UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UMA REDE DE MONITORAMENTO DE FLÚOR UTILIZANDO PLANTA AZEVÉM E PLACAS ALCALINAS.

Jorge Otavio Mendes de Oliveira Junek

Uberlândia, 30 de junho de 2009.

FECIV

FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Jorge Otavio Mendes de Oliveira Junek

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UMA REDE DE MONITORAMENTO DE FLÚOR UTILIZANDO PLANTA AZEVÉM E PLACAS ALCALINAS.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Civil**.

Área de Concentração: Engenharia Urbana.

Orientador: Prof.ª Dr.ª Ana Luiza Ferreira Campos Maragno

Co-orientador: Prof.º Dr.º Marcos Antonio de Souza Barrozo

UBERLÂNDIA, 30 DE JUNHO DE 2009.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

J95a Junek, Jorge Otavio Mendes de, 1973-
Avaliação do comportamento de uma rede de monitoramento de flúor utilizando planta azevém e placas alcalinas / Jorge Otavio Mendes de Junek. - 2009.
102 f. : il.
Orientadora: Ana Luiza Ferreira Campos Magno.
Co-orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Progra-
grama de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
Inclui bibliografia.

1. Monitoramento ambiental - Araxá (MG) - Teses. I. Magno, Ana Luiza Ferreira Campos. II. Barrozo, Marcos Antonio de Souza. III. Uni-versidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Enge-nharia Civil. IV. Título.

CDU: 628.5

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ATA Nº: 058/2009

CANDIDATO: Jorge Otavio Mendes de Oliveira Junek

ORIENTADORA: Prof.ª Dr.ª Ana Luiza Ferreira Campos Maragno

TÍTULO: "Avaliação do comportamento de uma rede de monitoramento de flúor utilizando planta azevém e placas alcalinas"

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Engenharia Urbana

LINHA DE PESQUISA: Planejamento e Infra-estrutura Urbana

DATA DA DEFESA: 30 de junho de 2009

LOCAL: Sala de Apoio II

HORÁRIO DE INÍCIO E TÉRMINO DA DEFESA: 07h 45min às 10h 45min

Após avaliação do documento escrito, da exposição oral e das respostas às argüições, os membros da Banca Examinadora decidem que o candidato foi:

(X) APROVADO

( ) REPROVADO

OBS: _____

Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata que está assinada pelos membros da Banca:

Ana Luiza Maragno

Professora Orientadora: **Prof.ª Dr.ª Ana Luiza Ferreira Campos Maragno – FECIV/UFU**

Mônica

Membro externo: **Prof.ª Dr.ª Mônica Ferreira de Abreu – IAC**

José Eduardo

Membro: **Prof. Dr. José Eduardo Alamy Filho – FECIV/UFU**

Uberlândia, 30 de junho de 2009.

“Tudo que está no plano da realidade já foi sonho um dia.”

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder saúde, amigos, professores e orientadores.

A meus pais por me concederem à vida e acreditarem.

A meus irmãos por estarem sempre ao meu lado.

A minha companheira e esposa Claudiene Fátima Gonçalves pelo apoio e paciência.

A Antonio Carlos Barbosa pela oportunidade, apoio e ensinamentos.

A Ana Luiza Ferreira Campos Maragno pela oportunidade, confiança e orientação.

A Marcos Antonio de Souza Barrozo por enxergar longe as possibilidades de um trabalho inicialmente simples; e pela inestimável orientação pelos caminhos científicos e acadêmicos.

A Carlos Alberto Faria, por toda credibilidade, confiança, apoio e sabedoria de suas palavras.

A Sueli, pela sua paciência, profissionalismo na condução de informações; e inestimável colaboração.

Aos professores pela formação, a orientação, atenção e carinho.

Aos meus colegas que nos momentos difíceis tornaram possíveis transpor barreiras difíceis de superar sozinho; em especial para Astolfo, sem o qual, não teria chegado até aqui.

A residência dos Fortunato Borges, onde pude ter uma sede tão boa quanto minha própria casa e que viabilizou a realização deste sonho.

Por último e não menos importante aos avaliadores que fecham com chave de ouro este ciclo de crescimento.

Muito Obrigado!

Junek, J. O. M de. O. Avaliação do comportamento de uma rede de monitoramento de flúor utilizando planas azevém e placas alcalinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. 102 p.

RESUMO

Este Trabalho apresenta um estudo sobre uma rede de monitoramento ambiental do elemento flúor (F) no município de Araxá, MG. Utilizaram-se duas metodologias: biomonitoramento ativo através de *Lollium Multiflorum* cv: Lema; e placas alcalinas, um monitoramento físico-químico. A rede monitorada tem 21 pontos, cada ponto com três vasos com plantas e três placas alcalinas. A cada 14 dias de exposição, consecutivamente e ininterruptamente, foram coletadas plantas e placas alcalinas para obtenção dos resultados. Os resultados de placas alcalinas, como também de plantas foram arbitrariamente classificados: muito baixo, baixo, médio, alto e muito alto. Para o tratamento das informações, foi realizado tratamento estatístico para as duas metodologias utilizadas. Ambas as metodologias de monitoramento sofreram comparações estatísticas, considerando a rede de monitoramento e a classificação utilizada; e, posteriormente, todos os pontos da rede contra os demais. Esta última aplicação estatística possibilitou a encontrar as igualdades de respostas: 49 no biomonitoramento e 79 no de placas alcalinas. Sendo mais criterioso nas avaliações, a rede de monitoramento foi classificada em suas posições colaterais: NW; NE; SW, SE, e recomparada, evitando prejuízo a comparações entre pontos de classificações diferentes em posições diferentes. Assim, 5 pontos mostraram-se capazes de serem subtraídos da rede sem prejuízo ao monitoramento aplicado: Divisa (DIV), Eucalipto 7 (EP7), Barragem B5 (BB5), Maciço da B2 (MB2), diminuindo a rede em 5 pontos. O banco de dados montado com informações climáticas e de produção se mostrou-se capaz de explicar os resultados do comportamento de F em tecido vegetal (mg/kg): CB4 (R^2 = 0,87), CEA (R^2 = 0,60), BRS (R^2 = 0,80), PRE (R^2 = 0,84). A rede de biomonitoramento demonstra, como algumas das principais variáveis ambientais são capazes de interferir na presença de F na atmosfera: umidade do ar, precipitação e o vento.

Palavras–chave: Biomonitoramento, Estatística, Flúor, *Lollium multiflorum*, Monitoramento Ambiental.

ABSTRACT

This work presents a study on a network of environmental monitoring of the element fluorine in the municipality of Araxá, MG. We used two methods: through active biomonitoring *Lollium multiflorum* cv: Lema and alkaline plates, a physical-chemical monitoring. The network is monitored 21 points, each point with three pots with three plants and alkaline plates. Every 14 days of exposure, consecutively and continuously, were collected plants and alkaline plates to obtain the results. The results of alkaline plates but also of plants were arbitrarily classified: very low, low, medium, high and very high. For the subsequent data processing was done for the two statistical methods used. Both methods have tracking statistical comparisons taking into account the whole network on the classification used, and then all points of the network against the other. This last application statistics led us to find the equality of responses: 49 in biomonitoring and 79 in plate alkaline. Although more detailed evaluations in the monitoring network was ranked side in their positions: NW, NE, SW, SE, and avoiding injury recomparada comparisons between the different classifications of points in different positions. Therefore, 5 points were able to be subtracted from the network without prejudice to the monitoring application: Currency (DIV), Eucalyptus 7 (EP7), Dam B5 (BB5), the Massif B2 (MB2), reducing the network by 5 points. The database assembled with weather information and production was able to explain the results of the behavior of F in plant tissue (mg/kg): CB4 (R2 = 0.87), CEA (R2 = 0.60), BRS (R2 = 0.80), PRE (R2 = 0.84). The biomonitoring system shows, as the main environmental variables can interfere in the presence of F in the atmosphere: air humidity, rainfall and wind.

Keywords: Biomonitoring, Statistics, Fluoride, Lollium multiflorum, Environmental Monitoring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Base para suporte dos vasos. 22
Figura 3.2 Reservatório de água para os vasos.....22
Figura 3.3 Vasos e cordas.....23
Figura 3.4 Vasos em suporte. 23
Figura 3.5 Placas Alcalinas vista superior. 28
Figura 3.6 Placas Alcalinas vista inferior.....28
Figura 3.7 Placas Alcalinas instaladas. 29
Figura 3.8: Pontos de Monitoramento.....34
Figura 4.1 Pontos de Monitoramento.....60
Figura 4.2: Rede de monitoramento otimizada. 74
Figura 4.3: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitações (mm) versos Umidade Relativa do Ar (%) para o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.....86
Figura 4.4: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitações (mm) versos Umidade Relativa do Ar (%) para o ponto Britagem Secundária - BRS.....87
Figura 4.5: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Umidade Relativa do Ar (%) versos MCPD Aves (Ton/dia) para o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4. 88
Figura 4.6: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Umidade Relativa do Ar (%) versos MCPD Aves (Ton/dia) para o ponto Britagem Secundária - BRS. 89
Figura 4.7: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitação (mm) versos MCPD Aves (Ton/dia) para o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4. 90
Figura 4.8: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitação (mm) versos MCPD Aves (Ton/dia) para o ponto Britagem Secundária - BRS. 91

Figura 4.9: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitação (mm) versos Total Produção de Acidulação I (Ton/dia), ponto Corpo da Barragem 4 – CB4. 92
Figura 4.10: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Umidade do Ar (%) versos Total Produção de Acidulação I (Ton/dia) o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4. 93
Figura 4.11: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, produção de 04 14 08 + 0,3 ZN (Ton/dia) versos produção de Super Expedição + Boro (Ton/dia), ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.....94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Curva de Calibração de F. 26
Tabela 3.2: Limites de teores, arbitrários de concentração de F em Azevém, de acordo com o tempo de exposição das plantas. 41
Tabela 3.4: Limites de teores, arbitrários, de concentração de F em placas alcalinas. 41
Tabela 3.5: Comparação entre dois tratamentos. 45
Tabela 4.1: Quadro de ANOVA para azevém entre sete de julho de dois mil e três a dois de janeiro de dois mil e seis. 54
Tabela 4.2: Quadro de ANOVA para placas alcalinas entre vinte e oito de abril de dois mil e três a primeiro de agosto de dois mil e cinco. 56
Tabela 4.3: Resumo da estatística descritiva para os 21 pontos da rede de monitoramento no ano de dois mil e quatro, entre dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro de dois mil e seis, para os monitoramentos com azevém. 62
Tabela 4.4: Resultado de comparação entre pontos para dados de azevém de dezesseis de janeiro de 2004 a dois de janeiro de dois mil e seis; significância de 5%. 64
Tabela 4.5: Resumo da estatística descritiva para 21 pontos da rede de monitoramento no ano de 2004, entre 17 de dezembro de 2003 a 03 de janeiro de 2005; para acompanhamento tipo placas. 66

Tabela 4.6: Resultado de comparação entre pontos para dados de placas de dezessete de dezembro de dois mil e três a três de janeiro de dois mil e cinco, com significância de 5%. 68
Tabela 4.7: Resultados do acompanhamento tipo placas, entre dezessete de dezembro de dois mil e três e três de janeiro de dois mil e cinco, para 5% de significância reorganizada segundo pontos colaterais em função de uma das fontes de emissão. 72
Tabela 4.8: Resultados de azevém de dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro de dois mil e seis (5%) reorganizada segundo pontos colaterais e limites de teores de concentração de F em azevém, de acordo com tempo de exposição. 73
Tabela 4.9: Resultados de R^2 encontrado por ponto escolhido e suas variáveis significativas. 78
Tabela 4.10: Resultados da Regressão Múltipla realizada para o Ponto Corpo da Barragem 4 (CB4). 80
Tabela 4.11: Descrição estatística dos dados utilizados para Regressão para o Ponto Corpo da Barragem B4 (CB4). 80
Tabela 4.12: Resultados da Regressão Múltipla realizada para o Ponto Centro de Educação Ambiental (CEA). 81
Tabela 4.13: Descrição estatística dos dados utilizados para a Regressão Múltipla para o Ponto Centro de Educação Ambiental (CEA). 82
Tabela 4.14: Resultados da Regressão Múltipla realizada para o Ponto Pátio de Reciclagem (PRE). 82
Tabela 4.15: Descrição estatística dos dados utilizados para a Regressão Múltipla para o Ponto Pátio de Reciclagem (PRE). 83
Tabela 4.16 Resultados da Regrassão Multipla realizada para o ponto Britagem Secundária (BRS). 83
Em último por número de variáveis significativas encontradas (Tabela 4.16) e com R^2 de 0,80 está o ponto Britagem Secundária (BRS), com Direção do Vento, Velocidade do Vento, Umidade do Ar, Precipitação, Super Expedição e MCPD Aves.Tabela 4.17: Resultados da Regressão Múltipla realizada para o Ponto Britagem Secundária (BRS). .....**Erro! Indicador não definido.**
Tabela 4.18: Descrição estatística dos dados utilizados para a Regressão Múltipla para o Ponto Britagem Secundária (BRS). 84

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1: Identificação dos locais de monitoramento.....35
Quadro 3.2:Tipo de Monitoramento 36
Quadro 3.3:Indicadores de desempenho utilizados na unidade de Bunge Araxá entre 2004 e 2005.....36
Quadro 3.4:Lista dos diferentes produtos fabricados no período de 2004-2005.....37
Quadro 3.5:Dados coletados pela estação meteorológica da unidade Bunge Araxá. 38
Quadro 3.6: Dados gerados pelos pontos de biomonitoramento e monitoramentos por placas.....39
Quadro 3.7: Periodicidade de coleta do banco de dados estudados e critérios. 39
Quadro 3.8: Quadro de ANOVA. 52
Quadro 4.1: Resultado do teste de enquadramento nos padrões da Tabela 3.1; para exposição de azevém em 14 dias. 59

ABREVIATURAS E SIGLAS

α	Nível de significância
A	Alto
a.a.	Amostras Aleatórias
AD2	Açúde 2
AFB	Associação dos Funcionários da Bunge
ANL	Ana Alice
B	Baixo

BB0	Barragem 0
BB5	Barragem 5
BOV	Boa Vista
BRC	Branco
BRR	Barreiro
BRS	Britagem Secundária
Ca	Cálcio
CAR	Carvoaria
CAS	Concentrado Apatítico
CB4	Corpo da B4
CEA	Centro Educacional Ambiental
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Coord x	Coordenada UTM Latitude
Coord y	Coordenada UTM Longitude
DIV	Divisa
EP3	Eucalipto 3
EP7	Eucalipto 7
F	Flúor
FIBEG	Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
GI	Granulação I
GII	Granulação II

^{0}nv	Direção do Vento em graus
H0	Hipótese de nulidade
H1	Hipótese alternativa
IAC	Instituto Agronômico de Campinas
LMT	Limite
M	Médio
MA	Muito Alto
MB	Muito Baixo
MB2	Maciço B-2
MCPD AVES	Produto
MIN	Mina
N	Norte
NE	Nordeste
NS	Noroeste
P	Fósforo
mg/kg	Partes Por Milhão
PRE	Pátio de Reciclagem
R^2	Coeficiente de Determinação
SE	Sudeste
SEM	SENAI
SSP	Super Simples

SSA Pó Cons. Granulado	Super Simples
SSA Pó Exp.+ Boro	Super Simples
SSA Pó Expedição	Produto
SW	Sudoeste
t	Toneladas
VB1	Vertedouro B-1

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO 15

1.1 JUSTIFICATIVA.....16

1.2 OBJETIVOS 16

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17

2.1 OCORRÊNCIAS NATURAIS DE FLÚOR 17

2.2 OCORRÊNCIAS ANTROPOGÊNICAS.....18

2.3 FLÚOR EM VEGETAIS.....19

2.4 FLÚOR EM SOLOS 19

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....21

3.1 BIOMONITORAMENTO.....21

3.1.1 FLUOR TOTAL EM AMOSTRAS DE PLANTA. 24

3.2 PLACAS ALCALINAS 27

3.2.1 DETERMINAÇÃO DE FLUOR EM PLACAS ALCALINAS 29

3.3 REDE DE MONITORAMENTO E DADOS ASSOCIADOS.....33

3.4 INFORMAÇÕES DO BANCO DE DADOS ESTUDADO E CRITÉRIOS 39

3.5 METODOLOGIA ESTATÍSTICA APLICADA.....42

3.5.1 TESTES DE HIPÓTESES.....42

3.5.2 COMPARAÇÃO ENTRE 2 TRATAMENTOS 44

3.5.3 COMPARAÇÃO DE MAIS DE DOIS TRATAMENTOS.....47

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....54

4.1 TESTES APLICADOS 54

4.1.1 COMPARAÇÃO DE MAIS DE DOIS TRATAMENTOS.....54

4.1.2 TESTES DE MÉDIAS DE ACOMPANHAMENTO TIPO AZEVÉM CONTRA PADRÃO ARBITRÁRIO PARA RESULTADOS DE 2004 e 2005. 57

4.1.3 COMPARAÇÃO ENTRE PONTOS, DOIS A DOIS, PARA RESPOSTAS DOS TRATAMENTOS DO ACOMPANHAMENTO TIPO AZEVÉM.....61

4.1.4 COMPARAÇÃO ENTRE PONTOS, DOIS A DOIS, PARA RESPOSTAS DOS TRATAMENTOS DO ACOMPANHAMENTO TIPO PLACAS. 65
4.1.5 DISCUSSÃO SOBRE COMPARAÇÃO DE PONTOS DOIS A DOIS PARA CADA TIPO DE ACOMPANHAMENTO DENTRO DA REDE DE MONITORAMENTO 69
4.2 RESUMO DOS TESTES APLICADOS 75
4.3 ANÁLISE DE REGRESSÃO 75
4.3.1 TESTE DAS RESPOSTAS PARA A REDE DE MONITORAMENTO INTEGRAL 76
4.3.2 TESTE DA REDE DE MONITORAMENTO POR QUADRANTE OU POSIÇÃO COLATERAL 76
4.3.3 TESTE DOS PONTOS CRÍTICOS DENTRO DOS QUADRANTES 77
4.4 ANÁLISES DOS PONTOS ESCOLHIDOS PELO MÉTODO DE REGRESSÃO LINEAR COM MÚLTIPLAS VARIÁVEIS 77
4.5 PONTOS DE MONITORAMENTO E VARIÁVEIS ESTUDADAS 78
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES.....95
5.1 CONCLUSÕES 95

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

Indústrias e instalações produtoras de tijolos, aço, fertilizantes, vidro, estações de queima de carvão mineral e fundições de alumínio são as principais e mais importantes origens de emissões de gases (HF, SiF4) e flúor particulados poluentes (DOMINGOS et al., 2003 apud ARNESEN, 1995, CRONIN et al., 2002; HAIDOUTI et al.1993; STEVENS et al., 1997). Segundo Oliva (2005), no entorno de pólos industriais no Brasil encontram-se diversas áreas onde se observa influência sobre a vegetação.

Klumpp et al.(2001) comentam que, apesar de todo o progresso alcançado na proteção do meio ambiente durante as últimas décadas, a poluição do ar ainda representa um dos principais problemas ambientais nos centros urbanos.

O uso de bioindicadores é uma metodologia adequada para a detecção de efeitos de poluentes atmosféricos sobre organismos. A coleta sistemática de dados relativos a esses efeitos permite a criação de um inventário de respostas à poluição, o que representa o terceiro sistema de informação no controle da qualidade do ar, adicionalmente aos inventários de emissões e de concentrações ambientais. O emprego de bioindicadores, portanto, não pretende e não consegue substituir medições de concentrações ambientais de poluentes através de métodos físico-químicos, mas fornece informações adicionais referentes a efeitos sobre organismos vivos (KLUMPP et al., 2001 apud ARNDT et al. 1995).

1.1 JUSTIFICATIVA

A presença de indústrias em áreas distantes de grandes centros, mas localizadas próximas a cidades de menor porte e áreas de agricultura; a crescente atividade de modernização e o incremento da agricultura em áreas próximas a indústrias ceramistas, de alumínio e fertilizantes; associada à pressão social e governamental sobre as questões ambientais, principalmente no que tange a interferência da produção industrial na agricultura e saúde humana, torna importante o conhecimento das dinâmicas associadas a certos agentes estressores de origem antrópica. (DUARTE et al., 2003)

A utilização de organismos indicadores, como forma complementar de monitoramentos ambientais para poluição ambiental, permite uma interpretação diferenciada e melhor relacionada com as relações ecológicas envolvidas, comenta Oliva, (2005). Também, segundo Oliva (2005), espécies de plantas conhecidas com sensibilidade reconhecida são utilizadas na bioindicação ativa, que consiste na introdução de plantas em condições controladas para monitoramento de um determinado poluente, como no método protocolado e amplamente aceito de *Lolium multiflorum Italicum* cv. Lema.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a avaliação das emissões de uma indústria de fertilizantes localizada em Araxá, Alto Paranaíba, com as seguintes metas propostas:

A. Avaliar estatisticamente, por meio de análise de variância, os procedimentos adotados e sugerir modificações operacionais no biomonitoramento;
B. Encontrar quais variáveis que interferem significativamente nas taxas de acúmulo de flúor em placas alcalinas (Placas de Trietanolamina), plantas azevém e quantificar os respectivos efeitos;
C. Encontrar valores de previsão de respostas de acúmulo de flúor em placas alcalinas e plantas azevém em função das variáveis estudadas.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são introduzidas as bases teóricas e alguns resultados de pesquisas recentes acerca da poluição com flúor, bem como definições básicas.

2.1 OCORRÊNCIAS NATURAIS DE FLÚOR

O Flúor (F) ocorre nos minerais silicatados da crosta terrestre na concentração média de 650 mg/kg, sendo o décimo elemento em abundância. Os minerais mais importantes com relação ao F são a fluorita [$Ca_5(PO_4)_3F$] e a criolita (Na_3AlF_6). FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – FIBEG, (1997).

As reservas brasileiras de fluorita (indicada + aferida) são de 7.337.000 toneladas com uma concentração média ponderada de 520 g kg^{-1}, localizadas, em ordem decrescente, nos Estados do Paraná, Santa Catarina, Rio de Janeiro e Bahia, segundo informa a FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – FIBEG, (1997).

Do total de $3{,}840 \times 10^6$ toneladas de rocha fosfática do Brasil, a proporção maior encontra-se no Estado de Minas Gerais (Araxá, Lagamar, Patos de Minas, Patrocínio e Tapira) (ALBUQUERQUE, 1986). No ano de 2001, foram produzidas 4.805.121 toneladas, com um conteúdo de 1.707.478 toneladas de fosfato (P_2O_5) (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DISTRIBUIÇÃO DE ADUBOS - ANDA, 2002).

De acordo com Araújo (1990), o teor de F nas apatitas brasileiras varia entre 2,6% e 3,0%. O teor é compatível com o encontrado em rocha fosfática estrangeira, quase sempre de

origem secundária, isto é, a sua formação depende de uma rocha preexistente. A rocha metamórfica forma-se pelo metamorfismo (transformação) de uma rocha preexistente. Este teor de F nas apatitas está entre os extremos de 2,9% e 4,1% (BRUNO, 1980).

2.2 OCORRÊNCIAS ANTROPOGÊNICAS

Indústrias e instalações produtoras de tijolos, aço, fertilizantes, vidro, estações de queima de carvão mineral e fundições de alumínio são as principais e mais importantes origens de emissões de gases de ácido fluorídrico (HF), tetrafluoruro de silício (SiF4) e flúor (F) particulados poluentes (DOMINGOS, 2003 apud ARNESEN, 1997, 1998, CRONIN et al., 2002; HAIDOUTI et al.1993; STEVENS et al., 1997).

Os adubos fosfatados contendo F são fontes diretas para o solo e para planta, desde que o elemento se torne disponível (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

Malavolta (1981) resumiu as reações que ocorrem na fabricação do superfosfato simples (SPS) e que elevam a emissão de compostos de F. As reações estão demonstradas a seguir:

(1) $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 7\ H_2SO_4 + 17\ H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 7CaSO_4.2H_2O + 2HF$

Fluorapatita — Super Fosfato Simples — Ácido Fluorídrico

(2) $CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$

(3) $4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 \rightarrow 2\ H_2O$

(4) $SiF_4 + 4\ H_2O \rightarrow \underset{\text{Gel de Sílica}}{\underline{H_2SiO_3.\ H_2O}} + \underset{\text{Ácido Fluorsilícido}}{\underline{2H_2SiF_6}}$

A formação dos dois últimos produtos ocorre em torres de absorção, o que evita a poluição da atmosfera pelo F. O ácido fluorsilícico pode ser neutralizado, transformado em fluorsilicato de sódio. Pode também ser reciclado e usado na solubilização da rocha. Lutz e Pratt (1960) mencionam que a poluição atmosfera pelo F pode ser reduzida a proporções aceitáveis por meio de apanhadores de poeira e lavadores de gases.

2.3 FLÚOR EM VEGETAIS

A determinação do nível de dano em função da contaminação com F tem sido considerada tarefa difícil pelos autores que trabalham no assunto (FLAGER, 1998). Mesmo que os sintomas possam ser identificados e associados ao F, é difícil avaliar o efeito sobre a planta ou o ecossistema (WEISTEIN et al., 1998). Em alguns casos, o dano se restringe à área necrosada, que deixa de fazer fotossíntese, e os prejuízos não são grandes, pois a perda do tecido pode ser compensada por aumento na taxa de fotossíntese ou crescimento em outros tecidos, haja vista que plantas visivelmente danificada continuam se desenvolvendo (WEISTEIN et al., 1998).

Plantas sensíveis podem apresentar sintomas com concentrações relativamente baixas, (BREWER et al. 1965) relatam que sintomas de toxidez em milho podem aparecer quando teores foliares atingirem 28 a 48 mg/kg e, valores acima destes podem comprometer o rendimento das culturas. Por outro lado, plantas pouco sensível podem acumular grandes quantidades de F sem mostrar sintomas foliares, como algodão (THOMAS, 1951), o trigo ou a alfafa, que não apresentam sinais de danos foliares com concentrações de F acima de 200mg/kg (CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT/ FEDERAL PROVINCIAL ADVISORY COMMITTEE - CEPA/FPAC, 1996).

2.4 FLÚOR EM SOLOS

O teor de F total nos solos não é um bom indicador da disponibilidade de F para as plantas, pois vários fatores afetam a solubilidade desse elemento no solo: pH, tipo de solo, teor de argila, concentração de fósforo (P) e Cálcio (Ca), etc (BREWER et al, 1965; AMARAL, 1997). No entanto, vários autores observaram aumentos nos teores de F total em solos após a contínua aplicação de adubos fosfatados (que contém de 1 a 3% de F) ou em função de emissões de F na atmosfera por indústrias diversas (CRONIN et al. 2000; MACLAUGHLIN et al. 2001; EGLI, et al. 2001).

O F é um constituinte natural das rochas que dão origem aos solos, de modo que o teor de F nos solos é geralmente alto. McBride (1994) observou que a faixa de F nos solos do mundo todo é de 73 a 566 mg/kg (205 a 465 mg/kg nos Estados Unidos). Outros autores reportam resultados da mesma ordem de grandeza. Solos ácidos de uma área poluída na

Suíça apresentaram teores de F entre 200 e 231 mg/kg (EGLI et al., 2001); no Canadá, os teores encontrados nos solos variavam de 90 a 1000 mg/kg, com média de 149 mg/kg (AMARAL, 1997).

O F de fontes solúveis adicionado é rapidamente adsorvido pelo solo. Peek e Volk (1985) observaram que, após 6 horas do F solúvel aplicado, o mesmo havia sido adsorvido; após 24 horas, 90% do F estava ligado à fase sólida do solo. Resultados semelhantes foram observados por Elrashidi et al. (1998). A dessorção é mais lenta e a quantidade de F dessorvido diminui com o tempo, isso demonstra que a força da ligação desse elemento com a fase sólida aumenta progressivamente (PEEK E VOLK, 1985).

Larsen e Widdowson (1971), analisando 100 solos do Canadá, encontraram valores bastante baixos para F solúvel em $CaCl_2$ (<0,2 mg/kg) e apenas dois solos tinham valores superiores a 1,0 mg/kg de F. Em solos ácidos da Austrália, MacLaughlin et al. (2001) obtiveram concentrações de F ($CaCl_2$) que variavam de 0,4 a 2,2 mg/kg, em solos não adubados, e de 1,5 a 4,5 mg/kg, em solos que receberam adubos fosfatados. Dados obtidos em solos ácidos de florestas na Suíça mostram valores de 6,2 (0-5 cm) e 4,2 mg/kg de F (30-35 cm) em área submetida à poluição atmosférica com F (EGLI et al. 2001). Amostras coletadas 24 anos depois na mesma área mostraram concentrações de 4,2 e 1, 2 mg/kg de F ($CaCl_2$) nas mesmas profundidades (EGLI et al., 2001). A interpretação dos resultados de F solúvel em solos é dificultada pelo fato de que várias propriedades químicas e físicas do solo afetam a solubilidade desse elemento. No entanto, Arnesen et al. (1995) mencionam que um solo moderadamente poluído com F de origem atmosférica apresentou concentrações de F solúvel de 1,3 a 7 mg/kg de solo, ao passo que uma área reconhecidamente com alta poluição apresentava 28 mg/kg de F extraído em água.

De qualquer maneira, há muitas evidências na literatura internacional de que o F no solo não é uma maneira importante de contaminação das plantas e que o principal meio de absorção de F pelos vegetais em áreas contaminadas é pela atmosfera (BREWER, 1996; AMARAL, 1997).

CAPÍTULO 3
MATERIAL E MÉTODOS

3.1 BIOMONITORAMENTO

O azevém, planta utilizado para o biomonitoramento, possui a característica particular de acumular o elemento F. O mecanismo de acumulação de F se dá pela ação fisiológica da troca gasosa. As trocas gasosas são realizadas por estômatos, estruturas celulares especializadas para este fim. Assim, a planta realiza a troca gasosa com a atmosfera e o F presente na composição atmosférica passa a ser absorvido pelo estômato conjuntamente com outros gases de interesse fisiológico da planta. Para aplicação das plantas no campo foram necessários vasos, cordas, estruturas de apoio e manutenção de água para plantas.

As estruturas de PVC, para apoio dos vasos com plantas, foram construídas como reservatório de água capaz de suprir a necessidade de umidade das plantas. Os vasos foram associados a cordas. As cordas colocadas no fundo dos vasos funcionam como pavios quando introduzidos nos reservatórios de água; alimentando os vasos com água por dias (Figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4).

O substrato para condução dos vasos na relação 3:1 (terra substrato) foi adquirido no mercado, sendo produto registrado e com garantia da qualidade. Isto é importante na medida em que a fertilidade implica em resposta fisiológica diferente da planta, portanto, um importante fator a ser controlado para não haver alteração nas respostas monitoradas das plantas. Os vasos utilizados possuem o mesmo padrão de volume, 3 litros.

As sementes utilizadas foram adquiridas por doação na NPZ - Hohenlieth, empresa alemã produtora de sementes certificadas. Cada vaso recebeu 0,5 g de sementes

Figura 3.1 Base para suporte dos vasos.

Figura 3.2 Reservatório de água para os vasos.

Figura 3.3 Vasos e cordas.

Figura 3.4 Vasos em suporte.

3.1.1 FLÚOR TOTAL EM AMOSTRAS DE PLANTA

3.1.1.1 PRINCÍPIOS DA FUSÃO COM NaOH E DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Para medição de F total em amostras de plantas o método usado foi uma adaptação do procedimento recomendado por Frankerberger et al.(1996). A modificação introduzida se refere à fórmula da solução tampão e de ajuste da força iônica (TISAB) e ao uso de uma curva padrão de F no lugar do método de adição padrão para o cálculo do F na amostra. O F total foi determinado após a fusão da amostra de planta com NaOH, a qual promove a decomposição de todos os compostos contendo F no material vegetal. O método apresentado foi desenvolvido por McQuaker & Gurney (1977), a partir de uma modificação no método de fusão com NaOH e determinação por eletrodo específico de F originalmente apresentado por Baker (1972) para plantas, o qual pode ser empregado para a determinação de F em amostras de solos e plantas. Esse método apresenta precisão, expressa em termos de coeficiente de variação, de 4,3% para amostras com concentração de F na faixa de 50 a 600 mg/kg. A recuperação de F adicionado variou de 95 a 100% (McQuaker & Gurney, 1977).

A adição de TISAB visa complexar interferentes tais como Al e Fe, além de equalizar a força iônica da solução de leitura. A filtragem do resíduo da fusão, em meio alcalino, permite a remoção do excesso de Fe ou Al que possam estar presentes.

3.1.1.2 EQUIPAMENTOS, RECIPIENTES E VIDRARIA

Para a realização da determinação de F total em plantas foram necessários os seguintes equipamentos:

A. Estufa para secagem

B. Mufla

C. Potenciômetro com faixa ± 200 mV, leitura 0,1 mV, com eletrodo íon seletivo de F (No. 94-09, Orion Research Inc. ou equivalente) e eletrodo de referência (90-01, junção simples, Orion Research Inc. ou equivalente).

D. Agitador mecânico.

A. Cadinhos de níquel com capacidade para 130 mL

B. Frascos plásticos de 50 mL

C. Micropipetas

3.1.1.3 REAGENTES

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e a água deionizada. Para a realização da determinação de F total em plantas foram necessários os seguintes reagentes:

A. **Solução 17 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH)**: Foram dissolvidos 680 g de NaOH p.a. em água e diluído a 1 litro. Esta solução foi armazenar em frasco de polietileno.

B. **Solução de limpeza de HCl (1+3): Foram adicionados** 250 mL de HCl concnetrado (37% m/m) a um balão volumétrico contendo cerca de 600 mL de água. e o volume foi completado a 1000 mL.

C. **Solução tampão de ajustamento da força iônica total (TISAB IV)**: foram dissolvidos 58 g de NaCl em aproximadamente 500 mL de água. er 5 g de CDTA ou Complexon IV (1,2 diamino ciclohexano N,N,N',N' acido tetraacético). Para dissolvê-lo foi adicionado, gota-a-gota, uma solução de NaOH 8 mol/L e 57 mL de ácido acético glacial. Ajustar O pH da mistura foi ajustado a 5,5 com a solução de NaOH acima e o volume foi completado a um litro.

D. **Solução de ácido clorídrico (HCl) 6 mol/L (1+1): Foram adicionados a** 500 mL de HCl concentrado a um balão volumétrico de 1 L contendo 400 mL de água e o volume completado a 1 litro. **Solução Estoque de F 100 mg/L: Cerca de 1 g de fluoreto de sódio (NaF) foi secado por 2 horas a** 110°C. Foram pesados exatamente 0,221 g de NaF, e dissolvidos em água e o volume completado a um litro. .

E. **Solução de F 10 mg/L: Foram diluídos** 10,0 mL d**a solução estoque de 100 mg/L a 100 mL de** água

F. **Solução alcalina de NaCl. Foram dissolvidos** 60 mL de solução de NaOH 17 mol/L em 500 mL de água e vagarosamente foram adicionados 160 mL de solução de HCl 6 mol/L para elevar o pH a 8 ou 9. O pH foi acertado com papel indicador e o o volume completado com água até um litro.

G. **Curva de calibração de F**: A curva padrão de F foi preparada conforme a Tabela 3.1. As soluções padrão foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL e o volume completado com solução alcalina de NaCl.

Tabela 3.1: Curva de Calibração de F.

Solução padrão	Concentração final de F (mg/L)	Pipetar volume (em mL) das soluções de F abaixo	
		Solução de F 100 mg/L	Solução de F 10 mg/L
A	0,1	0	1
B	0,2	0	2
C	0,5	0	5
D	2	2	0
E	10	10	0

Na relação utilizadas as concentrações das soluções padrão A a E correspondem a concentrações de F na planta de 10, 20, 50, 200 e 1000 de mg/kg, respectivamente.

3.1.1.4 PROCEDIMENTO

O procedimento utilizado para determinação de F total em plantas foi o seguinte: foram pesados exatamente 500 mg de material vegetal finamente moído e seco e transferidos para cadinho de níquel. A amostra foi umedecida levemente com água e adicionados 6,0 mL da solução de NaOH 17 mol/L. O cadinho foi gorado levemente para dispersar completamente a amostra de material vegetal na solução de NaOH. O cadinho foi colocado em uma estufa a 150°C por cerca de 1 hora e removido após a solidificação do NaOH, posteriormente foi levado à mufla a 300°C e gradualmente elevada a temperatura para 600°C e fundida a amostra por 30 min. A amostra foi acidificada e transferida para um balão volumétrico de 50 mL, e o volume completado com água e filtrado em papel de filtro Whatman 40 ou similar. Foi feita uma amostra em branco com todos os reagentes. Um alíquota de 25 mL do filtrado foi pipeta para frasco de polietileno de 150 mL e acrescida de 25 mL de TISAB. O pH foi ajustado para 5,2. A leitura potenciométrica foi feita de modo semelhante ao da curva padrão, plotando o valor do potencial, em mV, na vertical, usando escala aritmética, e a concentração das amostras padrão, em mg/L, na horizontal, usando escala logarítmica, e calculada a curva de calibração. Para as leituras de potencial das amostras, foi calculada, com base na curva de calibração, a concentração de F no extrato (em mg/L). Para calcular a concentração de F na planta, usar a fórmula seguinte:

$$F(mg/kg) = (Cext \times Vext) / m \qquad (3.1)$$

Onde: Cext é a concentração de F no extrato (mg/L), Vext é o volume do extrato vegetal, em mL (50mL no procedimento padrão) e m é a massa de vegetal da amostra, em g (0,500g no procedimento padrão).

3.2 PLACAS ALCALINAS

As placas alcalinas são estruturas físico-químicas, ou seja, são as associações de uma estrutura física e de uma substância química alcalina capaz de reagir com o F presente na atmosfera. As estruturas físicas tem a função de proteger, das intempéries climáticas, a substância impregnada no papel filtro que reage com o F presente na atmosfera (Figuras 3.5, 3.6 e 3.7).

Figura 3.5 Placas Alcalinas vista superior.

Figura 3.6 Placas Alcalinas vista inferior.

Figura 3.7 Placas Alcalinas instaladas.

3.2.1 DETERMINAÇÃO DE FLUOR EM PLACAS ALCALINAS

3.2.1.1 PRINCÍPIO DO MÉTODO

A placa alcalina reage com os gases com F presente na atmosfera, estes gases reagem com a substância alcalina impregnada que posteriormente quantificado em laboratório pelo método de determinação de flúor em placas alcalinas.

3.2.1.2 REAGENTES

Para a realização da determinação de F total em placas alcalinas foram necessários os seguintes reagentes:

A. CDTA;

B. NaOH 40%;

C. Citrato de Sódio dihidratado;

D. Cloreto de Sódio;

E. Vermelho de cresol;

F. Ácido Sulfúrico;

G. Trietanolamina;

H. Glicerol;

I. Acetona.

3.2.1.2.1 EQUIPAMENTOS

Para a realização da determinação de F total em placas alcalinas foram necessários os seguintes equipamentos:

A. Dessecador;

B. Potênciômetro com eletrodo específico de fluoreto e eletrodo de referência;

C. Placa de Petri;

D. Suporte.

3.2.1.3 REAGENTES DE SOLUÇÕES

3.2.1.3.1 Solução tampão (TISAB III)

Para a realização da determinação de F total em placas alcalinas foram necessárias as seguintes soluções:

A. **Solução estoque de TISAB III**: Acrescentar num balão volumétrico de 1 litro, 500 ml de água deionizada,18 g de CDTA; em seguida acrescentar 300 g de citrato de sódio dihidratado; 58 g de cloreto de Sódio; 0,07 g de vermelho de cresol. Acertar pH entre 6,5 e 7 com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio; após dissolução dos sais, completar o volume para um 1 litro com água deionizada.

B. **Solução tampão (TISAB III) diluída**: em balão volumétrico de 100 mL pipetar 50 mL da solução estoque de TISAB III e completar o volume com água.

C. **Solução Absorvente TEA:** Colocar 12,5 g de trietanolamina ; 1,0 g de glicerol e 15 mL de acetona em balão volumétrico de 100 mL; completar o volume com água deionizada.

3.2.1.4 PREPARAÇÃO DAS PLACAS DE PETRI

Para a realização da determinação de F total em placas alcalinas foram necessários os seguintes preparativos:

A. Instalar o filtro de papel (qualitativo de diâmetro de 4,8 cm) no fundo da placa de petri,encaixando-o sob as guardas de polietileno;
B. Adicionar ao centro de cada papel de filtro 0,5 mL da solução absorvente TEA deixando espalhar uniformemente;
C. Deixar em dessecador com sílica gel e um pouco de parafina picada, sob vácuo,até secar;
D. Retirar do dessecador e fechar a placa de petri com sua tampa, guardando-as em ambiente sem F até sua colocação no campo.

3.2.1.5 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE

Para a realização da determinação de F total em placas alcalinas foram necessários os seguintes procedimentos:

A. Retirar o disco de papel de filtro da placa de petri com uma pinça e colocá-lo em um tubo de ensaio;
B. Adicionar 10 mL de TISAB III diluído e agitar bem;
C. Transferir o conteúdo para copo de polietileno e medir em potenciômetro com eletrodo específico de fluoreto e eletrodo de referência.

3.2.1.6 PREPARAÇÃO DE PADRÕES PARA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a realização da determinação de F total em placas alcalinas foram necessários as seguintes preparações e calibrações de curvas:

A. Em cinco balões volumétricos de 10 mL,pipetar 0,1; 0,3; 1,0; 3,0 e 5,0 mL de solução padrão de fluoreto(10 μg/mL);
B. Adicionar 5 mL da solução da solução estoque TISAB;
C. Completar com água destilada e agitar;
D. Transferir 5 mL de cada solução padrão para um frasco de polietileno;
E. Medir no potenciômetro na escala de mV Exp.;
F. Traçar a curva de calibração em papel monolog (mV x μg/mL).Determinar a melhor reta,utilizando análise de progressão linear pelo método dos mínimaos quadrados.
G. Caso a concentração de F das amostras das placas do campo estiver fora dos pontos da curva padrão pipetar uma alíquota menor da própria amostra (Ex. 2 mL) e completar o volume até 10 mL de TISAB III diluída.

3.2.1.7 CÁLCULOS

Para a determinação dos resultados de F total em placas alcalinas foram necessários os seguintes equações:

Cálculo da Concentração:

$$Concentração = \frac{(A - B) * 16500}{Alíquota * DiasdeExposição} \qquad (3.2)$$

Onde:

Taxa = μg de F (100 cm $^{2})^{-1}$ (30 dias)$^{-1}$

A = Concentração de F na amostra obtida a partir da curva de calibração (mg/L) ;

B = Concentração de F na prova em branco(placa não exposta);

Alíquota = Alíquota tomada da amostra para análise,em mL.O valor básico é 10 mL,a não ser que tenha sido feita alguma diluição;

Dias de Exposição = número de dias em que o papel de filtro impregnado esteve exposto ao fluoreto.

3.3 REDE DE MONITORAMENTO E DADOS ASSOCIADOS

Foram escolhidos 21 locais (Figura 3.8, Quadro 3.1) para a realização dos acompanhamentos por biomonitoramento e placas alcalinas. Para cada ponto de monitoramento foram aplicados dois tipos de acompanhamento: placas alcalinas e bioindicadores (Quadro 3.2). O número de pontos monitorados foi sugerido. Via de regra, o número de pontos de monitoramento da qualidade do ar não ultrapassa 5 pontos, exceto em casos especiais. Neste caso, foi sugerido um elevado número de pontos a fim de se entender a dinâmica e o comportamento da rede frente a micro região onde está localizada.

Para tanto, foi construído um banco de dados com o maior número de informações (Quadros 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6), em função das suas exposições e respostas. Em função da metodologia utilizada, os dados de placas alcalinas e azevém foram obtidos simultaneamente.

No Quadro 3.3 as informações levantadas são referentes a indicadores capazes de informar o desempenho da unidade ou da fábrica que realiza o trabalho de produção de fertilizantes. São unidades que indicam o desempenho de produção relativos às unidades descritas na coluna definições. Desta forma, é possível a identificação do indicador que mais afeta o resultado do biomonitoramento

O Quadro 3.4 descreve os produtos produzidos por fábrica e sua unidade de medida. Esta informação, separadamente, torna possível a identificação de quais produtos interferem nos resultados do biomonitoramento.

O Quadro 3.5 traz as informações referentes às dinâmicas ambientais. Estes são os dados climáticos de uma estação meteorológica. Assim, como os dados anteriormente citados, tornam possível a identificação de quais variáveis climáticas interferem nos resultados do biomonitoramento.

Os Quadros 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6, portanto, trazem as informações abertas por: unidades monitoradas, tipo de monitoramento, indicadores de produção, dados de produção e dados climáticos, ligados ao monitoramento e que influenciam os resultados do biomonitoramento e das placas alcalinas.

O Quadro 3.6 refere-se aos dados dos pontos de monitoramento, unidades de medida e monitoramentos aplicados. Entre as unidades de medida estão o tempo de exposição de plantas e das placas alcalinas, a posição, a concentração e a taxa de concentração. As informações deste quadro constituem a base de organização das demais informações para os estudos.

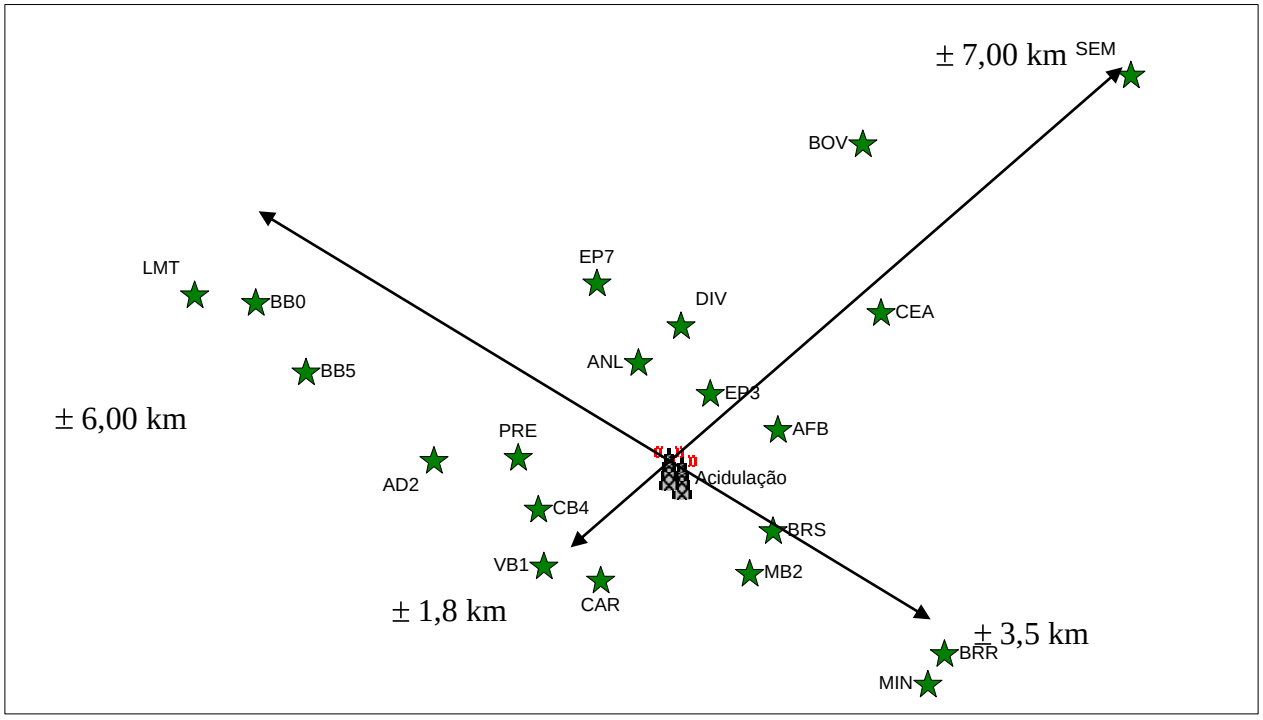

Figura 3.8: Pontos de Monitoramento.

Quadro 3.1: Identificação dos locais de monitoramento.

Sigla	km[1]	Local
AD2	2,846	Açúde 2
AFB	1,270	Associação dos Funcionários da Bunge
ANL	1,448	Ana Alice
BB0	5,311	Barragem 0
BB5	4,492	Barragem 5
BOV	4,441	Boa Vista
BRC	26,962	Branco
BRR	3,657	Barreiro
BRS	1,224	Britagem Secundária
CAR	1,476	Carvoaria
CB4	1,667	Corpo da B4
CEA	3,029	Centro Educacional Ambiental
DIV	1,793	Divisa
EP3	1,066	Eucalipto 3
EP7	2,483	Eucalipto 7
LMT	5,997	Limite
MB2	1,348	Maciço B-2
MIN	3,715	Mina
PRE	1,883	Pátio de Reciclagem
SEM	7,016	SENAI
VB1	1,857	Vertedouro B-1

[1] Distância relativa ao ponto UTM da Acidulação I – Coord X - 292.257; Coord Y - 7.828.151.

Quadro 3.2:Tipo de Monitoramento

	Medida	**Unidade/Taxa**	**Reação**
Placas Alcalinas	Taxa de acúmulo	μg de F (100 cm^2)$^{-1}$ (30 dias)$^{-1}$	Reação física por contato com ar atmosférico
Biomonitoramento Azevém *Lolium multiflorum italicum*	Concentrações foliares	mg F kg^{-1}	Reação biológica por contato com o ar atmosférico

Fonte: Bunge Fertilizantes, 2004.

Quadro 3.3:Indicadores de desempenho utilizados na unidade de Bunge Araxá entre 2004 e 2005.

Indicadores[2]	**Definições**
Horas Trabalhadas	Horas trabalhadas
Eficiência Operacional	Disponibilidade Eletromecânica x Disponibilidade Operacional
Disponibilidade Eletromecânica	(1-(horas paradas por motivos eletromecânicos/horas disponíveis)) x 100
Disponibilidade Operacional	(1-(horas paradas por motivos operacionais/horas disponíveis)) x 100
Fator de Utilização	(Horas trabalhadas / horas calendário[3])

Fonte: Bunge Fertilizantes, 2004.

[2] Os índices utilizados neste trabalho tiveram suas fórmulas alteradas durante a execução deste trabalho pela consultoria ABS, portanto merecem cuidados especiais ao serem avaliados em outros tempos que não os expressos no período avaliado nesta dissertação.
[3] Horas do calendário = dias do mês x 24 horas.

Quadro 3.4:Lista dos diferentes produtos fabricados no período de 2004-2005.

Produto produzido	Fábrica	Unidade
SSA Pó Expedição	Acidulação	Ton.
SSA Pó Exp.+ Boro	Acidulação	Ton.
SSA Pó Cons. Granulado	Acidulação	Ton.
CAS	Acidulação	Ton.
Total	Acidulação	Ton.
Media	Acidulação	Ton.
.MCPD AVES	Granulação II	Ton.
.Bicálcico Microgranulado	Granulação II	Ton.
.Bicálcico Ultra Micro	Granulação II	Ton.
.00-20-00 + CAL	Granulação II	Ton.
.TOTAL	Granulação II	Ton.
.MEDIA(t/h)	Granulação II	Ton.
.01-18-00	Granulação I	Ton.
.03-17-00	Granulação I	Ton.
.FINOS 03-17-00	Granulação I	Ton.
.00-20-00 C/ CAL	Granulação I	Ton.
.00-18-00 + 0,3% Zn	Granulação I	Ton.
.00-20-00 + 5% Zn	Granulação I	Ton.
00-20-00 SSA PLUS	Granulação I	Ton.
04-14-08+0,3% Zn	Granulação I	Ton.
04-14-08 + 0,05% B	Granulação I	Ton.
00-18-00+M.C.O	Granulação I	Ton.
Total	Granulação I	Ton.
Média (t/h)	Granulação I	Ton.

Fonte: Bunge Fertilizantes, 2004.

Quadro 3.5:Dados coletados pela estação meteorológica da unidade Bunge Araxá.

Medida	**Unidade**
Precipitação acumulada	mm
Temperatura do ar	^{0}C
Umidade relativa	%
Radiação solar	w/m^2
Velocidade do vento médio	m/s
Direção do vento médio	gnv
Pressão atmosférica	mB
Temperatura máxima do ar	^{0}C
Hora da temperatura máxima do ar	hh:mm
Temperatura mínima do ar	^{0}C
Hora da temperatura mínima do ar	hh:mm
Radiação solar acumulada	j/m^2
Velocidade do vento máximo	m/s
Direção do vento máximo	gnv
Hora do vento máximo	hh:mm

Fonte: Bunge Fertilizantes, 2004

Quadro 3.6: Dados gerados pelos pontos de biomonitoramento e monitoramentos por placas.

Dados de Pontos Monitorados	Descrição / Unidades
N	Número de Amostragens
Sigla	Código do ponto
Coord x	Coordenada UTM Latitude
Coord y	Coordenada UTM Longitude
Ponto	Nome do Ponto
Km	Distância relativa a Acidulação
Data de implantação	dd/mm/aaaa
Data de coleta de amostra	dd/mm/aaaa
Período de exposição	Dias
Placa 1	μg de F (100 cm^2)$^{-1}$ (30 dias)$^{-1}$
Placa 2	μg de F (100 cm^2)$^{-1}$ (30 dias)$^{-1}$
Placa 3	μg de F (100 cm^2)$^{-1}$ (30 dias)$^{-1}$
Médias placas	μg de F (100 cm^2)$^{-1}$ (30 dias)$^{-1}$
Amostra 1	mg F kg^{-1} de material seca
Amostra 2	mg F kg^{-1} de material seca
Amostra 3	mg F kg^{-1} de material seca
Média de F em matéria seca de azevém	mg F kg^{-1} de material seca

Fonte: Bunge Fertilizantes, 2004.

3.4 INFORMAÇÕES DO BANCO DE DADOS ESTUDADO E CRITÉRIOS

A presente dissertação está baseada em dados coletados entre 28 de abril de 2003 a 02 janeiro de 2006 para dados de monitoramento tipo placas alcalinas e azevém (Quadro 3. 7).

Quadro 3.7: Periodicidade de coleta do banco de dados estudados e critérios.

Tipo	Início do Monitoramento	Periodicidade de coleta de amostras
Azevém	04/08/2003	28 em 28 dias em 2003. 14 em 14 dias a partir 2004. 28 dias no caso de problema com condução dos vasos.
Placas Alcalinas	28/04/2003	14 em 14 dias

Um banco de dados com informações foi montado a fim de estudar os fatores de maior importância ou que afetam significativamente os resultados dos monitoramentos. Fazem parte do banco de dados as seguintes informações:

A. Dados sobre as produções das fábricas: Granulação I, Granulação II e Acidulação I;

B. Dados climáticos da estação meteorológica da unidade; e

C. Resultados dos monitoramentos de placas alcalinas e biomonitoramento por azevém.

Todos os dados e informações são sempre referentes aos mesmos períodos de exposição para os dois tipos monitoramento: placas alcalinas e biomonitoramento por azevém.

A planta azevém foi utilizada como bioindicador ativo. O cultivar de azevém utilizado foi o *Lolium multiflorum italicum* cv. Lema, um acumulador de F, tolerante à presença deste elemento, ou seja, uma planta com capacidade específica de acumular F em grandes quantidades. As plantas foram cultivadas inicialmente em vasos, em local não sujeito à contaminação com F atmosférico. Os vasos com plantas com cerca de 1 mês de idade foram transportados para os locais de monitoramento e colocados em suportes, onde permaneceram expostos por 14 dias, após o que, foram substituídos por novos vasos com plantas.

As placas alcalinas são acumuladores passivos de F, elemento absorvido do ar atmosférico.

Para os dois acompanhamentos, foram determinados intervalos de tempo constantes e coincidentes, para que fosse possível a comparação entre os dados, bem como o estabelecimento de correlações entre os diferentes tipos de monitoramento. A partir de 2004, as tomadas foram programadas para serem realizadas com freqüência de 14 dias, sempre às segundas-feiras.

Para facilitar a interpretação dos dados, as concentrações de F na matéria seca da parte aérea das plantas de azevém foram classificadas arbitrariamente em teores muito baixos até muito altos. Esta classificação é um aspecto inovador nos critérios adotados nesta pesquisa, pois não foram encontrados outros trabalhos com metodologia semelhante. Os limites escolhidos, para períodos de exposição de 14 e de 28 dias, correspondem aproximadamente àqueles de espécies medianamente sensíveis ao F. No período compreendido pela

dissertação, os intervalos de exposição foram de 14 dias, portanto, apenas as faixas de teores de F consideradas neste trabalho foram aquelas da primeira coluna da Tabela 3.2. Da mesma forma, foram classificados arbitrariamente os dados para placas de muito baixo até muito alto, Tabela 3.3.

Tabela 3.2: Limites de teores, arbitrários de concentração de F em Azevém, de acordo com o tempo de exposição das plantas.

Classificação	**F na matéria seca (mg/kg) conforme período de exposição**	
	14 dias	**28 dias**
Muito Baixo (MB)	0-15	0-30
Baixo (B)	15-30	30-60
Médio (M)	30-60	60-120
Alto (A)	60-120	120-180
Muito Alto (MA)	>120	>180

Tabela 3.3: Limites de teores, arbitrários, de concentração de F em placas alcalinas.

Classificação	**Faixa adotada em 2004-2005**
Muito Baixo	0 -30
Baixo	31 – 60
Médio	61 – 120
Alto	121 – 240
Muito Alto	>240

Com uma ferramenta estatística, o banco de dados foi analisado a fim de se entender melhor os comportamentos de cada variável para acompanhamentos tipo azevém e placas, em função no número de casos e de suas respostas.

Para trabalhar com o banco de dados, foi adquirido um programa reconhecido no mercado (Programa Statistica da StatSoft) capaz de tratar as informações em busca de respostas como descrito nos objetivos.

3.5 METODOLOGIA ESTATÍSTICA APLICADA

Este ítem 3.5 e subdivisões foram baseados na apostila de estatística do curso de Planejamento de Experimentos da Universidade Federal de Uberlândia (BARROZO, 2005).

3.5.1 TESTES DE HIPÓTESES

Quando uma investigação é relacionada a um fato baseado na amostra, a negação deste fato é considerada como a hipótese de nulidade (H_0) e o fato a ser comprovado pelos dados são considerados como a hipótese alternativa (H_1). Assim, duas hipóteses:

(1) Aquilo que se quer comprovar ;

(2) A negação do que se quer comprovar.

Portanto, a hipótese (2) é chamada hipótese de nulidade (H_0) e a outra, hipótese (1) é chamada de hipótese alternativa (H_1).

Nesta dissertação, para investigação dos fatos, foram utilizadas algumas hipóteses, como apresentado no ítém 4.2 do capítulo 4.

3.5.1.1 Estatística do Teste

Há dois tipos de erros possíveis:

I. H0 é verdadeira, mas o teste leva a rejeição de H_0 (erro de tipo I).

Erro Tipo I ocorre na quando a hipótese for rejeitada quando deveria ser aceita.

II. H0 é falsa, mas o teste leva a não rejeição de H_0 (erro de tipo II).

Erro Tipo II ocorre quando uma hipótese for aceita quando deveria ser rejeitada.

O erro de tipo I é o mais crítico.

O Nível de Significância (α) do teste é definido como a probabilidade máxima de ocorrer erro de tipo I em um teste de hipóteses.

3.5.1.2 Etapas do Teste:

Na construção de testes de hipóteses, deve-se observar o seguintes aspectos:

A. Identificar a hipótese de nulidade (H_0) e a hipótese alternativa (H_1) em termos de parâmetros populacionais;
B. Escolher o teste estatístico;
C. Estabelecendo um nível de significância α, determinar a região de rejeição;
D. Calcular o valor observado do teste estatístico a partir dos dados da amostra selecionada. Verificar se este valor observado está incluído na região de rejeição ou não.

Região de Rejeição do Teste:

R: $$\frac{\bar{y}-\eta_0}{\sigma/\sqrt{n}} \geq c \qquad (3.3)$$

Onde, c é determinado a partir da distribuição de $\frac{\bar{y}-\eta_0}{\sigma/\sqrt{n}}$ (Teorema do Limite Central) e com um nível de significância (α) estipulado.

Nota:

a) Com amostras grandes ($n \geq 30$) utiliza-se uma normal, $\bar{y} \sim N(\eta_0; s^2/n)$

Estatística do Teste:

$$Z=\frac{\bar{y}-\eta_0}{s/\sqrt{n}} \qquad (3.4)$$

e $c=Z_\alpha$ (teste com a Normal)

b) Para amostras pequenas (n<30), o teste estatístico é dado por uma estatística t de Student com n-1 graus de liberdade (ν)

$$t = \frac{(\bar{y} - \eta_0)}{s / \sqrt{n}} \sim t_{n-1} \qquad (3.5)$$

3.5.1.3 Regiões de Rejeição

As regiões de rejeição do teste são definidas em função do teste escolhido e do tipo de hipóteses selecionadas, para amostras pequenas ou amostras grandes. Assim:

1. Com as hipóteses H_0: $\eta \leq \eta_0$, H_1: $\eta > \eta_0$, a região de rejeição é dada por R: $z \geq z_\alpha$, (amostra grande) ou $t \geq t_\alpha$, (amostra pequena), sendo α o nível de significância estipulado.
2. Com H_0: $\eta \geq \eta_0$, H_1: $\eta < \eta_0$, a região de rejeição é dada por: R: $z \leq -z_\alpha$ (amostra grande) ou $t \leq -t_\alpha$, (amostra pequena), sendo α, o nível de significância estipulado.
3. Com H_0: $\eta = \eta_0$, H_1: $\eta \neq \eta_0$, a região de rejeição é dada por: R: $|z| \geq z_{\alpha/2}$ (amostra grande) ou $|t| \geq t_{\alpha/2}$ (amostra pequena), sendo α, o nível de significância estipulado.

3.5.2 COMPARAÇÃO ENTRE 2 TRATAMENTOS

Sejam amostras aleatórias (a.a.) independentes de duas populações.

Onde uma a.a. de tamanho n_1 de uma população 1 e uma a.a. de tamanho n_2 de uma população 2; são selecionadas (Tabela 3.4).

Tabela 3.4: Comparação entre dois tratamentos.

AMOSTRAS	ESTATÍSTICAS	
População 1 $x_1, x_2, \ldots\ldots x_{n1}$	$\bar{x} = \dfrac{\sum_{i=1}^{n_1} x_i}{n_1}$	Média
	$s_1^{\ 2} = \dfrac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n_1 - 1}$	Variância
População 2 $y_1, y_2, \ldots\ldots y_{n2}$	$\bar{y} = \dfrac{\sum_{i=1}^{n_2} y_i}{n_2}$	Média
	$s_2^{\ 2} = \dfrac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}{n_2 - 1}$	Variância

Fonte: Apostila do curso de estatística: planejamento de experimentos da Universidade Federal de Uberlândia, curso de Engenharia Química.

1. Seja $x_1, x_2, \ldots\ldots x_{n1}$ uma a.a. de tamanho n_1 da população 1 com média populacional η_1 e desvio-padrão populacional σ_1
2. Seja $y_1, y_2, \ldots\ldots y_{n1}$ uma a.a. de tamanho n_2 da população 2 com média populacional η_2 e desvio-padrão populacional σ_2
3. As amostras são independentes. Em outras palavras, as medidas dos dois tratamentos não são relacionadas entre si.

Objetivo: Inferências sobre,

η_1-η_2 = (média pop.1) - (média pop.1)

3.5.2.1 Inferências para amostras grandes

Resultado: Sob o modelo estatístico considerado anteriormente, assumindo n_1 e n_2 grande (≥30), $\bar{x} - \bar{y}$ tem distribuição aproximadamente normal com média E($\bar{x} - \bar{y}$)=η_1-η_2 e variância var($\bar{x} - \bar{y}$)= $\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}$

Como n_1 e n_2 são grandes é possível substituir σ_1^2 e σ_2^2 pelas variâncias amostrais s_1^2 e s_2^2, portanto,

$$Z = \frac{\bar{x} - \bar{y} - (\eta_1 - \eta_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \sim N(0,1) \qquad (3.6)$$

Baseados nas observações acima, podem ser formuladas as seguintes regras de decisão, testes de hipóteses ou significância:

a. **Rejeição da hipótese (H_0)** no nível de significância 0,05, quando o escore Z da estatística situar-se ***fora* do intervalo de -1,96 a 1,96** (isto é, Z> 1,96 ou Z < -1,96). Isto equivale a dizer que a estatística amostral observada é **significativa** no nível 0,05.

b. **Aceitação da hipótese (H_0)** quando o escore de Z **situar-se *dentro* do intervalo de -1,96 a 1,96** (isto é, Z> 1,96 ou Z < -1,96). Isto equivale a dizer que a estatística amostral observada é **não-significativa** no nível 0,05.

Poderiam ser utilizados outros níveis de significância. Por exemplo, se for adotado o nível 0,01 (1%) ou 0,1 ou (10%), nestes casos os valores de 1,96 deverá ser substituído respectivamente por 2,580 ou 1,645.

3.5.2.2 Inferências para amostras pequenas

Quando as amostras n1 e n2 são pequenas, devem-se considerar além das suposições anteriores, as seguintes suposições adicionais:

1. Ambas populações são normais.
2. Os desvios padrões das populações 1 e 2 são iguais, isto é, $\sigma_1=\sigma_2$.
3. $x_1, x_2,.....x_{n1}$ é uma a.a. de distribuição $N(\eta_1,\sigma^2)$
4. $y_1, y_2,.....y_{n1}$ é uma a.a. de distribuição $N(\eta_2,\sigma^2)$
5. $x_1, x_2,.....x_{n1}$ e $y_1, y_2,.....y_{n1}$ são duas amostras independentes.

Notas: a) $E(\bar{x}-\bar{y})=\eta_1-\eta_2$

$var(\bar{x}-\bar{y})=\frac{\sigma^2}{n_1}+\frac{\sigma^2}{n_2}=\sigma^2(\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2})$ pois $\bar{x}-\bar{y}$ são v.a.'s independentes.

a) Um estimador ponderado da variância comum para as 2 populações é dado por:

$$s_p=\frac{(n_1-1)s_1^2+(n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2} \qquad (3.7)$$

Resultado: Com as suposições mencionadas tem-se:

$$t=\frac{(\bar{x}-\bar{y})-(\eta_1-\eta_2)}{s_p\sqrt{\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}}} \sim t_{n1+n2-2}$$ t de student com n_1+n_2 graus de liberdade (3.8)

Para se testar a Hipótese de H_0, adota-se o escore t ou estatística t. Isto é análogo ao emprego do escore Z, exceto quanto ao fato de ser usado s em vez de σ. A diferença consiste em que, ao passo que Z tem distribuição normal, t apresenta uma distribuição de "student". Quando N aumenta ambas tendem a coincidir.

3.5.3 COMPARAÇÃO DE MAIS DE DOIS TRATAMENTOS

3.5.3.1 Variação dentro de tratamentos

Seja a comparação de K tratamentos, onde, n1, n2 -----, nk são o número de dados de cada tratamento. Sendo assim, supondo que K variâncias amostrais estimam a mesma variância σ2 tem-se:

$s_R^2=(\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2 + ... + \nu_k s_K^2) / (\nu_1 + \nu_2 + ... + \nu_k) =$

$= (S_1 + S_2 + ... + S_K) / ((n_1-1)+(n_2-1)+.....+(n_K-1)) = (S_R)/(N-K) = S_R/\nu_R$ (3.9)

onde:

$N = n_1 + n_2 + ... + n_K$ (N é o número total de dados).

s_R^2 é um estimador ponderado da variância populacional comum σ^2 , dentro dos tratamentos. Esta variância é proporcional às incertezas das medidas (resíduos).

Colocando por partes cada termo da variância dentro dos tratamentos, tem-se:

Soma de Quadrados Dentro do t-ésimo Tratamento

$$S_t = \sum_{i=1}^{n_t} (y_{ti} - \bar{y}_t)^2 \quad (3.10)$$

Onde, y_{ti} é a i-ésima observação no t-ésimo tratamento.

Soma de Quadrados Dentro de Todos Tratamentos

$$S_R = S_1 + S_2 + ... + S_K = \sum_{t=1}^{K} \sum_{i=1}^{n_t} (y_{ti} - \bar{y}_t)^2 \quad (3.11)$$

Quadrado Médio ou variância dentro dos **Tratamento**s

$$s_R^2 = \frac{S_R}{N-K} = \sum_{t=1}^{K} \sum_{i=1}^{n_t} (y_{ti} - \bar{y}_t)^2 / (N-K) \quad (3.12)$$

n_t – número de observações em cada tratamento

3.5.3.2 Variação entre tratamentos

<u>Média Geral para todos tratamentos</u>

$$\bar{y} = \frac{\sum_{t=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_t} y_{ti}}{N} \tag{3.13}$$

onde: $N = \sum_{t=1}^{K} n_t$

Nota: Se não existir diferenças entre as médias de tratamentos , um segundo estimador de σ^2 pode ser obtido da variabilidade das médias de tratamentos em torno de $\bar{y}$. Isto é :

$$s_T^2 = \frac{\sum_{t=1}^{K} n_t(\bar{y}_t - \bar{y})^2}{K-1} \tag{3.14}$$

onde: K é o número de tratamentos

Soma de Quadrados entre tratamentos

$$S_T = \sum_{t=1}^{K} n_t(\bar{y}_t - \bar{y})^2 \tag{3.15}$$

Número de Graus de Liberdade entre Tratamentos

ν_T=K-1 (3.16)

3.5.3.3 Quadro de análise de variância (Anova)

<u>Resultado:</u>

Uma medida da variabilidade para todas as observações é dada pela variância amostral para as N observações,

$$S_D = \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y})^2$$ (Soma de quadrados total dos desvios da média $\bar{y}$) (3.17)

$$s_D{}^2 = \frac{\sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y})^2}{N-1} = \frac{S_D}{\nu_D}$$ (variância amostral) (3.18)

<u>Resultado:</u>

$$S_D = \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y})^2 = \sum_{t=1}^{K} n_t(\bar{y}_t - \bar{y})^2 + \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y}_t)^2$$

i.e. $S_D = S_T + S_R$ (3.19)

(Soma de Quadrados Total dos Desvios da Média, $\bar{y}$)	=	(Soma de Quadrados entre Tratamentos)	+ (Soma de Quadrados dentro de Tratamentos Resíduo)

<u>Nota:</u> $\sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y})^2 = \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y}_t + \bar{y}_t - \bar{y})^2 =$

$$\sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y}_t)^2 + \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(\bar{y} - \bar{y})^2 + 2\sum\sum(y_{ti} - \bar{y}_t)(\bar{y}_t - \bar{y})$$

<u>CONTRIBUIÇÃO DA MÉDIA GERAL</u>

$\bar{y}$

$$S_D = \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t} y_{ti}^2 - N\bar{y}^2 \qquad (3.20)$$

N $\bar{y}^2$: soma de quadrados devido à média $\bar{y}$ (correção para a média)

$$S_A = N\bar{y}^2$$

<u>SOMA DE QUADRADOS TOTAL</u> :

$$S = \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t} y_{ti}^2 \qquad (3.21)$$

Portanto, $S_D = S - S_A$

$S = S_A + S_D$

<u>Resultado</u>: $$S = \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t} y_{ti}^2 = N\bar{y}^2 + \sum_{t=1}^{K} n_t(\bar{y}_t - \bar{y})^2 + \sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti} - \bar{y}_t)^2 \qquad (3.22)$$

i.e., $S = S_A + S_T + S_R$

(Soma de Quadrados Total)	= (Soma de Quadrados devido à média)	+ (Soma de Quadrados entre Tratamentos)	+ (Soma de Quadrados dentro de Tratamentos) (Resídual)

No Quadro 3.8 pode-se observar que a técnica estatística de ANOVA busca testar a igualdade entre mais de três médias. Permite testar se a variabilidade dentro do grupo é maior que a existente entre os grupos, supõe independência e normalidade das observações, bem como igualdade entre as variâncias dos grupos.

Número de G.L. N = 1 + (K-1) (N-K) (3.23)

O Quadro 3.8 apresenta os cálculos para um típico quadro de ANOVA.

	Somas dos Quadrados	Graus Liberdade	Quadrado Médio
Média	$S_A = N\bar{y}^2 = (\sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t} y_{ti})^2/N$	$\nu_A=1$	$s_A^2=S_A/\nu_A$
Entre Tratamentos	$S_T=\sum_{t=1}^{K} n_t(\bar{y}_t-\bar{y})^2$	$\nu_T=K-1$	$s_T^2= S_T/\nu_T$
Dentro do Tratamento	$S_R=\sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t}(y_{ti}-\bar{y}_t)^2$	$\nu_R=N-K$	$s_R^2= S_R/\nu_R$
Total	$S=\sum_{t=1}^{K}\sum_{i=1}^{n_t} y_{ti}^2$	**N**	

Quadro 3.8: Quadro de ANOVA.

3.5.3.4 Verificação da adequabilidade do modelo

Suposição: Os dados representam K amostras aleatórias de K populações normais com mesma variância, mas com médias populacionais diferentes,

i.e.,

$$y_{ti} = \eta_t + \varepsilon_{ti} \quad , i=1,2,....., n_t \qquad (3.24)$$

$$t=1,2,....., K$$

η_t = média populacional para o tratamento t

ε_{ti} são v.a.'s i.i.d. com distribuição $N(0,\sigma^2)$.

<u>Análise de resíduos</u>: Se as suposições são verdadeiras, os resíduos $y_{ti} - \hat{y}_{ti}$ variam aleatoriamente em torno de zero.

3.5.3.5 Uso do quadro de ANOVA

Considerando o modelo, e o teste de hipóteses:

Ho : $\eta_1=\eta_2=\eta_3=\eta_4$ =----------=η_K

H1: As médias são diferentes.

Para a realização do teste de hipótese, compara-se a variância entre os tratamentos com a variância dentro dos tratamentos (que é igual à incerteza das medidas). Se houver diferença significativa é porque existe diferença entre os tratamentos.

$$\frac{s_T^2}{s_R^2} \sim F_{\mathrm{T,R}} \qquad (3.25)$$

A região de rejeição é definida pelo nível de significância (α) do teste, utilizando a estatística F de Fisher.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TESTES APLICADOS

4.1.1 COMPARAÇÃO DE MAIS DE DOIS TRATAMENTOS

4.1.1.1 – Comparação das respostas dos tratamentos do acompanhamento dos pontos do monitoramento com azevém

A Tabela 4.1 apresenta os valores estatísticos calculados para azevém entre sete de julho de dois mil e três a dois de janeiro de dois mil e seis.

Tabela 4.1: Quadro de ANOVA para azevém entre sete de julho de dois mil e três a dois de janeiro de dois mil e seis.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F Obs.	P – Área
Média	2709597	1	2709597	652,9359	0,00
Ponto	3309168	20	165458	39,8708	0,00
Resíduo	4008771	966	4150		

Na comparação das respostas dos tratamentos do acompanhamento dos pontos do monitoramento com azevém os resultados de concentração de F obtidos entre sete de julho de dois mil e três a dois de janeiro de dois mil e seis. Os diferentes pontos da rede de

monitoramento, comparados todos os resultados de todos os pontos de medidas a fim de entender o comportamento dos mesmos para a rede tem-se: resultados de áreas inferiores a 0,05 (5% de probabilidade de erro máximo ou significância) (Tabela 4.1), o que demonstra, para os diferentes pontos escolhidos, diferenças significativas entre as respostas dos pontos de amostragem (análise global) no que diz respeito ao acompanhamento tipo azevém.

Mais concretamente, no teste de hipóteses com base em frequência estatística, a significância de um teste é a probabilidade máxima de rejeitar erronemente uma hipótese nula verdadeira (uma decisão conhecida como erro de tipo I).

Pode-se escolher um nível de significância de, por exemplo, 5%, e calcular um valor crítico de um parâmetro (por exemplo a média) de modo que a probabilidade exceder esse valor, dada a verdade da hipótese nula, ser 5%. Se o valor estatístico calculado (ou seja, o nível de 5% de significância anteriormente escolhido) exceder o valor crítico, então é significante "ao nível de 5%".

Se o nível de significância (ex: 5% anteriormente dado) é menor, o valor é menos provavelmente um extremo em relação ao valor crítico. Deste modo, um resultado que é "significante ao nível de 1%" é mais significante do que um resultado que é significante "ao nível de 5%". No entanto, um teste ao nível de 1% é mais susceptível de padecer do erro de tipo II do que um teste de 5% e, por isso, terá menos poder estatístico.

Ao divisar um teste de hipóteses, o usuário deverá tentar maximizar o poder de uma dada significância, mas ultimamente tem de reconhecer que o melhor resultado que se pode obter é um compromisso entre significância e poder, em outras palavras, entre os erros de tipo I e tipo II (Capítulo 3 – 3.5. Metodologia Estatítica Aplicada).

Os dados analisados demonstram que os resultados de concentração de F em azevém não são todos iguais em cada ponto da rede de biomonitoramento comparados na sua totalidade.

A diferença estatística encontrada indica que existe um ou mais pontos monitorados que apresentam comportamento diferente dos demais, como o teste aplicado considera a rede integralmente existe a interferência deste ou destes pontos na análise, o que indica a diferença entre todos os pontos.

4.1.1.2 Comparação das respostas dos tratamentos do acompanhamento dos pontos do monitoramento com placa

A Tabela 4.2 apresenta os resultados estatísticos para placas alcalinas entre vinte e oito de abril de dois mil e três a primeiro de agosto de dois mil e cinco.

Tabela 4.2: Quadro de ANOVA para placas alcalinas entre vinte e oito de abril de dois mil e três a primeiro de agosto de dois mil e cinco.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F Obs.	P – Área
Média	673110	1	673110,4	540,9218	0,00
Ponto	355132	20	17756,6	14,2695	0,00
Resíduo	1422322	1143	1244,4		

Na comparação das respostas das taxas de concentração de F dos tratamentos do acompanhamento dos pontos do monitoramento com placa os resultados obtidos entre vinte e oito de abril de dois mil e dois a primeiro de agosto de dois mil e cinco. Os diferentes pontos da rede de monitoramento com placa, comparado todos os resultados a fim de entender o comportamento dos mesmos para a rede têm-se: resultados de áreas inferiores a 0,05 (5% de significância) (Tabela 4.2), o que demonstra, para os diferentes pontos escolhidos, diferenças significativas entre as respostas dos pontos de amostragem (análise global) no que diz respeito ao acompanhamento tipo placa comparada na totalidade.

Os dados analisados de taxas de concentração de F de placa demonstram que os resultados não são todos iguais em cada ponto da rede de monitoramento comparados na sua totalidade.

Assim como no caso do biomonitoramento a diferença estatística encontrada indica que existe um ou mais pontos monitorados que apresentam comportamento diferente dos demais, como o teste aplicado considera a rede integralmente existe a interferência deste ou destes pontos na análise, o que indica a diferença entre todos os pontos.

4.1.2 TESTES DE MÉDIAS DE ACOMPANHAMENTO TIPO AZEVÉM CONTRA PADRÃO ARBITRÁRIO PARA RESULTADOS DE 2004 e 2005.

Para o teste de médias das respostas de cada ponto contra o padrão apresentado na Tabela 3.2, foi montado um banco de dados com respostas de exposição de azevém para 14 dias entre dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro de dois mil e seis.

O teste de hipótese efetuado nesta seção compara cada resultado com os padrões da Tabela 3.2. Considera-se sempre como referência o maior valor da faixa. O teste foi montado da seguinte forma:

Teste de Hipótese: H_0 : $\eta a \leq$ MB, B, M, A, MA (Tabela 3.2)

H_1: $\eta a >$ MB, B, M, A, MA

$\alpha = 0{,}05$ Significância

Exemplo:

Ponto AD2

Teste realizado para classificação Muito Baixo – 0 à 15 mg/kg de F em tecido vegetal.

$$t = \frac{\bar{x} - \eta}{s/\sqrt{N}} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{53{,}5069 - 15}{38{,}6733/\sqrt{24}}$$

$$t = {}^{38{,}51}\!/_{7{,}89} = 4{,}88 \qquad \text{t Tabelado} = 1{,}714$$

$t_{observado} = 4{,}88 > t_{tabelado} = 1{,}714$, portanto dentro da área de rejeição de H_0, aceita-se H_1 para faixa de 0 à 15 mg/kg de F em tecido vegetal, ou seja a média é maior que máximo da faixa.

Teste realizado para classificação Baixo – 15 à 30 mg/kg de F em tecido vegetal.

$$t = \frac{\bar{x} - \eta}{s / \sqrt{N}} \quad \rightarrow \quad t = \frac{53{,}5069 - 30}{38{,}6733 / \sqrt{24}}$$

$$t = {}^{23{,}51}\!/_{7{,}89} = 2{,}98 \qquad \text{t Tabelado} = 1{,}714$$

$t_{observado} = 2{,}98 > t_{tabelado} = 1{,}714$, portanto dentro da área de rejeição de H_0, aceita-se H_1 para faixa de 15 à 30 mg/kg de F em tecido vegetal, ou seja, a média é maior do que o máximo da faixa.

Teste realizado para classificação Médio – 30 à 60 mg/kg de F em tecido vegetal.

$$t = \frac{\bar{x} - \eta}{s / \sqrt{N}} \quad \rightarrow \quad t = \frac{53{,}5069 - 60}{38{,}6733 / \sqrt{24}}$$

$$t = {}^{-6{,}49}\!/_{7{,}89} = -0{,}83 \qquad \text{t Tabelado} = 1{,}714$$

$t_{observado} = -0{,}83 < t_{tabelado} = 1{,}714$, portanto dentro da área de aceitação de H_0. Ou seja, neste caso, tem-se o entendimento que a média é maior do que 30 (teste anterior) e menor que 60 (teste atual), portanto o ponto pertence à faixa testada por exclusão entre os máximos de cada faixa.

Os testes de médias de acompanhamento tipo azevém contra padrão arbitrário para resultados de concentração de F de 2004 e 2005 enquadram os pontos de medida de azevém nos padrões criados (Tabela 3.2).

Através dos dados estatísticos paras as médias e desvios padrões dos resultados de concentração de F. Entre dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro de dois mil e seis do acompanhamento tipo azevém, para cada um dos pontos, com intervalo de exposição de 14 dias, realiza-se o teste de hipótese. Onde H_0 é a hipótese que confirma médias menores do que o valor máximo (dentro) para as faixas de interpretações adotadas

arbitrariamente; e H_1 é a hipótese que confirma médias maiores (fora) do que o valor máximo para as respectivas faixas.

Assim, ao se realizar o teste de hipótese, ao encontrar o primeiro H_0, tem-se a faixa a qual pertence o ponto em questão, uma vez que H_1 indica média superior ao limite máximo da faixa, e H_0 indica média inferior ao limite máximo da faixa.

Quadro 4.1: Resultado do teste de enquadramento nos padrões da Tabela 3.2, para exposição de azevém em 14 dias.

Ponto	Muito Baixo	Baixo	Médio	Alto	Muito Alto
AD2			X		
AFB		X			
ANL		X			
BB0		X			
BB5			X		
BOV		X			
BRC	X				
BRR	X				
BRS			X		
CAR			X		
CB4					X
CEA			X		
DIV		X			
EP3			X		
EP7		X			
LMT		X			
MB2		X			
MIN		X			
PRE				X	
SEM	X				
VB1			X		

O Quadro 4.1 indica as faixas para o teste de médias, em uma população normal, com uma significância de 5%, como apresentado no item 3.5.2.2. (Interferência para Amostras Pequenas).

Os resultados de concentração de flúor em azevém mostram os pontos: Branco (BRC), Barreiro (BRR) e Senai (SEN) ou 14% da rede de monitoramento, enquadram-se na classificação de Muito Baixos; os pontos Associação dos Funcionários da Bunge (AFB), Ana Lice (ANL), Barragem B0 (BB0), Boa Vista (BOV), Divisa (DIV), Eucalipto 7 (EP7), Limite (LMT), Maciço da B2 (MB2) e Mina (MIN) ou 43% da rede de monitoramento enquadram-se na classificação de Baixos; os pontos Açude 2 (AD2), Barragem B5 (BB5), Britagem Secundária (BRS), Carvoeira (CAR), Centro de Educação Ambiental (CEA), Eucalipto 3 (EP3) e Vertedouro da Barragem 1 (VB1) ou 33% da rede de monitoramento enquadram-se na classificação Médios. Os pontos Pátio de Reciclagem (PRE) e Corpo da B4 (CB4) são os únicos nas classificações Alto e Muito Alto, respectivamente, 5% da rede de monitoramento cada (Figura 4.1). A Figura 4.1 é uma reapresentação da Figura 3.8 para melhor visualização e acompanhamento das informações.

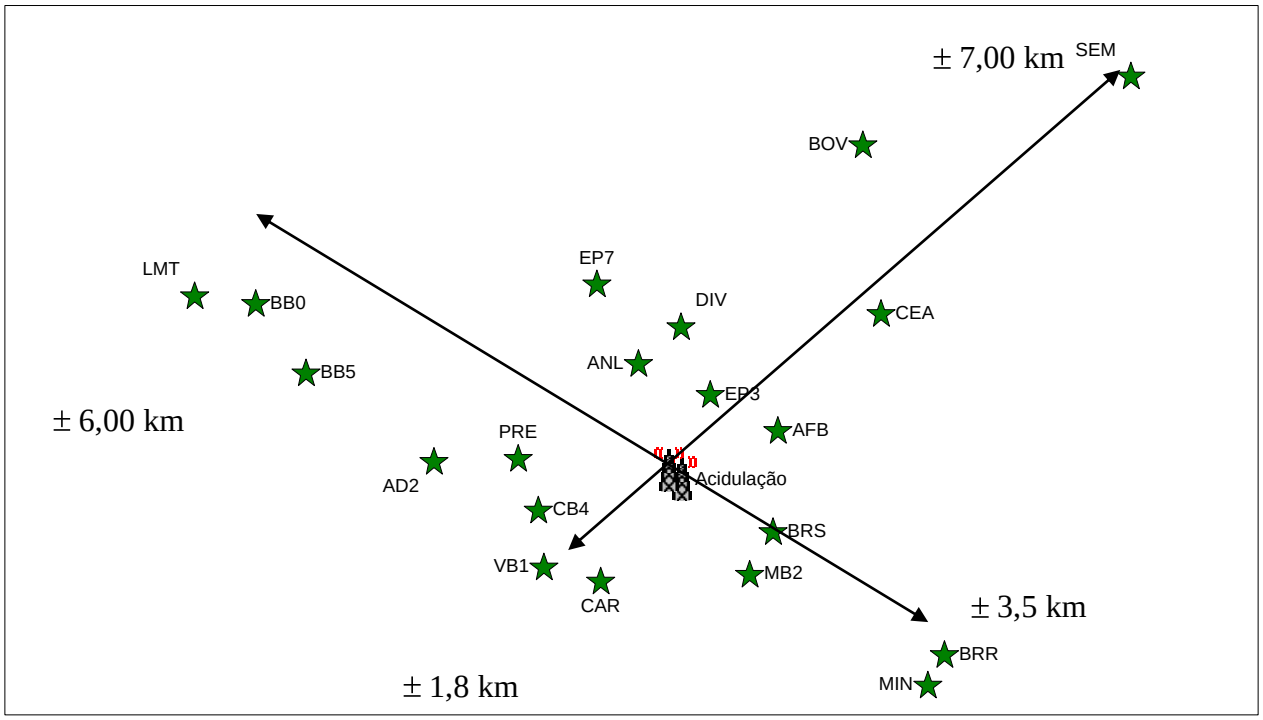

Figura 4.1 Pontos de Monitoramento

Desta forma, 57% da rede de monitoramento está abaixo do padrão de teor 30 mg/kg de F em tecido vegetal; 33 % entre 30 e 60 mg/kg, havendo apenas um ponto para valores entre 60 e 120 mg/kg e outro acima de 120 mg/kg. Partindo-se de teores de 60 mg/kg de F em tecido vegetal chega-se a 19 pontos ou 90% da rede de monitoramentos igual ou abaixo da categoria Médio.

Sabe-se que existem flutuações dentro das médias estudadas, e que existem relações de importância entre os pontos e suas localizações com referência a comunidade externa; e que a metodologia científica aplicada é nova e considera uma série recente.

4.1.3 COMPARAÇÃO ENTRE PONTOS, DOIS A DOIS, PARA RESPOSTAS DOS TRATAMENTOS DO ACOMPANHAMENTO TIPO AZEVÉM

Como foi observado nas análises anteriores, existe uma diferença significativa global, entre os pontos de amostragem. Será realizada a seguir uma análise entre dois pontos, para identificar se existe algum par, onde os resultados de concentração de F são estatisticamente iguais. Esta análise foi realizada, tendo em vista a otimização da metodologia de biomonitoramento.

A Tabela 4.3 apresenta a estatística descritiva (média e desvio padrão e número de dados) dos 21 pontos de amostragem para azevém. A Tabela 4.4 apresenta os resultados da área P, advindos do Quadro de Anova, para análise feita ponto a ponto (2 a 2). Lembrando que, se esta área for menor que 0,05 (5%), existe diferença entre os dois pontos em análise, caso contrário, os resultados desses 2 pontos são iguais.

No teste realizado em 4.1.1.1. (Comparação das respostas dos tratamentos do acompanhamento dos pontos do monitoramento com azevém), o teste de hipótese e o tipo de análise consideram todos os pontos simultaneamente, já neste caso, o teste é realizado caso a caso entre dois pontos. Isto permite o detalhamento das igualdades e diferenças entre os pontos e seus resultados.

Tabela 4.3: Resumo da estatística descritiva para os 21 pontos da rede de monitoramento no ano de dois mil e quatro, entre dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro de dois mil e seis, para os monitoramentos com azevém.

Ponto	N	Médias	Desvio Padrão
AD2	51	61,11	62,66
AFB	51	32,46	21,95
ANL	51	23,32	16,37
BB0	48	19,32	13,16
BB5	51	51,91	36,51
BOV	51	19,17	14,99
BRC	51	8,51	8,44
BRR	51	12,89	11,55
BRS	51	36,97	22,59
CAR	51	48,17	37,36
CB4	51	278,42	222,77
CEA	51	66,45	77,09
DIV	50	34,03	26,35
EP3	50	79,59	73,99
EP7	50	25,04	20,46
LMT	50	18,29	15,36
MB2	51	38,20	20,63
MIN	51	33,10	22,89
PRE	51	99,29	91,37
SEM	51	16,97	17,34
VB1	51	70,71	52,13

Como resposta para o teste aplicado foi gerada uma tabela Matriz (Tabela 4.4), onde em vermelho estão as áreas abaixo de 0,05 (5% de significância). O valor em vermelho liga dois pontos distintos com comportamentos diferentes para os resultados de concentração de F estudados; já os resultados em preto indicam dois pontos distintos com respostas estatísticas iguais.

Os resultados da Tabela 4.4 demonstram que, no intervalo de dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro de dois mil e seis, comparando-se os pontos dois a dois, ou seja, cada um deles contra os 20 restantes, existe, entre alguns pontos, uma semelhança. Esta análise permite a verificação de pontos com o mesmo comportamento para os resultados de azevém dentro da rede de monitoramento.

Desta forma, para os 21 pontos inicialmente escolhidos, existem, entre eles, pontos com o mesmo comportamento, ou seja, não existe diferença entre o nível de respostas obtidas entre alguns pontos. A soma do número de igualdades entre dois pontos é de 49 casos, ou seja, existem 49 cruzamentos entre pontos distintos que possuem respostas idênticas, para significância de 5%.

Entre as igualdades de resposta há certa aleatorização, pois existem inúmeros casos de pontos com localizações ou posicionamento muito diferentes com relação à fonte emissora com mesmo comportamento, como no caso dos pontos Britagem Secundária (BRS) e Divisa (DIV), respectivamente; localizado a sudoeste e noroeste, ver Figura 3.8.

As igualdades ocorrem por conta do teste aplicado, que leva em consideração o comportamento da flutuação dos resultados do ponto em função de média e desvios. Contudo, pode existir comportamento semelhante entre resultados com ordem de grandeza diferente. Isto ocorre por conta do elevado desvio padrão encontrado. Para solução desta ocorrência foram utilizados outros critérios: categorias e posições geográficas, melhor explicada no subtítulo 4.1.5 (Discussão sobre comparação de pontos dois a dois para cada tipo de acompanhamento dentro da rede de monitoramento).

Este resultado possibilita a revisão do número de pontos utilizados, com base nas igualdades de respostas encontradas para dados de acompanhamento tipo azevém, de dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro dois mil e seis.

Tabela 4.4: Resultado de comparação entre pontos para dados de azevém de dezesseis de janeiro de 2004 a dois de janeiro de dois mil e seis; significância de 5%.

Ponto	AD2	AFB	ANL	BB0	BB5	BOV	BRC	BRR	BRS	CAR	CB4	CEA	DIV	EP3	EP7	LMT	MB2	MIN	PRE	SEM	VB1
AD2	1,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,01	0,21	0,00	0,70	0,01	0,18	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,40
AFB	0,00	1,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,01	0,00	0,00	0,76	0,00	0,12	0,00	0,21	0,89	0,00	0,00	0,00
ANL	0,00	0,04	1,00	0,30	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,68	0,20	0,00	0,03	0,00	0,12	0,00
BB0	0,00	0,00	0,30	1,00	0,00	0,95	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,77	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00
BB5	0,37	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,62	0,00	0,23	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04
BOV	0,00	0,00	0,28	0,95	0,00	1,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,82	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00
BRC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
BRR	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,08	0,17	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00
BRS	0,01	0,35	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	1,00	0,08	0,00	0,01	0,58	0,00	0,01	0,00	0,79	0,43	0,00	0,00	0,00
CAR	0,21	0,01	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00	0,00	0,08	1,00	0,00	0,13	0,04	0,01	0,00	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00	0,01
CB4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CEA	0,70	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13	0,00	1,00	0,01	0,38	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,75
DIV	0,01	0,76	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,58	0,04	0,00	0,01	1,00	0,00	0,08	0,00	0,41	0,86	0,00	0,00	0,00
EP3	0,18	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,38	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,49
EP7	0,00	0,12	0,68	0,18	0,00	0,16	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	1,00	0,12	0,00	0,09	0,00	0,07	0,00
LMT	0,00	0,00	0,20	0,77	0,00	0,82	0,01	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	1,00	0,00	0,00	0,00	0,74	0,00
MB2	0,02	0,21	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,79	0,11	0,00	0,01	0,41	0,00	0,00	0,00	1,00	0,28	0,00	0,00	0,00
MIN	0,00	0,89	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,02	0,00	0,00	0,86	0,00	0,09	0,00	0,28	1,00	0,00	0,00	0,00
PRE	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,06
SEM	0,00	0,00	0,12	0,53	0,00	0,58	0,02	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,74	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
VB1	0,40	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,75	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	1,00

4.1.4 COMPARAÇÃO ENTRE PONTOS, DOIS A DOIS, PARA RESPOSTAS DOS TRATAMENTOS DO ACOMPANHAMENTO TIPO PLACAS.

Da mesma forma que foi efetuada para o azevém, foi realizada uma análise entre dois pontos para a placa, para identificar se existe algum par, onde os resultados de taxas de concentração de F são estatisticamente iguais. Esta análise foi realizada, tendo em vista a otimização da rede de biomonitoramento.

A Tabela 4.5 apresenta a estatística descritiva (média e desvio padrão e número de dados) dos 21 pontos de amostragem para placa. A Tabela 4.6 apresenta os resultados da área P, advindos do Quadro de Anova, para análise feita ponto a ponto (2 a 2). Lembrando que, se esta área for menor que 0,05 (5%), há diferença entre os dois pontos em análise, caso contrário, os resultados desses 2 pontos são iguais.

Para os resultados de taxas de concentração de F em placas entre dezessete de dezembro de dois mil e três a três de janeiro de dois mil e cinco, dentro da rede de monitoramento, tratado estatisticamente com a finalidade de se comparar dois a dois as respostas obtidas em cada um dos pontos de placa.

Como resposta para o teste aplicado foi gerada uma tabela Matriz (Tabela 4.6), onde em vermelho estão as áreas abaixo de 0,05 (5% de significância). O valor em vermelho liga dois pontos de placa distintos com comportamentos diferentes para os resultados estudados; já os resultados em preto indicam dois pontos distintos com respostas estatísticas iguais.

Observa-se, nos resultados da Tabela 4.6, que existe igualdade de 79 casos para pontos distintos. Isto pode ser visto na Tabela 4.6, através dos resultados para 5% de significância.

Assim como para o acompanhamento tipo azevém, descrito anteriormente em 4.1.3, pode-se notar que, no acompanhamento tipo placas, repete-se a igualdade entre pontos distintos com posicionamentos distintos, como ocorre no caso entre os pontos Mina (MIN) e Barragem 0 (BB0), respectivamente a Sudeste e noroeste (Figura 3.8).

Tabela 4.5: Resumo da estatística descritiva para 21 pontos da rede de monitoramento no ano de 2004, entre 17 de dezembro de 2003 a 03 de janeiro de 2005; para acompanhamento tipo placas.

Ponto	N	Média	Desvpd
AD2	55	33,03019	29,4483
AFB	55	23,96182	23,9167
ANL	55	16,60633	16,3123
BB0	55	13,81382	15,8843
BB5	55	24,23582	24,0477
BOV	55	12,45785	13,7884
BRC	53	10,87739	14,6740
BRR	55	11,81904	14,1235
BRS	55	21,58203	20,9462
CAR	55	32,54084	26,0369
CB4	55	89,03355	122,5076
CEA	55	14,39664	15,5930
DIV	46	14,01178	14,9371
EP3	55	44,86800	52,8146
EP7	55	18,21624	18,2535
LMT	53	11,14846	13,5297
MB2	55	22,06987	21,2722
MIN	55	11,64700	13,4230
PRE	55	39,98336	38,3553
SEM	55	12,32645	16,1045
VB1	55	41,41112	29,8196

As igualdades ocorrem por conta do teste aplicado, que leva em consideração o comportamento da flutuação dos resultados do ponto em função de média e desvios. Contudo, pode existir comportamento semelhante entre resultados com ordem de grandeza diferente. Para solução desta ocorrência foram utilizados outros critérios: categorias e posições geográficas, mais bem explicados no subtítulo 4.1.5 (Discussão sobre comparação

de pontos dois a dois para cada tipo de acompanhamento dentro da rede de monitoramento).

Este resultado possibilita a revisão do número de pontos utilizado no monitoramento com base nas igualdades de respostas estatísticas para dados de acompanhamento tipo placas entre dezessete de dezembro de dois mil e três a três de janeiro de dois mil e cinco.

Tabela 4.6: Resultado de comparação entre pontos para dados de placas de dezessete de dezembro de dois mil e três a três de janeiro de dois mil e cinco, com significância de 5%.

Ponto	AD2	AFB	ANL	BB0	BB5	BOV	BRC	BRR	BRS	CAR	CB4	CEA	DIV	EP3	EP7	LMT	MB2	MIN	PRE	SEM	VB1
AD2	1,00	0,08	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02	0,93	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,03	0,00	0,29	0,00	0,14
AFB	0,08	1,00	0,06	0,01	0,95	0,00	0,00	0,00	0,58	0,07	0,00	0,01	0,02	0,01	0,16	0,00	0,66	0,00	0,01	0,00	0,00
ANL	0,00	0,06	1,00	0,37	0,05	0,15	0,06	0,10	0,17	0,00	0,00	0,47	0,41	0,00	0,63	0,06	0,13	0,08	0,00	0,17	0,00
BB0	0,00	0,01	0,37	1,00	0,01	0,63	0,32	0,49	0,03	0,00	0,00	0,85	0,95	0,00	0,18	0,35	0,02	0,44	0,00	0,63	0,00
BB5	0,09	0,95	0,05	0,01	1,00	0,00	0,00	0,00	0,54	0,09	0,00	0,01	0,01	0,01	0,14	0,00	0,62	0,00	0,01	0,00	0,00
BOV	0,00	0,00	0,15	0,63	0,00	1,00	0,57	0,81	0,01	0,00	0,00	0,49	0,59	0,00	0,06	0,62	0,01	0,76	0,00	0,96	0,00
BRC	0,00	0,00	0,06	0,32	0,00	0,57	1,00	0,73	0,00	0,00	0,00	0,23	0,30	0,00	0,02	0,92	0,00	0,78	0,00	0,63	0,00
BRR	0,00	0,00	0,10	0,49	0,00	0,81	0,73	1,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,45	0,00	0,04	0,80	0,00	0,95	0,00	0,86	0,00
BRS	0,02	0,58	0,17	0,03	0,54	0,01	0,00	0,00	1,00	0,02	0,00	0,04	0,04	0,00	0,37	0,00	0,90	0,00	0,00	0,01	0,00
CAR	0,93	0,07	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02	1,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,02	0,00	0,24	0,00	0,10
CB4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
CEA	0,00	0,01	0,47	0,85	0,01	0,49	0,23	0,37	0,04	0,00	0,00	1,00	0,90	0,00	0,24	0,25	0,03	0,32	0,00	0,49	0,00
DIV	0,00	0,02	0,41	0,95	0,01	0,59	0,30	0,45	0,04	0,00	0,00	0,90	1,00	0,00	0,21	0,32	0,03	0,40	0,00	0,59	0,00
EP3	0,15	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,02	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00	0,67
EP7	0,00	0,16	0,63	0,18	0,14	0,06	0,02	0,04	0,37	0,00	0,00	0,24	0,21	0,00	1,00	0,02	0,31	0,03	0,00	0,08	0,00
LMT	0,00	0,00	0,06	0,35	0,00	0,62	0,92	0,80	0,00	0,00	0,00	0,25	0,32	0,00	0,02	1,00	0,00	0,85	0,00	0,68	0,00
MB2	0,03	0,66	0,13	0,02	0,62	0,01	0,00	0,00	0,90	0,02	0,00	0,03	0,03	0,00	0,31	0,00	1,00	0,00	0,00	0,01	0,00
MIN	0,00	0,00	0,08	0,44	0,00	0,76	0,78	0,95	0,00	0,00	0,00	0,32	0,40	0,00	0,03	0,85	0,00	1,00	0,00	0,81	0,00
PRE	0,29	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,01	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,83
SEM	0,00	0,00	0,17	0,63	0,00	0,96	0,63	0,86	0,01	0,00	0,00	0,49	0,59	0,00	0,08	0,68	0,01	0,81	0,00	1,00	0,00
VB1	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,01	0,00	0,00	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	0,00	1,00

4.1.5 DISCUSSÃO SOBRE COMPARAÇÃO DE PONTOS DOIS A DOIS PARA CADA TIPO DE ACOMPANHAMENTO DENTRO DA REDE DE MONITORAMENTO

As análises descritas em 4.1.3 e 4.1.4 demonstram que, para os 21 pontos utilizados na rede de monitoramento existem alguns pontos com igualdades de respostas de concentração de F, sendo 49 igualdades no monitoramento tipo azevém (Tabela 4.4) e 79 casos no tipo placa (Tabela 4.6). Cabe ressaltar que nem sempre existem coincidências entre as igualdades para os dois tipos de monitoramento: placa e azevém, até mesmo pelo intervalo diferenciado estudado.

A fim de reavaliação dos números dos pontos utilizados para monitoramento, optou-se pela escolha do biomonitoramento por azevém para determinação da quantidade de pontos a serem reduzidos. Pois o biomonitoramento é um procedimento reconhecido cientificamente e internacionalmente utilizado, já as placas alcalinas é um método sugerido pela CETESB em desenvolvimento de sua aplicação.

Para manutenção da correlação entre os tipos de acompanhamento azevém e placas, o monitoramento tipo placa acompanhará igualmente a redução dos pontos definidos.

Outra questão é a forma como tal redução pode ser realizada, pois esta pode ser baseada sobre todos os pontos, ou seja, independentemente da característica do ponto, sua localização ou critério de escolha. Neste caso a redução se dá na comparação dois a dois e supressão de um até a extinção dos que apresentam igualdade.

Sendo uma decisão estratégica para avaliação, a manutenção de pelo menos um local de monitoramento em cada ponto colateral: nordeste (NE), noroeste (NW), sudoeste (SW), sudeste (SE), foi mantido. Os pontos da rede de monitoramento foram classificados segundo sua posição (Tabela 4.8) para uma das fontes de emissão localizada em Universo Transverso Mercator (UTM): Coordenada X - 292.257; Coordenada Y - 7.828.151. Considerando-se também a classificação dos resultados (Tabela 3.2) apresentado na Tabela 4.7, os resultados foram mais uma vez reorganizados (Tabela 4.8), desta forma, além de se considerar a posição geográfica também foi considerada a classificação do ponto segundo sua faixa. Isto possibilita, no ato de revisão das quantidades de locais monitorados, a manutenção de pontos com classificação diferente em posições colaterais diferentes, desta

forma, sem haver prejuízo às tomadas de medidas e ou se cometer equívocos quanto à classificação do ponto pela posição e vice-versa.

Segundo os critérios anteriormente descritos: Associação dos Funcionários da Bunge (AFB), Boa Vista (BOV) e Divisa (DIV), pontos monitorados destacados no quadrante NE e todos classificados como Baixo (Tabela 3.2). Sendo assim, um destes pontos de monitoramento pode ser retirado. No caso destes três pontos, optou-se pela retirada do ponto DIV. Entre as razões estão a semelhança estatística com o ponto AFB, a acessibilidade e pela dificuldade de manutenção do ponto que sofre periódico ataque de vandalismo.

A outros dois pontos a NE: Centro de Educação Ambiental (CEA) e Eucalipto 3 (EP3) com mesma classificação: Médio (Tabela 3.2). Optou-se por não retirar qualquer um dos pontos pela existência de uma fundição de alumínio vizinha ao ponto Centro de Educação Ambiental (CEA), que pode afetar os resultados levando-os às igualdades.

Ainda a NE e com classificação Muito Baixo (Tabela 3.2) tem-se o ponto Branco (BRC) e Senai (SEN), estes, no entanto não apresentam semelhança estatística e por serem respectivamente localizados respectivamente em uma área isenta de influência das emissões e localizado no bairro mais próximo da unidade fabril, são pontos estratégicos no acompanhamento dos resultados.

A NW tem-se os pontos com classificação Baixo (Tabela 3.2): Ana Lice (ANL), Barragem B0 (BB0), Eucalipto 7 (EP7) e Limite (LMT). No caso destas semelhanças estatísticas retirou-se o ponto EP7, região onde foi instalada floresta de eucaliptos no ano de dois mil e cinco, conseqüentemente modificando o entorno e a possibilidade de atuação de monitoramento sem barreiras naturais. O ponto Eucalipto 7 apresenta semelhança estatística com os pontos ANL e BB0. Por ocasião da instalação de florestas de eucalipto, o ponto LMT também foi indicado para retirada por apresentar modificações na condição natural do local. Neste mesmo quadrante, NW, mas com classificação Médio (Tabela 3.2), tem-se: Açude 2 e Barragem B5 (BB5) com semelhança no comportamento dos resultados. Neste caso, indicou-se a retirada do Ponto BB5, por se encontrar em local que deve sofrer modificações para atender às estruturas da barragem e, portanto, afetar o histórico do ponto como já houve em outras épocas, pela elevação do nível de água do reservatório.

A SE, com classificação Baixo (Tabela 3.2), tem-se: Maciço da B2 (MB2) e Mina (MIN). Indicou-se a retirada do ponto MB2 por ser um ponto que possui uma grande cortina de floresta entre o ponto de emissão e os limites do vizinho mais próximo, assim como também apresenta uma enorme semelhança entre o ponto Britagem Secundária (BRS), apesar deste ter classificação Médio (Tabela 3.2). O ponto BRS apresenta semelhança no comportamento com MB2 e MIN. Esta semelhança foi importante para indicação da retirada do ponto MB2, pois a manutenção do ponto MIN, juntamente com o BRS são mais próximas a bordas entre terras da empresa e vizinhos, bem como forma um corredor de controle sobre os resultados no sentido do Grande Hotel, Barreiro, lugares turísticos, portanto de grande importância.

Os pontos não citados não apresentam pares segundo quadrantes e classificações, portanto foram mantidos na rede de biomonitoramento.

Assim, os cortes de pontos de monitoramento de acompanhamento tipo azevém segundo os critérios acima descritos reduzindo em 5 pontos a rede, ou seja, de 21 pontos para 16 pontos. Utilizado 5% de significância na análise estatística. Essas retiradas que não alteram as principais características da rede de biomonitoramento.

A sugestão para nova rede de monitoramento está apresentada na Figura 4.2, onde foram subtraídos os pontos: Divisa (DIV), Eucalipto 7 (EP7), Barragem B5 (BB5) e Maciço da B2 (MB2) e Limite (LMT).

Tabela 4.7: Resultados do acompanhamento tipo placas, entre dezessete de dezembro de dois mil e três e três de janeiro de dois mil e cinco, para 5% de significância reorganizada segundo pontos colaterais em função de uma das fontes de emissão.

		NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NW	NW	NW	NW	NW	NW	NW	SE	SE	SE	SE	SW	SW	SW
	Pontos	**AFB**	**BOV**	**BRC**	**CEA**	**DIV**	**EP3**	**SEM**	**AD2**	**ANL**	**BB0**	**BB5**	**EP7**	**LMT**	**PRE**	**BRR**	**BRS**	**MB2**	**MIN**	**CAR**	**CB4**	**VB1**
NE	**AFB**	1,00	-	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NE	**BOV**	0,00	1,00	-	-	-	-	-	0,00	0,15	0,63	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NE	**BRC**	0,00	0,57	1,00	-	-	-	-	0,00	0,06	0,32	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NE	**CEA**	0,01	0,49	0,23	1,00	-	-	-	0,00	0,47	0,85	0,01	-	-	-	0,37	0,04	-	-	0,00	0,00	-
NE	**DIV**	0,02	0,59	0,30	0,90	1,00	-	-	0,00	0,41	0,95	0,01	-	-	-	0,45	0,04	-	-	0,00	0,00	-
NE	**EP3**	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	-	0,15	0,00	0,00	0,01	-	-	-	0,00	0,00	-	-	0,12	0,02	-
NE	**SEM**	0,00	0,96	0,63	0,49	0,59	0,00	1,00	0,00	0,17	0,63	0,00	0,08	0,68	0,00	0,86	0,01	0,01	0,81	0,00	0,00	-
NW	**AD2**	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NW	**ANL**	0,06	-	-	-	-	-	-	0,00	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NW	**BB0**	0,01	-	-	-	-	-	-	0,00	0,37	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NW	**BB5**	0,95	-	-	-	-	-	-	0,09	0,05	0,01	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NW	**EP7**	0,16	0,06	0,02	0,24	0,21	0,00	-	0,00	0,63	0,18	0,14	1,00			0,04	0,37	-	-	0,00	0,00	-
NW	**LMT**	0,00	0,62	0,92	0,25	0,32	0,00	-	0,00	0,06	0,35	0,00	0,02	1,00		0,80	0,00	-	-	0,00	0,00	-
NW	**PRE**	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	-	0,29	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,01	-
SE	**BRR**	0,00	0,81	0,73	-	-	-	-	0,00	0,10	0,49	0,00	-	-	-	1,00	-	-	-	-	-	-
SE	**BRS**	0,58	0,01	0,00	-	-	-	-	0,02	0,17	0,03	0,54	-	-	-	0,00	1,00	-	-	-	-	-
SE	**MB2**	0,66	0,01	0,00	0,03	0,03	0,00	-	0,03	0,13	0,02	0,62	0,31	0,00	-	0,00	0,90	1,00		0,02	0,00	-
SE	**MIN**	0,00	0,76	0,78	0,32	0,40	0,00	-	0,00	0,08	0,44	0,00	0,03	0,85	-	0,95	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	-
SW	**CAR**	0,07	0,00	0,00	-	-	-	-	0,93	0,00	0,00	0,09	-	-	-	0,00	0,02	-	-	1,00	-	-
SW	**CB4**	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	0,00	0,00	-	-	0,00	1,00	-
SW	**VB1**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,01	1,00

Tabela 4.8: Resultados de azevém de dezesseis de fevereiro de dois mil e quatro a dois de janeiro de dois mil e seis (5%) reorganizada segundo pontos colaterais e limites de teores de concentração de F em azevém, de acordo com tempo de exposição.

		CL	B	B	B	M	M	MB	MB	A	B	B	B	B	M	M	B	B	M	MB	M	M	MA
		QL	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NW	NW	NW	NW	NW	NW	NW	SE	SE	SE	SE	SW	SW	SW
CL	QL	Ponto	AFB	BOV	DIV	CEA	EP3	BRC	SEM	PRE	ANL	BB0	EP7	LMT	AD2	BB5	MB2	MIN	BRS	BRR	CAR	VB1	CB4
B	NE	AFB	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
B	NE	BOV	0,00	1,00	-	-	-	-	-	-	0,28	0,95	-	-	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-
B	NE	DIV	0,76	0,00	1,00	0,01	-	0,00	-	-	0,03	0,00	-	-	0,01	0,01	-	-	0,58	0,00	0,04	-	0,00
M	NE	CEA	0,00	0,00		1,00	-	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	0,70	0,23	-	-	0,01	0,00	0,13	-	0,00
M	NE	EP3	0,00	0,00	0,00	0,38	1,00	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	0,18	0,02	-	-	0,00	0,00	0,01	-	0,00
MB	NE	BRC	0,00	0,00				1,00	-	-	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-
MB	NE	SEM	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,02	1,00	0,00	0,12	0,53	0,07	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	-	0,00
A	NW	PRE	0,00	0,00	0,00	0,05	0,24	0,00	-	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
B	NW	ANL	0,04	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-	-	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
B	NW	BB0	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,30	1,00	-	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-
B	NW	EP7	0,12	0,16	0,08	0,00	0,00	0,00	-	-	0,68	0,18	1,00	-	0,00	0,00	-	-	0,01	0,00	0,00	-	0,00
B	NW	LMT	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,01	-	-	0,20	0,77	0,12	1,00	0,00	0,00	-	-	0,00	0,14	0,00	-	0,00
M	NW	AD2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-	-	-				-	-
M	NW	BB5	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	-	-	0,37	1,00	-	-				-	-
B	SE	MB2	0,21	0,00	0,41	0,01	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	1,00	-	0,79	0,00	0,11	-	0,00
B	SE	MIN	0,89	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	-	-	0,03	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,28	1,00	0,43	0,00	0,02	-	0,00
M	SE	BRS	0,35	0,00	-	-	-	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	0,01	0,02	-	-	1,00	0,00		-	-
MB	SE	BRR	0,00	0,08	-	-	-	0,17	-	-	0,00	0,06	-	-	0,00	0,00	-	-		1,00		-	-
M	SW	CAR	0,01	0,00	-	-	-	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	0,21	0,62	-	-	0,08	0,00	1,00	-	-
M	SW	VB1	0,00	0,00	0,00	0,75	0,49	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	1,00	0,00
MA	SW	CB4	0,00	0,00	-	-	-	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00	0,00	-	1,00

Muito Baixo	Baixo	Médio	Alto	Muito Alto

Figura 4.2: Rede de monitoramento otimizada.

4.2 RESUMO DOS TESTES APLICADOS

Seguem os resumos dos testes aplicados e breves comentários para cada um deles:

A. Comparação das respostas dos tratamentos do acompanhamento dos pontos do monitoramento com azevém, os resultados diferem tanto para local como para os resultados encontrados.

B. Comparação das respostas dos tratamentos do acompanhamento dos pontos do monitoramento com placas, os resultados diferem tanto para locais como para os resultados encontrados.

C. Na comparação entre pontos da rede de monitoramento com azevém, dois a dois, para resultados dentro de 2004, o acompanhamento tipo azevém apresenta 49 casos de igualdade com significância de 5%.

D. Na comparação entre pontos da rede de monitoramento com placas alcalinas, dois a dois, para resultados dentro de 2004, o acompanhamento tipo placas apresenta 79 casos de igualdades com significância de 5%.

E. Para testes de médias dos resultados dos pontos para acompanhamento tipo azevém entre 2004 e 2005, contra padrões arbitrários a 5% de significância, os resultados demonstram 57% dos resultados entre classificações Muito Baixo (0-15 mg/kg de F) e Médio (15-30 mg/kg de F). A rede de monitoramento fica distribuída em 14% Muito Baixos, 43 % Baixos, 33% Médios, 5% Alto e 5% Muito Altos.

4.3 ANÁLISE DE REGRESSÃO

Para a análise de regressão múltipla foram utilizados os dados do acompanhamento tipo azevém, definido como o monitoramento padrão e balizador das ações a serem tomadas.

Ao serem realizados estudos de regressão em função das respostas obtidas no monitoramento por plantas (azevém), todo banco de dados entre 2004 e 2005, formado por dados fabris, climatológicos e de respostas do monitoramento, como descritos nos Quadros

3.3, 3.4 e 3.5; considerados por serem informações teoricamente relacionadas com a resposta obtida na rede de monitoramento. Desta forma, através do programa Statistica, os dados foram testados e tratados a fim de se identificar o maior número de variáveis significativas a 5% com maior R^2 (coeficiente de determinação) possível que interferem significativamente nos processos, bem como quantificar seus efeitos. Equações para a previsão de respostas foram obtidas e qualificadas pelo R^2, que representa a porcentagem de variabilidade dos dados que é explicada pela equação empírica.

Para esta avaliaçãoforam seguidos os passos:

A. Testar as respostas para a rede de monitoramento integral;
B. Testar a rede de monitoramento por Quadrante;
C. Testar os pontos críticos dentro dos Quadrantes;
D. Testar o ponto crítico na Rede de Monitoramento.

4.3.1 TESTE DAS RESPOSTAS PARA A REDE DE MONITORAMENTO INTEGRAL

Ao se realizar o estudo para teste de regressão na rede de monitoramento inteira - 21 pontos - não houve possibilidade de se atingir nenhuma resposta significativa para R^2. Utilizado o banco de dados organizado (Quadro 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6), não houve possibilidade de se encontrar uma resposta significativa para os dados obtidos no biomonitoramento. Ou seja, os diferentes pontos de monitoramento apresentam diferentes respostas para as variáveis estudadas porque sofrem interferências de variáveis que não estão contempladas no banco de dados ou porque possuem respostas diferenciadas para as variáveis consideradas em função de outra não considerada.

4.3.2 TESTE DA REDE DE MONITORAMENTO POR QUADRANTE OU POSIÇÃO COLATERAL

Neste passo, a metodologia é igualmente reproduzida, contudo são considerados apenas os pontos de biomonitoramento de um quadrante. Os quadrantes são definidos pelas

orientações Norte, Sul, Leste e Oeste, sendo: NE, NW, SE, SW, em função de um ponto predeterminado, Chaminé Acidulação I.

Realizado este tipo de análise com o banco de dados organizado (Quadro 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6), igualmente ao teste para a rede de biomonitoramento integral, não foi possível identificar e quantificar os efeitos das variáveis, pois os mesmos mostraram-se diferentes para cada ponto.

4.3.3 TESTE DOS PONTOS CRÍTICOS DENTRO DOS QUADRANTES

Neste caso, utiliza-se o critério de posição (quadrante) e refina-se a escolha pelo teste de média contra o padrão arbitrário (Tabela 3.2). Ou seja, dentro do quadrante e após a otimização da rede de biomonitoramento os pontos críticos ou de maiores limites de concentração de F em tecido vegetal são utilizados para o teste de "Regressão".

Através dos critérioscomentados anteriormente chega-se aos seguintes pontos:

A. PRE – Pátio de Reciclagem NW;
B. CEA – Centro de Educação Ambiental NE;
C. BRS – Britagem Secundária SE;
D. CB4 – Corpo da Barragem 4 SW.

4.4 ANÁLISES DOS PONTOS ESCOLHIDOS PELO MÉTODO DE REGRESSÃO LINEAR COM MÚLTIPLAS VARIÁVEIS

Para a realização das regressões múltiplas, os bancos de dados dos pontos foram tratados com a finalidade de diminuição das possíveis interferências. Para tanto, foram utilizados alguns critérios de limpeza do banco de dados, sendo eles:

A. Linhas com ausência de dados e/ou com 0 (Zero) em todas as variáveis;
B. Colunas com ausência de dados e/ou com 0 (Zero) em todos os casos;
C. Retirada dos casos com intervalos de exposição de plantas tipo azevém maiores que 15 dias;

D. Retirada de médias 0 (Zero) para plantas azevém;

Após o refinamento do banco de dados pelos critérios anteriormente descritos, realizaram-se as regressões múltiplas para cada ponto escolhido, (Tabela 4.9); onde encontram-se marcadas as variáveis significativas descritas nos Quadros 3.3., 3.4. e 3.5.

Tabela 4.9: Resultados de R^2 para regressão múltipla encontrado por ponto escolhido e suas variáveis significativas.

Variáveis Significativas	**Pontos de Monitoramento**			
	CB4	**CEA**	**BRS**	**PRE**
	R^2 = 0,87	**R^2 = 0,60**	**R^2 = 0,80**	**R^2 = 0,84**
Direção de Vento	X		X	X
Pressão Atmosférica		X		X
Umidade do Ar	X	X	X	X
Precipitação	X	X	X	X
Horas Trabalhada		X		X
Eficiência Operacional	X	X		X
MCPD Aves	X	X	X	X
Velocidade do Vento		X	X	
Temperatura do Ar	X	X		
Radiação Solar	X	X		
Super Expedição			X	
Disponibilidade	X			
Super Expedição + Boro	X			
04 14 08 + 0,3 Zn	X			
Total ACI	X			

4.5 PONTOS DE MONITORAMENTO E VARIÁVEIS ESTUDADAS

Partindo-se da rede de biomonitoramento realizada em 21 pontos dispersos ao redor da unidade produtora de fertilizantes, utilizado as metodologias estatísticas anteriormente expostas, bem como as orientações geográficas e a classificação dos pontos por faixas (Tabela 3.2), chega-se a 4 pontos com influência representativa para F em tecido vegetal (Tabela 4.9), sendo eles: Corpo da Barragem 4 (CB4), Centro de Educação Ambiental (CEA), Britagem Secundária (BRS) e Pátio de Reciclagem (PRE). Estes pontos recobrem

as quatro orientações cardeais, ajudando a entender a dinâmica das emissões e suas influências.

Com R^2 de 0,87 o ponto Corpo da Barragem 4 (CB4) apresentou maior número de variáveis significativas a 5%, entre elas (Tabela 4.9) Direção do Vento, Pressão Atmosférica, Umidade do Ar, Precipitação, Horas Trabalhadas Acidulação I, Eficiência Operacional, MCPD Aves, Velocidade do Vento, Temperatura, Radiação Solar, Super Expedição, Super Expedição + Boro, 04 14 08 + 0,3Zn e Total Acidulação I. As variáveis Ambientais, de forma geral, foram extremamente significativas para os resultados obtidos. Os dados sugerem grande influência da indústria sobre este ponto.

Na Tabela 4.10. tem-se os valores dos parâmetros que fornecem duas importantes informações. A primeira destaca a relação direta ou inversa da variável analisada, e pode ser observada pelo sinal positivo, relação direta; ou negativo, uma relação inversa. Ou seja, nos casos positivos a variável mostra mesmo sentido, quanto maior o valor do parâmetro da variável, maior o valor monitorado de F. Já no caso de sinal negativo, a interferência ocorre em sentido contrário, pois quanto menor o valor do parâmetro da variável menor a interferência no valor monitorado. Para os dois casos, as grandezas dos números informam quanto positivamente ou negativamente o valor do parâmetro interfere no valor monitorado de F. A Tabela 4.11 apresenta a descrição estatística para regressão comentada do ponto Corpo da Barragem B4 (CB4) anteriormente.

Tabela 4.10: Resultados da Regressão Múltipla realizada para o Ponto Corpo da Barragem 4 (CB4).

	Valor do Parâmetro	Desvio Padrão Do Parâmetro	t(63)	p-level
Intercept	832,076	62,0129	13,4178	0,000000
Direção do Vento	-3,971	0,6609	-6,0085	0,000000
Temperatura do Ar	17,188	6,1158	2,8104	0,006585
Umidade do Ar	6,678	0,8631	7,7370	0,000000
Precipitação	-1,214	0,1141	-10,6375	0,000000
Radiação Solar	-3,734	0,3951	-9,4520	0,000000
Eficiência	-707,426	124,2546	-5,6934	0,000000
Disponibilidade	372,791	95,6160	3,8988	0,000237
Super Expedição	1,833	0,2017	9,0881	0,000000
Total Acidulação I	0,106	0,0433	2,4403	0,017498
04 14 08 + 0,3	0,676	0,1139	5,9400	0,000000
MCPD Aves	-2,956	0,4357	-6,7847	0,000000

Tabela 4.11: Descrição estatística dos dados utilizados para Regressão para o Ponto Corpo da Barragem B4 (CB4).

	N	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Média F em Tecido Vegetal	83	264,546	7,0000	797,333	184,8904
Direção do Vento	83	126,144	29,6472	157,544	21,8193
Temperatura do Ar	83	19,898	6,7858	22,933	3,0662
Umidadade do Ar	83	74,247	9,8944	95,772	15,8661
Precipitação	83	78,274	0,0000	325,000	84,7991
Radiação Solar	83	214,308	80,6583	304,313	43,6846
Eficiência Operacional	83	0,731	0,0000	0,988	0,2935
Disponibilidade Operacional	83	0,789	0,0000	0,991	0,3043
Super Expedição + Boro	83	31,370	0,0000	171,544	45,2690
Total Acidulação I	83	1483,641	0,0000	2226,548	640,9391
04 14 08 + 0,3	82	30,626	0,0000	780,436	108,1774
MCPD Aves	75	8,656	0,0000	87,646	19,9600

O ponto Centro de Educação Ambiental (CEA) foi o segundo local com maior número de variáveis significativas a 5% (Tabela 4.12), com R2 de 0,60. São variáveis significativas: Pressão Atmosférica, Umidade do Ar, Precipitação, Horas Trabalhadas Acidulação I, Eficiência Operacional Acidulação I, MCPD Aves, Velocidade do Vento, Temperatura do Ar e Radiação Solar. Neste ponto, as variáveis ambientais são as mais significativas. A Tabela 4.13 apresenta a descrição estatística para regressão comentada do ponto Centro de Educação Ambiental (CEA) anteriormente.

Tabela 4.12: Resultados da Regressão Múltipla realizada para o Ponto Centro de Educação Ambiental (CEA).

	Valor do Parâmetro	Desvio Padrão Do Parâmetro	t(48)	p-level
Intercept	59,022	16,2312	3,63636	0,000674
Velocidade do Vento	24,940	5,1525	4,84025	0,000014
Temperatura do Ar	11,903	3,7740	3,15394	0,002778
Pressão Atmosférica	-0,608	0,1169	-5,19953	0,000004
Umidade do Ar	3,433	0,6130	5,60093	0,000001
Precipitação	-0,293	0,0651	-4,50119	0,000043
Radiação Solar	-0,272	0,1730	-1,57514	0,121793
Horas Trabalhadas	9,772	5,0211	1,94627	0,057489
Eficiência Operacional	-255,515	114,8380	-2,22500	0,030815
MCPD Aves	-0,621	0,1732	-3,58649	0,000783

Tabela 4.13: Descrição estatística dos dados utilizados para a Regressão Múltipla para o Ponto Centro de Educação Ambiental (CEA).

	N	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Média F em Tecido Vegetal	58	38,126	7,000000	183,000	35,5224
Velocidade do Vento	58	4,434	0,000000	6,952	1,6827
Temperatura do Ar	58	18,218	0,000000	22,933	6,3642
Pressão Atmosférica	58	799,060	0,000000	915,389	268,9567
Umidade do Ar	58	70,371	0,000000	95,772	25,9616
Precipitação	58	88,853	0,000000	325,000	88,9145
Radiação Solar	58	191,750	0,000000	273,633	71,2411
Horas Trabalhadas	58	17,183	0,000000	23,716	7,6449
Eficiência Operacional	58	0,731	0,000000	1,047	0,3216
MCPD Aves	58	10,989	0,000000	87,646	22,1467

O terceiro ponto com maior número de variáveis foi o Pátio de Reciclagem (PRE), com R^2 de 0,84. Estão entre as variáveis significativas (Tabela 4.14) Direções do Vento, Pressões Atmosféricas, Umidade do Ar, Precipitação, Horas Trabalhadas Acidulação I, Eficiência Operacional Acidulação I e MCPD Aves. Como já indicados nos dois pontos anteriores, as variáveis ambientais são as mais significativas.

Tabela 4.14: Resultados da Regressão Múltipla realizada para o Ponto Pátio de Reciclagem (PRE).

	Valor do Parâmetro	Desvio Padrão Do Parâmetro	t(40)	p-level
Intercept	368,136	28,9600	12,71187	0,000000
Direção do Vento	-0,454	0,2719	-1,67053	0,102622
Pressão Atmosférica	-0,260	0,0734	-3,54064	0,001030
Umidade do Ar	2,593	0,5616	4,61657	0,000040
Precipitação	-0,268	0,0590	-4,54539	0,000050
Horas Trabalhadas	8,179	4,4632	1,83262	0,074310
Eficiência Operacional	-424,880	106,2615	-3,99844	0,000267
MCPD Aves	-0,505	0,1683	-2,99812	0,004653

A Tabela 4.15 apresenta a descrição estatística para regressão comentada anteriormente do ponto Pátio de Reciclagem (PRE).

Tabela 4.15: Descrição estatística dos dados utilizados para a Regressão Múltipla para o Ponto Pátio de Reciclagem (PRE).

	N	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Média F em Tecido	48	78,847	8,6667	182,333	55,8709
Direção do Vento	48	121,993	29,6472	157,544	25,3041
Pressão Atmosférica	48	858,532	246,7931	915,389	146,4637
Umidade do Ar	48	75,438	9,8944	95,772	17,5485
Precipitação	48	76,005	0,0000	325,000	76,5167
Horas Trabalhadas	48	18,123	8,4060	23,716	4,9766
Eficiência Operacional	48	0,770	0,3503	0,988	0,2056
MCPD Aves	48	14,202	0,0000	87,646	23,7347

Em último, por número de variáveis significativas encontradas (Tabela 4.16) e com um R^2 de 0,80, está o ponto Britagem Secundária (BRS), com Direção de Vento, Velocidade do Vento, Umidade do Ar, Precipitação, Super Expedição e MCPD Aves.

Tabela 4.16 Resultados da Regrassão Multipla realizada para o ponto Britagem Secundária (BRS).

	Valor do Parâmetro	Desvio Padrão Do Parâmetro	t(21)	p-level
Intercept	12,86432	9,652625	1,33273	0,196902
Direção do Vento	0,45971	0,104317	4,40688	0,000246
Velocidade do Vento	9,50265	2,128153	4,46521	0,000214
Umidade do Ar	-1,04927	0,213259	-4,92018	0,000072
Precipitação	-0,05972	0,028340	-2,10737	0,047279
Super Expedição	0,01625	0,006255	2,59808	0,016786
MCPD Aves	-0,13889	0,099742	-1,39244	0,178359

A Tabela 4.17 apresenta a descrição estatística para regressão no ponto Britagem Secundária (BRS) comentado anteriormente.

Tabela 4.17: Descrição estatística dos dados utilizados para a Regressão Múltipla para o Ponto Britagem Secundária (BRS).

	N	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
Média F em Tecido Vegetal	28	35,298	9,333333	95,667	19,5004
Direção do Vento	28	117,191	0,000000	157,544	42,1749
Velocidade do Vento	28	4,323	0,000000	6,952	1,6228
Umidade do Ar	28	70,980	0,000000	95,772	25,8979
Precipitação	28	94,330	0,000000	325,000	86,5092
Super Expedição	28	566,377	0,000000	1356,058	426,0009
MCPD Aves	28	11,592	0,000000	87,646	22,5976

As Figuras 4.3 a 4.11 foram montadas sobre as informações obtidas através da regressão múltipla, Tabelas 4.10, 4.12, 4.14 e 4.16; e com os resultados obtidos para cada variável estudada, Tabelas 4.11, 4.13, 4.15 e 4.17.

Exemplo:

Ponto Corpo da Barragem 4 – CB4, Umidade Relativa x Precipitação.

VP = Valor do Parâmetro

$\bar{x}$ = Valor da Variável

Y = VP (intercept)-VP.Direção do Vento+17,19.Temperatura do ar+6,68.Umidade do Ar.....VP.Média da Variável

Y = 832,08 -3,97 .0 +17,19. 22,33 +6,68.Umidade do ar -1,21.Precipitação -3,73.80,66 -707,42.214,31 +372,80.0,79 +1,83.171,54 +0,10.1483,64 +0,67.30,62 -2,95.8,65

Y = 531,26 +6,68.Umidade do ar -1,21.Precipitação

Onde: Y é a concentração de F em tecido vegetal (mg/kg).

Entre as variáveis comuns aos quatro pontos nota-se que duas estão diretamente ligadas à presença de água no ar atmosférico; precipitação e umidade do ar.

A umidade do ar e precipitação responde contrariamente às taxas de concentração de F em tecido vegetal. Quanto maior o resultado de precipitação, menor a concentração de F em tecido vegetal. Já quanto maior a presença de umidade do ar atmosférico maiores são as taxas de concentração de F em tecido vegetal. Como precipitação e umidade do ar estão diretamente ligadas esperava-se que as duas variáveis atuassem no mesmo sentido para presença de F em tecidos vegetais, o que não ocorre pelas observações avaliadas no ponto Corpo da Barragem 4 (Figura 4.3). Já no Britagem Secundária (BRS) (Figura 4.4) o comportamento para o aumento da umidade relativa segue diminuindo F em tecido vegetal. Desta forma, contrariando o comportamento para umidade do ar observado no ponto Corpo da Barragem 4. Por se tratarem de pontos com posições distintas (Figura 3.8 ou 4.1) e por ser de conhecimento que ocorrências de chuvas estão associadas com a mudança de direção do vento, isto sugere uma hipótese para o evento. O comportamento de ventos associados a chuvas e os posicionamentos dos pontos sugerem explicações plausíveis, merecendo um estudo mais detalhado sobre o assunto.

No ponto Corpo da Barragem 4 as observações indicam que as precipitações atuam como um “lavador de gases” natural. Também é possível notar que a umidade relativa colabora com o aumento da concentração de F em tecidos vegetais, o que sugere que apenas, e somente as condições de precipitação são boas para as regiões localizadas nesta orientação. Sendo a condição anterior e posterior às chuvas – ligadas diretamente à elevada umidade atmosférica – favorável a altas taxas de concentração de F em tecidos vegetais.

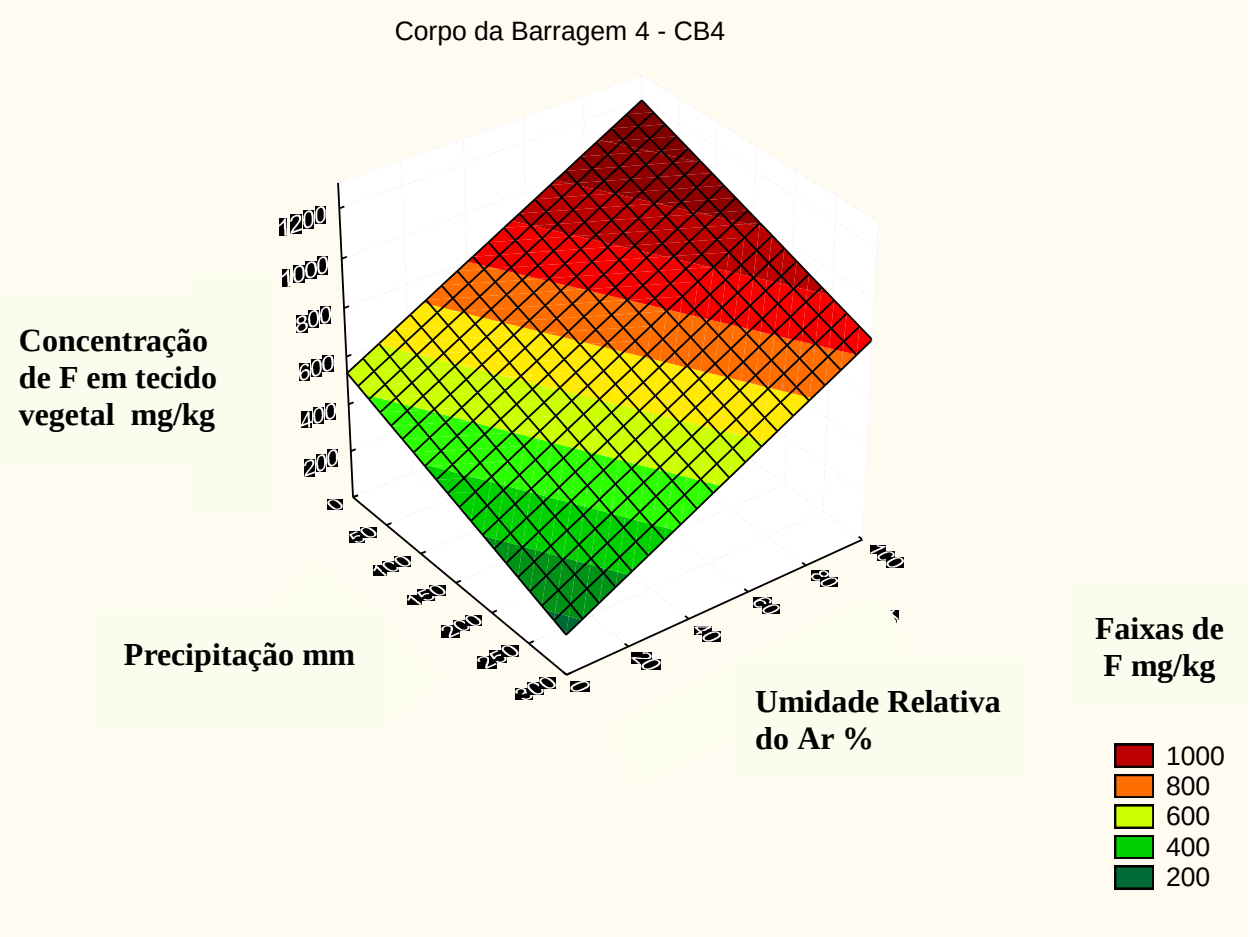

Figura 4.3: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitações (mm) versos Umidade Relativa do Ar (%) para o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.

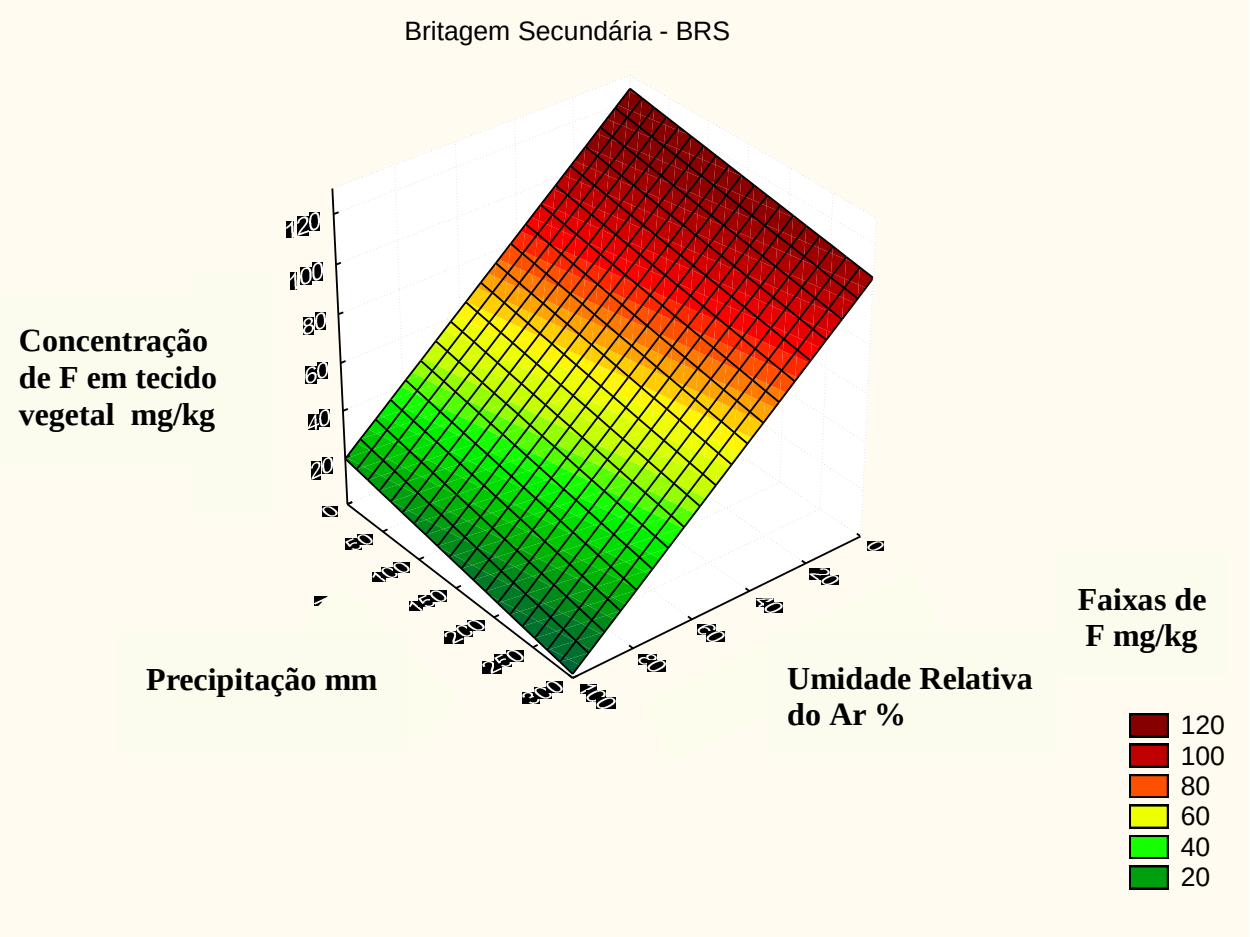

Figura 4.4: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitações (mm) versos Umidade Relativa do Ar (%) para o ponto Britagem Secundária - BRS.

Entre as variáveis umidade do ar e MCPD Aves, para o ponto Corpo da Barragem 4 (Figura 4.5), tem-se que quanto maior a umidade do ar, maior a presença de F em tecido vegetal; já quanto maior a produção de MCPD Aves, menor é a presença de F em tecido vegetal. A produção de MCPD Aves não emite gases, uma vez que não utiliza as estruturas de acidulação de rochas, portanto a produção deste produto cessa a emissão de F, já que não há acidulação, apenas passando por outros processos físicos da unidade fabril. Segundo informações da área operacional para a produção deste produto, são planejadas campanhas de curta duração, entre 24 a 72 horas. Isto sugere a relação de velocidade de respostas de F em tecido vegetal, uma vez que as análises demonstram que há uma relação entre a produção de MCPD Aves que colabora com o decréscimo de F em tecido vegetal (Figura 4.5 e 4.6). Assim, campanhas de produção do produto MCPD Aves curtas,

menores que 72 horas e que as respostas de F em tecido vegetal avaliadas são de plantas expostas durante 14 dias sugerem que as variações de F em tecido vegetal são rápidas, e varia em horas ou de um dia para outro. Contudo, para entender o comportamento destas flutuações de F em tecido vegetal, ainda são necessárias maiores observações.

Para o ponto Britagem Secundária (BRS), os resultados para variável MCPD Aves seguem a mesma linha anteriormente descrita para o ponto Corpo da Barragem 4 (CB4). Já para variável umidade do ar, segue comportamento contrário à observação no ponto Corpo da Barragem B4 (CB4) (Figura 4.5).

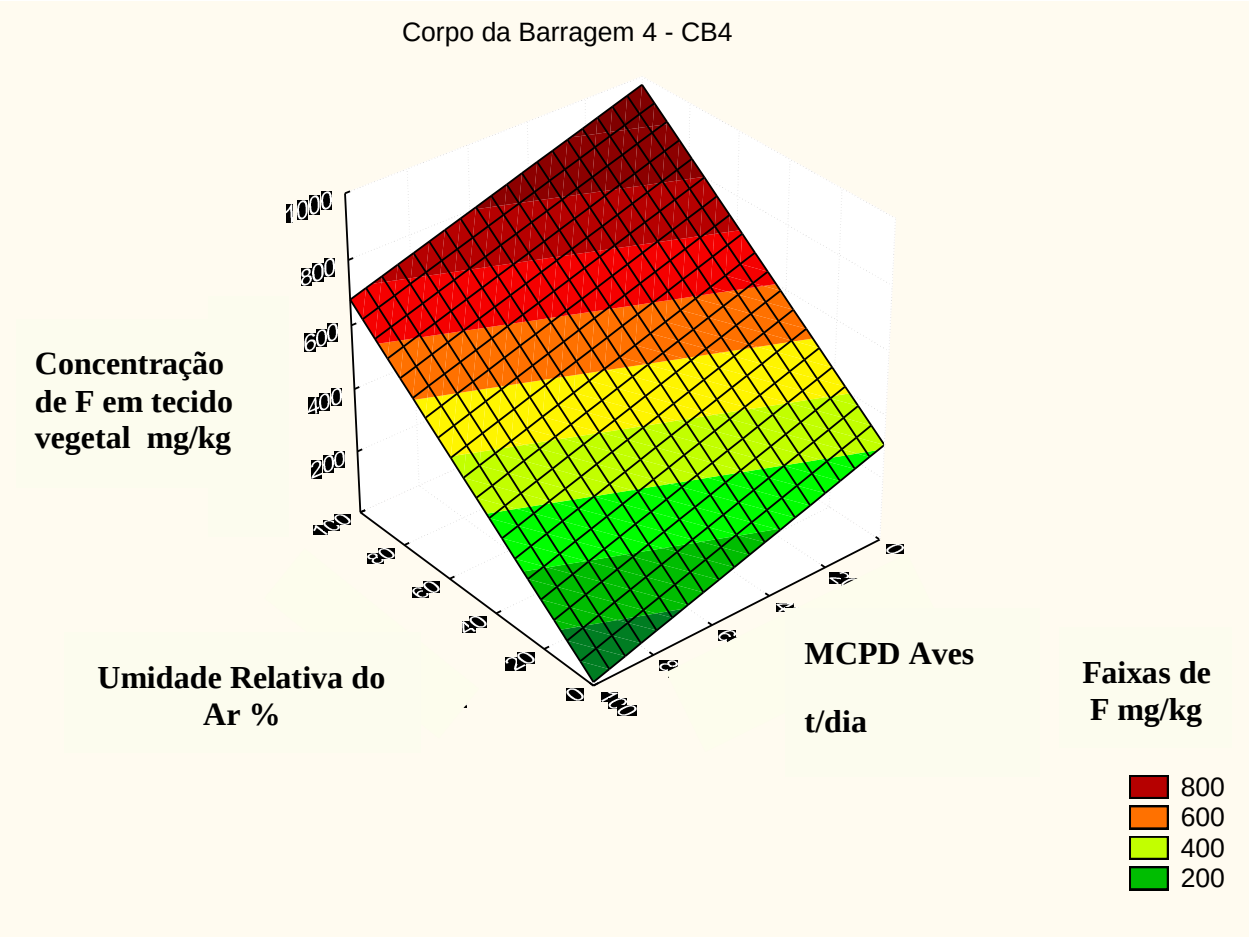

Figura 4.5: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Umidade Relativa do Ar (%) versos MCPD Aves (t/dia) para o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.

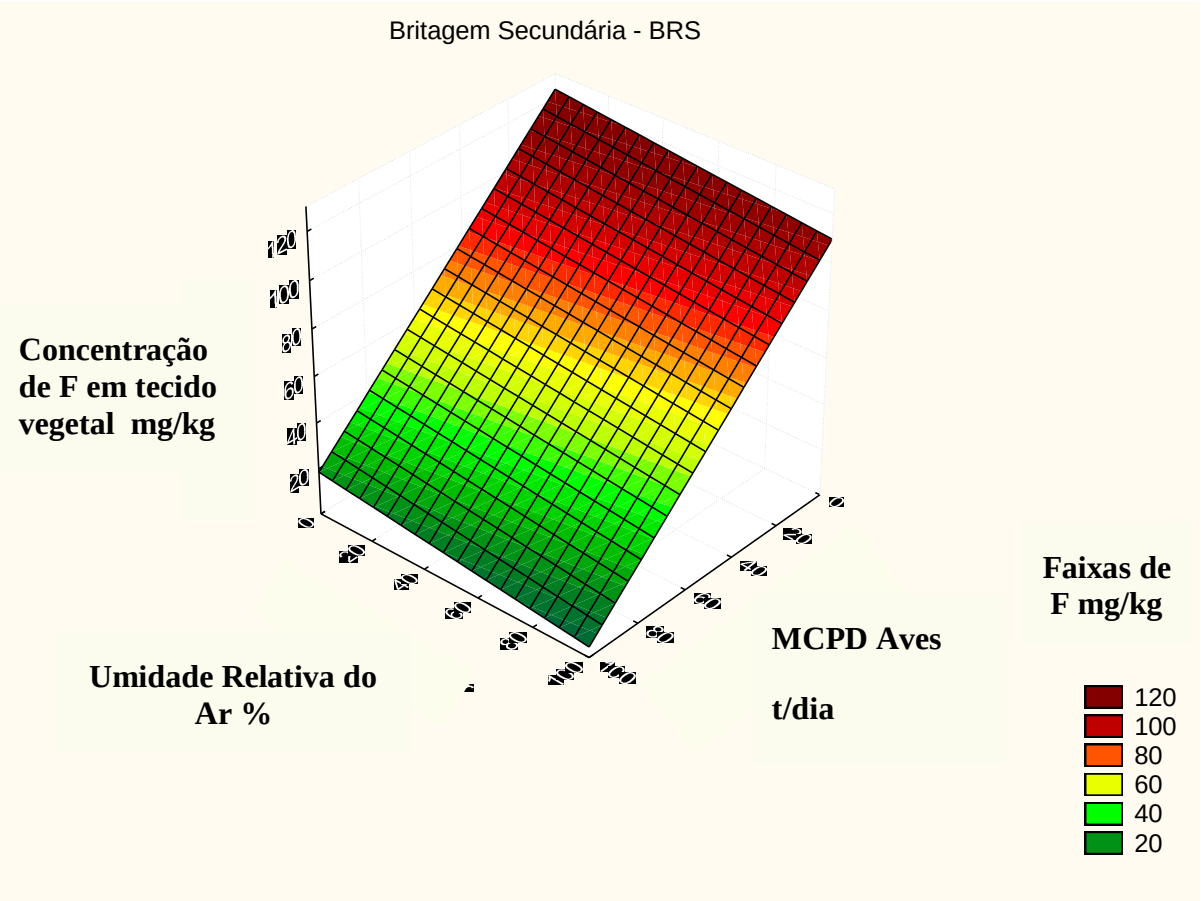

Figura 4.6: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Umidade Relativa do Ar (%) versos MCPD Aves (t/dia) para o ponto Britagem Secundária - BRS.

As variáveis precipitação e produção do produto MCPD Aves reforçam as observações anteriores, onde as variáveis precipitação e produção de MCPD Aves influenciam diminuindo F em tecido vegetal, tanto para o ponto Corpo da Barragem 4 como para Britagem Secundária.

Como é possível observar, precipitações associadas à produção de MCPD Aves contribuem para uma significativa diminuição de F em tecido vegetal (Figura 4.7 e 4.8). Nessas superfícies de resposta, como em outras, as chuvas são as causas naturais mais capazes de interferir fortemente na diminuição de F presente no tecido vegetal.

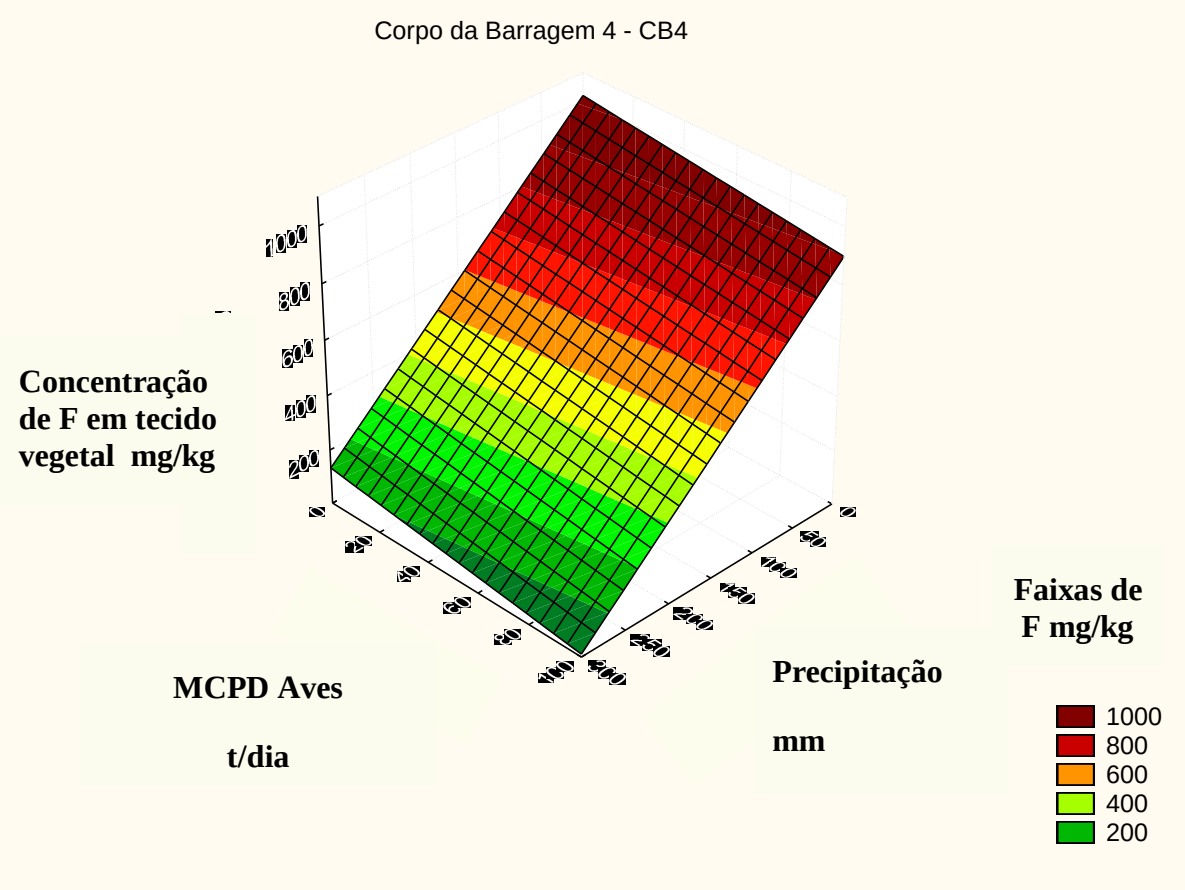

Figura 4.7: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitação (mm) versos MCPD Aves (t/dia) para o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.

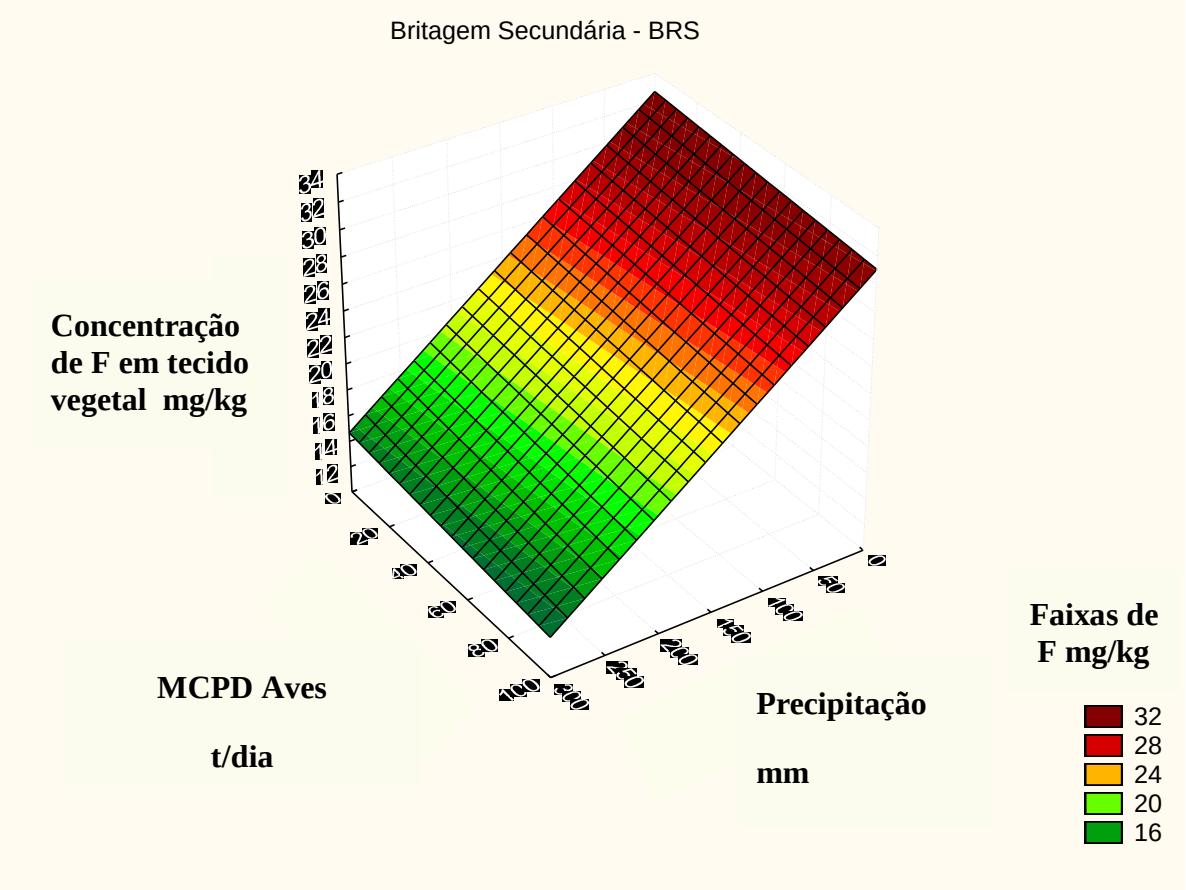

Figura 4.8: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitação (mm) versos MCPD Aves (t/dia) para o ponto Britagem Secundária - BRS.

Outras duas importantes observações são as interações das variáveis: umidade do ar e precipitação frente à produção total de acidulação I. Através dos cruzamentos entre as variáveis umidades do ar e precipitação contra produção total acidulação I (Figura 4.9 e 4.10); possível apenas para o ponto Corpo da Barragem 4, nota-se que tanto umidade do ar como precipitação influenciam os resultados, apesar de saber que quem realmente influencia as taxas de F em tecidos vegetais são as atividades fabris ligada à acidulação. Assim, pelas observações neste ponto, a água presente no sistema atmosférico provavelmente seja um veículo para F emitido, no entanto, este veículo interage de forma diferenciada, ou seja, em precipitação diminui o elemento na vegetação, sugerindo o rebaixamento dos teores presente na atmosfera e substituindo a água no sistema atmosférico. Desta forma, o F segue para interagir com a química do solo, que o imobiliza;

ou pela forma de umidade do ar, carrega via atmosfera F até a planta, o que indica aumento da presença do mesmo em tecidos vegetais segundo ações e reações fisiológicas das plantas; pelas dinâmicas de dispersão atmosféricas.

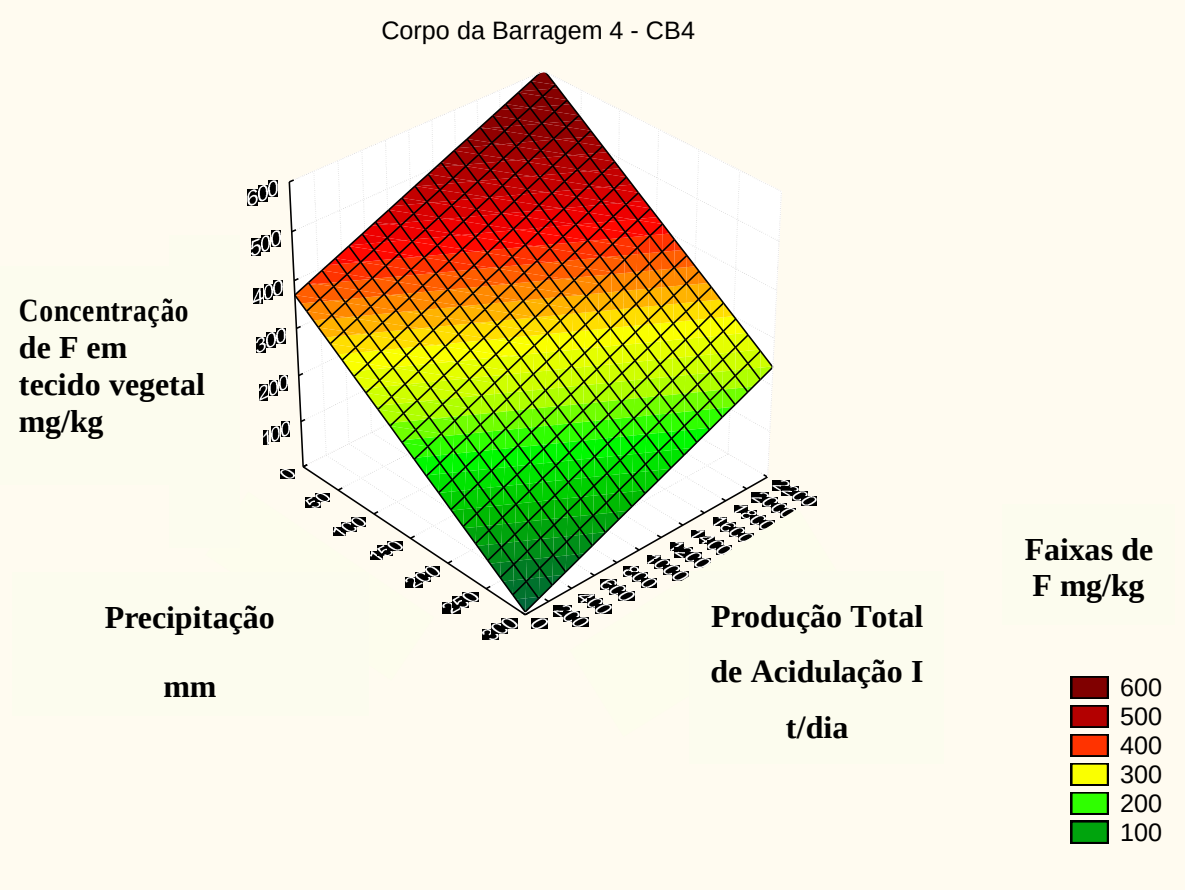

Figura 4.9: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Precipitação (mm) versos Total Produção de Acidulação I (t/dia), ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.

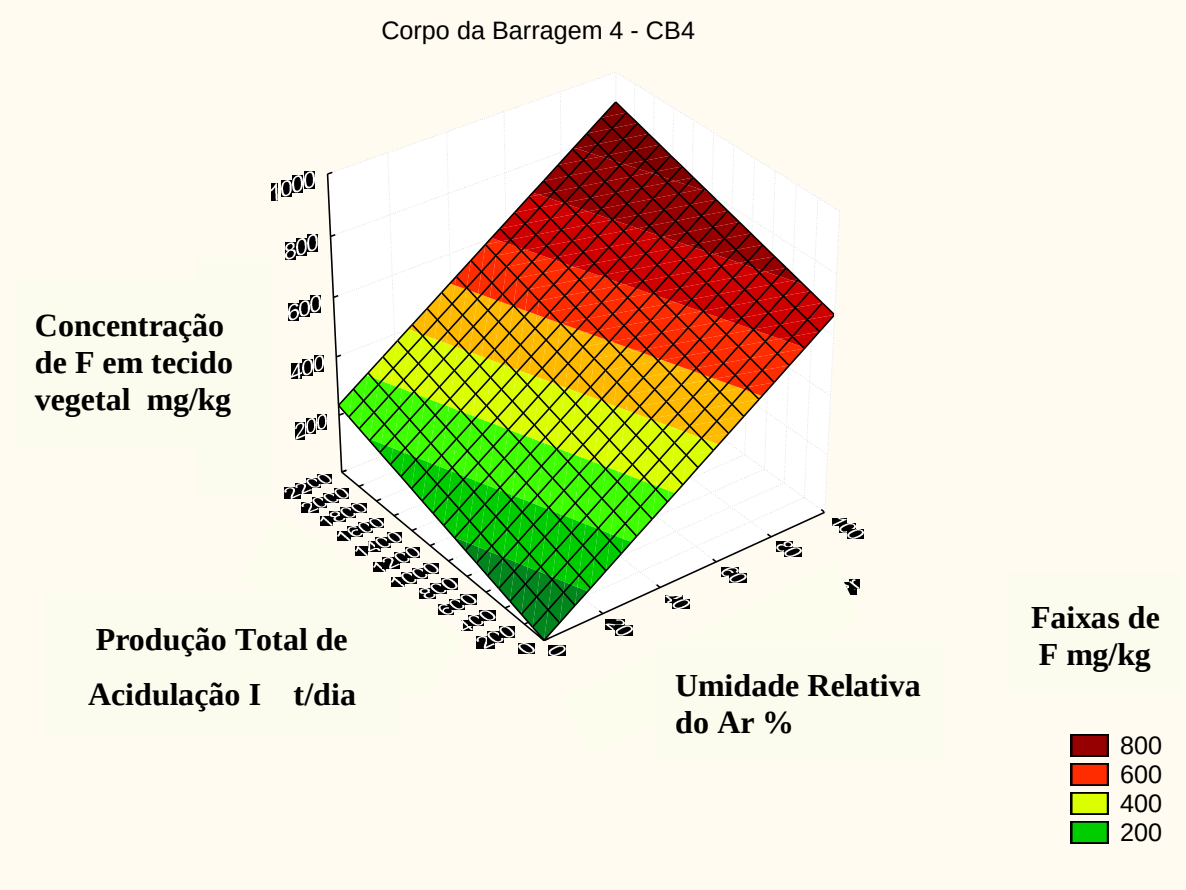

Figura 4.10: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, Umidade do Ar (%) versos Total Produção de Acidulação I (t/dia) o ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.

Sobre as emissões atmosféricas referentes às atividades da acidulação I exemplificam-se as influências através da superfície de resposta obtida entre os produtos 04 14 08 + 0,3 Zn e Super Expedição + Boro para resposta de F em tecido vegetal (Figura 4.11). Como é possível observar estes dois produtos encontram-se como variáveis significativas dentro do processo para resposta de F em tecido vegetal e são reconhecidamente, dentro do processo produtivo, fontes emissoras de F.

Os dois produtos em questão são parte das produções totais de acidulação I vistas nas Figura 4.9 e 4.10. Mesmo que não represente a totalidade de produtos produzidos pela acidulação I, reafirma a significante participação da atividade da estrutura produtiva acidulação I e produtos emissores de F nos resultados encontrados (Figura 4.11).

Para a produção de produtos 04 14 08 + 0,3 Zn e Super Expedição + Boro nota-se a grande influência observada nos valores de F em tecido vegetal.

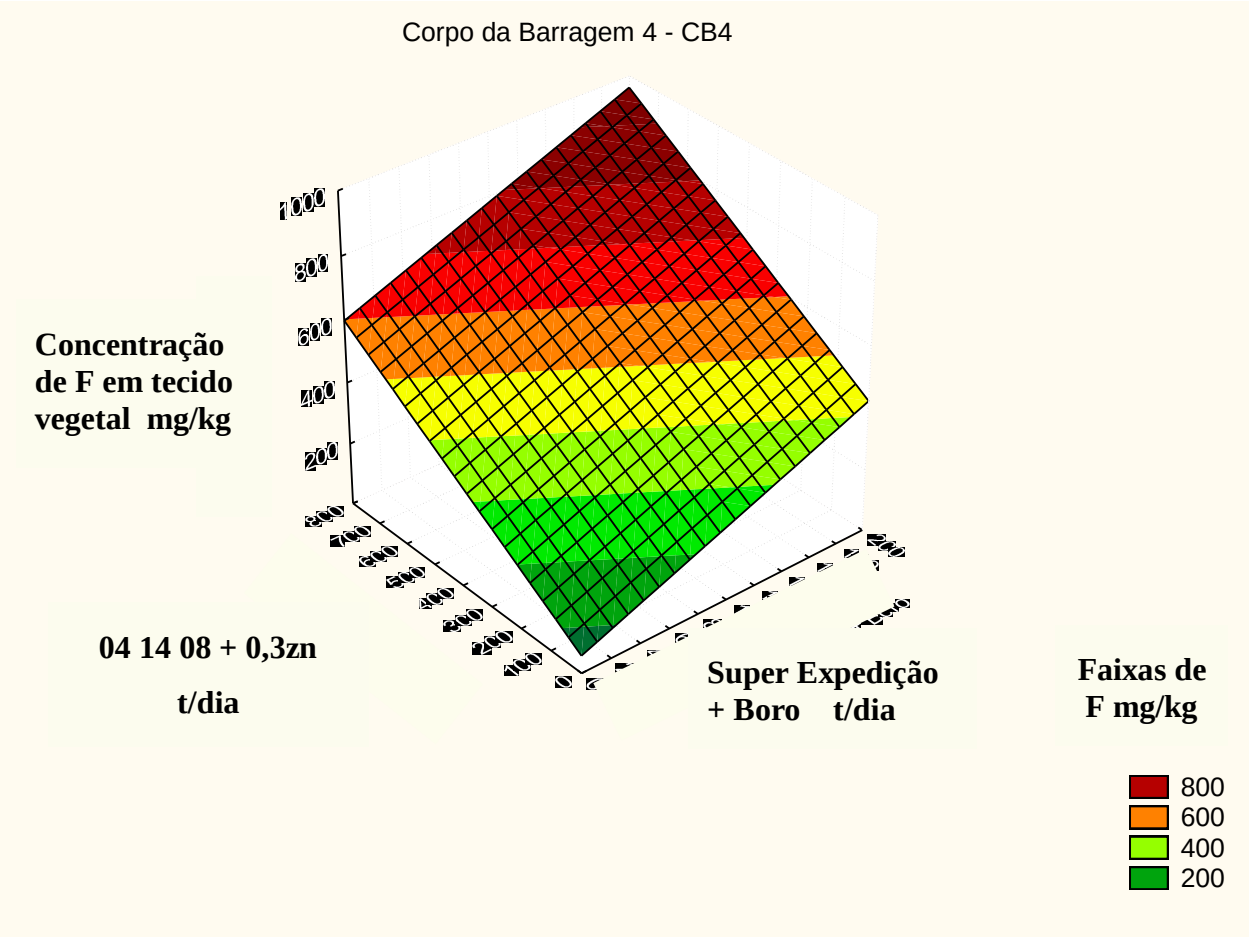

Figura 4.11: Superfície de Resposta para Concentrações de F em Tecido Vegetal, produção de 04 14 08 + 0,3 ZN (Ton/dia) versos produção de Super Expedição + Boro (t/dia), ponto Corpo da Barragem 4 – CB4.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

A rede de biomonitoramento através do método que utiliza Azevém, *Lollium Multiflorum* cv: Lema é eficiente na avaliação ambiental das emissões atmosféricas de F na atmosfera;

O método de monitoramento por placas alcalinas é eficiente na avaliação ambiental das emissões atmosféricas de F na atmosfera;

A escolha dos pontos de monitoramento foi importante para o sucesso, uma vez que eles são a base para a tomada de medidas, bem como se mostram capazes de refletir diferenças frente a influências de emissões de F a partir da indústria. Outro ponto é a quantidade de pontos da rede monitorada. Houve possibilidade de redução de quantidade de pontos, o que demonstra que a qualidade da localização é mais significativa do que a quantidade de pontos monitorados.

A metodologia estatística aplicada mostrou-se importante para expressão dos dados levantados no processo de monitoramento utilizados a partir de um banco de dados criterioso e tratado.

A condução criteriosa da operação de campo, nos inúmeros processos para preparação, instalação e coleta; de vasos e placas alcalinas, mostram-se importantes para o levantamento contínuo de dados, que associados ao banco de dados tornou capaz as interpretações realizadas.

Para estudo de respostas de F em tecido vegetal através da rede de biomonitoramento por plantas Azevém, demonstra-se claramente a influência das variáveis ambientais:

precipitações (chuvas) e umidade do ar nas respostas de presença de F no tecido vegetal. Para as variáveis produtivas tem-se Produção Total de Acidulação I a que mais colabora com a presença de F no tecido vegetal.

Para o ponto Corpo da Barragem 4 (CB4), local com maior influência, as variáveis ambientais precipitação e Produção Total de Acidulação I estão como as mais importantes para explicar a relação entre clima, produção e resultados.

Para a variável umidade do ar, é preciso uma investigação mais detalhada, pois seu comportamento é contrário comparamdo-se os pontos Corpo da Barragem 4 (CB4) e Britagem Secundária (BRS). Os comportamentos de ventos associados a chuvas e o posicionamento dos pontos sugerem explicações plausíveis, merecendo um estudo mais detalhado sobre o assunto.

Entre as três variáveis: produção total de acidulação, umidade do ar e precipitação. Produção Total de Acidulação I é a mais forte a interferir positivamente para F em tecido vegetal por estar associadas às fontes emissoras, seguidas da variável umidade do ar que necessita de melhores investigações e por último a variável precipitação.

A variável estudada vento: (direção e velocidade) é variável importante, pois o vento é o mecanismo de dispersão do elemento F monitorado. No entanto, o trabalho considera os valores monitorados em cada ponto de forma a entender as variáveis levantadas que influem nos resultados biomonitorados. Existem metodologias matemáticas que levam em consideração o clima, estruturas fabris, e variáveis físicas de lançamento das emissões para o cálculo semelhantes. Nesta dissertação, o vento apesar de variável fundamental, divide importância com outras variáveis, como por exemplo: umidade do ar; radiação solar e precipitação; variáveis que interferem no comportamento biológico e passam a explicar os resultados com igual importância.

A rede de biomonitoramento pode ser otimizada no número de pontos monitorados sem perda de qualidade de informações segundo posição colateral (Norte, Sul, Leste e Oeste) e classificações utilizadas, como nas faixas de concentração de F utilizadas (Tabela 3.2).

A rede de biomonitoramento demonstra, como principais variáveis ambientais capazes de interferir na presença de F na atmosfera: umidade do ar e precipitação e o vento.

As principais atividades fabris que influenciam positivamente a presença de F em vegetação estão associadas com as emissões provenientes das acidulações de rocha;

A rede de biomonitoramento indica o ponto Corpo da Barragem 4 (CB4) como ponto com maior presença de F em tecido vegetal. Isto pode ser explicado pela direção dos ventos, bem como pela proximidade do ponto com a fonte emissora.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, C. **O fósforo e a vida**. In: III ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA. Brasília. 25-50. **Anais...**São Paulo: IBRAFOS. 463 p. 1986.

AMARAL, F. C. S. **Efeitos do Flúor sobre o alumínio e o fósforo em um Pdzólico Vermelho-Amarelo e sua acumulação em algumas espécies vegetais**. Tese (Doutorado) - ESALQ/USP, Piracicaba, 117p. 1997.

ARAÚJO, A.C. Espectrofotometria no infravermelho aplicada à caracterização de apatitas. In: V ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA. São Paulo. **Anais...** São Paulo: IBRAFOS. 364 p. 1990.

ARNESEN U.; FLORES, F.; WEINTEIN, L. **Efeitos do flúor sobre as plantas. Diagnose de danos na vegetação do Brasil.** Porto Alegre: Editora da Universidade/UFRGS. p.155 1995.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DISTRIBUIÇÃO DE ADUBOS-ANDA. **Anuário Estatístico Setor de Fertilizantes 2001**. São Paulo. p.156 2002.

BAKER, R.L. Determination of fluoride in vegetation using the specific ion electrode. **Anal. Chem**. v. 4 p. 1326-1327 1972.

BARROZO, M.A.S.; **Planejamento de Experimentos**. Uberlândia. Universidade Federal de Uberlândia. Engenharia Química. 2005.

BREWER, R. F. **Fluoride.** In Chapman, H.D. (ed.) Diagnostic criteria for plants and soils. University of California. p.180-197 1996.

BREWER, R.F. GUILLEMENT, F.B.; SUTHERLAND, F.H. The atmosferic fluoride on gladiolus growth, flowering and corn production. **Proceedings of America Society Horticultural Science.,** v. 88 p. 634-644 1965.

BRUNO, M. **Caracterização básica e tecnológica de rochas fosfatadas.** In: Tecnologia de Fertilizantes Fosfatados. IPT Publicações especiais n$^{\underline{0}}$ 9, p. 53-74. Instituto de Pesquisa Tecnológica. São Paulo. p. 218 1980.

CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT/ FEDERAL PROVINCIAL ADVISORY COMMITTEE - CEPA/FPAC. **Nacional Ambient Air Quality Objectves of Hidrogen Fluoride (HF)**. Science Assessment Document. Report by the CEPA/FPAC Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines. Canadian Enviromental Protection ACT. Toronto, Ontário. p.104 1996.

CETESB. Revisão da Metodologia Arndt. U.; Flores, F.: Weinstein, L. **Efeitos do Flúor sobre as Plantas. Diagnose de Donos na Vegetação do Brasil.** Porto Alegre, Editora da Universidade /UFRGS. p. 155 1995.

CRONIN, S.J.; MANOHARAN, V.; HEDLEY, M.J.; LOGANATHAN, P. Fluoride: a review of its fate, bioavaliability, and risk of fluorosis in graze-pasture systems in New Zealand. **New Zealand Journal of Agricultura Research**, v. 43 p.295-321 2000.

DOMINGOS, M.; KLUMPP, A.; RINALDI, M. C. S.; MODESTO, I. F.; KLUMMPP & DELETTI, W.B.C. Combined effestes of air soil pollution by fluoride emissions on Tibouchina pulchra Cong., at Cubatão, SE Brazil, and their relations with aluminium. Plant and soil. **Kluwer academic publishers** V..249 n.2 p. 297-308 2003.

DUARTE, A P.; FORTES, C.; MATSUOKA, S.; HOFFMANN, H.; LAVORENTI, A. **Toxicidade de flúor em cultivares de milho em áreas próximas a uma industria cerâmica** (SP). Bragantia. Campinas. v.62. n. 2 p. 275-281 2003.

EGLI, M.; MIRABELLA, A; FITZE, P. Clay mineral transformations in soil affectedb byfluoride and depletion of organic matter within a time span of 24 years. **Geoderma**, v.103 n. 3 p. 307-334 2001.

ELRASHIDI, M.; PERSAUD, N; BALIGAR, V. C. Effect of fluoride and phosphate on yield and mineral composition of barley grown on three soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v.29 p.269-283 1998.

FLAGER, R.B. Recognition of air polluition injury by vegetation; a pictorial atlas. Seconde Edition. Pittsburgh, **Air and Waste Management Association**, p. 10 1998.

FRANKENBERGER Jr., W.T.; TABATABAI, M.A.; ADRIANO, D.C.; DONER, H.E. BROMINE, **Chlorine, and fluorine**. p. 833-867. In Bingham, J.M. (ed.) Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical. 1996.

FRANZARING; J.; A. KLUMPP.; A. FRANGMEIER. Active biomonitoring of airbone fluoride near an HF producing factory using standardized grass cultures. **Atmosphere Envoironment.** 41. Science Direct. Elsevier. 2007.

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- FIBGE. **Anuário Estatístico do Brasil**. V. 57 Rio de janeiro. 1997.

KABATA-PENDIAS, A.; H. PENDIAS. 1984. **Trace Elements in Soil and Plants**. CRC Press. Boca Raton. p.351 1984.

KLUMPP, A..; ANSEL, W.; KLUMPP, G.; FOMIN, A. Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede européia para a avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras (EuroBionet). **Revista Brasileira de Botânica**., São Paulo. v.24. n.4 (suplemento), p.511-518. 2001.

LARSEN, S; WIDDOWSON, E. Soil fluoride. **Journal of Soil Science**: v.22(2) p.210-221 1971.

LUTZ, W.A.; PRATT, C.J. Manufacture of Triple superphosphate. In: Chemestry and Tecnology of Fertilizers. p. 167-196. **Anais…** V. Sauchelli, ed. Reinhold Publishing Corporation. Nova Iorque. p.692 1960.

MacLAUGHLIN, M.J.; STEVENS, D. P.; KEERTHISINGHE, D. G.; CAYLEY, J.W.D.; RIDLEY, M. Contamination of soil with fluoride by long-term application of superfosphates to pasture and risk to grazing animals. **Australian Jornal of Soil Research**, v.39 p.627-640 2001.

MALAVOLTA, E. **Manual de Química Agrícola – Adubos e Adubação**.. 3ª ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda. p.596 1981.

McBRIDE, M. B. **Enviromental Chemistry of soil**. New York, Oxford University Press. p.406 1994.

MCQUAKER, N.R.; GURNEY, M. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique. **Anal. Chem**. v.49 p.53-56 1977.

METROHM. Determination of fluoride with the ion-selective electrode. Application Bulletin n.82/3 p.16 (sem data).

OLIVA; M. A.; FIGUEIREDO; J. G.; Gramíneas bioindicadoras da presença de flúor em regiões tropicais. **Revista Brasileira de Botânica**. v.28. n.2. p.389-397, abr-jun. 2005.

PEEK, D.C.; VOLK, V.V. Fluoride sorption and desorption in soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.49 p.583-586 1985.

THOMAS, M.D. Gas damage to plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v.2 p. 293-322, 1951.

VAN DER EERDEN, L.J. Fluoride content in grass as related to atmospheric fluoride concentrations: a simplified predictive model. **Agriculture, Ecossystems and environment,** v.37 p.257-273 1991.

WEINSTEIN, L.H.; DAVISON, A.W.; ARNDT, U. **Fluoride.** P. 4-1 to 4-10 in FLAGER, R.B. (ed.) FLAGER, R.B. Recognition of air pollution injury by vegetation; a pictorial atlas. Second Edition. Pittsburgh, Air & Waste Management Association. p.10 1998.