

CONCENTRAÇÃO DE FLÚOR EM DIFERENTES ESPÉCIES DE PASTAGENS
DA REGIÃO CARBOELÉTRICA DE CANDIOTA, RS.

Ayrton F. Martins*
Elemar Schwingel**
Adelino Alvarez Filho***
Érico M.M. Flores****

R E S U M O

Estudos anteriores demonstraram uma considerável contaminação de pastagens da região carboelétrica de Candiota, RS. Neste trabalho 21 espécies de pastagens nativas desta região foram identificadas e analisadas quanto a seus teores de flúor. A determinação deste elemento foi feita por meio da técnica de eletrodo ion-seletivo em soluções resultantes da decomposição de amostras de pastagem com mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Amostras coletadas em três pontos das vizinhanças da usina termoelétrica (UTPM) acusaram valores entre 2,17 e 15,18 ppm de F^- . A concentração de flúor nas pastagens de Candiota é superior à das amostras de referência. A diferenciada capacidade de absorção e de retenção deste elemento pelas espécies estudadas fica evidenciada pela variabilidade dos níveis de concentração medidos.

Palavras-chave: Flúor, pastagem, eletrodo ion-seletivo, poluição.

CONCENTRATION OF FLUORINE IN DIFFERENT SPECIES OF PASTURE
FROM 'COAL ENERGETIC' REGION OF CANDIOTA, RS/BRAZIL

S U M M A R Y

Previous studies showed that native pasture in the "coal energetic" region of Candiota, RS/Brazil was considerably contaminated by fluorine. In this work 21 different species of native pasture plants were identified and their fluorine concentrations evaluated. The determinations were performed by ion-selective electrode technique into the resulting solutions of pasture sample decomposition with a $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ mixture. Pasture samples

-
- * Prof. Tit. Dr., Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM, 97119-900 - Santa Maria - RS.
 - ** Qco. Industrial, Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM, 97119-900 - Santa Maria - RS.
 - *** Prof. Adj. M.Sc., Departamento de Biologia, Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM, 97119-900 - Santa Maria - RS.
 - **** Prof. Ass. M.Sc., Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM, 97119-900 - Santa Maria - RS.

collected at three different sites from the vicinity of the coal-fired power plant (UTPM) showed values between 2.17 and 15.18 ppm of F^- . The fluorine concentrations of the pastures from Candiota were higher than the measured levels in reference samples. The different absorption and retention ability of this element by the studied species is evidenced by the variability of the measured concentration levels.

Key words: Fluorine, pasture, ion-selective electrode, pollution.

1 - INTRODUÇÃO

O flúor (F) é encontrado na natureza associado à rochas, ígneas e sedimentares, que possuem elevado teor de sílica (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984). As formas minerais de ocorrência deste elemento são, principalmente, fluorapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$, fluorita $[CaF_2]$ e criolita $[Na_3AlF_6]$ (OMS, 1984). É um elemento tipicamente litofílico, ou seja, normalmente associado à matéria mineral; sua dispersão para o meio ambiente é devida, em grande parte, à atividade antropogênica de processamento de rochas fosfáticas e do carvão mineral. Como principais fontes de dispersão deste elemento, podem ser citadas as fábricas de fertilizantes, as fundições de alumínio e as usinas termoelétricas (RIO GRANDE DO SUL, 1985).

No carvão mineral o flúor ocorre em teores variáveis, porém, frequentemente em concentrações superiores a 100 ppm (KRONBERG et al., 1981). Este fato é de grande relevância, pois que, com a queima de carvão em usinas termoelétricas, o flúor é volatilizado e expelido pelas chaminés diretamente para a atmosfera. O uso de precipitadores eletrostáticos na retenção de material particulado (no caso, cinzas da combustão) é insuficiente para impedir totalmente a emissão de compostos fluorados (SANCHEZ, 1987). Uma vez na atmosfera estes compostos podem ser transportados pelas correntes aéreas por vários quilômetros antes de precipitarem-se sobre a vegetação e o solo, na dependência das condições climáticas regionais.

Dentre os contaminantes atmosféricos comuns, como SO_2 , NO_x e O_3 , o flúor é considerado o poluente-traço mais

perigoso e fitotóxico (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984a); sua dispersão no meio ambiente é preocupante devido à possibilidade de danos à vegetação (necrose foliar, distúrbios genéticos, alterações respiratórias) e aos animais (síndrome de Down, lesões ósseas e dentárias, problemas genéticos) (BUNCE, 1984; RIET-CORREA et al., 1986; SUTTIE, 1977).

A absorção de flúor pelas plantas é feita com relativa facilidade por meio das folhas (CATALDO et al., 1987), na forma gasosa ou solubilizada, através dos estômatos e do retículo foliar, respectivamente (Mc CUNE e WEINSTEIN, 1970).

O flúor depositado no solo pode seguir dois caminhos: penetrar mais profundamente até encontrar uma camada que o imobilize (sedimentos argilosos, p.ex.) ou formar compostos de fácil mobilidade no solo (NaF, KF) e que possam ser absorvidos pelas raízes das plantas. Cabe aqui ressaltar que, existindo simultaneamente as duas formas de exposição, no ar e no solo, a absorção é feita, preferencialmente, por via aérea (CHAMEL e GARBEC, 1977).

Uma vez absorvido, o flúor concentra-se nas partes aéreas das plantas, onde seus sintomas são mais marcantes (WEINSTEIN, 1977). Deste modo, estudos acerca da absorção e da retenção de flúor pelas plantas podem ser feitos com base na investigação do seu teor nas folhas, sem a necessidade de uma análise das raízes.

As pastagens apresentam um comportamento diferenciado no que concerne a capacidade de absorção e de retenção, podendo-se verificar, numa mesma região, elevados teores de flúor em algumas espécies, bem como, teores quase insignificantes em outras. Isto implica em duas possibilidades: por um lado o emprego de pastagens como bioindicadores de poluição por flúor e, por outro, o cultivo de pastagens (selecionadas entre as que representam menor capacidade de absorção de flúor) para alimentação do gado em regiões impactadas.

No Rio Grande do Sul, onde a criação de gado representa

uma considerável atividade econômica, a qualidade das pastagens é de capital importância; uma excessiva contaminação por flúor pode trazer graves problemas à criação de bovinos e ovinos, reduzindo sua capacidade de engorda, com prejuízos à produção. Ainda, em vista do fato de que aproximadamente 90% das reservas de carvão mineral nacionais encontrar-se no Rio Grande do Sul (BRASIL, 1988), seu uso em termoelétricas é uma possibilidade cada vez mais acentuada (FIEDLER e SOLARI, 1988). A Usina Termoelétrica Presidente Médici (UTPM), situada em Candiota/Bagé (região tipicamente agropastoril) é a maior do estado, com capacidade instalada de 446 MW, consumindo cerca de 2,5 milhões de toneladas de carvão anualmente.

Com base nisto, o Grupo de Pesquisa em Química Analítica Ambiental (DQ/UFSM) procedeu à identificação das principais espécies de pastagens ocorrentes na região de Candiota e, também, à classificação, em termos de absorção e retenção de flúor, das espécies que concentram mais efetivamente este elemento. Cerca de vinte e uma espécies foram identificadas e analisadas, em diferentes locais e em duas épocas de amostragem. Cabe ressaltar que este estudo faz parte de um extenso trabalho de acompanhamento analítico dos níveis de contaminação por elementos-traço, em diferentes matrizes ambientais, ao longo de três anos, aproximadamente.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de pastagens foram coletadas, nas proximidades da UTPM, em novembro de 1989 e em outubro de 1990. A temperatura ambiente situou-se entre 15 e 30°C, observando-se a não ocorrência de chuvas, no mínimo, por duas semanas antes da data da coleta. A amostragem foi feita em três locais, em um setor previamente determinado (ângulo de 30°, centrado na UTPM), na direção preferencial dos ventos, S-SO, e em intervalo de 3,5 a 8,0 km da UTPM (Figura 1). As amostras coletadas sofreram uma classificação grosseira e uma

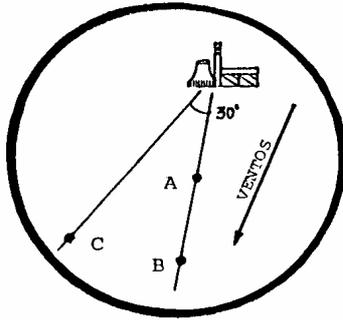


FIGURA 1: Pontos de amostragem.

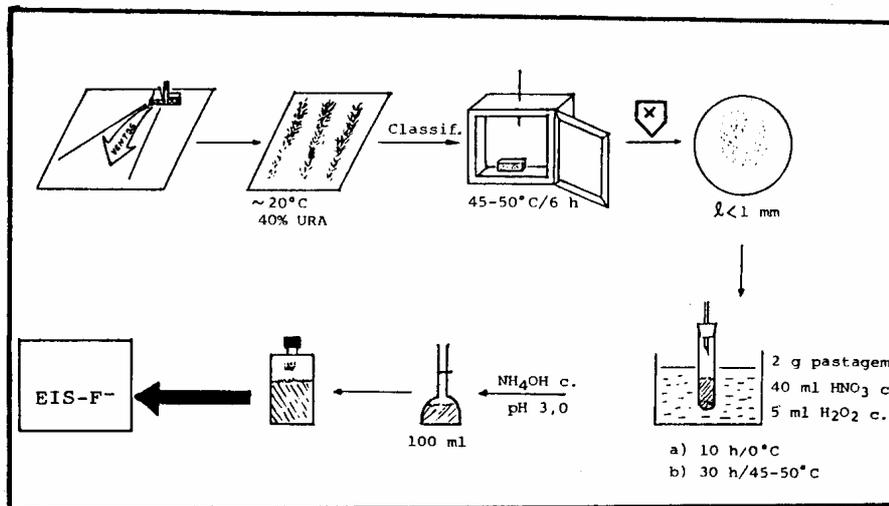


FIGURA 2: Esquema da coleta e de tratamentos das amostras de pastagem.

separação prévia "in situ", sendo, a seguir, acondicionadas em sacos plásticos até posterior tratamento (no máximo 24 h após a coleta). Amostras de referência, também classificadas quanto à espécie e de região distante de Candiota, foram coletadas e submetidas ao mesmo tratamento que as amostras em estudo. No laboratório, as amostras sofreram uma pré-secagem à temperatura ambiente (18 - 22°C) e à umidade constante (40% de URA). A seguir, foi feita uma classificação e uma separação detalhada das amostras de pastagens, dando-se preferência para hastes verdes, mais recentes. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa (45 - 50°C/6 h) e reduzidas, em micromoinho, à dimensões inferiores a 1 mm. As amostras foram decompostas em tubo de ensaio (l = 25 cm; Ø = 4 cm) sob a ação de uma mistura oxidante: 40 ml HNO₃ conc. + 5 ml H₂O₂ 30% para cada 2,0 g de pastagem. Um tubo capilar foi empregado para refluxo e alívio da pressão no interior do tubo. A mistura foi mantida, inicialmente, por 10 h a 0°C (banho de gelo), aquecendo-se, gradativamente, até 50°C, deixando-se nesta temperatura por cerca de 30 h. A seguir elevou-se o pH da mistura com NH₄OH concentrado até pH 3,0, diluindo-se, posteriormente, a 100 ml com HNO₃ 0,5% (v/v). Esta solução foi armazenada em frasco de polietileno até posterior análise. A determinação foi feita por meio de potenciometria direta com eletrodo Ion-seletivo para fluoreto (EIS-F). As medidas foram efetuadas em potenciômetro digital Philips PW 9409, EIS-F Analion F 656 e eletrodo de referência de calomelano Jena Glass B 281. Empregou-se uma solução aquosa de NaCl, ácido ciclohexilenodiaminotetraacético (CDTA), NaOH e ácido acético, como tampão ajustador da força iônica da solução (ANALION, s.d.). Todos os reagentes empregados foram de grau analítico; a água utilizada foi previamente destilada e desionizada. Soluções em branco foram analisadas, paralelamente, às determinações de fluoreto nas amostras. O procedimento analítico seguido é mostrado na Figura 2.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalho anterior foi constatada a contaminação de pastagens na região de Candiota (FLORES, 1990); apesar de demonstrar um aparente decréscimo do teor de flúor em função do tempo, as concentrações são, ainda, muito superiores àquelas das amostras tomadas como referência. O carvão utilizado na UTPM possui teores de flúor da ordem de 170 ppm, dos quais cerca de 75% são liberados, via chaminé, para a atmosfera. Assim, estimou-se uma emissão máxima diária de 1,1 t de flúor com base em modelo matemático de balanço material, conforme Tabela 1 (ZANELLA, 1988). Aqui deve-se salientar que o flúor emitido para a atmosfera contribui para a contaminação de praticamente todas as matrizes da biosfera (vegetação, solo, águas). Ainda, levando-se em conta a fácil penetração deste elemento pelas folhas dos vegetais e, também, a elevada superfície exposta destas, relativamente, pode-se prever uma gradual contaminação das pastagens por flúor. Adicionalmente, dois outros fatores regulam a absorção de flúor: a concentração atmosférica e o tempo de exposição; com relação a estes fatores, em Candiota, o primeiro pode ser considerado constante e, o segundo, parâmetro responsável pela potencialização dos efeitos.

TABELA 1: Balanço material de Flúor para a UTPM (ZANELLA, 1988)*

Parâmetros Médios	
Concentração no carvão (ppm):	169
Concentração na cinza pesada (ppm):	48,5
Concentração na cinza leve (ppm):	83,5
Emissão (kg/dia):	1.115
Perdas do sistema (%):	75

* Cálculos efetuados considerando-se a eficiência dos precipitadores eletrostáticos em 92,5% e um consumo máximo de carvão de 10300 t/dia.

TABELA 2 - Espécies de pastagens ocorrentes na região de Candiota/Bagé-RS

Número	Espécie	Nome vulgar
1	<i>Piptochaetium montevidense</i>	Cabelo-de-porco
2	<i>Aristida megapotamica</i>	-----
3	<i>Paspalum nicorea</i>	-----
4	<i>Rottboellia selloana</i>	Rabo-de-lagarto
5	<i>Campomenesia aurea</i>	Guavirova-do-campo
6	<i>Aristida echinulata</i>	-----
7	<i>Eupatorium buniifolium</i>	Chirca
8	<i>Aristida jubata</i>	Pelo-de-porco
9	<i>Budleya thyrsoides</i>	Cambarazinho
10	<i>Baccharis trimera</i>	Carqueja
11	<i>Paspalum notatum</i>	Gramma-forquilha
12	<i>Eryngium horridum</i>	Caraguatá
13	<i>Vernonia nudiflora</i>	Alecrim
14	<i>Senecio selloi</i>	Maria-mole folha fina
15	<i>Senecio heterotrichus</i>	Maria-mole folha maior
16	<i>Gnaphalium spicatum</i>	-----
17	<i>Sommerfeldtia spimulosa</i>	Erva-de-perdiz
18	<i>Plantago lanceolata</i>	Trançagem
19	<i>Trifolium riograndense</i>	Trevo-riograndense
20	<i>Soliva sessilis</i>	Rqseta
21	<i>Pennisetum clandestinum</i>	Quicúio

Em Candiota, as diferentes espécies de pastagens foram classificadas e numeradas conforme mostra a Tabela 2.

Dentre as espécies identificadas, as que ocorrem com maior predominância são as seguintes: *Paspalum notatum*, *Piptochaetium montevidense*, *Baccharis trimera*, *Aristida* (*jubata*, *megapotamica* e *echinulata*) e *Campomenesia aurea*.

A Tabela 3 mostra a concentração de flúor nas amostras de pastagens coletadas em novembro de 1989. Os valores para estas amostras são superiores aos observados para as amostras tomadas como referência, com exceção das espécies *Aristida jubata* (8) e *Baccharis trimera* (10).

TABELA 3: Concentração de flúor (ppm; b.s.) em amostras de pastagens de Candiota, RS (coleta em novembro de 1989)*

ESPÈCIE	LOCAL DE COLETA			X	REFERÊNCIA
	A	B	C		
1	7,75±0,82	3,66±0,36	7,31±0,61	6,24±2,25	2,51±0,16
2	-	1,52±0,90	-	-	9,73±0,29
3	-	14,36±1,64	-	-	1,81±0,26
4	-	4,24±0,84	-	-	2,94±0,03
5	-	4,78±0,49	-	-	3,06±0,34
6	5,51±0,35	5,65±0,77	5,18±0,99	5,45±0,24	5,15±0,10
7	6,21±0,85	10,44±1,37	10,52±1,03	9,06±2,47	3,00±0,12
8	2,97±0,36	-	-	-	5,69±1,08
10	4,17±0,35	-	3,67±0,44	3,92±0,35	4,29±0,77
11	2,17±0,57	-	2,73±0,75	2,45±0,40	1,93±0,28

* Os valores representam a média de, no mínimo, três determinações.

As letras "A, B e C" representam os locais de coleta, situados a 3,5; 7,0 e 8,0 km da UTPM respectivamente, e X, a média das concentrações.

Uma elevada concentração de flúor foi observada para a espécie de referência *Aristida megapotamica* (2), porém inferior ao valor observado para a espécie coletada em Candiota. A concentração de flúor para as amostras coletadas nesta data variaram de 2,17 (*Paspalum notatum*) a 14,36 ppm (*Paspalum nicorea*).

Quanto às pastagens coletadas em outubro de 1990 (Tabela 4), observa-se, novamente, maior concentração de flúor nestas amostras do que nas amostras fora da zona de influência da UTPM; como exceção podem ser citadas as espécies *Aristida echinulata* (6), *Budleya thyrsoidea* (9), *Baccharis trimera* (10) e *Sommerfeldtia spimulosa* (17). No caso das espécies *Piptochaetium montevidense* (1), *Eupatorium buniifolium* (7) e *Vernonia nudiflora* (13), coletadas no ponto "A", distante 3,5 km da UTPM, verificou-se uma elevada

concentração de flúor, em comparação com as respectivas espécies coletadas nos pontos mais distantes da UTPM; é um fato previsto, em parte, e explicado pela maior proximidade do ponto "A" à usina.

TABELA 4: Concentração de flúor (ppm; b.s.) em amostras de pastagens de Candiota, RS (coleta em outubro de 1990)*

ESPÉCIE	LOCAL DE COLETA			\bar{X}	REFERÊNCIA
	A	B	C		
1	7,71±0,51	-	4,56±0,70	6,14±2,23	2,51±0,16
3	6,59±0,44	5,14±0,86	-	5,87±1,03	1,81±0,26
4	5,44±0,50	-	-	-	2,94±0,03
5	8,22±0,62	7,08±0,59	7,27±0,28	7,52±0,61	3,06±0,34
6	5,23±0,45	-	5,09±0,57	5,16±0,10	5,15±0,10
7	15,18±0,79	7,96±0,91	4,45±0,45	9,20±5,47	3,00±0,12
8	-	9,58±1,06	-	-	5,69±1,08
9	-	-	4,83±0,75	-	5,42±0,13
10	6,64±0,45	3,83±0,34	5,50±0,37	5,32±1,41	4,29±0,77
11	6,38±0,65	4,50±0,72	4,72±0,82	5,20±1,03	1,93±0,28
12	5,54±1,00	5,38±0,84	3,37±0,35	4,76±1,21	2,01±0,97
13	13,16±0,70	-	7,15±1,09	10,16±4,25	4,77±0,41
14	6,86±0,91	6,81±0,23	-	6,84±0,04	4,19±0,60
15	11,09±1,18	7,80±0,48	-	9,45±2,33	3,29±0,53
16	3,73±0,62	-	-	-	3,08±0,16
17	3,27±0,62	5,26±0,66	-	4,27±1,41	3,59±0,47
18	5,22±0,58	5,26±0,85	-	5,24±0,03	2,83±0,14
19	3,58±0,57	-	-	-	2,11±0,20
20	-	-	8,17±0,74	-	1,36±0,45
21	7,06±0,43	-	-	-	1,58±0,50

* Os valores representam a média de, no mínimo, três determinações.

As letras "A, B e C" representam os locais de coleta, situados a 3,5; 7,0 e 8,0 km da UTPM, respectivamente, e X, a média das concentrações.

Os valores de concentração para as amostras coletadas nesta época situaram-se entre 3,27 (Sommerfedtia spimulosa) e 15,18 ppm (Eupatorium buniifolium).

De acordo com os resultados mostrados nas Tabelas 3 e 4, constatou-se que a concentração de flúor nas espécies de

pastagem (nas duas épocas de coleta) não atingiu o limite de 30-40 ppm (b.s.), que normalmente é referido na literatura como dado indicativo de poluição de flúor em pastagens (BOHN, 1972; SUNSHINE, 1979). Como complemento a este estudo, foram coletadas, em outubro de 1990, amostras de inflorescência das espécies *Aristida echinulata* (6) e *Senecio heterotrichus* (15), cujos teores de flúor estão mostrados na Tabela 5. Para estas espécies, observou-se um comportamento diferenciado: no caso da inflorescência da espécie (6), a concentração de flúor ($X = 7,39$ ppm) foi superior à concentração verificada em suas folhas ($X = 5,16$ ppm - Tabela 4); fato contrário deu-se com a inflorescência da espécie (15), para a qual foi verificada menor concentração de flúor (2,96 ppm) do que em suas folhas ($X = 9,45$ ppm - Tabela 4).

TABELA 5: Concentração de flúor em inflorescências de *Aristida echinulata* (6) e de *Senecio heterotrichus* (15) provenientes da região de Candiota/RS (coleta em outubro de 1990)*

ESPÉCIE	LOCAL DE COLETA			\bar{X}	REFERÊNCIA
	A	B	C		
6	8,06±0,82	8,44±0,45	5,67±0,39	7,39±1,50	3,54±0,17
15	2,96±0,31	-	-	-	1,55±0,48

* Os valores representam a média de, no mínimo, três determinações.

As letras "A, B e C" representam os locais de coleta, situados a 3,5; 7,0 e 8,0 km da UTPM, respectivamente, e X, a média das concentrações.

4 - CONCLUSÕES

Para as espécies investigadas não se observou valores de concentração de fluoreto superiores a 15,2 ppm. Como o valor limite de dano, referido na literatura, é praticamente o dobro (30-40 ppm de F), não se pode afirmar que tais teores, por si só, sejam causa de prejuízos à vegetação e à

animais desta região. No entanto, não se pode descartar a possibilidade de ocorrência de diferentes efeitos sinérgicos, dada a complexidade das emissões atmosféricas e o avançado grau de contaminação hídrica regional (ZANELLA, 1988; FLORES, 1990; MORSCH 1991). Além disso, a implantação de novas unidades de geração termoelétrica constitui fator de risco, no que concerne à contaminação por elementos-traço (dentre eles, o flúor), para o futuro.

Com exceção de apenas quatro espécies (1, 7, 13 e 15), amostras coletadas em outubro de 1990, não foram verificadas grandes diferenças no teor de flúor, para diferentes distâncias e direções. A amostragem, conseqüentemente, pode ser feita em qualquer ponto, desde que dentro do setor de amostragem escolhido.

Há um claro indicio de que a UTPM tem influência sobre a concentração de fluoreto nas pastagens: amostras de referência, tomadas em regiões distantes da usina, revelam teores de flúor inferiores àquelas das circunvizinhanças. Ademais, o balanço material efetuado por ZANELLA (1988), comprova a elevada emissão de flúor para o meio ambiente regional.

Constata-se uma nítida diferença de concentração de flúor nas várias espécies estudadas; com base nisto, pode-se propor: a) o uso das espécies 11, 16 e 17, como pastagens para regiões impactadas e, b), a aplicação das espécies 3, 7, 13 e 15, como bioindicadores de poluição, para este elemento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Profa. M.Sc. Jumaida Maria Rosito (Departamento de Biologia/CCNE/UFMS) pela valiosa contribuição para a realização deste trabalho.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANALION, ... Manual de instruções do eletrodo de fluoreto modelo F656. [s.l.:s.n.:s.d.]. 12p.
2. BOHN, H.L. Soil absorption of air pollutants, J. Environ. Qual., v.1, n.4, p.372-377, 1972.
3. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Informativo anual da indústria carbonífera. Brasília, 1988. 209p.
4. BUNCE, H.W.F. Fluoride emissions and forest survival, growth and regeneration, Environ. Pollut. Ser. A, v.35, p.169-188, 1984.
5. CATALDO, D.A., WILDUNG, R.E., GARLAND, T.R. Speciation of trace inorganic contaminants in plants and bioavailability to animals: an overview. J. Environ. Qual., v.16, n.4, p.289-295, 1987.
6. CHAMEL, A., GARBEC, J.P. Penetration of fluoride through isolated pear leaf cuticles, Environ. Pollut., v.12, p.307, 1977.
7. FIEDLER, H.D., SOLARI, J.A. Caracterização do impacto ambiental da mina de Candiota sobre as águas superficiais da região. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 13, 1988, São Paulo, Anais... São Paulo, 1988. p.486.
8. FLORES, E. M. M. Utilização de amostras ambientais das regiões de Candiota e de Charqueadas (RS) como bioindicadores de poluição. Santa Maria: UFSM, 1990. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 1990.
9. KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants, Flórida: CRC Press, 1984. 209p.
10. ABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. Flórida: CRC Press, 1984. 214p.
11. KRONBERG, B.I., BROWM, J.R., FYFE, W.S. et al. Distribution of trace elements in western Canadian Coal Ashes. Fuel, n.60, p.59-63. 1981.

12. Mc CUNE, D.C., WEINSTEIN, L.H. Metabolic effects of atmospheric fluorides on plants, Environ. Pollut., v.1, p.169-174, 1970.
13. MORSCH, V. M. Investigação do grau de contaminação de solos e de sedimentos das regiões de Candiota e de Charqueadas (RS) com elementos-traço de relevância ambiental. Santa Maria: UFSM, 1991. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 1991.
14. RIET-CORREA, F., MÊNDEZ, M.D.C., SCHILD, A.L. et al. Lesões dentárias em bovinos e ovinos devidas à poluição industrial causada pela combustão do carvão, Pesq. Vet. Bras., v.6, n.1, p.23-31, 1986.
15. RIO GRANDE DO SUL. Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA). Relatório sobre a viabilidade do complexo termelétrico de Candiota. Porto Alegre, 1985.
16. SANCHEZ, J. C. Emissão de elementos-traço provenientes da combustão de carvão em caldeira de grande porte. Porto Alegre: UFRGS, 1987. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1987.
17. SUNSHINE, I. Handbook of analytical toxicology. The Chemical Rubber Co., p.698-699. 1979.
18. SUTTIE, J.W. Effects of fluoride on livestock, J. Occup. Med., v.19, p.40-48, 1977.
19. WEINSTEIN, L. H. Fluoride and plant life, J. Occup. Med., v.19, p.49-78, 1977.
20. WORLD HEALTH ORGANIZATION (OMS). Environmental health. Criteria 36 - Fluorine and Fluorides. Finland, 1984.
21. ZANELLA, R. Investigação dos problemas ambientais relacionados com exploração intensiva e a queima de carvão termoelétrico em Candiota. Santa Maria: UFSM, 1988. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, 1988.