

**FERNANDA GONÇALVES DA CUNHA**

**ESTUDO DA POSSIBILIDADE DE PROSPECÇÃO BIOGEOQUÍMICA PARA  
FLUORITA NA REGIÃO DE TANGUÁ, ITABORAÍ, RIO DE JANEIRO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-  
Graduação em Geociências da Universidade  
Federal Fluminense, como requisito parcial  
para obtenção do Grau de Mestre.  
Área de Concentração: Geoquímica

**Orientador: Prof. Dr. JOHN E. L. MADDOCK**

NITERÓI

1995

- População B: corresponde à população inferior, que está relacionada às amostras de *Astrocaryum* e possivelmente, às folhas jovens e velhas de *Attalea*, que concentram baixos teores de flúor (concentrações entre 1,8 e 22 ppm de flúor). Essa população corresponde a 84% do total dos dados.

A população A, possivelmente, está mais relacionada com os veios de fluorita e pode ser interpretada com população anômala e a B, como "background".

Tab.15 - Parâmetros estimados das populações A e B, das concentrações de flúor no grupo de todas as palmeiras amostradas na área da mina de fluorita, a partir da figura 20.

POPULAÇÃO	PROPORÇÃO (%)	NÚMERO DE AMOSTRAS	X	S
A: anomalia	16	21	77,6	87,6
B: "background"	84	108	7,2	4,04
A + B	100	129		

X - média aritmética

S - desvio padrão

C972 Cunha, Fernanda Gonçalves da  
Estudo da possibilidade de prospecção  
biogeoquímica para fluorita na região de Tanguá,  
Itaboraí, Rio de Janeiro/Fernanda Gonçalves da  
Cunha.- Niterói: [s.n.], 1995.  
167f.  
Dissertação (Mestrado em Geociências  
(Geoquímica)) - Universidade Federal  
Fluminense, 1995.  
Bibliografia: f. 161-167.  
1. Geoquímica. 2. Prospecção Biogeoquímica.  
2. Flúor. 3. Fluorita. 4. Tanguá, RJ. I. Título

CDD 551.9

FERNANDA GONÇALVES DA CUNHA

ESTUDO DA POSSIBILIDADE DE PROSPECÇÃO BIOGEOQUÍMICA PARA FLUORITA  
NA REGIÃO DE TANGUÁ, ITABORAÍ, RIO DE JANEIRO.

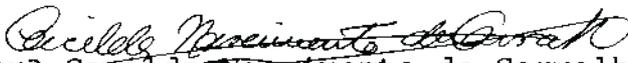
Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Geociências-Área de Concentração Geoquímica.

Aprovada em novembro de 1995.

Banca Examinadora:



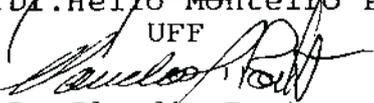
Prof. Dr. John Edmund Lewis Maddock - Orientador  
UFF



Prof.ª Dr.ª Cecília Nascimento de Carvalho  
UFF



Prof. Dr. Hélio Monteiro Penha  
UFF



Prof. Dr. Cláudio Porto  
UFRJ

Niterói  
13/11/1995

A meus filhos Renato e Sílvia,  
Ao meu marido Raul Vicente,  
pela confiança, estímulo e amor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM a oportunidade à mim concedida e por ter oferecido toda a infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Meus agradecimentos ao Curso de Pós-Graduação em Geoquímica da UFF, principalmente ao Prof. Dr. John Maddock, orientador deste projeto.

Desejo expressar também meus agradecimentos aos químicos, técnicos e auxiliares de laboratório do Laboratório de Análises Minerais de CPRM - LAMIM, especialmente aos químicos Célia Maria Tinoco e Ewerton Gouvea, que muito me incentivaram e apoiaram na realização das análises químicas e ao Acyr da Luz e Sérgio Benevides, que me auxiliaram nos trabalhos de laboratório, sempre prestativos, providenciando o material de laboratório necessário a realização das análises.

Agradeço ao geoquímico Dr. Gilberto Machado, chefe da Divisão de Geoquímica do Departamento de Geologia da CPRM, pelo apoio, incentivo e ajuda na execução deste trabalho, principalmente nas etapas de campo.

Agradeço também ao Sr. José Maria Coelho Costa, dono da Empresa de Mineração Tanguá - EMITANG, pela acolhida carinhosa e pelo apoio oferecido na área de trabalho e ao geólogo Raul Rodrigues Valle, responsável pelos trabalhos de geologia exploratória na mina de fluorita, pelo incentivo e apoio no trabalho de reconhecimento da área.

Meus agradecimentos as bibliotecárias do Centro de Documentação da CPRM - CEDOT e aos desenhistas do Centro de Cartografia da CPRM - CECAR, pela eficiência e ajuda que me prestaram.

Quero agradecer também a Prof<sup>a</sup> Cacilda Nascimento de Carvalho pela leitura crítica, sugestões e ajuda no tratamento estatístico dos dados e ao Prof. Hélio Monteiro Penha pela leitura crítica e sugestões a este trabalho.

Desejo agradecer, ainda, a Fátima da Conceição Ramos e Nely Nunes Lima, secretárias do Departamento de Geologia da CPRM, pelo carinho, atenção e presteza nos serviços administrativos necessários ao desenvolvimento deste projeto.

Meus agradecimentos a Neide Maria da Graça, bibliotecária do Departamento de Geoquímica do Instituto de Química da UFF, pelas correções finais das citações bibliográficas.

Agradeço ao Geraldo do Carmo Neves pela ajuda no "Abstract" e ao Martin Elias Dias, pelo apoio e ajuda na impressão deste trabalho.

Minha gratidão ao meu marido, Raul Vicente Tardin Costa, pela paciência e ajuda nas diversas fases do desenvolvimento deste projeto.

E a todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado, meu muito obrigado.

## SUMÁRIO

<u>FOLHA DE APROVAÇÃO</u> .....	3
<u>AGRADECIMENTOS</u> .....	5
<u>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</u> .....	11
<u>LISTA DE TABELAS</u> .....	14
<u>RESUMO</u> .....	17
<u>ABSTRACT</u> .....	18
<u>INTRODUÇÃO</u> .....	19
<u>OBJETIVOS</u> .....	23
<u>1 - CONCEITOS GERAIS</u>	
<u>1.1 - O CICLO BIOGEOQUÍMICO</u> .....	25

1.2 - EQUILÍBRIO DINÂMICO DOS ELEMENTOS TRAÇO NOS SOLOS.....	28
1.3 - NUTRIÇÃO DAS PLANTAS.....	31
1.4 - A GEOQUÍMICA DO FLÚOR.....	40
1.5 - O FLÚOR NOS SOLOS.....	44
1.6 - O FLÚOR NAS PLANTAS.....	50
1.7 - USOS DA FLUORITA E COMPOSTOS DE FLÚOR.....	61
<b>2 - <u>ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA REGIÃO DE TANGUÁ</u></b>	
2.1 - ÁREA E LOCALIZAÇÃO.....	63
2.2 - ACESSO.....	64
2.3 - RELEVO E HIDROGRAFIA.....	65
2.4 - CLIMA, SOLO E VEGETAÇÃO.....	66
2.5 - ASPECTOS GEOLÓGICOS.....	71

2.6 - O FLÚOR NA REGIÃO DE TANGUÁ.....	75
<b>3 - <u>MATERIAIS E MÉTODOS</u></b>	
3.1 - MATERIAIS.....	78
3.2 - MÉTODOS.....	80
3.2.1 - <u>Reconhecimento da área</u> .....	81
3.2.2 - <u>Amostragem Preliminar e Determinação Química</u> .....	83
3.2.3 - <u>Amostragem Sistemática</u> .....	86
3.2.3.1 - Espécies Vegetais Amostradas.....	89
3.2.3.2 - Amostras Coletadas.....	92
3.2.4 - <u>Determinação Química</u>	
3.2.4.1 - Preparação das Amostras para Análise.....	95
3.2.4.2 - Metodologia de Análise Química.....	96

3.2.4.3 - O Instrumento de Análise: O Eletrodo Seletivo para íons Fluoreto.....	101
3.2.4.4 - A Curva de Calibração.....	105
3.2.4.5 - Análise das Amostras.....	109
3.2.5 - <u>Análise dos dados</u> .....	113
4 - <u>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS</u>	
4.1 - APRESENTAÇÃO DOS DADOS.....	118
4.2 - HISTOGRAMAS.....	127
4.3 - ANÁLISE DE GRUPAMENTO	
4.3.1 - <u>Amostras das Palmeiras na Área da Mina de Fluorita</u> .....	135
4.3.2 - <u>Amostras da Palmeira Attalea na Área da Mina de Fluorita</u> .....	138
4.3.3 - <u>Amostras da Palmeira Astrocaryum na Área da Mina de Fluorita</u> .....	141
4.4 - GRÁFICOS DE PROBABILIDADE.....	144

4.5 - TESTE "t" DE "STUDENT".....	156
5 - <u>CONCLUSÕES E AVALIAÇÃO</u> .....	158
6 - <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	161

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo Biogeoquímico.....	27
Figura 2 - Representação Diagramática do Equilíbrio Dinâmico que Ocorre nos Solos.....	30
Figura 3 - Corte Transversal de uma Raiz Primária.....	37
Figura 4 - Bioacumulação dos Elementos Traço em Plantas.....	38
Figura 5 - Potenciais Iônicos de Alguns Elementos Químicos.....	43
Figura 6 - Adsorção de Flúor no Solo e Argilas em Função do pH.....	49
Figura 7 - Mapa da Localização Geográfica da Área em Estudo.....	68
Figura 8 - Mapa Geológico da Área Estudada.....	74
Figura 9 - Curva de Calibração do Eletrodo Seletivo para Íons Fluoreto.....	108

Figura 10 - Variação das Médias Aritméticas Versus Coeficiente de Variação (CV) das Amostras em Duplicatas e Triplicatas na Área em Estudo.....	112
Figura 11 - Mapa de Amostragem e de Teores de Flúor das Amostras Estudadas.....	122
Figura 12 - Histograma da Concentração Média de Flúor das Amostras de todas as Palmeiras na Área da Mina de Fluorita.....	130
Figura 13 - Histograma da Concentração Média de Flúor nas Amostras das Palmeiras Coletadas Fora da Área da Mina de Fluorita.....	130
Figura 14 - Histograma da Concentração Média de Flúor nas Amostras de Attalea na Área da Mina de Fluorita.....	131
Figura 15 - Histograma da Concentração Média de Flúor nas Amostras de Astrocaryum na Área da Mina de Fluorita.....	131
Figura 16 - Histograma da Concentração Média de Flúor nas Amostras de Attalea (folhas velhas), Dentro e Fora da Área da Mina de Fluorita.....	132
Figura 17 - Dendograma dos Grupamentos das Amostras das duas Palmeiras na Área da Mina de Fluorita.....	137

Figura 18 - Dendograma dos Grupamentos das Amostras da Palmeira Attalea na Área da Mina de Fluorita.....	140
Figura 19 - Dendograma das Amostras de Astrocaryum na Área da Mina de Fluorita.....	143
Figura 20 - Gráfico de Probabilidade para as Concentrações de Flúor em todas as Amostras das Palmeiras na Área da Mina EMITANG.....	146
Figura 21 - Gráfico de Probabilidade para as Concentrações de Flúor na Palmeira Attalea na Área da Mina EMITANG.....	149
Figura 22 - Gráfico de Probabilidade para as Concentrações de Flúor na Palmeira Astrocaryum na Área da Mina EMITANG.....	152
Figura 23 - Gráfico de Probabilidade para as Concentrações de Flúor na Palmeira Attalea (Folhas Velhas) nas Áreas da Mina EMITANG e Fora da Mina EMITANG.....	155

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Interações entre os Elementos Maiores e os Elementos Traço em Plantas.....	39
Tabela 2 - Abundância de Flúor na Crosta Terrestre, nas Rochas (ppm), Solo (ppm) e Água de Rio (ppb).....	46
Tabela 3 - Concentração Média do Flúor Encontrada em Diversos Tipos de Solo do Mundo.....	47
Tabela 4 - Teores de Flúor em Plantas que Cresceram em Áreas Contaminadas.....	48
Tabela 5 - Concentrações de Flúor na Alimentação e Plantas Forrageiras.....	51
Tabela 6 - Concentrações de Flúor em Solo e Plantas em Áreas não Mineralizadas e não Contaminadas.....	52
Tabela 7 - Classificação dos Elementos Químicos Encontrados nas Plantas.....	56

Tabela 8 - Resultados da Amostragem Preliminar na Área da Mina de Fluorita..	85
Tabela 9 - Número de Amostras Coletadas na Área do Estudo.....	94
Tabela 10 - Concentrações Médias de Flúor - Attalea Geraensis - Mina EMITANG.....	123
Tabela 11 - Concentrações Médias de Flúor - Astrocaryum Aculeatissimum - Mina EMITANG.....	124
Tabela 12 - Concentrações Médias de Flúor - Amostragem Fora da Área da Mina EMITANG.....	125
Tabela 13 - Faixas de Concentração de Flúor nos Grupos de Palmeiras Amostradas na Área de Estudo.....	126
Tabela 14 - Sumário Estatístico dos Grupos das Amostras Estudadas.....	133
Tabela 15 - Parâmetros Estimados das Populações A e B, das Concentrações de Flúor para o Grupo de todas as Palmeiras Amostradas na Área da Mina de Fluorita.....	145

Tabela 16 - Parâmetros Estimados das Populações A e B, das Concentrações de Flúor no Grupo da Palmeira Attalea Amostrada na Área da Mina de Fluorita.....	148
Tabela 17 - Parâmetros Estimados das Concentrações de Flúor no Grupo da Palmeira Astrocaryum, na Área da Mina de Fluorita.....	151
Tabela 18 - Parâmetros Estimados das Populações A e B, das Concentrações de Flúor no Grupo da Palmeira Attalea (Folhas Velhas), nas Áreas Dentro e Fora da Mina de Fluorita.....	154
Tabela 19 - Resultado do Teste “t” de “Student” nos Grupos de Amostras Coletadas na Área Estudada.....	157

## RESUMO

Neste trabalho objetivou-se aplicar a Biogeoquímica, numa área com mineralização conhecida de fluorita, no Distrito de Tanguá, Município de Itaboraí, no Estado do Rio de Janeiro, para observar qual espécie vegetal nativa apresenta melhores indicações para ser utilizada como meio de amostragem para flúor.

Na área da mina de fluorita da EMPRESA DE MINERAÇÃO TANGUÁ LTDA - EMITANG, duas espécies nativas de vegetação, *Astrocaryum Aculeatissimum* (Schott) Burret e *Attalea Geraensis* Barb. Rodr., foram selecionadas para análise de flúor, usando o eletrodo seletivo para íons fluoreto. Os resultados obtidos, na matéria seca das folhas das espécies vegetais, foram tratados estatisticamente, com o objetivo de que a precisão e a validade de nossas hipóteses pudessem ser testadas. Os resultados analíticos do material seco das folhas de *Astrocaryum Aculeatissimum* e *Attalea Geraensis* mostram que as duas espécies vegetais concentram flúor, porém de maneira diferente. As folhas de *Attalea* apresentam teores bem mais altos do que as de *Astrocaryum*.

Também observou-se, que as folhas mais velhas dessas duas espécies vegetais concentram mais flúor do que as folhas mais jovens.

Ficou evidente, ainda, que as amostras de folhas velhas de *Attalea* coletadas na área da mina de fluorita concentram mais flúor do que aquelas coletadas em área fora da mina.

Os teores de flúor encontrados nas folhas das espécies vegetais estudadas estão, em geral, segundo Forbes et al (1974), Beus e Grigorian (1978), Bowen (1979) e Kabata-Pendias e Pendias (1986), dentro da faixa de concentração (5-30 ppm) de flúor em plantas, considerada normal. Porém, constatou-se que o "background" na vegetação estudada é de 1,5 a 20 ppm de flúor e que 44% das amostras de folhas velhas de *Attalea* (espécie vegetal que mais concentrou flúor) coletadas na área da mina de fluorita, apresentam teores entre 20 e 420 ppm de flúor. Essas amostras estão, na maioria das vezes, próximas ou em cima das venulações de fluorita.

Com estes resultados, pode-se afirmar que as concentrações de flúor nas espécies vegetais analisadas, demonstraram ser a região de Tanguá afetada por mineralização de fluorita e que a Biogeoquímica é eficaz como metodologia de pesquisa, no sentido de dar uma contribuição à prospecção geoquímica de flúor.

Geoquímica, Prospecção Biogeoquímica, Flúor, Fluorita, Tanguá (RJ)

## ABSTRACT

The objective of this work was to apply the Biogeochemistry in areas already known as anomalous for fluorine, on boundaries of fluorite mine, in Tanguá District, Itaboraí, State of Rio de Janeiro, to observe which native vegetable species present the best indications to be used as fluorine sampling way.

In the fluorite mine area of EMPRESA DE MINERAÇÃO TANGUÁ LTDA - EMITANG, two native species of vegetation, *Astrocaryum Aculeatissimum* (Schott) Burret and *Attalea Geraensis* Barb. Rodr., were selected for fluorine analyses, using the selective fluorine electrode. A statistical evaluation was made using the results from the dry matter of the leaves of these vegetable species, with the purpose of testing the accuracy and validity of our hypothesis.

The analytical results of the dry matter of *Astrocaryum Aculeatissimum* and *Attalea Geraensis* leaves show that the two species concentrate fluorine, however in a different way. *Attalea* leaves show higher fluorine concentration than *Astrocaryum* leaves.

Also it was observed that the older leaves of these two vegetable species concentrate more fluorine than the younger ones.

It became evident that the *Attalea* old leaves samples collected in the fluorite mine area concentrate more fluorine than those collected outside the mine area.

The concentrations of fluorine in the vegetable species are usually, according to Forbes et al (1974), Beus e Grigorian (1978), Bowen (1979) e Kabata-Pendias e Pendias (1986), within the normal range of fluorine concentration. However, the "background" in the vegetation analysed is 1,5 to 20 ppm of fluorine and 44% of *Attalea* old leaves samples (vegetable species that most concentrated fluorine) collected in fluorite mine area show concentrations of 20 to 420 ppm of fluorine. These samples are usually near or over the fluorite veins.

Based on those results, it can be said that the fluorine concentrations in the vegetable species analysed, demonstrated that Tanguá region is affected by fluorite mineralization and that the Biogeochemistry is effective as a methodology of research, in the sense of giving a contribution to fluorine geochemical prospecting.

Geochemistry, Biogeochemistry Prospecting, Fluorine, Fluorite, Tanguá (RJ)

## INTRODUÇÃO

Segundo Hawkes & Webb (1962), em 1930, Goldschmidt, pioneiro da Geoquímica, fez uma observação de que o húmus no solo da floresta era enriquecido em certos elementos traço. Então, ele deduziu que esses elementos traço corresponderiam ao enriquecimento dos elementos nas plantas, das quais esse húmus era derivado. Ele fez a primeira sugestão para análise vegetal como meio de prospecção. Após alguns anos, esse método ficou conhecido como Biogeoquímica, terminologia dada pelo geoquímico russo Vernadsky.

Mais de 60% da superfície emersa do planeta é coberta por vegetação, sendo quase 40% dominada por florestas (Woodell, 1978, apud Paradella & Bruce, 1989). A utilização da vegetação como guia para estudos ambientais envolve a resposta da planta ao ambiente, e através da Biogeoquímica, estaria ligada ao uso das concentrações de elementos minerais no solo.

É progressivo o avanço da Biogeoquímica como metodologia de trabalho, usada com grande sucesso em todo o mundo.

Segundo Hawkes & Webb (op.cit.), Malyuga (1964), Brooks (1972), Purves (1977), Kabata-Pendias & Pendias (1986) e Paradella & Bruce (op.cit.), a

detecção de uma concentração mineral através da Biogeoquímica, é baseada, fundamentalmente, em princípio simples. O sistema radicular do vegetal, em contato com as soluções do solo, agiria como um mecanismo de amostragem, fornecendo informações sobre as características composicionais do substrato rochoso, e, eventualmente, sobre a presença de alguma anomalia mineral.

Ginzburg (1960), Brooks (op.cit.) e Rose et al (1979) definem o método biogeoquímico, como sendo o estudo da composição química das cinzas de vegetais.

Malyuga (op.cit.) diz ainda, que a Biogeoquímica utilizada para prospecção mineral, consiste na interpretação de um grupo de fenômenos naturais, que não são levados em conta para outros métodos de prospecção geoquímica, tais como o aumento do conteúdo de elementos nas cinzas de vegetais ocorrentes sobre mineralizações.

Levinson (1974) enfatiza que a Biogeoquímica é uma metodologia importante para a detecção de depósitos minerais não aflorantes, por meio de análises químicas de vegetais, onde o acúmulo de elementos não produz nenhum efeito morfológico ou fisiológico visível.

Dunn (1987) diz que análises químicas em vegetação vêm sendo bastante úteis na estimativa da composição do leito rochoso e na indicação das zonas de mineralizações.

Os resultados da pesquisa biogeoquímica têm enfatizado o fato de que os dados obtidos dessas investigações não são, necessariamente, aplicáveis de modo generalizado, e sim, de significado local.

As plantas são agentes acumuladores e concentradores de certos elementos em suas células. O quanto ela acumula ou concentra, depende de fatores biológicos e do solo do lugar onde a planta vive. Soluções intersticiais no solo dissolvem e extraem os componentes inorgânicos presentes, de acordo com a solubilidade de cada elemento.

Dentre os métodos usualmente empregados nos estudos geoquímicos, no Brasil, poucas são as referências sobre a utilização da vegetação como indicador de solos geoquimicamente anômalos, no que diz respeito a elementos traço. Temos, porém, conhecimento de alguns estudos realizados, utilizando o método biogeoquímico na prospecção mineral, em área mineralizada a cobre (Bahia e Rio Grande do Sul) e a zinco (Minas Gerais). Estes estudos levaram à conclusão de que o método biogeoquímico é eficaz, retratando a mineralização sub-aflorante, de modo similar à geoquímica dos solos. Em termos de amostragem, a prospecção biogeoquímica demonstrou ser mais abrangente, conseqüentemente mais representativa, do que os solos.

É importante observar que, na grande maioria das vezes, os estudos biogeoquímicos são realizados para prospecção biogeoquímica, cujo objetivo é identificar e/ou delimitar áreas mineralizadas com minerais metálicos, que são,

portanto, elementos formadores de cátions. O flúor forma ânions, seu comportamento no metabolismo vegetal, em comparação com o dos metais, poderá ser diferente.

A fluorita ocorre normalmente em veios, e se esses veios forem muito estreitos, sua localização fica dificultada. Os estudos de prospecção geoquímica para fluorita, em geral, e principalmente no Brasil (Santa Catarina e Rio de Janeiro), mostraram que levantamentos geoquímicos por amostragem de sedimentos de corrente e água de riachos, não conseguem localizar as ocorrências de fluorita em veios, com a precisão necessária (Maddock & Dias, 1989), como também, em levantamentos geoquímicos por amostragem de solos, em escala de detalhe (1:25.000), mostraram deslocamentos das anomalias em relação aos veios de fluorita, não oferecendo uma boa indicação da presença da mineralização (Martins et al, 1982).

## OBJETIVOS

No presente estudo objetivou-se:

(1) aplicar a Biogeoquímica, numa área com mineralização conhecida, de fluorita, no Estado do Rio de Janeiro;

(2) observar, considerando os fatores como tipo de planta, sua densidade e distribuição, qual a espécie que apresenta melhores indicações para ser utilizada como meio de amostragem para flúor;

(3) fornecer subsídios básicos para a aplicação da Biogeoquímica, como metodologia de pesquisa, no sentido de dar uma contribuição à prospecção geoquímica e estudos ambientais.

Em Tanguá foram feitos estudos geoquímicos para flúor em rochas, solos, sedimentos de corrente e água, pelo Departamento de Recursos Minerais-DRM, do Estado do Rio de Janeiro, através da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-CPRM, em 1981.

Maddock & Dias (1989) utilizaram o método hidrogeoquímico para prospecção de flúor em áreas mineralizadas com fluorita, em Tanguá. Foram feitas também, naquele estudo, análises químicas para flúor em algumas folhas de gramíneas da região, que indicaram variações nas concentrações de flúor.

A hipótese a ser testada é que algumas espécies de vegetação, representativas da região, isto é, que ocorrem em toda a extensão da área do projeto, concentram flúor. Dentre essas espécies, espera-se que uma delas possa melhor representar e expressar quantitativamente ou qualitativamente as variações dos teores de flúor, em relação a diferentes distâncias dos veios mineralizados.

Robinson & Edgington (1946), Cannon (1960) e Brooks (1972) mostraram em seus estudos que ocorre uma tendência das sementes e das frutas concentrarem muito menos flúor do que as folhas e raízes das várias plantas analisadas. Sendo assim, objetivou-se fazer análises química nas folhas das amostras da espécie vegetal escolhida como sendo aquela representativa da área do projeto.

## 1 - CONCEITOS GERAIS

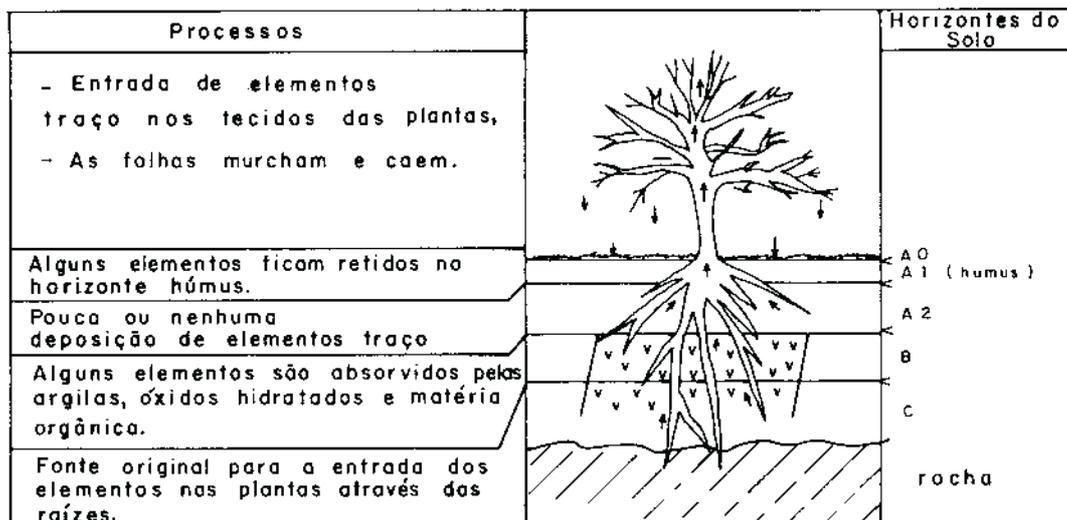
### 1.1 - O CICLO BIOGEOQUÍMICO

O processo biogeoquímico de circulação dos elementos químicos no solo e plantas terrestres ocorre na seguinte ordem: rocha → solo → plantas → solo.

Sob condições normais, de acordo com as leis de energia desenvolvida na superfície terrestre, o solo residual é formado pelos elementos químicos provenientes de uma rocha "mãe", tais como Si, Ca, Mg, K, P, S, Fe, Mn e outros, que são absorvidos pelas plantas e retornam ao solo, quando elas morrem e se decompõem.

A acumulação de elementos no horizonte superficial húmico do solo é, principalmente, função da vegetação que cobre este solo. O mecanismo envolve a entrada dos elementos através do sistema radicular, seu transporte para as partes aéreas da planta e finalmente a deposição dos complexos e dos íons nas folhas ou ramos. Quando as folhas caem e murcham, os componentes mais solúveis são levados pela água da chuva e são reciclados através do perfil do solo. Os componentes insolúveis ou fracamente solúveis são retidos no horizonte

húmico do solo. O efeito cumulativo desse processo produz um enriquecimento significativo de certos elementos no horizonte superficial do solo. A seqüência desses eventos é conhecido como ciclo biogeoquímico e está ilustrado na figura



 Área mineralizada

Fig.1 Ciclo biogeoquímico ( Segundo Hawkes e Webb, 1962 )

## 1.2 - EQUILÍBRIO DINÂMICO DOS ELEMENTOS TRAÇO NOS SOLOS

O solo compreende um sistema dinâmico, no qual numerosas reações químicas ocorrem simultaneamente. O ambiente do solo está mudando constantemente, devido às flutuações de temperatura, crescimento de raízes, respiração dos microrganismos, trocas nos níveis de  $O_2$  e  $CO_2$ , alterações nos níveis de umidade, etc. (Lindsay, 1972). Tais trocas são necessárias para que haja sempre nutrientes disponíveis para as plantas.

A maneira como as fases sólidas inorgânicas interagem com outros componentes do solo é ilustrada na figura 2.

Na figura 2, as soluções que percolam o solo estão representadas como ponto inicial do diagrama.

As plantas removem o elemento traço da solução do solo (reação 1). Se esse elemento traço está retido no solo sob a forma de complexo, ocorre desorção parcial desse elemento traço (reação 4).

O empobrecimento de elementos traços na solução do solo, também é compensado por minerais e precipitados que são dissolvidos (reação 6), restabelecendo a composição da solução do solo e ressaturando o solo empobrecido nas trocas locais (reação 3).

Concomitantemente, microrganismos podem remover elementos traço da solução do solo durante suas atividades metabólicas (reação 7); e/ou durante a decomposição de matéria orgânica, nutrientes podem retornar à solução do solo (reação 8). Durante as reações 7 e 8, as relações de equilíbrio no solo podem ser modificadas devido à energia metabólica desses organismos.

É conhecido que os elementos traço que ocorrem no solo, através de suas propriedades termodinâmicas, tendem ao equilíbrio em relação às soluções que percolam o solo. A solubilidade de cada elemento afeta a sua disponibilidade no solo.

Um mineral em determinado ambiente pode ser estável e precipita, mas em outro, pode ser instável e se dissolve, entrando na solução do solo.

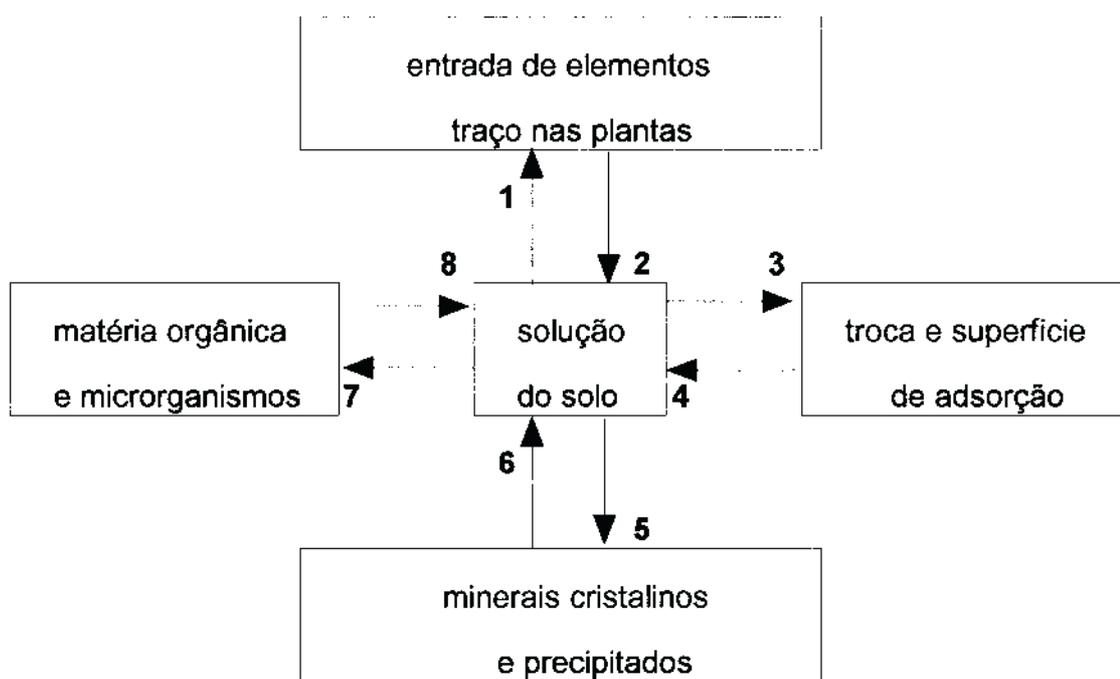


Fig. 2 - Representação diagramática do equilíbrio dinâmico que ocorre nos solos. ( Lindsay, 1972)

### 1.3 - NUTRIÇÃO DAS PLANTAS

A entrada de elementos minerais nas plantas, refletida através de anomalias biogeoquímicas, é um processo muito complexo.

As principais fontes dos elementos traço encontrados nas plantas são as soluções nutrientes que percolam os horizontes do solo e/ou os minerais argilosos do solo, que adsorvem os elementos traço. Um dos fatores mais importantes, que determina a disponibilidade dos elementos traço nas plantas é a constituição do solo. Em geral, as plantas prontamente absorvem os elementos traço que estão dissolvidos nas soluções do solo, sob forma iônica e/ou de complexos. Essa absorção é usualmente operada em muito baixas concentrações. A intensidade de absorção varia para cada espécie de planta e seu estágio de crescimento (Malyuga, 1964, Purves, 1977 e Kabata-Pendias & Pendias, 1986).

A disponibilidade do elemento no solo é função, principalmente, do pH do solo, potencial redox, capacidade de troca iônica e a presença de agentes complexantes (Hawkes & Webb, 1962).

A superfície raiz-minerais argilosos do solo mostra uma alta capacidade de troca iônica (ibid).

A fração solúvel do flúor disponível no solo é assimilada passivamente pelas raízes e, aparentemente, é facilmente transportada na planta.

A absorção passiva (não metabólica) de elementos traço é a difusão de íons da solução do solo para o interior do endoderma da raiz, sem necessidade de um controle por processos metabólicos dentro das raízes (Kabata-Pendias & Pendias, op.cit.).

O destino metabólico e o papel de cada elemento traço na planta podem ser caracterizados pelas relações dentro de alguns processos básicos, tais como:

- (1) entrada (absorção) e transporte dentro da planta;
- (2) processos enzimáticos;
- (3) concentrações e forma de ocorrência;
- (4) deficiência e toxicidade;
- (5) competição e interação de íons.

A planta reage, muitas vezes, a uma deficiência ou excesso de um elemento traço, durante seus ciclos de desenvolvimento, acontecendo, até mesmo, haver uma adaptação e tolerância ambiental (Kabata-Pendias & Pendias, op.cit.).

Segundo Montojos (1972), é por meio dos pêlos absorventes ou radiculares que se dá a absorção de água e sais minerais pela planta, os quais

são daí transportados para os outros órgãos da planta, através do sistema de condução, constituído pelos vasos do xilema. Desde que os íons não se acumulam na região onde são absorvidos, terão que atravessar, além da epiderme, o córtex, a endoderme e algumas células do cilindro central para atingir o xilema. No xilema, a condução dos sais minerais é inteiramente passiva e realizada pela corrente transpiratória até a parte aérea da planta. (Figura 3)

O mecanismo de absorção dos elementos traço pelas raízes, envolve vários processos:

- (1) troca iônica pelas raízes;
- (2) efeito rizosfera;
- (3) transporte dentro das células, por agentes quelantes ou carreadores.

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (op.cit), os elementos traço mais facilmente disponíveis para as plantas, são, em geral, aqueles que são adsorvidos pelos minerais argilosos, especialmente montmorilonita e illita.

A habilidade de diferentes plantas para absorver elementos traço varia grandemente. Comparando-se, em larga escala, o índice de bioacumulação para cada elemento, vemos a figura 4, onde observa-se a formação de uma tendência geral. Na formação dessa tendência, a distribuição dos elementos varia de acordo com o sistema solo-planta.

O índice de bioacumulação é um coeficiente descritivo, essencialmente comparativo, representando a razão entre a concentração do elemento na planta e a concentração do mesmo elemento no meio (solo), levando-se em consideração que o vegetal tende a acumular os elementos traço proporcionalmente aos teores do solo.

Na figura 4, observa-se que alguns elementos, como o Cd, B, Br, Cs e Rb apresentam alto índice de bioacumulação e alto grau de acumulação nas plantas, isto é, esses elementos são facilmente absorvidos pelos vegetais, enquanto os elementos Sc, Ba, Ti, Zr, Bi, Ga, Se e Fe possuem baixo índice de bioacumulação e muito baixo grau de acumulação, daí serem muito pouco absorvidos pelas plantas.

O flúor é um elemento com baixo índice de bioacumulação e baixo grau de acumulação nas plantas, sendo necessário, portanto, grande concentração do elemento no solo, para que ele seja encontrado nas plantas em concentrações facilmente detectáveis.

A razão de entrada do elemento traço na planta depende da idade da planta, do organismo da planta analisado e do elemento envolvido (Kabata-Pendias & Pendias, op.cit.).

Interações entre o flúor e outros elementos (Tabela 1) mostram evidências de que o aumento da concentração de flúor inibe a absorção de alguns nutrientes (Ca, Mg, P, K e N).

Interações antagônicas ocorrem quando a combinação dos efeitos fisiológicos entre dois ou mais elementos é menor do que a soma dos efeitos de cada elemento isoladamente. Os efeitos antagônicos ocorrem mais freqüentemente entre um macronutriente e um elemento traço.

Interações sinérgicas ocorrem quando a combinação dos efeitos fisiológicos entre dois ou mais elementos é muito grande, em relação aos efeitos de cada elemento isoladamente.

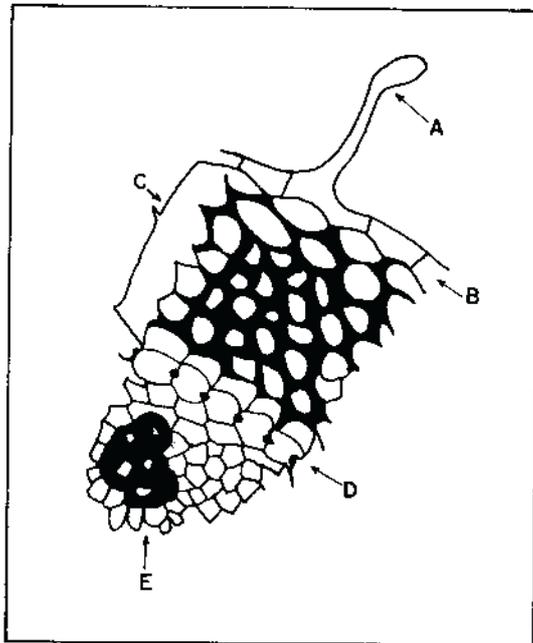
Essas interações podem, também, se referir à habilidade de um elemento em inibir ou estimular a absorção de outros elementos nas plantas.

Alguns efeitos sinérgicos, entretanto, podem ser também, observados em pares de elementos antagônicos, dependendo de reações específicas na espécie da planta.

Os sintomas visíveis nas plantas expostas à poluição de flúor são lesões foliares, decréscimo de clorofila, retardo no crescimento e inibição da reprodução, com redução da produção.

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (op.cit.), a concentração aproximada de flúor nas folhas de várias espécies vegetais (ppm, em base seca) é considerada normal de 5 a 30 ppm e tóxico de 50 a 500 ppm.

Groth (1975) relata que a contaminação por fluoretos pode ocorrer quando é altamente localizada e em altas concentrações, mas quando o flúor é assimilado por longo período de tempo.



- ( A ) Pêlo absorvente
- ( B ) Epiderme
- ( C ) Córtex
- ( D ) Endoderme
- ( E ) Vasos condutores do xilema

Fig. 3 - Corte transversal de uma raiz primária (Extraída de Montojos, 1972)

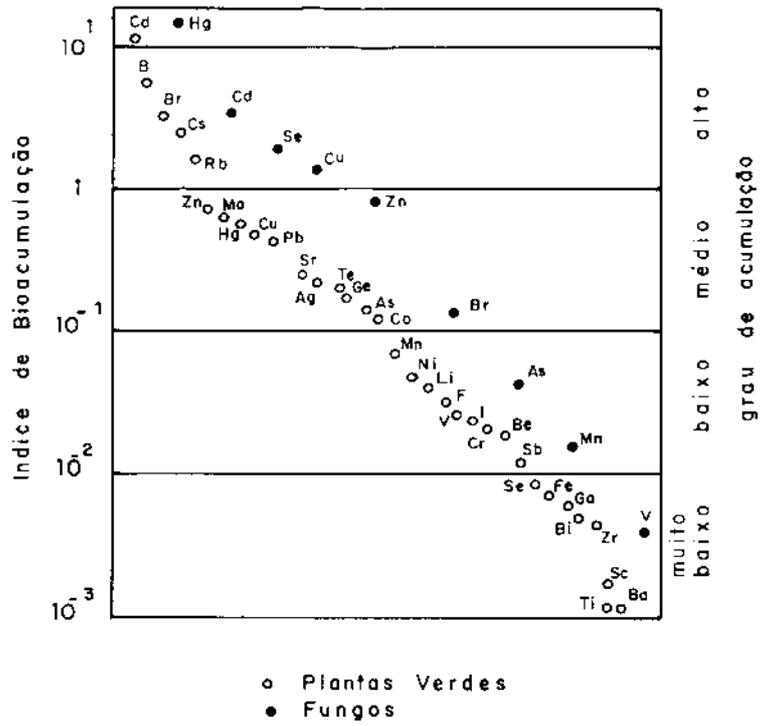


Fig. 4 - Bioacumulação dos elementos traço em plantas. O índice de bioacumulação foi calculado através da razão entre os elementos traço nas plantas e suas concentrações no solo - ( Segundo Kabata - Pendias, 1986 )

Tab.1 - Interações entre os elementos maiores e elementos traço em plantas

(extraído de Kabata-Pendias &amp; Pendias, 1986)

ELEMENTOS MAIORES	ELEMENTOS ANTAGÔNICOS	ELEMENTOS SINÉRGICOS
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	Cu, Mn, Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F, Zn, Ni, Co, Cu, Fe	Al, Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, Zn	Al, B, Cu, F, Fe, Mo, Mn, Zn
K	Al, B, Hg, Cd, Cr, F, Mo, Mn, Rb	
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se	F, Fe
N	B, F, Cu	Cu, B, Fe, Mo
Cl	Br, I	

## 1.4 - A GEOQUÍMICA DO FLÚOR

O flúor é o nono elemento da tabela periódica dos elementos químicos, ocorrendo como um único isótopo na natureza com número de massa 19,00, o que o caracteriza como o elemento mais leve do grupo dos halogênios. Sob o ponto de vista químico, é o elemento mais eletronegativo e quimicamente mais reativo entre os outros elementos. Porém, o flúor não mostra tendências de ligação com os elementos característicos das rochas básicas (V, Cr, Mn, Co, Ni e platinóides), como também, a sua elevada eletronegatividade, dificulta a sua ligação, principalmente, com os ânions dos grupos VIA (O, S, Se, Te e Po) e VIIA (Cl, Br, I e At) da tabela periódica (Boyle, 1976).

O flúor é um elemento gasoso, e grandes quantidades dele, nesse estado, são emitidas para a atmosfera nos gases e fumarolas provenientes das atividades vulcânicas, sob a forma, principalmente, de HF, e também como SiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e F<sub>2</sub>.

O íon flúor tem carga negativa (-1) e raio 1,36Å, com número atômico 9 e peso atômico 18,998. A fluorita (CaF<sub>2</sub>) é o mineral de flúor mais comum. Seu peso específico oscila entre 3,0 e 3,6 (Bevilacqua, 1973).

O flúor, segundo a "Classificação Geoquímica dos Elementos de GOLDSCHMIDT", é um elemento essencialmente litófilo, isto é, apresenta

Interações entre o flúor e outros elementos (Tabela 1) mostram evidências de que o aumento da concentração de flúor inibe a absorção de alguns nutrientes (Ca, Mg, P, K e N).

Interações antagônicas ocorrem quando a combinação dos efeitos fisiológicos entre dois ou mais elementos é menor do que a soma dos efeitos de cada elemento isoladamente. Os efeitos antagônicos ocorrem mais freqüentemente entre um macronutriente e um elemento traço.

Interações sinérgicas ocorrem quando a combinação dos efeitos fisiológicos entre dois ou mais elementos é muito grande, em relação aos efeitos de cada elemento isoladamente.

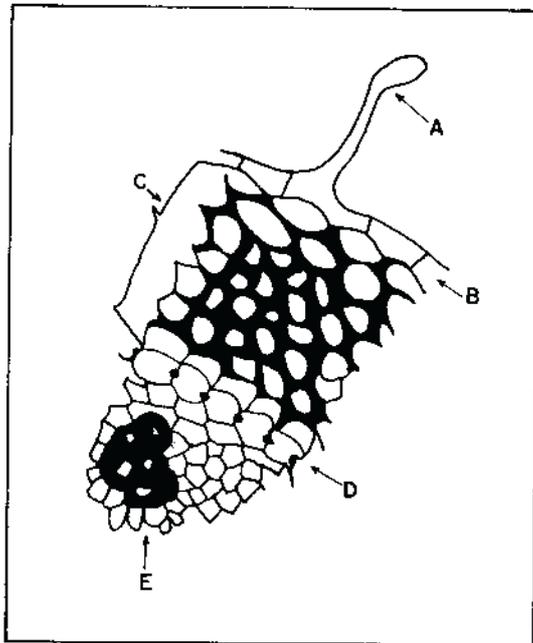
Essas interações podem, também, se referir à habilidade de um elemento em inibir ou estimular a absorção de outros elementos nas plantas.

Alguns efeitos sinérgicos, entretanto, podem ser também, observados em pares de elementos antagônicos, dependendo de reações específicas na espécie da planta.

Os sintomas visíveis nas plantas expostas à poluição de flúor são lesões foliares, decréscimo de clorofila, retardo no crescimento e inibição da reprodução, com redução da produção.

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (op.cit.), a concentração aproximada de flúor nas folhas de várias espécies vegetais (ppm, em base seca) é considerada normal de 5 a 30 ppm e tóxico de 50 a 500 ppm.

Groth (1975) relata que a contaminação por fluoretos pode ocorrer quando é altamente localizada e em altas concentrações, mas quando o flúor é assimilado por longo período de tempo.



- ( A ) Pêlo absorvente
- ( B ) Epiderme
- ( C ) Córtex
- ( D ) Endoderme
- ( E ) Vasos condutores do xilema

Fig. 3 - Corte transversal de uma raiz primária (Extraída de Montojos, 1972)

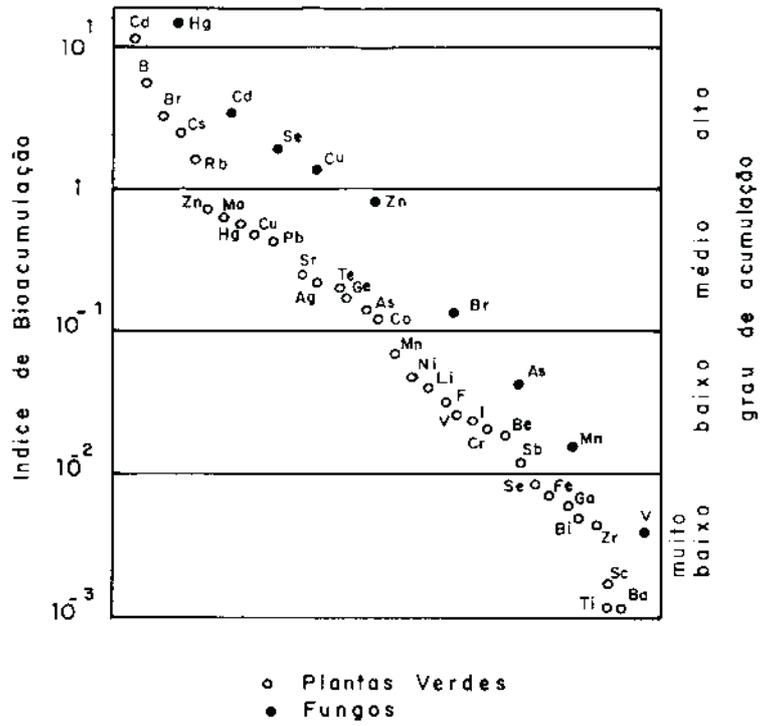


Fig. 4 - Bioacumulação dos elementos traço em plantas. O índice de bioacumulação foi calculado através da razão entre os elementos traço nas plantas e suas concentrações no solo - ( Segundo Kabata - Pendias, 1986 )

Tab.1 - Interações entre os elementos maiores e elementos traço em plantas

(extraído de Kabata-Pendias &amp; Pendias, 1986)

ELEMENTOS MAIORES	ELEMENTOS ANTAGÔNICOS	ELEMENTOS SINÉRGICOS
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	Cu, Mn, Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F, Zn, Ni, Co, Cu, Fe	Al, Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, Zn	Al, B, Cu, F, Fe, Mo, Mn, Zn
K	Al, B, Hg, Cd, Cr, F, Mo, Mn, Rb	
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se	F, Fe
N	B, F, Cu	Cu, B, Fe, Mo
Cl	Br, I	

## 1.4 - A GEOQUÍMICA DO FLÚOR

O flúor é o nono elemento da tabela periódica dos elementos químicos, ocorrendo como um único isótopo na natureza com número de massa 19,00, o que o caracteriza como o elemento mais leve do grupo dos halogênios. Sob o ponto de vista químico, é o elemento mais eletronegativo e quimicamente mais reativo entre os outros elementos. Porém, o flúor não mostra tendências de ligação com os elementos característicos das rochas básicas (V, Cr, Mn, Co, Ni e platinóides), como também, a sua elevada eletronegatividade, dificulta a sua ligação, principalmente, com os ânions dos grupos VIA (O, S, Se, Te e Po) e VIIA (Cl, Br, I e At) da tabela periódica (Boyle, 1976).

O flúor é um elemento gasoso, e grandes quantidades dele, nesse estado, são emitidas para a atmosfera nos gases e fumarolas provenientes das atividades vulcânicas, sob a forma, principalmente, de HF, e também como SiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e F<sub>2</sub>.

O íon flúor tem carga negativa (-1) e raio 1,36Å, com número atômico 9 e peso atômico 18,998. A fluorita (CaF<sub>2</sub>) é o mineral de flúor mais comum. Seu peso específico oscila entre 3,0 e 3,6 (Bevilacqua, 1973).

O flúor, segundo a "Classificação Geoquímica dos Elementos de GOLDSCHMIDT", é um elemento essencialmente litófilo, isto é, apresenta

afinidade com os silicatos, o que o faz encontrar-se na litosfera (Krauskopf, 1972).

Os halogênios são ânions altamente móveis na litosfera. O flúor mostra alta mobilidade tanto em ambientes oxidantes, ácidos, neutros e alcalinos, ou até mesmo redutores, porém sua forte tendência de reagir com outros elementos para formar compostos estáveis, o torna menos móvel do que o cloro e o bromo; por exemplo: o cálcio forma  $\text{CaF}_2$  (fluorita) com o flúor, altamente estável, enquanto forma  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{CaBr}_2$ , com o cloro e o bromo, respectivamente, que são compostos solúveis em água.

A mobilidade de um elemento no solo é altamente influenciada pelo Eh, pH e a estabilidade do mineral fonte.

A estabilidade dos íons disponíveis no solo é dependente do potencial iônico ( $Z/r$ ), onde  $Z$  é a carga iônica e  $r$  é o raio iônico. Os íons com baixo potencial iônico, isto é,  $Z/r$  menor do que 2, tendem a permanecer em solução, enquanto os com alto potencial iônico precipitam mais facilmente (Brooks, 1972).

Os potenciais iônicos de alguns elementos são mostrados na figura 5. Pode-se observar que o flúor possui potencial iônico menor do que 2, tendendo a permanecer em solução.

O flúor é amplamente distribuído na litosfera e hidrosfera, porém em concentrações baixas.

Na litosfera, o flúor é o 14º elemento mais abundante. Ele está presente em quase todas as rochas ígneas e metamórficas, onde substitui a hidroxila nas estruturas minerais, principalmente em apatita, mica e anfibólio. O flúor ocorre, predominantemente, sob a forma combinada, concentrado em ambientes geológicos *específicos, principalmente em associações com rochas extrusivas e intrusivas, ácidas e alcalinas, complexos pegmatíticos, carbonatitos e auréolas de contato destas rochas* (Boyle, 1981).

As principais concentrações de flúor ocorrem em depósitos hidrotermais de fluorita, que constituem as fontes comerciais de flúor.

A concentração média do flúor na água do mar é pequena, cerca de 1,3 mg/l. Em águas fluviais a concentração é menor do que 1 mg/l (Fairbridge, 1972). Cálcio é o principal parâmetro limitante da concentração de flúor nas águas naturais: ele diminui a concentração de flúor. O flúor é retirado das águas naturais pela precipitação na forma de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) ou fluorapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$ ] ou como resultado da adsorção pelas argilas e sedimentos ricos em matéria orgânica.

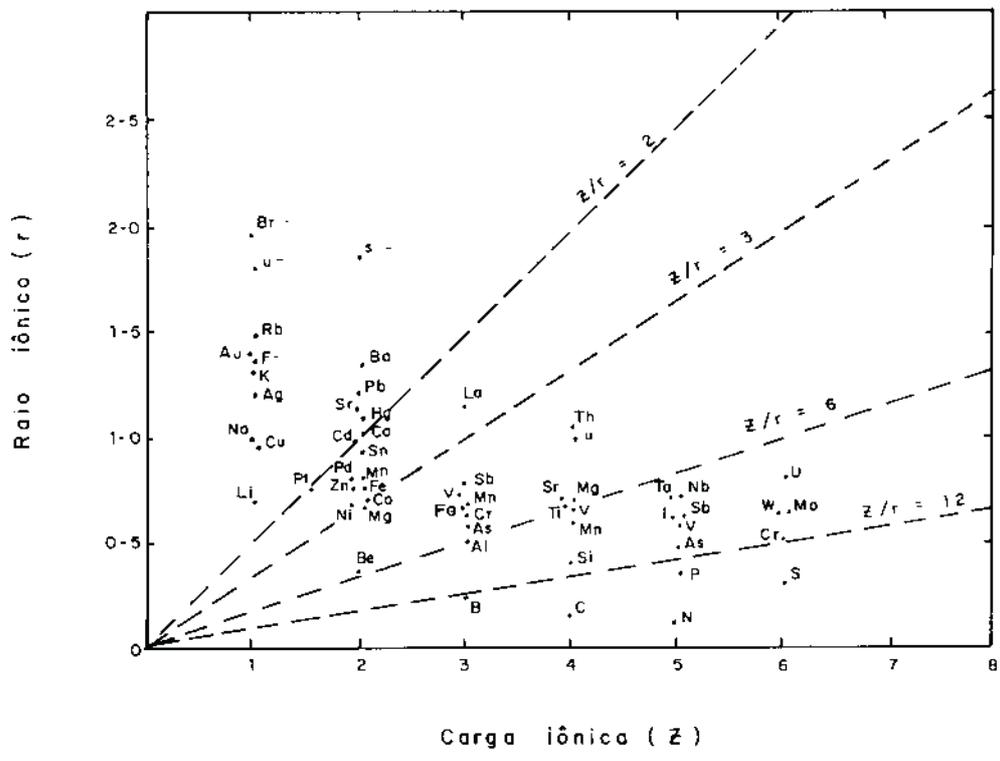


Fig.5 - Potenciais iônicos ( $Z/r$ ) de alguns elementos químicos  
 ( Extraído de Brooks, 1972 )

## 1.5 - FLÚOR NOS SOLOS

O flúor é um elemento que faz parte da estrutura de alguns minerais, tais como: fluorita, apatita, criolita, topázio, flogopita, lepidolita e zinwaldita. Ele é concentrado nos últimos estágios da cristalização dos magmas, nas soluções residuais e vapor. Sua concentração aumenta em rochas altamente silicosas, rochas alcalinas e soluções hidrotermais.

Dos minerais constituintes do solo, os mais comuns que contêm flúor em quantidades expressivas são a flogopita, biotita e a muscovita, que contêm 5%, 4% e 2% de flúor, respectivamente, e hornblenda e turmalina, com concentrações menores. Esses minerais são considerados como a principal fonte de flúor nos solos, já que o flúor substitui a hidroxila nas estruturas desses minerais (Robinson & Edgington, 1946 e Kirchner, 1990).

O flúor ocorre em quantidades detectáveis em todos os tipos de solos, predominantemente nas frações mais finas, principalmente nos colóides e argilas.

Em geral, a concentração de flúor é menor nos solos de clima úmido, enquanto altas concentrações de flúor ocorrem em solos argilosos e em solos derivados de rochas alcalinas.

Na tabela 2 estão sumariados as concentrações de flúor em algumas rochas, sedimentos e água e na tabela 3 , a média do flúor encontrada em diversos tipos de solo do mundo, segundo Levinson (1974), Boyle (1976) e Kabata-Pendias & Pendias (1986).

É evidente que a variação das concentrações de flúor nos solos, reflete o tipo de substrato rochoso. Durante o intemperismo das rochas e a conseqüente formação dos solos, considera-se que o flúor seja dividido em duas frações químicas: móvel e imóvel.

A intensidade de partição depende da forma em que o flúor ocorre nas rochas originais. Os solos desenvolvidos sobre rochas onde o flúor está retido, principalmente nos minerais resistatos (apatita, topázio, turmalina), possuirão teores mais elevados de flúor, enquanto que para as rochas onde o flúor ocorre como fluorita ou nos minerais micáceos, haverá maior liberação para a fase aquosa, móvel dentro do processo de formação do solo (Boyle, 1976).

A mobilidade do flúor nos solos é complexa e os fatores que, predominantemente, controlam a concentração do íon na solução do solo são os argilominerais, o pH do solo e as concentrações de Ca e P no solo. Em geral, a maior concentração de flúor nos solos e nos argilominerais, acontece nitidamente em pH ácido ( $4 < \text{pH} < 5$ ), com a adsorção do flúor pela caulinita e bauxita e, pH levemente ácido ( $6 < \text{pH} < 7$ ), como pode ser observado na figura 6.

Sob condições naturais do solo, o flúor é levemente móvel, mas não é acumulado no horizonte superficial, especialmente nos solos ácidos. A alta solubilidade do flúor nos solos ácidos é atribuída à ocorrência de fluoretos facilmente solúveis (NaF, KF, NH<sub>4</sub>F), enquanto se sabe que o AlF<sub>3</sub> apresenta baixa solubilidade.

Tab.2 - Abundância de flúor na crosta terrestre, nas rochas(ppm), sedimentos

(ppm) e água de rio(ppb)

(extraído de Levinson, 1974, Boyle, 1976 e Kabata-Pendias & Pendias, 1986)

TIPO DE MATERIAL	LEVINSON (1974) (MÉDIA)	BOYLE (1976) (MÉDIA)	KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1986) (FAIXA DE CONC.)
<b>Rochas magmáticas</b>			
ultramáficas	100	130	50 - 100
máficas	400	430	300 - 500
ácidas	735	810	520 - 820
intermediárias	-	1360	500 - 1200
alcalinas	-	1800	-
<b>Rochas sedimentares</b>			
calcários	330	220	50 - 350
arenitos	-	180	50 - 270
sed. argilosos	-	790	500 - 800
<b>Água de rio</b>	100	-	-

Tab.3 - Concentração média do flúor encontrada em diversos tipos de solo do mundo (extraído de Kabata-Pendias & Pendias, 1986)

PAÍS	TIPO DE SOLO	FLUOR (ppm)
Suécia	solos podzólicos	90
	solos argilosos	450
	solos orgânicos	73
Inglaterra	solos argilosos	462
Rússia	solos orgânicos	560
Polônia	solos podzólicos	83
	solos argilosos	418

Em solos provenientes de rocha calcárea, a formação de  $\text{CaF}_2$  e de complexos de flúor com Fe, Al e Si são responsáveis pela baixa migração do flúor.

Com a profundidade no perfil do solo, a concentração de flúor aumenta, refletindo a resposta ao pH do solo. O enriquecimento de argilas no solo contribui de forma mais intensa para a distribuição do flúor em seu perfil.

Talvez a característica mais marcante da distribuição de flúor no solo, seja essa tendência geral do flúor aumentar com a profundidade nos perfis, o que traduz uma expressiva lixiviação deste elemento do horizonte A, ao passo que ocorre uma fixação do mesmo no horizonte B, onde as argilas, usualmente, se acumulam (Robinson & Edgington, op.cit. e Martins et al, 1982).

Ocorrendo flúor naturalmente no solo, ele fica disponível para a planta, que através de seu sistema radicular absorve os íons, que estão disponíveis nas soluções intersticiais do solo. Quanto maior for a concentração de flúor no solo de uma determinada região, maior deverá ser o teor de flúor absorvido por uma mesma espécie vegetal, nesta região.

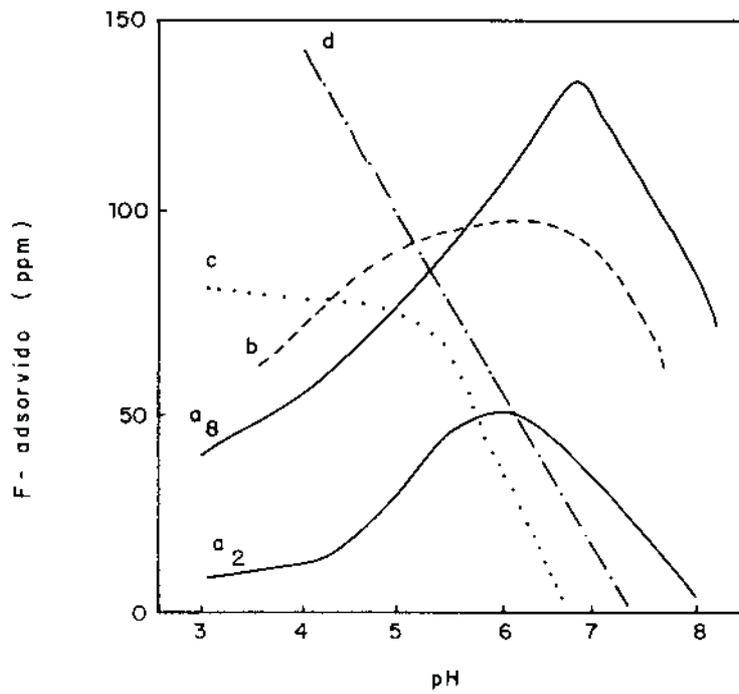
Podem ocorrer altas concentrações de flúor em solos, decorrentes de contaminação por fertilizantes fosfatados, pesticidas e emissões industriais (fábricas de vidro, aço, alumínio, etc.), podendo até compostos de flúor, que são tóxicos, ficarem disponíveis no solo, para plantas e animais (Kabata-Pendias & Pendias, op.cit.).

Kabata-Pendias & Pendias (op.cit.) mencionam as concentrações de flúor em algumas plantas que cresceram em áreas contaminadas, que são mostradas na tabela abaixo.

Tab.4 - Teores de flúor em plantas que cresceram em áreas contaminadas

(segundo Kabata-Pendias & Pendias, 1986)

FONTE DE CONTAMINAÇÃO	TIPO DE PLANTA	TEOR MÁX. OU FAIXA DE CONCENTRAÇÃO (ppm F)
Rejeito de mina	gramínea	130 - 5400
Indústria - Al	cereais	14 - 36
	gramínea	75 - 340
Indústria - vidro	folhagens	945
Proces. industrial de fosfato	folhagens	70



(<sup>a</sup><sub>2</sub> e <sup>a</sup><sub>8</sub>) Solo equilibrado com 2 e 8 mg F/l , respectivamente

(b) bentonita

(c) bauxita

(d) caulinita

( as argilas contém 2mg F/l )

Fig.6 - Adsorção do flúor no solo e argilas, em função do pH ( Segundo Kabata-Pendias, 1986 )

## 1.6 - O FLÚOR NAS PLANTAS

A absorção de íons pelas plantas relaciona-se com a mobilidade dos elementos químicos no solo. O teor e a proporção desses íons no solo, dependem da intensidade e duração do intemperismo das rochas, das condições bioclimáticas e dos processos de formação do solo.

A entrada de flúor nas plantas pode ser através do solo, água ou ar.

O flúor é conhecido como um elemento essencial para os animais (1mg/dia), e está, geralmente, presente nas plantas em baixas concentrações.

Muitas plantas contêm 0,1 a 10 ppm (em base seca) de flúor e as plantas forrageiras, geralmente, contêm 5 a 10 ppm (em base seca) (Forbes et al, 1974). Beus & Grigorian (1978) afirmam que o flúor, geralmente, ocorre nas cinzas das plantas na concentração de 10 ppm. Bowen (1979) relata que é comum encontrar em vegetais concentração de 3 a 19 ppm de flúor e Kabata-Pendias & Pendias (1986) dizem que a concentração de flúor em plantas não deve exceder 30 ppm.

A tabela 5 mostra os teores de flúor encontrados naturalmente, em alguns cereais, hortaliças, frutas e plantas forrageiras.

Tab.5 - Concentrações de flúor na alimentação e plantas forrageiras

(extraído de Kabata-Pendias &amp; Pendias, 1986)

TIPO DE PLANTA	TECIDO AMOSTRADO	ppm F (MÉDIA OU FAIXA DE CONCENTRAÇÃO)
Cevada	grão	1,7
Aveia	grão	0,5
Milho	grão	0,3
Repolho	folha	1,5
Alface	folha	4,4 - 11,3
Espinafre	folha	1,3 - 28,3
Cenoura	raiz	2,0
Beterraba	raiz	4,0 - 7,0
Batata	tubérculo	2,0
Maçã	fruta	4,0
Pera	fruta	2,1 - 4,4
Pêssego	fruta	0,2
Alfafa	parte aérea	1,5 - 3,2
Gramínea	parte aérea	6,8

Magalhães (1982), em sua pesquisa na região de Itaboraí, próximo a olarias, que utilizam argila da região como matéria prima para a fabricação dos tijolos, através de análises químicas para flúor em diversos tipos de material, encontrou:

TIPO DE MATERIAL	ppm F (MÉDIA / FAIXA DE CONCENTRAÇÃO)
Argila para tijolos	200
Solo	196
Folhas de arbustos	56
Gramíneas	7,8 - 39,3

Esses teores foram considerados normais para plantas crescidas em atmosfera livre de fluoretos.

Jenne (1974) relata que as concentrações previstas para o flúor em áreas não mineralizadas e áreas não contaminadas são observados na tabela 6.

Tab.6 - Concentrações de flúor em solo e plantas em áreas não mineralizadas e não contaminadas (segundo Jenne, 1974)

TIPO DE MATERIAL	ppm F
Solo	271
Gramínea	0,69
Legumes	2,2
Frutas	3,4
Hortaliças	3,4

Baixas concentrações de flúor em plantas estimulam seu crescimento, segundo Shacklette et al (1974), mas não há evidências de que ele seja essencial para a planta.

Poucas plantas são acumuladoras de flúor: o chá pode conter 760 ppm e a camélia 620 ppm (em base seca). A planta mais velha de chá tem mais flúor em suas folhas. As folhas de chá, comercialmente, apresentam em média 100 ppm (em base seca), e cerca de 90% desse flúor é extraído com a água quente. Outra planta de interesse é o musgo *Tillandasia usneoides* L., que contém cerca de 624 ppm (em base seca) de flúor (Forbes et al, 1974).

Forbes et al (1978) confirmam que as plantas da família Theaceae (chá) e a espécie Elderberry (*Sambucus*) são acumuladoras de flúor.

Robinson & Edgington (1946) fizeram um breve estudo sobre flúor em plantas, através dos tempos:

- em 1828, Sprengel já declarava que o flúor deveria estar presente nas plantas, porque era encontrado nos dentes e nos ossos dos animais;

- em 1910, Gautier & Clausmam determinaram flúor em 64 amostras de vegetação por um método muito complexo, o qual dava grande margem de erro. Eles obtiveram altas concentrações de flúor em folhas de beterraba e samambaia (134 e 85 ppm, respectivamente) e baixas concentrações em folhas de feijão (2,1 ppm), cenoura (3,6 ppm) e batata (3,0 ppm);

- Willard e Winter, em 1933, desenvolveram o método colorimétrico para pequenas concentrações de flúor e Dahle, Bonner e outros utilizaram o método com modificações e as análises mostraram que, em geral, as plantas continham 10 ppm de flúor em seus tecidos, com exceção do chá, que parecia ser um acumulador de flúor. Folhas de chá, secas comercialmente, deram uma média de 97 ppm de flúor e algumas vezes chegaram a 400 ppm;

- os mesmos pesquisadores, Robinson e Edgington, em 1938, analisaram plantas que cresceram no sedimento argiloso de Chester, Virgínia. Folhas de espinafre e tangerina mostraram altas concentrações de flúor (28 e 48 ppm, respectivamente). O solo da área havia sido tratado com fertilizantes;

- McIntire e outros, em 1942, fizeram análises em amostras de gramíneas, trevo vermelho e rabanetes, e encontraram 1-5 ppm, 5-20 ppm e 3-25 ppm, respectivamente. As amostras cresceram em solo com concentrações conhecidas de flúor, contaminado por fertilizantes.

Observa-se, então, que as pesquisas de flúor em plantas, até a década de 40, eram restritas a hortaliças e gramíneas para pasto, com o objetivo de constatar, somente, a presença ou não de altas concentrações de flúor na vegetação e, também, a realização de pesquisa de uma nova metodologia para medir a concentração de flúor em solos e vegetação.

Nas décadas de 50 e 60, as pesquisas para flúor em vegetação ficaram bastante escassas, possivelmente pelas dificuldades da realização das análises químicas antes da invenção do eletrodo específico para flúor.

Segundo Rose & Marier (1977) durante o período 1970-1977, alguns trabalhos foram feitos relatando a poluição e a toxicidade do flúor para as plantas, animais e homem, mostrando os efeitos múltiplos da exposição crônica ao flúor, e confirmando as dificuldades para medir quantitativamente esses efeitos.

Gilbert em 1971, apud Rose & Marier (op.cit.), observou que algumas espécies vegetais estão ausentes em áreas com altas concentrações de flúor no solo, porém são abundantes em áreas mais afastadas da zona de poluição.

Foram feitos, ainda, estudos com plantas terrestres e aquáticas, em relação à poluição de flúor por Conover & Poole (1971), Bale & Hart (1973), Groth (1975) e por McLaughlin & Barnes (1975), apud Rose & Marier (op.cit.).

Trabalhos mais recentes, confirmam que a ingestão de flúor influencia a composição química dos ossos e dentes.

Atualmente, o flúor é considerado um elemento fitotóxico, um dos mais tóxicos presentes na atmosfera. Quando o flúor está presente na atmosfera sob a forma de ácido fluorídrico, que é altamente tóxico, ele é absorvido pelas folhas das plantas, e é muito mais tóxico do que quando absorvido pelas raízes. (Kabata-Pendias & Pendias, op.cit.)

Entretanto, efeitos maiores causados pela alta concentração de flúor em plantas, são observados em animais. O flúor no pasto representa toxidez para o gado e o aumento da concentração de flúor nas verduras, legumes e frutas utilizadas na alimentação, indica possível toxidez para o homem. Alguns vegetais são tolerantes à poluição de flúor, tais como aspargo, feijão, cenoura, repolho e couve. Outros como a cevada, milho, damasco e pinha são classificados como susceptíveis, segundo Kabata-Pendias & Pendias (op.cit.).

Fortescue (1971), apud Levinson (1974) classificou os elementos químicos encontrados nas plantas, de acordo com a tabela abaixo:

Tab.7 - Classificação dos elementos químicos encontrados nas plantas (segundo Fortescue, 1971, apud Levinson, 1974)

ELEMENTOS ESSENCIAIS PARA O CRESCIMENTO DA PLANTA COM SAÚDE		ELEMENTOS NÃO ESSENCIAIS, MAS QUE PODEM, SOB CERTAS CONDIÇÕES, SER TÓXICOS PARA AS PLANTAS		
Macro nutrientes	Micro nutrientes	Muito tóxico	Moderadamente tóxico	Raramente tóxico
H	Fe	As	F	Br
O	Cu	Cu	As	Li
N	Mn	Be	Br	Mg
P	Zn	Sn	Mn	Ge
Cl	B	Ni	An	P
C	Mo	Hg	Te	Si
K		Co	W	Ti
Ca		Pb	S	K
Mg			B	Cl
			Cl	I
			Mo	Rb
			Se	N
			Va	S
				Ca
				Cs
				Sb

O flúor está classificado como elemento não essencial para as plantas, mas é um elemento moderadamente tóxico, porque pode produzir sintomas de toxidez nas plantas, quando está presente no solo e na atmosfera, em concentrações muito altas.

A capacidade do vegetal acumular flúor é relativamente elevada. Os efeitos do flúor sobre as plantas são cumulativos, crônicos, e não agudos.

Os efeitos da concentração de flúor em plantas variam grandemente de espécie para espécie e da forma como o flúor ocorre. Algumas plantas mostram lesões em seus tecidos para concentrações de 20 a 150 ppm, mas algumas espécies toleram até 4000 ppm, sem, aparentemente, apresentarem sinais de toxidez (Forbes et al, 1974).

Um dos fatores que mais contribue para o aumento da exposição do homem ao flúor é o aumento da concentração do flúor na alimentação humana. São quatro as principais fontes: o uso de água potável fluoretada, a exposição de vegetais, legumes e frutas à atmosfera poluída, o uso de água fluoretada na irrigação e o uso de fertilizantes (Rose & Marier, 1977).

Rose & Marier, (op.cit.), publicaram os dados abaixo, que são referentes a estudos realizados por outros pesquisadores:

TIPO DE MATERIAL	OBSERVAÇÕES	F (ppm ou mg/kg ou mg/l)
Queijo	normal	0,27
	processado com água fluoretada (1ppmF)	2,16
Cerveja	com água fluoretada	1
Suco de laranja	em lata	0,9
Repolho	poluição aérea, irrigação com água fluoretada	2,8 - 3,24
Alface		12 - 19,6
Frutas e legumes	poluição aérea, irrigação com água fluoretada	> 100
Espinafre	poluição aérea, irrigação com água fluoretada	0,8 - 4,1
Cenoura		1,9 - 4,9
Leite	normal	0,09 - 0,12
	exposto em pasto	0,29

Os animais herbívoros, que se alimentam da pastagem em região contaminada por flúor podem apresentar fluorose, fraqueza nos dentes e ossos, se as plantas forrageiras contiverem 50 ppm de flúor (em base seca), quando ingerido por tempo prolongado (Shacklette et al, 1974 e Groth, 1975).

Sabe-se ainda, que se a água ingerida pelo homem contiver mais do que 1 ppm de flúor, pode resultar em fluorose dentária (escurecimento dos dentes), com perda de dentes, ocorrendo a substituição da hidroxi-apatita, de que são formados, por fluorapatita.

Na África do Sul e na Índia foram encontrados 40 ppm de flúor na água consumida pela população, o que causou osteosclerose e calcificação dos

tendões e dos ligamentos, principalmente na população mais jovem, o que pode levar a deformações mutilantes (Crounse et al, 1983).

Vaitsman et al (1993) coletaram e analisaram amostras de água potável na região da mina de fluorita da EMITANG e adjacências e fizeram um estudo sobre a incidência de cárie dental na população local. Em áreas próximas aos veios de fluorita, encontraram de 0,1 a 0,2 ppm de flúor e em áreas mais afastadas, a alguns quilômetros da mina, encontraram 0,03 a 0,18 ppm de flúor. As baixas concentrações de flúor na água potável da região mostraram evidências de ser um fator importante na quase total ausência de cáries na população.

Segundo Shacklette et al (1972) e Shacklette et al (1974), o flúor em altas concentrações nos vegetais, está no grupo dos elementos traço, que quando ingeridos em altas doses, provocam disfunções cardiovasculares.

Evidências experimentais mostram que o papel do flúor é vital nos processos biológicos dos mamíferos. Quando há deficiência, o flúor interfere no crescimento e capacidade reprodutiva dos animais. O flúor é efetivamente preventivo de cáries dentárias em crianças, no período de formação dos dentes (Forbes et al, 1974, Purves, 1977 e Lag, 1983).

Segundo Forbes et al (op.cit.), a dieta diária do homem deve conter de 0,2 a 1mg de flúor. Essa proporção está contida em dietas ricas em peixe e na água potável, que contém, geralmente, cerca de 1 ppm de flúor. Altas concentrações

de flúor causam, além de lesões dentárias e calcificação dos ligamentos, também coxeadura.

Fluorose mutilante no ser humano foi observada em pessoas expostas a altas concentrações de flúor (provavelmente mais do que 20mg/dia), por longos períodos de muitos anos, tal como os trabalhadores de indústrias que utilizam a criolita. Caso semelhante ocorre com os animais, cujas rações contenham de 30 a 50 mg de flúor/kg para o gado e 70 a 100 mg de flúor/kg para porcos e carneiros, entretanto, o consumo da carne desses animais pelo homem, não apresenta perigo de toxidez, porque o flúor, como já foi mencionado anteriormente, se acumula somente nos ossos e dentes dos animais e do homem (ibid).

## 1.8 - USOS DA FLUORITA E COMPOSTOS DE FLÚOR

A fluorita é a principal fonte econômica de flúor.

A fluorita é um mineral de composição  $\text{CaF}_2$ . Apresenta-se nas cores amarelo, verde, roxo e branco, com brilho vítreo, fratura conchoidal e dureza 4, servindo como modelo na escala de dureza de MOHS. Cristaliza-se no sistema isométrico, apresentando-se em cubos e octaedros.

Segundo o Código de Mineração Brasileiro, a fluorita está incluída na classificação das jazidas de minerais industriais, justamente pela sua aplicação direta na siderurgia, na metalurgia do alumínio, na indústria química e na indústria cerâmica.

a) Usos diretos da fluorita:

- fabricação de ácido fluorídrico ou hidrófluorídrico
- metalurgia (aço, ferro-ligas, fundentes especiais e alumínio)
- cerâmica (vidro e esmaltes)
- fluoretação da água

b) Flúor químico:

-ácido hidrófluorídrico concentrado é usado especificamente na química orgânica para fluoração, polimerização, catálise, alcalinização, nitração, etc.

-fabricação de fluorcarbonos, que são usados em refrigerantes, aerossóis, plásticos, solventes, lubrificantes, agentes refrigeradores, extintores de incêndios, etc.

-usos farmacêuticos e industriais (fluorcarbonos encontram aplicações como anestésicos)

-alcalinização do petróleo

-energia atômica, no enriquecimento de isótopo de urânio

-fluoretos inorgânicos são usados como inseticidas, preservativos, antissépticos, aditivos cerâmicos, antioxidantes, etc.

As maiores reservas mundiais de fluorita estão na CEI - Comunidade dos Estados Independentes (ex-URSS), China e África do Sul.

No Brasil, as principais ocorrências de fluorita localizam-se nos estados de Santa Catarina, Paraná e Rio de Janeiro.

## 2 - ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA REGIÃO DE TANGUÁ

### 2.1 - ÁREA E LOCALIZAÇÃO

A área do Distrito Mineiro de Tanguá situa-se no Estado do Rio de Janeiro, no limite entre os municípios Rio Bonito e Itaboraí, numa área aproximada de 20 km<sup>2</sup>, definida pelos meridianos 42°42'34" a 42°46'34"W e paralelos 22°42'14" a 22°43'53"S.

O projeto de pesquisa Estudo da Possibilidade de Prospecção Biogeoquímica para Fluorita na Região de Tanguá, situa-se no Distrito Mineiro de Tanguá, na área da Empresa de Mineração Tanguá-EMITANG, é definido pelos meridianos 42°43'40" a 42°44'30"W e paralelos 22°42'30" a 22°43'35"S, numa área de aproximadamente 4km<sup>2</sup>. (Figura 7)

O município de Itaboraí, pela sua densidade demográfica e pela proximidade de grandes centros urbanos, tem comprovado sua importância econômica na produção de bens minerais de consumo "in natura" ou parcialmente industrializados. Os areais em produção se espalham pelos vales dos rios Casseribu e Tanguá. As indústrias de cerâmica proliferam por toda a

região. As lavras de sienito vêm tendo um crescente interesse, sendo utilizado na construção civil. Contudo a fluorita ainda é um bem mineral de grande interesse na região. Atualmente, somente uma empresa, de capital nacional, está lavrando fluorita em Tanguá: EMITANG-Empresa de Mineração Tanguá Ltda.

A área estudada, pertence à EMITANG, de propriedade do Sr. José Maria Coelho Costa. Está localizada no Sítio do Sabiá, na região do Barbosão.

As fotos 1, 2, 3 e 4 mostram aspectos da região da mina EMITANG.

## 2.2 - ACESSO

O acesso à área é feito pela rodovia BR-101 até Tanguá, a 62km do Rio de Janeiro. Da rodovia até as mineralizações, segue-se por uma estrada de cascalho, percorrendo-se 3,5km, após cruzar uma ponte de concreto sobre o rio Casseribu.

### 2.3 - RELEVO E HIDROGRAFIA

A área de Tanguá tem basicamente dois padrões fisiográficos principais:

- ao norte as serras dos Garcias e Sambê, que atingem cotas acima de 400m;
- ao sul dominam planícies, com topografia pouco acidentada e grandes depósitos aluviais, formando o vale do rio Casseribu.

Os terrenos da região têm uma capacidade de armazenamento de água relativamente pequena, relacionada mais à precipitação do que a uma contribuição através de lençóis freáticos (Heineck et al, 1982).

O regime das águas dos rios está intimamente relacionado à pluviosidade, e durante o verão são frequentes as inundações em terras baixas, às vezes, atingindo dimensões indesejáveis.

O principal acidente hidrográfico da área é o rio Casseribu, com um grande número de pequenos córregos, que fluem em sua direção.

## 2.4 - CLIMA, SOLO E VEGETAÇÃO

O clima da região é tropical, quente e úmido, com a época das chuvas iniciando-se, geralmente, no mês de outubro e indo até fevereiro. As temperaturas são bastante elevadas durante o ano todo.

Na área predominam os solos latossolos vermelho-amarelo e os mesclados latossolos-podzólicos. Nas áreas de baixadas ocorrem os solos hidromórficos (Heineck et al, 1982).

A região de Tanguá compreende uma área coberta por Mata Atlântica secundária, com algum resquício de mata primária. É na área mais elevada, que observa-se ainda, este resquício da floresta latifoliada tropical úmida (segundo Alonso, 1977, apud Heineck et al, 1982), uma vegetação densa, natural, com árvores de porte médio, enquanto nas baixadas, a região foi bastante desmatada, tratando-se hoje, de uma vegetação bem degradada, convertida em zonas de cultivo, como bananais, de pastos e de capoeiras e capinzal.

A destruição da cobertura vegetal é causada, principalmente, pela ocupação do solo, em parte decorrente da mineração de fluorita e em parte pela demanda de lenha para combustível, necessário para o funcionamento de inúmeras olarias da região de Itaboraí, ocorrendo queimadas periódicas, levando

a um processo de avançada degradação do solo e restringindo a terra a monoculturas, principalmente, de banana e pasto para gado.

Devido à escassez da vegetação, provocada pelo constante desmatamento, que se acentuou durante esta última década, foi bastante difícil selecionar a área para a pesquisa, já que estudos biogeoquímicos somente podem ser desenvolvidos em áreas com vegetação nativa ainda preservada.

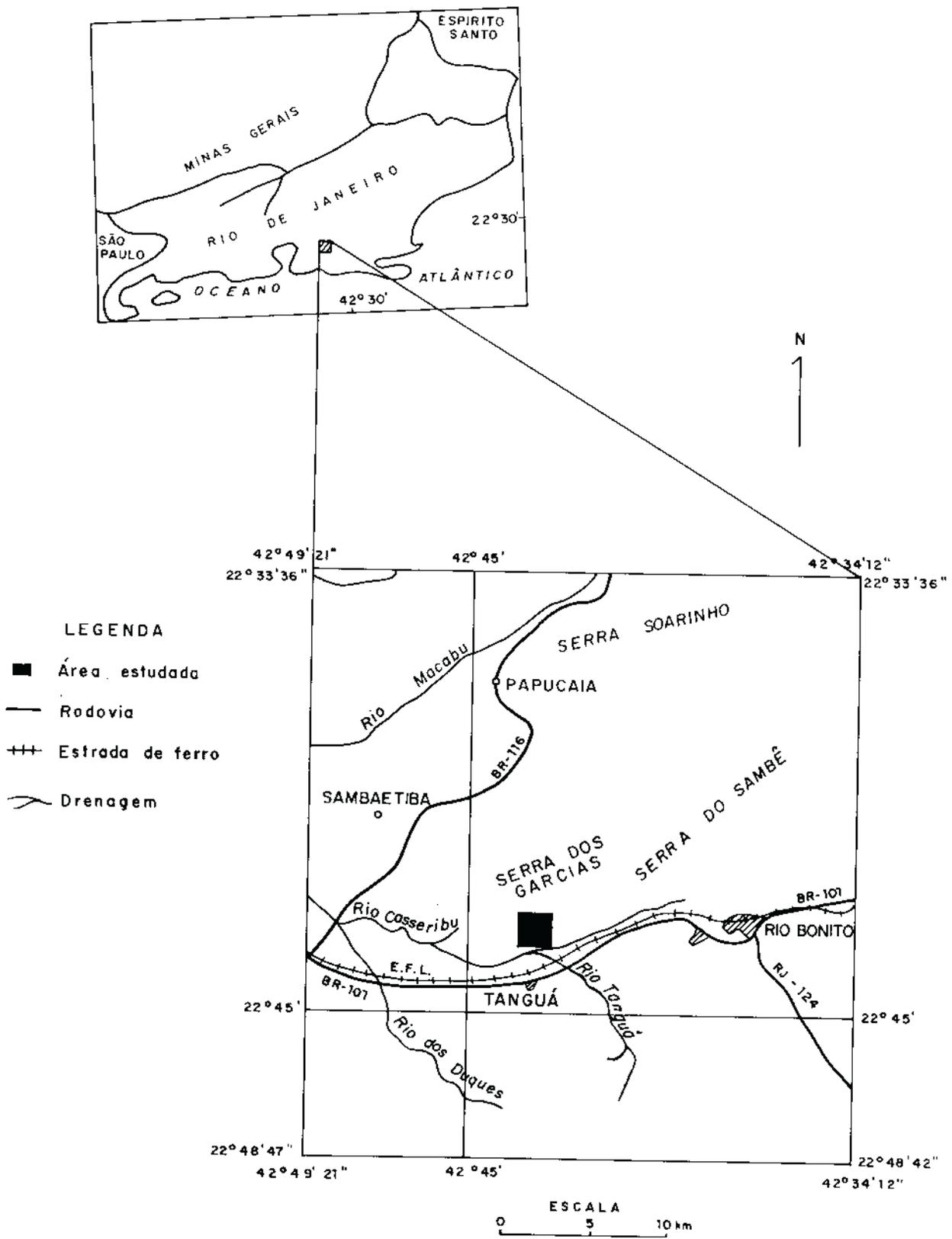


Fig. 7 - Mapa de localização geográfica da área do estudo, Tanquá, município de Itaboraí, RJ.

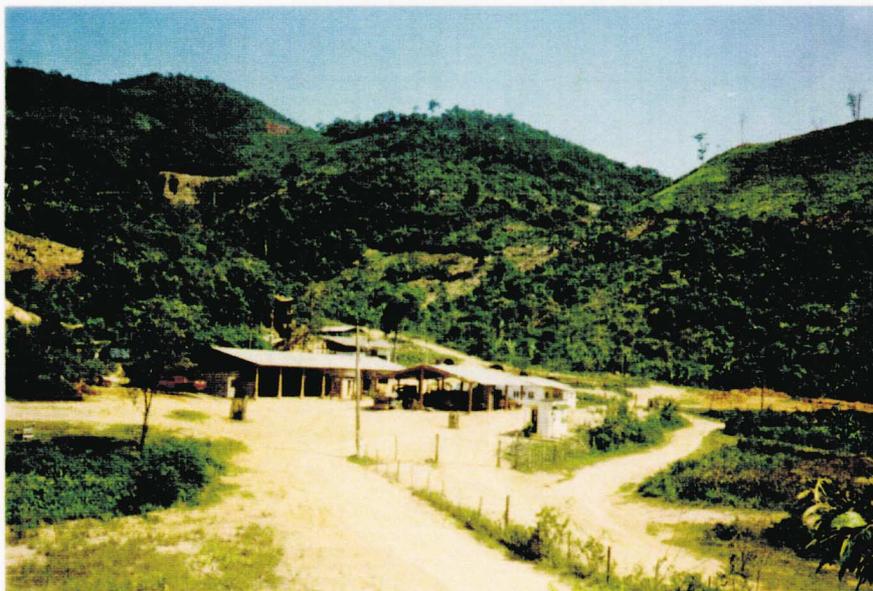


Foto 1 - Vista parcial da mina de fluorita EMITANG

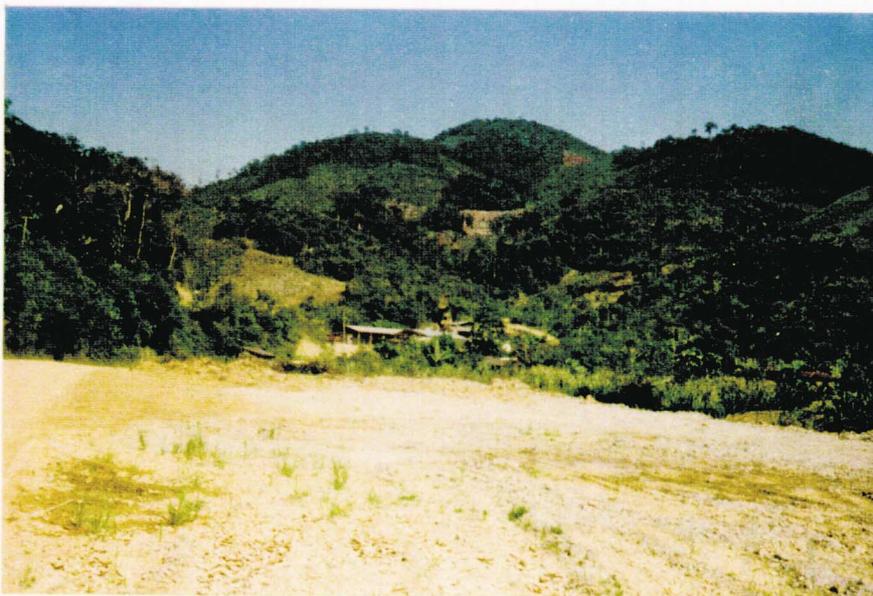


Foto 2 - Vista parcial da região da mina de fluorita, observando-se a vegetação secundária, somente nos topos dos morros

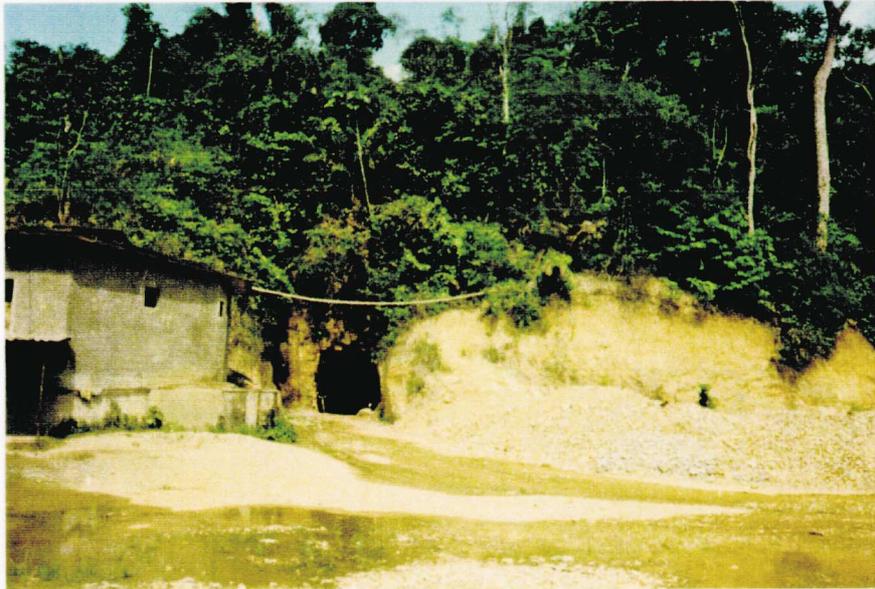


Foto 3 - Entrada de uma das galerias da mina EMITANG



Foto 4 - Corte de uma das trilhas de acesso à mina de fluorita, observando-se algumas palmeiras no local

## 2.5 - ASPECTOS GEOLÓGICOS

O mapeamento geológico da região, foi feito pela CPRM/DRM, em 1982, na escala 1:25.000.

Valença (1980) dividiu os complexos alcalinos do Estado do Rio de Janeiro e da Província Serra do Mar em dois grupos, situados respectivamente a oeste e a leste da cidade do Rio de Janeiro. Os complexos situados a leste compreendem, aproximadamente, 11 maciços, incluindo o de Tanguá.

As mineralizações de fluorita de Tanguá estão associadas aos domínios do complexo alcalino homônimo, situando-se na borda sul da Serra dos Garcias, Município de Itaboraí.

O maciço de Tanguá é o maior dos maciços, em área aflorante, da região, com cerca de 37km<sup>2</sup>. A localidade de Tanguá, distrito de Itaboraí, situa-se ao sul do mesmo e encontra-se, aí, uma mina de fluorita (EMITANG), atualmente em atividade, responsável pela produção mensal de cerca de 300 toneladas de fluorita em grau metalúrgico.

No maciço de Tanguá ocorrem, principalmente, alcalisienitos e localmente, traquitos, fonolitos e brechas magmáticas. As brechas magmáticas caracterizam-se pela presença de fragmentos arredondados ou não de traquitos, sienitos,

gnaiesses e de uma outra brecha magmática de geração anterior, todos mergulhados numa matriz traquítica. É justamente nestas brechas aonde encontrou-se o mais elevado teor em flúor. A média das idades, obtida para estas rochas, é do Cretáceo (Terciário) (Martins et al, 1982). (Figura 8)

Sedimentos aluvionares de idade quaternária (sedimentos fluviais pleistocênicos e holocênicos) cobrem extensas áreas da bacia do rio Casseribu.

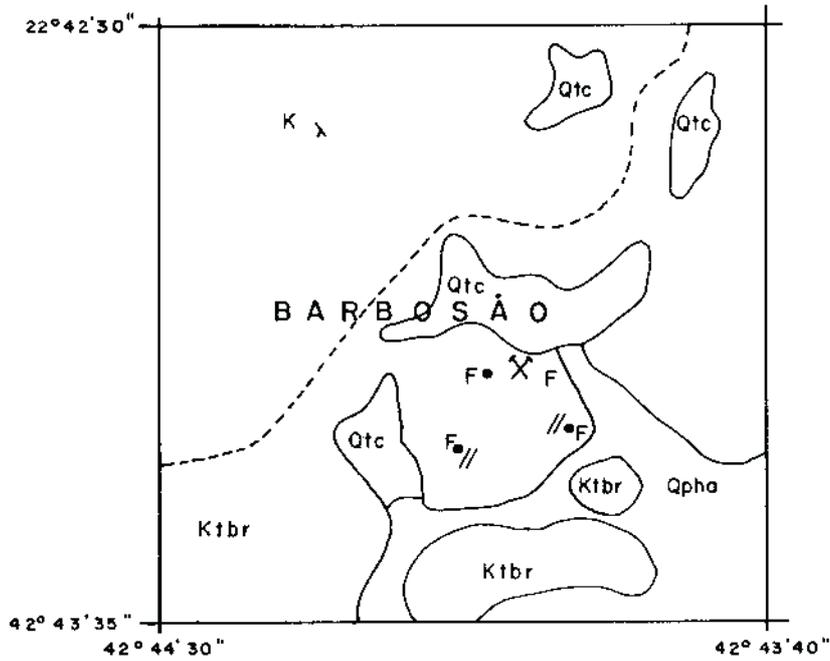
Depósitos de tálus e colúvios encontram-se situados na meia-encosta e base do maciço de Tanguá.

Os jazimentos de fluorita da área são hidrotermais filonianos, do tipo a quartzo calcedônico e fluorita, com pirita, depositados por fluidos de baixa a média temperaturas. As faixas mineralizadas mostram extensões de até 800 metros, com espessuras dos veios variando de 0,10 a 12 metros (média de 2 metros), onde a fluorita ocupa normalmente 40 a 80 cm, ou equivalente a 35%. A extensão do veio principal é cerca de 500 metros. A cor da fluorita é predominantemente amarelada, por vezes, incolor, e só nas vênulas torna-se roxa. Nas cavidades, têm-se bandas concêntricas de fluorita roxa e verde. Esta variação nas cores, é explicada como resultante do resfriamento progressivo das soluções mineralizantes: as cores roxa e verde seriam indicativas de cristalização a temperaturas mais elevadas do que a amarela e a branca (Martins et al, op.cit.).

Na mina da EMITANG, segundo Heineck et al (1982), o teor médio de fluorita nos filões é de 40% de  $\text{CaF}_2$ .

A rocha encaixante, na área da mina, é uma brecha magmática de matriz traquítica, localizada entre o núcleo de rocha sienítica e os gnaisses do Pré-Cambriano. Na matriz da brecha magmática, observam-se fragmentos de traquitos, brechas, sienitos e gnaisses (Martins et al, op.cit.). Contudo, segundo Heineck et al (op.cit.), essa brecha acha-se também brechada tectonicamente e, aparentemente, encaixam-se também aí, diques de traquitos. Então, ficam evidenciadas, pelo menos, duas fases de geração de brechas magmáticas. Na fase do magmatismo alcalino e tectonismo associado, vários eventos se superpõem, sendo os gnaisses as rochas mais antigas, seguidos das rochas alcalinas e brechas magmáticas, segundo o mesmo autor.

Na região da mina da EMITANG, no Barbosão, a fluorita ocorre em veios, às vezes, formando bolsões, associada a calcedônia e pirita, mas encontrada, também, disseminada na rocha encaixante, em finas venulações milimétricas (Martins et al, op.cit.).



Fonte : Projeto Fluorita/DRM - CPRM , 1982

ESCALA 1: 25 000

#### LEGENDA

- Contato aproximado
- Contato definido
- F Ocorrência de fluorita
- // Veios de fluorita
- ⚒ Mina de fluorita Emitang

#### G E O L O G I A

- Qtc Depósitos de tálus e colúvios situados nas encostas e bases das montanhas.
- Qpha Sedimentos fluviais pleistocênicos e holocênicos-argilas orgânicas, siltes e areias.
- Ktbr Brechas magmáticas alcalinas com matriz traquitica e, fragmentos arredondados de traquitos, brechas magmáticas, gnaisses e sienitos.
- Kλ Rochas alcalinas: pufaskitos, nefelina sienitos, pseudoleucita-sienitos e tofato.

Fig. 8 - Mapa geológico da área estudada.

## 2.6 - O FLÚOR NA REGIÃO DE TANGUÁ

A região de Tanguá é tradicional pela extração de argilas para cerâmicas, pedras para brita e revestimento e areia para construção civil. Porém, a fluorita, descoberta em 1970, pode ser considerada como sendo responsável pela implantação de uma verdadeira atividade extrativa mineral.

Nos estudos feitos pela CPRM, no Projeto Fluorita (Heineck et al, 1982), na região de Tanguá, as concentrações de flúor nas rochas apresentaram fortes oscilações, refletindo diferentes feições locais. Os teores de flúor variaram de 370 ppm nos traquitos até 1600 ppm nos veios hidrotermais, porém no interior das minas de fluorita, na galeria da mina da EMITANG, os teores de flúor vão de 2.000 ppm até 5.000 ppm. Segundo Turekian & Wedepohl (1961), os valores de 1200 ppm ("background") são considerados normais em tais rochas.

O flúor nos solos, segundo Martins et al (op.cit.), com 800 ppm, é em grande parte, típico de zonas de rochas alcalinas. Os resultados obtidos não oferecem uma boa indicação da presença da mineralização. Porém observou-se que o teor do flúor cresceu substancialmente com o aumento da profundidade, o que traduz a lixiviação desse elemento do horizonte A para o horizonte B, onde ocorre sua maior fixação, principalmente na fração mais fina, que contém os argilominerais. O flúor mostra claramente que tem a sua distribuição subordinada à presença de mineralização, em cuja proximidade os teores aumentam para

mais do que 1.500 ppm. A amostragem do solo também revelou que os teores de flúor cresceram da fração mais grosseira para a mais fina.

O "background" nas frações do solo foram 350 ppm na fração +80 mesh (mais grosseira) e 500 ppm na fração -80 mesh (mais fina). Os teores de flúor se elevaram cerca de três vezes, nas proximidades dos veios de fluorita (Martins et al, op.cit.).

Nos sedimentos de corrente o flúor tende a se concentrar na fração fina. Os teores ficaram entre 700 a 1300 ppm (ibid). BETJTIN [s.d.] explica que a migração do flúor, quando liberado pelo processo de intemperismo das rochas, precipita-se nos sedimentos fluviais, pela sua grande afinidade química com o cálcio, formando  $\text{CaF}_2$ , pouco solúvel, provocando a diminuição na sua mobilidade. Esta diminuição da mobilidade química do flúor é que deve ser a responsável pelos bons resultados atingidos com o levantamento orientativo feito pela CPRM.

Nas análises de água, os resultados apresentaram 620 a 680 ppb de flúor, em quatro drenagens que cortam as mineralizações de fluorita, à distância de até 1km da ocorrência. Foram estudadas amostras regionais que não revelaram a presença de flúor (Martins et al, op.cit.).

Maddock & Dias (1989) utilizaram métodos hidrogeoquímicos para prospecção de flúor, em áreas mineralizadas com fluorita, sendo que uma das

áreas foi em Tanguá. Os resultados das análises de água e sedimentos de corrente foram comparados com os do Projeto Fluorita. Os estudos demonstraram que as análises da água distinguem áreas mineralizadas e áreas não mineralizadas. Apesar do pequeno aumento de flúor na água do rio em área perto do veio, não foi possível definir anomalias por critérios estatísticos. Observou-se que houve uma grande dispersão em relação aos valores do "background" e houve dificuldade em definir valores capazes de escolher entre as anomalias, aquelas associadas com os veios de fluorita. Devido a essa dispersão, a detecção e localização de veios de fluorita por amostragem de água pode ser mais difícil. Observou-se ainda, que o aumento da concentração de flúor devido puramente à dissolução do veio com a passagem da água do rio, pode ser insignificante, comparado com a dispersão natural da concentração de flúor em águas naturais. As anomalias de flúor em águas do rio são devidas à dissolução do material do sedimento de corrente ou dissolução da rocha e solo pela água subterrânea e não reflete diretamente a presença de veios. Naquele estudo foram coletadas e analisadas três folhas de vegetação (gramíneas) da área, que indicaram variações de flúor em seus tecidos.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - MATERIAIS

No estudo biogeoquímico realizado na área do projeto, o material coletado e analisado para flúor, constou de folhas de espécies vegetais que crescem na área da mina de fluorita da EMITANG e adjacências.

Procurou-se amostrar as folhas velhas e jovens, separadamente, das espécies vegetais selecionadas para a pesquisa, porque:

- segundo Cannon (1960) independentemente da espécie vegetal, as partes aéreas, principalmente, as folhas e ramos, devem ser preferencialmente amostradas, tanto pela facilidade para coleta, como por apresentarem melhor uniformidade de distribuição dos resultados das análises em suas cinzas;

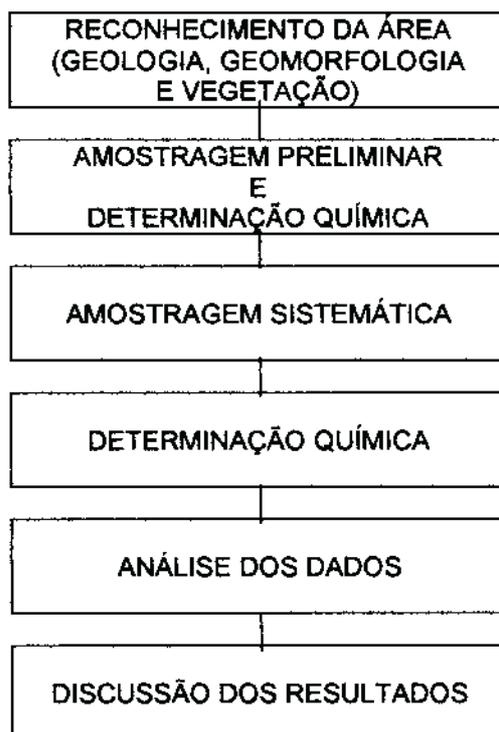
- também, Malyuga (1964) acredita que da utilização das partes de crescimento ativo (folhas e ramos) dependerá a distribuição do elemento no vegetal. Ele conclui que existe uma tendência das plantas acumularem os elementos nas partes que envolvem a fotossíntese (folhas e ramos novos);

- segundo Warren et al (1955) e Hawkes & Webb (1962), as folhas mais novas de arbustos altos ou árvores são mais bem sucedidas na amostragem, porque os elementos contidos nas folhas mais velhas, nem sempre refletem a verdadeira concentração, porque houve crescimento sazonal, além de que os "brotos" são mais fáceis de coletar e processar;

- e, Forbes et al (1974) comentam que o flúor é acumulado nas folhas mais velhas dos vegetais utilizados em suas pesquisas.

### 3.2 - MÉTODOS

O estudo biogeoquímico na área do projeto seguiu as seguintes etapas:



### 3.2.1- Reconhecimento da Área

Considerando Dunn (1987) e Brooks (1972), foi realizado um estudo preliminar de reconhecimento da região, através do qual procurou-se observar:

#### (a) A geologia e a geomorfologia

Foi feito, inicialmente, o reconhecimento geológico, geomorfológico e estrutural da área, no qual procurou-se observar as relações entre as rochas regionais, os veios mineralizados e as feições estruturais dominantes na área. Esta fase do projeto foi realizada sob orientação do geólogo da EMITANG, Raul Rodrigues Valle.

#### (b) Os tipos de vegetação, visando a escolha da melhor espécie a ser amostrada e identificação da área disponível para amostragem.

Observou-se que existe na área da mina EMITANG, uma grande variedade de espécies vegetais, desde trepadeiras e espécies rasteiras até árvores de grande porte, que crescem nas encostas íngremes e topo do morro. Observou-se ainda, que dentre essas espécies, existem aquelas que são sazonais (algumas trepadeiras e espécies rasteiras), outras que crescem somente em áreas mais sombrias e úmidas, dentro das galerias da mina (algumas espécies rasteiras e

pequenos arbustos) e outras espécies que são perenes (árvores de médio e grande porte).

Tornou-se necessário, então, uma amostragem preliminar, com o objetivo de coletar o maior número possível de espécies vegetais existentes na área da mina, principalmente próximo aos veios mineralizados, para verificar qual espécie vegetal tende a acumular mais flúor em seus tecidos foliares.

### 3.2.2 - Amostragem Preliminar e Determinação Química

Cannon (1960) e Malyuga (1964) afirmam que a amostragem preliminar é necessária para a comparação do teor do elemento pesquisado nas diferentes espécies vegetais que crescem na área do estudo e para estabelecer a espécie da planta a ser utilizada na amostragem biogeoquímica.

Inicialmente foram coletadas, randômicamente, 34 amostras de espécies vegetais diferentes, no corpo mineralizado e ao seu redor, com a finalidade de verificar o comportamento do flúor, em relação à capacidade de bioacumulação do elemento em estudo. Tomou-se sempre o cuidado de amostrar folhas saudas, porque segundo Dunn (1987), a regra básica para uma coleta representativa, é obter amostras com mesmo crescimento para mesma espécie, preferencialmente, plantas com saúde, maturidade e aparência similares.

Após a coleta das amostras e determinação química nas folhas das espécies vegetais, fez-se a análise dos resultados obtidos, levando-se em consideração os dados da tabela 8 e as seguintes observações:

- Brooks (1972) observou que árvores de médio porte são as ideais para amostragem, porque apresentam altura fácil para coleta e grande poder de penetração das raízes;

- Beus & Grigorian (1978) concordam que a escolha da planta deva ser baseada, principalmente, em sua abundância e homogeneidade de distribuição;

- Segundo Warren et al (1955), Hawkes & Webb (1962), Malyuga (1964) e Brooks (1972), quanto mais profundamente as raízes penetrarem no solo, mais prontamente atingem o nível freático ou ficam em contato direto com o corpo mineralizado.

Pode-se, então, concluir que:

(1) As espécies trepadeiras e as rasteiras, como também os arbustos, que são plantas de pequeno porte, apresentam raízes muito superficiais, com baixo poder de penetração no solo. Sabe-se, também, que em geral, as trepadeiras são espécies sazonais.

(2) Das amostras coletadas na entrada da galeria da mina, as espécies rasteiras e os arbustos são plantas que só aparecem aí, devido as condições locais de sombra e umidade, não sendo portanto, representativas da área para amostragem biogeoquímica, apesar de concentrarem, até bastante flúor (90ppm).

(3) As análises químicas nas folhas das duas espécies da família da "Mimosa", que são árvores de grande porte e são espécies perenes, com raízes profundas, segundo os resultados analíticos, concentram pouco flúor em seus tecidos foliares.

(4) Das espécies amostradas, a "pindoba", um tipo de palmeira, que na região aparece como duas espécies diferentes: uma com espinhos e outra sem espinhos, foi a que mais concentrou flúor em suas folhas.

A partir destas conclusões, foi escolhida a "pindoba", que mais concentrou flúor em seus tecidos, para ser amostrada sistematicamente. Decidiu-se, também, amostrar as duas espécies de "pindoba" existentes na área.

Tab.8 - Resultados da amostragem preliminar na área da mina de fluorita

ESPÉCIES VEGETAIS	ppm F (FAIXA DE CONCENTRAÇÃO)	OBSERVAÇÕES
Plantas rasteiras	12 - 40	concentrações mais altas na entrada da galeria da mina
Plantas trepadeiras	1 - 9	
Arbustos	14 - 90	concentrações mais altas na entrada da galeria da mina
Árvores (porte médio)	1 - 30	concentrações mais altas na entrada da galeria da mina
"Pindoba"	2 - 191	
"Mimosa"	3 - 25	concentrações mais altas na entrada da galeria da mina

### 3.2.3 - Amostragem Sistemática

Segundo Warren & Delavault (1949) e Brooks (1972), o tipo, idade e parte da planta estudada, estação climática em que a amostragem é feita, pH do solo, profundidade da raiz, topografia e pluviosidade da área, tipos de rochas e condições de drenagem são variáveis que afetam a análise biogeoquímica, e devem ser consideradas durante a coleta das amostras.

Para tentar eliminar algumas dessas variáveis, optou-se, neste estudo, seguir os seguintes critérios:

- (1) somente 2 espécies vegetais foram selecionadas para amostragem na área;
- (2) amostrou-se, preferencialmente, as folhas das árvores de porte médio;
- (3) amostrou-se árvores aproximadamente da mesma idade;
- (4) a amostragem foi realizada em pequena área, tentando conservar as mesmas condições de pH do solo e de drenagem;
- (5) os pontos de amostragem foram plotados em mapa, para um melhor controle.

Como resultado da escolha feita através da amostragem preliminar, as espécies vegetais estudadas no projeto são da família das Palmáceas, que os habitantes da região chamam de "pindoba", e segundo eles, a planta nasce

aonde tem fluorita, e observa-se que a "pindoba" ocorre em grande quantidade na área e de maneira bem homogênea.

As duas espécies de palmeira, segundo Reitz (1974) e Corrêa (1984), pertencem a dois gêneros que se enquadram na subfamília Cocosoidae: *Attalea Geraensis* Barb. Rodr. e *Astrocaryum Aculeatissimum* (Schott) Burret.

Após a escolha do melhor tipo de vegetação a ser amostrada, foi estabelecida uma rede de amostragem, levando-se em consideração a posição dos veios de fluorita conhecidos na área, o relevo, altitudes e declives. O tamanho da rede foi função da necessidade de percorrer a maioria dos veios de fluorita, da homogeneidade da vegetação, da necessidade de incluir muitas amostras, para um melhor controle e análises estatísticas. O intervalo médio entre as amostras, considerado como ideal, por Warren et al (1955), foi de 5 a 20 metros, com uma média de 10 metros.

Um mapa de amostragem foi preparado (figura 11), com base em um mapa topográfico da área do estudo, em escala 1:5.000, com a finalidade de mostrar a localização das amostras. O mapa de origem foi o da FUNDREM - Fundação para o Desenvolvimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, na escala 1:10.000, de 1976.

As coletas de amostras foram feitas durante o período de fevereiro de 1993 a abril de 1994.

Segundo Hawkes & Webb (1962), Brooks (1972) e Dunn (1987), as plantas modificam o conteúdo mineral com as estações do ano, aumenta com a primavera, durante o período de crescimento ativo, nas folhas mais novas e há um gradual declínio em conteúdo mineral, com a maturidade. Mas esse efeito, em áreas de clima tropical, como é o da área do projeto, deverá ser muito reduzido, ou até mesmo nulo.

Também, acreditamos que como as concentrações de flúor em plantas são muito baixas, o fator tempo tem pouca influência e amostragens feitas em pequenos intervalos de tempo suprem eventuais diferenças.

As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos de plástico, para análise logo após a coleta, caso contrário, as amostras mofam, porque retêm umidade.

### 3.2.3.1 - Espécies vegetais amostradas

#### - PALMAE ASTROCARYUM ACULEATISSIMUM (SHOTT) BURRET

Segundo Reitz (1974) a palmeira *Astrocaryum Aculeatissimum* é uma árvore de aproximadamente 5 metros de altura, com muitos espinhos fortes, pretos, de 6 a 8cm de comprimento, no caule e nas folhas. As folhas, de 2 a 3 metros de comprimento, possuem as margens dos folíolos finamente serradas. Florescem uma vez só no ápice, fenecendo e secando após a maturação dos frutos. Os frutos são cobertos com escamas córneas sobrepostas, castanhos, com 3 a 4 cm de diâmetro e 5 a 6 cm de comprimento. É característica e exclusiva da zona da mata pluvial da encosta atlântica. Espécie seletiva heliófita e higrófito, ocorre principalmente nas matas abertas das encostas de solos úmidos, bem como, sobretudo, nos capoeirões, onde pode formar grupamentos bastante densos, demonstrando ótima vitalidade. Somente neste tipo de vegetação secundária, ainda pode ser observada uma regeneração natural, ao passo que na mata primária, somente foram observados exemplares plenamente desenvolvidos.

Ocorre no Brasil desde o estado de Santa Catarina até a Bahia.

- PALMAE ATTALEA GERAENSIS BARB. RODR. (foto 5)

Corrêa (1984) descreve a palmeira *Attalea Geraensis* (também conhecida como Indaiá do Campo), como uma palmeira acaule, com 5 a 6 folhas de 1,40 metro de comprimento, contemporâneas, rígidas; com pedúnculo de 40 centímetros de comprimento e ramos de inflorescência numerosos, com frutos de 5cm e 3cm de comprimento e diâmetro, respectivamente, revestidos externamente com pequenas escamas ferrugíneas, mesocarpo fibroso e endocarpo da cor de palha de arroz. É uma espécie heliófita e seletiva higrófila.



Foto 5 - Palmeira *Attalea Geraensis* situada no declive de uma encosta, numa trilha, na área da mina de fluorita

### 3.2.3.2 - Amostras coletadas

Ao todo, foram coletadas 182 amostras, em duas etapas de amostragem:

- A primeira etapa foi realizada na área da mina de fluorita da EMITANG;
- A segunda etapa, numa área próxima à da mina, onde supõe-se a continuidade dos filões de fluorita e que foi estudada através de um perfil de solo, pela EMITANG.

Também foram coletadas nesta segunda etapa, 4 amostras dos mesmos vegetais, fora da área de estudo: duas amostras da espécie *Attalea*, coletadas em Sambaetiba, na estrada Rio-Friburgo e duas amostras, sendo uma de cada espécie, coletadas na região de Tinguá, no quilômetro 56 da antiga estrada de ferro, entre as localidades de Santo Antônio e Jaceruba, a aproximadamente 70km a oeste de Itaboraí, também uma região de rochas alcalinas.

Esta amostragem foi realizada com a finalidade de comparar as concentrações de flúor dessas amostras com as da área de estudo.

Durante a primeira etapa de amostragem, após os primeiros resultados das análises químicas, observou-se que as folhas da *Attalea* concentram mais flúor do que as da *Astrocaryum* e que as folhas mais velhas, das duas espécies

de palmeira, concentram mais flúor do que as mais jovens. Então, foi decidido coletar, já nesta etapa, maior quantidade de amostras de folhas velhas das duas palmeiras.

Na segunda etapa de amostragem, procurou-se amostrar, quase que somente folhas velhas da espécie *Attalea*, porque este tipo de amostra, ficou definido como sendo aquele que melhor resultado nos daria em relação à prospecção biogeoquímica para flúor na área, visto que são as folhas mais velhas de *Attalea*, que concentram mais este elemento.

Definimos por folha jovem, aquela cuja coloração era verde claro e superfície lustrosa e folha velha ou madura, aquela de coloração verde mais escuro, superfície mais opaca e algumas vezes com as bordas amareladas, porém sadia.

Na tabela apresentada a seguir está sintetizado o número de amostras coletadas para a realização desse estudo, levando-se em consideração os tipos de palmeira e folhas coletadas.

Tab.9 - Número de amostras coletadas na área do estudo

ÁREA DA MINA EMITANG				ÁREA FORA DA MINA EMITANG			
Attalea		Astrocaryum		Attalea		Astrocaryum	
folhas velhas	folhas jovens	folhas velhas	folhas jovens	folhas velhas	folhas jovens	folhas velhas	folhas jovens
48	39	36	6	44+3(*)	1	4+1(*)	-
Subtotal: 87		Subtotal: 42		Subtotal: 48		Subtotal: 5	
Total: 129				Total: 53			

(\*) Amostras coletadas fora da área de estudo

### 3.2.4 - Determinação Química

#### 3.2.4.1 - Preparação das amostras para análise

Segundo Dunn (1987), as amostras de vegetação devem ser rigorosamente secas para remover toda umidade e padronizar os dados analíticos com referência ao peso. Amostras empoeiradas foram evitadas, porque é preferível que as amostras não sejam lavadas.

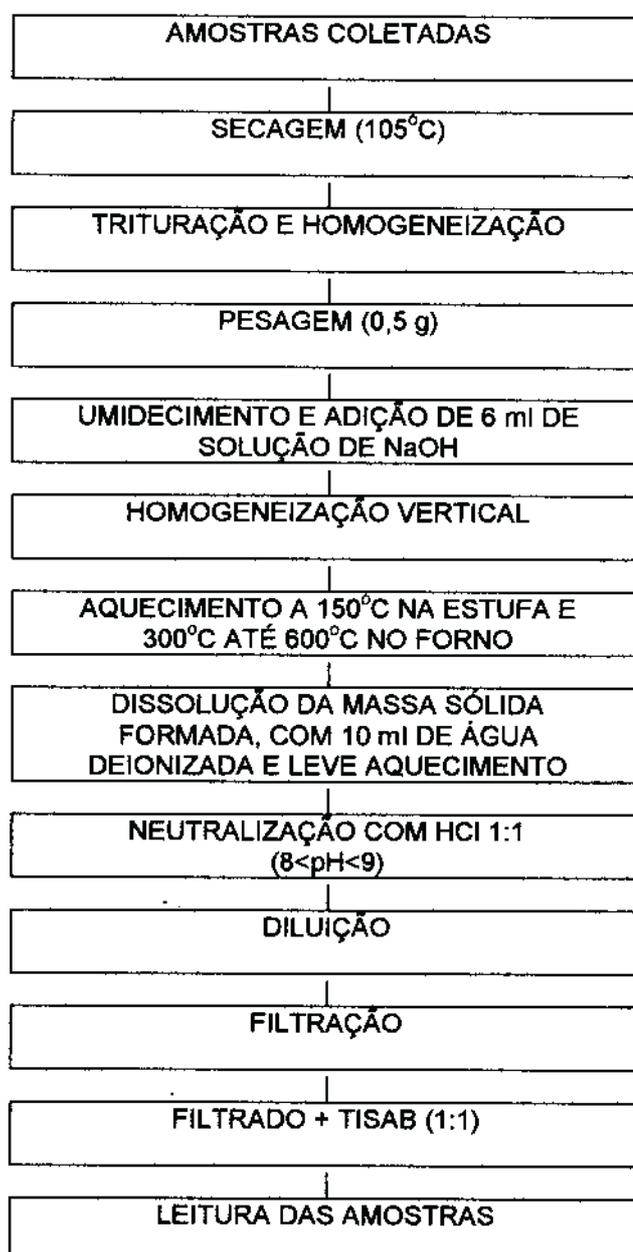
Para análise, as amostras foram secas, por 24 horas, a 105°C (McQuaker & Gurney, 1977) e trituradas em liquidificador doméstico (Walita).

Os teores do elemento analisado são expressos em peso seco, seguindo as recomendações de Brooks (1972), por refletir de modo mais consistente a real situação da planta quando viva.

### 3.2.4.2 - Metodologia de análise química

Para a realização das análises químicas foram utilizados os laboratórios do LAMIM - Laboratório de Análises Mineraias da CPRM.

Seguiram-se, segundo McQuaker & Gurney (1977), as seguintes etapas:



O método de análise estudado por McQuaker & Gurney (op.cit.) é o método de fusão alcalina-eletrodo seletivo de fluoreto, usado para determinar a concentração de fluoreto total em amostras de solo e vegetação.

A metodologia detalhada empregada no estudo para a determinação do flúor nas folhas da vegetação é a seguinte:

- As amostras foram levadas ao laboratório logo após a chegada do trabalho de campo;

- As folhas das plantas foram embrulhadas em papel alumínio, etiquetadas e levadas para a estufa aquecida à 105°C, por 24 horas, para secar;

- Após esse período, as amostras foram trituradas em liquidificador, acondicionadas em pequenos frascos de plástico e novamente etiquetadas;

- Aproximadamente 0,5g de cada amostra preparada foi pesada e transferida para cadinho de níquel;

- A amostra foi umedecida com água destilada e deionizada e adicionou-se 6 ml de solução de NaOH. Foi feita uma agitação vertical no cadinho, para promover a dispersão da amostra na solução de NaOH;

- Esta solução foi levada para a estufa à 150°C, por 1 hora, e após o NaOH ter-se solidificado, foi removida para um forno à 300°C, o qual teve sua temperatura, gradualmente aumentada até 600°C. E a partir daí, a amostra permaneceu no forno por mais 1 hora, até a fusão total da amostra;

- Depois a amostra foi retirada do forno e antes que esfriasse totalmente, adicionou-se, aproximadamente 10 ml de água destilada e deionizada, para facilitar a dissolução da pastilha resultante da fusão do NaOH;

- Cerca de 15 ml de HCl (1:1) foi lentamente adicionado, ajustando o pH da solução até  $8 < \text{pH} < 9$ , procurando sempre que possível chegar ao pH 8,5;

- A amostra foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml e o volume final obtido com água destilada e deionizada;

- A solução foi filtrada em papel Whatman nº40 e guardada em frasco de plástico e etiquetada até a realização da análise de flúor.

No método descrito, o hidróxido de sódio concentrado (600g/l) atua como agente de solubilização dos íons fluoreto contidos nas amostras, a temperaturas de até 600°C. A temperatura elevada e o meio altamente alcalino proporcionam a destruição do tecido vegetal, facilitando a solubilização do fluoreto. O meio fortemente alcalino permite, também, a solubilização dos hidróxidos de Al, Fe e

Si, favorecendo a complexação dos íons de flúor. Daí a necessidade de remoção destes complexos, através de uma neutralização, para precipitar os hidróxidos desses elementos anfóteros (elementos que formam cátions em pH baixo e ânions em pH alto), de uma filtração e de uma complexação das quantidades remanescentes, através do citrato de sódio, presente no TISAB, quando a amostra é tamponada a pH 5,2 para leitura em eletrodo seletivo de fluoreto-eletrodo de referência de prata/cloreto de prata.

Foram feitas algumas alterações no método de McQuaker & Gurney (op.cit.), após observações feitas durante o desenvolvimento da metodologia:

(1) 8 ml de HCl concentrado, na metodologia original, foram substituídos por aproximadamente 15 ml de HCl diluído 1:1, para facilitar a obtenção de solução com  $8 < \text{pH} < 9$ ;

(2) o tempo de digestão das amostras no forno foi alterado para uma hora, porque na metodologia original, os pesquisadores trabalharam com gramíneas, cujos tecidos foliares são mais finos e pouco fibrosos, precisando somente de trinta minutos para digestão completa. As folhas das palmeiras são extremamente fibrosas e grossas, principalmente as da espécie *Astrocaryum Aculeatissimum*, dificultando assim a digestão total das amostras.

Os reagentes empregados no procedimento analítico foram:

(1) Solução de NaOH

Solução feita dissolvendo-se 670 g de NaOH (em grânulos) em água destilada e deionizada e diluindo-se até completar 1 litro. Acondiciona-se em frasco de polietileno.

(2) TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

É preparado com 300 ml de água destilada e deionizada, 58 ml de ácido acético e 12 g de citrato de sódio. O pH é ajustado até 5,2 utilizando-se uma solução de NaOH (6N). Esfriar e diluir até atingir 1 litro.

### 3.2.4.3 - O instrumento de análise: o eletrodo seletivo para íons fluoreto

O eletrodo seletivo de fluoreto foi desenvolvido por Frant e Ross em 1966, porém, somente em 1970 é que foi comercializado. Consiste num único cristal de fluoreto de lantânio, envolvido por um tubo plástico, contendo uma solução de referência.

O eletrodo seletivo para íons fluoreto foi um dos primeiros eletrodos íon-seletivos a ser desenvolvido. É um dos mais eficientes e de maior aplicação na geoquímica, para análise de pequenas quantidades de fluoreto em água natural e rochas.

O eletrodo seletivo de fluoreto é do tipo "sem vidro" ou seja, apresenta uma membrana trocadora de íons.

A medida da força eletromotriz das soluções contendo fluoreto requer, acoplado ao eletrodo de fluoreto, um eletrodo de referência, Ag/AgCl, que é o mais reprodutível.

É baseado no princípio de que o potencial desenvolvido pelo eletrodo é proporcional à atividade dos íons de flúor, que estão livres na solução.

Idealmente, o eletrodo específico para fluoreto segue a Equação de Nerst, que relaciona seu potencial com a atividade do íon flúor:

$$E = E_0 - R \log a_{F^-}$$

onde: E é o potencial do eletrodo íon sensível

$E_0$  é uma constante

R agrupa várias constantes físicas e vale 59,16 mV a 25°C

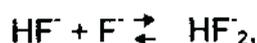
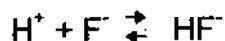
$a_{F^-}$  atividade do íon flúor

O eletrodo seletivo para fluoreto fornece resposta nerstiana para concentrações de flúor de até  $10^{-5}$  g F<sup>-</sup>/l; abaixo desse valor, e até  $5 \times 10^{-7}$  g F<sup>-</sup>/l, é necessário aplicar um diagrama de calibração, construído a partir da Equação de Nerst.

Segundo Durst (1969), há certos íons, que quando presentes na solução, causam interferências:

- (1) O íon OH<sup>-</sup> tem acesso à janela sensível do eletrodo devido a semelhanças de carga e raio iônico com o íon F<sup>-</sup>. Valores muito altos de pH nas soluções mascaram os resultados das concentrações de fluoreto, devido à abundância de

OH<sup>-</sup>. Em pH ácido, também há interferência, porque pode ocorrer protonação dos íons, ou seja:



(2) Se íons Fe<sup>+3</sup>, Si<sup>+4</sup> e Al<sup>+3</sup> estiverem presentes na solução de fluoreto, reagirão com ele, protonado ou não, originando complexos.

Em condições aparentemente neutras, a interferência destes elementos pode ser eliminada, ou pelo menos reduzida, pela formação de hidróxidos sólidos:



que são parcialmente eliminados da solução por filtração e o remanescente, por complexação com o citrato de sódio, presente no TISAB.

A faixa ótima de pH para evitar as interferências destes íons e outros é de 8 < pH < 9.

A resposta do eletrodo de fluoreto é "quase instantânea" (Durst, op.cit.). Soluções com baixas concentrações de fluoreto precisam de um intervalo de

tempo de 10 a 15 minutos de contato do eletrodo com a solução, sendo necessário também, neste caso, a aplicação de diagramas de calibração.

#### 3.2.4.4 - A curva de calibração

Os diagramas de calibração são construídos com acréscimos sucessivos de alíquotas de volumes muito pequenos ( $100 \mu\text{l}$ ) de soluções de flúor, preparadas por diluição da solução estoque ( $1 \text{ gF}^{-1}\text{l}$ ) de NaF, em volume de água destilada e deionizada.

A preparação dessas soluções de flúor é feita na seguinte seqüência:

-Solução "A"

Pipeta-se 5 ml da solução estoque para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com água destilada e deionizada. Esta solução tem concentração de  $5 \mu\text{gF}^{-1}\text{100} \mu\text{l}$ ;

-Solução "B"

Pipeta-se 10 ml da solução "A" para outro balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água destilada e deionizada. A concentração desta solução é de  $0,5 \mu\text{gF}^{-1}\text{100} \mu\text{l}$ ;

-Solução padrão "branco"

Para a preparação do "branco", pipeta-se 25 ml de água destilada e deionizada para um becher de polietileno de capacidade de 100 ml e acrescenta-se 25 ml de TISAB.

Para a confecção da curva de calibração, seguiu-se o seguinte procedimento:

- Preparou-se uma solução padrão "branco" e mergulharam-se os eletrodos nesta solução, que foi agitada em agitador magnético por 10 minutos. Anotou-se o potencial;

- A partir daí, foi-se micropipetando 100  $\mu$ l da solução "B" para o becher com os eletrodos, obtendo-se a primeira concentração de flúor (20  $\mu$ gF<sup>-</sup>/l), que compôs a curva de calibração;

- Após 10 minutos de agitação, anotou-se o potencial;

- Repetiu-se esta operação mais quatro vezes e encontraram-se soluções com: 40, 60, 80 e 100  $\mu$ gF<sup>-</sup>/l;

- Nesta mesma solução, continuou-se a micropipetar, agora sendo 100  $\mu\text{l}$  da solução "A" e encontrou-se uma solução com 300  $\mu\text{gF}^-/\text{l}$ . Após 10 minutos de agitação, anotou-se o potencial;

- Repetiu-se a mesma operação mais quatro vezes e encontraram-se soluções com as seguintes concentrações: 500, 700, 900 e 1100  $\mu\text{gF}^-/\text{l}$ .

Os dados obtidos das leituras destas adições, foram plotados em papel semi-logarítmico. O resultado é uma linha reta, já esperado, com base na Equação de Nerst. (Figura 9)

Durante as medições com o eletrodo íon-sensível para fluoreto, é indispensável o uso de um agitador magnético, particularmente, para as baixas concentrações. O papel do agitador magnético é de:

- (1) estabelecer, no meio da solução, condições homogêneas e reprodutíveis;
- (2) acelerar o tempo de resposta do eletrodo;
- (3) evitar a formação de um gradiente de concentração nas proximidades da membrana sensível.

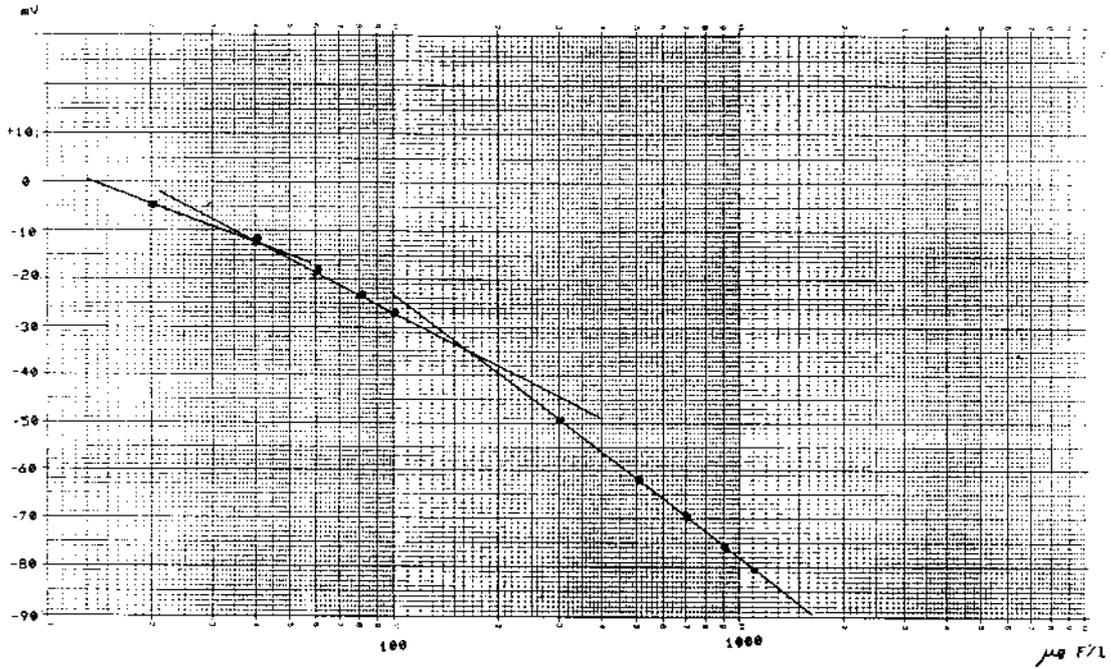


Fig. 9 - Curva de calibração do eletrodo seletivo para íons fluoreto

### 3.2.4.5 - Análise das amostras

Para análise das amostras pipeta-se 25 ml da amostra, a ser analisada, para um becher de polietileno de 100 ml e acrescenta-se 25 ml da solução TISAB. Mergulham-se os eletrodos e deixa-se em agitação por 10 minutos e anota-se o potencial.

Para a leitura das concentrações de fluoreto numa solução, é necessário o uso da solução universalmente conhecida como TISAB. As funções do TISAB, segundo Durst (1969) são:

- (1) fixar uma alta força iônica, permitindo que a atividade dos íons  $F^-$  (o que o eletrodo de fluoreto detecta) seja proporcional à concentração dos íons  $F^-$  (o que se deseja);
- (2) tamponar a solução, mantendo o pH constante, para evitar o flúor sob a forma HF e a interferência dos íons  $OH^-$ , isto é possível através do "tampão", formado pelo ácido acético e acetado de sódio;
- (3) complexar os íons  $Fe^{+3}$  e  $Al^{+3}$ , evitando formar complexos com o  $F^-$ , através do citrato de sódio, presente no TISAB.

O eletrodo de fluoreto deve ser muito bem lavado com água destilada e deionizada antes das leituras das amostras, e precisa ficar mergulhado em água deionizada, com agitação, pelo menos, por 30 minutos, antes de seu uso, para evitar a contaminação dos brancos e das soluções de baixas concentrações de flúor.

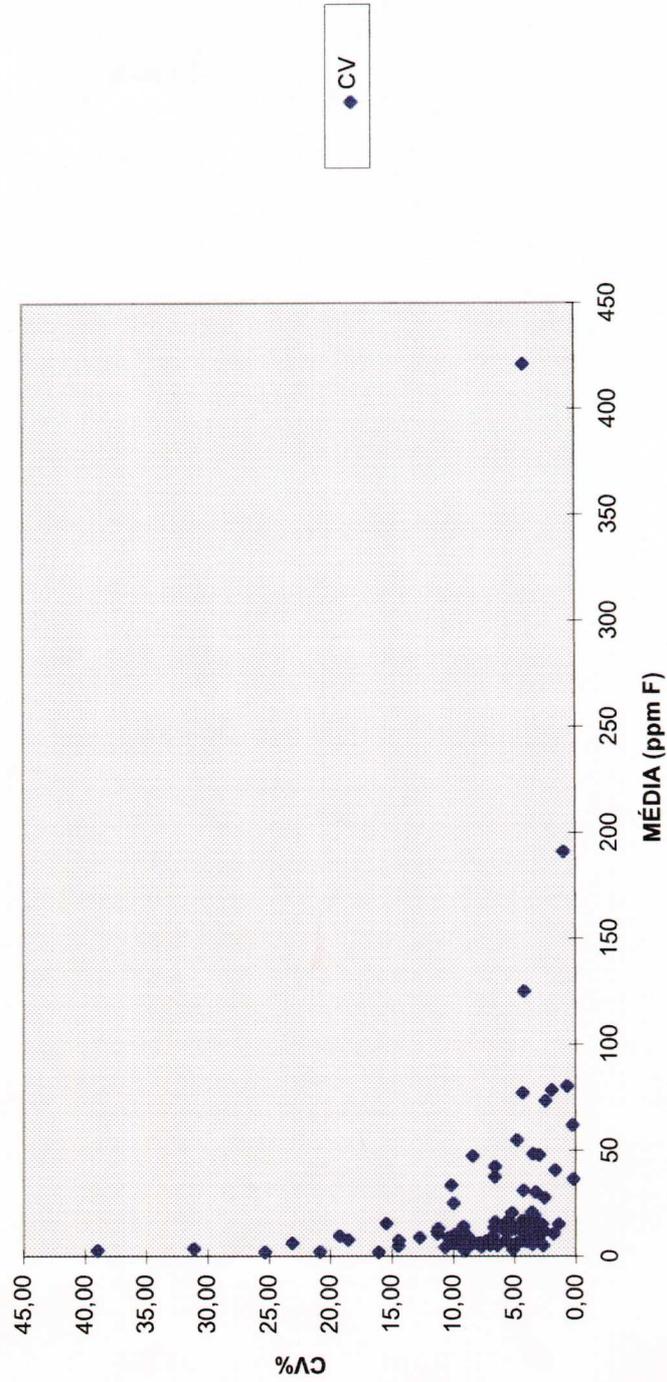
A partir da curva de calibração, para o cálculo da concentração de flúor em ppm, correspondente à atividade do íon flúor medido para cada amostra, usou-se o programa FLUORIDE, desenvolvido pelo Prof. John Maddock, no Departamento de Pós-Graduação em Geoquímica da UFF. Os limites de detecção dados pela curva de calibração foram 3 ppm e 350 ppm, os teores abaixo e acima destes valores foram extrapolações.

Para se ter o controle da reprodução, 54% das análises foram realizadas em duplicata, e algumas vezes em triplicata, para, após analisadas, fazer o confronto dos resultados. A partir desses resultados, calcularam-se os parâmetros estatísticos: média aritmética ( $\bar{X}$ ), desvio padrão ( $S$ ) e coeficiente de variação ( $CV$ ), para cada amostra.

Plotou-se, então, um gráfico mostrando a variação das médias aritméticas versus coeficiente de variação (figura 10), no qual observa-se que as amostras em duplicata e triplicata com concentrações de flúor mais baixas foram as que apresentaram maiores coeficientes de variação, isto é, maior margem de erro analítico, o que é previsível por estarem mais próximas ao limite de detecção.

Também, em média, para cada quatro amostras processadas e analisadas, houve o acompanhamento paralelo de um branco analítico (solução padrão "branco"), correspondente à contribuição de impurezas dos reagentes e/ou à contaminação ambiental do laboratório. Este branco analítico, foi preparado nas mesmas condições laboratoriais das amostras.

**Fig.10** Variação das médias aritméticas versus coeficiente de variação (C.V.) das amostras em duplicatas e triplicatas na área em estudo



### 3.2.5 - Análise dos Dados

Os resultados analíticos foram processados a partir da aplicação do Sistema Geoquant, versão 3.0 (Branco et al, 1990) e do Microsoft Excel (versão 5.0).

O Sistema Geoquant é um sistema interativo modular de tratamento matemático e estatístico de dados, para uso em microcomputador da linha IBM-PC, desenvolvido pela CPRM.

Com a aplicação do Microsoft Excel, foram gerados os principais parâmetros da estatística básica (média aritmética, desvio padrão e coeficiente de variação).

A representação gráfica das distribuições dos grupos de amostras das espécies vegetais estudadas foi obtida através de histogramas de frequência simples, gerados à partir do Microsoft Excel.

Visando fazer uma avaliação e interpretação qualitativa dos dados, tentando determinar se as diferenças amostrais verificadas são estatisticamente significativas, foram aplicadas as técnicas:

- (1) Análise de Grupamento ("Cluster Analysis") (Branco et al, op.cit.);

- (2) Gráfico de Probabilidade (Sinclair, 1974);
- (3) Teste "t" de "Student" (Davis, 1973 e Govett, 1983)

#### (1) Análise de Grupamento

A Análise de Grupamento, do Sistema Geoquant (Branco et al, op.cit.), tem como função realizar análise de agrupamento pelo método de pares ponderados ("Weighted-pair group"). Foi utilizado na comparação dos dados, amostra por amostra, independente do local de amostragem.

Esta técnica destina-se à colocação das amostras em grupos mais ou menos homogêneos, classificando-os de forma que a relação entre os grupos seja revelada. Tendo-se por base as distâncias euclidianas, a Análise de Grupamento, foi utilizada, primeiramente entre os teores de flúor do grupo de todas as palmeiras amostradas, na área da mina de fluorita. O objetivo principal foi agrupar as amostras com concentrações de flúor similares, numa tentativa de separar em populações diferentes as espécies *Attalea* e *Astrocaryum*.

Em seguida, aplicou-se a Análise de Grupamento, nas amostras das duas palmeiras, separadamente, com o objetivo de agrupá-las de acordo com a acumulação de flúor nas folhas velhas e folhas jovens.

## (2) Gráficos de probabilidade

Os gráficos de probabilidade foram utilizados como um dos métodos estatísticos de interpretação de dados geoquímicos, desenvolvidos por Sinclair, 1974, a partir dos trabalhos de Lepeltier, 1969.

Para Sinclair (op.cit.), plotar os dados em curvas cumulativas é um método gráfico efetivo, que permite não só identificar o tipo de distribuição, como também distinguir as diferentes populações existentes dentro de uma amostragem e definir os limiares entre as populações caracterizadas nos dados.

Esses gráficos são elaborados a partir da representação das porcentagens cumulativas dos valores de um elemento químico, em papel de probabilidade logarítmico.

No presente estudo, os gráficos de probabilidade foram utilizados para plotar os teores de flúor dos seguintes grupos de palmeiras:

- todas as palmeiras amostradas na área da mina de fluorita da EMITANG;
- amostras das folhas jovens e velhas da *Attalea*, na área da mina de fluorita;
- amostras das folhas jovens e velhas de *Astrocaryum*, na área da mina de fluorita;
- amostras das folhas velhas de *Attalea*, nas áreas da mina e fora da mina de fluorita.

A distribuição bimodal consiste na representação de 2 populações sob a curva de probabilidade.

A estimativa das proporções entre as populações é dada pelo ponto de inflexão, ou seja, pela mudança de direção da curva de probabilidade.

### (3) Teste "t" de "Student"

O teste "t" de "Student" tem como objetivo verificar se existe igualdade entre duas seqüências numéricas, ou seja, se existem diferenças entre as duas médias aritméticas.

O teste "t" só se aplica em distribuições normais.

Para usar o teste "t", foi necessário, para as amostragens com distribuições assimétricas, utilizar um artifício, transformando os dados em logarítmos.

Para aplicação do teste "t", as seguintes hipóteses foram estabelecidas:

(a) A hipótese nula ( $H_0$ ) é que não existem diferenças significativas entre os dois agrupamentos testados;

(b) A hipótese alternativa (H1) é que existem diferenças significativas entre os dois agrupamentos testados, ou seja, existe diferença na acumulação de flúor entre as duas espécies de palmeiras e entre folhas velhas e folhas jovens.

Os grupamentos testados foram:

- palmeira *Attalea* X palmeira *Astrocaryum*, na área da mina de fluorita;
- folhas velhas X folhas jovens da palmeira *Attalea*, na área da mina de fluorita;
- folhas velhas X folhas jovens da palmeira *Astrocaryum*, na área da mina de fluorita;
- folhas velhas de *Attalea* na área da mina X folhas velhas de *Attalea* na área fora da mina.

O teste "t" foi realizado, levando-se em consideração o nível de significância de 0,05, o que corresponde a um intervalo de confiança de 95%.

As gráficos de probabilidade e o teste "t" foram aplicados na comparação de folhas velhas da espécie *Attalea*, nas áreas da mina e fora da mina de fluorita, porque verificou-se que a maior concentração de flúor ocorre, justamente, nas folhas mais velhas dessa espécie.

## 4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

### 4.1 - APRESENTAÇÃO DOS DADOS

Os teores de flúor encontrados nas amostras das espécies vegetais estudadas estão mostrados nas tabelas 10, 11 e 12. Nas tabelas 10 e 11 estão os resultados referentes à primeira etapa de amostragem, enquanto na tabela 12, os resultados são da segunda etapa de amostragem.

As amostras e os seus teores de flúor estão apresentadas geograficamente e simbolicamente em mapa, na escala 1:5.000, na figura 11.

Na tabela 10, nas amostras do grupo da palmeira *Attalea* na área da mina de fluorita observa-se que:

- os teores de flúor nas folhas da palmeira variam desde 1,89 ppm até 421 ppm;

- é interessante notar que o valor mais baixo corresponde a uma amostra de folha muito jovem, enquanto o valor mais alto, a de uma amostra de folha velha;

- é importante observar, ainda, que as concentrações de flúor até 5 ppm são encontradas somente em folhas jovens e concentrações maiores do que 13 ppm, só aparecem em amostras de folhas velhas.

Nas amostras do grupo da palmeira *Astrocaryum* na área da mina de fluorita, na tabela 11, constata-se que:

- a concentração mais baixa é 1,88 ppm de flúor, em folha muito jovem e a mais alta é de 13,7 ppm, em folha velha;

- as concentrações entre 1 e 8 ppm de flúor estão, tanto em folhas jovens, quanto em folhas velhas, não podendo-se fazer distinção entre elas;

- as concentrações mais altas (acima de 8 ppm de flúor) estão, todas, em amostras de folhas velhas.

A tabela 12, mostra os resultados obtidos nas folhas das palmeiras fora da área da mina de fluorita, incluindo as quatro amostras coletadas fora da área de estudo. Observa-se que:

- a concentração de flúor mais baixa é 1,4 ppm e a mais alta, 62,1 ppm, valor este, encontrado somente em uma amostra, estando todas as outras amostras com teores abaixo de 30 ppm;

- as amostras coletadas fora da área de estudo, em Sambaetiba e Tinguá, apresentaram teores muito baixos (2,7 a 4,4 ppm de flúor);

Na tabela 13, pode-se observar um sumário das concentrações de flúor encontradas na área de estudo, e que resumem os dados das tabelas 10, 11 e 12.

Observando-se esta tabela, pode-se constatar que:

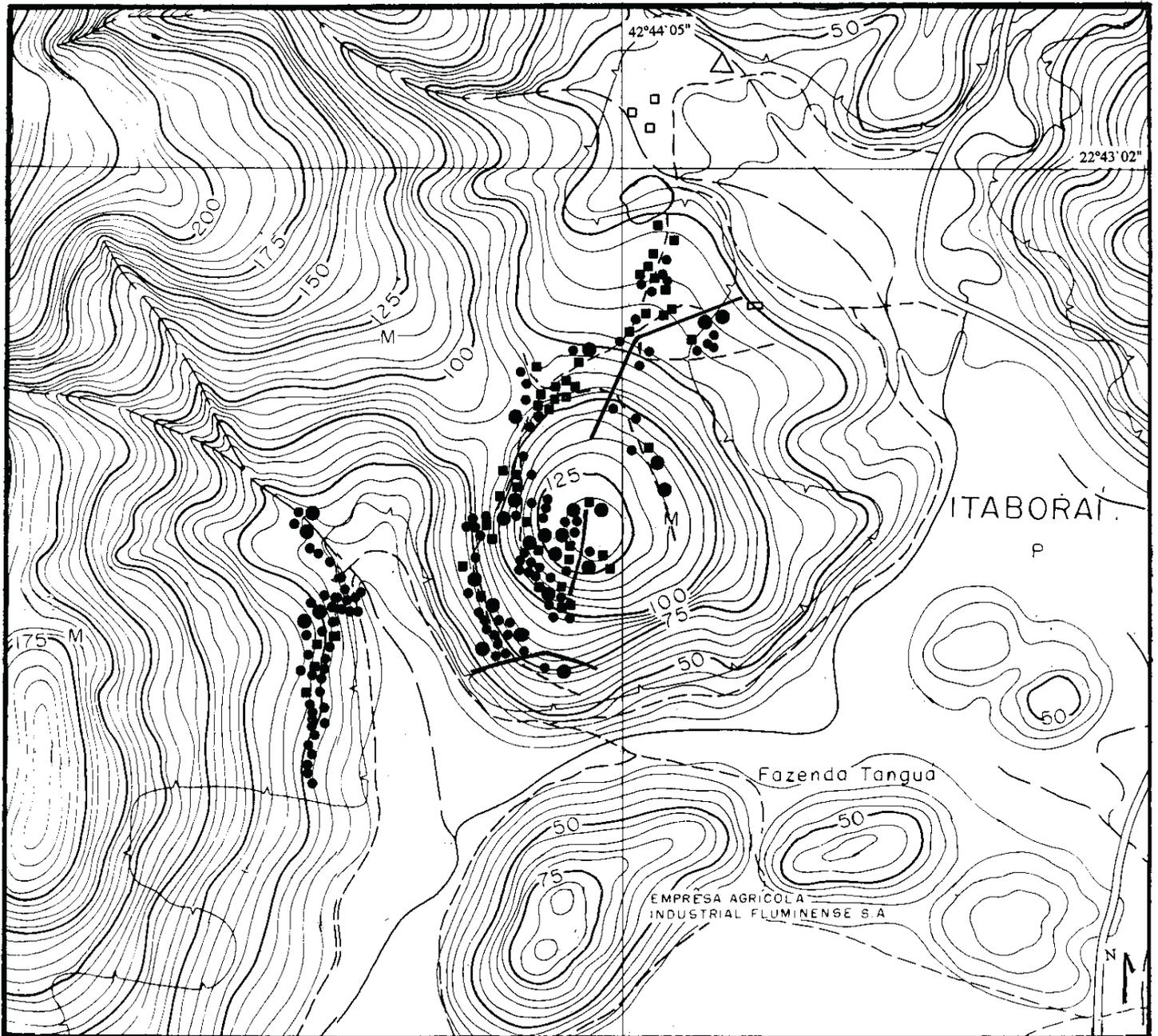
(1) os teores de flúor mais baixos, tanto na *Attalea*, quanto na *Astrocaryum*, na área da mina, são de aproximadamente 1,9 ppm, e que correspondem às folhas muito jovens;

(2) os teores de flúor mais altos, tanto na *Attalea*, quanto na *Astrocaryum*, na área da mina, correspondem a folhas velhas, sendo respectivamente de 421 ppm e 13,7 ppm;

(3) os itens (1) e (2) indicam que há uma diferença na acumulação de flúor, em relação a idade das folhas amostradas, nas duas palmeiras analisadas, *Attalea* e *Astrocaryum*, com maior concentração de flúor ocorrendo nas folhas mais velhas;

(4) na área da mina de fluorita, as folhas velhas da palmeira *Attalea* (48 amostras) concentram mais flúor do que as folhas velhas da palmeira *Astrocaryum* (36 amostras).

(5) comparando-se os valores de flúor das folhas velhas de *Attalea* amostradas na área da mina (48 amostras) e fora da mina de fluorita (47 amostras), constata-se que aproximadamente 40% das amostras coletadas na área da mina apresentam teores acima de 20 ppm, enquanto que fora da mina, praticamente todas as amostras, apresentam teores menores do que 20 ppm (exceção das amostras com 62,1 ppm e 31,1 ppmF). Esta observação indica que as amostras de *Attalea* coletadas na área da mina concentram mais flúor do que aquelas coletadas fora da área da mina.



Escala: 1:5.000

LEGENDA

- |       |                                |   |                     |
|-------|--------------------------------|---|---------------------|
| ---   | trilha                         |   | Teores das amostras |
| △     | represa                        |   | Attalea             |
| □     | escritório da EMITANG          | ● | 1 - 20 ppm F        |
| ▭     | poço de exploração de fluorita | ● | 20 - 420 ppm F      |
| ○     | lagoa de deposição de rejeitos |   | Astrocaryum         |
| —     | curso de água permanente       | ■ | 1 - 15 ppm F        |
| - - - | curso de água intermitente     |   |                     |
| —M    | vegetação - mata               |   |                     |
| —P    | vegetação - pasto              |   |                     |
| —     | veio de fluorita               |   |                     |

Fig. 11 - Mapa de amostragem e de teores de flúor das amostras estudadas

Tab. 10 - Concentrações médias de flúor  
Attalea Geraensis  
mina EMITANG  
n = 87

Amostra	ppmF	Tipo de folha	Amostra	ppmF	Tipo de folha
004a	10,5	velha	064	42,2	velha
004e	7,95	velha	065	6,66	jovem
007e	76,3	velha	066	73,3	velha
007f	14,9	velha	067	12,8	velha
007g	191	velha	068	8,70	velha
013	6,87	jovem	069	6,83	jovem
015	18,9	velha	070	5,89	jovem
017b	2,68	jovem	071	4,74	jovem
020	15,4	velha	072	9,58	jovem
021a	33,5	velha	073	125	velha
021c	10,6	velha	074	4,64	velha
022	1,89	muito jovem	077	54,9	velha
023	4,99	jovem	078	16,5	velha
024a	7,39	jovem	079	16,7	velha
024b	47,3	velha	080	80,2	velha
025	15,1	velha	081a	40,6	velha
027	6,60	jovem	082	30,4	velha
028	5,98	jovem	083a	5,22	velha
029	5,75	jovem	083b	4,74	muito jovem
030	48,5	velha	084	4,26	jovem
031	25	velha	085	6,49	velha
032	37,4	velha	086a	9,20	velha
033	77,2	velha	086b	2,27	jovem
034	5,79	jovem	087a	16,1	velha
035	5,96	jovem	088a	15,0	velha
039	6,11	jovem	089	5,77	velha
042	5,12	jovem	090	4,19	jovem
043	3,95	jovem	091a	3,99	jovem
045	2,62	jovem	092a	5,87	velha
047	11,1	velha	093	15,6	velha
048	14,8	velha	095a	3,36	jovem
050	6,36	jovem	095b	8,06	velha
051	3,01	jovem	096	8,45	velha
052a	3,46	jovem	097	4,70	jovem
052b	7,04	velha	099a	3,00	jovem
054	78,5	velha	099b	16,9	velha
055	17,4	velha	101	47,9	velha
057	35,7	velha	103a	12,9	jovem
058	8,29	velha	103b	421	velha
059	5,76	jovem	107b	36,3	velha
060	1,98	jovem	109a	4,32	jovem
061	6,50	jovem	110e	3,92	jovem
062	8,20	jovem	113b	27,7	velha
063	7,48	jovem			

n = número de amostras

Tab. 11 - Concentrações médias de flúor  
*Astrocaryum Aculeatissimum*  
 mina EMITANG  
 n = 42

Amostra	ppmF	Tipo de folha
16	3,07	velha
017a	2,15	velha
19	5,38	velha
021b	1,81	velha
26	5,53	velha
37	7,08	velha
38	3,32	velha
40	6,93	velha
41	5,53	velha
44	6,26	velha
46	4,07	velha
49	1,88	muito jovem
53	4,68	velha
56	3,30	velha
75	7,38	muito velha
76	6,27	jovem
081b	5,98	velha
087b	9,89	velha
088b	13,7	velha
091b	9,52	velha
092b	6,36	velha
94	7,49	velha
098a	7,01	velha
098b	6,42	jovem
100	3,00	velha
102a	6,50	jovem
102b	6,04	velha
104a	7,78	jovem
104b	11,9	velha
105	6,48	velha
106	11,9	velha
107a	11,7	velha
108	6,04	velha
109b	4,09	velha
110a	6,23	velha
110b	5,09	velha
110c	3,98	velha
110d	3,70	velha
111	4,20	muito velha
112a	4,81	jovem
112b	5,83	velha
113a	4,38	velha

n = número de amostras

Tab. 12 - Concentrações médias de flúor  
 Amostragem fora da mina EMITANG  
 n = 53

Amostra	ppmF	Tipo de folha	Amostra	ppmF	Tipo de folha
036a(S)	3,65	velha	138	9,33	velha
036b(S)	4,40	velha	139	20	velha
114a(T)	4,35	velha	140	5,57	velha
114b*(T)	2,73	velha	141	2,97	velha
115	4,27	velha	142	4,00	velha
116	2,85	velha	143	31,1	velha
117	8,97	velha	144	8,75	velha
118	10,1	velha	145	4,60	velha
119	5,10	velha	146	6,26	velha
120	14	velha	147	13,1	velha
121*	2,88	velha	148	20,5	velha
122	3,57	velha	149	11,7	velha
123	62,1	velha	150a	14,4	velha
124	13,5	velha	150b	6,60	jovem
125*	2,32	velha	151	6,71	velha
126	6,88	velha	152	4,18	velha
127	10,5	velha	153	1,81	velha
128	4,54	velha	154	19,2	velha
129	7,06	velha	155	13,1	velha
130*	2,69	velha	156	3,36	velha
131	12,6	velha	157	5,10	velha
132	6,24	velha	158	3,10	velha
133	8,50	velha	159	17,3	velha
134	6,11	velha	160	6,16	velha
135*	1,35	velha	161	20,7	velha
136	6,24	velha	162	13,7	velha
137	11,1	velha			

\* *Astrocaryum Aculeatissimum*  
 (S) Amostras coletadas em Sambaetiba  
 (T) Amostras coletadas em Tinguá  
 n = número de amostras

Tab.13 - Faixas de concentração de flúor (ppm) nos grupos de palmeiras amostrados na área de estudo

LOCAL	ESPÉCIE	N	FAIXA DE CONCENTRAÇÃO	
			folhas jovens	folhas velhas
Área da mina	Attalea	87	1,89 - 12,9 (N = 39)	5,22 - 421 (N = 48)
	Astrocaryum	42	1,88 - 7,78 (N = 6)	1,81 - 13,7 (N = 36)
Fora da área da mina	Attalea	48	6,55 (N = 1)	1,81 - 62,1 (N = 47)
	Astrocaryum	5	-	1,35 - 2,88 (N = 5)

N = número de amostras

## 4.2 - HISTOGRAMAS

Os histogramas de frequência simples foram desenvolvidos a partir dos dados das tabelas 10, 11 e 12.

Os histogramas estão representados nas figuras 12, 13, 14 e 15 e 16.

Foi utilizado uma fração do desvio padrão (um quarto ou metade do mesmo) como amplitude do intervalo de classe, gerando assim, um número suficiente de intervalos de classe com amplitude constante, para construção dos histogramas.

Na figura 12, histograma de todas as palmeiras amostradas na área da mina de fluorita (129 amostras), pode-se observar que a distribuição dos dados é assimétrica, onde 60% das amostras apresentam concentração de flúor menor do que 8 ppm, enquanto que as concentrações muito mais altas (anomalias) são relativamente poucas. A média aritmética é igual a 18,7 ppmF.

A figura 13, histograma do grupo das amostras das palmeiras coletadas na área fora da mina de fluorita (53 amostras), mostra uma distribuição dos dados assimétrica, onde 86% das amostras apresentam concentração de flúor menor do que 14,2 ppm, com a concentração média de 9,47 ppmF, enquanto que as concentrações mais altas são, relativamente, muito poucas.

Na figura 14, histograma do grupo das amostras de *Attalea* na área da mina de fluorita (87 amostras), pode-se notar que a distribuição dos dados é, também, assimétrica, bastante similar com a da figura 12, já que 60% das amostras apresentam concentração de flúor menor do que 12 ppm, enquanto as concentrações muito mais altas (anomalias) são relativamente poucas e correspondem àsquelas mais altas da figura 12. A média aritmética desse grupo de amostras é 24,8 ppmF.

A figura 15 representa o histograma do grupo das amostras de *Astrocaryum* na área da mina de fluorita (42 amostras). Mostra uma distribuição dos dados que se ajusta, aproximadamente, ao padrão de uma curva simétrica, onde a maioria das amostras apresenta concentração de flúor entre 5,37 e 6,75 ppm, tendo como concentração média 6,06 ppm de flúor e o valor da mediana é 6,01.

A simetria da distribuição de flúor na espécie *Astrocaryum* (“não acumuladora”) confirma, por contraste, a distribuição assimétrica de flúor na espécie *Attalea* (“acumuladora”).

A amplitude da distribuição dos teores de flúor nas folhas da palmeira *Attalea* é muito maior do que aquela dos teores das folhas de *Astrocaryum*. Pode-se comprovar este fato, observando as figuras 14 e 15, em que a amplitude das concentrações de flúor nas amostras de *Attalea* é 419 e nas amostras de *Astrocaryum* é 11,9.

A figura 16 mostra a distribuição dos valores das concentrações de flúor nas amostras de folhas velhas de *Attalea* na área de estudo, isto é, nas áreas fora e dentro da mina de fluorita (95 amostras). Evidencia, também, uma distribuição dos dados assimétrica, onde 80% das concentrações de flúor estão abaixo de 25 ppm, com a concentração média de 25,6 ppmF, enquanto que as concentrações muito mais altas são relativamente poucas.

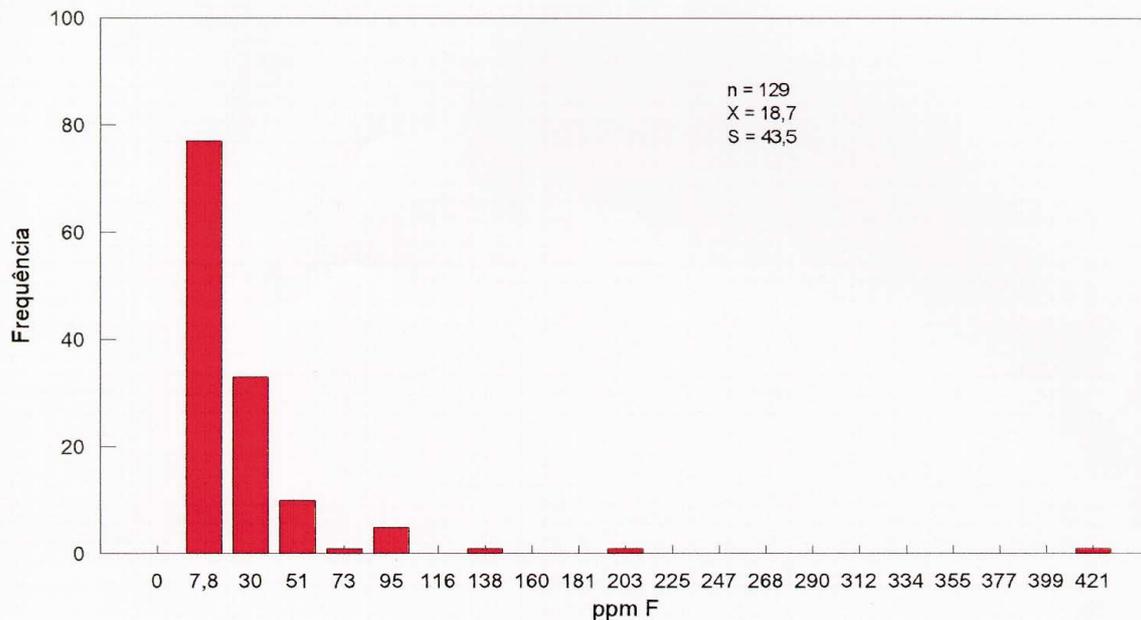


Fig. 12 Histograma da concentração média de flúor nas amostras de todas as palmeiras na área da mina de fluorita.

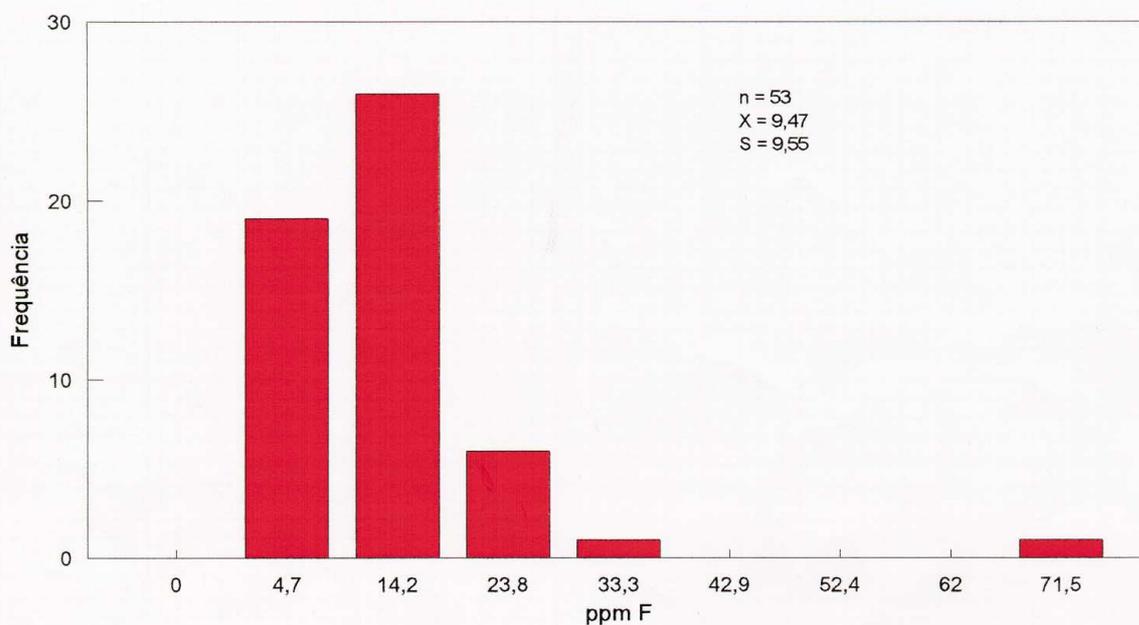


Fig. 13 Histograma da concentração média de flúor nas amostras das palmeiras coletadas fora da área da mina de fluorita (incluindo as 4 amostras coletadas fora da área de estudo).

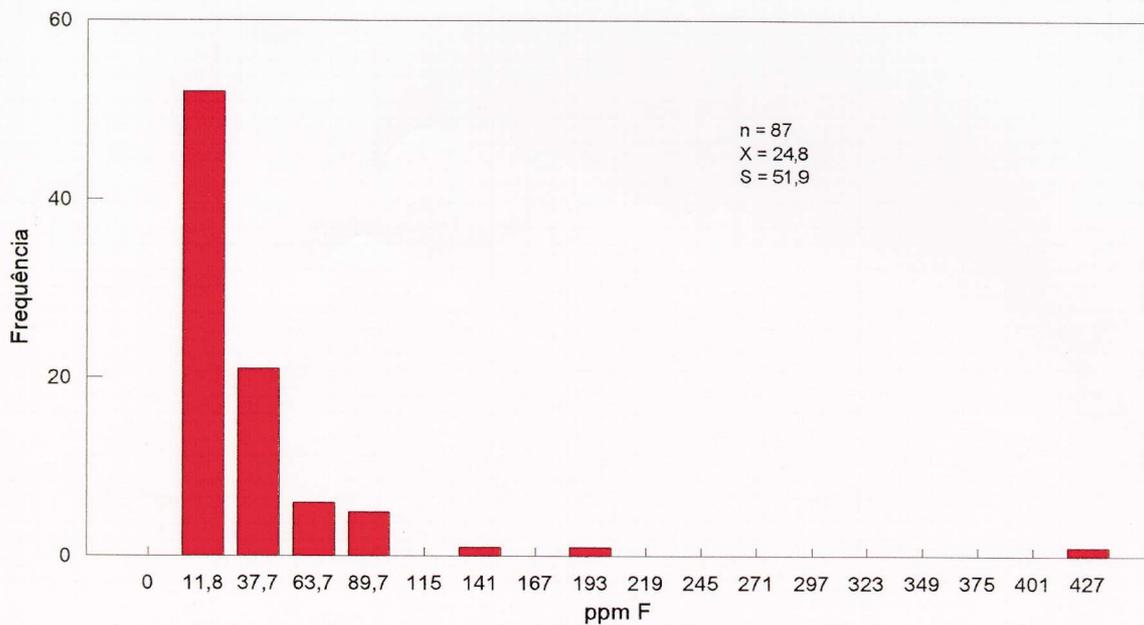


Fig. 14 Histograma da concentração média de flúor nas amostras de Attalea na área da mina de fluorita.

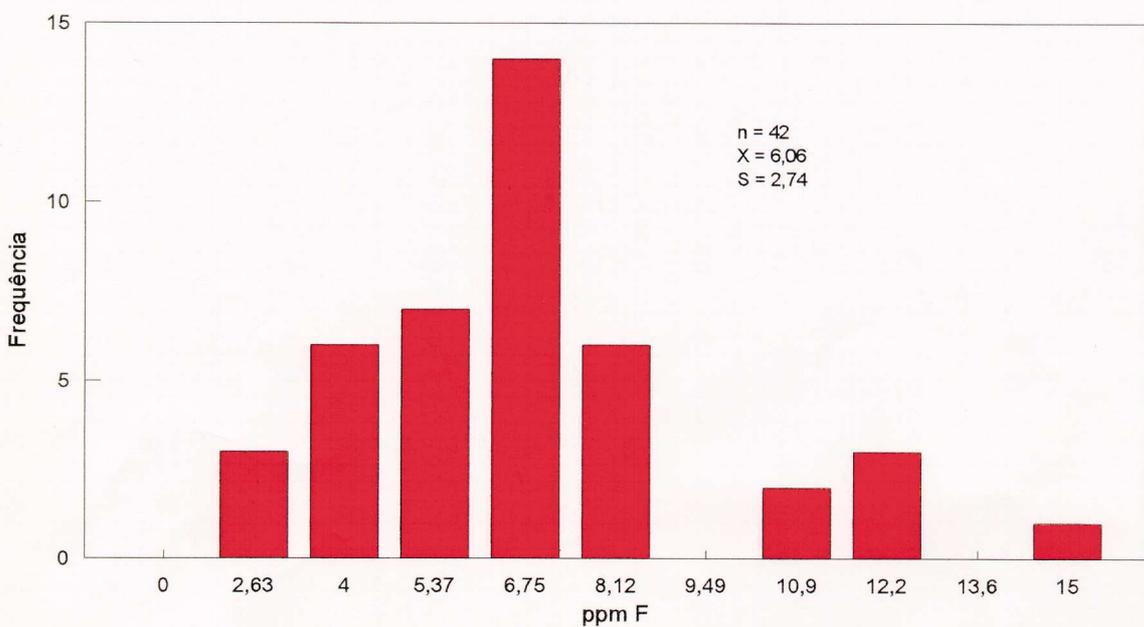


Fig. 15 Histograma da concentração média de flúor nas amostras de Astrocarium na área da mina de fluorita.

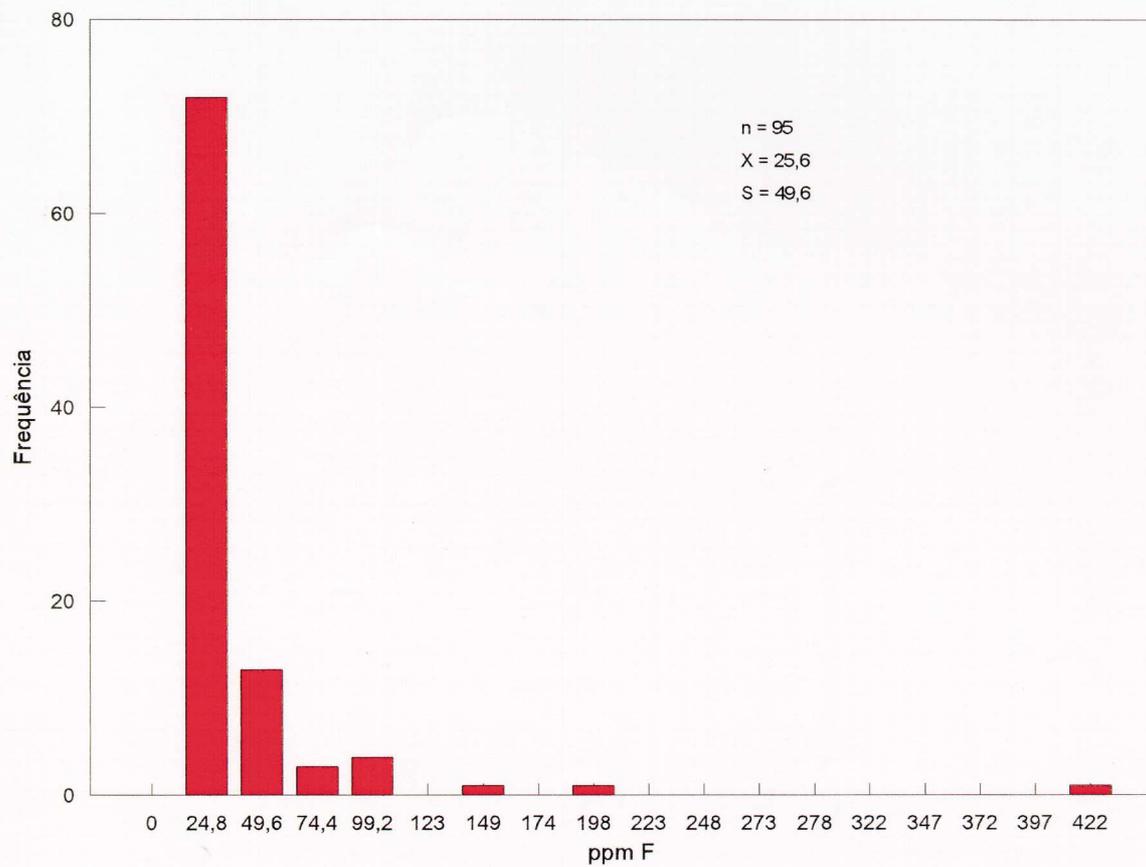


Fig. 16 - Histograma da concentração média de flúor nas amostras de Attalea (folhas velhas) dentro e fora da área da mina de fluorita.

O sumário estatístico das amostras estudadas está apresentado na tabela abaixo.

Tab.14 - Sumário estatístico dos grupos das amostras estudadas

GRUPOS DE VEGETAÇÃO	PARÂMETROS ESTATÍST.	ESPÉCIES VEGETAIS	PARÂMETROS ESTATÍST.	TIPOS DE FOLHA	PARÂMETROS ESTATÍST
Palmeiras na área da mina	n = 129 X = 18,7 S = 43,5 CV%= 233	Attalea	n = 87 X = 24,8 S = 51,9 CV%= 210	velhas	n = 48 X = 40,6 S = 66,0 CV%= 163
				jovens	n = 39 X = 5,24 S = 2,18 CV%= 42
		Astrocar.	n = 42 X = 6,06 S = 2,74 CV%= 45	velhas	n = 36 X = 6,13 S = 2,85 CV%= 46
				jovens	n = 6 X = 5,61 S = 2,06 CV%= 37
Palmeiras fora da área da mina	n = 53 X = 9,47 S = 9,55 CV%= 101	Attalea	n = 48 X = 10,3 S = 9,83 CV%= 95	velhas	n = 47 X = 10,3 S = 9,83 CV%= 95
				jovens	n = 1 X = - S = - CV= -
		Astrocar. (folhas velhas)	n = 5 X = 2,39 S = 0,62 CV%= 26		

n = número de amostras

X = média aritmética

S = desvio padrão

CV%= coeficiente de variação

Sabendo-se que  $CV\% \geq 100$  dá uma medida do grau de assimetria da distribuição, observando-se a tabela 14, os resultados encontrados para os coeficientes de variação dos grupos de amostras estudadas, confirmam os resultados dos histogramas.

Pela análise dos coeficientes de variação dos grupos amostrados na área do estudo, observa-se que os grupos “ não acumuladores”, isto é, das folhas (jovens e velhas) de *Astrocaryum*, folhas jovens de *Attalea* na área da mina e folhas velhas de *Attalea* fora da área da mina, têm distribuição mais simétrica do que as folhas velhas de *Attalea* na área da mina, que são enriquecidas em flúor.

### 4.3 - ANÁLISE DE GRUPAMENTO

#### 4.3.1 - Amostras das Palmeiras na Área da Mina de Fluorita

Foram utilizadas 129 amostras de folhas das duas palmeiras, na área da mina EMITANG e o resultado obtido foi o dendograma mostrado na figura 17, do qual observou-se:

A - As amostras foram separadas em 4 grupos, discriminados, pelos intervalos de concentração de flúor, espécie da palmeira e idade das folhas amostradas (jovens ou velhas), descritos a seguir:

- Grupo I - Agrupa amostras das folhas jovens e velhas da palmeira *Astrocaryum* e folhas, principalmente jovens da palmeira *Attalea* (exceção das amostras 52b, 83a, 85, 89 e 92a, que são folhas velhas), com concentração de flúor entre 1,80 a 7 ppm.

- Grupo II - Separa as amostras, principalmente, de folhas velhas de *Attalea* (exceção das amostras 24a, 62, 63 e 103a, sendo que a 103a - folhas jovens, está localizada em cima da galeria de exploração da mina). Também, encontram-se neste grupo, 5 amostras de *Astrocaryum*, sendo que as de folhas mais jovens estão localizadas na encosta da galeria da mina.

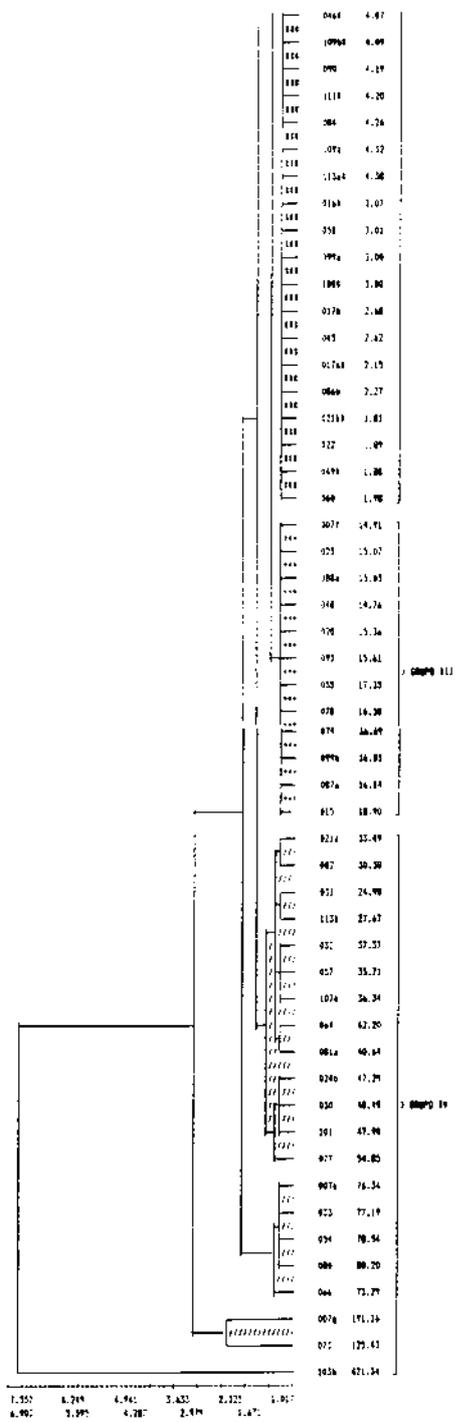
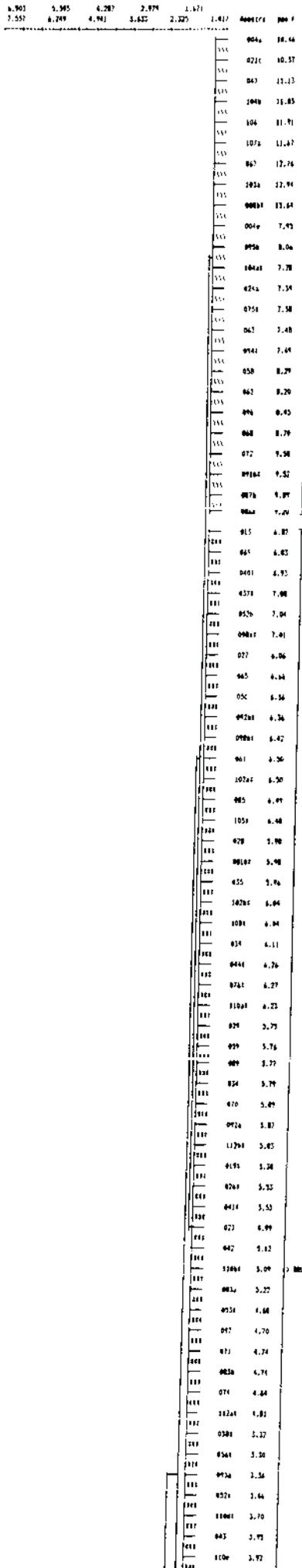
As concentrações de flúor das amostras deste grupo estão entre 7 a 15 ppm.

- Grupo III - As amostras deste agrupamento são de folhas velhas de *Attalea*, com concentração variando entre 15 e 20 ppm de flúor.

- Grupo IV - Este grupo é formado pelas amostras de maiores teores de flúor, isto é, entre 25 e 420 ppm de flúor e correspondem às amostras de folhas velhas de *Attalea*.

B - As amostras que mais concentraram flúor (007g, 073 e 103b com respectivamente 191, 125 e 421 ppm de flúor) ocupam a base do dendograma, separadas das outras amostras e foram amostradas próximo aos veios de fluorita.

C - Conclui-se que as amostras com baixas concentrações de flúor não são, efetivamente, discriminadas quanto à espécie amostrada e nem quanto à idade da folha da vegetação.



Valores ao longo do eixo X são similaridades

Fig. 17 - Dendograma dos grupamentos das amostras das duas palmeiras na área da mina de fluorita

#### 4.3.2 - Amostras da Palmeira Attalea na Área da Mina de Fluorita

Para a população de folhas da Attalea na área da mina de fluorita, formada por 87 amostras, foram discriminados 4 grupos, a partir do intervalo de concentração e da idade da folha amostrada (jovem ou velha). O resultado obtido foi o dendograma mostrado na figura 18. Observa-se que:

A - A amostragem ficou dividida em 4 grupos:

- Grupo I - É formado por 21 amostras de folhas jovens, com exceção da amostra 83a. As concentrações variam entre 1,9 a 5,3ppm de flúor e representam os teores mais baixos da população de Attalea.

- Grupo II - Reúne 14 amostras de folhas velhas e 17 amostras de folhas jovens, com concentrações entre 5,5 e 12 ppm de flúor. A amostra 72 (folhas jovens), foi amostrada na encosta da galeria da mina.

- Grupo III - É formado por amostras de folhas velhas, com 12,5 a 20 ppm de flúor, de folhas velhas, exceto a amostra 103a, que é formada por folhas jovens amostradas em cima da galeria da mina.

- Grupo IV - Este grupo é formado somente por folhas velhas de Attalea, com concentração entre 20 e 420 ppm de flúor.

B - Observando o dendograma nota-se que a partir de, aproximadamente, 12 ppm F, em geral, as amostras são de folhas velhas, com poucas exceções de amostras de folhas jovens, as quais estão situadas em encosta de galeria.

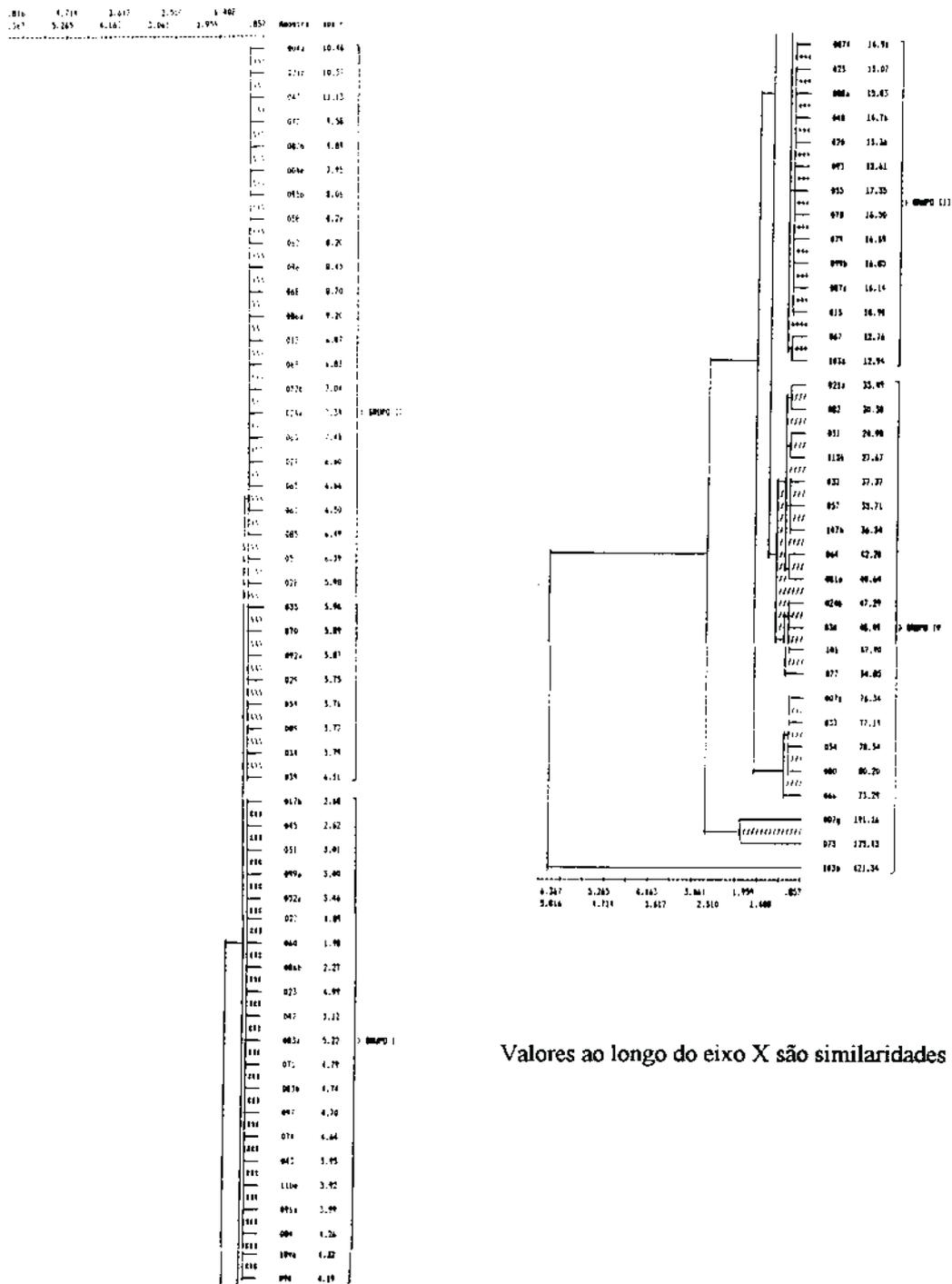


Fig. 18 - Dendrograma dos grupamentos das amostras da palmeira Attalea na área da mina de fluorita

#### 4.3.3 - Amostras da Palmeira Astrocaryum na Área da Mina de Fluorita

A Análise de Grupamento aplicada para a população de Astrocaryum na área da mina de fluorita, composta de 42 amostras de folhas jovens e velhas, resultou no dendograma mostrado na figura 19, podendo-se observar:

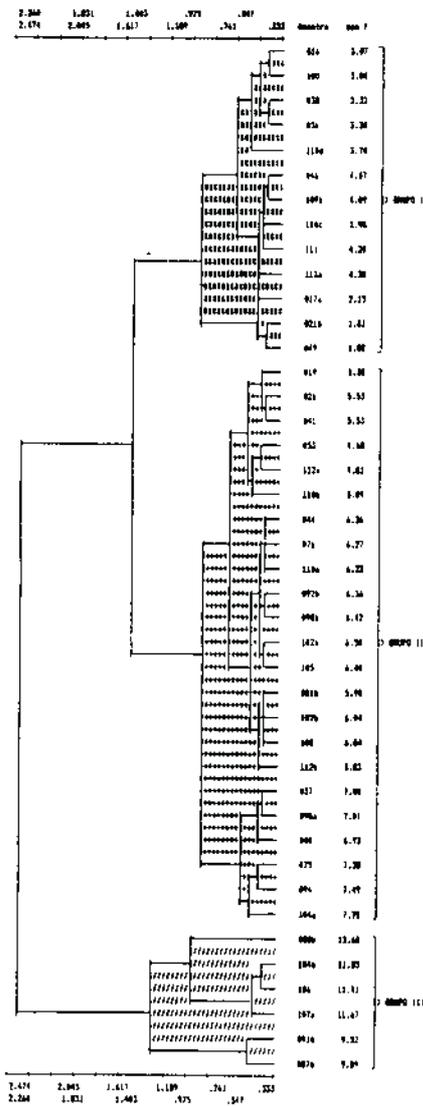
A - Para esta população ficaram discriminado 3 grupos:

- Grupo I - É formado por amostras de folhas velhas e jovens, com concentrações entre 1,8 e 4,5 ppm de flúor.

- Grupo II - É formado por amostras de folhas velhas e jovens, com concentrações de flúor variando entre 4,5 a 8 ppm, sendo que as amostras 102a e 104a, com concentrações de 6,5 e 7,78 ppm de flúor, respectivamente, são amostras de folhas jovens, amostradas em cima da galeria da mina.

- Grupo III - É formado, somente, por amostras de folhas velhas. O intervalo de concentração deste grupo varia entre 9,5 a 13,7 ppm de flúor.

B - Mais uma vez podemos observar que os teores mais altos de flúor estão na base do dendograma, representando as amostras de folhas mais velhas e que para concentrações muito baixas, não há discriminação entre as folhas velhas e jovens.



Valores ao longo do eixo X são similaridades

Fig. 19 - Dendrograma dos agrupamentos das amostras de *Astrocaryum* na área da mina de fluorita

As conclusões a partir dos dendogramas são:

- (1) para concentrações muito baixas, em geral, não há discriminação entre as duas espécies vegetais e não se distingue, também, folhas jovens e velhas;
- (2) a espécie *Attalea* concentra os maiores teores de flúor;
- (3) as folhas mais velhas, tanto da *Attalea*, quanto da *Astrocaryum*, concentram mais flúor do que as mais jovens.

#### 4.4 - GRÁFICOS DE PROBABILIDADE (Sinclair, 1974)

Os gráficos de probabilidade estão plotados nas figuras 20, 21, 22 e 23.

O tratamento estatístico pelos gráficos de probabilidade dos valores de flúor revelou:

(1) Grupo de todas as palmeiras amostradas na área da mina de fluorita da EMITANG

O gráfico de probabilidade (Figura 20) para este grupamento foi elaborado com os dados analíticos do flúor de 129 amostras (tabelas 10 e 11).

A curva de probabilidade mostra uma distribuição bimodal com ponto de inflexão 16% de frequência cumulativa, descrevendo as populações A e B, na proporção  $A/B = 16/84$ , cujos parâmetros são dados na tabela 15.

Os pontos de frequência acumulada plotados no gráfico da figura 20, caracterizam a presença das populações:

- População A: corresponde à população superior, que está associada às folhas velhas da *Attalea* (concentrações entre 22 e 420 ppm de flúor), correspondendo a 16% do total dos dados.

- População B: corresponde à população inferior, que está relacionada às amostras de *Astrocaryum* e possivelmente, às folhas jovens e velhas de *Attalea*, que concentram baixos teores de flúor (concentrações entre 1,8 e 22 ppm de flúor). Essa população corresponde a 84% do total dos dados.

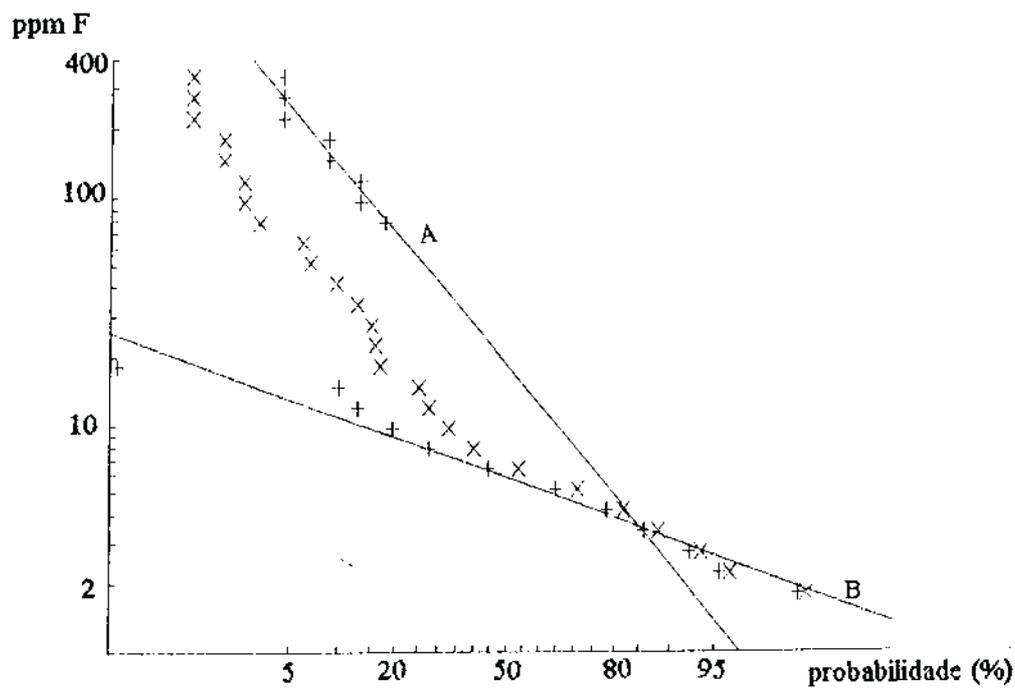
A população A, possivelmente, está mais relacionada com os veios de fluorita e pode ser interpretada com população anômala e a B, como "background".

Tab.15 - Parâmetros estimados das populações A e B, das concentrações de flúor no grupo de todas as palmeiras amostradas na área da mina de fluorita, a partir da figura 20.

POPULAÇÃO	PROPORÇÃO (%)	NÚMERO DE AMOSTRAS	X	S
A: anomalia	16	21	77,6	87,6
B: "background"	84	108	7,2	4,04
A + B	100	129		

X - média aritmética

S - desvio padrão



X - pontos que representam as porcentagens cumulativas do grupo de amostras estudado

+ - pontos que representam as porcentagens cumulativas das 2 populações (A e B), discriminadas sob a curva de probabilidade, a partir do ponto de inflexão (16%)

Fig. 20 - Gráfico de probabilidade para as concentrações de flúor em todas as amostras das palmeiras na área da mina EMITANG

## (2) Grupo da palmeira Attalea na área da mina EMITANG

Para o gráfico elaborado com os dados analíticos para flúor da palmeira Attalea (Figura 21), na área da mina de fluorita, foram utilizadas 87 amostras (Tabela 10).

O objetivo foi tentar separar populações de folhas de diferentes idades, isto é, folhas jovens e folhas velhas.

A curva de probabilidade mostra uma distribuição bimodal, com ponto de inflexão 25% de frequência cumulativa, descrevendo as populações A e B, na proporção  $A/B = 25/75$ , cujos parâmetros são mostrados na tabela 16.

As populações discriminadas na figura 21 são:

- População A: corresponde à população superior, estando associada às folhas mais velhas, que concentram mais flúor (concentrações de 18 a 420 ppm de flúor), correspondendo a 25% do total dos dados.

- População B: corresponde à população inferior e está correlacionada com as amostras de folhas jovens e velhas que concentram entre 1,8 a 18 ppm de flúor, correspondendo a 75% do total dos dados.

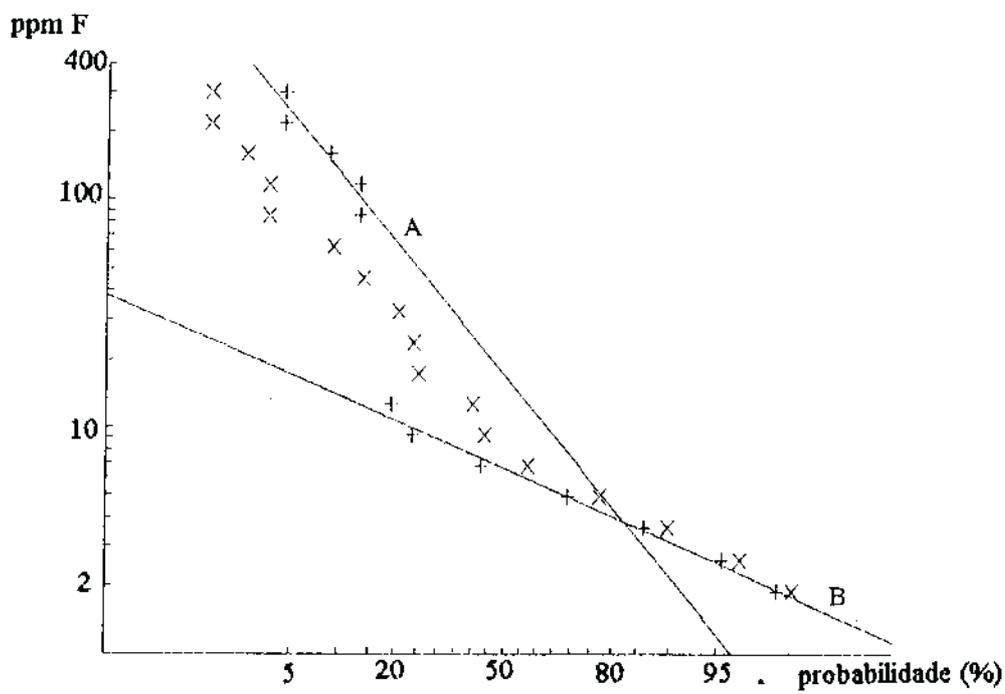
A população A, provavelmente, está mais relacionada com os veios de fluorita, podendo ser interpretada como anômala, enquanto a B, como "background".

Tab.16 - Parâmetros estimados das populações A e B, das concentrações de flúor no grupo da palmeira *Attalea* amostrada na área da mina de fluorita a partir da figura 21

POPULAÇÃO	PROPORÇÃO (%)	NÚMERO DE AMOSTRAS	X	S
A: anomalia	25	22	74,9	86,4
B: "background"	75	65	7,76	4,38
A + B	100	87		

X - média aritmética

S - desvio padrão



X - pontos que representam as percentagens cumulativas do grupo de amostras estudado

+ - pontos que representam as percentagens cumulativas das 2 populações (A e B), discriminadas sob a curva de probabilidade, a partir do ponto de inflexão (25%)

Fig. 21 - Gráfico de probabilidade para as concentrações de flúor na palmeira Attalea na área da mina EMITANG

### (3) Grupo da palmeira *Astrocaryum*, na área da mina EMITANG

O gráfico de probabilidade elaborado com os dados analíticos para flúor da palmeira *Astrocaryum*, na área da mina de fluorita, utilizou 42 amostras (Tabela 11).

O objetivo foi tentar separar populações de folhas jovens e de folhas velhas.

Como pode-se notar na figura 22, o traçado do gráfico de probabilidade é linear.

Esse tipo de gráfico de probabilidade assume a presença de uma só população, isto é, assume que as folhas velhas e jovens de *Astrocaryum* acumulam flúor da mesma maneira. Os parâmetros estatísticos dessa população são mostrados na tabela 17.

Segundo Sinclair (op.cit.), nesse caso, os valores que formam o gráfico de probabilidade, sugerem que esses dados representem a população "background".

É prudente, entretanto, assumir a possibilidade de que os valores mais altos são anômalos, e, até que fazem parte de outra população, visto que, como

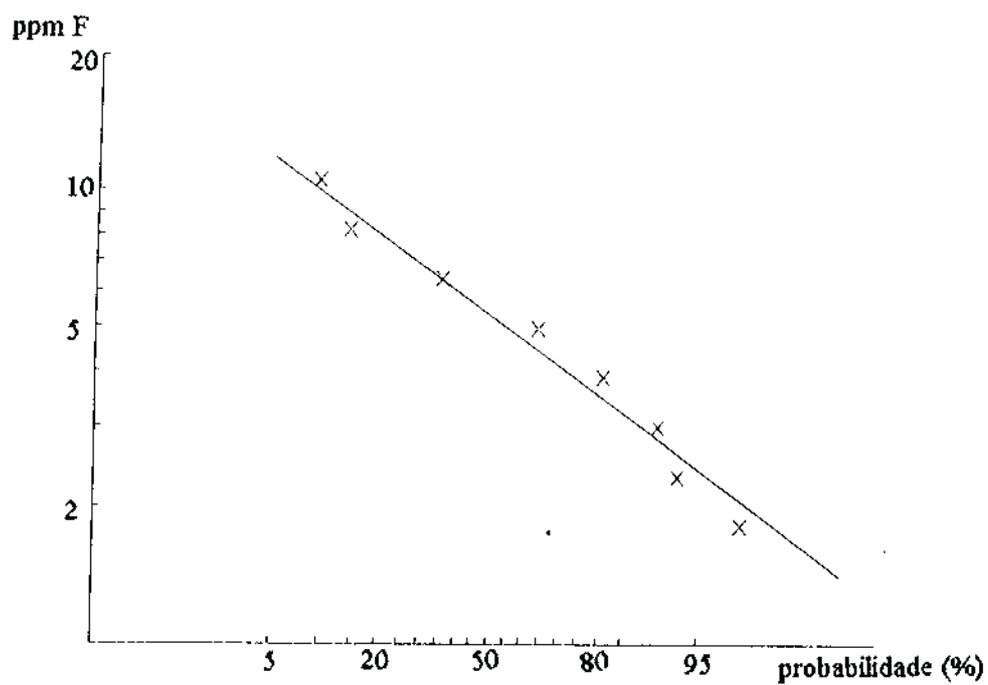
já foi observado anteriormente, apesar das folhas desta palmeira acumularem pouco flúor, foi nas folhas mais velhas que foram encontradas as maiores concentrações deste elemento. Como a diferença dos teores de flúor, entre folhas velhas e jovens, é muito pequena, acredita-se que não foi possível, através do gráfico de probabilidade, detectar essa diferença.

Tab.17 - Parâmetros estimados das concentrações de flúor no grupo da palmeira *Astrocaryum* na área da mina de fluorita.

POPULAÇÃO	NÚMERO DE AMOSTRAS	X	S
"background"	42	6,06	2,74

X - média aritmética

S - desvio padrão



X - pontos que representam as porcentagens cumulativas do grupo de amostras estudado, os quais definem somente uma população

Fig. 22 - Gráfico de probabilidade para as concentrações de flúor na palmeira *Astrocaryum* na área da mina EMITANG

(4) Amostragem de folhas velhas de *Attalea* na área da mina de fluorita e fora da mina

Para o gráfico de probabilidade elaborado com os dados analíticos para flúor das folhas velhas da palmeira *Attalea*, na área da mina EMITANG e fora da mina (Figura 23), foram utilizadas 95 amostras, retiradas das tabelas 10 e 12.

O objetivo foi tentar saber se ocorre diferença na concentração de flúor nas folhas velhas de *Attalea* na área da mina e fora da área da mina, já que foi observado que as folhas desta palmeira são as que mais concentram flúor na área.

A curva de probabilidade mostra uma distribuição bimodal com ponto de inflexão de 29% de frequência cumulativa, descrevendo 2 populações A e B, na proporção  $A/B = 29/71$ , cujos parâmetros são dados na tabela 18.

Na figura 23, ficaram discriminadas duas populações e podemos observar que:

- População A: corresponde à população superior, da qual fazem parte as folhas de *Attalea*, dentro da área da mina, com concentração entre 18 e 420 ppm de flúor.

-População B: corresponde à população inferior e está associada às folhas de Attalea fora da mina e às folhas jovens e velhas de Attalea na área da mina, com concentração entre 1,8 e 18 ppm de flúor.

A população superior (A) corresponde a 29% do total dos dados e a inferior (B) a 71%.

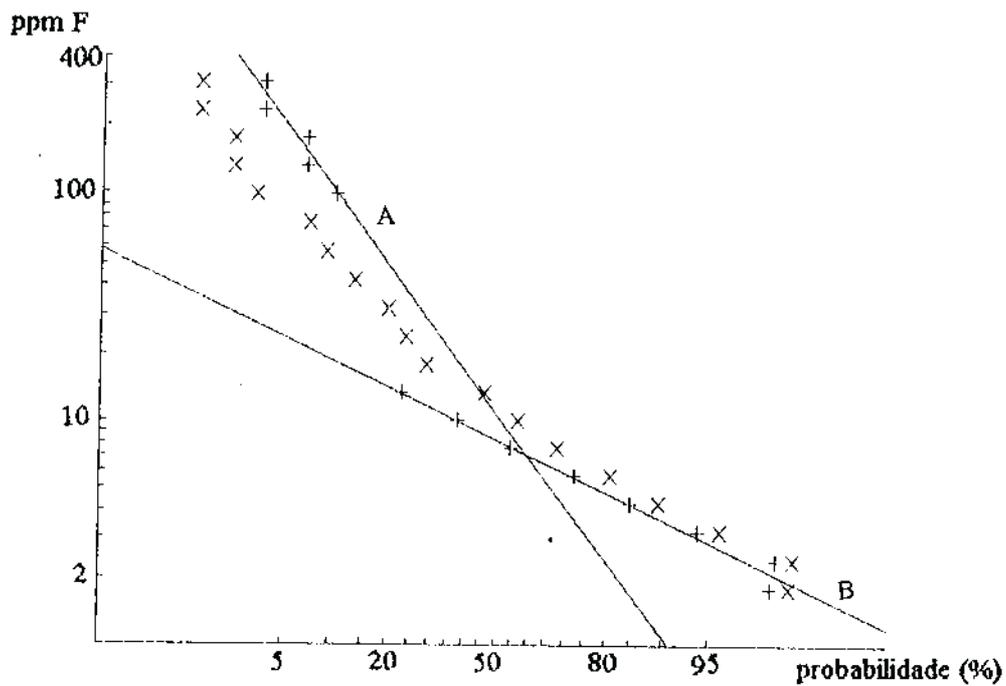
A população A está mais relacionada aos veios de fluorita, podendo ser interpretado com anômala, enquanto a B, como "background".

Tab.18 - Parâmetros estimados das populações A e B, das concentrações de flúor no grupo da palmeira Attalea (folhas velhas) nas áreas dentro e fora da mina de fluorita, a partir da figura 23

POPULAÇÃO	PROPORÇÃO (%)	NÚMERO DE AMOSTRAS	X	S
A: anomalia	29	28	65,1	78,9
B: "background"	71	67	9,1	4,47
A + B	100	95		

X - média aritmética

S - desvio padrão



X - pontos que representam as porcentagens cumulativas do grupo de amostras estudado

+ - pontos que representam as porcentagens cumulativas das 2 populações (A e B), discriminadas sob a curva de probabilidade, a partir do ponto de inflexão (29%)

Fig. 23 - Gráfico de probabilidade para as concentrações de flúor na palmeira Attalea nas áreas da mina EMITANG e fora da mina

#### 4.5 - TESTE "t" DE "STUDENT"

Verificando-se a tabela 19, podemos inferir as seguintes conclusões:

(1) Na área da mina, como "t" calculado é superior ao "t" tabelado, rejeita-se a hipótese nula, com 95% de certeza: as folhas das palmeiras *Attalea* e *Astrocaryum* pertencem a universos diferentes, acumulando flúor de maneiras diferentes;

(2) Na amostragem das folhas da palmeira *Attalea* (folhas jovens e folhas velhas), na área da mina de fluorita, o "t" calculado é muito superior ao "t" tabelado: rejeita-se a hipótese nula, o que nos dá 95% de certeza de que as folhas velhas e jovens pertencerem a populações diferentes, acumulando flúor de maneiras diferentes;

(3) Para a amostragem das folhas da palmeira *Astrocaryum* (folhas velhas e folhas jovens), na área da EMITANG, o "t" calculado é inferior ao "t" tabelado: deste modo não se rejeita a hipótese nula e devemos dizer com 95% de certeza que as folhas jovens e velhas da palmeira *Astrocaryum* pertencem ao mesmo universo, isto é, acumulam flúor de maneiras semelhantes. Porém, sabe-se que existe diferença na acumulação de flúor entre as folhas jovens e velhas, mas como a média das concentrações de flúor nas folhas velhas é 6,14 ppm e nas

folhas jovens é 5,61 ppm, acredita-se, então, que não foi possível detectar diferenças entre as respectivas médias, através deste teste.

(4) Para a amostragem de folhas velhas da palmeira *Attalea*, nas áreas de mineração e fora da mina, o "t" calculado é muito superior ao "t" tabelado, desse modo rejeita-se a hipótese nula, aceitando-se com 95% de probabilidade das amostras pertencerem a universos diferentes, com as folhas velhas da *Attalea* nas áreas da mina e fora da mina, acumularem flúor de maneiras diferentes.

Tab.19 - Resultado do Teste "t" de "Student" nas amostragens da área estudada.

AMOSTRAGEM	"t" CALCULADO	"t" TABELADO	CONCLUSÕES
Palmeiras na área da mina	3,176	1,662	há diferença na acumulação de flúor entre as 2 palmeiras
<i>Attalea</i> (folhas velhas/jovens) na área da mina	3,608	2,012	há diferença na acumulação de flúor entre as folhas velhas e jovens
<i>Astrocaryum</i> (folhas velhas/jovens) na área da mina	-0,438	2,262	não há diferença de acumulação de flúor entre as folhas velhas e jovens
<i>Attalea</i> (folhas velhas) nas áreas da mina e fora da mina	3,047	2,009	há diferença de acumulação de flúor nas folhas velhas de <i>Attalea</i> , dentro e fora da mina

## 5 - CONCLUSÕES E AVALIAÇÃO

Considerando-se os aspectos fisionômicos e fitoecológicos como:

- (a) distribuição das espécies selecionadas;
- (b) órgão da planta amostrado;
- (c) idade das plantas;
- (d) acúmulo do flúor,

e com base em todos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do estudo, apresentaram-se as seguintes conclusões:

- (1) As espécies selecionadas são de médio porte e são autóctones, com distribuição uniforme e de alta densidade em toda a área, permitindo uma amostragem feita dentro dos parâmetros pré-estabelecidos pela Biogeoquímica;
- (2) Todas as amostras coletadas e analisadas na área do projeto, deram valores positivos para flúor, sendo que Forbes et al (1974), Beus & Grigorian (1978), Bowen (1979) e Kabata-Pendias & Pendias (1986), consideraram normal os teores até 30 ppm de flúor nas plantas, absorvido diretamente do solo. Porém,

neste trabalho, a biogeoquímica revelou concentrações anômalas de flúor à partir de 20 ppm.

(3) Comparando-se as concentrações médias de flúor nas folhas jovens e velhas das duas palmeiras, confirmou-se o que Forbes et al (1974) constataram: as folhas mais velhas concentram mais flúor do que as mais jovens;

(4) Observou-se, ainda, que as folhas mais velhas da palmeira *Attalea* concentraram mais flúor do que as da palmeira *Astrocaryum*;

(5) No grupo de amostras das folhas velhas de *Attalea*, comparando-se as amostras na área da mina de fluorita (48 amostras) e fora da área da mina (47 amostras), onde não afloram veios de fluorita, notou-se que na área da mina, 42% das amostras apresentam concentrações maiores do que 20 ppm, enquanto na área fora da mina, somente 8% das amostras concentram teores de flúor maiores do que 20 ppm.

É possível, então, dizer, que as folhas velhas de *Attalea* amostradas na área da mina de fluorita, concentram mais flúor do que aquelas que foram amostradas em áreas fora da mina.

(6) Os resultados obtidos neste estudo mostram que as concentrações de flúor encontradas nas plantas analisadas confirmam que a região de Tanguá é afetada por mineralização, demonstrando que a biogeoquímica é eficaz como

metodologia de pesquisa, no sentido de dar uma contribuição à prospecção geoquímica para flúor

## 6 - BIBLIOGRAFIA

ALONSO, M.T.A. Vegetação, In: GALVÃO, M.V., Geografia do Brasil: Região Sudeste, Rio de Janeiro, IBGE, v.3, 1977, p.91-118.

ANALION INDUSTRIA E COMERCIO LTDA. Eletrodos Íon-Sensíveis, características gerais e técnicas de medição, Rio de Janeiro, 1968, 20p.

BALE, S.S. & HART, G.E. Studies on Cytogenetic and Genetic Effects of Fluorine on Barley. II. The Effects of Treatment of Seedling Coleoptiles with Sodium Fluoride, Can. J. Genet. Citol., v.15, p.703-712, 1973.

BETJTIN, A. Curso de Mineralogia, Traducido del russo por L.Vladov, Moscou, Editorial Paz, [s.d.], 731p.

BEVILACQUA, C.T. Perfil Analítico da Fluorita, DNPM, Boletim no14, Rio de Janeiro, 1973, 40p.

BEUS, A.A. & GRIGORIAN, S.V. Geochemical Exploration Methods for Mineral Deposits, Chicago, University of Chicago Printing Department, 1978, 282p.

BOYLE, D.R. The Geochemistry of Fluorine and its Applications in Mineral Exploration, England, 1976, 386p., Ph.D. Thesis, Imperial Col. Sci. Tech., Univ. London.

BOYLE, D.R. The Analysis of Fluorine in Geochemical Exploration, Journal of Geochemical Exploration, v.14, p.175-197, 1981.

BOWEN, H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements, London, Academic Press, 1979, 333p.

- BRANCO, P.C.A., MAGALHÃES, A.A. & VINHA, C.A.G. Geoquant, Manual do Usuário, CPRM, Rio de Janeiro, 1990, 165p.
- BROOKS, R.R. Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration, New York, Harper e Row, Publishers, 1972, 289p.
- CANNON, H.L. Botanical Prospecting for Ore Deposits, Science, Washington, v.132, n.3472, p.591-598, 1960.
- CORRÊA, M. Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas, RJ, IBDF, Ministério da Agricultura, 1984, v.4 e v.5.
- CONOVER, C.A. & POOLE, R.T. Influence of Fluoride on Foliar Necrosis, Proc. Fla. State Hort. Soc., v.84, p.380-383, 1971.
- CROUNSE, R.G., PORIES, W.J., BRAY, J.T. & MAUGER, R.L. Geochemistry and Man: Health and Disease, In: THORNTON, I. Applied Environmental Geochemistry, Academic Press, 1983, p.268-308.
- CUNHA, M.C.L. A Biogeoquímica na Prospecção Mineral-Aplicação do Método em área Mineralizada a Cobre no Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1982, 89p., Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- DAVIS, J.C. Statistics and Data Analysis in Geology, New York, John Willy e Sons INC., 1976, 550p.
- DUNN, C. Biogeochemical Exploration for Minerals Beneath the Northern Forest of Canada. In: HURST, R.W. e AUGUSTITHIS, S.S. The Practical Applications of Trace Elements and Isotopes to Environmental Biogeochemistry and Mineral Resources Evaluation, Greece, Theophrastus Publications A.E., 1987, p. 161-180.
- DURST, R.A. Ion-selective Electrodes, National Bureau of Standards (Special Publication, 314), Washington, 1969, 452p.
- FAIRBRIDGE, R.W. The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences, Encyclopedia of Earth Sciences Series, v.IV, Stroudsburg, Pennsylvania, Dowden, Hutchinson e Ross, Inc., 1972, 1321p.

- FORBES,R.M., HARRISS,R.C., KROOK,L. & KUBOTAA,J. Fluorine. In: Geochemistry and Environment, The relation of selected trace elements ro health and disease, California, 1974, p.22-25, v.1.
- FORBES,R.L., HORVATH,D.J. & LOWENSTEIN,F.W. Plants and Foods of Plant Origin, In: Geochemistry and Environment, Washington, National Academy of Sciences, p.59-78, 1978, v.3.
- FORTESCUE,J.A.C. Biogeochemistry, Plant Growth and the Environment, CIM Bull., v.64, p.77-82, 1971.
- FORTESCUE,J.A.C. Environmental Geochemistry - A Holistic Approach, New York, Springer-Verlag, 1980, 377p.
- GAUTIER,A. & GLAUSMANN,P. Le Fluor dans le Règne Végétal, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, v.162, p.105-112, 1916
- GILBERT,O.L. The Effect of Airborne Fluorides on Lichens, The Lichenologist, v.5, p.26-32, 1971.
- GINZBURG,I.I. Principles of Geochemical Exploration, London, Pergamon Press, 1960, 311p.
- GOVETT,G.J.S. Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting, Amsterdam, Elsevier, 1983, 437p.
- GROTH,E. Fluoride Pollution, Environment, v.17, n.3, p.29-38, 1975.
- HAWKES,H.E. & WEBB,J.S. Geochemistry in Mineral Exploration, New York, Harper & Row, Publishers, 1962, 415p.
- HAWKES,H.E. Principles of Chemical Prospecting, Bulletin U.S. Geol. Survey, n°1000-F, Washington, 1957, 355p
- HEINECK,C.A. RAPOSO,F.O., DAMIÃO,R.N., MARTINS,C.R. & QUEIROZ,M.A. Projeto Fluorita, Belo Horizonte, CPRM, 1982, v.1.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace Elements in Soil and Plants, 4ed., Flórida, CRC Press, Inc., 1986, 315p.

KIRCHNER, C.A. Levantamento Geoquímico Orientativo para Fluorita no Estado de Santa Catarina, Porto Alegre, 1990, 157p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

KRAUSKOPF, K.B. Introdução a Geoquímica, Tradução de M.Lando e P.S.C. Bogus, São Paulo, Polígono, Ed. da USP, 1972, 311p, v.2.

JENNE, E.A. Availability of Trace Metals, In: Geochemistry and the Environment, Washington, National Academic of Sciences, p.5-7, 1974, v.1.

LAG, J. Geomedicine in Scandinavia, In: THORNTON, I. Applied Environmental Geochemistry, Academic Press, p.335-353, 1983.

LEVINSON, A.A. Introduction to Exploration Geochemistry, Ontario, Applied Publishing, 1974, 612p.

LINDSAY, W.C. Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils. In: MORTVEDT, J.J., GIRDANO, P.M. & LINDSAY, W.C. Micronutrients in Agriculture, 2ed, Madison, Soil Science of America, Inc., 1972, p.41-57.

MADDOCK, J.E.L. & DIAS, R.B. Hydrogeochemical Prospecting for Fluorite in Serra do Mar, Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUIMICA, 1989, Rio de Janeiro, Anais, Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1989, v.2., p.61-67.

MAGALHÃES, M. Levantamento de Poluição com Flúor em Pastagens de Gado Situadas nas Vizinhanças de Olarias. Município de Itaboraí - Estado do Rio de Janeiro, Niterói. 1982, 77p., Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal Fluminense.

MALYUGA, D.P. Biogeochemistry Methods of Prospectings, New York, Consultants Bureau, 1964, 205p.

MARTINS, C.R. Fluorita de Itaboraí, Niterói, Rio de Janeiro. Departamento de Recursos Minerais-DRM, 1982, 18p.

- MARTINS, C.R., HEINECH, C.A., RAPOSO, F.O. & DAMIÃO, R.N. Fluorita de Tanguá, Boletim Técnico n.1, DRM, Niterói, 1982, 109p.
- McINTIRE, W.H. et al The Fluorine Content of Plants Fertilized with Phosphates and Slags Containing Fluorides, Indus. and Engin. Chem., v.34, p.1469-1479, 1942.
- McLAUGHLIN, S.B. & BARNES, R.L. Effects of Fluoride on Photosynthesis and Respiration of some Southeast American Forest Trees, Environ. Pollut., v.8, p.91-96, 1975.
- McQUAKER, N.R. & GURNEY, M. Determination of Total Fluoride in Soil and Vegetation Using an Alkali Fusion-selective on Electrode Technique, Analytical Chemistry, v.49, n.1, p. 53-6, 1977.
- MONTOJOS, J.C. Noções Sobre Nutrição Mineral das Plantas. In: MONIZ, A.C. Elementos de Pedologia, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1972, p.243-250.
- NIKOLAEV, K., SUVOWVA, S.N., GUROVICH, E.I., PEKA, I. e KORCHEMNAYA, A.E.K. Analytical Chemistry of Fluorine, London, Israel Program for Scientific Translations, Halsted Press, 1972, 222p.
- PARADELLA, W.R. & BRUCE, W.D. Geobotânica por Sensores Remotos: Uma Revisão, Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v.19, no 4, p.425-435, 1989.
- PURVES, D. Trace-element Contamination of the Environment, Amsterdam, Elsevier, 1977, 260p.
- REITZ, P.R. Flora Ilustrada Catarinense. I Parte: As Plantas, Fascículo: Palm, Santa Catarina, Herbário "Barbosa Rodrigues", CNPq, IBDF, 1974, 189p.
- ROBINSON, W.O. & EDGINGTON, G. Fluorine in Soils, Soil Science, v.61, p.341-353, 1946.
- ROSE, D. & MARIER, J.R. Environmental Fluoride 1977, Ottawa, National Research Council of Canadá, Environmental Secretariat, 1977, 151p.

ROSE, A.W., HAWKES, H.E. & WEBB, J.S. Geochemistry in Mineral Exploration, New York, Academic Press, 1979, 657p.

SHACKLETTE, H.T., BOERNGEN, J.G. & KEITH, J.R. Selenium, Fluorine and Arsenic in Surficial Materials of Conterminous United States. Geological Survey Circular 692, Washington, 1974, 14p.

SHACKLETTE, H.T., SAUER, H.I. & MIESCH, A.T. Distribution of Trace Elements in the Environment and the Occurrence of Heart Disease in Georgia, In: CANNON, H.L. e HOPPS, H.C. The Geological Society of America, Inc. Special Paper 140, 1972, p.65-70.

SINCLAIR, A.T. Selection of Threshold Values in Geochemical Data Using Probability Graphs, Journal of Geochemical Exploration, v.3, n.2, 1974, p.129-149.

SPRENGEL, C. Die Lehre Vom Dunge, 2ed., Muller, Leipzig, 1845

THORNTON, I. Geochemistry Applied to Agriculture, In: THORNTON, I. Applied Environmental Gechemistry, Academic Press, p.232-266, 1983.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust, Geological Society of America Bulletin, Boulder, 72, p.175-192, 1961.

WARREN, H.V. & DELAVault, R.E. Further Studies in Biogeochemistry, Bull. Geol. Soc. America, v.60, n.3, p.531-560, 1949.

WARREN, H.V., DELAVault, R.E. & FORTESCUE, J.A.C. Sampling in Biogeochemistry, Bull. Geol. Soc. America, v.66, p.229-238, 1955.

WILLARD, H.H. & WINTER, O.B. Volumetric Method for Determination of Fluorine, Indus. and Engin. Chem. Analyt., v.5, p.7-10, 1933.

WOODELL, G.M. The Carbon Dioxide Question, Scientific American, v.238, n.1, p.42, 1978.

VAITSMAN,D.S., SOUZA,I.P.R., VAITSMAN,E.P. & VALLE,E.V. Determinação de Fluoreto em Água Potável no Distrito Mineiro de Tanguá (RJ), In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 7, Resumos, Rio de Janeiro, PUC-RJ, p.64, 1993.

VALENÇA,J.G., REIS,A.P., FILHO,L.M., RIBEIRO,M.W., LIMA,P.R.A.S. & Gomes, A.C.B. Ocorrência de Fluorita no Município de Itaboraí, RJ, Mineração e Metalurgia, Rio de Janeiro, v.38, n.352, p.8-10, 1974.

VALENÇA,J.G. Geology, Petrography and Petrogenesis of Some Alkaline Igneous Complexes of Rio de Janeiro, Ontario, 1980, 247p., PhD Thesis, University of Western Ontario.