

PRISCILLA TORRES TAGAWA

POLUIÇÃO POR FLUORETO EM CUBATÃO, SP, BRASIL

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Mestre em Odontologia em Saúde Coletiva.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Aparecido Cury

PIRACICABA
2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**
Bibliotecária: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

T126p	Tagawa, Priscilla Torres. Poluição por fluoreto em Cubatão, SP, Brasil. / Priscilla Torres Tagawa. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2008. Orientador: Jaime Aparecido Cury. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba. 1. Flúor. 2. Adubos e fertilizantes. I. Cury, Jaime Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título. (mg/fop)
-------	---

Título em Inglês: Pollution by fluoride in Cubatão, SP, Brazil

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Fluorine. 2. Fertilizers and manures

Área de Concentração: Odontologia em Saúde Coletiva

Titulação: Mestre em Odontologia em Saúde Coletiva

Banca Examinadora: Jaime Aparecido Cury, Paulo Frazão São Pedro, Maria da Luz
Rosário de Sousa

Data da Defesa: 03-06-2008

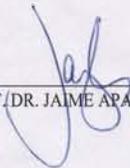
Programa de Pós-Graduação: Mestrado Profissional em Odontologia em Saúde Coletiva



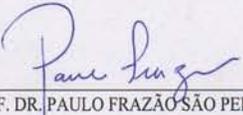
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de MESTRADO
PROFISSIONALIZANTE, em sessão pública realizada em 03 de Junho de 2008, considerou a
candidata PRISCILLA TORRES TAGAWA aprovada.



PROF. DR. JAIME APARECIDO CURY



PROF. DR. PAULO FRAZÃO SÃO PEDRO



PROFa. DRa. MARIA DA LUZ ROSARIO DE SOUSA

Dedicatória

*Dedico este trabalho,
À Deus pelo amparo, fé e esperança,
aos meus pais Clovis e Maria José pelo apoio incondicional,
à minha irmã Daniella pelo apoio, paciência e conforto durante essa
longa jornada,
e à minha filha Maria Eduarda pela compreensão nos momentos
ausentes e que foi a grande força para a realização deste longo e
importante momento de minha vida.*

Agradecimento Especial

*Ao meu orientador e grande ídolo: Prof. Dr. Jaime Aparecido Cury
pela paciência, ensinamentos, incentivo constante e principalmente
pela confiança depositada em mim durante a realização deste
trabalho.*

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial, à direção da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, na pessoa do Diretor Prof. Dr. Francisco Haiter Neto.

Ao Prof. Dr. Mário Alexandre Sinhoretí, coordenador dos cursos de Pós-Graduação da FOP-UNICAMP e ao Prof. Dr. Jacks Jorge Júnior, coordenador suplente dos cursos de Pós-Graduação.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Pereira, coordenador do curso de Pós-graduação Profissionalizante em Odontologia em Saúde Coletiva por acreditar e confiar no nosso potencial e nos proporcionar a realização de um sonho.

À Prof. Dra. Lúvia Andaló Fenuta, pelo análise estatística e pelas sugestões da redação do segundo artigo dessa tese.

Ao Sr. Waldomiro Vieira Filho, pela colaboração da análise laboratorial dessa tese.

Às Prof. Dra. Altair Antoninha Del Bel Cury e Prof. Dra. Cíntia Pereira Machado Tabchoury pelo incentivo para executar e concluir esse trabalho de tese.

Aos Prof. Dr. Marcelo de Castro Meneghim e Prof. Dr. Fabio Luiz Mialhe pelas orientações constantes, apoio e estímulo durante todo o curso.

À Prof. Dra. Maria da Luz Rosário de Souza pela força, auxílio, apoio e orientações dadas quando do projeto inicial dessa tese.

À Prof. Dra. Dagmar de Paula Queluz pelo incentivo e orientações durante todo o curso.

Aos Professores convidados para as aulas ministradas durante o curso, pelos ricos ensinamentos e à amizade.

Aos alunos pós graduando da área de Cariologia pelo auxílio prestado durante a realização desta pesquisa.

Aos meus colegas de Mestrado de Odontologia em Saúde coletiva, pela amizade, companheirismo e auxílio nos momentos mais difíceis para a conclusão do nosso curso.

À funcionária Eliana do Departamento de Odontologia Social, pela presteza e amizade durante todo o curso e à bibliotecária da FOP- UNICAMP, Marilene Girello, pela colaboração no auxílio e estruturação da minha tese.

Ao vereador Dr. Braz Antunes Mattos Neto pelo incentivo, força e credibilidade depositada em mim.

À Prof. Maria Regina Amorim pela força e credibilidade na minha vida profissional.

Aos Funcionários, Associados e Diretores da Associação dos Cirurgiões Dentistas da Baixada Santista pela força e acolhimento nos principais momentos de minha vida profissional.

À minha grande amiga Juliana, pela verdadeira amizade e presença nos momentos mais difíceis de minha vida, mesmo em vários momentos estando longe.... mas sempre presente.

À Casa Branca School, pela ajuda, força, acolhimento e educação nos estudos de minha Filha Duda.

Ao Padre Javier, pelo acolhimento nas minhas horas mais difíceis!

À família Juliano Toro, pela confiança, pelo auxílio e amor dedicado à minha princesa Maria Eduarda nos momentos em que estive ausente para a conclusão do meu Curso de Mestrado.

Ao Fabrício, pela educação da Maria Eduarda e pela compreensão dos meus momentos ausentes!

RESUMO

Indústrias de fertilizantes são consideradas as principais poluidoras do ambiente por fluoreto (F) e o complexo industrial do município de Cubatão, SP, Brasil, é importante produtor de fertilizantes. Assim, os objetivos deste trabalho foram avaliar a poluição local por F no período de 1996 a 2006 (capítulo I dessa tese) e sua sazonalidade no período de 2006-2007 (capítulo II), utilizando a vegetação urbana como biomarcador. Folhas de *Terminalia catappa* (popularmente conhecida por Chapéu-de-sol ou Amendoeira da praia), localizadas na região industrial ao redor de fábricas de fertilizantes (n=8), de outras indústrias (n=4) e na área urbana municipal (n=4), foram coletadas na primavera de 1996 e 2006 e ao final das quatro estações durante 2006 a 2007. As folhas foram desidratadas, pulverizadas e F extraído com água foi analisado com eletrodo específico. Os resultados do capítulo I mostraram que a concentração de F na vegetação ao redor das indústrias de fertilizantes foi maior ($p < 0,05$) que aquela encontrada na zona urbana e não mostrou redução de 1996 a 2006 ($p > 0,05$). Os resultados do capítulo II mostraram que a concentração de F nas folhas das árvores localizadas ao redor das indústrias de fertilizantes foi maior ($p < 0,05$) que a encontrada próxima das indústrias não produtoras de adubo ou na zona urbana, não havendo diferença significativa entre essas regiões ($p > 0,05$). O efeito das estações do ano na concentração de fluoreto nas folhas não foi significativo ($p = 0,051$) e não foi encontrada correlação entre a concentração de F nas folhas e produção de adubos ($p > 0,05$). Utilizando folhas de Chapéu-de-sol como biomarcador da poluição por F, conclui-se que não houve nos últimos dez anos redução dessa poluição em Cubatão, essa se concentra ao redor das fábricas de fertilizantes, porém parece não haver relação com a produção sazonal de adubos para a agricultura.

Palavras-Chave: Flúor, poluição, fertilizantes.

ABSTRACT

Fertilizer industries are considered the main environmental polluting of fluoride (F) and the industrial complex of the city of Cubatão, SP, Brazil, is important fertilizer producer. Thus, this study aimed to evaluate the local pollution for F in the period of 1996 to 2006 (chapter I of this thesis) and its seasonality during 2006-2007 (chapter II), using the urban vegetation as biomarker. Leaves of *Terminalia catappa* (popularly known for Hat-of-sun or Almond tree of the beach), located in the industrial region around of plants of fertilizers (n=8) and other industries (n=4) and in the municipal urban area (n=4), were collected in the springs of 1996 and 2006, and to the end of the four stations during 2006-2007. The leaves were dehydrated, powdered and F extracted with water was analyzed with specific electrode. The results of chapter I showed that the concentration of F in the vegetation around the fertilizer industries was higher than that found in the urban zone and it did not change from 1996 to 2006 ($p > 0.05$). The results of the chapter II showed that the concentration of F in *Terminalia catappa* leaves located around the fertilizers industries was higher than those found in the trees located adjacent other industries or in urban area, which did not differ statistically ($p > 0.05$). The effect of the seasons of the year in the concentration of F in the leaves was not statistically significant ($p = 0.051$) and was not found correlation between the concentration of F in leaves and fertilizers production ($p > 0.05$). Using *Terminalia catappa* leaves as biomarker of industrial pollution by F, it was concluded that the pollution by F in Cubatão did not change in last the ten years, it is concentrated around of the fertilizer industries but its relationship with the seasonal production of fertilizers was not shown.

Keywords: Fluoride, pollution, fertilizer.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO I:	
Concentração de fluoreto na vegetação próxima do pólo de fertilizantes de Cubatão, SP, Brasil	3
CAPÍTULO II:	
Variação sazonal da poluição por fluoreto em Cubatão, SP, Brasil	12
CONSIDERAÇÕES GERAIS	28
CONCLUSÃO GERAL.....	30
REFERÊNCIAS.....	31
ANEXOS	
Anexo I Comprovante de aceite para publicação do artigo I.....	33
Anexo II Mapa dos locais de coleta das folhas de chapéu-de-sol.....	34

INTRODUÇÃO GERAL

Fluoreto (F) tem sido amplamente usado na Odontologia devido ao seu efeito benéfico no controle da cárie dental e o único efeito colateral associado a baixas doses crônicas de exposição é fluorose dental (Tenuta & Cury 2005). Entretanto, o F de origem industrial pode comprometer todo o meio ambiente (Mirlean *et al.*, 2002).

Dentre as principais indústrias com potencial para emitir quantidades apreciáveis de F para o ambiente estão estações de geração de energia elétrica por combustão de carvão, as indústrias de produção de alumínio, aço, fertilizantes fosfatados, ácido fosfórico, fósforo, vidro e produtos cerâmicos (Smith & Ekstrand, 1996). As indústrias de fertilizantes são consideradas as principais fontes poluidoras (Klumpp *et al.*, 1996) porque além da emissão de gases como ácido fluorídrico (HF) e fluoreto de silício (SiF_4) pelas chaminés das fábricas, o transporte da matéria prima e do produto também acarreta a dispersão do poluente (Mirlean *et al.*, 2002).

O município de Cubatão, SP, Brasil, possui um grande complexo industrial, sendo considerado responsável pela deterioração do ecossistema da região (Klumpp *et al.*, 1996), com destaque para a indústria de fertilizantes. A produção de adubos agrícolas é sazonal, atendendo a demanda da agricultura (ANDA, 2007) e coincidentemente, o período de março a setembro, é considerado o de pior qualidade do ar na cidade de Cubatão (CETESB, 1998). Assim, o efeito dessa poluição pode variar durante as estações do ano.

A poluição por F em Cubatão tem sido monitorada, usando plantas biomarcadoras, para esse tipo de poluição (Klumpp *et al.*, 1998), mas não há informação, se ela foi reduzida, o que seria poderia ser avaliado usando a vegetação utilizada na arborização da região, em comparação com locais distantes das fábricas de fertilizantes.

Assim, os objetivos deste trabalho foram avaliar a poluição por F nos anos de 1996 e 2006 e a variabilidade sazonal desta poluição durante o ano de

2006-2007, no município de Cubatão, SP, Brasil, utilizando folhas de *Terminalia catappa* (chapéu-de-sol) como biomarcador.

CAPÍTULO I

***Concentração de fluoreto na vegetação próxima do pólo de fertilizantes de
Cubatão, SP, Brasil**

**Fluoride concentration in the vegetation adjacent to the fertilizer industries
of Cubatão, SP, Brazil**

Priscilla Torres Tagawa ^a, Durval Libutti Moruzzi ^b, Jaime Aparecido Cury ^a

^a*Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas,
Piracicaba, SP, Brasil*

^b*Cirurgião-Dentista especialista em Saúde Pública e Radiologia-Imaginologia,
Santos, SP, Brasil*

Correspondência para\ Correspondence to:

Prof. Jaime Aparecido Cury

Av. Limeira, 901, Cx. Postal 52
13414-903 Piracicaba, SP, Brasil
Fone: 019-21065302
Fax: 019-21065212
E- mail: jcury@fop.unicamp.br

*Aceito para publicação na *Rev C S Col* [periódico na internet] 2008 fev. [Citado em 21 de fevereiro 2008]; [cerca de 5 p.] Está disponível em: <http://www.cienciaesaudecoletiva.com.br>.

INTRODUÇÃO

Fluoreto é um poluente ambiental industrial¹ e entre as fontes poluidoras estão as indústrias de alumínio, cerâmicas, vidros, aço, ácido fosfórico e tijolos, com destaque para a de fertilizantes². Esta poluição pode atingir diretamente não só os trabalhadores destas indústrias³ como pode se propagar à distância provocando desequilíbrio no ecossistema⁴.

O município de Cubatão (SP), possui um grande número de indústrias de fertilizantes e o impacto da poluição por fluoreto na vegetação da serra do mar tem sido relatado desde 1994⁵. As plantas podem ser usadas para o biomonitoramento da qualidade do ar² e através das folhas é possível medir o acúmulo e a concentração do fluoreto no tecido foliar. Assim, em folhas de *Terminalia cattappa*, popularmente conhecida como chapéu do sol, localizadas próximas às fábricas de fertilizantes de Cubatão foi encontrada em 1996 uma alta concentração de fluoreto^α.

Deste modo, o objetivo desse trabalho é divulgar dados comparativos de 1996 e 2006 da variação da concentração de fluoreto nas folhas de árvores do município de Cubatão, como biomarcador de mudança da qualidade do ar.

MATERIAIS e MÉTODOS:

AMOSTRAGEM

Folhas de árvores da espécie arbórea *Terminalia cattappa*, nome popular Chapéu do Sol, localizadas ao redor das fabricas de fertilizantes (8 pontos de

^α Moruzzi DL, Sewel MCD, Cury JA. Avaliação de indicadores de poluição ambiental por fluoretos à partir do Pólo Industrial de Cubatão, S.P.1996.13p. Monografia.

coleta) de Cubatão, SP, e em quatro locais da zona urbana fora do complexo industrial deste município, foram colhidas dos mesmos lugares nos anos de 1996 e 2006. As folhas foram colhidas no segundo semestre de cada ano, em dias sem chuva e no período matutino. Foram coletadas três folhas do galho mais baixo, aproximadamente 1,70m, na terceira ramificação, sendo uma folha nem muito nova (verde e pequena) e nem muito velha (seca e queimada), as foram colocadas em sacos de papel. Os sacos foram codificados, sendo o estudo cego com relação a análise laboratorial.

Extração e determinação do fluoreto

As folhas foram picotadas, desidratadas a 90° C por 20 h, moídas e duplicatas de 5 a 15 mg ($\pm 0,01$ mg) foram pesadas em tubos de ensaio plásticos. Um mililitro de água destilada e deionizada foi adicionada aos tubos e após 30 min sob agitação a 37°C, o extrato foi tamponado com 1,0 mL de TISAB II [tampão acetato 1,0 M pH 5,0, contendo NaCl 1,0 M, e CDTA (ácido 1,2 ciclohexanodiaminotetracético a 0,4%)]. O fluoreto extraído foi determinado com eletrodo específico Orion 96-09 e analisador de íons Orion EA-940, previamente calibrados com padrões de íon flúor de 0,05 à 20 $\mu\text{g F/mL}$. A variabilidade média entre as duplicatas foi menor que 9%. A metodologia de extração quanto a secagem, peso de amostra e temperatura de extração foi previamente padronizada.

Análise estatística

Os dados foram analisados estatisticamente utilizando o software Bioestat^β a 5% de significância e a diferença de concentração entre os anos de 1996 e 2006 para cada região foi estimada pelo teste *t* pareado.

RESULTADOS

A figura 1 mostra os resultados das médias e desvios padrões das concentrações de fluoreto encontradas em 1996 e 2006 nas duas regiões do município de Cubatão.

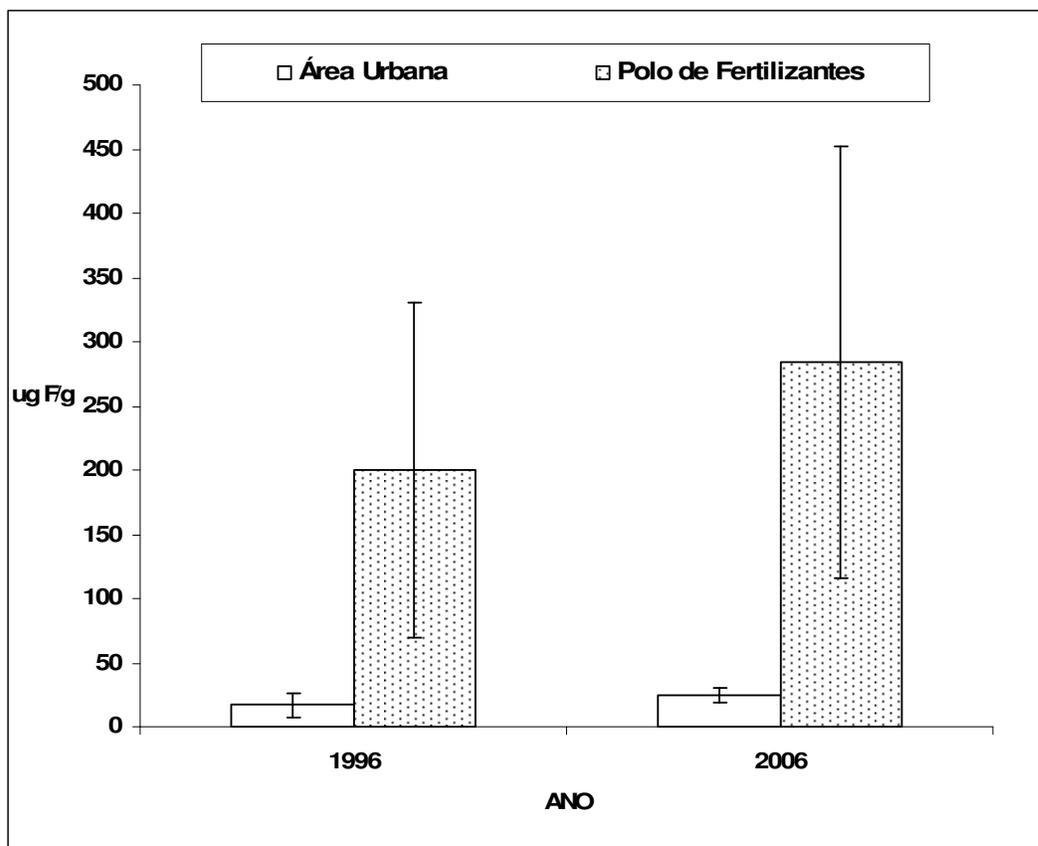


Figura 1. Médias (DP) da concentração de fluoreto ($\mu\text{g F/g}$ peso seco de folha) encontradas em 1996 e 2006 nas folhas de *T. cattappa* localizadas na área urbana ($n = 4$) e no pólo industrial de fertilizantes ($n = 8$) de Cubatão, SP, Brasil.

^β Ayres M, Ayres Jr M, Ayres DL, Santos AS: BioEstat 2.0: Aplicações Estatísticas em Ciências Biológicas e Medicina. Belém, Sociedade Civil Mamirauá; Brasília, CNPq, 2000.

As concentrações na vegetação ao redor de oito indústrias de fertilizantes variaram de 33,8 a 363,9 e 65,3 a 470,4 $\mu\text{g F/g}$ e na zona urbana fora do complexo industrial ($n = 4$) variou de 10,8 a 33,2 e 16,0 a 30,4 $\mu\text{g F/g}$ em 1996 e 2006, respectivamente. A diferença de média entre os anos de avaliação para cada região não foi estatisticamente significativa ($p > 0,05$).

DISCUSSÃO

O efeito da poluição ambiental por fluoreto pelo complexo industrial de Cubatão na vegetação nativa da Serra do Mar tem sido avaliado em folhas de plantas das espécies *Tibouchina pulchra*, *Miconia pyrifolia* e *Cecronia glazioui*². No presente estudo, utilizamos folhas de *Terminalia catappa*, popularmente conhecida por chapéu do sol, porque esta é a espécie comumente encontrada na arborização das ruas tanto da região do complexo industrial como na da região urbana de Cubatão, possibilitando a comparação de resultados.

A concentração de fluoreto encontrada nas folhas das arvores chapéu do sol, localizadas nas quatro áreas urbanas de Cubatão (Figura 1), sugere que a poluição por fluoreto neste local não deve ser considerada grave porque o valor de até 20 $\mu\text{g F/g}$ de peso seco de folha tem sido considerado normal⁶.

Entretanto, a concentração encontrada nas folhas das arvores localizadas na região das fábricas de fertilizantes é preocupante porque valores maiores que 90 $\mu\text{g F/g}$ podem causar impacto ambiental severo⁷ à vegetação. A alta concentração encontrada, tanto em 1996 como em 2006 (Figura 1), é coerente

⁷ Scholl G. Ein biologisches Verfahren zur Bestimmung der Herkunft und Verbreitung von Fluorverbindungen in der Luft. Landw Forsch 1971;26:29-35.

com aquela encontrada em Cubatão em 1994⁵ e 2001⁷ na vegetação do vale do rio Mogi. Por outro lado, esta concentração encontrada ao redor das fabricas de fertilizantes parece não atingir a zona urbana de Cubatão, onde baixa concentração nas folhas foi encontrada nas regiões avaliadas (Figura 1). Assim, o impacto no ecossistema deve atingir não só a fauna e flora ao redor das fabricas de fertilizantes como pode afetar a saúde de pessoas trabalhando³ ou vivendo nas proximidades dessas indústrias.

Deve ser destacado que a poluição por fluoreto em Cubatão tem sido atribuída à emissão de poluentes pelas fabricas de fertilizantes² e de fato não encontramos alta concentração de fluoreto nas folhas de chapéu do sol localizadas ao redor das demais indústrias locais (dados não mostrados). Também deve ser enfatizado que o poluente deve ser gasoso¹ e não particulado aéreo, desde que a concentração encontrada é a mesma, lavando-se ou não as folhas (dados não mostrados).

Em conclusão, os dados sugerem que poluição ambiental por fluoreto em Cubatão não melhorou nos últimos 10 anos o que deve servir de alerta para os possíveis efeitos ambientais na região.

AGRADECIMENTOS

Ao técnico do laboratório de Bioquímica Oral da FOP-UNICAMP Sr. Waldomiro Vieira Filho pela colaboração nas análises de íon flúor e à cirurgiã-dentista Claudia B. Rodrigues pelo auxílio durante a coleta de amostras feita em 1996.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar se a poluição por fluoreto observada em 1996 em Cubatão, SP, utilizando a vegetação como biomarcador, teve alterações nos últimos dez anos. Folhas de *Terminalia catappa* (chapéu do sol), localizadas na região das indústrias de fertilizantes e na área urbana municipal, foram coletadas em 1996 e 2006. As folhas foram desidratadas, pulverizadas e fluoreto extraído com água foi analisado com eletrodo específico. A concentração de fluoreto encontrada nas folhas das arvores localizadas ao redor do pólo de fertilizantes foi em torno de 12 vezes maior do que a naquelas da área urbana, tanto em 1996 como 2006. Sugere-se que a poluição ambiental por fluoreto em Cubatão não apresentou melhoria em 10 anos.

Palavras-Chaves: Flúor, poluição, indústria de fertilizantes

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate if fluoride pollution found in 1996 in Cubatão, SP, Brazil, using the vegetation as biomarker, changed in the last ten years. Leaves of *Terminalia catappa* located at the industrial area around the industries of fertilizers and in the urban area of the city were collected in 1996 and 2006. They were dried, powdered and fluoride water soluble extracted was determined with ion specific electrode. The fluoride concentration in the tree leaves around fertilizer industries was 12 times greater than that found in the urban area, either in 1996 or in 2006, respectively. The data suggest that in the last ten years the environmental pollution by fluoride in Cubatão has not had improvement.

Keywords: Fluoride, fertilizer industries, pollution

REFERÊNCIAS

1. Smith FA, Ekstrand J. The occurrence and chemistry of fluoride. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA. Fluoride in Dentistry. 2nd ed. Copenhagen: Munksgaard; 1996. Chapter 1.
2. Klumpp A, Domingos M, Klumpp G. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *Sci Total Environ* 1996;192:219-228.
3. Hoflich BL, Weinbruch S, Theissmann R, Gorzawski H, Ebert M, Ortner HM, et al. Characterization of individual aerosol particles in workroom air of aluminium smelter potrooms. *J Environ Monit.* 2005;7(5):419-24.
4. Mukherjee AK, Ravichandran B, Bhattacharya SK, Ahmed S, Roy SK, Thakur S, et al. Environmental pollution in rural areas of Orissa state due to industrial emissions--with special reference to fluoride. *Indian J Environ Health.* 2003;5(4):325-34.
5. Klumpp A, Domingos M, de Moraes RM, Klumpp G. Effects of complex air pollution on tree species of the Atlantic rain forest near Cubatão, Brazil. *Chemosphere* 1998; 36: 989-994.
6. Weinstein LH. Fluoride and plant life. *J Occup Med* 1977;19:49-78.
7. Furlan CM, Domingos M, Salatino A. Effects of initial climatic conditions on growth and accumulation of fluoride and nitrogen in leaves of two tropical tree species exposed to industrial air pollution. *Sci Total Environ* 2007;399-407.

8. Seki, C. T; Buschinelli, J. T; Ferreira, L. L; Matallo, M. R; Morita, S. M.
Comunicação sobre fluorose. Rev bras saúde ocup 1982;9:48

Contribuições de cada autor

1. Priscilla Torres Tagawa: Responsável pela coleta das amostras em 2006, colaboração nas análises e participação na redação do artigo.
2. Durval Libutti Moruzzi: Responsável pela coleta das amostras em 1996, redação da monografia de 1996 e participação na redação do artigo.
3. Jaime Aparecido Cury: Autor intelectual do trabalho, responsável pelas análises, interpretação dos dados e redação do artigo.

CAPÍTULO II

***Variação sazonal da poluição por fluoreto em Cubatão, SP, Brasil**

Seasonal variation of fluoride pollution in Cubatão, SP, Brazil

Priscilla Torres Tagawa, Livia Maria Andaló Tenuta, Jaime Aparecido Cury

Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas,
Piracicaba, SP, Brasil

Autor para Correspondência:

Jaime Aparecido Cury
Av. Limeira, 901
13414-903 Piracicaba, SP
Brasil
Fone: 019-21065303
Fax: 019-21065212
E- mail: jcury@fop.unicamp.br

*A ser submetido à publicação

INTRODUÇÃO

Fluoreto (F) pode ser um poluente ambiental e entre as principais indústrias com potencial para emitir quantidades apreciáveis dessa substância estão estações de geração de energia elétrica por combustão de carvão, as indústrias de produção de alumínio, aço, fertilizantes fosfatados, ácido fosfórico, fósforo, vidro e produtos cerâmicos.¹ As indústrias de fertilizantes são consideradas as principais fontes poluidoras² porque além da emissão de gases HF e SiF₄ pelas chaminés das fábricas, o transporte da matéria prima e do produto também acarreta a dispersão do poluente.³

O município de Cubatão, SP, localizado no sudeste brasileiro, ao topo da Serra do Mar, comporta o maior complexo industrial da América do Sul, abrigando 23 grandes indústrias, das quais sete são de fertilizantes. Cerca de 260 poluentes são liberados para a atmosfera por essas indústrias⁴ e características meteorológicas e topográficas da região agravam o problema ambiental, devido à dificuldade de dispersão dos poluentes ali gerados.⁵

A poluição pelas indústrias de fertilizantes de Cubatão tem sido relatada desde 1994⁶ e comprovada experimentalmente usando plantas como biomarcadores.² Em acréscimo, análise recente da concentração de F encontrada em folhas de *Terminalia catappa* ('Chapéu-de-Sol'), empregadas na arborização da cidade de Cubatão, sugere que a situação pouco mudou nesses últimos 10 anos.⁷

Essa poluição deve ter relação com o desenvolvimento agrícola do Brasil e a produção de fertilizantes, que de 958 mil toneladas em 1970 atingiu 7,77 milhões

em 2002.⁸ Embora tenha havido uma redução de produção de 2004 para 2005, houve novo crescimento de 2005-2007.⁹ Essa produção segue um padrão sazonal decorrente da demanda de fertilizantes, a qual é maior de julho a novembro,⁹ período de plantio das principais culturas agrícolas brasileiras¹⁰. Assim, a produção de fertilizantes antecipa as necessidades do mercado agrícola, e coincidentemente, o período de março a setembro é considerado o de pior qualidade do ar na cidade de Cubatão.¹¹

Assim, tendo em vista a sazonalidade da produção de fertilizantes agrícolas, o objetivo deste trabalho foi avaliar sua associação com a poluição por F no município de Cubatão, SP, Brasil.

MATERIAIS e MÉTODOS:

AMOSTRAGEM

Cubatão, município do estado de São Paulo, Brasil, localiza-se na encosta da Serra do Mar (23° 45' – 23° 55' S 46°30' – 46° 30' W). O clima da região é subtropical, temperatura média anual de 23° C, umidade do ar em torno de 80% e taxa pluviométrica de 2500 a 4000 mm. Folhas de árvores da espécie *Terminalia catappa*, nome popular Chapéu-de-Sol ou amendoeira da praia, empregadas na arborização da cidade de Cubatão, foram coletadas na zona industrial e urbana desse município, nas quatro estações do ano. Na zona industrial a coleta foi realizada em 8 locais nas proximidades das indústrias de fertilizantes e em 4 não produtoras de fertilizantes (Tabela 1). Na zona urbana foram escolhidos 4 pontos localizados a diferentes distâncias do pólo industrial de fertilizantes (Tabela 1).

Também foram colhidas folhas de Chapéu-de-Sol de quatro locais da cidade de Santos, SP, Brasil, como controle (Tabela 1).

Quadro 1. Identificação dos locais de coleta de folhas de Chapéu-de-Sol.

LOCAL	Descrição do local de coleta
Cubatão	Prefeitura
Cubatão	Av. 9 de Abril, 500 m da Prefeitura
Cubatão	Bairro Vila Natal
Cubatão	Bairro Casqueiro
Cubatão	Indústria siderúrgica
Cubatão	Usina elétrica
Cubatão	Indústria petroquímica
Cubatão	Indústria de cloro
Cubatão	Indústria de fertilizantes
Santos	Praça das Bandeiras
Santos	Ponta da Praia
Santos	José Menino
Santos	Aparecida

As coletas foram feitas de agosto de 2006 a julho de 2007, ao final de cada estação do ano, em dias sem chuva e no período matutino. As coletas foram feitas das mesmas árvores durante as quatro estações do ano, sendo colhidas três folhas da terceira ramificação do galho mais baixo, a aproximadamente 1,70 m de altura. Como critério de escolha das folhas, evitou-se coletar as mais jovens (cor verde claro e pequenas) e as mais velhas (secas e queimadas). Elas foram

armazenadas em sacos de papel codificados, possibilitando um estudo cego com relação à análise laboratorial.

Análise Laboratorial

Extração e determinação do fluoreto

A extração do fluoreto (F) das folhas foi feita em água destilada. A metodologia de extração foi previamente padronizada com relação à proporção peso de folha pelo volume de água, tempo e temperatura de extração. Também se avaliou a importância de lavar ou não as folhas em termos do efeito de particulados aéreos nos resultados. Além disso, foi testada a extração com H₂SO₄ para avaliar se haveria diferença com relação à simples extração por água.

Assim, as folhas foram picotadas, desidratadas a 90° C até peso constante (aproximadamente 20 h), moídas e duplicatas de 5 a 15 mg ($\pm 0,01$ mg) foram pesadas em tubos de ensaio plásticos. Um mililitro de água destilada e deionizada foi adicionada aos tubos e após 30 min, sob agitação e a temperatura ambiente, o extrato foi tamponado com 1,0 mL de TISAB II [tampão acetato 1,0 M pH 5,0, contendo NaCl 1,0 M, e CDTA (ácido 1,2 ciclohexanodiaminotetracético) a 0,4%]. O fluoreto extraído foi determinado com eletrodo específico Orion 96-09 e analisador de íons Orion EA-940, previamente calibrados com padrões de F de 0,05 à 20 µg F/mL. As análises foram feitas em duplicatas e a variabilidade foi menor que 3%.

Como controle, foi feita coleta simultânea, nas 4 estações do ano, de folhas de Chapéu do Sol localizadas em quatro regiões da zona urbana da cidade de Santos, SP, sendo encontrada concentração de $15,8 \pm 5,7$ ppm F (média \pm dp; n=4).

Também foi feito um controle analítico interno da extração de F das amostras de folhas coletadas nas várias estações do ano, determinando simultaneamente a concentração de F de amostras de chá preto, o qual reconhecidamente acumula esse íon.¹² Foi utilizado o chá comercial Twinings, no qual foi encontrada concentração de $210,7 \pm 12,3$ ppm F (média \pm dp; n=4), variabilidade de 5,9%.

Análise estatística

Os fatores em estudo foram as regiões da cidade de Cubatão, em 3 níveis (ao redor de indústrias de fertilizantes, de outras indústrias, e na zona urbana), e as estações do ano, em 4 níveis. A variável de resposta foi a concentração de fluoreto nas folhas de árvores, de acordo com o local de coleta e estação do ano. Os dados foram testados quanto as pressuposições de homogeneidade de variâncias e normalidade dos resíduos, que foram atendidas após a transformação logarítmica dos dados. Os dados foram analisados pela análise de variância, seguida do teste de Tukey.

A associação entre a concentração de F nas folhas e a produção de fertilizantes⁹ foi avaliada pelo teste de correlação de Spearman. A produção de fertilizante dos meses de agosto, novembro, fevereiro e maio foi relacionada com a concentração de fluoreto encontrada nas folhas no inverno, primavera, verão e outono, respectivamente.

Para análise estatística foi usado o programa SAS para Windows, versão 8.01, considerando-se o nível de significância de 5%.

RESULTADOS

A análise de variância mostrou efeito significativo para região de coleta das folhas ($p < 0,0001$), mas não significativo para estação do ano ($p = 0,0508$) e interação entre esses fatores ($p = 0,4788$).

A Tabela 2 mostra que, em todas as estações do ano, foi encontrada maior concentração de F nas folhas das árvores localizadas ao redor das fábricas de fertilizantes do que nas demais regiões analisadas ($p < 0,05$). Não foi observada diferença significativa entre a zona urbana e a região de indústrias de não fertilizantes ($p > 0,05$).

Tabela 2. Média \pm dp (n) das concentrações de fluoreto ($\mu\text{g/g}$ peso seco) nas folhas de árvores das regiões analisadas, em função das estações do ano. Cubatão, SP, Brasil, 2006-2007.

Regiões*	Estações do ano			
	Primavera	Verão	Outono	Inverno
Urbana	21,9 \pm 5,5 (4)	10,3 \pm 1,8 (4)	8,6 \pm 3,0 (4)	12,0 \pm 2,1 (4)
Outras indústrias	27,4 \pm 18,8 (4)	16,4 \pm 12,4 (4)	19,5 \pm 20,2 (4)	27,4 \pm 21,6 (4)
Indústrias fertilizantes	200,8 \pm 107,3 (8)	138,2 \pm 89,5 (8)	204,9 \pm 71,9 (8)	208,3 \pm 60,4 (8)

*Em cada estação do ano, foi encontrada diferença significativa entre a região de indústrias de fertilizantes e as demais ($p < 0,05$), as quais não diferiram entre si ($p > 0,05$).

A tabela 3 mostra os valores do coeficiente de correlação (r) e sua significância estatística (p) entre a concentração de F nas folhas e a produção de

fertilizantes⁹ em função das regiões estudadas; as correlações foram baixas e não significativas.

Tabela 3. Correlação (*r*) e significância estatística (*p*) entre a concentração de F em folhas de árvores e a produção de fertilizantes em função das regiões. Cubatão, SP, Brasil, 2006-2007.

Regiões	<i>r</i>	<i>p</i>
Urbana	0,38	0,13
Outras indústrias	0,31	0,23
Indústrias de fertilizantes	0,26	0,14
Todas	0,14	0,25

DISCUSSÃO

Além de Cubatão abrigar um pólo industrial, a localização e topografia dessa cidade dificultam a dispersão dos poluentes gerados, independente das condições meteorológicas.¹³

Os dados do presente trabalho confirmam que as indústrias de fertilizantes devem ser a principal fonte de poluição ambiental por fluoreto (F) em Cubatão.² Por outro lado, o trabalho mostra pela primeira vez que essa poluição está principalmente concentrada ao redor das fábricas de fertilizantes (Tabela 2) e que folhas de *Terminalia catappa*, arvores usadas na urbanização de Cubatão, são indicadoras dessa poluição. Assim, a concentração média encontrada nas folhas das árvores localizadas próximas às fábricas de fertilizantes foi 8 vezes maior que a encontrada ao redor de outras indústrias, estando de acordo com valores encontrados em folhas de *Lolium multiflorum* expostas a crescimento nessas regiões.² Ela também foi 14 vezes maior do que a encontrada nas árvores

localizadas na zona urbana. Esses dados confirmam ser a região do Vale do Rio Mogi a mais afetada pela poluição por F em Cubatão.¹⁴

Embora a concentração de F nas folhas de Chapéu do Sol da zona de indústria de não fertilizantes não tenha diferido estatisticamente da encontrada na zona urbana (Tabela 2), numericamente a média foi 1,8 vezes maior. A ausência de significância estatística pode estar relacionada ao reduzido número de amostras avaliadas, as quais se limitaram a quatro locais nas duas regiões, sugerindo a necessidade de um aprofundamento da análise feita com relação ao plano amostral. A maior variabilidade da média da concentração de F nas folhas das plantas localizadas próximas das indústrias de não fertilizantes comparada com a zona urbana (Tabela 2) deve ser atribuída à maior concentração de F nas folhas de Chapéu do Sol coletadas próxima da indústria siderúrgica local, a qual variou de 33,5 a 55,6 ppm F. Esses valores são bem superiores aos encontrados nas plantas próximas da indústria petroquímica, onde a variação foi 6,0 a 11,2 ppm F. Essa diferença pode ser explicada não só pelo fato que a siderúrgica localiza-se mais próximo à zona produtora de fertilizantes, mas também porque ela por si só pode ser emissora de F.¹ Os baixos valores de F nas folhas de Chapéu do Sol localizadas na região do complexo petroquímico de Cubatão estão de acordo com os resultados experimentais com *Gladiolus* e *Lolium* cultivadas nessa região na década de 90.²

Com relação ao valor médio de 13,2 ppm F nas folhas das árvores localizadas na zona urbana de Cubatão, esse sugere que não está havendo impacto ambiental nessa região, pois o valor pode ser considerado equivalente ao

observado na zona urbana de Santos (15,8 ppm F, dados não comparados estatisticamente).

Com relação ao efeito da estação do ano, não foi encontrada correlação entre a sazonalidade da produção de adubos e a poluição ambiental observada pela concentração de F nas folhas (Tabela 3). Isso poderia ser explicada pelo fato de que a produção de adubos agrícolas em Cubatão, no período de agosto de 2006 a julho de 2007, embora tenha oscilado de 608.468 (12/2006) a 890.508 (07/2007) toneladas,⁹ se manteve baixa apenas nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro. Entretanto, o valor de p de 0,0508 ficou muito próximo do nível de significância de 5% estabelecido quando do delineamento desse trabalho. Assim, o valor mais baixo de F encontrado nas folhas coletadas de árvores localizadas nas proximidades das fábricas de fertilizantes foi observado no verão, em fevereiro de 2007 (Tabela 2). Esse menor valor coincide com a menor produção de fertilizantes em Cubatão nesse mês, a qual foi de aproximadamente 600.000 toneladas.⁹ Por outro lado, o valor mais baixo de F encontrado nas folhas no verão está também de acordo com dados mostrando que o período de pior qualidade do ar na cidade de Cubatão vai de março à setembro, durante o inverno, quando há uma inversão térmica que dificulta a dispersão e diluição dos poluentes na atmosfera.¹¹

Assim, a menor concentração de F encontrada durante o verão nas folhas de Chapéu do Sol próximas do pólo de fertilizantes poderia ser explicada pela conjunção desses dois fatores descritos, menor produção de fertilizantes e melhor qualidade do ar. Essa menor concentração de F no verão está de acordo com

estudo experimental que encontrou menor concentração de F em plantas expostas a poluição no Vale do Rio Mogi de novembro a março do que de abril a novembro.¹³ Em acréscimo, a maior concentração de F observada nos outras estações do ano também está de acordo com resultado experimental com plantas expostas a poluição do vale do rio Mogi.²

A padronização da extração de F feita no presente trabalho permite sugerir que o poluente emitido pela indústria de fertilizantes de Cubatão é principalmente do tipo gasoso e não particulado aéreo.¹⁵ Assim, a concentração encontrada não se altera se as folhas são lavadas ou não, sugerindo que o F está incorporado ao vegetal, numa forma química extraível por água. Por outro lado, essa emissão parece não ter longo alcance, porque não provoca aumento na concentração de F nas folhas das árvores localizadas em áreas distantes do pólo de fertilizantes, quer seja dentro da zona industrial ou na zona urbana. Embora essa observação seja fator positivo de um menor impacto ambiental da poluição provocada, ela é preocupante porque pode estar afetando a saúde daqueles trabalhadores de Cubatão diretamente envolvidos com as fábricas de fertilizantes. Deve ser destacado que na presente avaliação foram encontradas concentrações de até 358,8 ppm F nas folhas de Chapéu do Sol, sendo que 90 ppm F é considerado o valor máximo aceitável em termos de poluição e impacto na vegetação.¹⁶ Entretanto, isso não tem sido relacionado com saúde humana.

Embora o presente trabalho tenha limitações devido à amostragem feita, os dois controles realizados simultaneamente, o analítico usando chá preto e o demográfico analisando folhas de arvores da cidade de Santos, dão confiabilidade

aos resultados preliminares observados e sugerem fortemente seu aprofundamento, principalmente quanto a saúde ocupacional¹⁷ dos trabalhadores das indústrias de fertilizantes.

AGRADECIMENTOS

Ao técnico do laboratório de Bioquímica Oral da FOP-UNICAMP Sr. Waldomiro Vieira Filho pela colaboração nas análises de íon flúor.

REFERÊNCIAS

1. Smith FA, Ekstrand J. The occurrence and chemistry of fluoride. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA. Fluoride in Dentistry. 2nd ed. Copenhagen: Munksgaard; 1996. p. 17-26.
2. Klumpp A, Domingos M, Klumpp G. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *Sci Total Environ* 1996;192: 219-228.
3. Mirlean N, Casartelli MR, Garcia MRD. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). *Química Nova* 2002; 25: 191-195.
4. CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Relatório anual da qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2001, CETESB, São Paulo (2002) 132p.
5. Moraes RM, Delitti WBC, Moraes JAPV. Gas exchange, growth, and chemical parameters in a native Atlantic forest tree species in polluted areas of Cubatão, Brazil. *Ecotoxicol and Environmental Safety* 2003; 54: 339-345.

6. Klumpp A, Domingos M, de Moraes RM, Klumpp G. Effects of complex air pollution on tree species of the Atlantic rain forest near Cubatão, Brazil. *Chemosphere* 1998; 36: 989-994.
7. Tagawa PT, Moruzzi DL, Cury JA. Concentração de fluoreto na vegetação próxima do pólo de fertilizantes de Cubatão, SP, Brasil. *Rev C S Col* [periódico na internet] 2008 fev. [Citado em 21 de fevereiro 2008]; [cerca de 5 p.] Está disponível em: <http://www.cienciaesaudecoletiva.com.br>.
8. Nicolella AC, Dragone DS, Bacha CJC. Determinantes da demanda de fertilizantes no Brasil no período de 1970 a 2002. *Rev. Econ. Sociol. Rural* 2005; 43: 81-100.
9. Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA). Principais indicadores do setor [on line]. Disponível em URL: <http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>. [2007 set 10].
10. Ferreira CRRPT, Sueyoshi MLS, Margarido MA, Cezar SAG. Sazonalidade das importações e das entregas mensais de fertilizantes no Brasil, 1985-92. *Informações Econômicas* 1994; 24: 59-71.
11. CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). 1999. *Relatório Anual da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo -1998*. CETESB, São Paulo.
12. Hayacibara MF, Queiroz CS, Tabchoury CPM, Cury JA. Fluoride and aluminum in teas and tea-based beverages. *Rev Saúde Pública* 2004; 38:100-105.
13. Furlan CM, Domingos M, Salatino A. Effects of initial climatic conditions on growth and accumulation of fluoride and nitrogen in leaves of two tropical tree

- species exposed to industrial air pollution. *Sci Total Environ.* 2007; 374: 399-407.
14. Klumpp A, Domingos M, Moraes RM, Klumpp G. Effects of complex air pollution on tree species of the Atlantic Rain Forest near Cubatão, Brazil. *Chemosphere* 1998; 36: 989-994.
15. CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). 1999. Fluoretos na atmosfera de Cubatão, 1998. CETESB, São Paulo.
16. Scholl G. Ein biologisches Verfahren zur Bestimmung der Herkunft und Verbreitung von Fluorverbindungen in der Luft. *Landw Forsch* 1971; 26: 29-35.
17. Hoflich BL, Weinbruch S, Theissmann R, Gorzawski H, Ebert M, Ortner HM, et al. Characterization of individual aerosol particles in workroom air of aluminium smelter potrooms. *J Environ Monit.* 2005; 7: 419-24.

RESUMO

OBJETIVO: Desde que a poluição por fluoreto (F) na cidade de Cubatão, SP, Brasil, tem sido atribuída à indústria de fertilizantes e a produção de adubos é sazonal, o objetivo desse trabalho foi avaliar a associação entre essas variáveis.

MÉTODOS: Folhas de *Terminalia catappa* (chapéu-de-sol) foram utilizadas como bioindicadoras da poluição ambiental, sendo coletadas de árvores localizadas na zona urbana e industrial (ao redor de fábricas de fertilizantes e de outras) de Cubatão de 2006 a 2007 nas quatro estações do ano. As folhas foram desidratadas, pulverizadas e o F extraído com água foi analisado com eletrodo específico.

RESULTADOS: A concentração de F nas folhas das árvores localizadas ao redor das fabricas de fertilizantes foi maior ($p < 0,05$) que a encontrada próxima de indústrias não produtoras de adubo ou na zona urbana, não havendo diferença significativa entre essas regiões ($p > 0,05$). Entretanto, não foi encontrada correlação entre a concentração de F nas folhas nas regiões estudadas e a produção de adubos durante o ano ($p > 0,05$).

CONCLUSÃO: Concluiu-se que embora a poluição ambiental por F na cidade de Cubatão deva ser atribuída a indústria de fertilizantes, não se observou associação com a sazonalidade da produção desses insumos agrícolas.

Descritores: Flúor, poluição, indústria de fertilizantes

ABSTRACT

OBJECTIVES: Since the pollution by fluoride (F) in Cubatão, SP, Brazil, has been attributed to the local fertilizers industry and this production is seasonal, this study aimed to evaluate this association.

METHODS: Leaves of *Terminalia catappa* (Chapéu-de-Sol) were used as bioindicators of F pollution, being picked up from trees located in the urban and industrial area (around fertilizers and other industries) of Cubatão, from 2006 to 2007, in the four seasons of the year. The leaves were dried, powdered and F extracted with water was determined with specific electrode.

RESULTS: The F concentration in leaves of trees located around the fertilizers industries was greater ($p < 0.05$) than in those located close to other industries or in the city urban area, which did not differ statistically ($p > 0.05$). However, the correlation between F concentration in the leaves and fertilizers production throughout the year was not statistically significant ($p > 0.05$)

CONCLUSIONS: Although the F pollution in Cubatão is due to the fertilizer industries, it was not associated with the seasonal variation in fertilizers production.

Key words: Fluoride, fertilizer industries, pollution

CONSIDERAÇÕES GERAIS

O presente trabalho teve o ineditismo de mostrar evidências que folhas de *Terminalia catappa*, colhidas de árvores usadas na urbanização de Cubatão, podem ser usadas como biomarcadores da poluição por fluoreto (F) em Cubatão, SP, Brasil. As análises foram validadas, tanto geograficamente, pela avaliação da concentração de F em folhas de chapéu-de-sol localizadas na cidade de Santos, SP, Brasil, como analiticamente pela análise de folhas de chá preto, usado como padrão de concentração conhecida de F.

Assim, os dados do capítulo I, mostraram claramente que a poluição por F no município de Cubatão, SP, Brasil não teve redução de 1996 a 2006 (Tagawa *et al.*, 2008). Os resultados também sugeriam, que as fábricas de fertilizantes seriam as responsáveis por essa poluição, confirmando resultados encontrados com plantas biomarcadoras, crescidas na região (Klumpp *et al.*, 1994).

Os resultados do capítulo II confirmaram que de fato a poluição se deve basicamente as indústrias de fertilizantes, e que ela se concentra ao redor dessas fábricas. Assim, o presente trabalho apresenta outro ineditismo que não foi explorado pelos demais autores, preocupados exclusivamente com os reflexos dessa poluição na vegetação ambiental local (Klumpp *et al.*, 1998), que é a saúde daqueles que trabalham dentro ou nas redondezas dessas fábricas. Como essa poluição não atinge locais onde residem ou estudam crianças, fluorose dental parece não ser a preocupação principal da consequência dessa poluição. Por outro lado, devido às consequências crônicas da poluição industrial por F, o Ministério do Trabalho do Brasil, recomenda que F excretado na urina dos trabalhadores, seja determinado como indicador de limite de tolerância biológica (MTE, 2008). Se isso não estiver sendo feito, os dados do presente trabalho, sugerem fortemente sua necessidade.

Como a poluição por F em Cubatão é devida à produção de adubos e essa atende a demanda do mercado, se esperaria uma variação da concentração

de F nas folhas de chapéu-de-sol, em função das quatro estações do ano. Os dados do presente trabalho são sugestivos, que esse efeito parece existir, porque os resultados obtidos estiveram muito próximos do limite de significância estabelecido para ser atribuída à mera casualidade. Nesse caso, é provável que folhas de *Terminalia catappa* não sejam, as mais apropriadas para estimar a sazonalidade entre produção de adubos e poluição por fluoreto. Para tal seria necessário conhecer o ciclo de vida das folhas de chapéu-de-sol, e considerando que ela se renova anualmente, as concentrações de F encontradas ao final de cada estação do ano, na realidade, refletem resultados acumulativos de duas estações do ano. Assim, para se comprovar efeito de sazonalidade seria necessário crescer um mesmo tipo de vegetal, durante o período de cada estação do ano, ou usar outro marcador biológico. Nesse caso, a própria urina dos trabalhadores, pode fornecer esses dados.

CONCLUSÃO GERAL

Utilizando folhas de Chapéu-de-sol como biomarcador da poluição por F em Cubatão, SP, Brasil, concluiu-se que não houve nos últimos dez anos redução dessa poluição, que essa se concentra ao redor das fábricas de fertilizantes, porém parece não haver relação com a produção sazonal de adubos para a agricultura.

REFERÊNCIAS*

1. Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA. Principais indicadores do setor. [acesso 2007 Set 10]. Disponível em: <http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>.
2. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - CETESB. Relatório Anual da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 1998. São Paulo: CETESB; 1999. [acesso 2007 Set 10]. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/relatorios.asp>.
3. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - CETESB. Relatório anual da qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2001. São Paulo: CETESB; 2002. 132p. [acesso 2007 Set 10]. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/relatorios.asp>.
4. Ferreira CRRPT, Sueyoshi MLS, Margarido MA, Cezar SAG. Sazonalidade das importações e das entregas mensais de fertilizantes no Brasil, 1985-1992. *Inf Econ.* 1994; 24: 59-71.
5. Furlan CM, Domingos M, Salatino A. Effects of initial climatic conditions on growth and accumulation of fluoride and nitrogen in leaves of two tropical tree species exposed to industrial air pollution. *Sci Total Environ.* 2007; 399-407.
6. Klumpp A, Klumpp G, Domingos M. Plants as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environ Pollut.* 1994; 85: 109-16.
7. Klumpp A, Domingos M, Klumpp G. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *Sci Total Environ.* 1996; 192: 219-28.

* De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseada na norma do International Committee of Medical Journal Editors – Grupo Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

8. Klumpp A, Domingos M, de Moraes RM, Klumpp G. Effects of complex air pollution on tree species of the Atlantic rain forest near Cubatão, Brazil. *Chemosphere*. 1998; 36: 989-94.
9. Ministério do Trabalho e Emprego- MTE. NR7- Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional [acesso 2008 Abr 30]. Disponível em: http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_07.pdf
10. Mirlean N, Casartelli MR, Garcia MRD. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). *Quím Nova*. 2002; 25: 191-95.
11. Smith FA, Ekstrand J. The occurrence and chemistry of fluoride. In: Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA. *Fluoride in dentistry*. 2. ed. Copenhagen: Munksgaard; 1996. Chap. 1.
12. Tagawa PT, Moruzzi DL, Cury JA. Concentração de fluoreto na vegetação próxima do pólo de fertilizantes de Cubatão, SP, Brasil. *Rev C S Col* [periódico na internet] 2008 fev. [Citado em 21 de fevereiro 2008]; [cerca de 5 p.] Está disponível em: <http://www.cienciaesaudecoletiva.com.br>.
13. Tenuta LM, Cury JA. Fluoreto da ciência a prática clínica. In: Sada Assed. (Org.). *Odontopediatria: bases científicas para a prática clínica*. 1ed. São Paulo: Artes Médicas; 2005. p.113-152.

ANEXO I

Comprovante de aceite para publicação do artigo I

Artigos Aprovados

- ▶ [0317/2007 - Concentração de fluoreto na vegetação próxima do pólo de fertilizantes de Cubatão, SP, Brasil](#)

Aprovado em 21/02/2008

<http://www.abrasco.org.br/cienciaesaudecoletiva/artigos/meusartigos.php>

ANEXO 2

Mapa dos locais de coleta das folhas de chapéu-de-sol

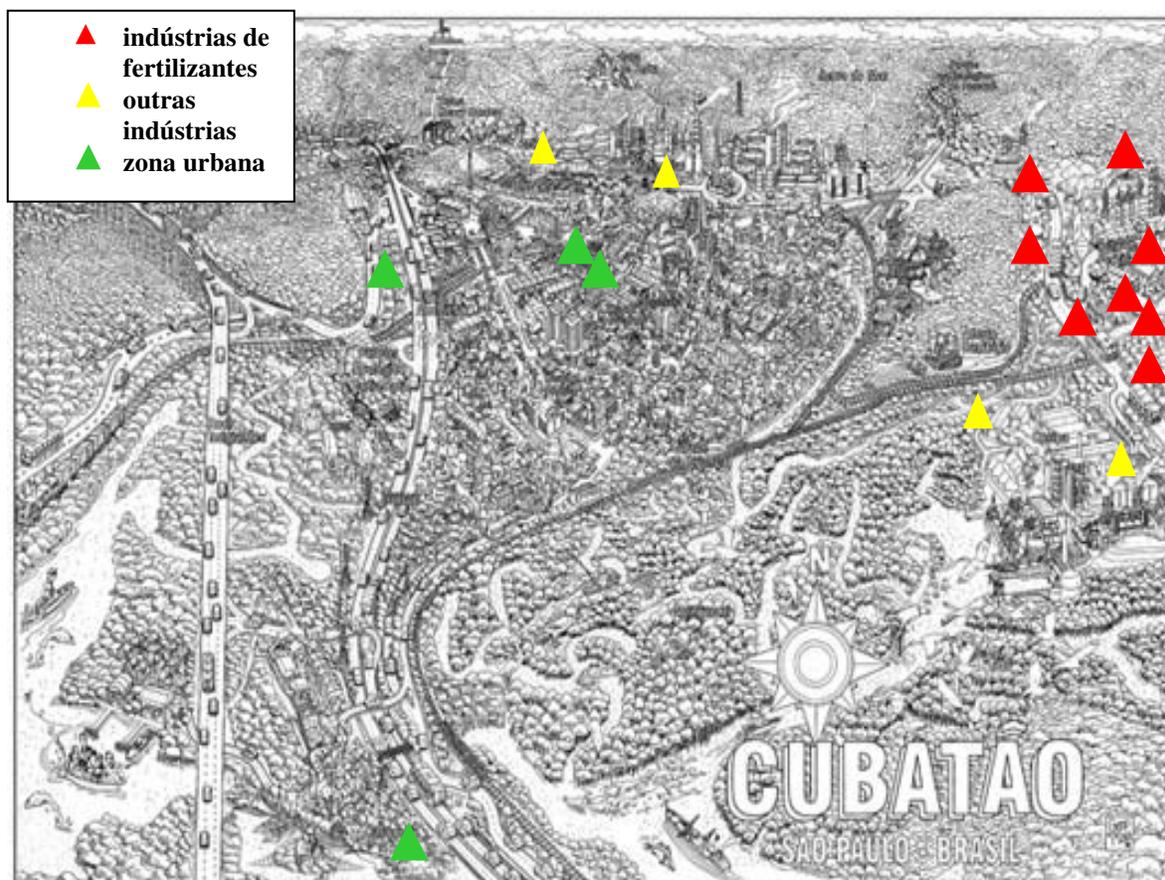


Figura 1. Pontos de coleta das folhas no município de Cubatão, SP, Brasil