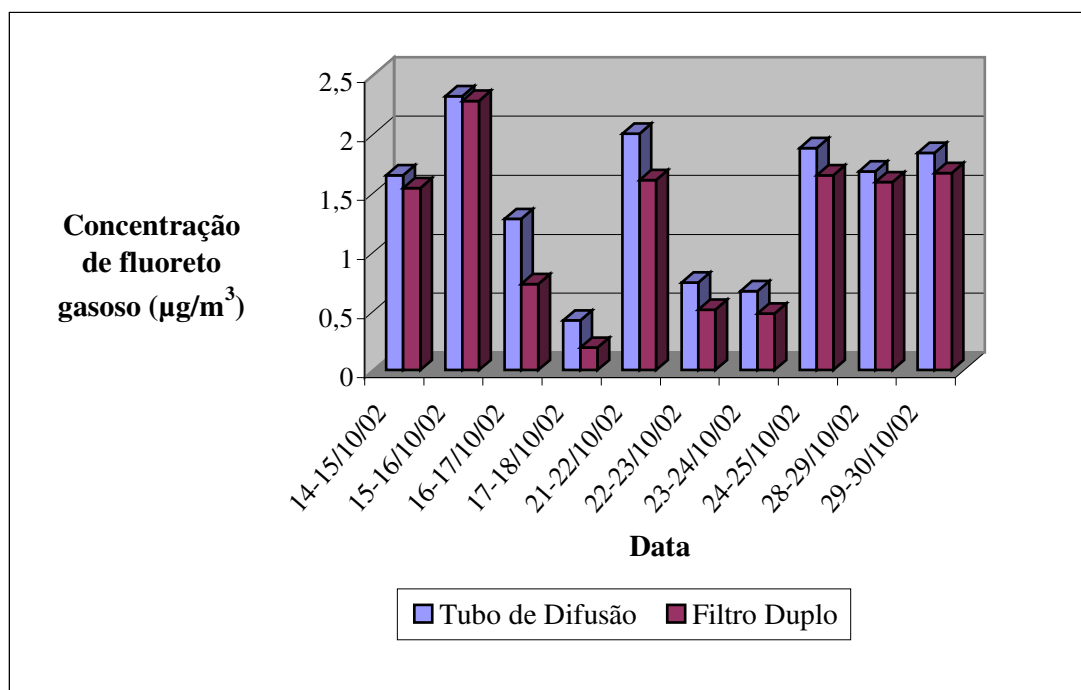


Figura 27. Gráfico de comparação entre as concentrações de fluoreto gasoso obtidas com os métodos do tubo de difusão e do filtro duplo.

Embora, de modo geral não tenham sido evidenciadas diferenças entre as variâncias dos dois métodos, esta campanha de amostragem revelou valores sistematicamente maiores de fluoreto gasoso no método do tubo de difusão em comparação ao método de filtro duplo, conforme mostra a Tabela 15. Estas diferenças variaram de 1,8% (no dia 15-16/10) até 121% (no dia 17-18/10). Esses desvios não haviam sido observados na 1ª campanha de amostragem, onde os desvios entre os valores foram observados aleatoriamente para os dois métodos de amostragem.

Da mesma forma que se observaram valores maiores para o fluoreto gasoso, foram observados efeitos contrários para o fluoreto em particulados, ou seja, obtiveram-se valores sistematicamente maiores no método do filtro duplo do que no método do tubo de difusão, onde a maioria das amostras apresentou valores abaixo do LDM

($0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A Figura 28 apresenta o gráfico de comparação dos resultados de fluoreto em particulados entre os dois métodos:

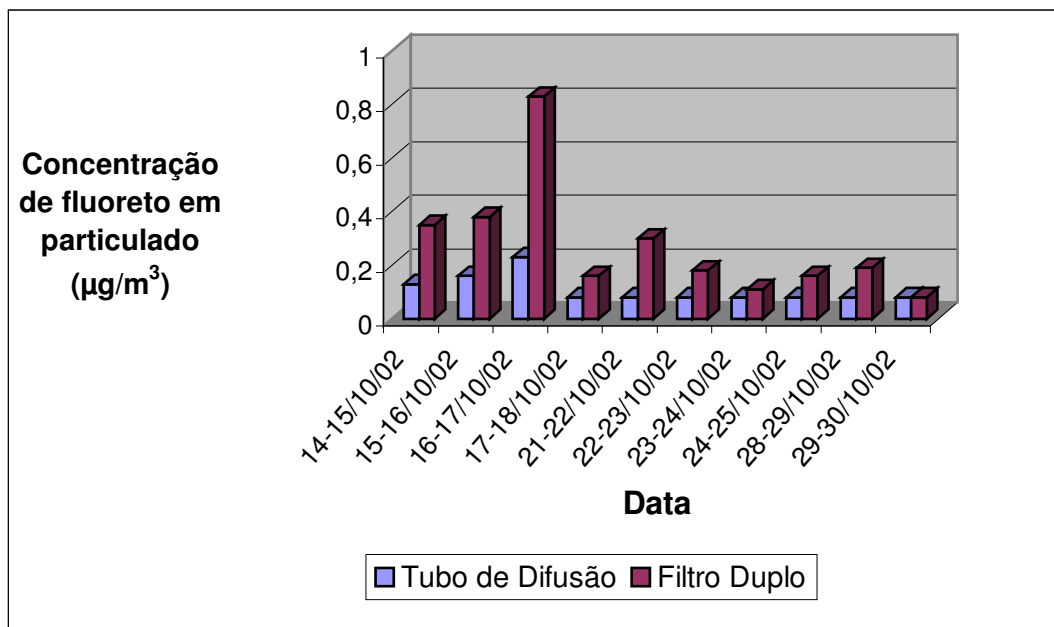


Figura 28. Gráfico de comparação entre as concentrações de fluoreto em particulados obtidas com os métodos do tubo de difusão e do filtro duplo.

Observa-se que, nos dias de amostragem onde as concentrações de fluoreto gasoso foram significativamente maiores para o método do tubo de difusão, também foram maiores as concentrações de fluoreto em particulados para o método de filtro duplo.

Essa observação nos leva a supor que, podem haver duas hipóteses para a explicação deste fato: a primeira de que, de alguma forma, pode ter havido retenção de parte do fluoreto gasoso no filtro de fluoreto em particulados no amostrador de filtro duplo, diminuindo a concentração da fração gasosa e aumentando as concentrações da fração particulada; e a segunda a de que, pode ter havido retenção de fluoreto em particulados na parede interna do tubo de difusão, aumentando a fração gasosa e diminuindo a quantidade de fluoreto em particulados que chega no filtro após o tubo.

Uma vez que no método do tubo de difusão ASTM D 3268-91 não são citadas interferências de fluoretos em particulados que podem ficar retidos na parede interna do tubo, a discussão será feita a partir da primeira hipótese, ou seja, pode ter havido retenção de fluoreto gasoso no filtro de fluoreto em particulados do amostrador proposto.

Esta possibilidade pode ser reforçada se somarmos as frações de fluoreto gasoso e em particulados obtidos pelo método do tubo de difusão e compararmos com a soma das duas frações obtidas pelo método do filtro duplo. A Figura 29 ilustra esta comparação:

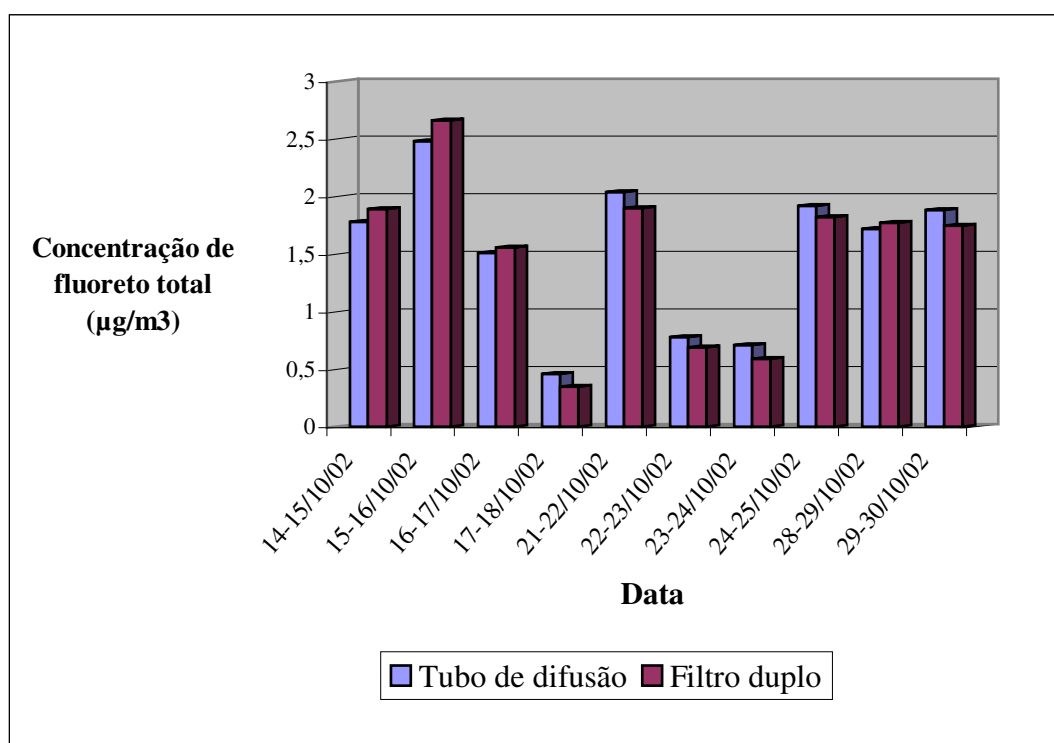


Figura 29. Gráfico de comparação entre as concentrações totais de fluoreto obtidas pelos métodos do tubo de difusão e de filtro duplo.

Conforme se observa, as diferenças são minimizadas quando somamos as concentrações de fluoreto gasoso e em particulados pelos dois métodos; com isso, pode-se supor que, os amostradores conseguem amostrar as quantidades totais de

fluoreto quase da mesma forma, mas, sob certas condições, a separação das frações no método de filtro duplo pode ser comprometida.

Esta é uma das limitações descritas na literatura acerca do método automático de fita dupla, e a intensidade desta interferência pode estar relacionada a dois fatores:

- a quantidade de particulado, ou seja, quanto maior a massa de particulado adsorvido no primeiro filtro, maior a probabilidade de retenção de fluoreto gasoso por adsorção química;
- a caracterização química das espécies que compõem este particulado, ou seja, se o material particulado for composto de espécies reativas com o fluoreto (tais como alumínio ou sílica), há a probabilidade de retenção de fluoreto gasoso por reação química.

A presença destes dois fatores foi avaliada nesta campanha de amostragem, de forma a explicar as diferenças encontradas.

De fato, o local escolhido para a realização da 2ª campanha foi uma propriedade rural, e, como se observa na Figura 22, os amostradores foram posicionados a aproximadamente 2,5 m do solo descoberto (terra), expostos diretamente ao material particulado proveniente de ressuspensão deste solo. Somado a isto, a aproximadamente 100 m dos amostradores, há a estrada municipal que liga Santa Gertrudes a Iracemápolis, onde se observa grande tráfego de veículos de grande porte, como caminhões e carretas, o que também promove uma ressuspensão significativa de material do solo.

Cabe ressaltar aqui que o material particulado proveniente do solo tem em sua composição grandes quantidades de alumínio, ferro e sílica, o que pode contribuir para a retenção de fluoreto gasoso, conforme já foi explicado.

Estas características do local de amostragem da 2ª campanha não foram tão pronunciadas nos locais de amostragem da 1ª campanha (em Cordeirópolis), onde não se observaram tais quantidades de material particulado.

Além da ressuspensão do solo, outro fator a ser considerado é o material particulado proveniente de emissões industriais, que podem apresentar grande variabilidade quanto à quantidade emitida e caracterização química, e que, em grandes quantidades, pode também contribuir para a retenção dos fluoreto gasoso no filtro de ácido cítrico.

No intuito de avaliar se a quantidade de material ressuspensado do solo poderia estar relacionada com as condições meteorológicas diárias, e assim explicar porque alguns dias de amostragem apresentaram diferenças mais acentuadas do que outros, optou-se por fazer um levantamento destas condições no local.

Os parâmetros meteorológicos escolhidos foram a velocidade do vento e a ocorrência de chuvas, o primeiro por claramente promover uma maior ressuspensão de material particulado e o segundo por influenciar na permanência de material ressuspensado na atmosfera, uma vez que as chuvas têm a característica de diminuir as concentrações de poluentes atmosféricos por deposição úmida.

Os dados de velocidade de vento foram obtidos da estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB de Paulínia, que é a mais próxima de Santa Gertrudes. Embora esta estação diste 40 km do local de amostragem, ainda assim ela confere representatividade na inferência dos dados, uma vez que não há variações topográficas significativas entre as duas regiões. Os dados pluviométricos foram fornecidos pelo Laboratório de Climatologia do Departamento de Geografia da UNESP de Rio Claro, que tem sua estação de medição de chuvas em Santa Gertrudes.

Os valores de velocidade do vento são apresentados como a média de 24 medições horárias, entre as 14:00h de um dia e as 14:00h do dia seguinte (conforme foi

realizada a troca diária dos amostradores). Os dados pluviométricos apresentados são os valores horários acumulados entre as 08:00 do dia do registro até as 08:00 do dia seguinte.

A Tabela 17 apresenta os dados de velocidade dos ventos e índices pluviométricos na região de amostragem, entre os dias 14 e 30 de outubro de 2002.

Tabela 17. Dados de velocidade média diária dos ventos (m/s) e precipitação diária (mm) entre os dias 14 e 30 de outubro de 2002.

Data	Velocidade do vento média (m/s)	Precipitação diária (mm)
14-15/10/02	1,28	0
15-16/10/02	1,56	0
16-17/10/02	2,50	0
17-18/10/02	4,47	0
21-22/10/02	3,22	0
22-23/10/02	5,33	0
23-24/10/02	3,37	0
24-25/10/02	2,02	15,7
28-29/10/02	2,23	0
29-30/10/02	2,18	33,2

Fontes: Estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB em Paulínia e Laboratório de Climatologia da UNESP-Rio Claro.

Para este estudo utilizou-se o seguinte critério para a classificação dos ventos: ventos abaixo de 0,4m/s são classificados como calmos; até 1,0 m/s classificados como fracos; ventos entre 1,5 e 2,0 m/s classificados como moderados e acima de 3,0 m/s como ventos fortes.

Conforme se observa na Tabela 17, a maioria dos dias de amostragem apresentou ventos médios classificados como moderados a fortes, sendo que os valores máximos foram verificados nos dias 22-23/10 (5,33 m/s) e 17-18/10 (4,47 m/s).

Nestas duas datas foram observadas diferenças significantes entre os valores de fluoreto gasoso e em particulados obtidos pelos dois métodos utilizados. Entretanto, também foram verificadas grandes diferenças no dia 16-17/10, onde não se verificaram ventos tão fortes. Uma das explicações para este fato é que a primeira quinzena de outubro não apresentou chuvas, portanto, nos dias 16 e 17 a região encontrava-se sob relativa estiagem, o que também favorece a ressuspensão e permanência de material particulado na atmosfera, mesmo sem a ocorrência de ventos fortes.

Observando-se os dados relacionados à chuvas no período de amostragem, não se verificaram as correlações esperadas, ou seja, esperava-se que nos dias onde não se observaram diferenças significantes entre os métodos houvessem tido períodos de chuva, o que diminui sensivelmente a quantidade de particulado atmosférico. Entretanto, somente se observaram chuvas em dois dias, sendo que nos dias em questão não houve precipitação atmosférica que pudesse explicar a diminuição do particulado.

Além das condições meteorológicas já apresentadas, outro fator deve ser levado em consideração nesta discussão. Deve-se lembrar que a interferência de grandes quantidades de material particulado é uma das limitações descritas no método utilizado como base para o desenvolvimento do amostrador, que é o método automático de fita dupla (ASTM D3266-91). Neste método, o tempo máximo de amostragem aconselhado é de 3 horas, com uma vazão de 15 L/min, o que proporciona uma coleta de 2,88 m³ de ar.

No desenvolvimento do amostrador proposto utilizou-se um tempo de amostragem de 24 horas e uma vazão de 5 L/min, o que proporciona uma coleta de 7,2 m³. A escolha desta vazão foi baseada no limite de detecção necessário para este método, que é de 0,02 µgF⁻/m³ de ar.

Assim, pode-se supor que esta interferência observada no método pode ser devida, além das condições meteorológicas e das emissões de fontes industriais, ao aumento do volume amostrado o que ocasionou, em alguns casos, a coleta de quantidade maior de particulados.

Com relação a este fator de interferência, uma proposta que pode ser feita para a sua minimização é a utilização de um tempo de coleta de 24 horas e uma vazão de 2 L/min, o que proporciona um volume amostrado de 2,88 m³, exatamente o estabelecido no método ASTM D3266-91. Como forma de contornar o elevado limite de detecção que acontecerá nesta nova forma de amostragem, o que irá corresponder a uma imprecisão nas leituras de valores pequenos de potenciais, pode-se utilizar o método de adição de solução padrão de concentração conhecida de íon fluoreto na solução final de medida (após a extração dos filtros com TISAB). Esta técnica analítica é muito utilizada quando se quer aumentar a sensibilidade das leituras e assim, baixar os limites de detecção.

Da mesma forma que discutiram-se os níveis de fluoreto atmosférico na região da 1^a campanha de amostragem, aqui também cabem algumas considerações a este respeito.

O valor médio de concentração de fluoreto gasoso nesta campanha de amostragem foi de 1,34 µg/m³, sendo a faixa de 0,14 a 2,48 µg/m³. Dos 10 dias de amostragem, apenas 3 apresentaram-se abaixo de 1,0 µg/m³, valor de referência de 24 horas para as espécies sensíveis. Se, da mesma forma que o exposto na primeira campanha de amostragem, também se fizer a comparação entre estes dados com os valores de referência de 30 dias, pode-se notar que seriam bastante ultrapassados os valores de referência para espécies sensíveis e intermediárias.

Observando estes dados, cabe ressaltar que, também neste local de amostragem, as concentrações de fluoreto podem ser consideradas elevadas, o que reforça os problemas de poluição atmosférica advindos deste poluente nesta região.

5.3 RESULTADOS DA 3ª CAMPANHA

A Tabela 18 apresenta os resultados do experimento realizado em Santa Gertrudes, com o objetivo de medir a concentração de fluoreto residual em um segundo filtro de fluoreto gasoso posicionado após o amostrador proposto.

Tabela 18. Concentração de fluoreto gasoso no 1º e no 2º filtros, e de fluoreto em particulados.

Data de coleta	Fluoreto gasoso ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Fluoretos em particulados ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	1º filtro	2º filtro	
29-30/10/02	0,77	0,04	0,12
29-30/10/02	0,75	0,03	<0,08
29-30/10/02	0,82	0,02	<0,08
30-01/11/02	0,61	0,04	<0,08
30-01/11/02	0,55	0,03	<0,08
30-01/11/02	0,62	0,02	0,09

Conforme se observa na Tabela 18, a maior parte do fluoreto presente na atmosfera é retida no 1º filtro, sendo que apenas concentrações de fluoreto gasoso residuais são encontradas no 2º filtro.

Com isso, pode-se concluir que, o filtro impregnado de hidróxido de sódio é suficientemente alcalino para garantir que não hajam perdas de fluoreto gasoso pela perda de reatividade, nas concentrações usualmente encontradas na atmosfera e para o tempo de amostragem utilizado.

6. CONCLUSÕES

Face aos resultados observados neste trabalho, pode-se concluir que:

- Em toda a revisão bibliográfica feita na introdução deste trabalho, evidenciou-se a relevância do aprimoramento das técnicas de amostragem e medição de fluoretos atmosféricos, uma vez que estes compostos quando estão na atmosfera na forma gasosa são danosos ao meio ambiente (especialmente à vegetação), mesmo em concentrações de $\text{sub-}\mu\text{g}/\text{m}^3$. Assim, a correta e precisa determinação das concentrações das frações gasosa e particulada é importante para uma melhor avaliação e gerenciamento da qualidade do ar próximo à fontes emissoras de fluoreto;
- Na primeira campanha de amostragem, os resultados mostraram não haver diferenças estatisticamente significantes entre os valores médios obtidos pelos métodos do tubo de difusão e de filtro duplo, ou seja, os métodos podem ser considerados equivalentes;
- Na segunda campanha de amostragem, das dez amostragens realizadas, oito mostraram não haver diferenças estatisticamente significantes entre os valores das triplicatas obtidos com os dois métodos; nos outros dois casos, os resultados mostraram uma maior precisão do método do tubo de difusão;
- Ainda na segunda campanha, foram observados valores sistematicamente menores de fluoretos gasosos no método do filtro duplo, em comparação ao método do tubo de difusão. Estas variações podem ser explicadas, em parte, pelas condições meteorológicas e características das fontes emissoras e do local de amostragem, que podem ter propiciado uma coleta excessiva de material particulado e, conseqüentemente, perdas nas concentrações de fluoreto gasoso por adsorção e/ou reação química;

- Outro fator que pode estar associado a grande quantidade de material particulado é o maior volume de ar coletado no amostrador proposto, em relação ao método automático de fita dupla (ASTM D3266-91). Como forma de minimizar ou eliminar esta interferência, a vazão de amostragem do método proposto pode ser reduzida para aproximadamente 2L/min e, na parte analítica, pode-se utilizar o método de adição de solução padrão com uma concentração conhecida de fluoreto em todas as amostras, com o propósito de diminuir o limite de detecção do método;
- Na terceira campanha de amostragem, os resultados não mostraram presença de quantidades significativas de fluoreto gasoso no segundo filtro, o que garante a capacidade de retenção da fração gasosa no filtro alcalino;
- Levando-se em consideração as três campanhas de amostragem realizadas, o método de filtro duplo proposto apresenta-se como uma alternativa viável ao método do tubo de difusão, sobretudo em áreas com concentrações reduzidas de material particulado, com as vantagens de seu baixo custo e de sua facilidade de manuseio. Entretanto, sugere-se que em estudos futuros, sejam consideradas as modificações propostas com o intuito de minimizar os impactos causados na amostragem, quando na presença de grandes quantidades de material particulado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adams, DF. Recognition of the Effects of Fluorides on Vegetation. **Journal of the Air Pollution Control Association**. 1963; 13(8):360-62.

[APHA] American Public Health Association. **Methods of the Air Sampling and Analysis**. 2° ed. Washington; 1977.

Arndt U, Flores FEV, Weinstein LH. **Efeitos do flúor sobre as plantas – diagnose de danos à vegetação no Brasil**. Porto Alegre: UFRGS; 1995.

Assunção, JV. **Poluição do Ar**. São Paulo; 2000. [Apostila do curso de Equipamentos de Controle da Poluição do Ar – Faculdade de Saúde Pública da USP].

[ASTM] American Standard Testing and Matterials. **Standard method of test for inorganic fluoride in the atmosphere**. ASTM-1606-60 (1960).

[ASTM] American Standard Testing and Matterials. **Standard test method for automated separation and collection of particulate and acidic gaseous fluoride in the atmosphere (Double paper tape sampler method)**. ASTM-D3266-91(2000).

[ASTM] American Standard Testing and Matterials. **Standard test method for automated separation and collection of particulate and water-soluble gaseous fluoride in the atmosphere (Filter and impinger method)**. ASTM-D3267-91(2000).

[ASTM] American Standard Testing and Matterials. **Standard test method for automated separation and collection of particulate and gaseous fluoride in the atmosphere (Sodium bicarbonate-coated glass tube and particulate filter method)**. ASTM-D3268-91(2000).

Brasil. Legislação Federal. **Resolução CONAMA nº003/90** de 28/06/90.

São Paulo. Legislação Estadual. **Lei nº 997 e Decreto nº 8468** de 1976.

[CANADA] Environmental Canada. **Inorganic Fluorides**. Priority Substances List Assessment Report. Ottawa; 1993.

[CANADA] Environmental Canada. **National Ambient Air Quality Objectives for Hydrogen Fluoride** – Science Assessment Document. Ottawa; 1996.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Método de determinação de fluoreto gasoso e particulado na atmosfera com o uso do tubo de difusão**. São Paulo; 2003.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório Anual de Qualidade do Ar**. São Paulo, 2000.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Estudo de fluoretos no Município de Alumínio**. Relatório. São Paulo; 1994.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Fluoretos na atmosfera de Cubatão**. Relatório. São Paulo; 1999.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Método das taxas de fluoreto com trietanolamina**. São Paulo; 1993.

CHEN Y. Air pollution-type fluorosis in the region of Pingxyang, Jiangxi, People's Republic of China. **Archives of Environmental Health**. 1993; 48:246-249.

[CTEF] Comitê Technique Européen du Fluor. The determination of fluoride in environmentally relevant matrices. **Analytica Chimica Acta**. 1986; 182:1-16.

[DER] Departamento de Estradas e Rodagens. **Mapa Rodoviário do Estado de São Paulo**. Disponível em Disponível em <URL;http://www.der.sp.gov.br> [2003 Janeiro].

Elfers LA, Decker CE. Determination of fluoride in air and stack gas samples by use of an ion specific electrode. **Analytical Chemistry**. 1968; 40(11):1658-1661.

Farrah GH. Manual Procedures for the estimation of atmospheric fluorides. **Journal of the Air Pollution Control Association**. 1967; 17(11): 738-741.

[IBGE] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo demográfico 2000**. Disponível em <URL;http://www.ibge.gov.br> [2002 Dezembro].

Israel GW. Evaluation and comparison of three atmospheric fluoride monitors under field conditions. **Atmospheric Environment**. 1974; 8:159-166.

Itai K, Sakurai S, Tsunoda H. Fluoride concentration in the air of various communities in Japan. **Fluoride**. 1983; 16(4): 229-234.

Ivie JO, Zielenski LF, Thomas MD, Thompson CR. Atmospheric Fluorometric Fluoride Analyzer. **Journal of the Air Pollution Control Association**. 1965; 15(5):195-197.

Jacobson JS, Hill AC. **Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: A Pictorial Atlas**. Pittsburgh: Air Pollution Control Association; 1970.

Jolly, WL. **A Química dos Não Metais**. São Paulo: EDUSP, 1966.

Marier JR, Rose D. **Environmental Fluoride**. Ottawa: National Research Council of Canada; 1971.

Mészáros, E. **Atmospheric Chemistry – Fundamental Aspects**. Hungary:Elsevier; 1981. v.11. (Serie Studies in Environmental Science).

Miller VL, Allmendinger DF, Johnson F, Polley D. Lime papers and indicator plants in fluorine air pollution investigations. **Agricultural and Food Chemistry**. 1953; 1(7):526-529.

Moser E. Measuring instruments for determination of fluoride imissions. **Fluoride**. 1972; 5(2): 84-86.

Okita T, Kaneda K, Yanaka T, Sugai R. Determination of gaseous and particulate chloride and fluoride in the atmosphere. **Atmospheric Environment**. 1974; 8:927-936.

Pack MR, Hill AC, Benedict HM. Sampling atmospheric fluorides with glass fiber filters. **Journal of the Air Pollution Control Association**. 1963; 13(8): 374-378.

Palhares MCS. **Uso de amostradores com superfície quimicamente modificada para coleta por difusão de traços de compostos reativos na atmosfera**. São Paulo; 1992 [Tese de Doutorado – Instituto de Química da USP].

RADIELLO[®]. **Instructions for hydrogen fluoride sampling**. Padova; 2002. [Material técnico].

Rangel, CS. **Estatística básica para validação de ensaios**. São Paulo; 2002. [Apostila de curso].

Robinson E. Determining fluoride air concentrations by exposing limed filter paper. **American Industry Hygiene Association Journal**. 1957;18: 145-148.

Shreve RN, Brink JA. **Indústrias de Processos Químicos**. 4^o ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1980.

Sidhu SS. Fluoride levels in air, vegetation and soil in the vicinity of a phosphorus plant. **Journal of the Air Pollution Control Association**. 1979; 29(10): 1069-1072.

Temmermann L, Baeten H. Dry deposition of fluorides on lime papers. **Fluoride**. 1986; 19(3) 124-131.

Thompson RJ, Mullen TB, Morgan GB. Fluoride Concentrations in the ambient air. **Journal of the Air Pollution Control Association**. 1971; 21(8): 484-487.

[USEPA] United States Environmental Protect Agency. **List of acceptable measurement methods for non-criteria pollutants**. Washington; 1980.

[USEPA] United States Environmental Protect Agency. **Summary Review of Health Effects Associated with Hydrogen Fluoride and Related Compounds – Health Issue Assessment**. 1988. (EPA/600889/002F).

[USEPA] United States Environmental Protect Agency. **Hydrogen Fluoride Study**. Report to Congress Section 112(n)(6) – Clean Air Act as Amended. Final Report. 1990. (EPA/550R93/001).

[USEPA] United States Environmental Protect Agency. **Quality Control – Chapter One – SW 846**. 1992. Disponível em <URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/main.htm>> [2002 Nov].

Verein Deutscher Ingenieure (VDI 2310). **Maximum Immission Values to Protect Vegetation; Maximum Immission Values for Hidrogen Fluoride**. Part 3;1998.

Vogel A, Bassett J, Denney RC, Jeffery GH, Mendham J. **Análise inorgânica quantitativa**. 4^o ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1986.

Zhang Y, Cao SR. Coal burning induced endemic fluorosis in China. **Fluoride**. 1996; 29(4): 207-211.

Wen ML, Shi NH, Qin Y, Wang Kunming CY. Developments in the analysis of fluoride 1997-1999. **Fluoride**. 2001; 34(2) 114-125. Disponível em <URL;<http://www.fluoride-journal.com/01-34-2.htm>> [2002 Abril].

[WHATMAN] **Laboratory Filtration**. Disponível em <URL:http://www.whatman.com/products/analytical/labfiltration/a_pd_labfil_032.html> [2003 Janeiro].

[WHO] World Health Organization. **Fluorines and Fluorides**. Geneva; 1984. (Technical Report Series, 69).

[WHO] World Health Organization. **Guidelines for drinking water quality**. Health criteria and other supporting information. Geneva; 1996. Disponível em <URL:http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/fluoridefull.htm> [2002 Maio].