

Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**“ AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO DO FLÚOR EM SOLOS E PLANTAS DAS
REDONDEZAS DA FÁBRICA DE ALUMÍNIO ALBRÁS, BARCARENA-PA ”.**

TESE APRESENTADA POR

SARA MARIA PINOTTI BENVENUTI

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA.

Data de Aprovação 31/10/95

Comitê de Tese:

.....
JOSÉ FRANCISCO DA FONSECA RAMOS (Orientador)

.....
REINALDO CALIXTO DE CAMPOS

.....
WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA

BELÉM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO POR FLÚOR EM SOLOS E PLANTAS DAS
REDONDEZAS DA FÁBRICA DE ALUMÍNIO ALBRÁS, BARCARENA, PA.

Tese Apresentada por

Sara Maria Pinotti Benvenuti

como requisito parcial à obtenção do grau em

MESTRE EM CIÊNCIAS

Na área de Geoquímica e Petrologia

AGRADECIMENTO

Agradeço às pessoas e instituições que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Em especial, ao professor Dr. *José Francisco da Fonseca Ramos*, tanto pela orientação e dedicação conferida, como pela amizade e estímulo oferecidos durante toda a etapa de pós-graduação; à *fábrica de alumínio ALBRÁS* pelo apoio em campo, pela infra-estrutura laboratorial e pelos dados, sem os quais não seria possível esta pesquisa.

À equipe de meio ambiente da fábrica, particularmente nas pessoas do Sr. *Paulo Roberto Nunes de Oliveira* e Sr. *José Eduardo Etrusco Barreto*, pelo apoio e atenção dispensada. Reconhecimento especial à equipe técnica do laboratório de meio ambiente, em particular ao Sr. *Manoel João Pereira Magalhães*, Sr. *José Alves* e Sr. *Ediciano Bezeira Pinto* pelas informações e pela participação imprescindível nos trabalhos analíticos.

Ao geólogo *Gilberto Möbus*, pela colaboração, incentivo e sugestões apresentadas.

Aos colegas, pelos momentos vividos no transcorrer do curso de mestrado.

Aos técnicos dos laboratórios do CPGG, *Natalino*, *Dário* e *Raul*, pela paciência e colaboração durante a etapa de laboratório.

Às bibliotecárias do CPGG, pelo atendimento atencioso dispensado.

À *Superintendência de Desenvolvimento Científico do Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)* pelo suporte financeiro e à *Secretaria de Saúde Pública do Estado do Pará* pelas informações prestadas.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 - INTRODUÇÃO	3
1.1. GENERALIDADES	3
1.2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	3
1.3. OBJETIVOS	7
1.4. SINOPSE METODOLÓGICA	7
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA	9
2.1.1. Geologia Regional	9
2.1.2. Geologia Local	13
2.1.3. Geomorfologia	15
2.1.4. Topografia	17
2.1.5. ventos	19
2.2. A PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO	19
2.2.1. Generalidades	19
2.2.2. Processos para Obtenção do Alumínio Primário	20
2.2.3. Controle das Emissões de Efluentes	22
2.3. O FLÚOR E O MEIO AMBIENTE	22
2.3.1. O Elemento Flúor	22
2.3.2. Distribuição e Comportamento Geoquímico do Flúor	23
2.3.3. Transporte e Dispersão de Poluentes Atmosféricos	25
2.3.4. Comportamento Ambiental do Flúor	26
2.3.4.1. O Flúor na Atmosfera	27
2.3.4.2. O Flúor na Vegetação	28
2.3.4.3. O Flúor no Solo	29
2.3.4.4. O Flúor nos Animais	30
3. DADOS E METODOLOGIA	31
3.1. METODOLOGIA DE CAMPO	31
3.2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS	34

3.2.1. Procedimento Analítico para Flúor em Solos e Plantas	34
3.2.2. Determinação Potenciométrica do pH em Solo	37
3.2.3. Método Analítico para Determinação do Al, Mg, Fe e Ca	37
3.3. DADOS	38
3.4. SOFTWARE UTILIZADOS NA GERAÇÃO DOS MAPAS DE ISOTEORES	40
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	42
4.1. SOLOS	42
4.2. VEGETAÇÃO	53
4.2.1. Gramíneas	53
4.2.2. Plantas Briófitas e Fungos	68
4.3. ÁGUA	72
4.3.1. Águas Superficiais	72
4.3.2. Águas Subterrâneas	81
4.4. AR	84
4.4.1. HF no Ar	84
4.4.2. Flúor Total	94
4.5. SÍNTESE DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES	96
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
ANEXOS	106
ANEXO A - Soluções e Reagentes Utilizados	107
ANEXO B - Concentrações Médias e Padrões	108

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1.1 - Mapa de localização da área	4
Figura 1.2 - Direção Preferencial do vento	6
Figura 2.1 - Esboço estrutural da bacia da foz do Rio Amazonas	10
Figura 2.2 - Coluna estatigráfica da Bacia Sedimentar do Rio Amazonas	11
Figura 2.3 - Esboço do afloramento da falésia da Vila do Conde	14
Figura 2.4 - Bloco diagrama da área de pesquisa	16
Figura 2.5 - Bloca diagrama topográfico da área	18
Figura 2.6 - Processo para obtenção da alumina	20
Figura 2.7 - Processo para a obtenção do alumínio primário	21
Figura 3.1 - Mapa de localização de Coleta de amostras de solo	32
Figura 3.2 - Mapa de localização de coleta de amostras de água subterrânea	33
Figura 3.3 - Fluxograma analítico	36
Figura 3.4 - Mapa de localização dos pontos de amostragem da fábrica de alumínio	39
Figura 4.1 - Distribuição horizontal do flúor no solo (em $\mu\text{g/g}$)	45
Figura 4.2 - Distribuição horizontal do pH no solo	46
Figura 4.3 - Distribuição horizontal dos teores de alumínio no solo (em $\mu\text{g/g}$)	47
Figura 4.4 - Distribuição horizontal dos teores de ferro no solo (em $\mu\text{g/g}$)	48
Figura 4.5 - Distribuição horizontal dos teores de magnésio no solo (em $\mu\text{g/g}$)	49
Figura 4.6 - Teores de magnésio, alumínio e flúor no solo, por ponto de amostragem	50
Figura 4.7-a - Relação pH x Flúor	51
Figura 4.7-b - Relação Alumínio x Flúor	51
Figura 4.7-c - Relação Ferro x Flúor	51
Figura 4.7-d - Relação Magnésio x Flúor	51
Figura 4.8 - Distribuição espacial dos teores de flúor nas gramíneas (em $\mu\text{g/g}$)	56
Figura 4.9-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M1 (gráfico de linhas)	58
Figura 4.9-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M1 (diagrama de barras)	58
Figura 4.10-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M2 (gráfico de linhas)	58
Figura 4.10-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M2 (diagrama de barras)	58
Figura 4.11-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M3 (gráfico de linhas)	60
Figura 4.11-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M3 (diagrama de barras)	60
Figura 4.12-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M5 (gráfico de linhas)	61
Figura 4.12-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M5 (diagrama de barras)	61
Figura 4.13-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M6 (gráfico de linhas)	63
Figura 4.13-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M6 (diagrama de barras)	63
Figura 4.14-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação da fábrica (gráfico de linhas)	64
Figura 4.14-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação da fábrica (diagrama de barras) ..	64
Figura 4.15-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação VC (gráfico de linhas)	65

Figura 4.15-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação VC (diagrama de barras)	65
Figura 4.16 - Distribuição espacial dos teores de flúor em plantas briófitas (em $\mu\text{g/g}$)	70
Figura 4.17 - Distribuição espacial dos teores de flúor em fungos (em $\mu\text{g/g}$)	71
Figura 4.18-a - Teores de flúor a montante do rio Pará (gráfico de linhas)	76
Figura 4.18-b - Teores de flúor a montante do rio Pará (diagrama de barras)	76
Figura 4.19-a - Teores de flúor a jusante do rio Pará (gráfico de linhas)	77
Figura 4.19-b - Teores de flúor a jusante do rio Pará (diagrama de barras)	77
Figura 4.20-a - Teores de flúor no igarapé Dendê (gráfico de linhas)	78
Figura 4.20-b - Teores de flúor no igarapé Dendê (diagrama de barras)	79
Figura 4.21-a - Teores de flúor no igarapé Pramajó (gráfico de linhas)	79
Figura 4.21-b - Teores de flúor no igarapé Pramajó (diagrama de barras)	80
Figura 4.22-a - Teores de flúor no igarapé Pramajózinho (gráfico de linhas)	80
Figura 4.22-b - Teores de flúor no igarapé Pramajózinho (diagrama de barras)	81
Figura 4.23 - Distribuição espacial dos teores de flúor nas águas subterrâneas (em $\mu\text{g/g}$)	83
Figura 4.24 - Distribuição espacial dos teores de HF no ar (em $\mu\text{g/m}^3$)	87
Figura 4.25-a - Teores de HF para a estação M1 (em $\mu\text{g/m}^3$) (gráfico de linhas)	88
Figura 4.25-b - Teores de HF para a estação M1 (em $\mu\text{g/m}^3$) (diagrama de barras)	88
Figura 4.26-a - Teores de HF para a estação M2 (em $\mu\text{g/m}^3$) (gráfico de linhas)	89
Figura 4.26-b - Teores de HF para a estação M2 (em $\mu\text{g/m}^3$) (diagrama de barras)	89
Figura 4.27-a - Teores de HF para a estação M3 (em $\mu\text{g/m}^3$) (gráfico de linhas)	90
Figura 4.27-b - Teores de HF para a estação M3 (em $\mu\text{g/m}^3$) (diagrama de barras)	90
Figura 4.28-a - Teores de HF para a estação M6 (em $\mu\text{g/m}^3$) (gráfico de linhas)	91
Figura 4.28-b - Teores de HF para a estação M6 (em $\mu\text{g/m}^3$) (diagrama de barras)	91
Figura 4.29-a - Teores de HF para a estação VC (em $\mu\text{g/m}^3$) (gráfico de linhas)	92
Figura 4.29-b - Teores de HF para a estação VC (em $\mu\text{g/m}^3$) (diagrama de barras)	92
Figura 4.30-a - Emissão de flúor total (em $\mu\text{g/m}^3$) (gráfico de linhas)	95
Figura 4.30-b - Emissão de flúor total (em $\mu\text{g/m}^3$) (diagrama de barras)	96

QUADROS

Quadro 2.1 - Divisão plano-altimétrica da área de pesquisa	17
--	----

TABELAS

Tabela 3.1 - Dados colocados a disposição pela ALBRÁS	40
Tabela 4.1 - Teores dos elementos determinados em solo	43
Tabela 4.2 - Valores estatísticos para os elementos determinados	44
Tabela 4.3 - Coeficientes de correlação linear (r) das variáveis analisadas	52
Tabela 4.4 - Coeficiente de correlação do flúor e pH em relação ao log. das distâncias das tações	52
Tabela 4.5 - Teores de flúor em gramíneas (em $\mu\text{g/g}$)	54

Tabela 4.6 - Coeficiente de correlação (r) do flúor total emitido x gramíneas	66
Tabela 4.7 - Coeficiente de correlação da relação flúor nas gramíneas x log. distâncias	68
Tabela 4.8 - Teores de flúor em briófitas	69
Tabela 4.9 - Teores de flúor em fungos	69
Tabela 4.10 - Teores de flúor em água superficial (mg/l), período de 1986	72
Tabela 4.11 - Teores de flúor em águas superficiais (mg/l), período de 1987 a 1988	73
Tabela 4.12 - Teores de flúor em águas superficiais (mg/l), período de 1989 a 1990	74
Tabela 4.13 - Teores de flúor em águas superficiais (mg/l), período de 1991 a 1993	75
Tabela 4.14 - Teores de flúor em águas subterrânea	82
Tabela 4.15 - Teores de HF no ar (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) no período de 1990 a 1991	85
Tabela 4.16 - Teores de HF no ar (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) no período de 1992 a 1993	86
Tabela 4.17 - Resultados dos coeficientes de correlação (r) para o HF (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	93
Tabela 4.18 - Coeficiente de correlação linear (r) para a ano de 1993, entre os diversos pontos de amostragem	94
Tabela 4.19 - Resultados dos coeficientes de correlação para o HF (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) - Relação HF no ar x emissão de HF pela fonte	94
Tabela 4.20 - Emissão de flúor pela fonte (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	95

LISTA DE SÍMBOLOS

mg/l : miligramas por litro

µg/g : microgramas por litro

µg/m³ : microgramas por metro cúbico

ppm : parte por milhão

☼ ALBRÁS/ALUNORTE

☒ Vila do Conde

RESUMO

A indústria do alumínio é considerada como uma das principais fontes de contaminação industrial por fluoreto, que geram poluição atmosférica. Nesta pesquisa fez-se uma avaliação quantitativa da distribuição do flúor nos diversos compartimentos ambientais na área de influência do Complexo Industrial ALBRÁS/ALUNORTE, situado no município de Barcarena (PA). Para tanto, foram realizadas análises químicas de flúor total em solos, plantas e águas. Nos solos, também foram feitas análises complementares de Al, Fe, Ca e Mg, determinação do pH e da composição mineralógica.

Além dos dados obtidos em laboratório, também foram utilizados os postos à disposição pela fábrica de alumínio ALBRÁS. Para a interpretação dos dados foram empregadas técnicas geoestatísticas e de análise visual de mapas de isotores, que permitiram observar a distribuição, ainda que de forma preliminar, dos teores de flúor em solos, águas subterrâneas e gramíneas. Verificou-se que há um impacto da indústria sobre o meio ambiente, na sua área de influência, comprovado pelo aumento de teores com o tempo e pela distribuição "concêntrica" dos níveis de flúor encontrados.

ABSTRACT

The aluminum industry is considered to be one of the main sources of anthropogenic pollution of fluoride to the atmosphere. This study makes an evaluation of the fluorine distribution in the different environmental compartments of the influence area of the ALBRÁS\ALUNORTE industrial plant. Chemical analyses of total fluorine in soils, plants and water were carried out. Additionally, concentrations of Al, Fe, Ca and Mg were determined. pH and mineralogical composition of the soils were also studied.

In addition to our laboratory data, we have used those produced by ALBRÁS. In order to study the data, statistical technics were applied and more interpretation on the distribution of fluorine in soils, ground water and gramineous plants were made by the observation of isovalue maps. The increase in fluorin concentration with time and the "concentric" distribution of fluorine levels confirm an impact of the industry plant on the enviroment of the influence area.

1. INTRODUÇÃO

1.1. GENERALIDADES

O complexo industrial ALBRÁS/ALUNORTE é um empreendimento societário formado por empresas nacionais e japonesas, voltado para a produção de alumínio. O consórcio compreende duas usinas: a ALUNORTE, que processa a bauxita em alumina, terá capacidade de produção de 800.000 toneladas/ano; a ALBRÁS, que transforma a alumina em alumínio primário, conta com uma produção estimada de 300.000 toneladas/ano.

Durante a produção do alumínio alguns efluentes gasosos atingem a atmosfera local e podem ser incorporados ao meio ambiente que, nesta região e dentro deste contexto, mostra-se complexo e pouco conhecido.

Foi pensando em contribuir para o entendimento da relação “fábrica x ambiente” que este estudo foi realizado.

1.2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área estudada situa-se a nordeste do estado do Pará no município de Barcarena, entre os paralelos $-1^{\circ}30'$ e $-1^{\circ}39'04''$ e meridianos $48^{\circ}42' 29''$ e $48^{\circ}48'37''$, está inserida na Folha de Abaetetuba , escala 1:100.000 (PA) (SA.22-X-D-V.MI-434 - IBGE ,1984) perfazendo,

aproximadamente, uma superfície de 194,40 km² (Figura 1.1). Pesou também, na decisão de estudar o problema, a disponibilidade de dados já existentes e o acesso facilitado aos pontos de amostragem.

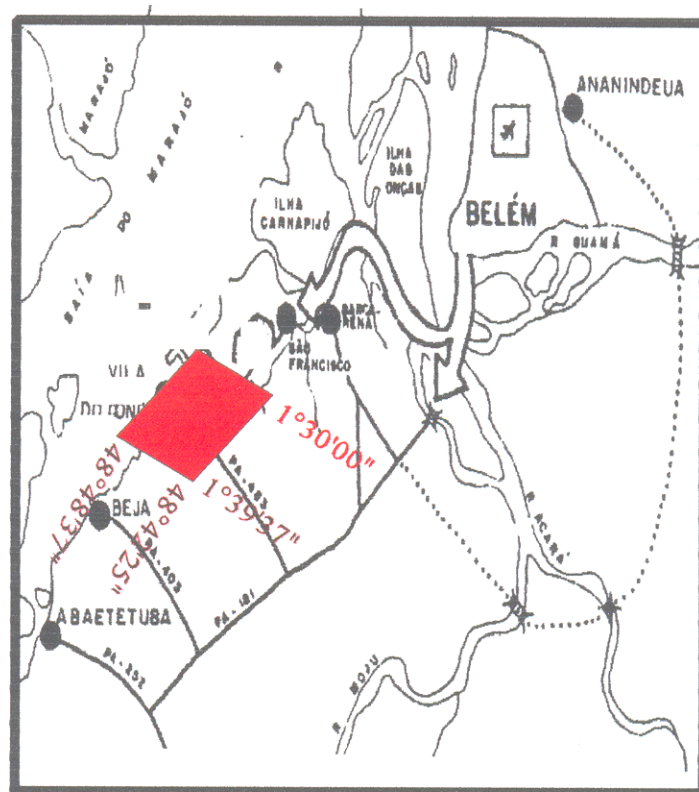


FIGURA 1.1 - Mapa de localização da área.

As atividades econômicas da população local, tradicionalmente de produção familiar, estão condicionadas ao ambiente no qual se encontram. Às margens da Baía do Marajó destacam-se a atividade pesqueira, a cultura da floresta e a agricultura de subexistência. Em terra firme, a agricultura e a cultura florestal. Nos rios e igarapés há a fusão das atividades acima citadas (LEAL, 1982).

A temperatura média anual desta região é de aproximadamente 26°C e, conforme a classificação de Köppen, enquadra-se no regime climático Tropical Equatorial Chuvoso, classe Af (Equatorial Sempre Úmido). As chuvas são freqüentes e abundantes, sendo mais intensas entre os meses de dezembro a junho e menos intensas entre os meses de julho a novembro. As precipitações médias anuais variam de 2500 a 3000 mm, com totais mensais variando de 423,0 mm para o mês de março que é o mês mais chuvoso do "inverno", até 110,6 mm para o mês de agosto que é o mês mais seco do "verão". A taxa de umidade relativa geralmente superior a 85%, mesmo na época menos chuvosa (BRASIL-SUDAM, 1984).

Na área em estudo a direção preferencial dos ventos é a nordeste e a velocidade média para esta direção de vento é relativamente baixa (aproximadamente 2,0 m/s), segundo os dados que foram utilizados no Relatório de Impacto Ambiental da ALBRÁS/ALUNORTE (Figura 1.2). Sob o ponto de vista geomorfológico, a área encontra-se dividida em três unidades básicas: terras firmes (área mais elevada), tesos e várzeas (áreas mais baixas). A vegetação da área está condicionada à geomorfologia da região. Em terra firme observam-se matas de porte superior, com grande diversidade de espécies. Nos tesos, predominam matas de porte inferior e capoeiras. Já nas várzeas, as matas apresentam um porte muito baixo, com poucas espécies e com abundância de palmeiras (RIMA ALBRÁS/ALUNORTE, 1984).

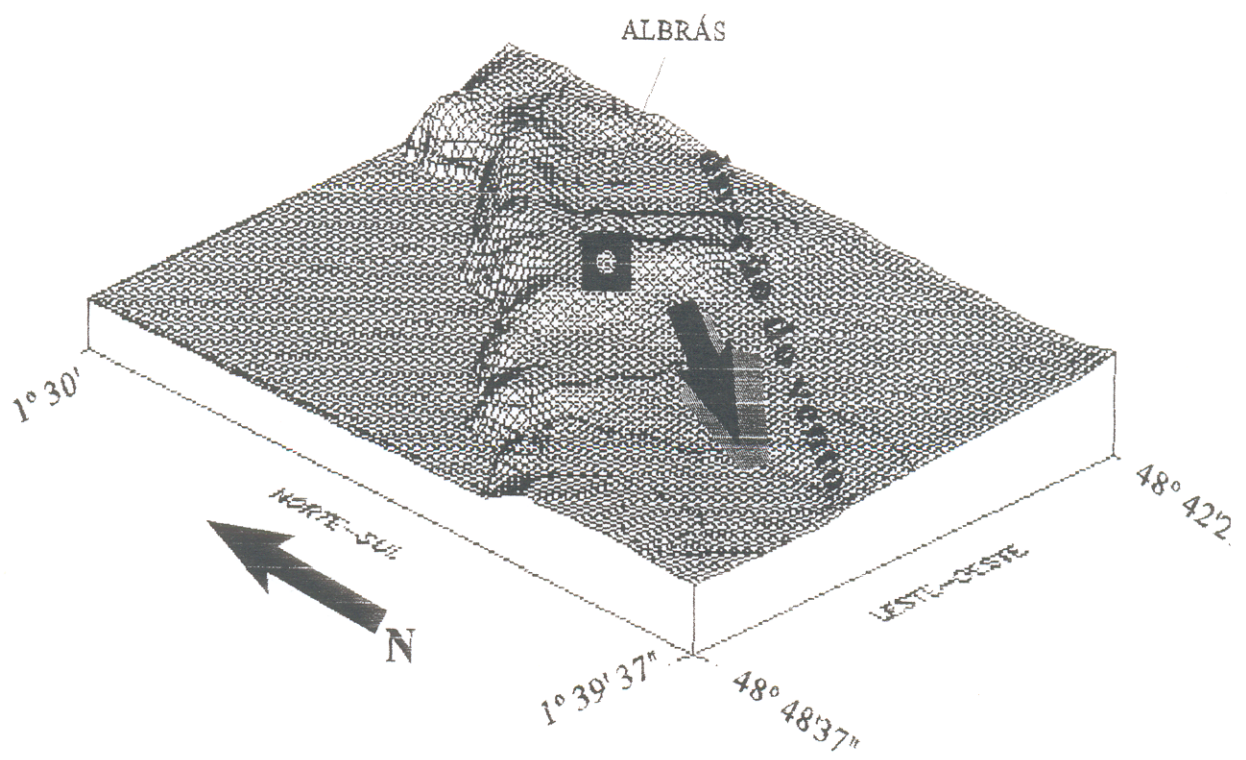


FIGURA 1.2 - Direção Preferencial do Vento

Os solos também se encontram condicionados à geomorfologia da região. Em terra firme o solo tem profundidade média de 3 m, textura arenosa e humos, é fortemente lixiviado e seu pH é ácido. Nos tesos, o solo também tem profundidade média de 3 m, textura arenosa, pouco humos, é fortemente lixiviado e seu pH é ácido. O solo das várzeas tem profundidade variável, textura argilo-arenosa, é forte a moderadamente lixiviado e o pH varia de acordo com as inundações.

A hidrografia da área é composta pelos rios Arienga ou Uruenga (as duas denominações são usadas), Arapiranga de Beja e Barcarena, e pelos igarapés Cujari, Acuí, Tacupi, Tauá, Japiinzinho, Água Verde e Mucuripe, que desaguam na baía de Marajó.

1.3. OBJETIVOS

O objetivo principal da pesquisa é o estudo do meio ambiente na área de influência direta do complexo ALBRÁS/ALUNORTE quanto à dispersão de flúor proveniente das chaminés da fábrica de alumínio ALBRÁS S/A, e da sua distribuição e fixação nas águas, solos, plantas e ar.

1.4. SINOPSE METODOLÓGICA

A abordagem metodológica processou-se em três etapas básicas. A primeira, constitui-se numa revisão bibliográfica. Na segunda etapa, detalharam-se os procedimentos utilizados nas análises químicas para a obtenção dos dados. Por fim, na terceira etapa, apresentam-se os resultados

e realiza-se a sua análise.

Na primeira etapa, (revisão bibliográfica, Capítulo 2) procurou-se, primeiramente, caracterizar a área estudada sob o ponto de vista geológico, onde enfocaram-se os aspectos litológicos, estatigráficos, geomorfológicos, estruturais e topográficos. Em segundo lugar, procurou-se abordar os aspectos de interesse da produção do alumínio, com especial atenção para o uso do flúor e sua emissão para a atmosfera, assim como sua relação com os solos, águas, plantas e ar do ambiente estudado. Por último, teceram-se considerações sobre os procedimentos analíticos que forneceram os dados para este trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA

2.1.1. Geologia Regional

O arcabouço estrutural da Bacia Sedimentar da Foz do Rio Amazonas está subdividido em duas plataformas, a Plataforma do Pará e a Plataforma do Amapá e, ainda, em duas grandes fossas, o graben de Limoeiro, com direção SW/NE e o graben de Mexiana que, ao norte, apresenta uma monoclinal com mergulho para SE e ao sul mergulho para NW (SCHALLER, et al. 1971). A Bacia Sedimentar da Foz do Rio Amazonas limita-se, à nordeste, com o Escudo das Guianas, à oeste com o *horst* de Gurupá e ao sul com o arco de Tocantins (Figura 2.1).

A coluna estratigráfica adotada neste trabalho foi a proposta por SCHALLER, et al., (1971), que estabeleceu cronologicamente o seguinte empilhamento para a área de Marajó e a área litorânea: rochas precambrianas, sedimentos paleozóicos e intrusivas básicas, Formação Jacarezinho, Formação Limoeiro, Formação Marajó, Formação Amapá e Grupo Pará (Figura 2.2).

O Complexo Cristalino, de idade Precambriana, é constituído de gnaisses, granitos, biotita e clorita-xistos, formando o embasamento da bacia sedimentar da foz do rio Amazonas (SCHALLER, et. al., 1971) (Figura 2.2).

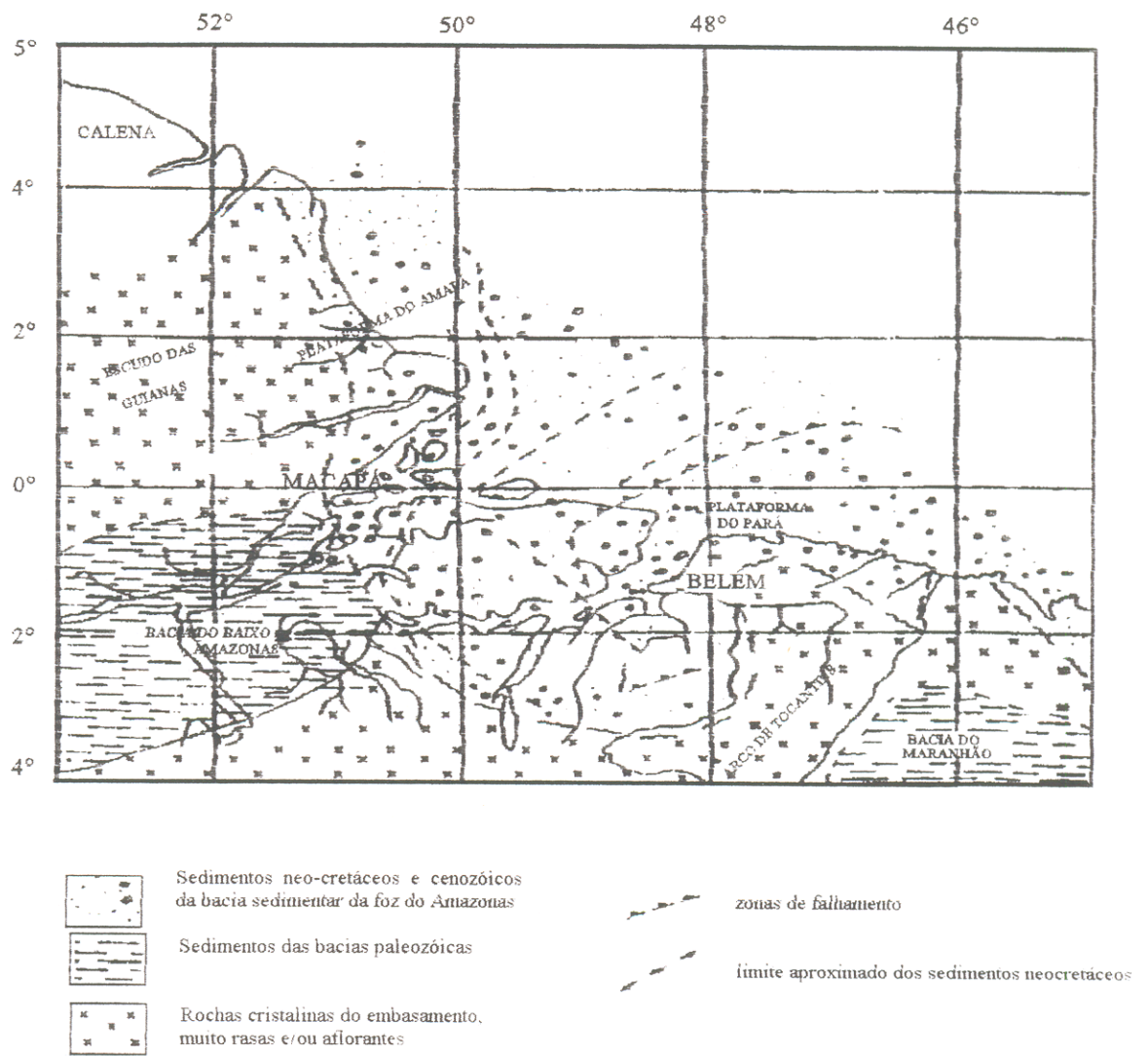


FIGURA 2.1 - Esboço estrutural da bacia sedimentar da foz do Rio Amazonas (modificada de SCHÄLLER et al. 1971).

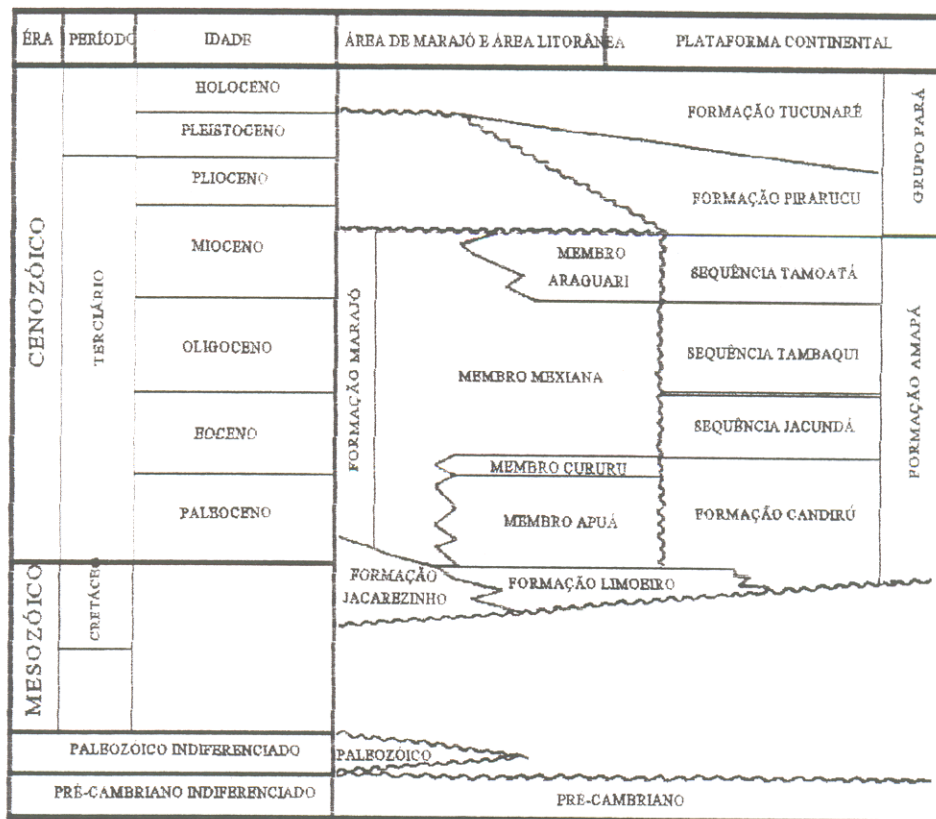


FIGURA 2.2 - Coluna estratigráfica da Bacia Sedimentar da foz do rio Amazonas (modificada de SCHÄLLER et al. 1971).

A Formação Jacarezinho, de idade neocretácea e de ambiente deposicional de talude e leques aluviais, compõe-se, basicamente, por conglomerados polimíticos. Esta formação grada lateral e verticalmente para arenitos da Formação Limoeiro. O contato inferior é discordante com as rochas paleozóicas ou com as litologias do Complexo Cristalino (Figura 2.2).

A Formação Limoeiro, de idade paleocena e neocretácea, é formada por arenitos em grande parte de origem fluvial, que apresentam frequentemente intercalações de argilitos. O contato com as rochas do Complexo Cristalino e sedimentos paleozóicos é discordante. O contato superior é concordante com as litologias da Formação Amapá. Lateralmente, em direção à borda nordeste, grada para conglomerados da Formação Jacarezinho (Figura 2.2).

A Formação Marajó, de idade Eoceno a Mioceno Inferior e composta basicamente por folhelhos argilo-arenosos, está dividida em quatro membros: a) o Membro Afuá, de idade paleocênica, formado por argilitos intercalados com arenitos de ambiente deposicional de planícies de mares (REINECK, 1960; SCHALLER et al., 1971); b) o Membro Cururu, de idade eocênica é composto por argilitos intercalados com arenitos; c) o Membro Mexiana, de idade que abrange o período do eoceno ao mioceno inferior que, apresenta ampla distribuição cronoestratigráfica, sendo formado por arenitos que localmente estão intercalados com folhelhos e argilito, e d) o Membro Araguari, de idade mioceno inferior, composto predominantemente por folhelhos e argilitos com intercalações ocasionais de areias e, raramente, calcários. Esta formação sobrepõe-se concordantemente à Formação Limoeiro e sotapõe-se discordantemente ao Grupo Pará. Lateralmente grada para os carbonatos da Formação Amapá (Figura 2.2).

O Grupo Pará, de idade miocênica a holocênica está subdividido em duas formações: a) a Formação Tucunaré, arenosa, correspondente à parte superior do grupo e b) a Formação Pirarucú, pelítica, constituída de folhelhos intercalados ocasionalmente com areias grossa e raros leitos carbonáticos, corresponde a parte inferior do grupo (Figura 2.2).

2.1.2. Geologia Local

A geologia local faz parte da Bacia Sedimentar da Foz do Rio Amazonas os terrenos são representantes típicos do Grupo Pará, caracterizados por depósitos de areias, síltes, argilas e concreções lateríticas (SCHÄLLER et al., 1971) (Figura 2.2).

O afloramento mais expressivo ocorrente na área está representado na falésia de Vila do Conde (Figura 2.3), onde se percebe uma superposição de sedimentos e níveis ferruginosos, indicando uma sucessão de fases distintas de acumulação de detritos e de alteração química local.

Os aluviões recentes correspondem aos domínios das várzeas periodicamente inundadas pelos rios, igarapés e "furos". Os sedimentos de várzeas são produzidos pelo retrabalhamento dos depósitos aluvionares mais antigos, os "tesos", que foram originados pelos processos de erosão e retrabalhamento dos sedimentos do Grupo Pará.

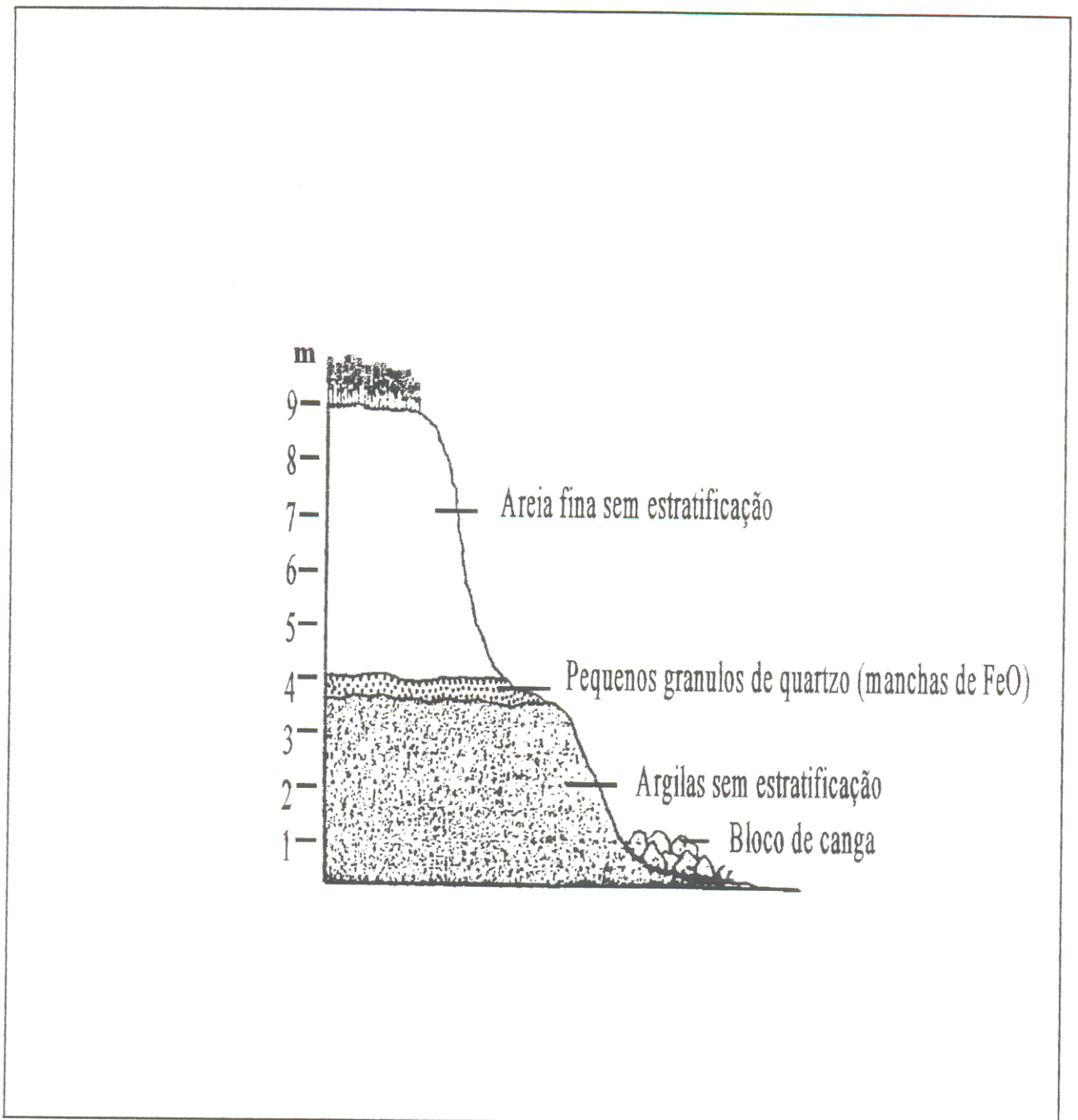


FIGURA 2.3 - Esboço do afloramento da falésia da Vila do Conde (Fonte: RIMA ALBRÁS/ALUNORTE).

2.1.3. Geomorfologia

Segundo o Relatório de Impacto Ambiental da ALBRÁS/ALUNORTE (1984), distinguem-se três unidades geomorfológicas na região: terras firmes, tesos e várzeas.

O termo *terra firme* é usado para os terrenos do baixo planalto amazônico, que estão fora da ação das águas dos rios e das marés. Nesta região, o nível altimétrico varia entre 10 a 30 m. Representa o Grupo Pará, através de platôs terciários com drenagem superficial relativamente pobre.

Teso é o nome dado na região amazônica às elevações que ficam fora do alcance das águas por ocasião das inundações. Por vezes, encontram-se capeados por arenitos do Grupo Pará que resistiram ao trabalho de dissecação feito pela erosão. Estes níveis de terraços são também chamados de níveis de Marajó. Os tesos tem níveis altimétricos variando de 5 a 12 m e representam a Formação Tucunaré, através de terraços ou níveis baixos associados à planície quaternária, com drenagem caracterizada por rios e retrabalhamento de terraços (RIMA ALBRÁS/ALUNORTE, 1984) (Figura 2.4).

As *várzeas* são terrenos baixos e relativamente planos que se encontram junto às margens dos rios. Na região, as várzeas altas são compostas por restingas, diques e cordões arenosos com nível altimétrico variando de 3 a 12 m e várzeas baixas, representadas por igapós e lagos, com níveis altimétricos variando de 0 a 3 m. A drenagem é composta por rios que sofrem constante influência das marés (Figura 2.4).

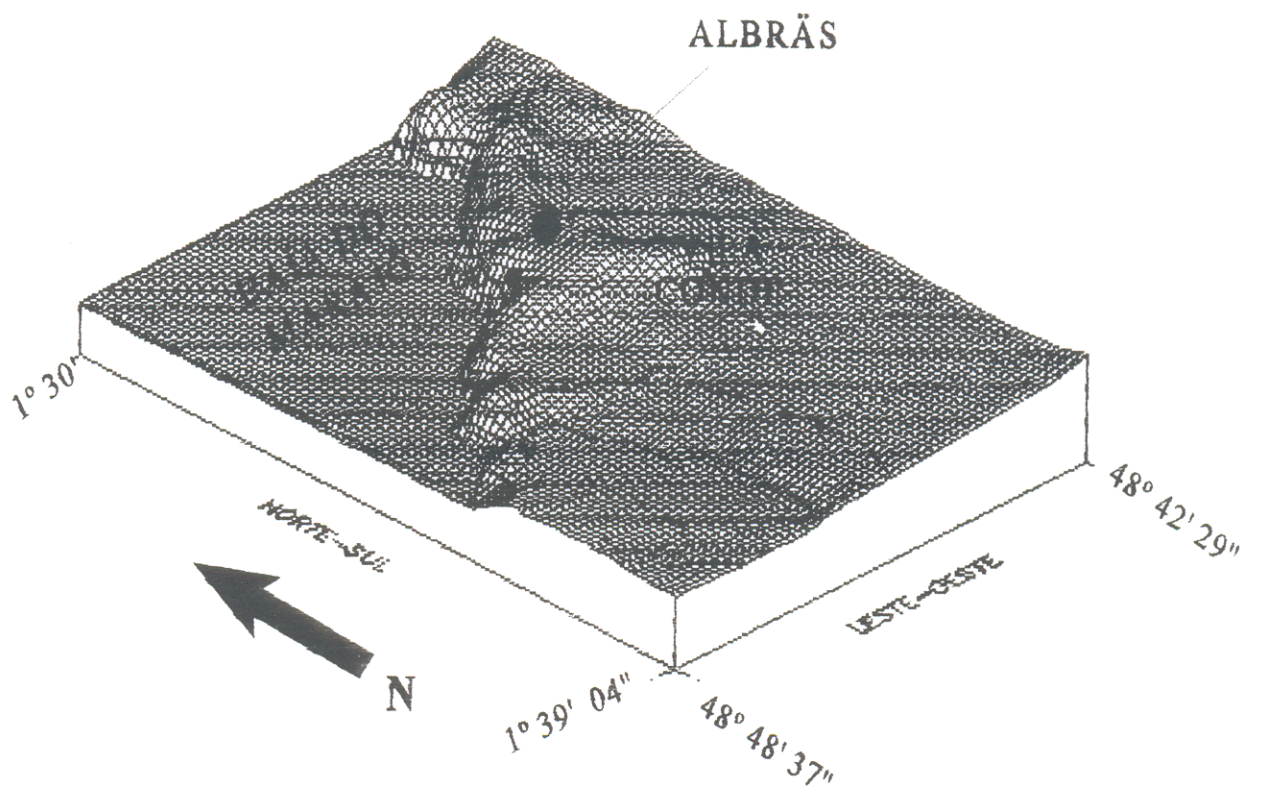


FIGURA 2.4 - Bioco diagrama da área de pesquisa

2.1.4. Topografia

A topografia da área divide-se em 5 planos altimétricos que seguem o padrão regional que se caracteriza por um relevo de suavemente ondulado a plano (RIMA ALBRÁS/ALUNORTE, 1984) (Quadro 2.1 e Figura 2.5).

Nível Altimétrico (m)	Descrição
0 - 3	vázee baixa alagável constantemente
3 - 5	várzea alta alagável periodicamente
5 - 12	terraços que sofrem retrabalhamento dos rios regionais (tesos)
12 - 15	falésias do Rio Pará, que estão sofrendo a ação erosiva das marés e ondas do Rio Pará
10 - 14	Terras firmes de nível superior

QUADRO 2.1 - Divisão plano-altimétrico da área de pesquisa.

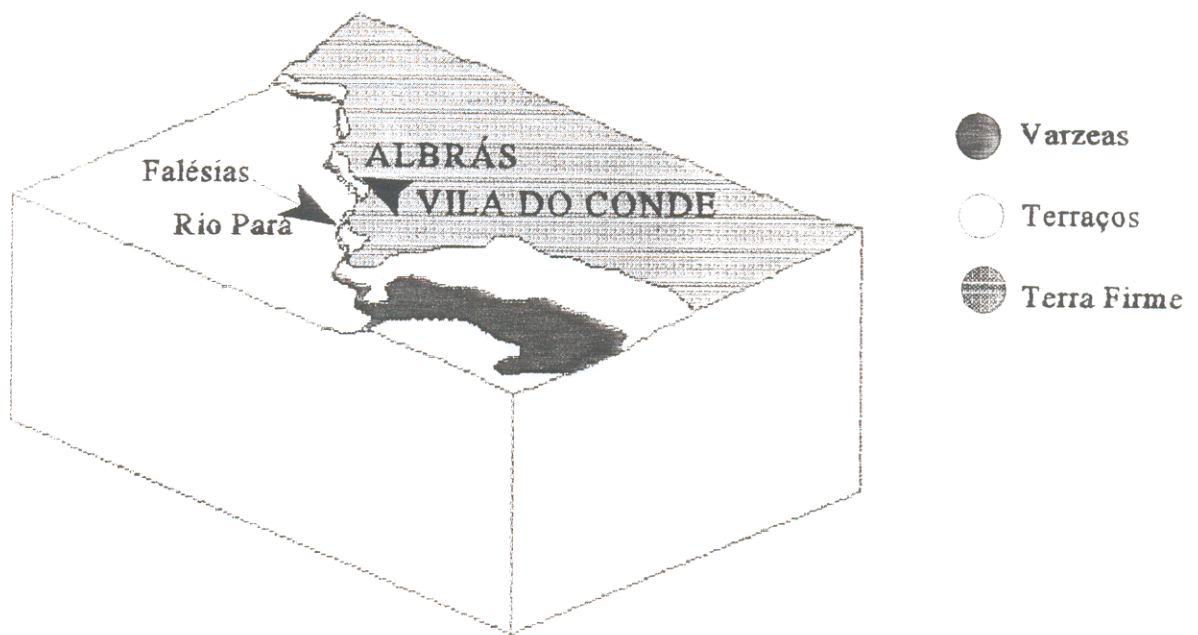


FIGURA 2.5 - Bloco diagrama topográfico da área.

2.1.5. Ventos

Na área em estudo a direção preferencial dos ventos é a nordeste (Figura 1.2), e a velocidade média para esta direção de vento é relativamente baixa (aproximadamente 2,0 m/s), segundo os dados que foram utilizados no Relatório de Impacto Ambiental da ALBRÁS/ALUNORTE (1984).

2.2. A PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO

2.2.1. Generalidades

Para produção do alumínio primário a matéria prima utilizada é a bauxita. Esta é digerida para transformar-se em alumina (Al_2O_3) na qual é adicionado criolita (Na_3AlF_6) e/ou fluoreto de alumínio (AlF_3) (LEITHE, 1971). Esta mistura é eletrolisada à alta temperatura, num processo que envolve grande consumo de energia elétrica. Durante a fase de eletrólise, compostos particulados e gasosos de flúor são liberados para a atmosfera através das chaminés e da abertura dos fornos de redução (ROSE & MARIER, 1977). Esses compostos fluoretados são gerados através da reação dos fundentes com o coque ou resina de carvão mineral que constituem os anodos.

2.2.2. Processos Para Obtenção do Alumínio Primário

A obtenção do alumínio segue duas etapas bem caracterizadas: (i) a produção da alumina a partir da bauxita e (ii) a produção do alumínio a partir da alumina.

O primeiro, que será utilizado pela ALUNORTE, denomina-se Processo Bayer. Por este processo a bauxita (óxido de alumínio associado com Si, Ti e Fe, contendo de 30-70% de Al_2O_3) é transformada em alumina (Al_2O_3), através das seguintes etapas (Figura 2.6): a) moagem da bauxita; b) digestão e aquecimento da bauxita com hidróxido de sódio; c) diluição e filtragem do liquor de aluminato de sódio; d) separação do hidróxido de alumínio por precipitação; e) espessamento do lodo de hidróxido de alumínio; f) calcinação a $1100^\circ C$ e g) armazenagem da alumina em silos.

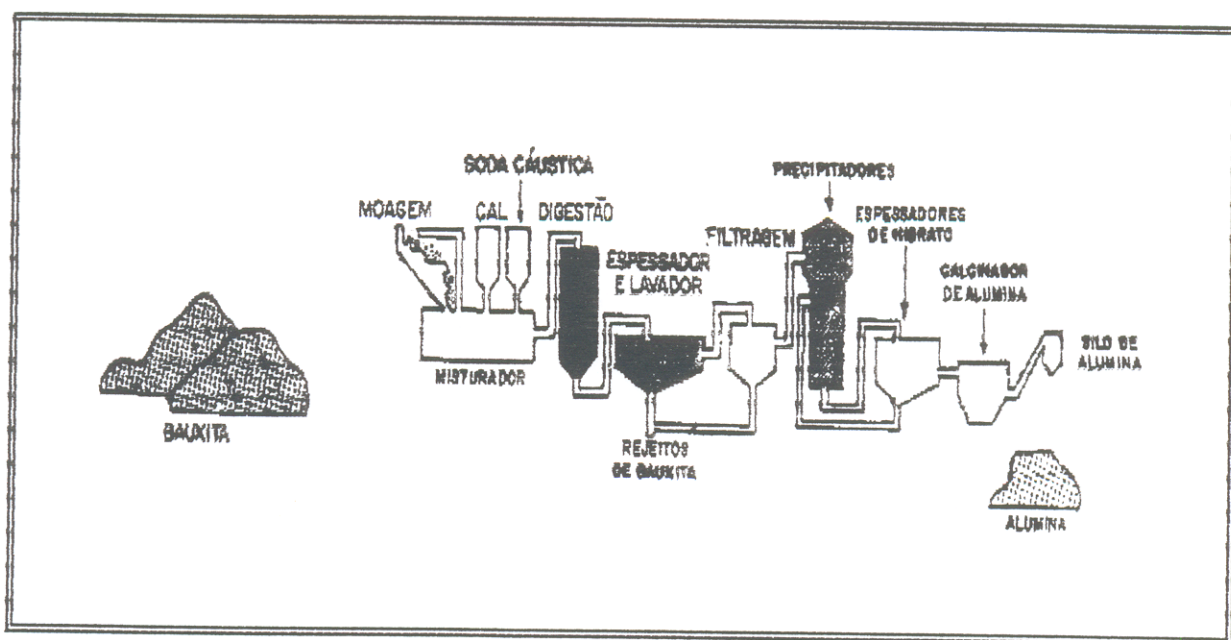


FIGURA 2.6 - Processo para obtenção da alumina (Fonte: CVRD, 1986).

O segundo processo, utilizado pela ALBRÁS, denomina-se HALL-HEROUL. Este processo transforma a alumina (Al_2O_3) em alumínio primário. As principais etapas deste processo são as seguintes (Figura 2.7): a) à alumina (Al_2O_3) é adicionada criolita (Na_3AlF_6) e/ou fluoreto de alumínio; b) por eletrólise, em fornos de redução revestidos de carbono, dissolve-se a alumina em banho de fluoretos (com um ou mais metais mais eletropositivos que o alumínio), a uma temperatura de, aproximadamente, 960°C ; c) passagem da corrente elétrica que, decompõe a alumina em alumínio e oxigênio; d) retirada do alumínio produzido dos fornos e seu transporte em cadinhos para os fornos de espera e e) lingotamento do alumínio.

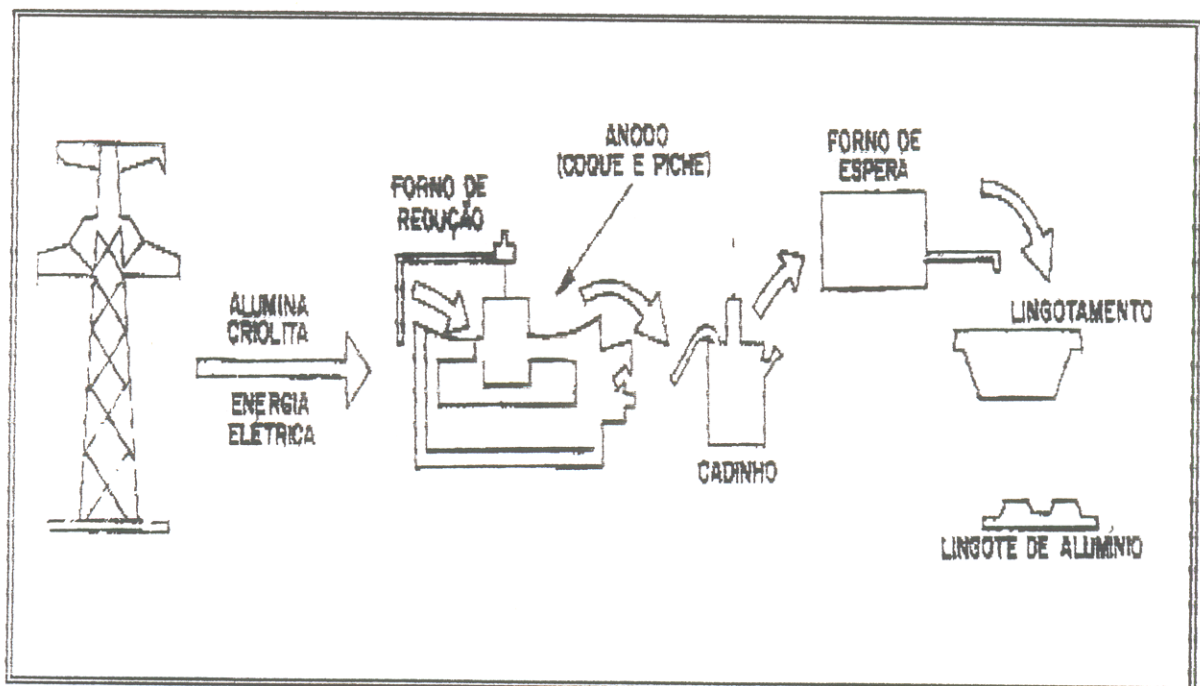


FIGURA 2.7 - Processo para a obtenção do alumínio primário (Fonte: CVRD, 1986).

Segundo LEITHE (1971), a quantidade de fluoretos emitidos por uma fábrica de alumínio é de aproximadamente 6 a 8 kg de flúor por tonelada de alumínio fabricado.

2.2.3. Controle Das Emissões de Efluentes

Os efluentes gerados pela redução do alumínio são tratados através de dois sistemas. O sistema de controle de emissões primárias (i) trata os gases e partículas geradas durante o processo de eletrólise, inclusive fluoretos gasosos e particulados, através de lavagem a seco, contando com uma eficiência de 98%, segundo a Companhia Vale do Rio Doce - CVRD (1986). Já, o sistema de controle de emissões secundárias (ii) trata os gases e partículas liberadas durante a abertura dos fornos para a retirada do alumínio. Ele consiste em lavadores de via úmida, instalados nos telhados das reduções. Este sistema tem uma eficiência de 92% (CVRD, 1986). Junto com os gases e materiais particulados que escapam dos sistemas de tratamento, estão presentes os fluoretos gasosos, representados principalmente pelo fluoreto de hidrogênio (HF) e fluoretos particulados, principalmente de alumínio e sódio.

2.3. O FLÚOR E O MEIO AMBIENTE

2.3.1. O Elemento Flúor

A denominação “flúor” provem do latim “fluon” que quer dizer *fluxo* (LEYTON, 1983).

O elemento flúor (F_9^{19}), pertencente à família dos halogênios, é o mais eletronegativo dos elementos químicos, não ocorrendo livre na natureza (ADLER, 1970). Esta eletronegatividade deve-se à sua configuração eletrônica ($1s^2 2s^2 2p^5$) que, leva o flúor a transformar-se facilmente em íon fluoreto, com configuração $1s^2 2s^2 2p^6$, configuração esta sabiamente estável (NIKOLAEV et al. 1972). O flúor, quimicamente combinado na forma de fluoreto, ocupa o décimo

sétimo lugar em abundância na natureza respondendo por cerca de 0,06 a 0,09% da crosta terrestre (MURRAY, 1986).

Na forma elementar, o flúor apresenta-se como um gás amarelo canário claro de fórmula F_2 , que se condensa formando um líquido de cor amarela. Entra em ebulição a $-187^\circ C$ e congela formando um sólido de cor amarelo pálido com ponto de fusão entre $-223^\circ C$ e $-252^\circ C$ (MELLOR, 1958; NEHMI, 1963). O flúor não ocorre livre na natureza e na maioria das vezes encontra-se combinado na forma sólida (BOYLE, 1976), como fluoretos, onde destacam-se os minerais fluorita (CaF_2) e criolita (Na_3AlF_6). O flúor elementar (F_2) é um agente oxidante muito forte. Esta característica faz com que ele combine-se com outros halogênios formando compostos interhalogenados (MELLOR, 1958).

KATZ (1975) dividiu os fluoretos em dois grupos: os orgânicos e os inorgânicos. Os fluoretos orgânicos são representados pelo fluoracetatos, fluorfosfatos e fluorocarbonos e outros compostos. Destes, só o fluoracetato é encontrado na natureza ocorrendo em algumas plantas. Os fluoretos inorgânicos são classificados em solúveis (fluoreto de sódio e fluossilicato de sódio), insolúveis (fluoretos de cálcio) e inertes (flúorborato e exafluorofosfato).

2.3.2. Distribuição e Comportamento Geoquímico do Flúor.

O flúor encontra-se distribuído em todos os ambientes. Na atmosfera, o flúor resulta da evaporação (principalmente da água do mar), de exalações vulcânicas, da exalação da litosfera e exudação da biosfera. Nos gases vulcânicos, o conteúdo de flúor compreende cerca de 1 a 2%.

BOWERS (1972) considera o processo de evaporação a principal fonte natural de flúor atmosférico, enquanto os processos de exudação e exalação são considerados inexpressivos quando comparados a outras fontes. Na atmosfera, o conteúdo de flúor varia de traços até $1,0\mu\text{g}/\text{m}^3$ (BOYLE, 1976).

Na litosfera, o flúor é o 14º elemento mais abundante, aparecendo em todos os tipos de rochas (BOYLE, 1976; BAILEY, 1977). O raio do íon fluoreto (F^-) é $1,36 \text{ \AA}$ e está próximo dos íons hidroxila OH^- e oxigênio O^{2-} , ambos com $1,40 \text{ \AA}$ (SHAWE, 1976). Esta semelhança do raio iônico permite, em condições apropriadas, a substituição diadócica de flúor pela OH^- ou pelo, O^{2-} , durante a formação dos minerais (WORL et al., 1973).

Na pedosfera, o flúor acumula-se nos materiais superficiais ricos em colóides, minerais argilosos e fosfatos. Os depósitos superficiais empobrecidos nestes constituintes contem somente pequenas quantidades de flúor. O conteúdo em solos residuais está geralmente na faixa de 10 a 7.000 $\mu\text{g}/\text{g}$, dependendo do tipo de rocha mãe. Alguns solos podem registrar concentrações na ordem de 2% de flúor (BOYLE, 1976).

Na hidrosfera o flúor está presente principalmente na forma iônica (F^-) mas, às vezes, forma complexos do tipo $\text{MF}_r^{(x-n)}$ (x = valência de M) com numerosos cátions, sob determinadas condições). O cálcio e o sódio são elementos limitantes nas concentrações de flúor nas águas naturais; o cálcio diminui o conteúdo de flúor. As concentrações de flúor nas águas geralmente é inferior a 8 mg/l. Em algumas águas salinas, entretanto, foram registrados teores na ordem de 1% (KRAYNOV et al., 1969).

Na biosfera o flúor acumula-se em plantas, geralmente como fluorapatita, mas também como fluoracetato, ácido flúor-oleico ou flúor-palmitico. Estas plantas são extremamente tóxicas aos mamíferos. Com base no peso seco o conteúdo de flúor nas plantas está na faixa de 10 a 100 µg/g. Nos animais o flúor está geralmente concentrado nos tecidos ósseos e nos dentes, como fluorapatita (LEITHE, 1971).

Não são conhecidas revisões completas sobre a geoquímica do flúor, sendo os trabalhos de FERSMAN (1939), GOLDSCHMIDT (1954), FLEISCHER & ROBINSON (1963), CARPENTER (1969), ALLMANN & KORITNIG (1972) e BOWERS (1972) os mais destacados sobre o assunto. Trabalhos sobre a litogeoquímica do flúor foram publicados por BARTH (1947), SERAPHIM (1951), KORITNIG (1951, 1955 e 1963), BORCHERT (1952), KOKUBU (1956) e CORRENS (1956).

2.3.3. Transporte e Dispersão de Poluentes Atmosféricos

A poluição atmosférica está condicionada a um ciclo com três fases distintas: na primeira fase, o agente poluente é emitido para a atmosfera através de uma fonte poluidora; na segunda fase ocorre o transporte e dispersão dos poluentes na atmosfera, onde as condições meteorológicas exercem grande influência; na terceira fase, o poluente alcança os diversos compartimentos ambientais, podendo, inclusive, ser absorvido pelos organismos vivos, solos e água (TURNER, 1967).

Entre os fenômenos meteorológicos destacam-se a direção e velocidade dos ventos. A direção dos ventos indica a direção de transporte do poluente. A velocidade do vento, que aumenta com a elevação da altitude, determina o tempo de transporte da fonte ao meio receptor, onde o poluente tende a diluir-se com o aumento da distância em relação a fonte poluidora (TURNER, 1967).

As chuvas, importantes na dinâmica dos poluentes atmosféricos, transferem as massas poluentes da atmosfera para a superfície terrestre, seja como íons dissolvidos ou como partículas sólidas (TURNER, 1967).

2.3.4. Comportamento Ambiental do Flúor

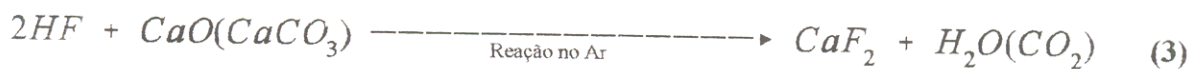
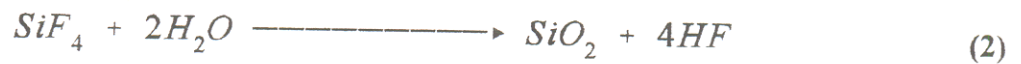
A dinâmica do flúor no meio ambiente está condicionada a diversas variáveis, tais como a capacidade de fixação do meio e a fragilidade do sistema ecológico. Estas variáveis não são extrapoláveis, portanto, padrões físicos e químicos de qualidade válidos para um local podem diferir de outros (SALDANHA, 1987).

No caso da indústria do alumínio, os efluentes são lançados através de chaminés na atmosfera, em função de fatores como o clima, direção dos ventos, topografia e altura das chaminés, ingressam no meio ambiente superficial como imissões (FERNANDES, 1987).

2.3.4.1. O Flúor na Atmosfera

Na atmosfera, a presença de fluoretos é global, ocorrendo geralmente em baixas concentrações ($0,8 \mu\text{g m}^{-3}$, Anexo B). As formas gasosas de flúor mais comuns emitidas para o ar são os fluoretos, ácido fluorídrico (HF) e o tetrafluoreto de silício (SiF_4). Flúor elementar pode estar presente na atmosfera próximo a indústrias que utilizam processos de alta temperatura e grande energia, tal como a redução eletrolítica, que é o caso da indústria do alumínio (STERN, 1977).

Durante o processo industrial, compostos de flúor na presença de compostos silicatados formam o SiF_4 (tetrafluoreto de silício) (equação 1) que ao chegar na atmosfera hidrolisa-se, formando ácido fluorídrico, gasoso (equação 2) que, por sua vez, reage com $\text{CaO}(\text{CaCO}_3)$, formando a fluorita, CaF_2 (equação 3), uma substância estável e insolúvel que deposita-se na vegetação e, ao ser ingerida por animais, causa danos na saúde (STERN, 1977).



2.3.4.2. O Flúor na Vegetação

Danos à vegetação são as primeiras manifestações da poluição do ar. No caso específico dos compostos de flúor, as primeiras investigações foram feitas na Alemanha no século XIX (WALTER, 1977). O flúor, que é moderadamente tóxico às plantas se absorvido através das raízes, é altamente tóxico quando o é pelas folhas, sendo que alguns fatores interdependentes extrínsecos e intrínsecos influenciam na toxicidade relativa deste elemento. Eles são: (1) a genética da planta envolvida; (2) o aproveitamento do elemento pela planta; (3) a distância da fonte de emissão e (4) o clima da área (ALLAWAY, 1968).

Para a vegetação, o flúor é um elemento cumulativo. Normalmente os fluoretos gasosos são mais nocivos que os particulados, porque durante o processo de respiração das plantas os gases penetram pelos estômatos, inibindo o processo fotossintético. Já os fluoretos particulados não são absorvidos pelas plantas mas, ao depositarem-se nas folhas, obstruem seus estômatos, causando deficiência no processo respiratório (ROSS, 1972).

Os primeiros danos ocasionados pelo flúor às plantas, podem ser verificados nas folhas, que apresentam-se manchadas ou levemente lesionadas, enquanto efeitos crônicos são evidenciados pelo colapso e necrosamento dos tecidos, sendo o último confinado às bordas e/ou ponta das folhas (WALTER, 1977).

Segundo LEITHE (1971), os vegetais têm grande capacidade para acumular fluoretos. Plantas que se desenvolvem em uma atmosfera sem fluoretos, apresentam concentrações de flúor

na matéria seca entre 5 a 20 $\mu\text{g/g}$. Em plantas que se desenvolvem sob uma atmosfera contendo fluoretos, as concentrações variam de 100 a 2.500 $\mu\text{g/g}$ na matéria-seca. Concentrações de 30 a 300 $\mu\text{g/g}$ de flúor no tecido das plantas geralmente reduzem o crescimento (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1971).

Nas concentrações naturais, o flúor raramente causa dano as plantas . Plantas que crescem em solos ácidos podem acumular níveis tóxicos de flúor. Sob condições induzidas pelo homem, os danos são moderados quando o flúor é absorvido pelas raízes (ALLAWAY, 1968).

2.3.4.3 O Flúor no Solo

Com a ação das chuvas e dos ventos, os fluoretos particulados da atmosfera são depositados nos solos, onde podem ficar retidos ou serem solubilizados, contaminando as águas .

Nos solos, a solubilidade do flúor é determinada pelo pH . A solubilidade do flúor é baixa em solos com pH na faixa de 6,0 a 6,5, aumentando quando o $\text{pH} > 6,5$. A solubilidade do flúor também é alta em solos ácidos. Tal fenômeno é explicado pela ocorrência de complexos catiônicos de $[\text{AlF}]^{2+}$ e $[\text{AlF}_2]^+$. O aumento da solubilidade do flúor em $\text{pH} > 6,5$ deve-se à repulsão do fluoreto livre em relação às superfícies mais negativamente carregadas. Por isso, riscos de contaminação para a água subterrânea é baixo em solos pouco ácidos, aumentando em condições fortemente ácidas e em condições alcalinas. A solubilidade do flúor é controlada pelos processos envolvendo óxidos de Al e Fe (LARSEN & WIDDWSON, 1971).

2.3.4.4. Flúor Nos Animais

O flúor, em quantidade traço, é um constituinte encontrado nos animais e vegetais, sendo considerado um oligoelemento. Do ponto de vista toxicológico, a presença de flúor nos seres vivos é essencial, sendo necessário diferenciar o flúor fisiológico do absorvido. A ação tóxica do flúor no homem processa-se por mecanismos múltiplos, entre os quais podemos citar a precipitação do Ca e a inibição de sistemas enzimáticos. Quanto mais solúvel for o composto de flúor, menor será a dosagem necessária para causar intoxicação ou até mesmo a morte. A dose letal de flúor para o homem adulto, para a maioria dos autores, é de 2 a 3 g/kg de peso. As concentrações nos tecidos ósseo e dentário do homem adulto são altas, variando de 0,50 a 1,50 g/kg de osso e 0,19 a 0,30 g/kg de dente. A concentração de flúor no cabelo varia entre 5 a 15 mg/kg; no sangue e na urina, os teores aproximam-se de 0,8 mg/l (RENÊ, 1971). No homem, o consumo de alimentos e líquidos contendo mais de 1 µg/g de flúor pode levar a um processo similar ao que ocorre nos animais, a fluorose (ROSS, 1972). A fluorose é a calcificação anormal dos dentes e ossos devido à intoxicação crônica provocada pela absorção de pequenas doses de compostos de flúor, geralmente ocasionadas pelo consumo de águas ricas em flúor (> 2 a 2,5 mg/l F) (RENÊ, 1971). O flúor é caracterizado pela margem extremamente pequena entre a dosagem benéfica e a tóxica (RENÊ, 1971). Por exemplo, efeitos favoráveis de pequenas doses sobre o tecido dentário dão lugar a efeitos nocivos quando aumenta-se a quantidade absorvida pelo organismo.

Nos animais, estudos realizados em regiões agropecuárias, situadas próximo a fábricas de alumínio, demonstraram que o gado, ao ingerir gramíneas com teores acima de 40 µg/g de fluoreto, apresentava fluorose.

3. DADOS E METODOLOGIA

3.1. METODOLOGIA DE CAMPO

O trabalho de campo foi realizado em duas fases: durante a primeira, no mês de abril de 1993, foram coletadas 21 amostras de solo e 18 amostras de vegetais (fungos e briófitas), estas em 9 pontos que coincidem com pontos de amostragem de solo. O principal objetivo desta fase foi observar a ocorrência de espécies dos vegetais, bem como fazer uma amostragem preliminar do solo (Figura 3.1).

Durante a segunda fase foram coletadas 23 amostras de solo (21 coletadas nos mesmos pontos da fase 1), 6 amostras de vegetais (briófitas e fungos) e 12 amostras de água subterrânea, através de poços (Figura 3.2).

Os solos foram coletados, nas duas fases, a uma profundidade que variou de 10 a 20 cm. A massa de solo tomada foi de 400 g por ponto amostrado (Figura 3.1) sendo as mesmas acondicionadas em sacos de polietileno até o momento das análises. Para as plantas, não houve uma massa definida. A densidade da amostragem foi maior a sudoeste da área, uma vez que a direção preferencial do vento é de nordeste para sudoeste (RIMA ALBRÁS/ALUNORTE, 1984) (Figura 3.1).

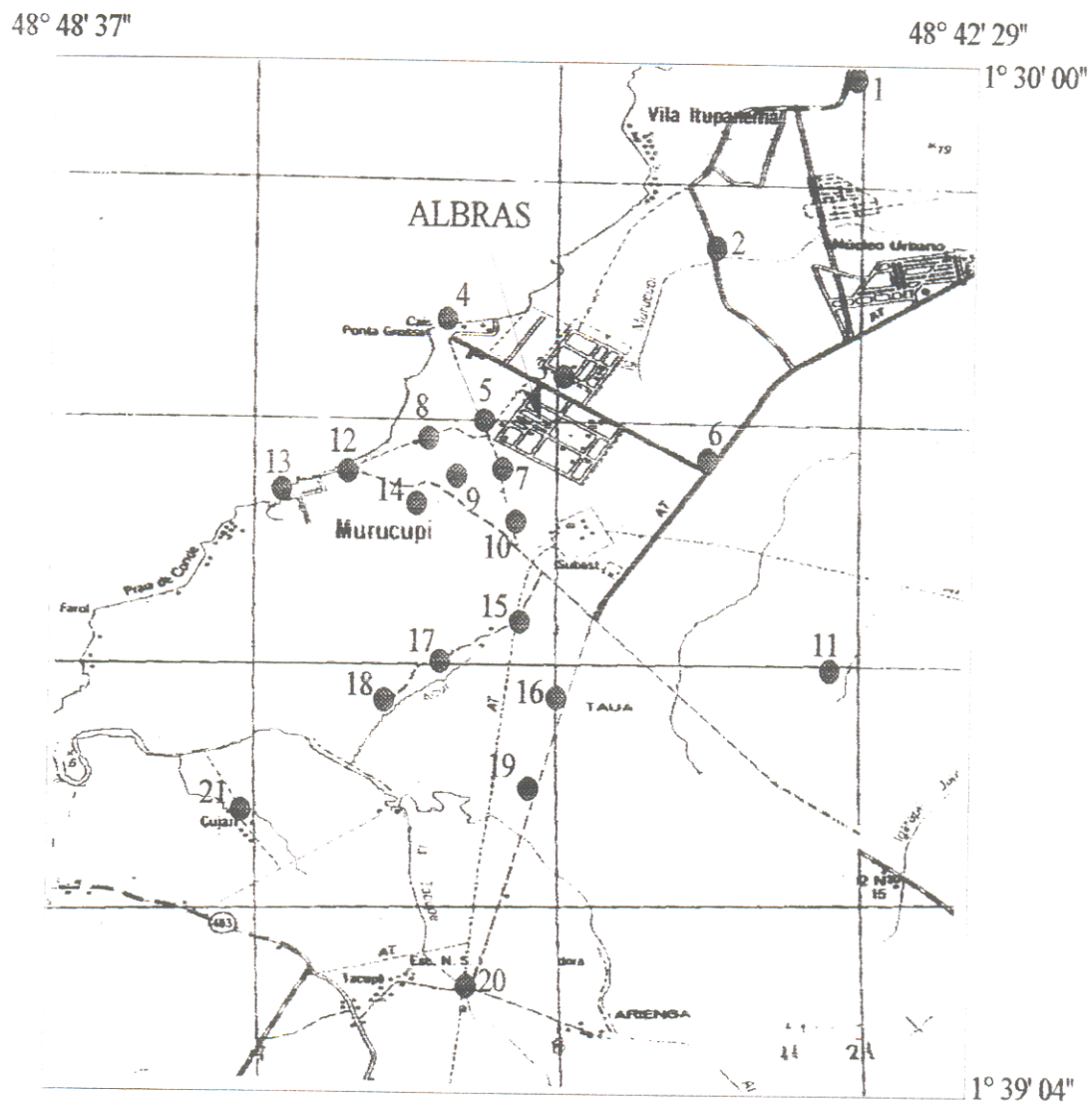
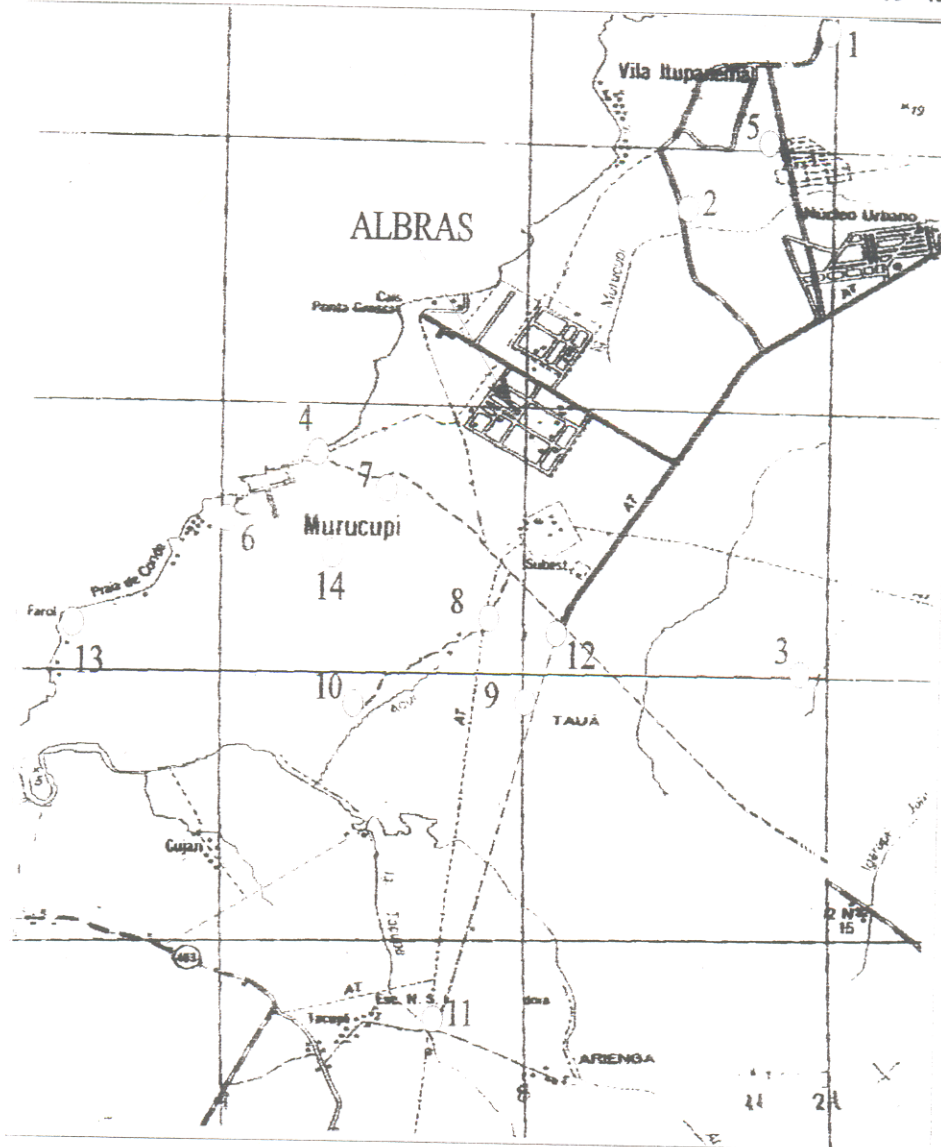


FIGURA 3.1 - Mapa de Localização de Coleta de Amostras de Solo (Fonte: IBGE, 1984) (Escala 1:100.000).

8° 48' 37"

48° 42' 29"

1° 30' 00"



1° 39' 04"

FIGURA 3.2 - Mapa de Localização de Coleta de Amostras de Água Subterrânea. (Fonte: IBGE, 1984) (Escala 1:100.000).

3.2. METODOLOGIAS ANALITICAS

3.2.1. Procedimento Analítico para Flúor em Solos e Plantas

O método adotado para a determinação de fluoretos totais em solo e plantas foi desenvolvido por McQUAKER & GURNEY (1977), que utiliza fusão alcalina e eletrodo seletivo de fluoretos. Trata-se de um método relativamente simples e pouco oneroso, onde os fluoretos contidos nas amostra de solo e plantas são extraídos por fusão alcalina com hidróxido de sódio concentrado a uma temperatura de 600°C.

Primeiramente as amostras foram secas a uma temperatura de 105°C e em seguida pulverizadas em moinho mecânico. Depois as amostras de solo e plantas foram peneiradas em malha de 100 e 40 mesh respectivamente e foram levadas novamente à estufa, a uma temperatura de 60°C, por 1 hora, para retirar a umidade, e logo acondicionadas em desumificadores com sílica-gel.

Foram pesados 0,5 g de amostra, transferidos para cadinhos de níquel de 30 ml. Ao material adicionaram-se 6,0 ml de solução de hidróxido de sódio (Anexo A), logo aquecendo-se em mufla a uma temperatura de 150°C por 1 hora. Após, fundiu-se a mistura por 30 minutos, a 600°C. A seguir, o produto da fusão foi retirado da mufla e, depois de frio, são adicionados 10 ml de água destilada aquecida, para facilitar a dissolução do material fundido. Feito isso, acrescentaram-se 8 ml de HCl a 45% para ajustar o pH no intervalo de 8 a 9. A solução resultante foi filtrada com papel nº 40, para reter os óxidos, transferida para balões volumétricos de polietileno de 100 ml e diluída

para este volume com água destilada. Finalmente, agitou-se levemente a solução e transferiu-se 25 ml para frascos de polietileno, para leitura posterior.

O equipamento utilizado para a leitura de fluoretos totais em solo, água e plantas foi um analisador de ions modelo EA920 e eletrodo modelo 94.09 para fluoretos, ambos da firma Orion. O eletrodo foi lavado e acondicionado em solução TISAB (Anexo A) por 1 h, antes de ser utilizado. Após cada leitura foi rigorosamente lavado com água destilada. Cada amostra teve um tempo de estabilização para leitura de 5 minutos.

Os reagentes e soluções empregadas seguiram as instruções descritas por McQUAKER & GURNEY (1977) (Anexo A). Para o ajuste do pH, utilizou-se papel indicador universal da MERK com intervalo de 0 a 12. Apesar de ter um custo mais elevado, optou-se por este tipo de controle, porque, segundo MAGALHÃES (1982) o uso de solução alcólica de fenolftaleína propicia a presença de íons OH^- na janela do eletrodo de fluoreto. A filtragem fez-se necessária para remover cátions como o alumínio, ferro, cálcio e magnésio em função destes causarem interferência no método analítico (McQUAKER & GURNEY (1977)).

A Figura 3.3 sumariza o procedimento analítico adotado para as amostras de plantas e solo.

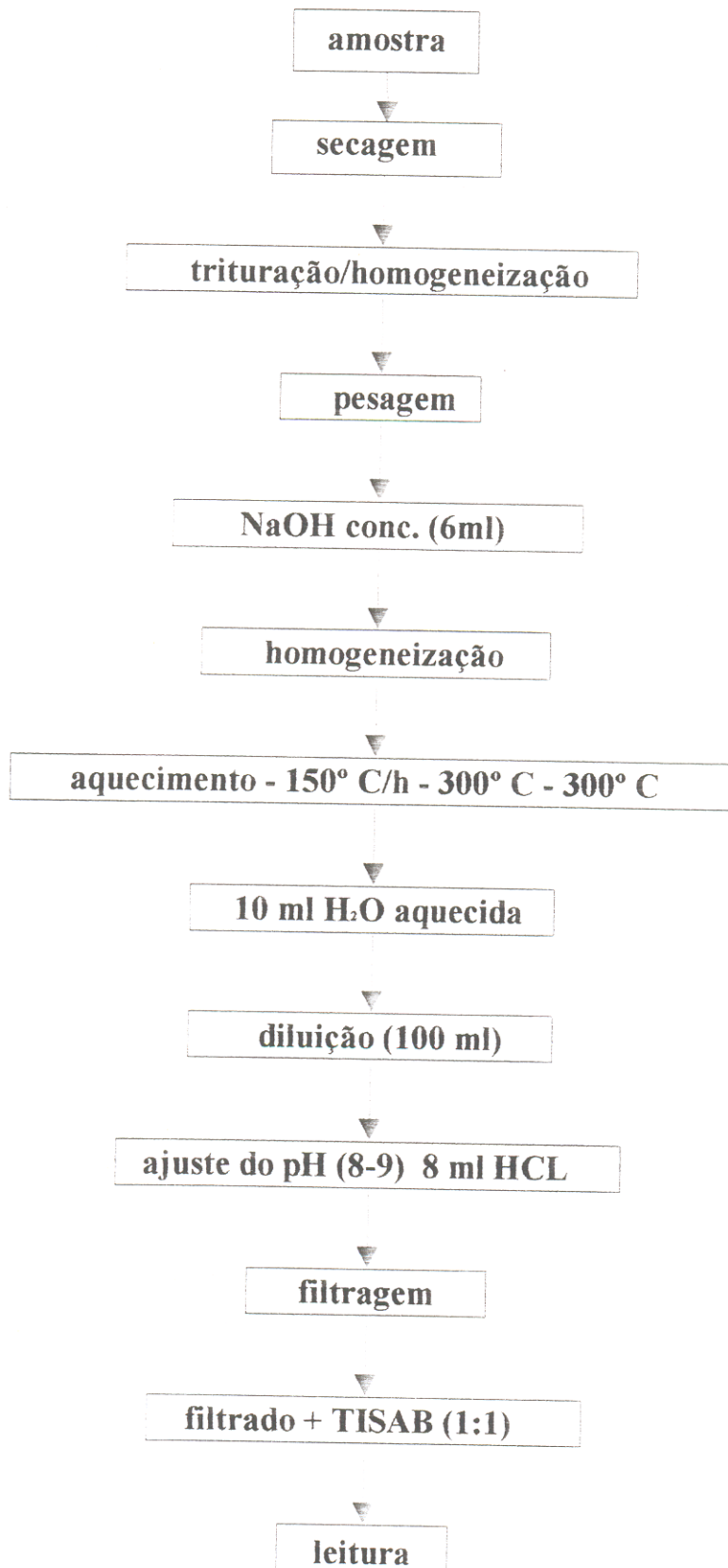


FIGURA 3.3 - Fluxograma Analítico (modificado de MAGALHÃES, 1982)

3.2.2. Determinação Potenciométrica do pH em Solo

Foram pesados 100g de amostra de solo em becker de 400 ml, adicionados 100 ml de água destilada e tudo agitado com um bastão de vidro. Agitou-se novamente a mistura após 1 hora de repouso e determinou-se imediatamente o pH com um potenciômetro previamente calibrado com auxílio de soluções padronizadas segundo metodologia de GUIMARÃES et. al. (1970).

3.2.3. Método Analítico Para Determinação do Al, Mg, Fe e Ca

As amostras de solo foram secas em estufa a 105~C até peso constante. Após, pesou-se 0,25 g em balança analítica. A abertura foi feita com uma mistura de ácido clorídrico a 30%, ácido nítrico a 70%, solução saturada de ácido bórico a 25~C e ácido fluorídrico a 40%, numa proporção de 10:5:20:15 ml respectivamente para cada 0,25 g de amostra, em frascos de polietileno e em banho-maria durante 8 horas, a uma temperatura de 70~C. Após, a solução foi filtrada e aferida até 50 ml. Logo, as soluções foram diluídas em proporções 1:10 em volume (LANGMYHR & PAUS, 1968). As extrações tiveram seus volumes completados para 500 ml, de onde foi retirada uma alíquota de 25 ml. Para calibração do aparelho usaram-se padrões dos elementos.

As leituras foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica, nas seguintes condições:

Elemento	$\lambda(\text{\AA})$	Mistura Gasosa
Al	3098	C ₂ H ₂ - N ₂ O
Fe	2483	C ₂ H ₂ - Ar
Mg	2850	C ₂ H ₂ - Ar
Ca	4224	C ₂ H ₂ - Ar

3.3. DADOS

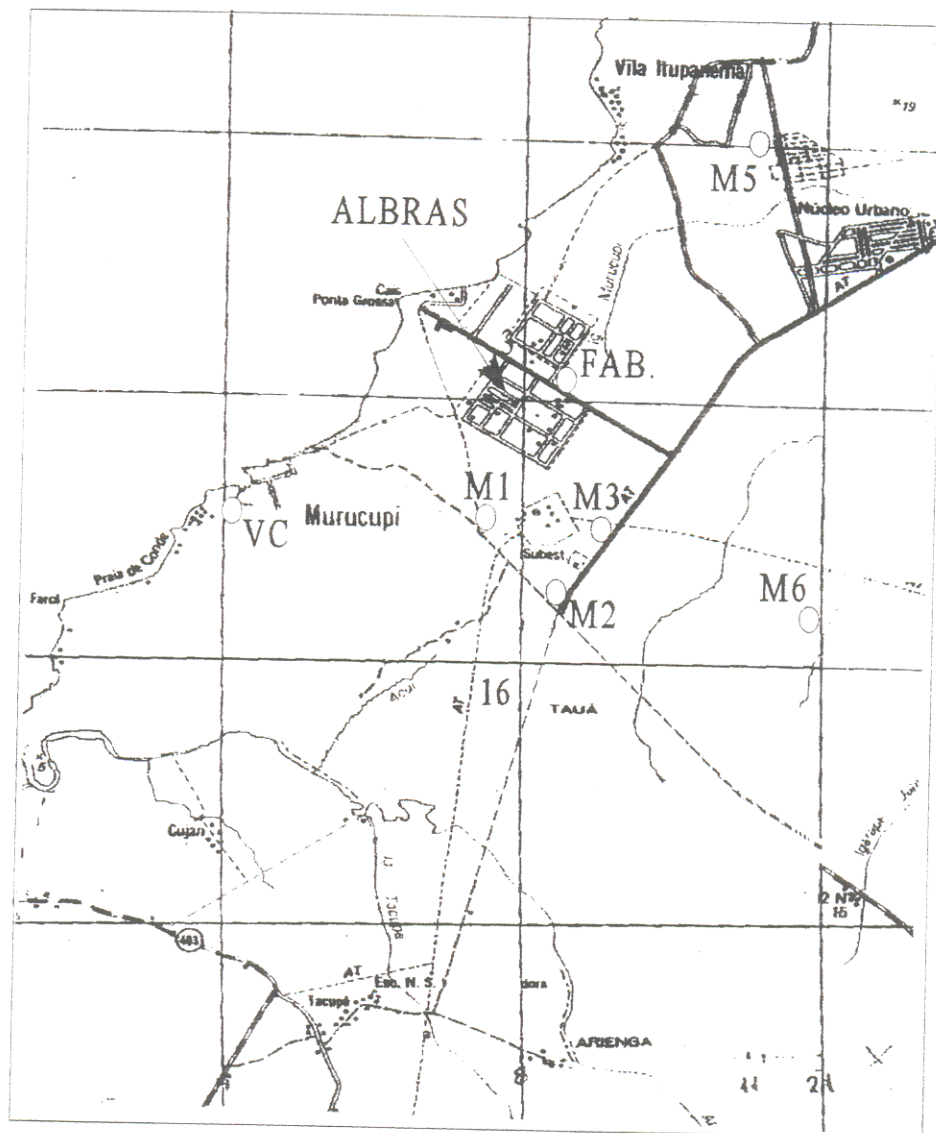
Os dados estudados e interpretados neste trabalho foram aqueles colocados a disposição pela Fabrica de Alumínio ALBRÁS S/A (Tabela 3.2) e os obtidos através de análises químicas de materiais coletados especialmente para a presente dissertação de mestrado.

Os dados obtidos em laboratório foram processados durante os meses de julho e agosto de 1993 conforme as metodologias descritas em 3.2, e foram os seguintes: flúor em solo, plantas e águas subterrâneas; Al, Fe, Mg, Ca e pH em solo (Tabela 4.1).

Os laboratórios utilizados para as análises de flúor foram, para as aberturas, o Laboratório de Química do Centro de Pós-Graduação em Geociências (CPGG) da UFPa e para as leituras o Laboratório de Meio Ambiente da Fábrica de Alumínio ALBRÁS.

48° 48' 37"

48° 42' 29"



1° 30' 00"

1° 39' 37"

FIGURA 3.4 - Mapa de localização do pontos de amostragem da fábrica de Alumínio ALBRÁS (Escala 1:100.000).

TABELA 3.1 - Dados colocados a disposição pela ALBRÁS.

Dados Colocados à Disposição pela ALBRÁS		
Dados	Pontos de Amostragem (Figura)	Período
HF(g) no Ar (\approx g/m ³)	M1, M2, M3, M4, M5, M6, Fábrica e VC	1987 a 1993
F _{total} em Água (mg/l)	Rio Pará , Ig. Dendê, Ig. Pramajó, Ig. Pramajozinho	1987 a 1993
Emissão F _{total} (Kg/t.Al)	Reduções da Fábrica	1987 a 1993
F _{total} em Gramíneas (μ g/g)	M1, M2, M3, M4, M5, M6, Fábrica e VC	1987 a 1993

3.4. SOFTWARE UTILIZADO NA GERAÇÃO DOS MAPAS DE ISOTEORES.

O Programa SURFER V. 5.0, da Golden Software, constitui-se num pacote computacional para gerar mapas de contorno baseados em grades. O processo utiliza os dados originais (observações) , gravados em um arquivo de dados X,Y e Z, para gerar dados em uma grade regularmente espaçada, através de um esquema de interpolação selecionado pelo usuário.

Dentre os interpoladores mais usados esta o metodo de Krigagem. Krigagem é um método geoestatístico de interpolação que é capaz de levar em consideração a área de dependência das observações originais e detectar a anisotropia por ventura existente na distribuição espacial desses dados. O interessante a ser observado é que a Krigagem é considerado um interpolador perfeito, isto é, durante a geração de novos valores, quando no local onde já há uma observação, o valor gerado

será rigorosamente igual ao valor original (resíduo=zero). Dado aos diversos fatores envolvidos da Krigagem (modelo de variograma, efeito pepita, etc...), recomenda-se a procura de bibliografia especializada para maiores esclarecimentos.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. SOLOS

Para os solos foram determinadas as concentrações de F, Al, Mg, Fe e Ca e o pH. Os resultados encontram-se na Tabela 4.1. A concentração desses elementos em cada ponto de amostragem é mostrada na Figura 4.6. Dos elementos representados, observa-se a predominância do alumínio sobre os demais elementos. O Fe não está representado, devido ao alto intervalo de ocorrência em relação aos outros elementos. A Tabela 4.2 apresenta os valores estatísticos desses resultados.

Os valores estatísticos do F⁻ em solo, mostram que para as 21 amostras analisadas uma grande amplitude de intervalo com valores dispersos (Tabela 4.2). O coeficiente de variação (razão entre o desvio padrão e a média) é relativamente baixo (0,48), o que é característico para substâncias geológicas presentes em grande quantidade, com teores acima de 10% (HAZEN, 1967), e, o contrário do que deveria ocorrer para o F⁻ nestes tipos de solos. A distribuição horizontal deste elemento no solo pode ser avaliada através da Figura 4.1. Nela podemos observar que ocorreu uma concentração dos teores de F⁻ na porção central da área, logo abaixo da fábrica em relação à direção preferencial do vento (nordeste), sendo que próximo a esta, observa-se um gradiente alto para os isoteores, que tendem a diminuir com a curta distância.

TABELA 4.1 - Teores dos elementos determinados em solo.

AMOSTRA	F ($\mu\text{g/g}$)	pH	Al ($\mu\text{g/g}$)	Mg ($\mu\text{g/g}$)	Fe ($\mu\text{g/g}$)
1	93	4,5	944	130	36517
2	79	6,2	800	133	1660
3	72	4,8	612	266	1731
4	136	4,0	1402	171	0
5	190	4,2	524	239	16055
6	58	5,6	688	669	18877
7	200	4,8	1046	104	15702
8	160	4,7	1336	108	6247
9	210	4,0	766	181	3777
10	134	4,2	1046	144	11045
11	58	4,6	688	76	5682
12	100	4,6	994	105	0
13	122	4,0	766	104	19865
14	97	4,9	434	100	2578
15	77	4,3	664	72	1096
16	88	4,3	740	105	36941
17	74	4,4	816	81	5330
18	70	4,8	1100	97	13444
19	46	5,3	892	104	3707
20	39	5,0	536	83	1590
21	85	5,0	816	590	8223

TABELA 4.2 - Valores estatísticos para os elementos determinados.

Parâmetro	F (µg/g)	pH	Al (µg/g)	Mg (µg/g)	Fe (µg/g)
Media	104	4,7	839	174	10003
Desvio Padrão	50	0,6	251	160	10877
Variância	2514	0,3	63075	25610	118312384
Intervalo	171	2,2	968	597	36941
Mínimo	39	4,0	434	72	1096
Máximo	210	6,2	1402	669	36941

O pH apresentou uma baixa amplitude para o intervalo de seus valores, sendo a média 4,6, indicativo de solo ácido (Tabela 4.2). Observando sua distribuição horizontal, verifica-se que os solos mais ácidos encontram-se nas proximidades da fábrica e da Vila do Conde. O valor aumenta, a medida que aumenta a distancia em relação a fábrica (Figura 4.2).

O Al apresentou valores dispersos (Tabela 4.2). Pela análise do mapa de isotores, observa-se duas regiões de maior concentração, localizadas na porção central da área (Figura 4.3). O Fe encontra-se amplamente distribuído, com uma amplitude de intervalo grande em relação aos outros elementos (Tabela 4.2, Figura 4.4). O Mg apresenta um nítido padrão de distribuição com valor médio de 105 µg/g, (Tabela 4.2). Os valores mais baixos encontram-se na porção central da área, aumentando para NE e SW (Figura 4.5).

Com base nos mapas de isotores e nas análises mineralógicas, todos os elementos com exceção do flúor, não apresentam dependência da fábrica.

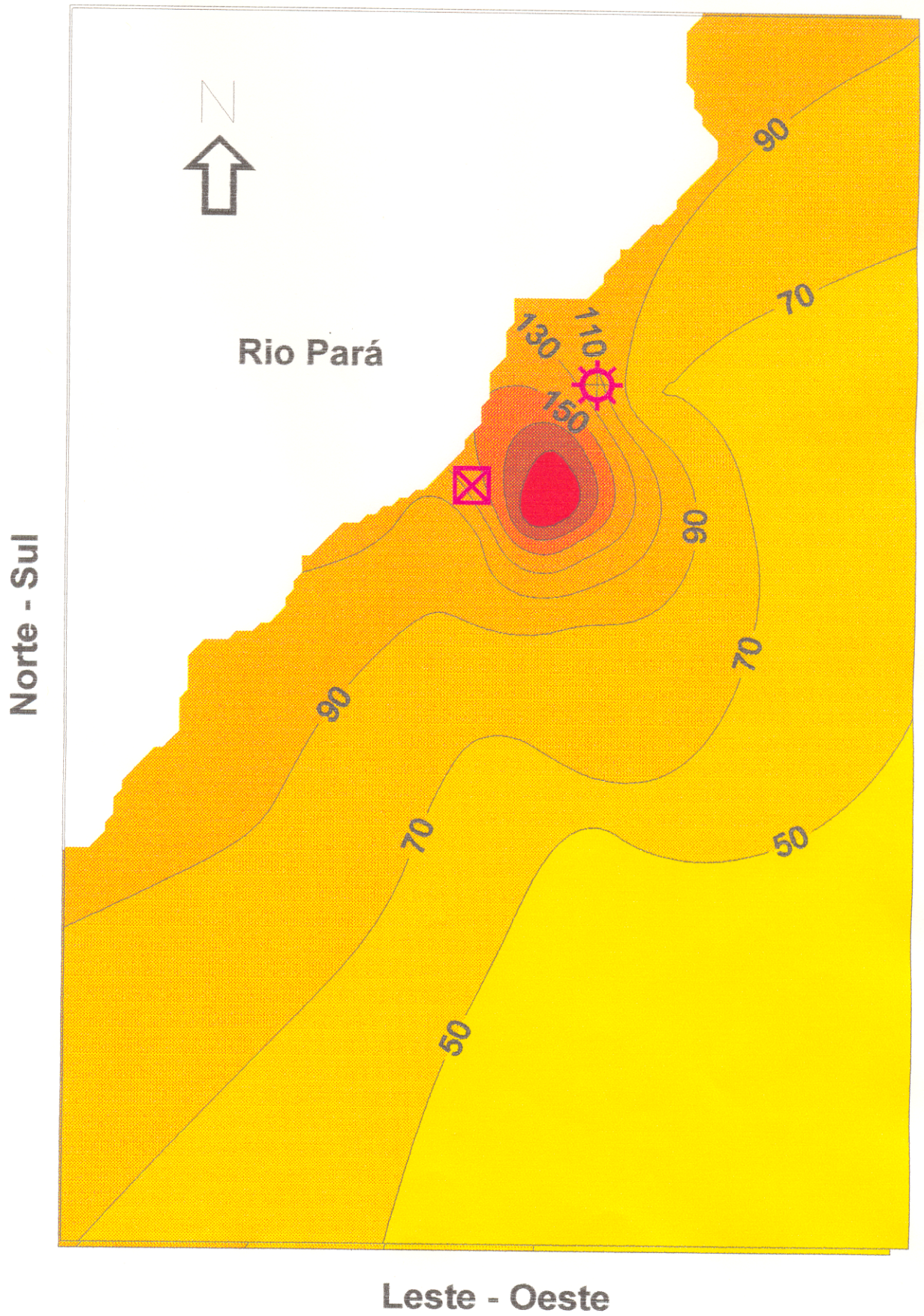


FIGURA 4.1 - Distribuição horizontal do flúor no solo (em $\mu\text{g/g}$).

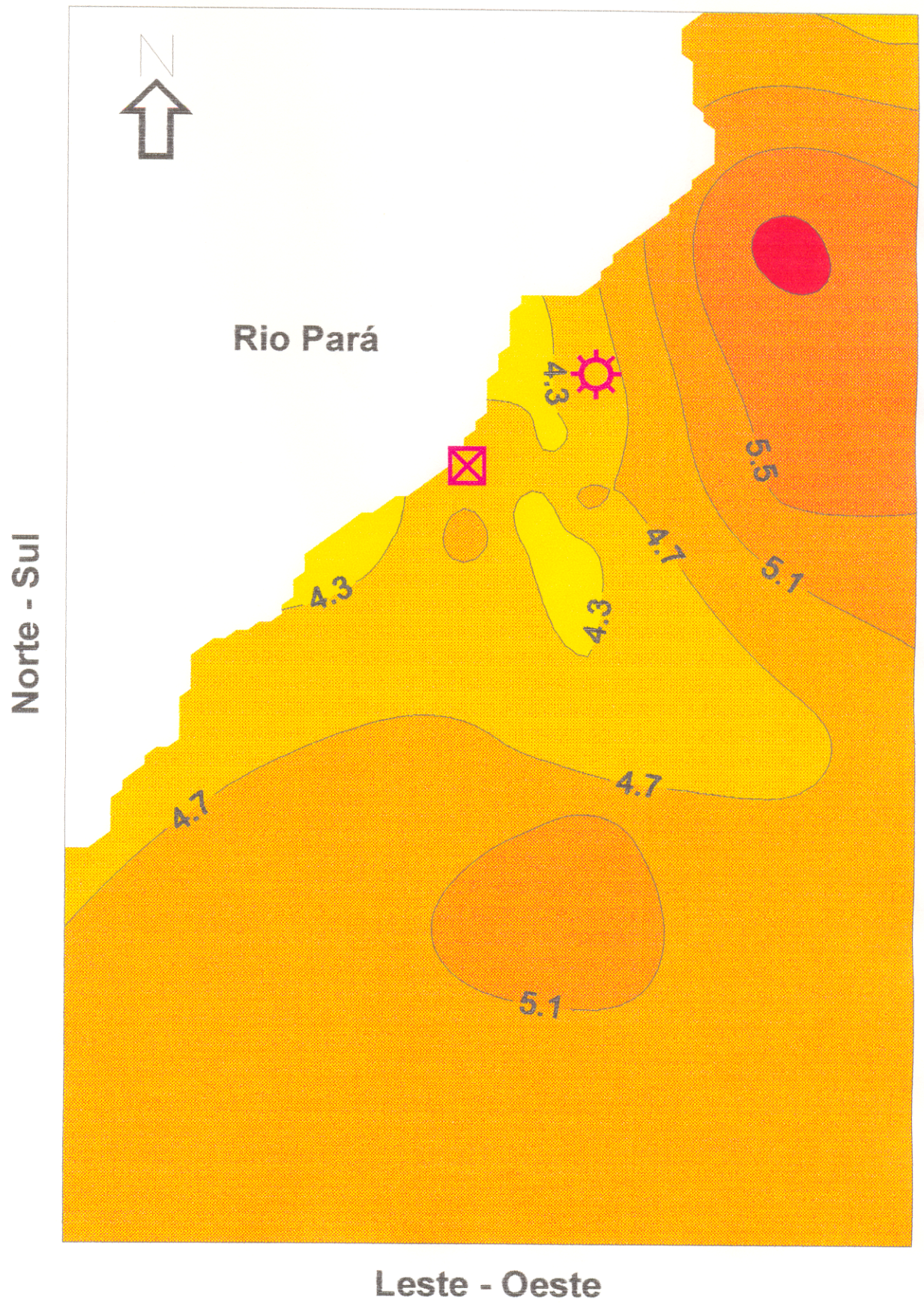


FIGURA 4.2 - Distribuição horizontal do ph no solo.

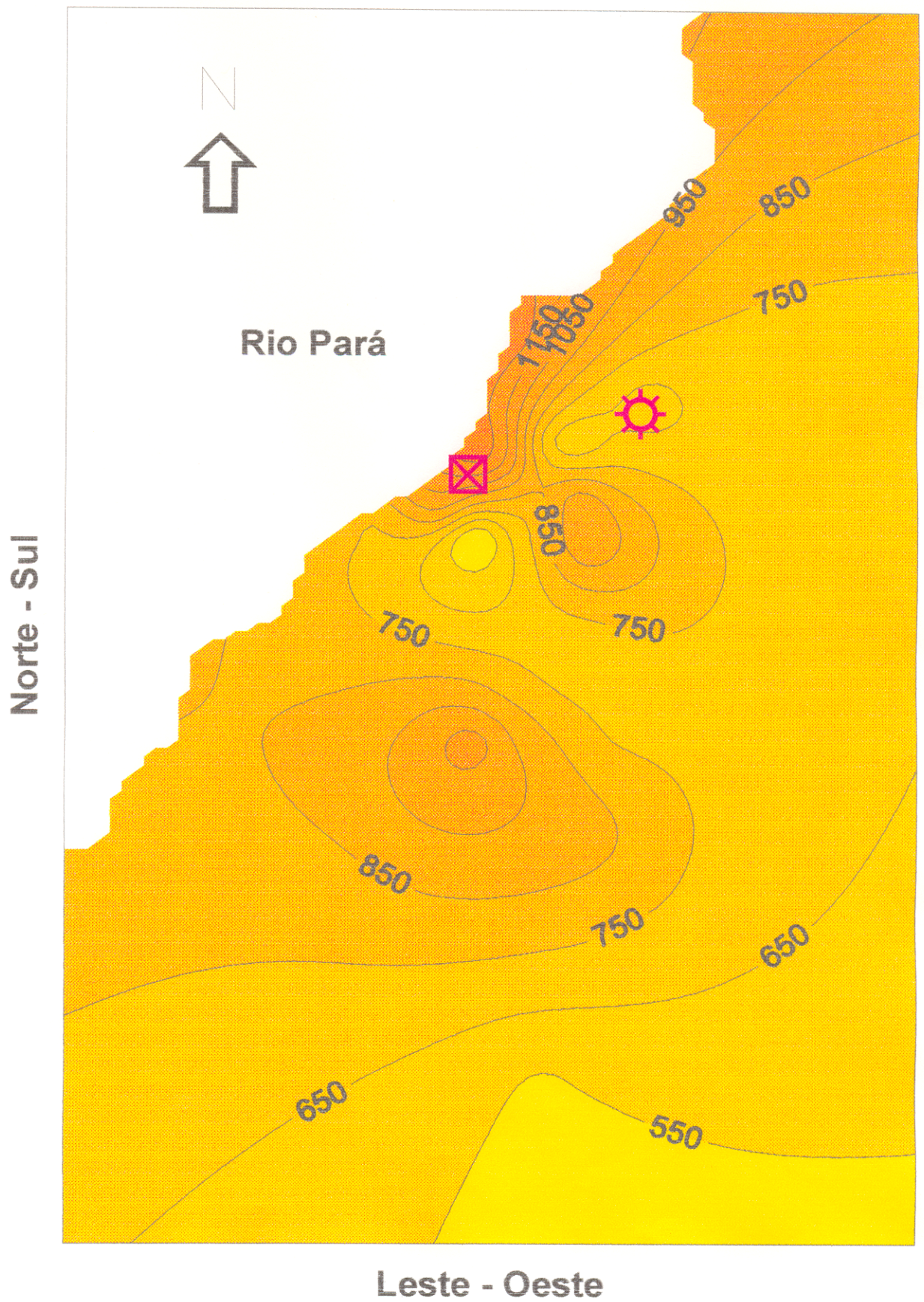


FIGURA 4.3 - Distribuição horizontal dos teores de alumínio no solo (em $\mu\text{g/g}$).

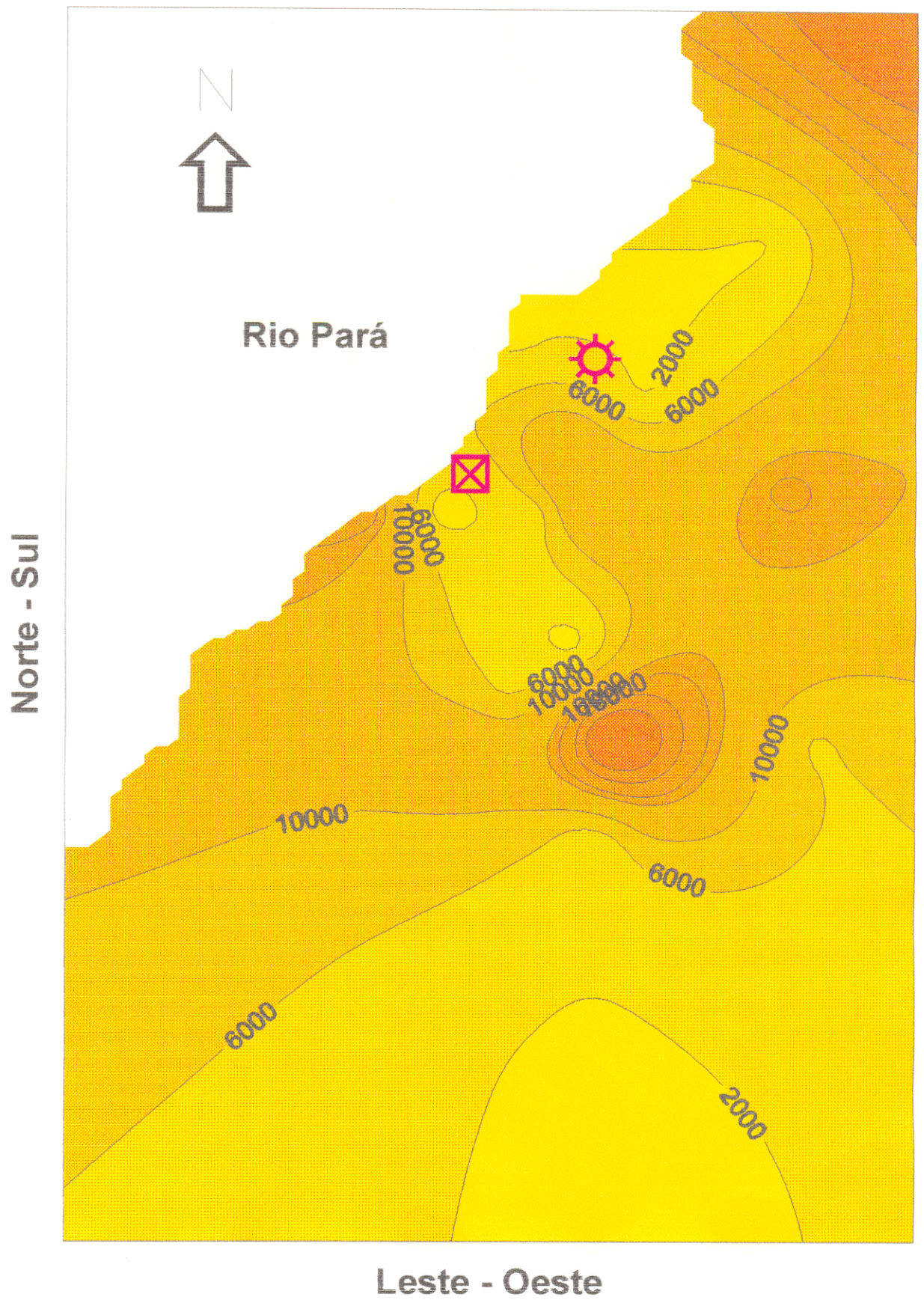


FIGURA 4.4 - Distribuição horizontal dos teores de ferro no solo (em $\mu\text{g/g}$).

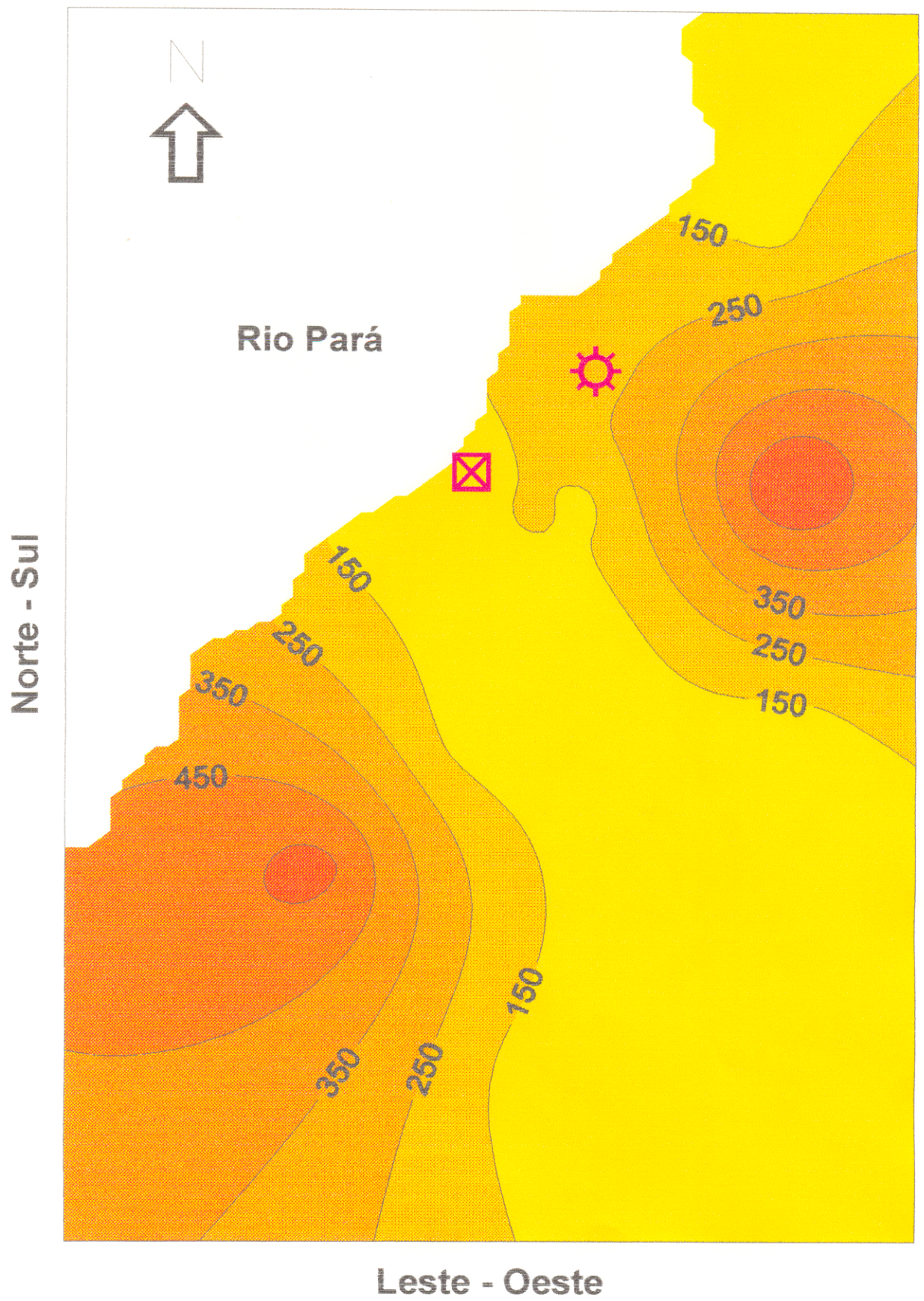


FIGURA 4.5 - Distribuição horizontal dos teores de magnésio no solo (em $\mu\text{g/g}$).

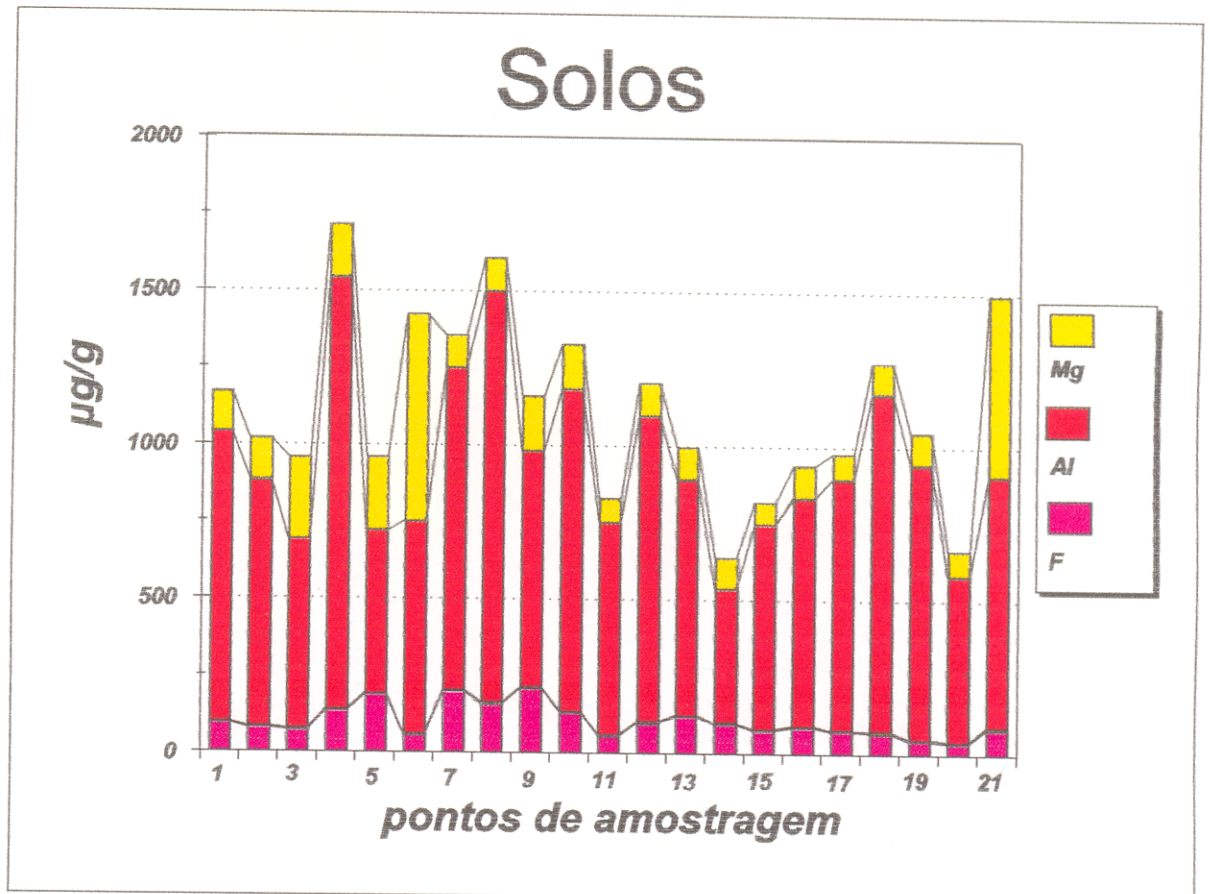


FIGURA 4.6 - Teores de magnésio, alumínio e flúor no solo, por ponto de amostragem

Através de análise de correlação, procurou-se verificar uma possível relação do flúor com o pH e demais elementos determinados (Figuras 4.7-a, 4.7-b, 4.7-c e 4.7-d).

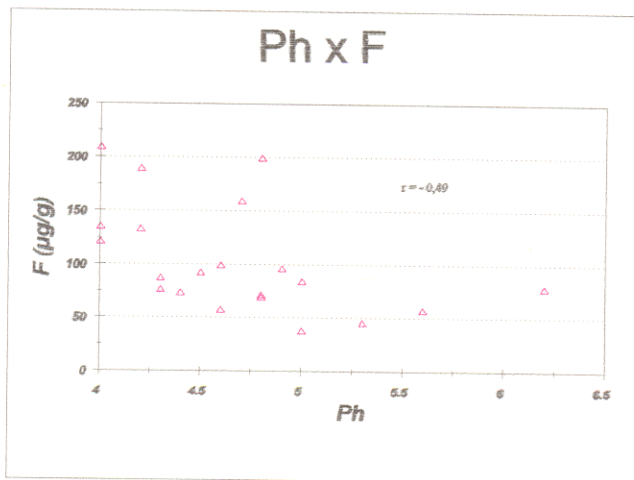


FIGURA 4.7 - a: Relação pH x Flúor

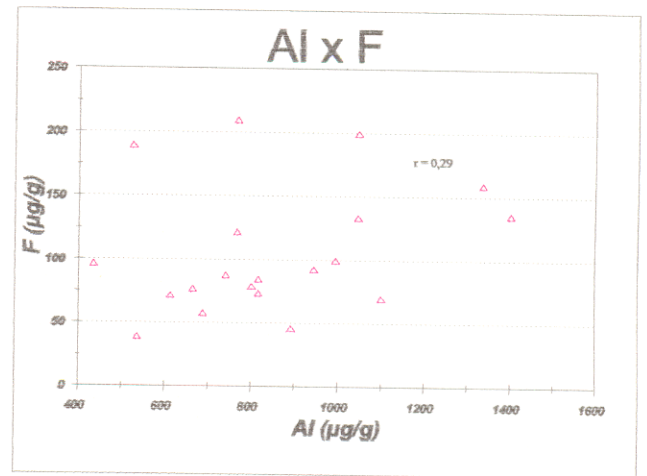


FIGURA 4.7 - b: Relação Alumínio x Flúor

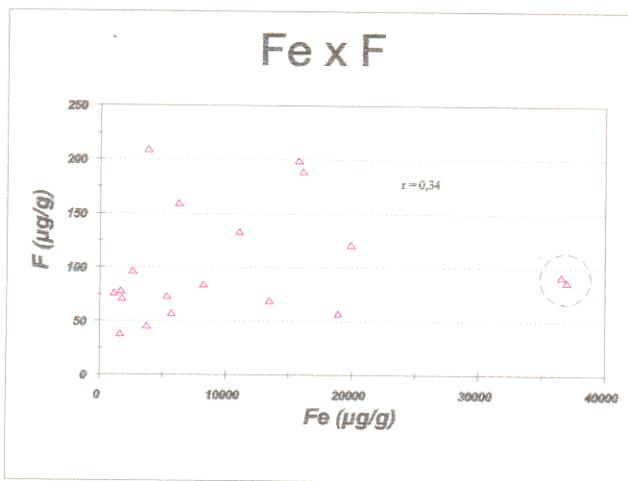


FIGURA 4.7 - c: Relação Ferro x Flúor

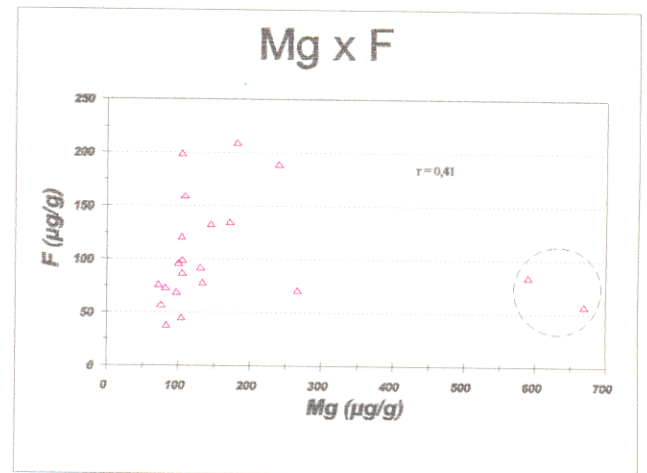


FIGURA 4.7 - d: Relação Magnésio x Flúor

Como pode-se observar através dos gráficos acima, aparentemente não há alguma relação expressiva entre os elementos analisados. Foram calculados os coeficientes de correlação linear do produto momento (r) para expressar a similaridade existente das variáveis em questão. Os valores encontrados para estes coeficientes (Tabela 4.3) confirmam o exposto acima. Apesar do exposto, cabe citar que, pela observação da relação gráfica pH x flúor, verifica-se que os maiores valores de flúor estão acompanhados por valores baixos de pH (Figura 4.7-a).

TABELA 4.3 - Coeficientes de correlação linear (r) das variáveis analisadas.

	Flúor	pH	Alumínio	Magnésio	Ferro
Flúor	1,00				
pH	-0,49	1,00			
Alumínio	0,29	-0,17	1,00		
Magnésio	0,41	0,32	-0,14	1,00	
Ferro	0,34	-0,18	-0,01	0,11	1,00

Uma vez que não foi possível detectar qualquer correlação entre o flúor e os outros elementos determinados (Al, Fe e Mg), procurou-se estudar outros fatores passíveis de serem quantificados e que pudessem auxiliar na compreensão da distribuição do flúor no solo da área em análise. A distância dos pontos de amostragem à fonte de emissão de flúor, ou seja, a fábrica da ALBRÁS surge como um parâmetro natural a ser correlacionado. Calcularam-se os coeficientes de correlação (r) entre os teores de flúor no solo e o logaritmo das distâncias de cada estação. O mesmo foi também realizado com os valores de pH. Os valores obtidos são apresentados na tabela abaixo (Tabela 4.4).

TABELA 4.4 - Coeficiente de correlação do flúor e pH em relação ao logaritmo das distâncias das estações.

r	Flúor	pH
Log. distância	-0,64	0,21

O valor negativo do coeficiente de correlação (r) da relação $C_F \times \text{Log distância}$ já era esperado, uma vez que é previsível que os teores de flúor no solo diminuam com a distância da fonte emissora, já que é esta a provável origem de grande parte do flúor do solo na região. Verifica-se também que o valor de r não indica haver uma correlação alta entre estas duas variáveis, como já foi verificado em trabalhos de outros autores (ver revisão bibliográfica). A razão por este baixo valor de r pode estar associado ao fato dos pontos de amostragem de solo estarem dispostos em orientações diferentes em relação ao ponto de emissão, fazendo com que a direção do vento tenha um papel importante no estabelecimento desse tipo de correlação. Já o coeficiente de correlação entre pH e log da distância indica não haver similaridade de comportamento entre estas duas variáveis.

4.2. VEGETAÇÃO

4.2.1 - Gramíneas

As concentrações de flúor encontram-se na tabela 4.5. Uma análise visual destes dados revelam que as maiores concentrações encontram-se no centro da área, abrangendo o complexo ALBRÁS/ALUNORTE. Nas porções NE e S do mapa a irregularidade das isolinhas deve-se à falta de pontos de amostragem (Figura 4.8). Na seqüência, dicorreremos sobre cada estação de amostragem.

TABELA 4.5 - Teores de flúor em gramíneas ($\mu\text{g/g}$).

(continua)

ANO	MÊS	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez
	EST.												
1987	M1								9,4	6,5	89	98	110
	M2								12	31	47	44	47
	M3								17	25	24	19	22
	M4								6	11	17	28	21
	M5								4,5	11	12	25	20
	M6								4,9	8,8	8,8	7,1	7,2
	FAB								4,6	17	17	15	13
	VC								21	32	30	47	50
1988	M1	13	6,2	28	16	35	16	12	66	54	53	25	13
	M2	13	6,9	7,6	5,2	10	8,2	7,6	16	14	29	13	11
	M3	8,5	5,6	5,6	10	6,8	8,6	12	12	11	12	6,8	8,2
	M4	12	8,9	5,2	6,9	4,3	8	7	4,7	12	8,8	5,1	5,2
	M5	14	3,2	3,9	6,6	7,2	7,4	18	4,6	8,4	6	4,3	4,8
	M6	5,5	2,9	3	3,2	6,9	8,1	4,5	2,7	18	4	5	7,5
	FAB	12	7,6	2,8	5	3,6	8,3	4,9	5,8	9,4	7,1	5,1	4,6
	VC	13	3,1	7,8	4,9	8,4	12	5,8	18	22	21	11	8,2
1989	M1	23	20	7,8	11	15	8,8	14	33	14	40	50	30
	M2	7,8	6	4,1	5	4,6	4	8	18	10	32	54	27
	M3	6,6	7,5	3,2	4	2,7	6,8	8,1	13	1,1	17	19	11
	M4	5,4	2,9	3,7	5,2	2,1	3,7	4,2	10	1,2	13	15	9,2
	M5	5,3	1,7	3,4	3,6	2,2	2	1,5	7,5	2,7	6,8	11	10
	M6	4,3	1,8	2,7	3,8	2,1	3,1	2,7	4,4		7,2	14	4,6
	FAB	3,9	1,9	4,6	3,7	5,6	3,1	1,5	5	7,4	10	10	4
	VC	6,6	4,6	3,1	7,6	4,9	18	24	32	20	20	22	11

TABELA 4.5 - Teores de flúor em gramíneas ($\mu\text{g/g}$).

ANO	MÊS	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez
	EST.												
1990	M1	25	40	20	18	32	17	47	55	301	470	332	279
	M2	41	44	8,9	13	21	8,6	16	39	101	304	175	115
	M3	32	16	12	9	17	3,7	23	29	33	26	34	30
	M4	22	17	6,2	16	13	20						
	M5	11	19	2,6	8,5	13	3,8						
	M6	9	15	2,2	9,9	14	4,9	10	14	21	29	18	20
	FAB	12	30	10	8	20	4,6	42	16	39	33	44	20
	VC	41	34	11	17	23	35	29	128	157	213		101
1991	M1	87	148	105	57	18	71	82	119	276	118	207	370
	M2	178	478	98	33	13	42	67	88	151	71	267	373
	M3	41	330	98	24	9,9	13	46	13	16	49	17	27
	M6	38	17	33	12	6,4	13	11	7,8	1	1,1	30	29
	FAB	29	40	30	11	29	100	11	34	15	39	69	23
	VC	69	23	72	21	39	168	138	110	77	75	26	144
1992	M1	75	56	16	31	55	97	113	290	580	347	152	236
	M2	65	21	11	18	36	49	55	55	245	213	138	364
	M3	42	6,9	6	18	21	37	61	7,4	18	27	28	73
	M6	29	26	7	14	18	30	43	9		12	14	46
	FAB	24	4,9	7,6	23	24	35	46	75	31	23	21	38
	VC	129	62	15	12	32	24	68	9	190	62	99	89
1993	M1	149	107	40	32	16	19	42	50				
	M2	86	88	16	18	15	17	12	12				
	M6	35	70	26	12	17	10	10	15				
	FAB	49	98	13	18	14	10	12	12				
	VC	101	84	16	13	12	15	14	23				

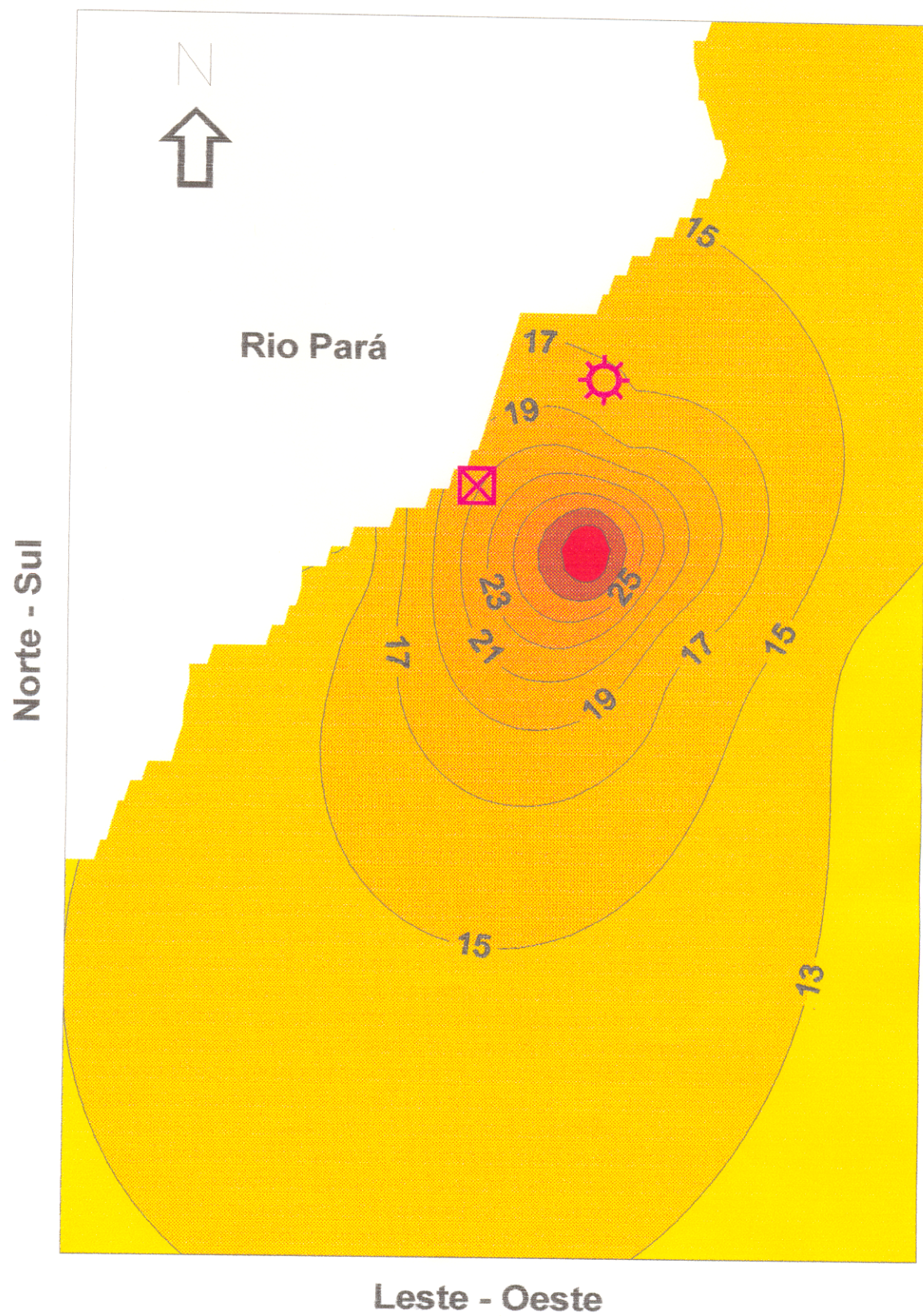


FIGURA 4.8 - Distribuição espacial dos teores de flúor nas gramíneas (em $\mu\text{g/g}$).

Estação M1 - As Figuras 4.9-a e 4.9-b permitem fazer uma análise visual mensal e anual do flúor nesta estação. O período de amostragem abrange os anos de 1987 a 1993. De 1987 a 1989, os valores de flúor apresentam concentrações abaixo de $100\mu\text{g/g}$. De 1990 a 1992 as concentrações sofreram uma elevação, sendo que, em determinadas épocas do ano, ultrapassam a $500\mu\text{g/g}$. Essas elevações exibem uma periodicidade a partir de 1990, com as maiores concentrações ocorrendo nos meses de setembro e outubro, com máxima registrada em 1992 ($> 500\mu\text{g/g}$).

Estação M2 - (Figuras 4.10-a e 4.10-b). O comportamento do flúor para estas gramíneas é similar ao descrito para a estação M1. Os meses de novembro e dezembro dos anos de 1990, 1991 e 1992 são os que apresentam, geralmente, as mais altas concentrações ($> 100\mu\text{g/g}$). Cabe, ainda, resaltar que, o mes de fevereiro de 1991, os teores de flúor ultrapassaram a $400\mu\text{g/g}$, fato este não observado na estação M1.

Estação M3 - (Figuras 4.11-a e 4.11-b) As concentrações de flúor mantiveram-se geralmente a baixo de $100\mu\text{g/g}$, exceto no mês de fevereiro de 1991, onde ultrapassaram a faixa dos $300\mu\text{g/g}$, fato semelhante ao observado na estação M2.

Estação M5 - (Figuras 4.13-a e 4.13-b) Os dados disponíveis para esta estação abrangem o período de 1987 a 1990, ano em que foi desativada. As concentrações não ultrapassaram a $20\mu\text{g/g}$ neste período. Novamente não foi observado nenhuma anomalia.

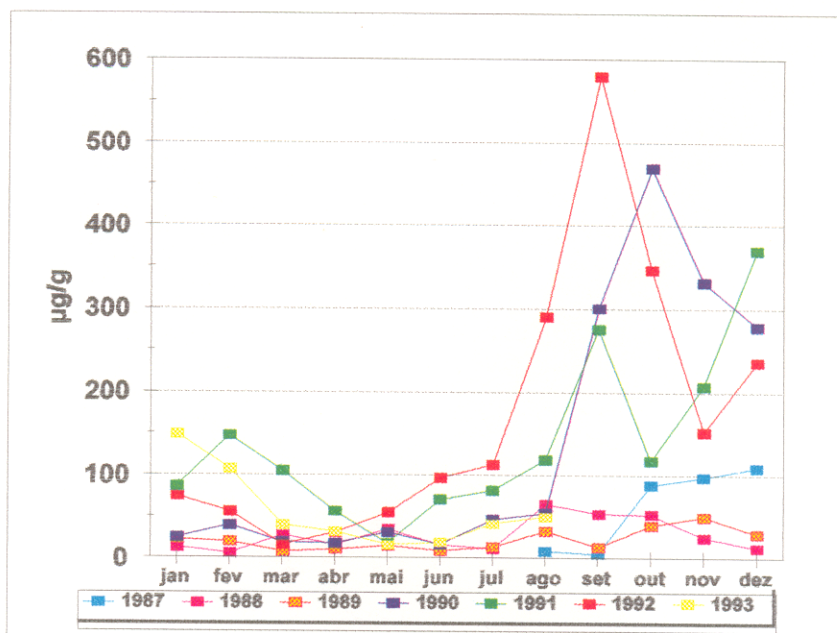


FIGURA 4.9-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M1 (gráfico de linhas).

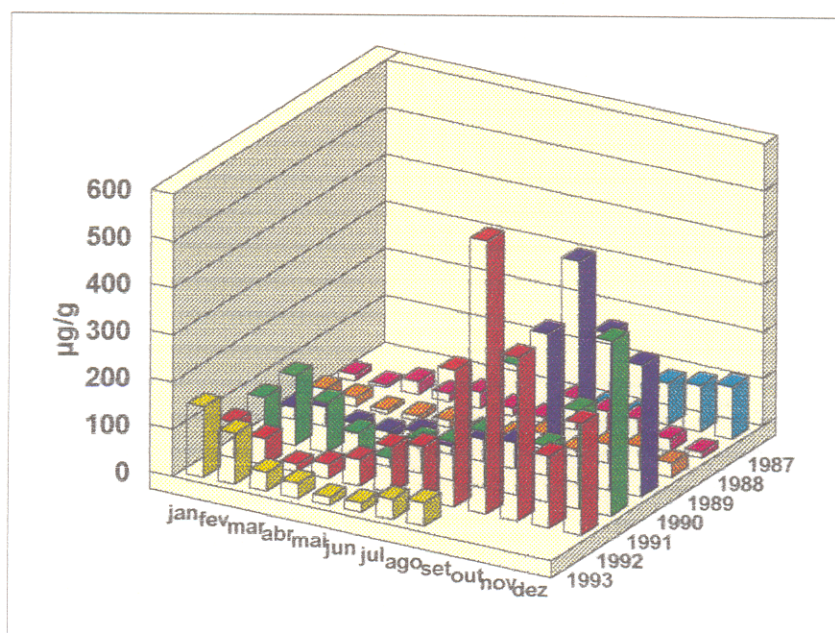


FIGURA 4.9-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M1 (diagrama de barras).

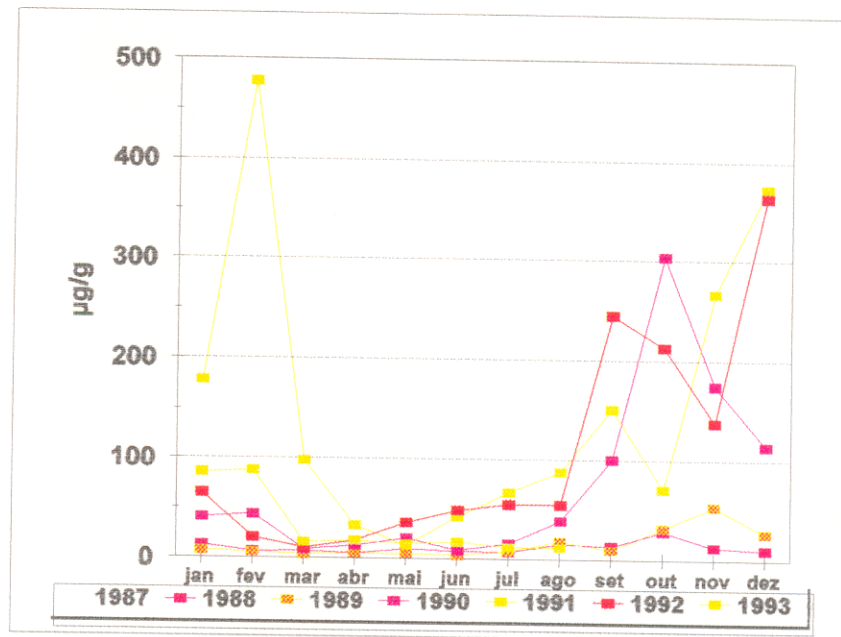


FIGURA 4.10-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M2 (gráfico de linhas).

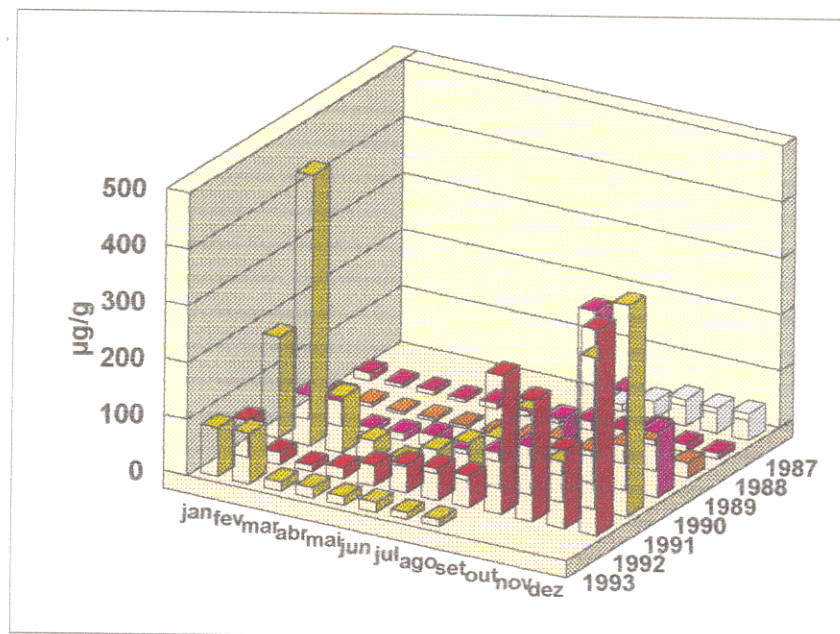


FIGURA 4.10-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M2 (diagrama de barras).

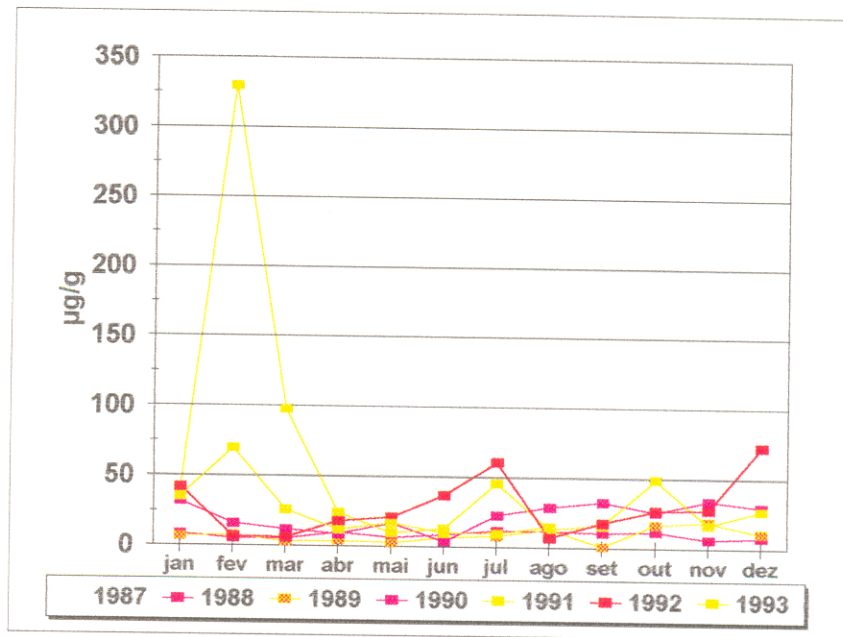


FIGURA 4.11 - Teores de flúor nas gramíneas da estação M3 (gráfico de linhas).

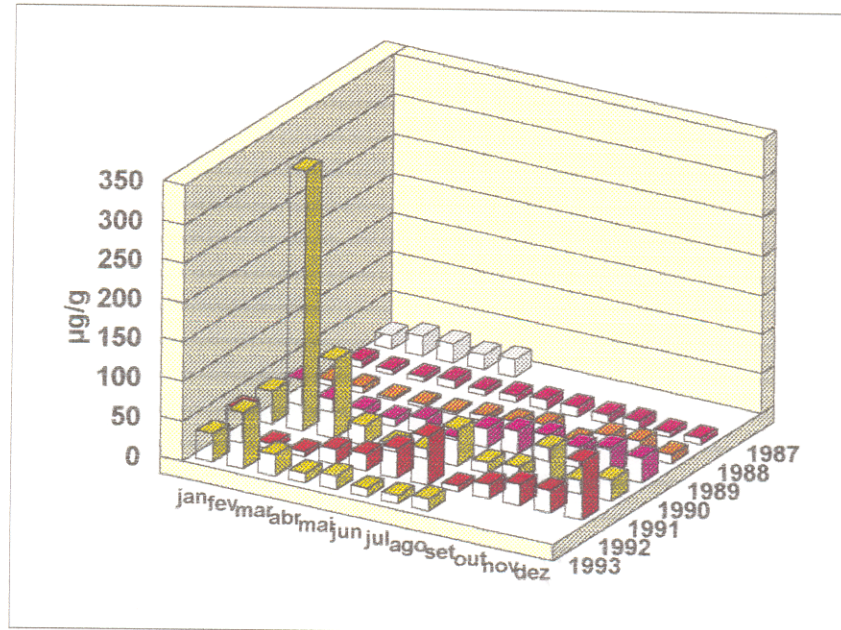


FIGURA 4.11-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M3 (diagrama de barras).

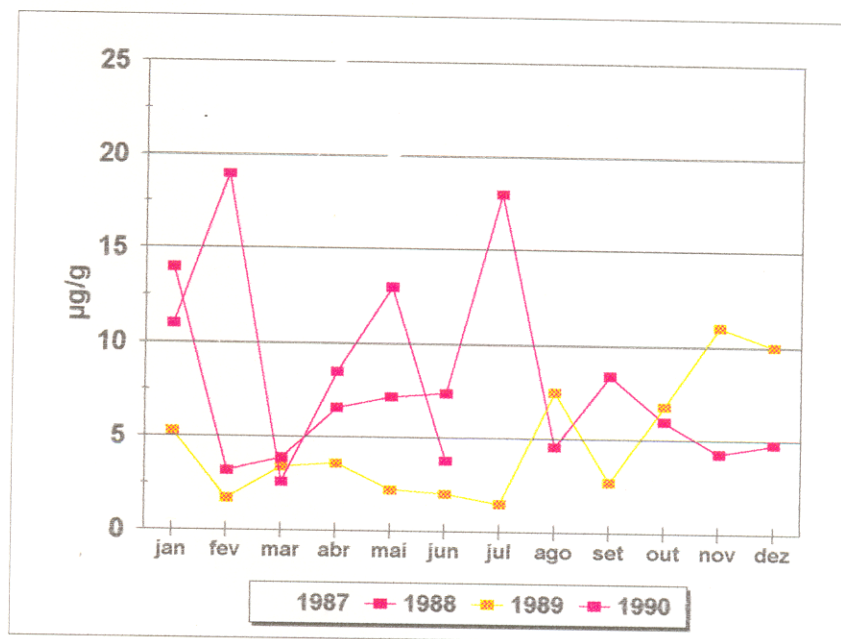


FIGURA 4.12-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M5 (gráfico de linhas).

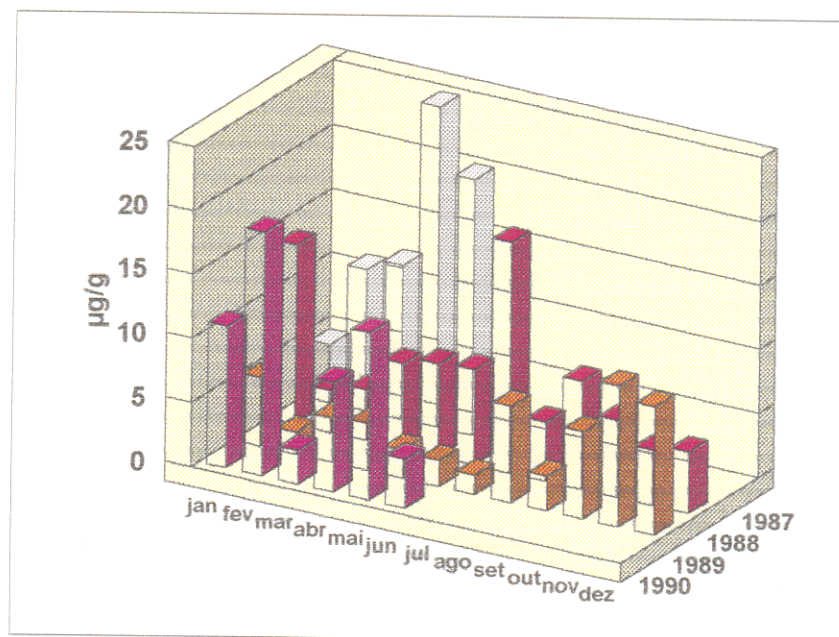


FIGURA 4.12-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M5 (diagrama de barras).

Estação M6 - (Figura 4.13-a e 4.13-b) Os dados para esta estação cobrem o período de 1987 até 1993. As concentrações máximas não ultrapassaram a 100 µg/g, sendo as máximas registradas em julho de 1990 e fevereiro de 1993.

Fabrica - (Figuras 4.14-a e 4.14-b) Os dados para esta estação abrangem os anos de 1987 a 1993. Observa-se que nos primeiros 3 anos de reguisto as concentrações se mantiveram baixas (< 20 µg/g). Os anos subseqüentes apresentam picos isolados. Em 1990 foi registrado no mês de junho um pico de 100 µg/g, ocorrendo fato semelhante para o mês de fevereiro de 1993, a semelhança do que foi observado na estação M6.

Estação VC - (Figuras 4.15-a e 4.15-b) O período de amostragem para esta estação abrange os anos de 1988 a 1993. Nos anos de 1988 e 1989, os valores de flúor não ultrapassaram 50 µg/g. Já, no anos subseqüentes mostram uma ampla variação das concentrações (50 a 210 µg/g).

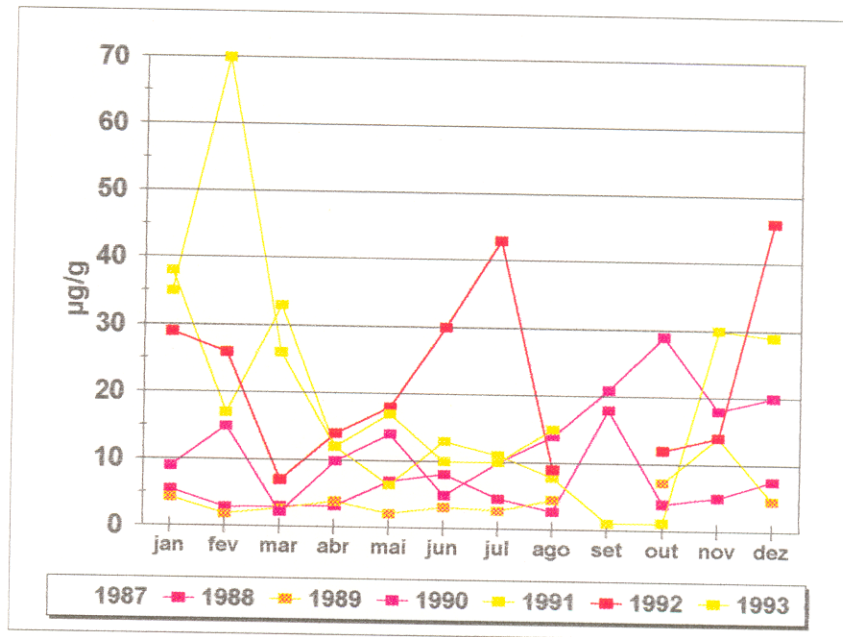


FIGURA 4.13-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação M6 (gráfico de linhas).

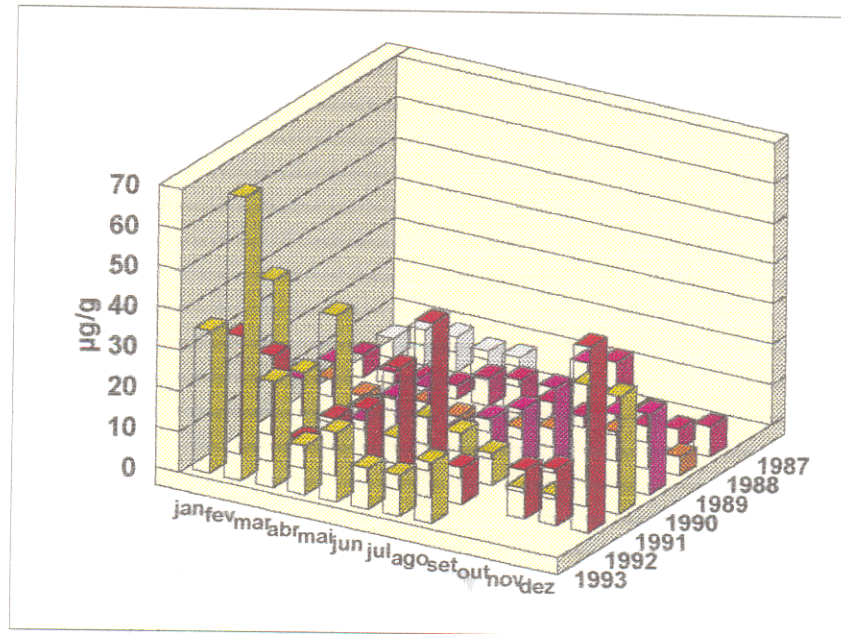


FIGURA 4.13-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação M6 (diagrama de barras).

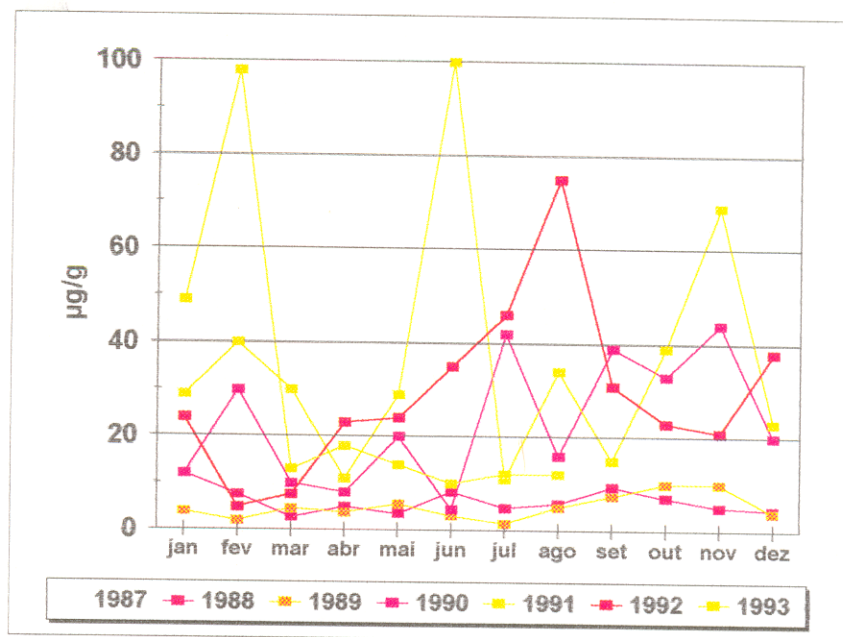


FIGURA 4.14-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação da fábrica (gráfico de linhas).

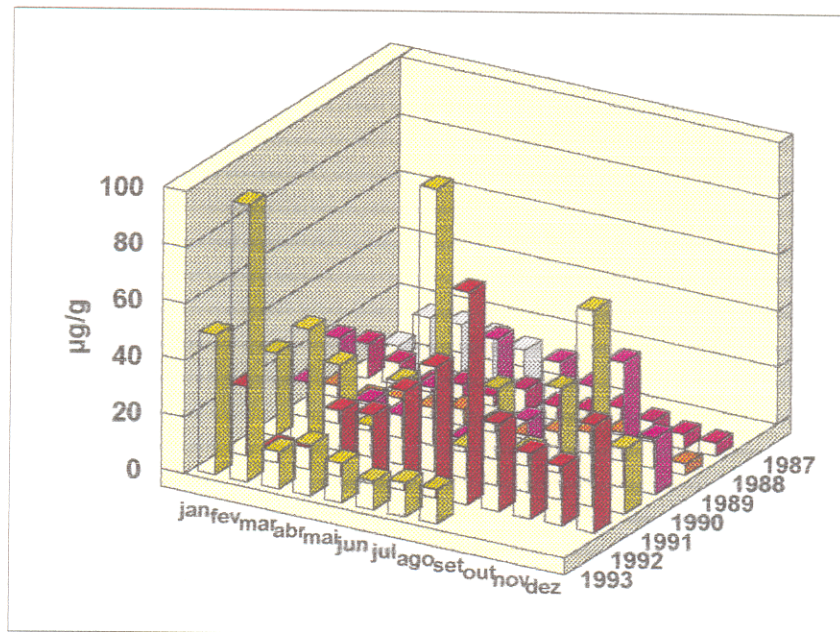


FIGURA 4.14-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação da fábrica (diagrama de barras).

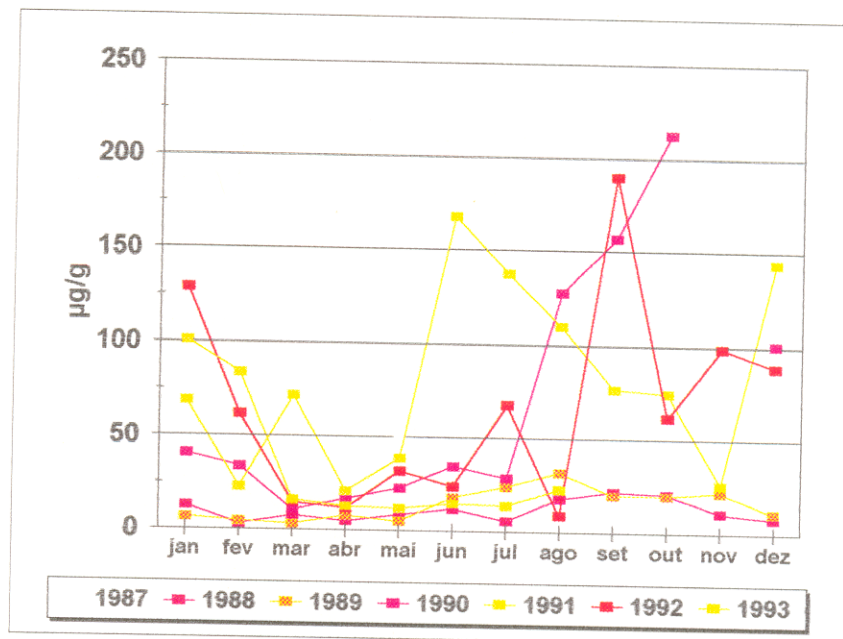


FIGURA 4.15-a - Teores de flúor nas gramíneas da estação VC (gráfico de linhas).

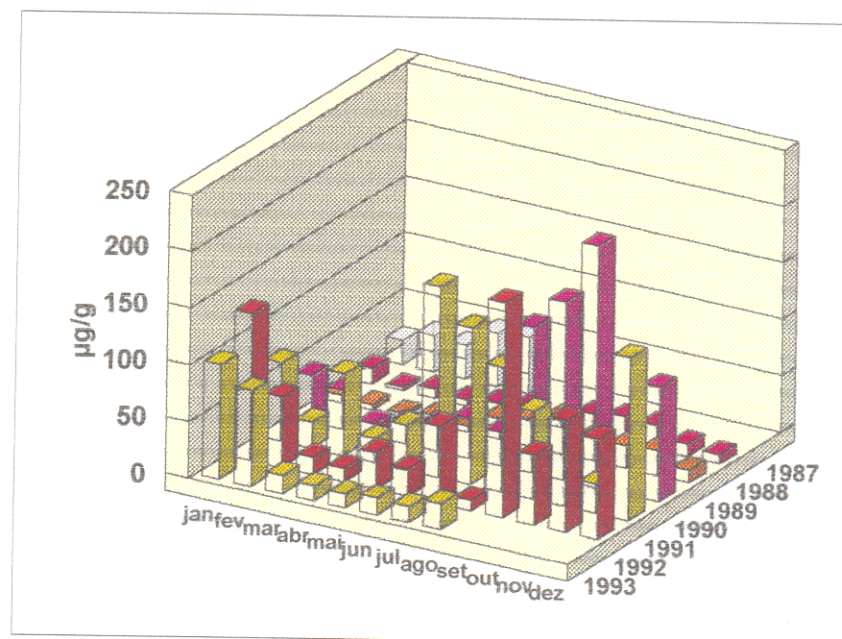


FIGURA 4.15-b - Teores de flúor nas gramíneas da estação VC (diagrama de barras).

De forma semelhante ao que foi desenvolvido para a parte de solos, foram verificadas possíveis relações existentes entre o conteúdo de flúor determinado nas plantas e outras variáveis, a fim de obter-se subsídio para a melhor compreensão do comportamento do flúor na área. A primeira relação a ser analisada foi a emissão de flúor total medido mensalmente nas chaminés da fábrica (Tabela 4.6). Foram calculados os coeficientes de correlação (r) entre o flúor total emitido e os teores nas gramíneas em cada estação. Os resultados encontram-se listados na Tabela 4.6).

Como pode-se observar, os valores obtidos para r foram pouco expressivos, não denotando haver uma relação mais evidente entre o comportamento das duas variáveis estudadas. Exceção é feita para o último ano analisado, onde só tinha-se disponível dados referentes aos primeiros meses.

TABELA 4.6 - Coeficientes de correlação (r) do flúor total emitido x gramíneas

1988	M1	M2	M3	M4	M5	M6	FABRICA	VC
r	-0,1768	0,181737	-0,1242	0,64695	0,007699	0,31425	0,55747	0,18502
1989	M1	M2	M3	M4	M5	M6	FABRICA	VC
r	-0,3495	-0,46582	-0,4662	-0,407	-0,24109	-0,5882	-0,41654	-0,6402
1990	M1	M2	M3	M4	M5	M6	FABRICA	VC
r	-0,0603	-0,18046	-0,2538	*	*	*	-0,18409	-0,2453
1991	M1	M2	M3	M4	M5	M6	FABRICA	VC
r	-0,63715	-0,27727	0,29936	*	*	0,24008	-0,12735	-0,3718
1992	M1	M2	M3	M4	M5	M6	FABRICA	VC
r	0,43826	0,24825	0,02387	*	*	0,01691	0,540835	-0,1682
1993	M1	M2	M3	M4	M5	M6	FABRICA	VC
r	0,83359	0,897111	*	*	*	0,68114	0,692375	0,89651

Esta observação levou a que se refizessem os calculos para os outros anos considerando-se apenas este mesmo intervalo. Assim se procedeu por ter-se observado que, nas análises gráficas efetuadas anteriormente, há um nítido comportamento distinto entre os semestres (janeiro/junho e julho/dezembro) da maioria dos anos analisados, em termos dos teores de flúor nas gramíneas. Os resultados obtidos não apresentaram melhoras em relação aos dados já expostos. Correlações utilizando defasagem entre os dados das duas variáveis (na ordem de 1 e dois meses), assim como com médias móveis (abrangendo três intervalos, centrado no mes), não resultaram também em resultados mais satisfatórios.

A outra variável analisada foi a distância das estações de amostragem à fonte emissora. A semelhança ao que foi feito na parte de solos, estudou-se o comportamento dos teores de flúor nas gramíneas em relação ao logaritmo das distâncias das estações de amostragem ao ponto de emissão do flúor (a fábrica). Os valores dos coeficientes de correlação obtidos estão listados na Tabela 4.7.

Como pode-se observar na tabela abaixo, para a maioria dos meses dos anos foram obtidos valores pouco expressivos dos coeficientes de correlação ($+0,7 > r > -0,7$), caracterizando uma baixa similaridade no comportamento dessas duas variáveis, apesar de que a relação inversa entre estas variáveis sempre ficou patente. Mas alguns valores foram bastante significativos, como os detectados para o mês de outubro de todos os anos, que mostram haver neste período do ano uma boa correlação (negativa) entre os teores de flúor nas gramíneas e a distância ao ponto de emissão. Houve meses, em determinados anos, em que esta correlação atingiu valores de $r > -0,90$, o que representa uma ótima relação dos comportamentos dessas variáveis.

TABELA 4.7 - Coeficiente de correlação da relação flúor nas gramíneas x logaritmo das distâncias.

ANO	1988	1989	1990	1991	1992
MÊS					
jan	*	-0,236	-0,659	-0,489	-0,213
fev	*	-0,930	-0,432	-0,890	-0,222
mar	*	-0,750	-0,900	-0,923	-0,224
abr	*	-0,688	-0,457	-0,890	-0,814
mai	*	-0,612	-0,714	-0,115	-0,634
jun	*	-0,515	-0,250	-0,092	-0,784
jul	*	-0,137	*	-0,505	-0,661
ago	-0,588	-0,806	*	-0,440	-0,066
set	-0,163	-0,465	*	-0,734	*
out	-0,863	-0,816	*	-0,776	-0,731
nov	-0,600	-0,781	*	-0,549	-0,593
dez	-0,677	-0,857	*	-0,503	-0,725

4.2.2 Plantas Briófitas e Fungos

A distribuição dos teóres de flúor em fungos no período de junho de 1993 (Tabela 4.9), mostra um padrão nitidamente crescente na direção contrária a do vento preferencial (nordeste). No entanto, deve-se resaltar a baixa densidade de amostragem para esta população (Figura 4.16). As briófitas, analisando o mapa de distribuição dos teores de flúor (Tabela 4.9), mostram um padrão similar os das

gramíneas, ou seja, um padrão circular concêntrico com crescimento dos teores na porção central da área, próximo ao complexo ALBRÁS/ALUNORTE (Figura 4.17).

TABELA 4.8 - Teores de flúor em briófitas

Ponto de Amostragem	F ($\mu\text{g/g}$)
M3	196
M3	200
M2	136
M6	36
VC	98
VC	64
3	74
7	148
12	88
18	38
20	28

TABELA 4.9 - Teores de flúor em fungos

Ponto de Amostragem	F ($\mu\text{g/g}$)
M1	48
M2	42
M5	88
7	5
6	*
18	20
21	30

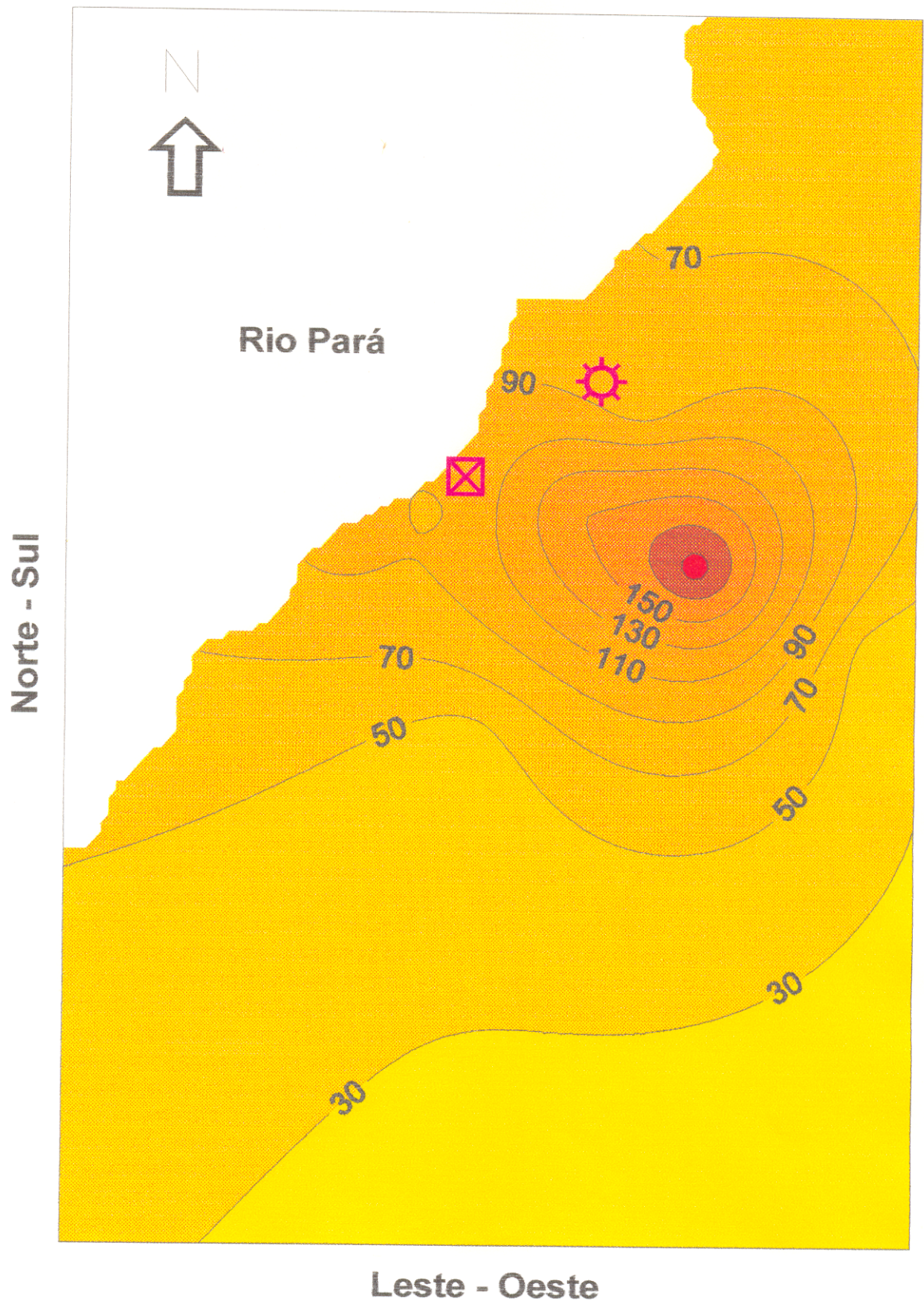


FIGURA 4.16 - Distribuição espacial dos teores de flúor em plantas briófitas (em $\mu\text{g/g}$).

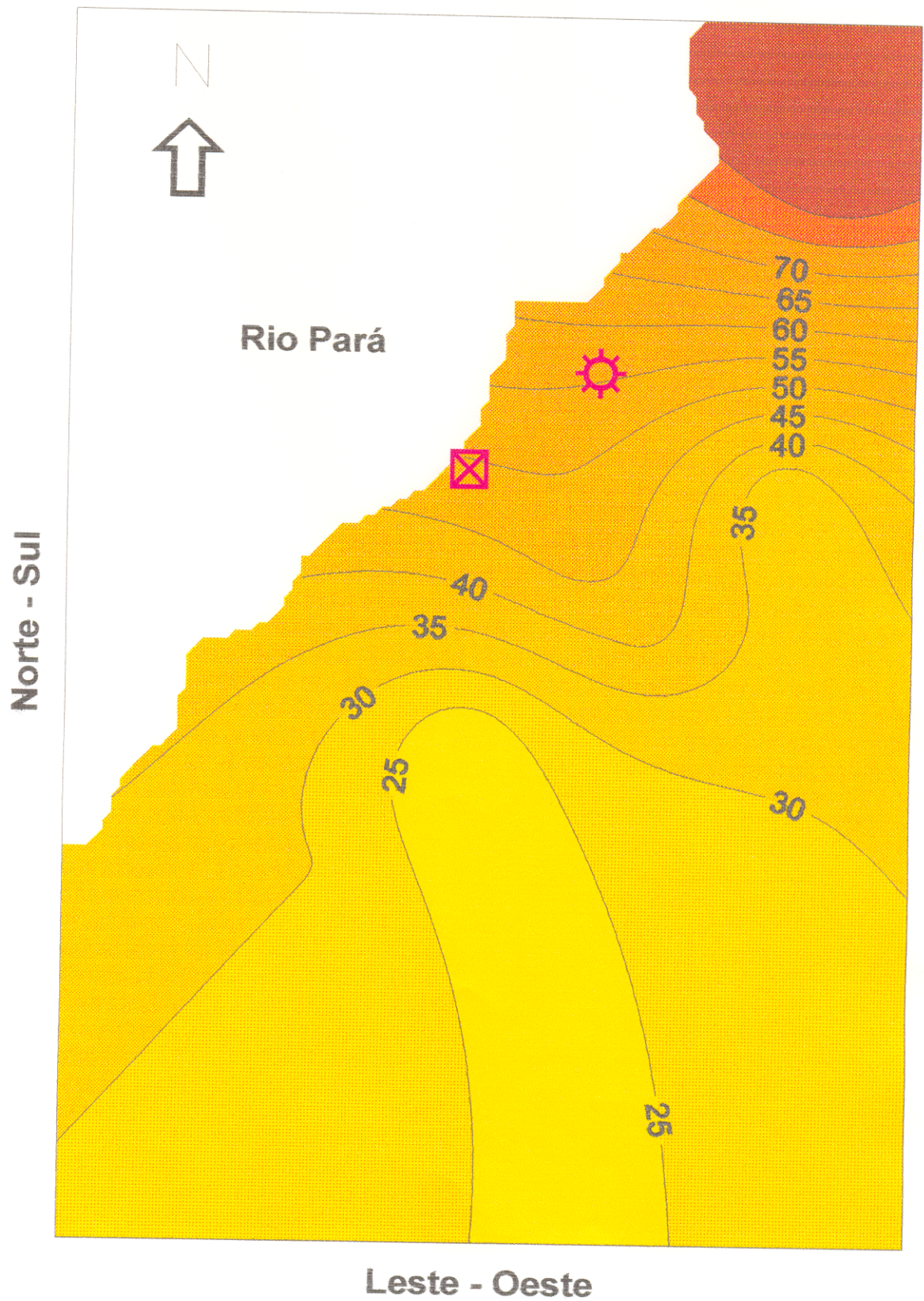


FIGURA 4.17 - Distribuição espacial dos teores de flúor em fungos (em $\mu\text{g/g}$).

4.3. ÁGUA

4.3.1 Águas Superficiais

As concentrações de flúor nos rio Pará (jusante e montante), Ig. Dendê, Ig. Pramajó e Ig. Pramajozinho para o período entre 1986 e 1993, não excederam a 10 mg/l. A montante do Rio Pará, as concentrações são relativamente mais baixas que a jusante, como era de se esperar. Em janeiro de 1993, no entanto, ocorreu um aumento na concentração de flúor na montante do rio, como pode ser observado na Figura 4.18-a e 4.18-b. À jusante, as concentrações de flúor permaneceram baixas (< 0,2 mg/l) até o ano de 1990, exceto para os meses de janeiro de 1986 e abril de 1988 onde as concentrações chegaram a 0,7 e 0,9 mg/l respectivamente. Até o ano de 1990, as concentrações tanto à montante como à jusante permaneceram relativamente baixas, não ultrapassando a 0,8 mg/l. Para os anos subsequentes, as concentrações aumentam, em alguns meses, chegando próximo de 1mg/l (Figuras 4.18-a, 4.18-b, 4.19-a e 4.19-b).

TABELA 4.10 - Teores de flúor em água superficial (mg/l), período de 1986.

ANO	MÊS	Montante	Jusante	Ig. Dendê	Ig. Pramajó	Pramajozinho
1986	jan	0,15	0,70	0,20	0,20	0,30
	fev	0,03	0,05	0,72	0,12	0,09
	mar	0,05	0,06	0,88	0,12	0,04
	abr	0,01	0,01	0,08	0,07	0,04
	mai	0,01	0,01	0,08	0,05	0,06
	jun	0,01	0,01	0,36	0,10	0,02
	jul	0,07	0,08	0,34	0,04	0,01
	ago	0,12	0,09	1,60	0,01	0,01
	set	0,06	0,01	0,68	0,02	0,01
	out	0,23	0,20	1,90	1,50	0,28
	nov	0,02	0,06	1,80	0,05	0,03
	dez	*	*	1,35	0,25	0,05

TABELA 4.11 - Teores de flúor em águas superficiais (mg/l), período de 1987 a 1988

ANO	MÊS	Montante	Jusante	Ig. Dendê	Ig. Pramajó	Pramajozinho
1987	jan	0,03	0,10	3,60	0,44	0,04
	fev	0,38	0,28	1,25	0,42	0,56
	mar	0,02	0,03	1,25	0,55	0,15
	abr	0,02	0,02	0,32	0,82	0,38
	mai	0,05	0,03	1,80	0,10	0,02
	jun	0,03	0,02	0,33	0,18	0,24
	jul	0,05	0,07	1,20	0,34	0,04
	ago	0,07	0,06	0,89	0,22	0,09
	set	0,09	0,06	1,90	0,05	0,04
	out	0,03	0,06	0,19	0,13	0,01
	nov	0,02	0,02	0,06	0,06	0,02
	dez	0,03	0,02	0,35	0,10	0,38
	jan	0,03	0,02	1,70	0,19	0,88
	fev	0,00	0,00	2,10	0,33	0,07
	mar	0,01	0,01	0,47	0,45	0,03
	abr	0,06	0,88	0,16	0,21	0,02
	mai	0,02	0,14	2,50	0,29	0,02
1988	jun	0,03	0,04	0,32	0,17	0,03
	jul	0,06	0,08	0,09	0,19	0,00
	ago	0,03	0,03	0,32	0,17	0,00
	set	0,04	0,03	1,42	0,22	0,01
	out	0,04	0,03	0,92	0,13	0,01
	nov	0,04	0,03	0,71	0,38	0,05
	dez	0,04	0,03	1,85	0,42	0,00

TABELA 4.12 - Teores de flúor em águas superficiais (mg/l), período de 1989 a 1990.

ANO	MÊS	Montante	Jusante	Ig. Dendê	Ig. Pramajó	Pramajozinho
1989	jan	0,06	0,04	0,18	0,29	0,03
	fev	0,09	0,07	1,25	0,40	0,00
	mar	0,04	0,00	0,03	0,54	0,15
	abr	0,02	0,02	0,16	0,16	0,00
	mai	0,02	0,02	0,13	0,33	0,15
	jun	0,06	0,05	2,90	0,44	0,04
	jul	0,02	0,00	1,75	0,54	0,00
	ago	0,04	0,03	0,39	0,18	0,02
	set	0,02	0,02	1,30	0,35	0,10
	out	0,01	0,02	2,50	0,13	0,02
	nov	0,07	0,07	2,30	0,15	0,03
	dez	0,01	0,01	2,80	0,26	0,16
1990	jan	0,11	0,06	1,90	0,66	0,04
	fev	0,03	0,01	1,80	0,40	0,00
	mar	0,00	0,00	1,10	0,66	0,11
	abr	0,04	0,03	1,55	0,75	0,02
	mai	0,02	0,01	2,00	0,12	0,00
	jun	0,13	0,09	3,70	0,94	0,08
	jul	0,14	0,10	3,50	0,90	0,70
	ago	0,18	0,10	5,60	0,70	0,11
	set	0,20	0,17	2,30	*	0,11
	out	0,08	0,13	2,50	0,51	0,10
	nov	0,26	0,20	1,80	0,81	0,13
	dez	0,10	0,09	2,30	0,54	0,19

TABELA 4.13 - Teores de flúor em águas superficiais (mg/l), período de 1991 a 1993.

ANO	MÊS	Montante	Jusante	Ig. Dendê	Ig. Pramajó	Pramajozinho
1991	jan	0,16	0,21	8,20	2,57	0,25
	fev	0,23	0,42	8,90	2,30	0,52
	mar	0,20	0,38	0,84	1,90	0,70
	abr	0,02	0,01	5,60	1,33	0,19
	mai	0,12	0,10	5,80	1,23	0,10
	jun	0,07	0,05	2,50	0,47	0,07
	jul	0,10	0,10	2,67	0,96	0,17
	ago	0,29	0,10	2,75	0,83	*
	set	0,25	0,18	2,70	0,70	*
	out	0,76	0,76	3,05	1,46	*
	nov	0,16	0,16	2,30	1,15	0,25
	dez	0,10	0,30	2,90	0,51	0,10
	jan	0,40	0,45	6,60	2,10	*
	fev	0,52	0,51	1,70	2,18	0,52
	mar	0,13	0,68	4,70	0,91	0,10
	abr	0,21	0,32	5,78	1,27	0,11
	mai	0,50	0,50	2,80	0,98	0,30
1992	jun	0,66	0,54	3,95	1,56	0,18
	jul	0,72	0,68	4,59	1,50	0,54
	ago	0,43	0,70	4,05	1,07	0,42
	set	0,18	0,24	6,20	0,84	0,29
	out	0,57	0,44	2,57	0,85	0,62
	nov	0,10	0,10	2,90	0,70	0,50
	dez	0,40	0,30	1,70	0,50	0,38
1993	jan	0,26	0,23	1,40	1,20	0,40
	fev	1,05	0,95	5,70	1,90	0,98
	mar	0,12	0,14	3,50	1,50	0,80
	abr	0,60	0,52	4,90	1,40	0,84
	mai	0,10	0,10	2,60	1,60	0,30
	jun	0,40	0,40	4,20	1,20	1,00

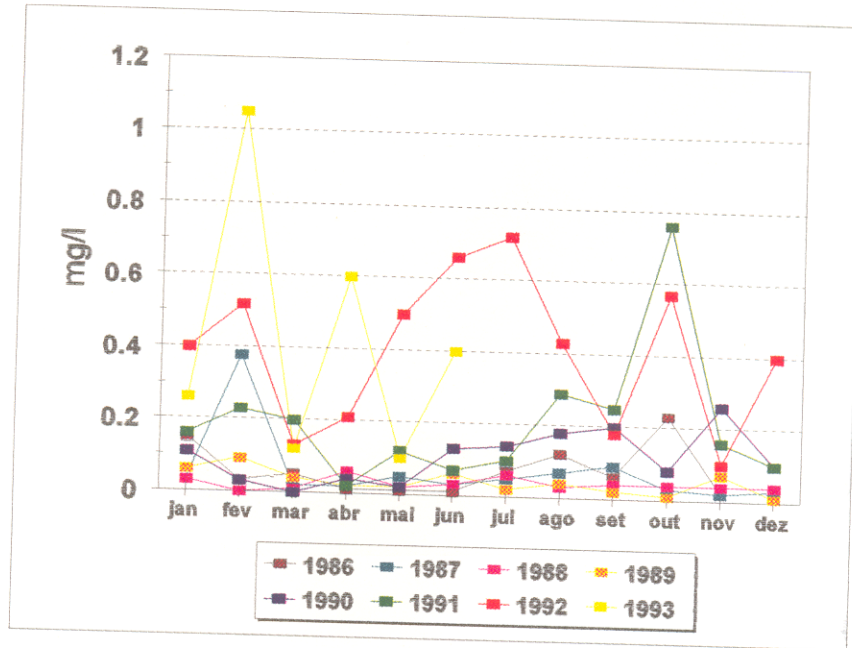


FIGURA 4.18-a - Teores de flúor a montante do rio Pará (gráfico de linhas).

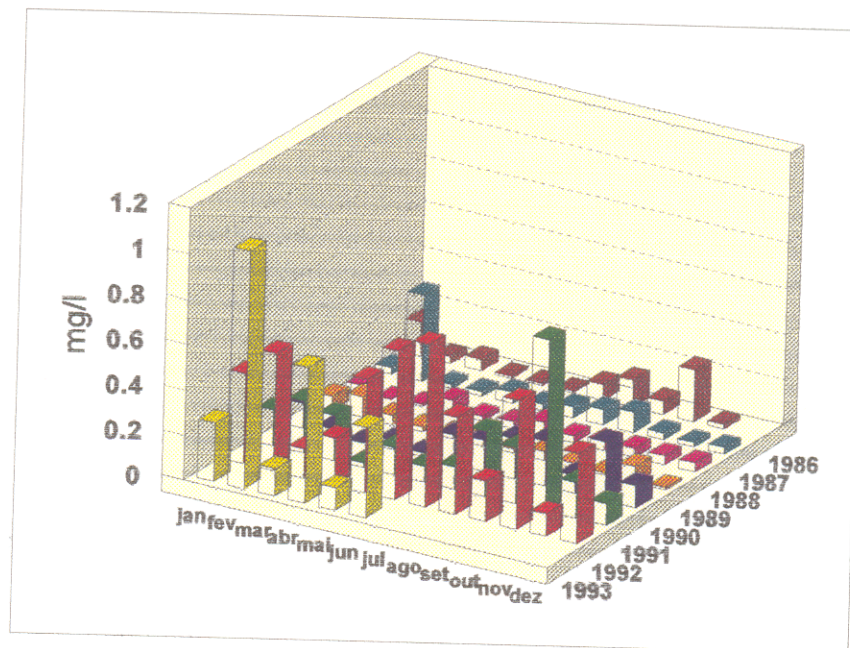


FIGURA 4.18-b - Teores de flúor a montante do rio Pará (diagrama de barras).

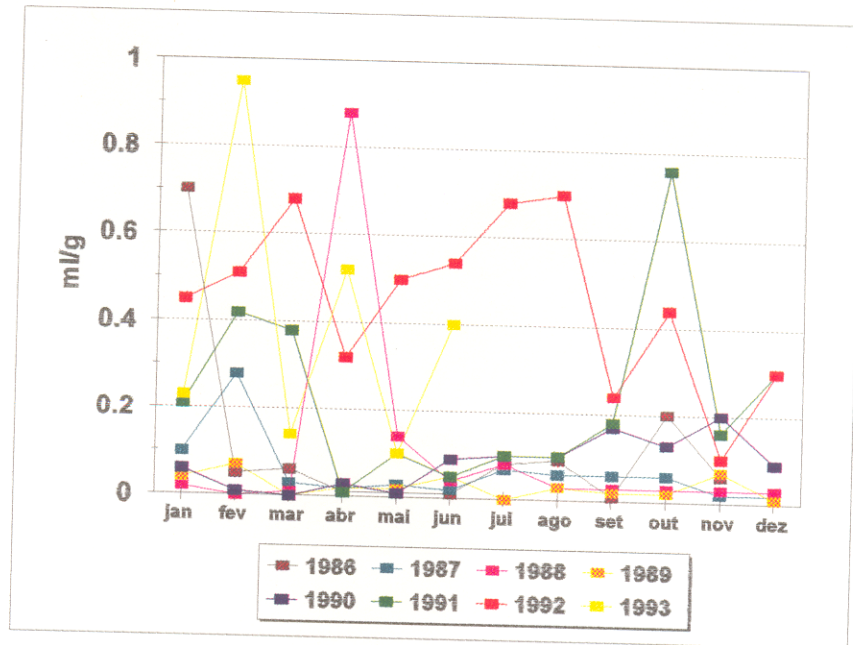


FIGURA 4.19-a - Teores de flúor a jusante do rio Pará (gráfico de linhas).

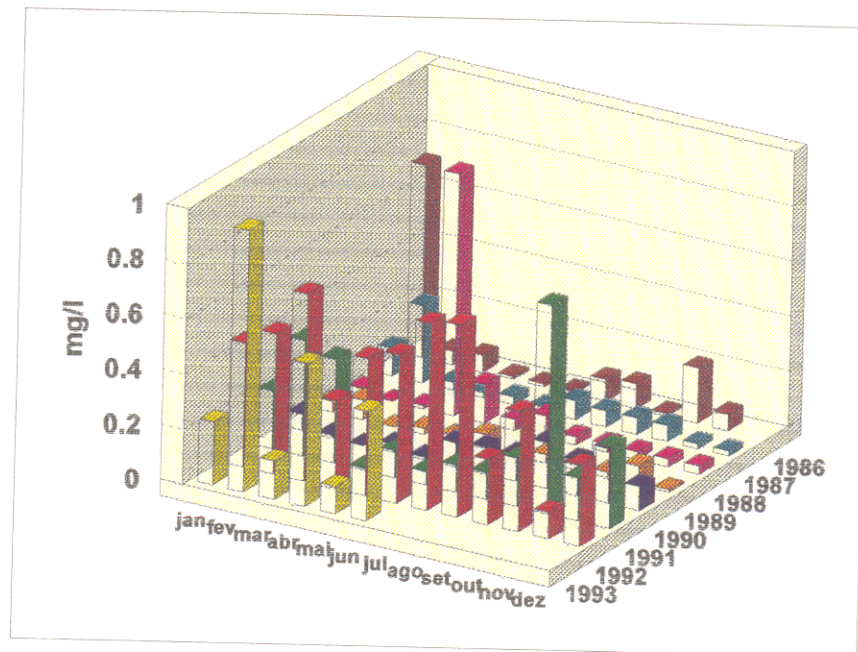


FIGURA 4.19-b - Teores de flúor a jusante do rio Pará (diagrama de barras).

O rio Dendê, entre os pontos para águas superficiais analisadas, é o que mostra maiores concentrações de flúor, sendo que em alguns meses, estas concentrações chegam a ser 90 vezes maior que nos outros pontos amostrados (Figuras 4.20-a e 4.20-b).

No rio Pramajó, o aumento progressivo das concentrações de flúor no período de 1986 a 1993 está demonstrado na Figura 4.21-a e 4.21-b. Depois do rio Dendê, o Pramajó é o que apresenta as concentrações de flúor mais elevadas.

O rio Pramajozinho, onde o teor máximo de flúor foi de 1 mg/l sofreu, nos últimos anos de amostragem, a exemplo dos outros, um acréscimo considerável, passando de valores médios de 0,3 mg/l a valores que chegam próximo a 1 mg/l (Figuras 4.22-a e 4.22-b).

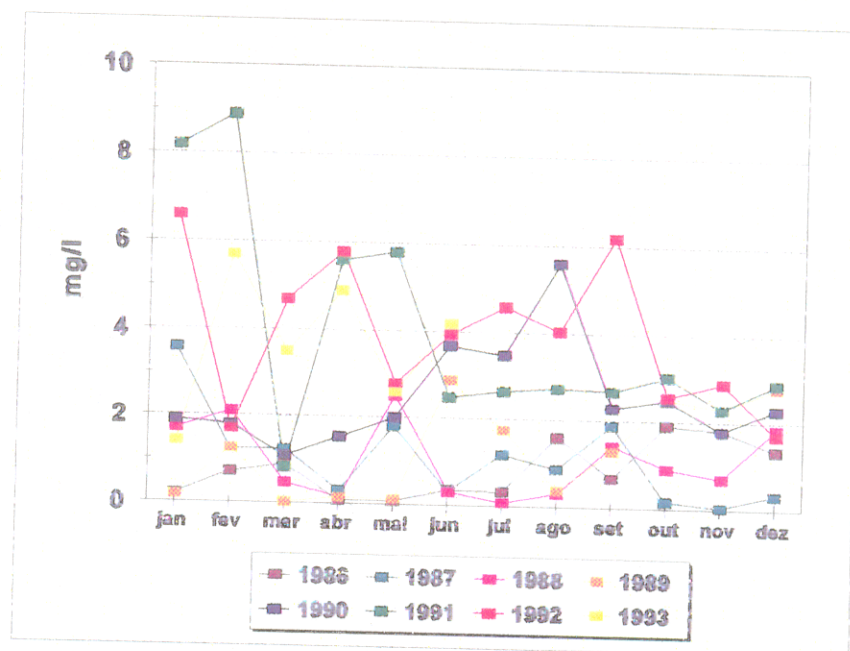


FIGURA 4.20-a - Teores de flúor no igarapé Dendê (gráfico de linhas).

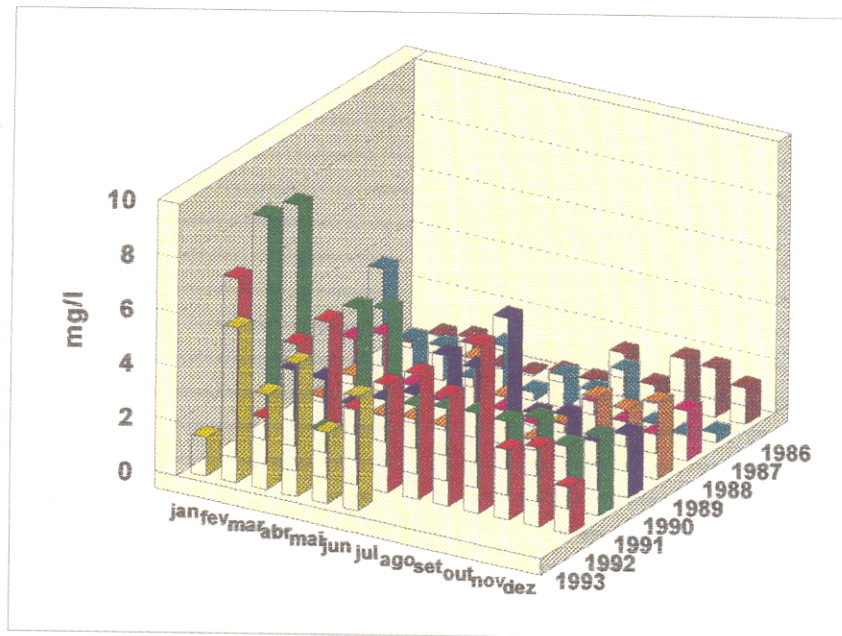


FIGURA 4.20-b - Teores de flúor no igarapé Dendê (diagrama de barras).

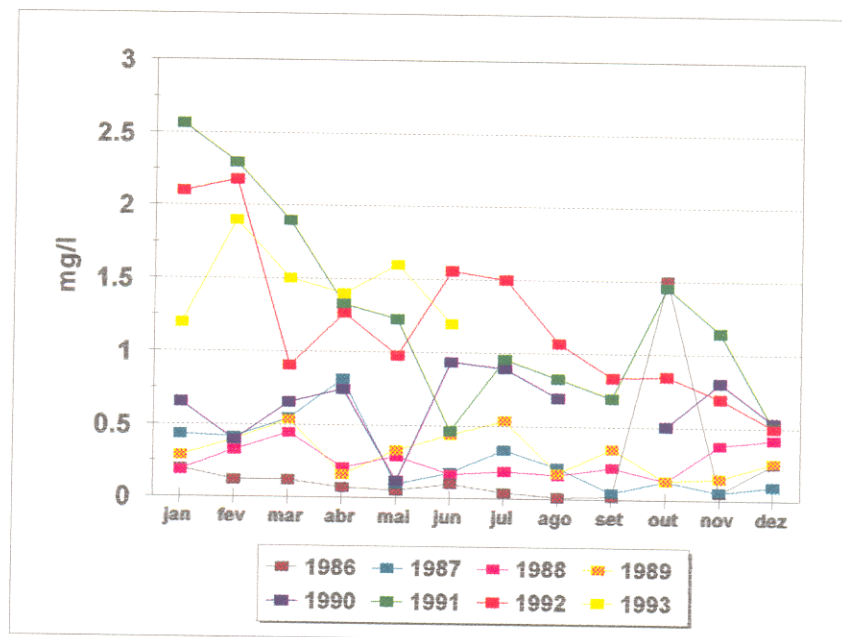


FIGURA 4.21-a - Teores de flúor no igarapé Pramajó (gráfico de linhas).

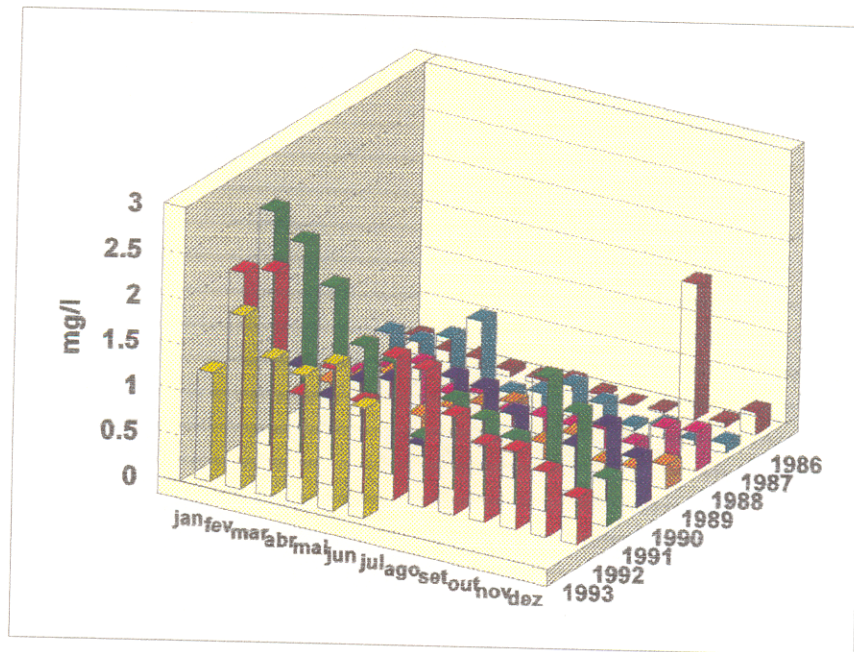


FIGURA 4.21-b - Teores de flúor no igarapé Pramajó (diagrama de linhas).

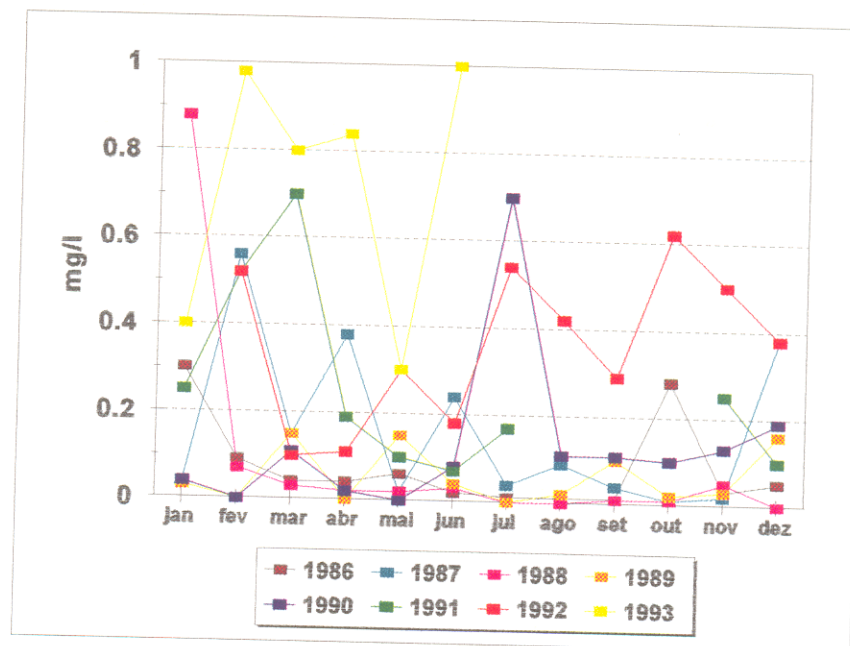


FIGURA 4.22-a - Teores de flúor no igarapé Pramajozinho (gráfico de linhas).

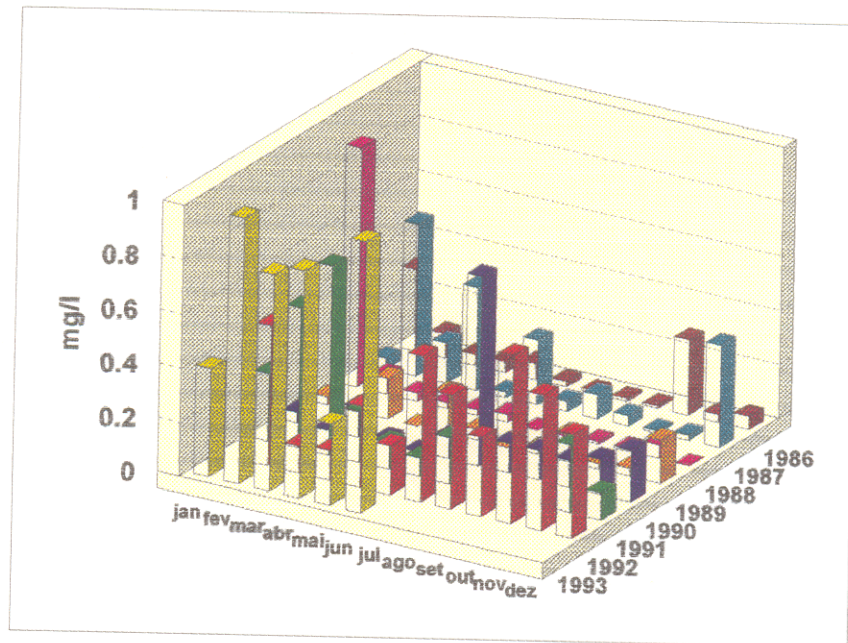


FIGURA 4.22-b - Teores de flúor no igarapé Pramajozinho (diagrama de barras).

4.3.2 - Águas Subterrâneas

O mapa de teores de flúor para as águas subterrâneas coletadas (Figura 4.23) mostra não haver uma variação expressiva na concentração (0,11 a 0,21 mg/l).

Os resultados para as determinações de flúor encontram-se na tabela abaixo.

TABELA 4.14 - Teores de flúor em água subterrânea.

Amostra	Flúor (em mg/l)
1	21
2	14
3	16
4	13
5	14
6	13
7	13
8	13
9	11
10	11
11	12
12	13
13	13
14	12

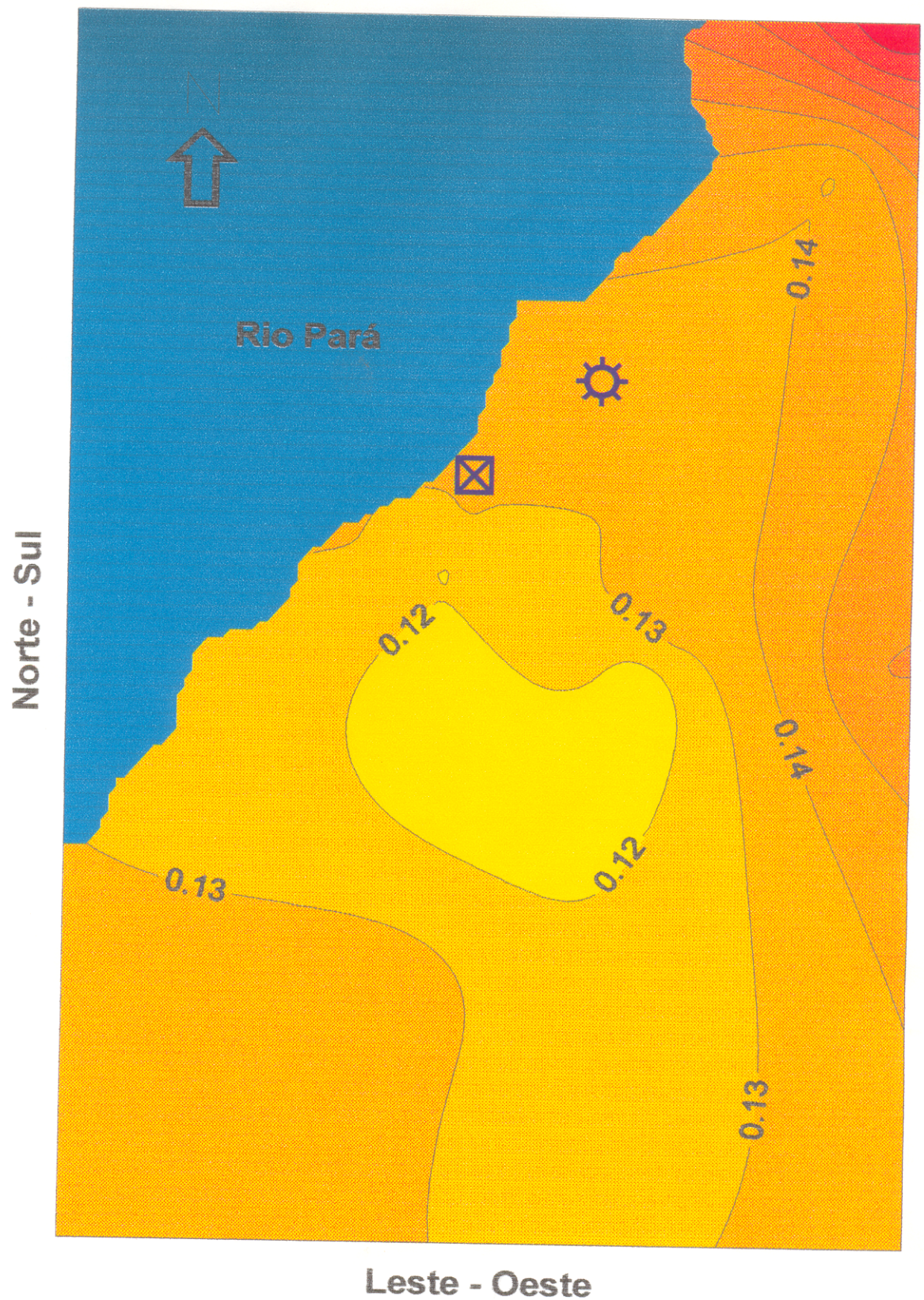


FIGURA 4.23 - Distribuição espacial do flúor nas águas subterrâneas (em mg/l).

4.4. AR

4.4.1. HF no Ar

A análise visual do mapa de isoteores das concentrações de HF no ar, mostra uma concentração de isolinhas na parte central da área, próximo ao complexo ALBRÁS/ALUNORTE. Na porção NE e S do mapa a irregularidade das isolinhas deve-se à falta de pontos de amostragem (Figura 4.24). Pela análise gráfica observamos que a estação M1 foi a que registrou a maior concentração de flúor, que ocorreu em setembro de 1991 ($1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{HF}$) (Figura 4.26). As estações M2 e M3, próximas à estação M1, também apresentaram teores de HF superiores a $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em determinadas épocas (Figuras 4.26-a, 4.27-a e 4.27-b). A estação mais distante (M6) sempre apresentou, no período analisado, valores médios inferiores a $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 4.28-a e 4.28-b). O fator distância tem um papel importante na distribuição do HF aéreo, como relatado por diversos autores. Para todas as estações, exceto M3, os meses de agosto e setembro, de um modo geral, foram os que apresentaram as maiores concentrações.

TABELA 4.15 - Teores de HF no ar (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) no período de 1990 a 1991.

ANO	MÊS	M1	M2	M3	M6	VC
1990	jan	0,69	0,24	0,16	*	*
	fev	0,49	0,16	0,19	*	*
	mar	0,42	0,11	0,21	0,09	*
	abr	0,26	0,33	0,26	0,14	*
	mai	0,26	0,26	0,14	0,10	*
	jun	0,43	0,13	0,13	0,03	*
	jul	0,43	0,60	0,06	0,07	*
	ago	0,71	0,30	0,11	0,15	*
	set	0,89	0,39	0,32	0,04	*
	out	0,46	0,33	0,35	0,06	*
	nov	0,84	0,35	0,13	0,17	*
	dez	1,25	0,71	0,91	0,07	*
1991	jan	0,46	0,50	0,67	0,02	*
	fev	0,70	0,58	0,66	0,02	*
	mar	0,77	0,50	0,32	0,04	*
	abr	0,79	0,67	0,15	*	0,17
	mai	0,61	0,46	0,10	0,14	0,16
	jun	0,65	*	0,07	0,13	*
	jul	0,57	0,28	0,09	0,17	0,30
	ago	1,19	0,47	0,14	0,16	0,47
	set	1,62	0,78	0,17	0,05	0,12
	out	1,07	0,50	0,45	0,08	0,10
	nov	0,81	0,66	0,52	0,07	0,07
dez	0,54	0,74	0,39	0,05	*	

TABELA 4.16 - Teores de HF no ar (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) no período de 1992 a 1993.

ANO	MÊS	M1	M2	M3	M6	VC
1992	jan	0,38	0,80	0,24	0,08	0,07
	fev	0,51	0,26	0,28	0,09	0,15
	mar	1,02	0,41	0,05	0,15	0,13
	abr	0,54	0,34	0,19	0,16	0,17
	mai	0,39	0,41	0,51	0,01	0,31
	jun	0,24	0,19	0,41	0,07	0,31
	jul	0,48	0,75	0,56	0,09	0,38
	ago	0,83	0,53	0,17	0,07	0,21
	set	1,54	0,56	0,09	0,06	0,12
	out	1,18	0,44	0,09	0,02	0,11
	nov	0,82	0,41	0,04	0,01	0,13
	dez	0,73	0,41	0,02	*	0,11
1993		M1	M2	M6	VC	
	jan	0,67	0,23	0,05	0,06	
	fev	0,49	0,17	0,05	0,07	
	mar	0,31	*	0,11	0,14	
	abr	0,51	*	0,09	0,22	
	mai	0,66	*	0,03	0,07	
	jun	0,62	*	0,07	0,08	
	jul	0,50	*	0,07	0,07	
	ago	0,55	*	0,04	0,44	

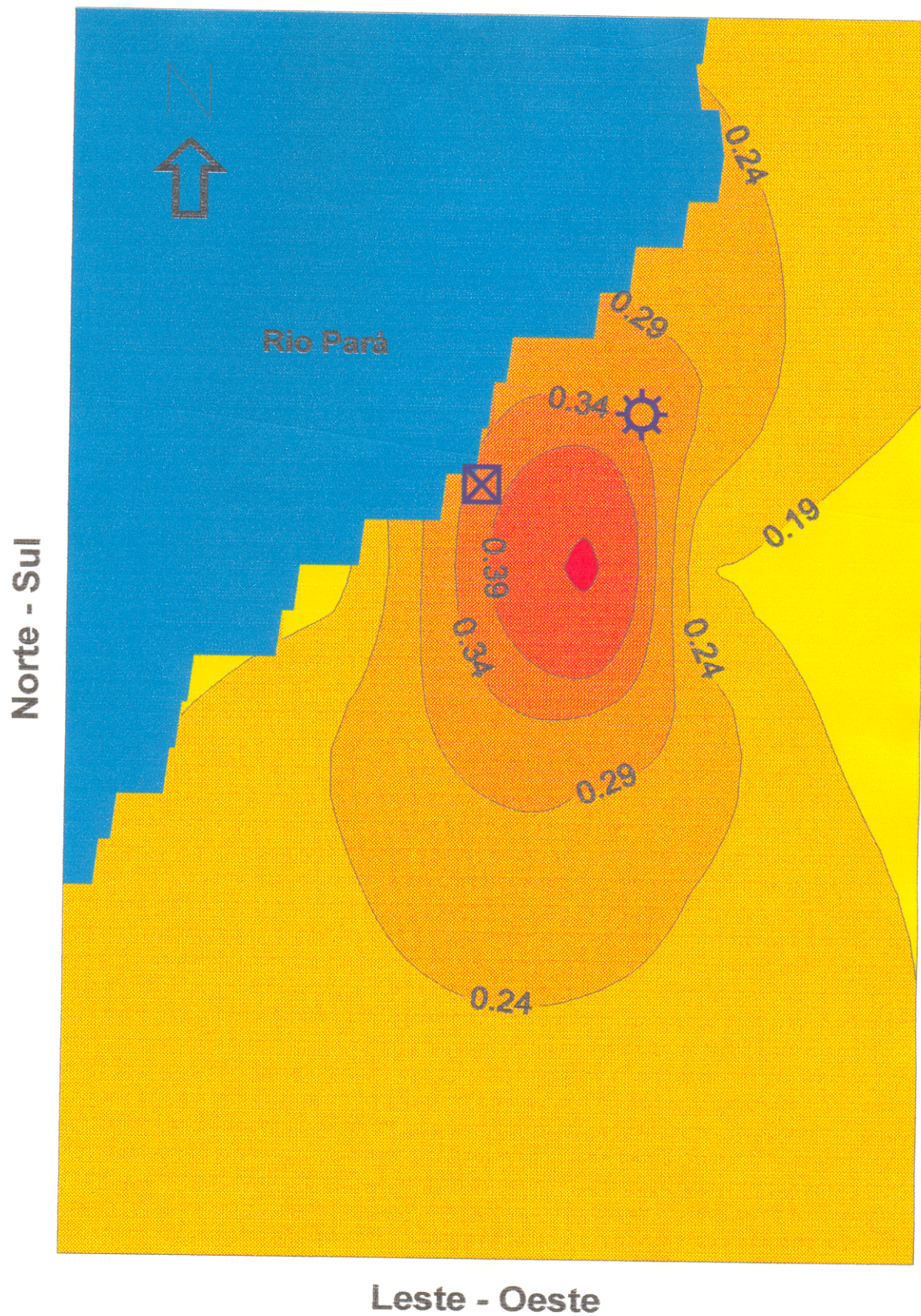


FIGURA 4.24 - Distribuição espacial dos teores de HF no ar (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

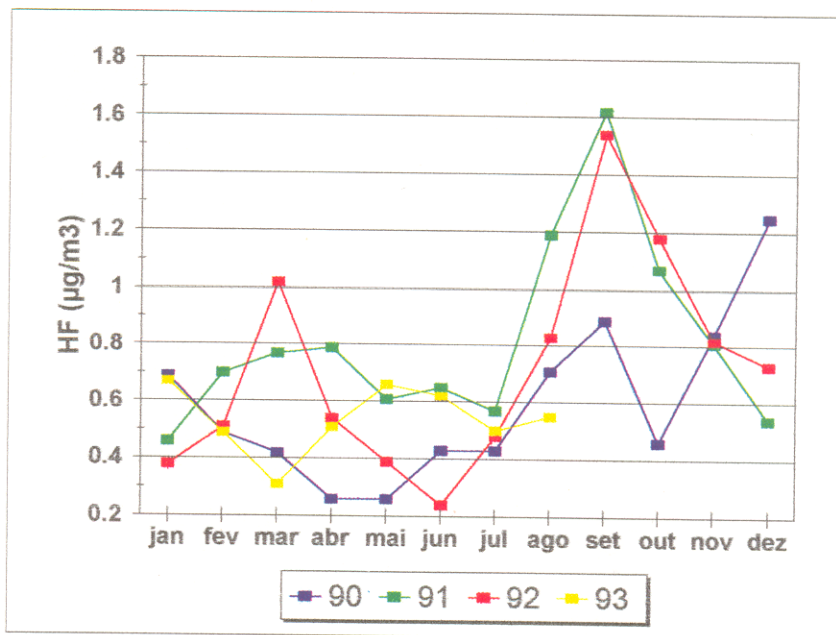


FIGURA 4.25-a - Teores de HF no ar para a estação M1 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$)(gráfico de linhas)

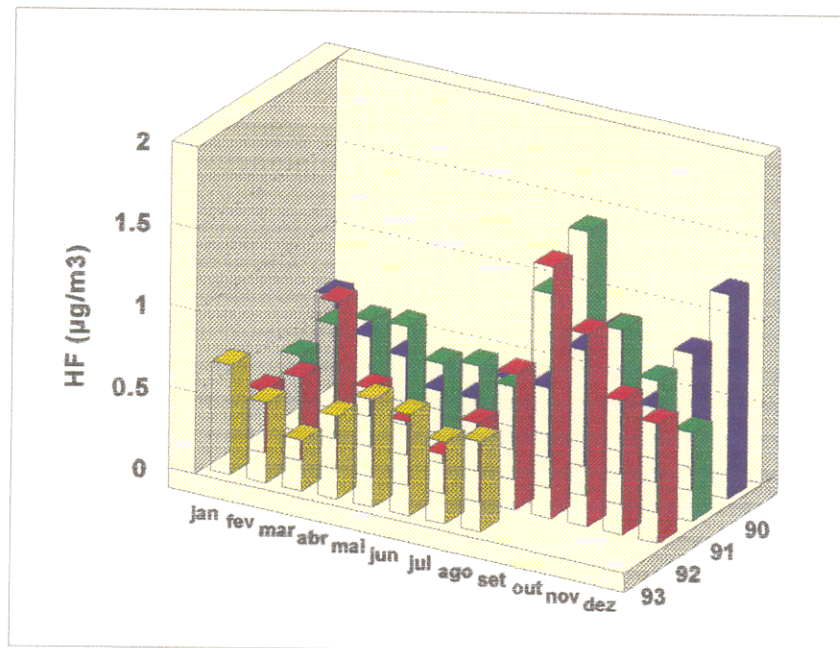


FIGURA 4.25-b - Teores de HF no ar para a estação M1 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$)(diagrama de barras).

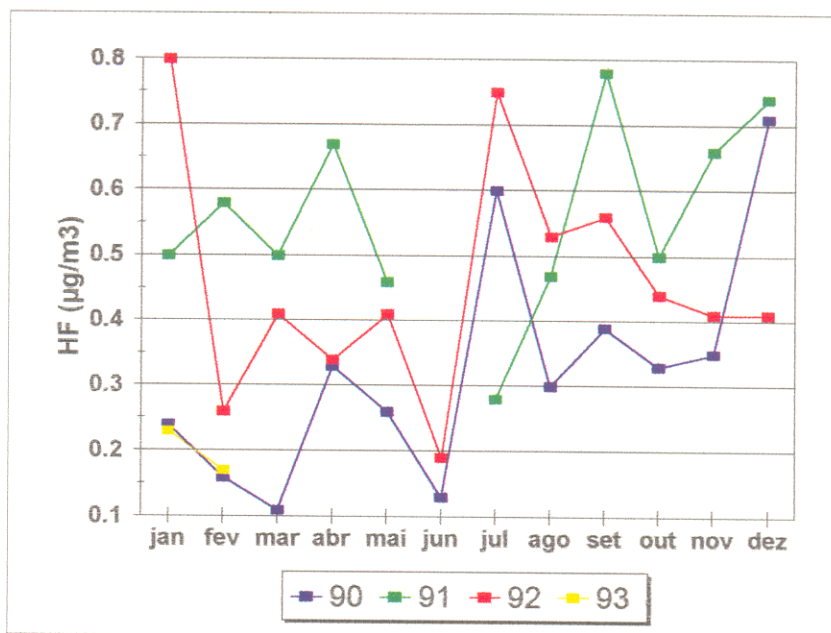


FIGURA 4.26-a - Teores de HF no ar para a estação M2 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$)(gráfico de linhas)

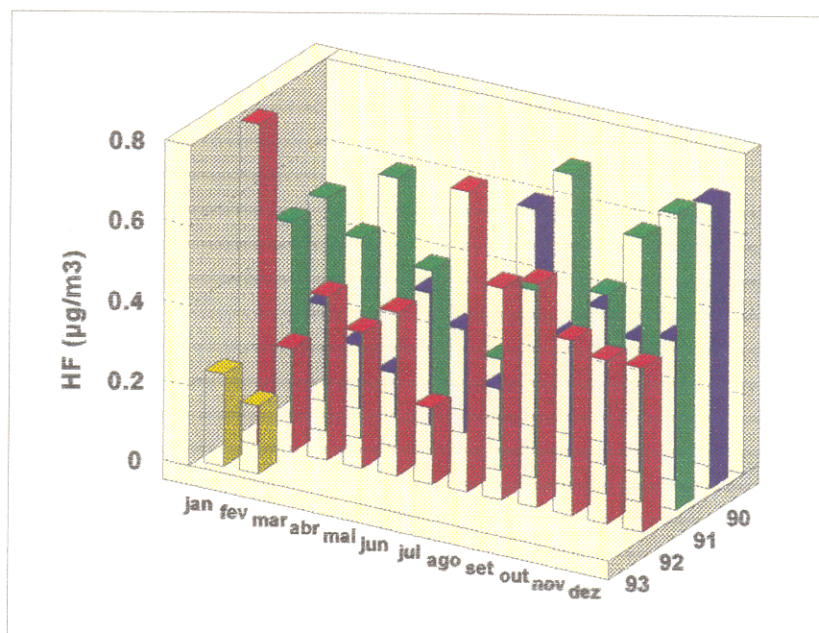


FIGURA 4.26-b - Teores de HF no ar para a estação M2 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$)(diagrama de barras).

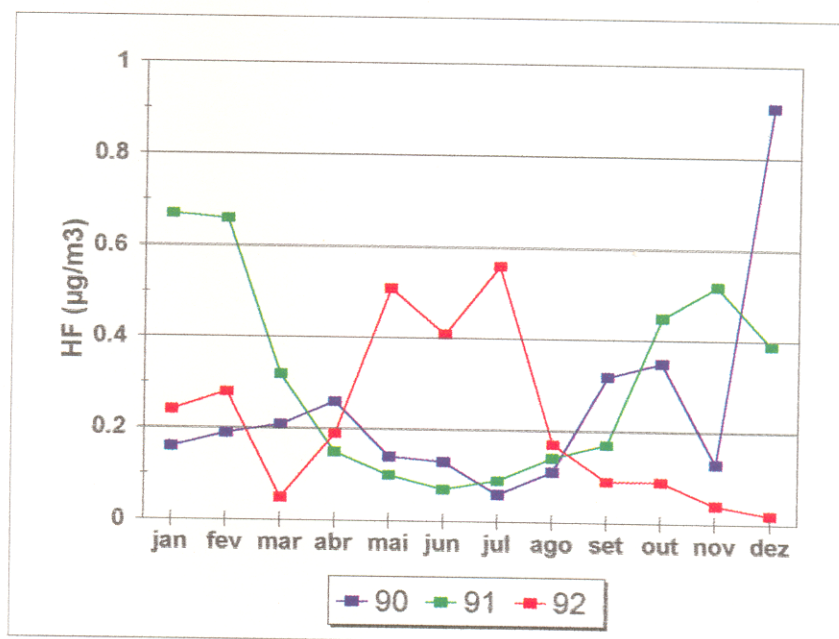


FIGURA 4.27-a - Teores de HF no ar para a estação M3 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (gráfico de linhas)

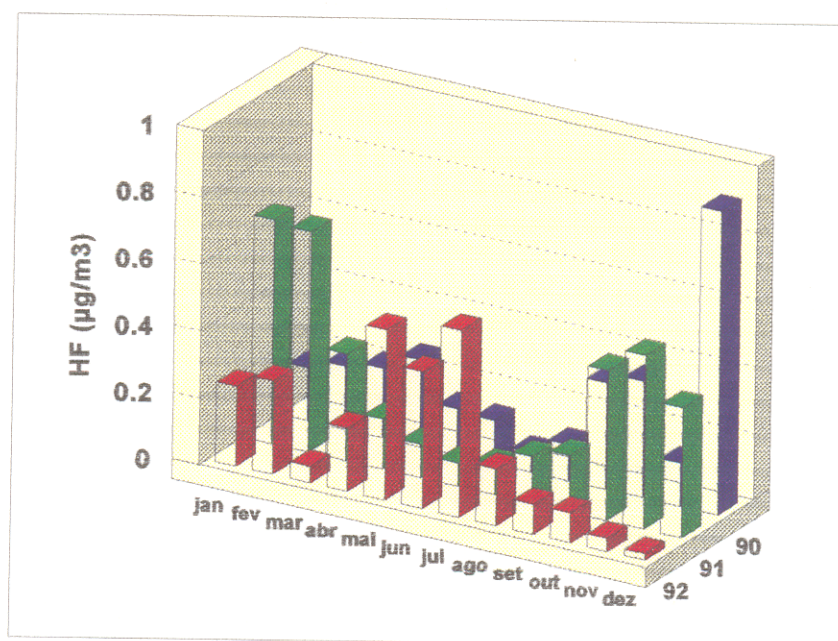


FIGURA 4.27-b - Teores de HF no ar para a estação M3 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (diagrama de barras).

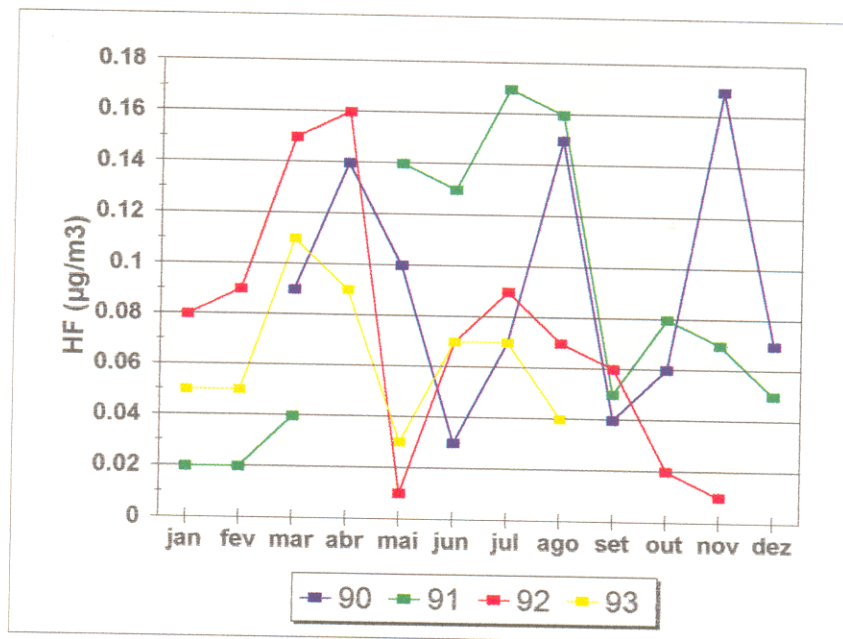


FIGURA 4.28-a - Teores de HF no ar para a estação M6 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Gráfico de linhas).

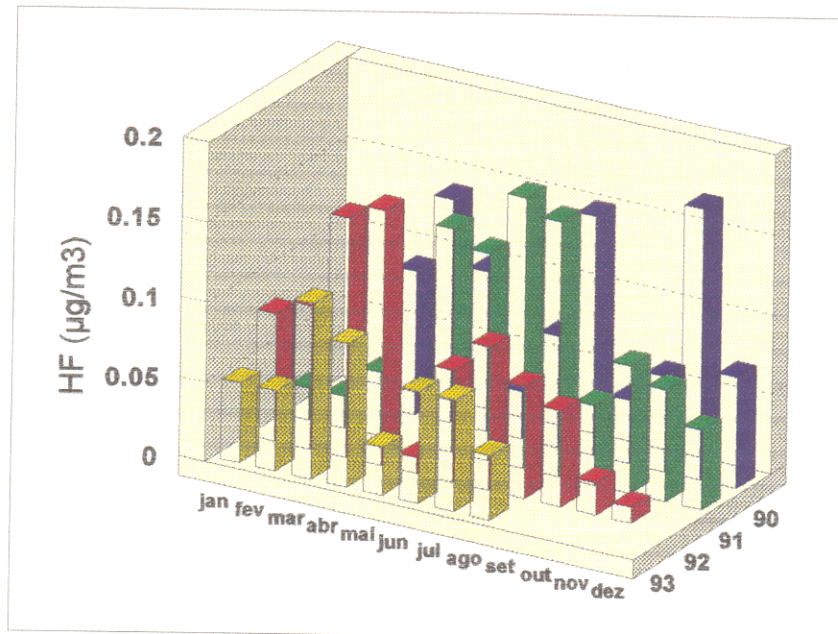


FIGURA 4.28-b - Teores de HF no ar para a estação M6 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (diagrama de barras).

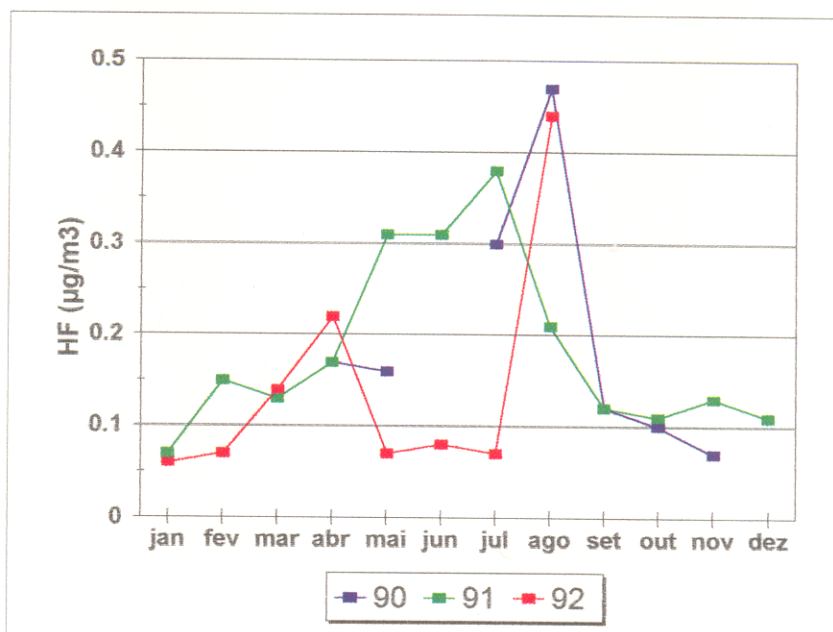


FIGURA 4.29-a - Teores de HF no ar para a estação VC (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Gráfico de linhas).

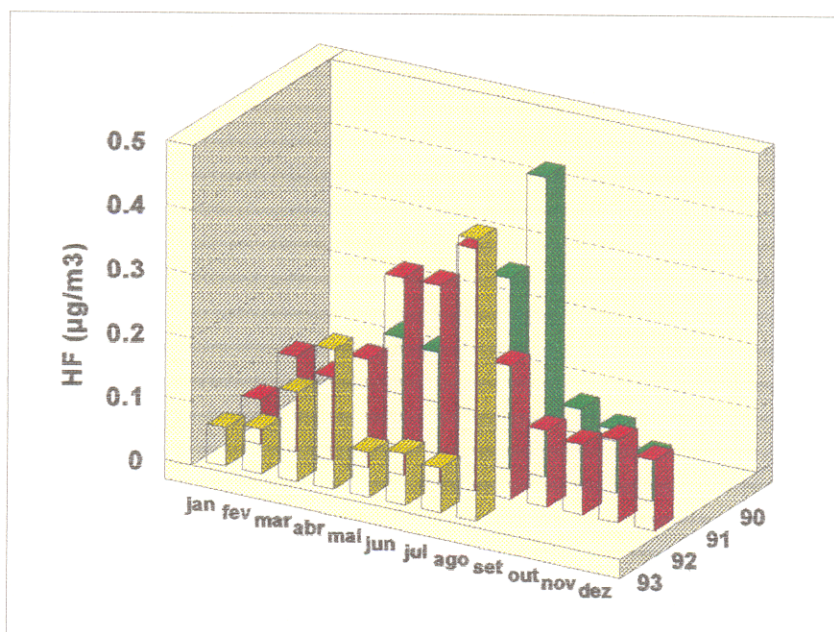


FIGURA 4.29-b - Teores de HF no ar para a estação VC (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (diagrama de barras).

Na análise de correlação feita para as estações de controle em relação ao HF, verifica-se que para o ano de 1992 existe uma correlação entre a estação M1 e M3 ($r = -0.67$) indicando que a medida que aumenta os teores de flúor em M1 há um decréscimo em M3 . Isso deve-se a posição das estações e a direção preferencial dos ventos. Também é verificado uma correlação entre M3 e VC ($r = 0.86$) , ou seja, a medida que aumenta os teores de flúor em M3 , aumentam também em VC (Tabela 4.17). Em 1993, as estações M1 e M2 apresentaram um comportamento inverso, apesar da pouca distancia entre elas ($r = 0,74$) (Tabela 4.17). Com base nestes dados nada pode-se afirmar à respeito da regularidade na distribuição do HF no ar da área em questão. Como outra alternativa, procurou-se verificar a relação entre o HF medido nas estações e o flúor total emitido pela fonte (fábrica). Os resultados obtidos, representados pelos baixos coeficientes de correlação (Tabela 4.17) não permitem qualquer inferência em relação a estas duas variáveis.

TABELA 4.17 - Resultados dos coeficientes de correlação (r) para o HF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

1992	M1	M2	M3	M6	VC
M1	1				
M2	0,11	1			
M3	-0,68	0,12	1		
M6	-0,28	-0,10	0,20	1	
VC	-0,50	-0,04	0,87	0,15	1

TABELA 4.18 - Coeficiente de correlação linear (r) para o ano de 1993, entre os diversos pontos de amostragem.

1993	M1	M2	VC
M1	1		
M2	-0,74	1	
VC	-0,15	-0,13	1

TABELA 4.19 - Resultados dos coeficientes de correlação para o HF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - Relação HF no ar x emissão de HF pela fonte.

ANO	M1	M2	M3	M6	VC
1990	-0,29	0,25	-0,08		
1991	-0,28	-0,29	-0,03	-0,16	
1992	0,29	-0,32	0,01	-0,30	0,45

4.4.2 - Flúor Total

A análise dos gráficos dos dados de emissão aérea para flúor total (Tabela 4.20), no período de 1988 a 1993 mostra que a quantidade emitida de flúor decresce com o tempo. Observando as Figura 4.30-a e 4.30-b, a maior emissão ($3,55 \mu\text{g}/\text{g}$) ocorreu em março de 1990. Este decréscimo é reflexo do sofisticado sistema de controle de emissão de efluentes gasosos e particulados, instalados nas chaminés e tetos dos pavilhões das reduções.

TABELA 4.20 - Emissão de flúor pela fonte ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

	1988	1989	1990	1991	1992	1993
jan	3,19	2,18	1,20	1,33	0,37	1,51
fev	2,36	1,59	1,03	1,36	0,89	1,19
mar	2,19	*	3,74	1,97	1,05	0,86
abr	1,95	1,14	1,44	1,86	0,82	0,73
mai	1,48	1,88	2,68	1,06	1,03	0,84
jun	1,70	1,52	1,26	1,15	1,43	0,83
jul	1,48	1,41	1,42	1,28	1,23	0,51
ago	1,51	1,00	*	0,78	1,43	0,59
set	2,69	1,22	0,96	0,78	1,29	*
out	2,31	1,51	1,84	0,81	1,08	*
nov	1,80	0,66	2,22	0,88	1,17	*
dez	2,88	1,95	*	0,37	1,19	*

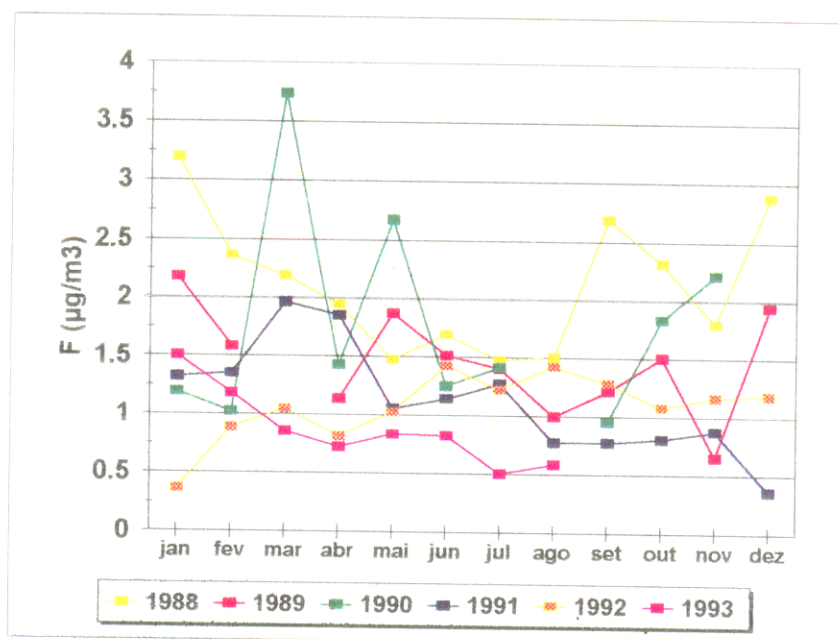


FIGURA 4.30-a - Emissão de flúor total em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (gráfico de linhas).

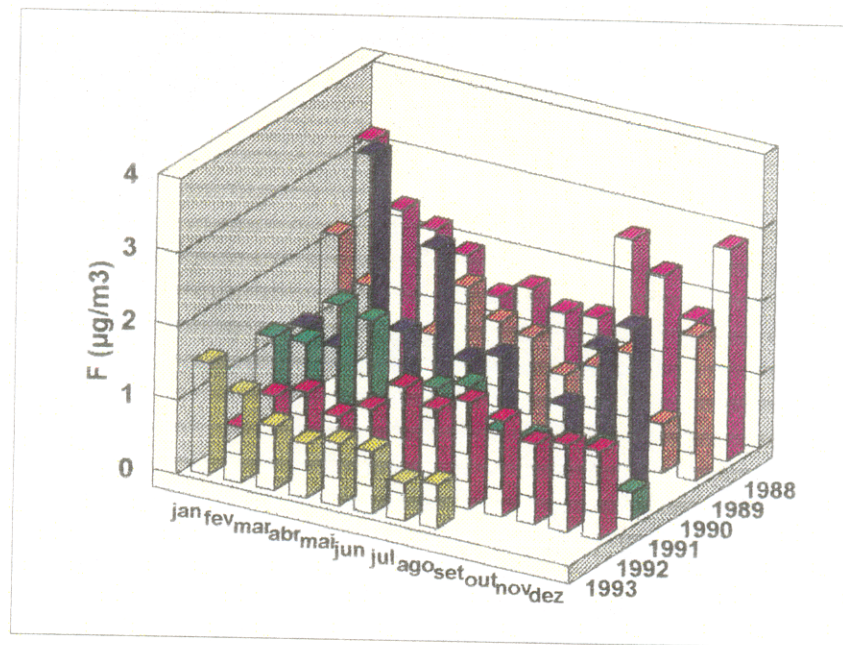


FIGURA 4.30-b - Emissão de flúor total, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (diagrama de barras).

4.5. SINTESE DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES

Com base nos dados obtidos em análises realizadas nos diversos compartimentos de ocorrência do flúor (ar, água, solo e vegetação) é possível traçar-se o quadro descrito a seguir para a área pesquisada.

Quanto à ocorrência e distribuição do flúor no solo, podemos observar que o mesmo ocorre em teores acima do esperado para solos de rochas com uma mineralogia pobre neste elemento,

denotando uma nítida contribuição de flúor por parte do Complexo ALBRÁS/ALUNORTE. Isto ficou bem evidenciado pelo mapa de distribuição dos teores de flúor, cujo padrão concêntrico indica a área próxima ao complexo como sendo a de maior concentração. A baixa correlação dos dados de flúor com os outros elementos comuns ao solo (Al, Fe e Mg), também reforça este aspecto. Ou seja, não há uma origem comum entre esses elementos e o flúor.

Apesar de ocorrer uma nítida diminuição dos teores de flúor no solo com a distância à fonte de emissão (fábrica), este decréscimo não pode ser quantificado com eficiência devido às flutuações nos valores obtidos nos diversos pontos, função das diferentes orientações das estações de observação, algumas distintas da orientação preferencial dos ventos.

Quanto à ocorrência e distribuição do flúor em gramíneas, observou-se que a influência da fábrica é constatada pelos teores comparativamente altos apresentados por algumas amostras. Os maiores teores concentram-se nas vizinhanças da fábrica.

Pode-se observar que há um comportamento cíclico nos teores de flúor absorvidos pelas gramíneas, sendo que o último semestre da maioria dos anos normalmente exibe os maiores teores. Isso ocorre em função destes meses serem mais secos. Observou-se também que houve um aumento dos teores de flúor absorvido pelas gramíneas nos últimos três anos. Este fato está associado, possivelmente, ao aumento na capacidade de produção e ao "blackout" ocorrido no início do ano de 1991. Devido a esse fato, a fábrica de alumínio da ALBRÁS sofreram danos. Foi necessário remover alumínio que estava sendo produzido e o revestimento dos fornos de redução.

Analisando a correlação para os teores de flúor nas gramíneas com a distância à fonte de emissão, podemos, em alguns casos, para os solos, fazer inferências a cerca dos valores dessas duas variáveis. Já a correlação do flúor total emitido com o flúor nas gramíneas não foi possível verificar.

A distribuição espacial dos teores de flúor verificada para as briófitas apresentou comportamento semelhante ao observado nas gramíneas. Já a distribuição espacial dos teores de flúor verificados nos fungos apresentaram um padrão distinto das outras espécies vegetais estudadas, com teores baixos e aparentemente independentes da emissão aérea da fábrica.

Quanto ao flúor nas águas dos rios da área, observou-se uma deteriorização da qualidade dos recursos hídricos. De forma contrária ao observado para as gramíneas, os maiores teores de flúor nas águas foram constatados quase sempre no primeiro semestre de cada ano, com um incremento marcante para os últimos 3 anos de observação. Este fato está associado ao aumento da capacidade de produção da indústria, e uma vez que se tratam de meses chuvosos, onde o flúor emitido deposita-se com a chuva, aumentando a concentração

5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O objetivo deste trabalho, foi uma avaliação preliminar da presença de flúor nos compartimentos ambientais da área estudada. Tendo em vista os resultados obtidos nos capítulos precedentes, pode-se sumarizar as seguintes conclusões:

1 - Quanto a ocorrência e distribuição do flúor no solo, podemos observar que o halo de dispersão restringe-se à área pesquisada, concentrando-se principalmente na porção sul abaixo da fábrica de alumínio da ALBRÁS. As concentrações de flúor para este meio encontram-se, geralmente, abaixo da média para este elemento que é de 200 $\mu\text{g/g}$ (Anexo B). O que pode ser observado, no entanto, é que a fábrica de alumínio contribui nas concentrações de flúor dos solos locais, uma vez que a mineralogia é pobre neste elemento.

2 - As concentrações de flúor em gramíneas nos anos de 1987 a 1990, mantiveram-se, geralmente, dentro dos limites do padrão de qualidade exigidos pela Secretaria de Saúde Pública do Estado do Pará, que admite 40 $\mu\text{g/g}$ de flúor para 12 meses (Anexo B). Os anos de 1991 a 1993 sofreram um acréscimo nas concentrações, em alguns meses ultrapassando a 250 $\mu\text{g/g}$ de flúor. É possível deduzir, que as concentrações de flúor encontradas nas gramíneas indicam, ainda que pequena, a presença de poluição atmosférica provocada pelas emissões da ALBRÁS.

3 - Para fungos e briófitas, nada pode ser concluído, por falta de dados anteriores para estas duas espécies. O que pode ser observado, no entanto, é que as briófitas mostraram maiores valores

e deve ser verificada a possibilidade de utiliza-las como biomarcador.

4 - O flúor nas águas superficiais, sofreu um acréscimo nas concentrações para os últimos anos avaliados, mas manteve-se, geralmente, dentro dos limites do padrão de qualidade permitido pela Secretaria de Saúde Pública do Estado do Pará que é de 1,4 $\mu\text{g/g}$ (Anexo B).

5 - Para as águas subterrâneas, os valores para o mês analisado encontram-se dentro do limite aceitável pela legislação, que também é de 1,4 $\mu\text{g/g}$ (Anexo B).

6 - As concentrações de HF na atmosfera são baixas, embora relevantes. Raramente ultrapassaram, para o período analisado, a 0,8 $\mu\text{g/m}^3$, que é o limite para o padrão de qualidade (Anexo B).

7 - Os maiores teores de flúor para as amostras analisadas, concentram-se próximos à fábrica, e de um modo geral, diminuem com a distância na porção da área abaixo da direção preferencial do vento.

O presente trabalho é um passo na tentativa de quantificar os dados de concentração de flúor produzidos para esta pesquisa e os já existentes, na área de influência da fábrica de alumínio da ALBRÁS, empregando para tanto interpretações geoestatísticas e análise visual. Com o aporte de novos dados e informações, os resultados aqui obtidos poderão sofrer modificações. Os halos de dispersão produzidos através dos mapas de teores para flúor nos meios estudados, bem como todas as interpretações realizadas, são reflexo dos dados disponíveis ou elaborados especialmente para o

presente trabalho mas que, mesmo cercados de cuidados, contém erros analíticos ou de precisão decorrentes, ora do método de obtenção, ora por imprecisão humana. Deve-se lembrar sempre que os valores (resultados) obtidos são principalmente estatísticos, sujeitos a anomalias.

Para trabalhos futuros, entre outras abordagens, recomenda-se: *(i)* estudar os fatores climáticos; *(ii)* realizar amostragens de solo através de uma malha que seja apropriada ao método de tratamento de dados a ser utilizado; *(iii)* determinar os vários tipos de solos; *(iv)* determinar as concentrações de flúor ao longo do perfil do solo; *(v)* realizar amostragens em diferentes estações climáticas; *(vi)* analisar, separadamente, as concentrações de flúor para os diferentes tipos de solo existentes na região e *(vii)* avaliar se a espécie de flúor que se encontra na vegetação é gasoso ou particulado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADLER, P. 1970. **Fluorides and human health**. Geneva. World Health Organization. 170p.
- ALLAWAY, W.H. 1968. Agronomic control over the environmental cycling of trace elements. In: NORMAN, A. G., ed. **Advances in agronomy**. New York, Academic Press. v.20, p. 235-274.
- ALLMANN, R. & KORITNIG, S. 1972. Fluorine. In: WEDEPOHL, K. H. ed, **Handbook of Geochemistry**. V.II/1. Springer-Berlin, Verlag. Ch. 9.
- BABOR, J. A. & ASNÁREZ, J. I. 1974. **Química geral moderna**. Madrid, Editorial Marin. p.550.
- BAILEY, J.C. 1977. Fluorine in granitic rocks and malts: a review. **Chem. Geology**, 19:1-42.
- BARD, A.J. 1975. **Encyclopaedia of electrochemistry of the elements**, New York, Marcel Dekker Inc. v.4. p.43-81.
- BARTH, T.F.W. 1947. On the geochemical cycle of fluorine. **J. Geology**, 55(5):420-426.
- BIGARELLA, J.J. & ANDRADE, G.O. de. 1964. Contribuição sobre a Estratigrafia dos Sedimentos Cenozóicos em Pernambuco (Grupo Barreiras). **Ciências da Terra**, 2:1-14.
- BORCHERT, H. 1952. On the geochemistry of fluorine. **Heidelberger Beitr. Miner. Petrog.** 3(1):26-43.
- BOYLE, D.R. 1976. **The geochemistry of fluorine and its applications in mineral exploration**. London, University of London. 386p. Thesis (Ph.D. In Geology) - Coll. of Sci. and Tech. England, 1976.
- BOWEN, H.J.M. 1979. **Environmental chemistry of the elements**. London, Academic Press. 333p.
- BOWERS, J.M. 1972. The global circulation of halogens in nature. In: INTERNATIONAL GEOLOGY CONGRESS, 24., Montreal, 1972. **Proceedings**. Canada, sect. 10, p.273-281.
- BRASIL-SUDAM. 1984. **Atlas climatológico da amazônia brasileira. Projeto Hidrologia e Climatologia da Amazônia**. Belém, 125p.
- CARPENTER, R. 1969. Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, 33(10):1153-1167.

- CORRENS, C.W. 1956. The geochemistry of the halogens. **Physics and Chemistry of the Earth**, 1:181-233.
- CVRD. 1986. A Companhia Vale do Rio Doce e o alumínio na amazônia. **Rev. CVRD**, v.7, 26(12).
- DURST, R.A. 1969. **Ion-selective eletrodes**. National Bureau of Standards. 314p. (special publication).
- FERAMAN, A.E. 1939. **Geochemistry - geochemistry of individual elements**. v.2. N.K.H.P. - URSS, Leningrad. (Translation R.W. Boyle, Geology. Surv. of Canada).
- FERNANDES, R.S. 1987. Cinturões florestais com finalidade de proteção. In; IBRAM. 1987 **Metodologia Básica e Encaminhamento de Problemas Ambientais nas Industrias**. Vitória, IBRAM. p. 95-99.
- FERREIRA, C.S. 1982. Notas estratigráficas sobre o cenozóico marinho do Estado do Pará. In: SIMP.GEOL. AMAZ, 1., Belém, 1982. **Anais**. Belém, v.1, p. 84-88.
- FLEISCHER, M. & ROBINSON, W.O. 1963. Some prblems in the geochemistry of fluorine. **Royal Soc. of Canada Spec. Plub.** 6:58-75.
- GOES, A.M. 1981. **Estudos sedimentológicos dos sedimentos Barreiras Ipixuna e Itapecuru no nordeste do Pará e nordeste do Maranhão**. Belém, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 55p. Tese (Mestrado em Sedimentologia) - Curso de Pós-Graduação em Sedimentologia, Centro de Geociências, UFPA, 1981.
- GOLDSCHMIDT, V.W. 1954. **Geochemistry**. Oxford Press. 730p.
- GUIMARÃES, G. de A.; BASTOS, J.B.; LOPES, E. de C. 1970. **Métodos de análise física, química e instrumental de solo**. Belém, IPEAN, v.1. n.1. (série: Química de solos).
- HAWKES, H.E. & WEBB, J.S. 1962. **Geochemistry in mineral exploration**. New York, Harper & Row. 415p.
- HAZEN, W.S. 1967. Techniques for analysing mine and mineral - deposit sample and assay data. **Bureau of Mines USA**. (Bulletin, 621.)
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1984. **Mapa planoaltimétrico, folha de Abaetetuba PA (SA.22-X-D-V MI-434)** Belém, Escala 1:1.000.000.
- KATZ, S. 1975. **Odontologia preventiva en accion**. Bueno Aires, Panamericana. 415p.
- KOKUBU, N. 1956. Fluorine in rocks. **Proc. Fac. of Sci. Kyushu Univ**, Ser C, 2(3):96-145.

- KORITNIG, S. 1951. Investigation on the geochemistry of fluorine. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, 11:89-116.
- KORITNIG, S. 1955. A geochemical study of the element fluorine. **Der. Aufschlu.** 6(2):20-24.
- KORITNIG, S. 1963. **On the geochemistry of fluorine in sediments.** Krefeld, Okt. band 10, st.8 231p.
- KRAYNOV, S.R.; RUBEIKAN, V.Z.; KAPRANOV, S.D.; PETROVA, N.G. 1969. Highly alkaline (pH 12) fluosilicate waters in the deeper zones of the Lovozero Massif. **Geochem. Intern**, 6(4)635-640.
- LANGMYHR, F.J. & PAUS, P.E. 1968. The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique. Part 1 - The analysis of silicate rocks. **Anal. Chim. Acta.** 43(3):397-408.
- LARSEN, S & WIDDWSON, A. E. 1971. Soil fluorine. **J. Soil Sci.** 22:210-221.
- LEAL, A.L. 1982. Os primeiros impactos sociais de um polo metalúrgico na amazônia. **Ciências da Terra**, 5(6):49-56.
- LEITHE, W. 1971. **The analysis of air pollutant.** New York, Springer-Verlag. 211p.
- LEYTON, V. 1983. **Avaliação da exposição ocupacional a fluoretos em indústrias de alumínio.** São Paulo, Universidade de São Paulo, Tese (Mestrado). 73p. USP, 1982.
- MAGALHÃES, M. 1982. **Levantamento de poluição com flúor em pastagens de gado situadas nas vizinhanças de olarias, Município de Itaboraí - Estado do Rio de Janeiro.** Niterói, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. 60p. Tese (Mestrado em Geoquímica) - Curso de Pós-Graduação em Geoquímica, Instituto de Química, UFF, 1982.
- McQUARKER, N.R. & GURNEY, M. 1977. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion - selective ion electrode technique. **Analytical Chemistry**, 49(1):53-56.
- MELLOR, J.W. 1958. **Química inorgânica moderna.** Rio de Janeiro, Glória. 1090p.
- MURRAY, J.J. 1986. **El uso correcto de fluoruros en la salud pública.** Ginebra, OMS, 129p.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1971. **Fluorides.** Washington, D.C. Natl. Acad. Sci, Natl. Research Council, Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 295p.
- NEHMI, V.A. 1963. **Química inorgânica dos metais.** 4ed. São Paulo, Duplicadora. 179p.

- NIKOLAEV, N.S.; SUVOROSA, S.N.; GUROVICH, E.I. 1972. **Analytical chemistry of fluorine**. New York, Halsted Press. 380p.
- ORION RESEARCH INCORPORATED. 1987. **Model 94-09,96-09 fluoride/combination fluoride electrodes**. U.S. atent Trademar FFce.ik.
- REINECK, H.E. 1960. **Über die entstehung von linsen und flaserschichten**. Abhdtsch. Wiss. Berlin, Klasse III, Heft 1, p.369-374.
- RENÉ, F. 1971. **Toxicologia**. Lisboa, Fund. Calouste Gulbenkian. 887p.
- RIMA ALBRÁS/ALUNORTE. 1984. **Relatório de Impacto Ambiental**. Belém.
- ROSE, D & MARIER, J.R. 1977. Environmental Fluoride 1977. **Associate Committee of Scientific Criteria for Environmental Quality**. Ottawa, NRCC n. 16081.
- ROSS, R. D. 1972. **Air pollution and industry**. New York, Van Nostrand Reinold Company. 114p.
- SALDANHA, N. 1987. Metodologia de seleção e aplicação de indicadores biológicos em estudos ambientais. In; IBRAM. 1987., **Metodologia Básica e Encaminhamento de Problemas Ambientais nas Industrias**. Vitória, IBRAM. p. 02-15.
- SCHALLER, H.A.; VASCONCELOS, P.N.A.; CASTRO, S.C. 1971. Estratigrafia preliminar da bacia sedimentar da foz do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, 1971. **Anais**. São Paulo, SBG. v.3, p.189-202.
- SERAPHIM, R.H. 1951. **Some aspects of the geochemistry of fluorine**. Massach, Inst. of Techn. Tese (Ph. D), USA. 96p.
- SHAWE, D.R. 1976 Geology and resources of fluorine in the United States. **Geological Survey**.
- STERN, A.C. 1977. Air pollution In: GUDERIAN, A.G., ed. **Engineering control of air pollution**. New York, Academic Press. v.4. p. 237-248.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1970. **Aquatic chemistry**. New York, Wiley-Interscience. 270p.
- TURNER, D.B. 1967. **Training course manual in air pollution**. U.S. Dep. of Health Education an Welfare.
- WALTER, W.; HECK, C.; STAFFORD, B. 1977. Effects on vegetation. In: GUDERIAN, A.G., ed. **Engineering control of air pollution**. New York, Academic Press. v.4. p. 502-510.
- WORL, R.G.; VAN ALSTINE, R.E.; SHAWE, D.R. 1973. Fluorine. In; BROBST, D.A. & PRATT, W.P. ed. **United states mineral resources**. U.S. Geology Survey Prof. Paper 820, p.223-235.

ANEXOS

ANEXO A - Soluções e Reagentes Utilizados.

1. SOLUÇÃO "STOCK" DE FLÚOR (100 PPM F)

Dissolver 2,210 g de NaF previamente seco em um litro de água destilada.

2. TISAB - TAMPÃO DE AJUSTE DE FORÇAS IONICAS TOTAIS

Para 300 ml de água destilada, adicionar 58 ml de ácido acético glacial e 12 g de citrato de sódio di-hidratado. Dissolver e ajustar o pH da solução para 5.2 usando 6N de NaOH. diluir para 1 litro.

3. SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Dissolver 670 g NaOH em água destilada e diluir para 1 litro. Estocar em frasco de polietileno.

ANEXO B - Concentrações Médias e Padrões de Qualidade para o Flúor

Concentração Média De Flúor Nos Ambientes						
Litosfera	Rochas Igneas ($\mu\text{g/g}$)			Rochas Sedimentares ($\mu\text{g/g}$)		
	Ultramáficas	Máficas	Félsicas	Calcáreos	Arenitos	Folhelhos
	100	370	800	220	180	800
Hidrosfera	Água doce (mg/l)			Água do Mar (mg/l)		
	5 - 100			1300		
Pedosfera	Solos ($\mu\text{g/g}$)					
	200					
Atmosfera	Ar ($\mu\text{g/m}^3$)					
	0,8					
Biosfera	Animais			Vegetais		
	depende do tipo de tecido			depende da espécie		

Fonte: BOWEN (1979)

Padrões de Qualidade para Flúor				
HF no Ar ($\mu\text{g/m}^3$)	12 horas	24 horas	7 dias	30 dias
	3,7	2,9	1,7	0,84
F em Gramíneas ($\mu\text{g/g}$)	12 meses	2 meses consecutivos	1 vez em dois meses consecutivos	
	40	60	80	
F na Água (mg/l)	Água Superficial		Água Subterrânea	
			0,6 - 1,7	

Secretaria do Estado de Saúde Pública (PA)