

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus Rio Claro

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DAS FONTES
DE POEIRA E SUA INFLUÊNCIA NA ATMOSFERA DA REGIÃO DO
POLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES (SP)**

MEYRE OLIVEIRA

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Antenor Zanardo

Rio Claro, Maio de 2015

MEYRE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DAS FONTES
DE POEIRA E SUA INFLUÊNCIA NA ATMOSFERA DA REGIÃO DO
POLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES (SP)**

628.53 Oliveira, Meyre
O48c Caracterização mineralógica e química das fontes de
poeira e sua influência na atmosfera na região do Polo
Cerâmico de Santa Gertrudes (SP) / Meyre Oliveira. - Rio
Claro, 2014
162 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Antenor Zanardo

1. Ar - Poluição. 2. Material particulado. 3. Qualidade do
ar. 4. Mineração de argila. 5. Poluição atmosférica. I. Título.

MEYRE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DAS FONTES
DE POEIRA E SUA INFLUÊNCIA NA ATMOSFERA DA REGIÃO DO
POLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES (SP)**

Comissão Examinadora

01- Prof. Dr. Antenor Zanardo _____ Orientador

02- Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho _____

03- Pro. Dra. Kátia Regina Ferrari _____

04- Prof. Dr. Rogers Raphael da Rocha _____

05- Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo _____

Rio Claro, Maio de 2015

*“You read the book, you turn the page.
You change your life in a thousand ways.
The dawn of reason lights your eyes
With the key you realize
To the kingdom of the wise”
(Alan Parsons)*

Com muito amor e carinho, dedico esta pesquisa para:

O Sol da minha vida, minhas filhas Rachel e Haline

AGRADECIMENTO

Como dizia Saint-Exupéry “*Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós*”. É nesse sentido quero agradecer às pessoas que passaram por minha vida durante estes quatro anos de muito aprendizado e aperfeiçoamento, agradeço:

Ao Prof. Dr. Antenor Zanardo pela orientação durante a elaboração da pesquisa.

Aos funcionários e técnicos dos laboratórios do Departamento de Petrologia e Metalogenia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia Regional, em especial ao Prof. Dr. Norberto Morales, por todo apoio durante a realização da pesquisa.

À secretária da Pós-Graduação Rosângela pelo carinho e dedicação em atender nossas solicitações.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Qualidade do Ar da CETESB- SP.

À Profa. Dra. Maria Margarita, pelos ensinamentos e correções realizadas durante a pesquisa.

À Dra. Aurora e ao Ms Jose Ferreira de Assis (Da Agência da CETESB de Piracicaba).

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Tavares do Departamento de Geografia UNESP Rio Claro.

Ao Técnico de suporte acadêmico Sr. Carlos Prochnow, pelo suporte técnico nos trabalhos de campo que foram fundamentais para a realização da pesquisa.

Ao Sr. Carlo Burigo Técnico da Estação Meteorológica, pela ajuda com os dados meteorológicos.

Ao Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso, Michele de Lima Souza e Luciana Alves do Laboratório de Cromatografia da UNESP de Araraquara.

Aos amigos, Andrezza, Armando, Bruno Baptistella, Cibele, Filipe Lima, Gilberto, Rogers, Raquel Ribeiro e Yogi.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro durante a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho, que, me mostrou que para construir sonho não bastava chamar pessoas para ajudar ou dar-lhes tarefas, mas sim me ensinou a desejar a infinita imensidão que um sonho pode ter.

Obrigada.

Quando uma criatura humana desperta para um grande sonho e sobre ele lança toda a força de sua alma, todo o universo conspira a seu favor, mesmo que as dificuldades se acentuem, quando se aproxima da sua meta final, tanto mais crescem as dificuldades.

Inspirado em Johann Goethe

RESUMO

As reservas de argilas illíticas aflorantes no entorno das cidades de Rio Claro e Santa Gertrudes, foram determinantes para a implantação de um Polo Mineiro Industrial especializado na fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos que, atualmente, responde por mais de 50% da produção nacional. Simultaneamente ao acentuado crescimento dessas indústrias e das atividades de mineração correlatas, cresceram também os problemas ambientais como geração de efluentes líquidos, resíduos sólidos, gasosos e material particulado. Nesse contexto, a presente pesquisa estudou as composições mineralógicas e químicas dos diferentes materiais geológicos, que estão presentes nos ambientes de extração do minério, transporte, secagem e das indústrias. Os resultados analíticos obtidos a partir de amostras coletadas nesses quatro ambientes os caracterizaram como principais fontes emissoras de materiais particulados. Utilizando um amostrador sequencial (*Partisol*), foram coletados materiais particulados com diâmetro inferior a 10 µm, para estudos químicos e mineralógicos da atmosfera local. Esses estudos foram correlacionados com aqueles obtidos nos diferentes domínios do segmento produtivo. As técnicas analíticas utilizadas como a difração de raios X, MEV ICP-ES e ICP-MS e cromatografia para caracterização mineralógica e química dos materiais geológicos, e difração a laser para determinação granulométrica, confirmaram que os teores dos elementos químicos e respectivos minerais caracterizados em ambas as situações, são correlacionáveis geneticamente. O conjunto inalável composto de elementos maiores como sílica, alumínio, ferro, titânio, potássio e elementos traços como bário, zircônio, flúor e outros caracterizados na atmosfera local, têm origem na ressuspensão de materiais sólidos como os solos, materiais cerâmicos utilizados para capear estradas e no minério durante sua extração e exposição nos pátios de secagem. A presença de fluoreto detectada nessa atmosfera é atribuída às emissões que ocorrem durante a queima do minério nas fábricas ceramistas. Observou-se também que de forma recorrente, e, *a posteriori*, o fluoreto volta a precipitar-se na pedosfera;/litosfera, biosfera e hidrosfera agravando o problema ambiental na região.

Palavras chave: material particulado, polo cerâmico, mineração de argila, poluição atmosférica e meio ambiente

ABSTRACT

Illitic clays reserves outcropping in the vicinity of Rio Claro and Santa Gertrudes, were instrumental in the deployment of an Industrial Mining region specialized in the manufacture of flooring and glazed ceramic tiles, which currently accounts for over 50% of national production. While the sharp growth of these industries and the related mining activities, environmental problems also increased as the generation of wastewater, solid waste, and emissions of fluorides and particulates. In this context, this research studied the mineralogical and chemical compositions of the different geological materials, which are present in the ore extraction, transport, industries, and drying environments. Analytical results from the samples was collected in the four environments that are members of ceramic parts production chain characterized them as major emission particulates. Using a sequential sampler (Partisol), MP with diameter less than 10 micrometers were collected in the atmosphere of these areas, for chemical, mineralogical studies and subsequent correlation with the results obtained in the different domains of the productive segment characterization. Analytical techniques such as X-ray diffraction, MEV ICP-ES, ICP-MS, and chromatography for mineralogical and chemical characterization of geological materials, laser diffraction for particle size determination, confirmed that the levels of minerals and their chemical elements featured in both situations are genetically correlated. The inhalable set comprising major elements such as silica, aluminum, iron, titanium, potassium and trace elements such as barium, zirconium, fluoride and other characterized in the local atmosphere originates from the pellet of solid materials such as soils, ceramic materials used for roads to cover and ore during its extraction and exposure in drying area. The presence of fluoride detected in this atmosphere is attributed to emissions of the ceramic industry, which occur during firing of the material.

Key words: *particulate matter, ceramic, clay mining, air pollution and environment.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Mapa de localização e acesso à região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes ...	17
Figura 1.2 – Visão panorâmica de uma grande indústria da região.	18
Figura 1.3 - Esquema mostrando os dois principais processos para fabricação de peças cerâmicas	19
Figura 1.4 - Ilustração sumária dos três principais horizontes ou locais onde são causados danos ambientais.	21
Figura 1.5 - Área de mineração	22
Figura 1.6 - Mina de argila abandonada.....	23
Figura 1.7 - Elevação de material particulado (poeira) causado pelo transporte do minério de argila.....	24
Figura 1.8 - Pátios de secagem e armazenamento de minérios.....	25
Figura 1.9 - Ilustração das etapas de produção de pisos e revestimentos cerâmicos.....	26
Figura 1.10 - Peças cerâmicas quebradas nas linhas de produção que são descartadas pelas indústrias e utilizadas para cascalhar as estradas de terra dos municípios	27
Figura 1.11 - Foto ilustrando a preparação de um pátio de secagem de minério de argila que emprega cacos cerâmicos para fazer a base do pátio.....	28
Figura 2.1 - Mapa de localização do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes.	31
Figura 3.1 - Principais componentes do “Sistema Terra” mostrando as relações de interatividades que ocorrem organizadas nos três Geossistema globais:	35
Figura 3.2 - Localização das famílias geoquímicas no interior da Terra.	37
Figura 3.3 - O sistema do clima terrestre envolve interações complexas entre muitos componentes resultando em fluxos de elementos químicos (matéria) entre as esferas (biosfera, atmosfera, litosfera/pedósfera.....	40
Figura 3.4 - Movimento global que as águas fazem através da crosta terrestre, atmosfera, oceanos, lagos e rios constituindo o Ciclo Hidrológico.	41
Figura 3.5 - Materiais constituídos por mistura de cacos cerâmico com os solos e rochas que pavimentam as estradas da região do PCSG, transferido por enxurradas para o leito do Rio Corumbataí.	41
Figura 3.6 - Diferentes divisões da atmosfera baseadas na sua composição, propriedades elétricas, variação térmica ou da temperatura	46

Figura 3.7 - Escalas das emissões, dispersões e tempo de permanência de algumas espécies químicas na atmosfera.....	46
Figura 3.8 - Figura esquemática exemplificando com fluxos de carbono	47
Figura 3.9 - Principais processos físico/químicos de produção, transformação e remoção de material particulado da atmosfera e suas respectivas distribuições granulométricas.....	53
Figura 3.10 - Deposição de poeiras na biosfera, pedosfera e hidrosfera.....	62
Figura 4.1 - Mapa geológico mostrando os pontos de coletas de material particulado, amostras de solo, da cobertura (leito) das estradas utilizadas no desenvolvimento dos trabalhos.	65
Figura 4.2 - Solos desenvolvidos sobre as principais formações geológicas na região do PCSG e locais amostrados.....	66
Figura 4.3 - Estação de monitoramento da qualidade do ar instalada no bairro da Assistência, com realce para o amostrador <i>Partisol 2025i</i>	68
Figura 4.4 - Foto dos filtros de teflon utilizados para amostrar material particulado em suspensão atmosférica no PCSG.	68
Figura 4.5 - Equipamentos e materiais utilizados nas etapas iniciais dos trabalhos laboratoriais.	69
Figura 4.6 - Fluxograma dos trabalhos para preparação das amostras em laboratórios e seus respectivos métodos analíticos.	69
Figura 4.7 - Sequência de processos utilizados para redução granulométrica dos materiais coletados no piso das estradas.	71
Figura 4.8 - - Diferentes cores das películas de materiais finos obtidos após processo de decantação e secagem das amostras estudadas;.....	71
Figura 4.9 - Sequência de procedimentos para Preparação inicial em laboratório das amostras para análises granulométricas por difração a laser.	72
Figura 4.10 - Procedimentos para coletar os materiais das camadas superficiais (coloridas) dos cacos cerâmicos utilizando um drimel.....	74
Figura 4.11 - Sequência de procedimentos, materiais e equipamentos utilizados no laboratório de ressuspensão da CETESB.	75
Figura 4.12 - Ilustração do processo de extração do material particulado coletado em filtros de teflon.	79
Figura 5.1 - Padrões difratométricos obtidos em solos da Formação Rio Claro.....	80
Figura 5.2 - Padrões difratométricos obtidos em solo da Formação Corumbataí	82
Figura 5.3 - Difratogramas da fração fina dos solos da Formação Serra Geral.	83

Figura 5.4 - Difratomogramas representativos das frações finas dos minérios presentes nos pátios de secagem na área estudada:.....	84
Figura 5.5 - Difratomogramas das frações finas (após britagem) dos cacos de pisos cerâmicos.	85
Figura 5.6 - (E1 a E5) - Padrões difratométricos das frações finas dos materiais das estradas RCL 161(E1, E2, E e E4), e Estrada Municipal RCL50 (E5) na região do campo do cocho..	86
Figura 5.7 - Difratomogramas representativo das frações finas dos materiais da cobertura das da região da Fazenda Itaúna.	87
Figura 5.8 - Difratomogramas dos materiais finos dos solos da estrada do Goiapá.....	88
Figura 5.9 - Difratomogramas obtidos em materiais finos separados durante a preparação das amostras para análises granulométricas. Campo do Cocho (UFC); Fazenda Itaúna (UFI) e Estrada do Goiapá (UFG).....	89
Figura 5.10 - Difrátograma dos materiais (fração menor que 10 μ m) obtidos por ressuspensão dos solos	90
Figura 5.11 - Difrátograma dos materiais (fração menor que 10 μ m) obtidos por ressuspensão da cobertura das estradas.	90
Figura 5.12 - Difrátograma dos materiais (fração menor que 10 μ m) obtidos na atmosfera.....	94
Figura 5.13 - Imagem obtida com uso de MEV, ilustrando a forma e dimensões dos aglomerados de minerais presentes nas frações menor que 10 μ m.	95
Figura 5.14 - Imagem obtida com uso de MEV, ilustrando a forma e dimensões dos aglomerados de minerais presentes em ensaios de ressuspensão.	95
Figura 6.1 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nos solos do PCSG.	98
Figura 6.2 - (A) – Distribuição granulométrica na fração silte-argila dos MP presentes nas diferentes fontes de MP no PCSG (solos, minério, cobertura das estradas); (B)- Distribuição da fração menor que 2,5 μ m(respirável) e suas principais fontes geradoras.....	98
Figura 6.3 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nos minérios do PCSG. B- curva de material acumulado referentes aos mesmos minérios.	99
Figura 6.4 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nas coberturas das estradas do Campo do Cocho. B- curva de material acumulado referentes as mesmas coberturas das estradas.	100
Figura 6.5 - Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nas coberturas das estradas do Goiapá. B- curva de material acumulado referentes as mesmas coberturas das estradas.	101

Figura 6.6 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nas coberturas das estradas da Fazenda Itaúna. B- curva de material acumulado as mesmas coberturas das estradas.	101
Figura 7.1 - Diagramas de variação entre os elementos químicos maiores SiO ₂ , AL ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, K ₂ O, TIO ₂ , CaO e Álcalis	105
Figura 7.2 - Diagramas de correlação entre os elementos químicos maiores MgO, SiO ₂ , K ₂ O, TIO ₂ , CaO, Fe ₂ O ₃ e Álcalis em relação a Al ₂ O ₃ presentes em amostras de minérios, Solos, cobertura das estradas e pisos.	105
Figura 7.3 - Diagramas multielementares mostrando concentrações químicas nos minérios argilosos normalizados pelos valores encontrados na crosta continental. A- Teores dos elementos químicos menores e traços; B- Teores dos elementos terras raras.	105
Figura 7.4 - Diagramas multielementares de elementos menores incluindo os ETRs em solos normalizados em relação ao minério.	108
Figura 7.5 - A Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para os elementos menores incluindo os ETRs para as amostras de material da cobertura das estradas do Campo do Cocho.	112
Figura 7.6 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para os elementos menores incluindo os ETRs para as amostras de material da cobertura das estradas da Fazenda Itauna.	112
Figura 7.7 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para os elementos menores incluindo os ETRs para as amostras de material da cobertura das estradas do Goiapá.	113
Figura 7.8 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para elementos menores incluindo os elementos terras raras. B- Elementos terras raras presentes nas amostras de cacos de pisos.	114
Figura 7.9 - Diagramas multielementares (A e B) normalizados em relação ao minério para elementos menores incluindo os elementos terras raras em amostras de material ultrafino das estradas da região do PCSG.	116
Figura 7.10 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério, para elementos menores incluindo os ETRs em esmalte de pisos coletados nas estradas das regiões do Campo do Cocho, Fazenda Itauna e Estrada do Goiapá.	118
Figura 8.1 - Variações das concentrações (em PPM) dos Materiais particulados na fração menor que 10µm na atmosfera do PCSG coletados mensalmente durante 14 meses.	119

Figura 8.2 - A-J Variação (em ppm) das concentrações de ânions e cátions solúveis dosados na fração total menor que 10µm na atmosfera do PCSG.....	120
Figura 8.3 - Curvas de concentrações de ânions e cátions solúveis na atmosfera do PCSJ em relação aos períodos de precipitação pluviométrica.....	122
Figura 8.4 - Concentrações de elementos solúveis em matérias ressuspensoas a partir de amostras de solo, cobertura de estradas e cacos cerâmicos no PCSG.....	123
Figura 8.5 - Variação da concentração de química na atmosfera do PCSG.....	123
Figura 8.6 - Variação química dos elementos ETRS na atmosfera do PCSG.....	128
Figura 9.1 - Distribuição percentual da qualidade do ar – Interior do estado de São Paulo no anos de 2013 e 2014.....	130
Figura 9.2 - Distribuição percentual da qualidade do ar – Interior do estado de São Paulo no anos de 2013 e 2014.....	131
Figura 9.3 Variação da temperatura e umidade no PCGS nos anos de 2013 e 2014	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Unidades de mapeamento aflorantes na região do PCSG	30
Tabela 3.1 - Composições química média da atmosfera considerando o ar seco junto à superfície.	43
Tabela 3.2 - Concentração de contaminantes em uma atmosfera considerada como limpa....	48
Tabela 3.3 - Principais tipos de poluentes e respectivos danos causados	50
Tabela 3.4 - Classificação de partículas dos principais poluentes atmosféricos considerando o modo de formação e dimensões.	51
Tabela 3.5 - Classificação das partículas segundo os critérios da OMS e USEPA.....	51
Tabela 3.6 - Danos causados pela poluição atmosférica sobre os materiais em geral.....	56
Tabela 3.7 - Perfil esquemático e idealizado para mostrar a interatividade entre os componentes do Geossistema do Clima.	61
Tabela 5.1 - Associações mineralógicas identificadas nas coberturas das estradas, solos, minério e esmalte dos pisos presentes na região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes.	91
Tabela 5.2 - Associações mineralógicas identificadas em material de ressuspensão.....	93
Tabela 6.1 - Composição modal das frações granulométricas das fontes.....	96
Tabela 7.1 - Teores dos elementos maiores expressos em porcentagens (A), e dos elementos menores (B) e terras raras (C) expressos em ppm no minério de argila.	103
Tabela 7.2 - Teores dos elementos maiores (A) expressos em porcentagens e dos elementos menores(B) e terras raras (C) expressos em ppm nos solos no PCSG..	108
Tabela 7.3 - A Teores dos elementos maiores (A) expressos em porcentagens, dos elementos menores (B) e terras raras(C) expressos em ppm obtidos nas coberturas das estradas.	111
Tabela 7.4 - Teores dos elementos maiores nos cacos na estradas.....	114
Tabela 7.5 - Teores dos elementos maiores no material ultrafino das amostras coletadas nos leitos das estradas do PCSG.	116
Tabela 7.6 - Teores dos elementos maiores no esmalte dos pisos.	118
Tabela 8.1 - Íons solúveis em água.....	121
Tabela 8.2 - Elementos químicos maiores e ETRs presentes no MP10.....	127
Tabela 9.1 - Direção e porcentagem da predominância dos ventos em mesoescala na Estação Meteorológica da UNESP- Campus de Rio Claro.....	130

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Localização e acesso.....	16
1.2	Panoramas das indústrias Ceramistas que integram o PCSG.....	17
1.3	Principais ambientes geradores de poeiras identificados ao longo da cadeia produtiva de pisos e revestimentos cerâmicos.....	20
1.3.1	Ambiente da mina.....	20
1.3.2	Ambiente das estradas.....	23
1.3.3	Ambientes dos pátios de secagem.....	24
1.3.4	Ambiente das indústrias.....	26
2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	29
2.1	Aspectos fisiógrafos e geológicos da região estudada.....	29
2.2	Principais Estudos existentes para a área objeto de estudos.....	31
3	REFERÊNCAL TEÓRICO PARA CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	34
3.1	Caracterizações dos Principais Geossistemas Terrestres.....	36
3.2	Geossistemas e Ciclos Geoquímicos: Implicações para a compreensão dos mecanismos de poluição ambiental.....	45
3.3	O conceito de poluição ambiental na visão sistêmica.....	47
3.4	Fatores que interferem nas dispersões de poluentes.....	53
3.5	Modelo descritivo para concentração de materiais particulados na atmosfera do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes.....	57
3.5.1	A Fonte.....	58
3.5.2	O transporte.....	59
3.5.3	Ambiente deposicional.....	60
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1	Revisão e acompanhamento bibliográfico.....	63
4.2	Trabalhos de campo.....	63
4.2.1	Visitas técnicas e seleção de áreas para estudos.....	63
4.2.2	Reconhecimentos geológico e amostragem dos solos.....	66
4.2.3	Coletas de materiais nos leitos das estradas.....	67
4.2.4	Coletas de amostras dos minérios nos pátios de secagem.....	67
4.2.5	Coletas de materiais em suspensão atmosférica.....	67
4.3	Preparação das amostras para análises laboratoriais.....	69
4.3.1	Amostras de solo.....	70
4.3.2	Preparações das amostras da cobertura das estradas.....	73
4.3.3	Preparações das amostras de minério.....	74
4.3.4	Preparação e coleta de amostras para teste de ressuspensão.....	74

4.3.5	Coleta e preparação das amostras de materiais particulados na fração menor que 10µm	75
4.4	Métodos e Técnicas de analíticas	76
4.4.1	Difração de raios-X “DRX”	76
4.4.2	Distribuição granulométrica por difração a laser	76
4.4.3	Análises químicas	77
4.4.4	Microscopia Eletrônica	79
5.	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS GEOLÓGICOS NO POLO CERAMICO DE SANTA GERTRUDES	81
5.1	CARACTERIZAÇÕES MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS DOS SOLOS DAS FORMAÇÕES RIO CLARO, CORUMBATAÍ E SERRA GERAL	81
5.2	Caracterizações mineralógica do minério	83
5.3	Caracterização mineralógica dos cacos de pisos cerâmico que recobrem as estradas utilizadas para transportar minério de argila	84
5.4	Caracterizações mineralógica da mistura de cacos cerâmicos com os materiais que constituem a cobertura das estradas	86
5.5	Caracterização mineralógica dos materiais argilosos originados por decantação prolongada	88
5.6	Caracterização mineralógica do MP ₁₀ coletados em ensaios de ressuspensão e na atmosfera do PCSG	89
6.	CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS FONTES DE MATERIAIS PARTICULADOS NO PCSG	96
6.1	Caracterização granulométrica dos solos das Formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral	96
6.2	Caracterizações das frações granulométricas do minério	99
6.3	Caracterização granulométrica dos materiais que recobrem as estradas	99
7.	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS FONTES DE POEIRAS: MINÉRIO, SOLOS E MATERIAIS DE COBERTURA DAS ESTRADAS	102
7.1	Composição Geoquímica do Minério	102
7.2	Caracterização Geoquímica dos Solos das Formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral	106
7.3	Caracterização Geoquímica dos Materiais na Cobertura das Estradas do Campo do Cocho, Fazenda Itaúna e Goiapá	109
7.4	Caracterização Geoquímica dos Cacos de Cerâmicas nos Pisos das Estradas	113
7.5	Caracterização Geoquímica dos Materiais Finos no Minério e nos Materiais de Cobertura das Estradas	115
7.6	Caracterização Geoquímica dos Materiais Presentes no Esmalte dos pisos	117
8.	ESPÉCIES QUÍMICAS DETECTADAS NO MP10 NA ATMOSFERA DO PCSG	119
8.1	Íons solúveis em água na fração MP10	120

8.2	Íons solúveis em ácido na fração MP10.	125
9.	INFLUÊNCIA DOS FATORES METEOROLÓGICOS NA DISPERSÃO DE POLUENTES GERADOS NO PCSG.....	129
9.1	Características do Clima na região do PCSG	129
10.	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	133
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

1 INTRODUÇÃO

Desde a conferência do meio ambiente no Rio de Janeiro, em 1992, o Painel Internacional de Mudanças Climáticas (*IPCC- Intergovernmental Panel on Climate Change* 2007), e mais recentemente a conferência Rio mais 20, em 2012, que os cientistas (VIOLA e FRANCHINI, 2012) vêm afirmando que as mudanças climáticas representam uma realidade cuja solução passa por pesquisas multidisciplinares, pois envolvem distintos domínios do saber. Entendem que esses domínios são correlacionáveis e têm como lastro o continuado crescimento populacional que demanda por mais e mais recursos naturais. Nesse aspecto enfatizam que os limites ecossistêmicos (uso do solo, uso da água, emissão de material particulado, entre outros) do planeta não podem ser ultrapassados para atender o sistema econômico mundial (MILLENNIUM, 2005), especialmente àqueles referentes ao Geossistema do Clima, ou seja, a degradação da hidrosfera, biosfera, pedosfera e atmosfera.

Quando consideramos que atualmente consumimos cerca de 60 bilhões de toneladas da superfície terrestre (incluindo biomassa, combustíveis fósseis, minérios industriais e materiais de construção), temos uma média de consumo ainda suportável pelo planeta de nove toneladas por habitante/ano (ABRAMOVARY, 2012). Em 2050, prevê-se que a necessidade de extração de minérios de produção de biomassa será de 140 bilhões de toneladas/ano para atender os nove bilhões de habitantes da Terra. Essa acelerada taxa de crescimento do consumo terá como consequência um aumento na exploração dos recursos naturais e respectivos impactos ambientais que podem transgredir os limites de sustentabilidade do planeta.

Um exemplo local desse tipo de transgressão ocorre na região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, “PCSG”, que compreende os municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Ipeúna, Iracemápolis, Limeira, Piracicaba e Rio Claro, onde estão instaladas as maiores fábricas de revestimentos cerâmicos do Brasil. As indústrias cerâmicas desse polo, para fazer frente à competitividade internacional, nos últimos 20 anos, têm se aproveitado de suas reservas de minérios aflorantes na região, para, sucessivamente, ampliar sua produção e manter a lucratividade conforme atestam os números crescentes de produção de pisos e revestimentos cerâmicos/ano, de pedidos para autorização de pesquisas junto ao Departamento Nacional da Produção Mineral “DNPM”, de concessões de lavras e de minas em atividades (SIGMINE DNPM, 2012). Simultaneamente a esse aumento de produção, cresceram também os problemas relacionados com o meio ambiente.

Esse modelo econômico encontra-se exaurido e precisa ser revisto à luz das novas exigências que balizam a economia global. Dentre elas podem ser citados como pertinentes ao “PCSG” as novas tecnologias e conceitos de sustentabilidade que devem estar presentes em

toda a cadeia produtiva, ou seja; desde o momento em que ocorre a extração do minério, passando pelo sistema de transporte secagem, preparação da matéria prima e diversificação com qualidade dos produtos atualmente fabricados.

Nesse contexto, o presente estudo caracteriza qualitativamente e quantitativamente os materiais geológicos presentes na litosfera, pedosfera e atmosfera do “PCSG”. Essa abordagem ao permitir a discriminação das fontes de poeiras minerais em nível local e regional, e também à composição mineralógica e química desses materiais no “PCSG”, nas três esferas citadas.

1.1 Localização e acesso

Estrategicamente localizado no interior do Estado de São Paulo, em uma região com mais de cinco milhões de habitantes (IBGE, 2010), e ocupando uma área de 1040km², entre os meridianos de 47°15’ e 48°00’ a oeste de Greenwich e entre os paralelos de 22°15’ e 22°45’ ao sul do Equador, (Figura1.1). Os cinco municípios que integram o “PCSG”, e também a microrregião açucareira de Piracicaba, é servido por três importantes rodovias (Bandeirantes, Anhanguera e Washington Luiz) e via férrea. As cidades de Rio Claro, Cordeirópolis e Santa Gertrudes que ocupam centralidade na localização do referido Polo distam entre 170 e 200 km da cidade de São Paulo, vale mencionar ainda que toda região é servida pelo gasoduto (Brasil Bolívia). A mesma área geográfica e geológica onde se formaram as jazidas de argilas, também hospedam as indústrias, que integram o Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, que têm como referência as cidades de Limeira, Araras, Santa Gertrudes, Charqueada, Ipeúna Piracicaba e Rio Claro.

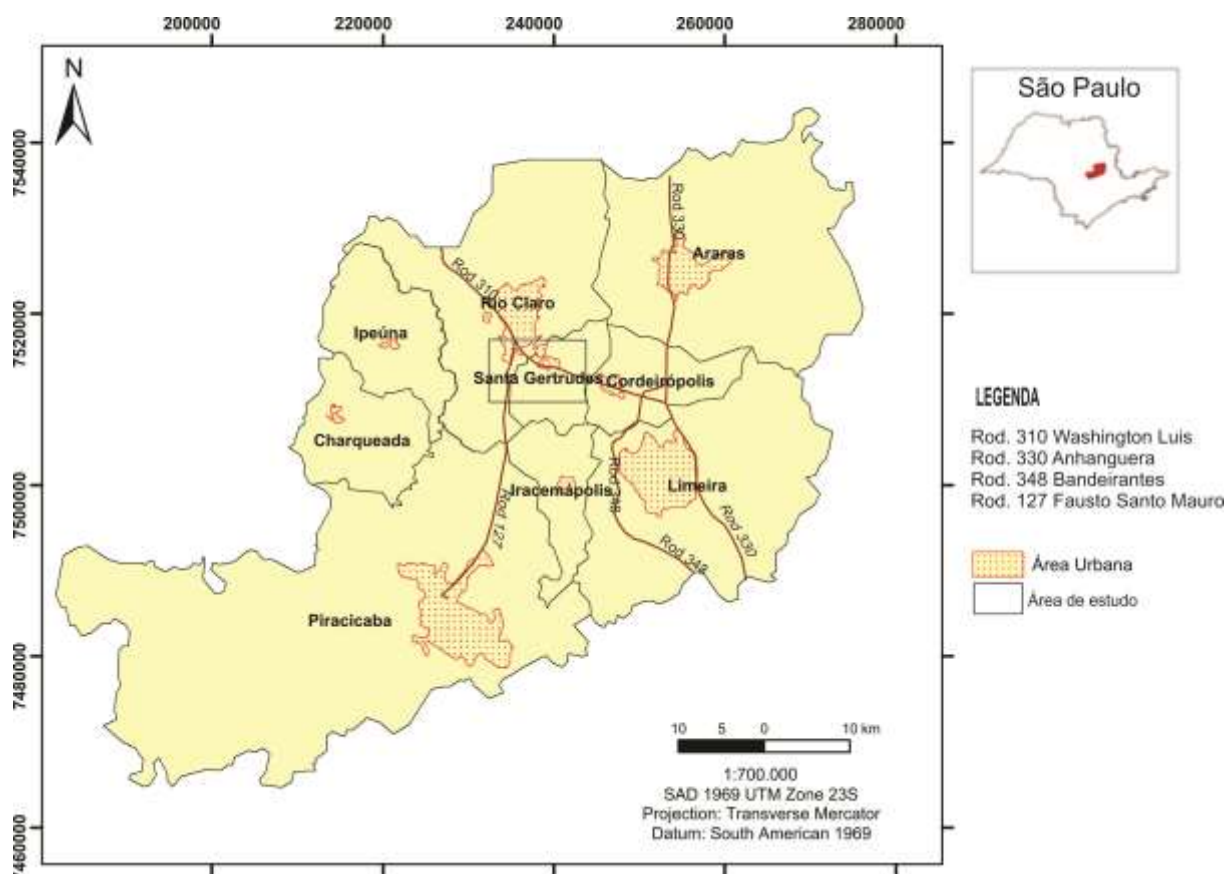


Figura 1.1 - Mapa de localização e acesso à região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes

Fonte: Elaborado a partir dos mapas do SIGMINE –DNPM (2012)

1.2 Panorama das indústrias Ceramistas que integram o PCSG

A área ocupada pela concentração de indústrias cerâmicas (Figura.1.1) nas imediações das cidades de Santa Gertrudes, Rio Claro, Cordeirópolis e Piracicaba representam um papel importante no desenvolvimento socioeconômico local (CABRAL Jr. et al., (2013) Essas indústrias apresentam perfis similares em termos de tecnologia de produção, métodos de lavra do minério e dimensões das reservas disponíveis de matéria-prima, entre outros aspectos Ao serem examinadas em conjunto, apontam para um típico Arranjo Produtivo local “APL”, que se denomina *Cluster* (PORTER,1999).

Segundo dados do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES, 2006) e da Associação Brasileira de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento (ANFACER, 2012), o Brasil é o segundo maior produtor (mais de 753,5 milhões de m²/ano), e consumidor de pisos e revestimentos cerâmicos do mundo, além de ocupar a quinta colocação entre os grandes exportadores. Essa produção está concentrada em três regiões principais no Brasil, conhecidas como Polo Cerâmico de Santa Gertrudes e Polo Cerâmico de Mogi-Guaçu, ambos no estado de São Paulo e Polo Cerâmico de Criciúma, no estado de Santa Catarina.

O Polo Cerâmico de Santa Gertrudes” PCSG”, originou-se a partir de pequenas olarias e fábricas de telhas e lajotões na década de 60 do século passado. As empresas desse setor, na sua quase totalidade são de capital nacional, ocupando posição de destaque entre as maiores das Américas. Suas modernas fábricas, segundo a Associação Paulista dos produtores de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2012) estão concentradas no município de Santa Gertrudes e Cordeirópolis, integrando um complexo entre as mais de 60 existentes no estado de São Paulo. Altamente especializadas na fabricação de placas e revestimentos cerâmicos, cerca de 30% das indústrias do PCSG, são consideradas indústrias de ponta (Figuras 1.2.A até 1.2.C), onde trabalham de forma direta cerca de 8000 funcionários. Com base na produção de mais de 500 milhões de metros quadrados de placas cerâmicas no ano de 2011, projeta-se para o ano de 2015, uma produção anual superior a 600 milhões de metros quadrados (ASPACER, 2012).

Quando se compara o consumo brasileiro de pisos e revestimentos cerâmicos, que gira em torno de $2\text{m}^2/\text{habitante}$, com outros países como Itália, onde cada habitante consome $3,1\text{m}^2$, Portugal com $4,9\text{m}^2$ e Espanha com $5,5\text{m}^2$, percebe-se que ainda existe um grande mercado interno para o setor de pisos e revestimentos no país.

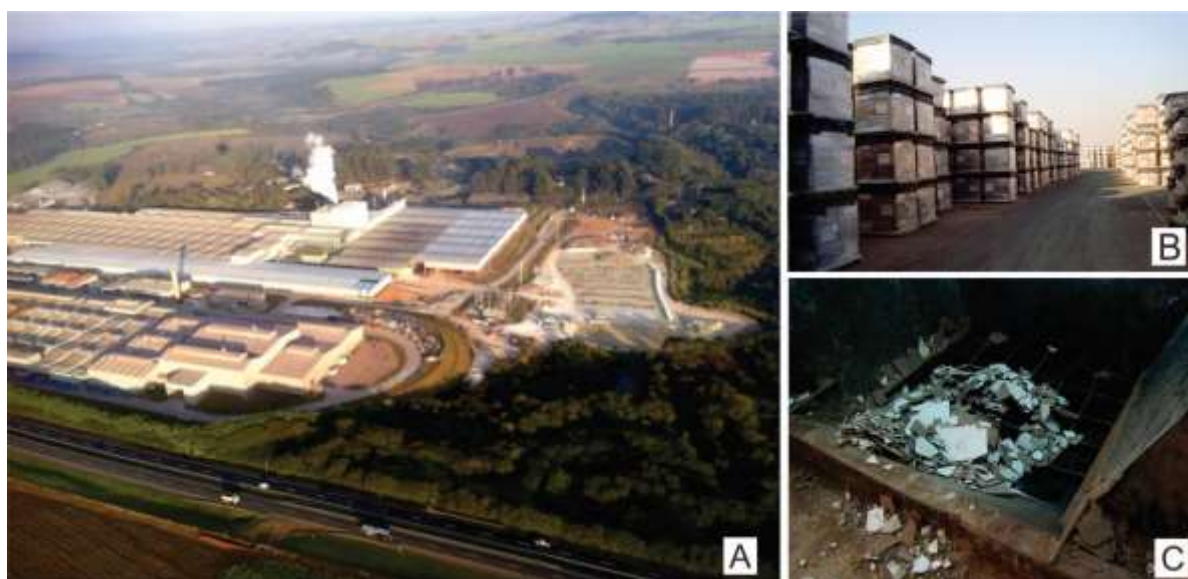


Figura 1.2 - (A) -Visão panorâmica de uma grande indústria da região, com pátio de secagem anexo à direita; (B) -Presença comum de grandes pátios anexos às fábricas de pisos e revestimentos cerâmicos contendo estoques de já embaladas para distribuição no mercado; (C) - Peças quebradas durante o processo de produção que são utilizadas como revestimento nos pisos das estradas.

A preparação das massas cerâmicas é feita utilizando-se dois processos principais conhecidos como Processo Via Úmida e Processo Via Seca. O poder competitivo dos empreendimentos mineiros que integram o PCSG está vinculado com o processo industrial designado como “Processo Via Seca” (Figura 1.3 A e B), que utiliza unicamente a matéria-prima argilosa da Formação Corumbataí. Por ocorrer praticamente em superfície e no entorno

das fábricas, os custos relativamente à extração e transporte desse minério são muito baixos. Outro parâmetro econômico importante é que a secagem realizada naturalmente pelo calor do sol reduz os custos energéticos da secagem do mesmo. Também o processo de moagem a seco, conformação (moldagem das placas), decoração e queima das placas cerâmicas são tecnologicamente mais baratos, considerando a composição mineralógica (mais simples e homogênea) do referido minério (ROCHA,2012).

No segundo tipo de processo conhecido como Via Úmida, a massa cerâmica é resultante da composição de diferentes tipos de minérios que são lavrados e transportados de outras regiões do país para a região do PCSG. Nesse processo não se usa matérias-primas da Formação Corumbataí, mas uma mistura de argilas plásticas (normalmente de várzeas e caulínicas), compostas com outros minérios como talco, filitos, feldspato, carbonatos, entre outros. Essas matérias-primas são moídas e homogeneizadas em moinhos de bola em meio aquoso, com secagem e granulação da massa em “*spray dryer*” (atomizador). A maior vantagem desse processo é a de dispensar o tempo de secagem ao sol, menor produção de poeira, melhor qualidade e homogeneidade dos produtos e preço maior que no primeiro caso. Como desvantagem pode ser apontado um maior custo de produção, dependência de matérias-primas externas, maior custo com energia para secagem de água adicionada no sistema (LIMA,2007) conforme ilustrado na figura 1.3 B.

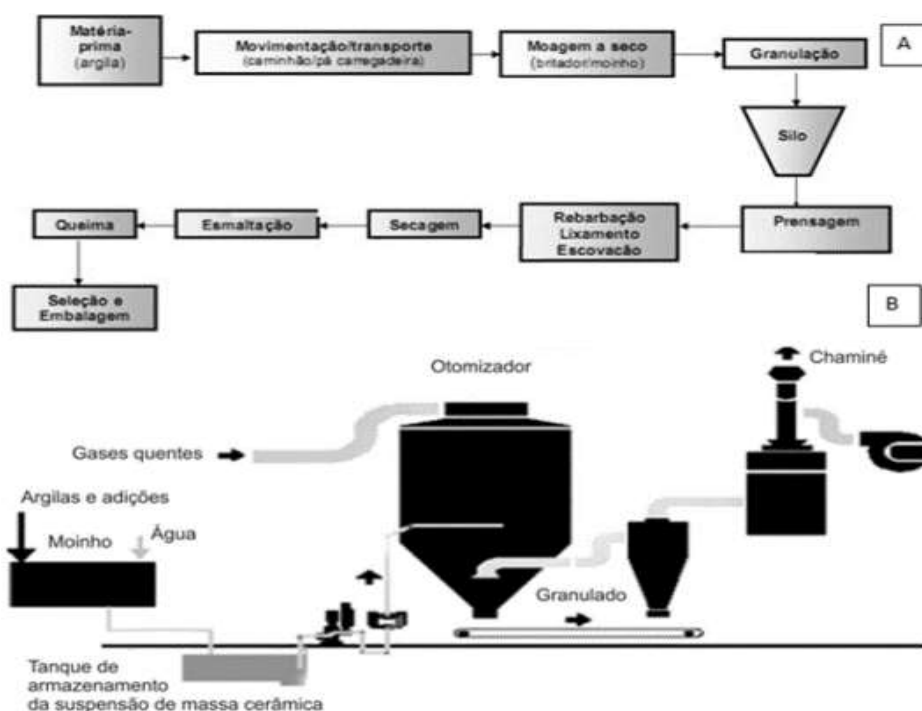


Figura 1.3 - Esquema mostrando os dois principais processos para fabricação de peças cerâmicas; (A) - Processos pelos quais passa o minério de argila (matéria-prima), quando se utiliza o processo via seca; (B) - Sequência simplificada dos processos de fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos por via úmida. Fonte: Modificado de LIMA (2007)

No exterior a maioria das indústrias utilizam o processo Via Úmida. No Brasil, ele sempre foi utilizado no Polo Cerâmico de Criciúma em Santa Catarina, no estado do Paraná e no Polo de Mogi-Guaçu no estado de São Paulo. Segundo a ANFACER (2013), no PCSG, cinco das suas quarenta e três indústrias já adotam o Processo Via Úmida. Quando se considera a produção nacional, o processo Via Seca é o principal com 73% da produção, enquanto que a Via Úmida é secundária com 27% da produção. (CABRAL JR et al., 2013).

Em que pese todas essas condições favoráveis como uma estrutura produtiva já instalada e consolidada, presença de mão-de-obra especializada, reservas de minérios argilosos, esse modelo econômico precisa ser revisto à luz das novas exigências que balizam a economia global, destacando-se entre elas duas que afetam intensamente o PCSG. A primeira, que não faz parte do presente estudo, vincula-se às exigências dos mercados internacionais (competitividade), que exigem a fabricação de linhas de produtos diversificados e utilizando tecnologias avançadas e limpas.

Na outra ponta desse modelo, focando os conceitos de sustentabilidade ambiental e social que devem estar presentes em qualquer atividade de uma cadeia produtiva, está o segundo conjunto de exigências do mercado globalizado, e, nele, se insere o interesse em caracterizar as poeiras minerais presentes na atmosfera do PCSG, principal objetivo do trabalho. As fontes de origem dessas poeiras são analisadas desde o momento em que ocorre a extração do minério, passando pelo sistema de transporte, secagem, preparação da matéria prima e fabricação dos produtos cerâmicos, e, focalizando simultaneamente as várias questões ambientais inerentes à cada uma dessas etapas.

1.3 Principais ambientes geradores de poeiras identificados ao longo da cadeia produtiva de pisos e revestimentos cerâmicos.

1.3.1 Ambiente da mina

No ambiente da mina a capacidade para produzir poeiras e outros danos ao meio ambiente ocorrem durante a realização das seguintes atividades:

- Retirada da cobertura vegetal (decapeamento) da área onde será implantada a frente de lavra e o pátio de secagem (Figura 1.4 A). Essa operação inicial que abrange a limpeza superficial de áreas de vários hectares é realizada com tratores de esteiras que revolvem o solo e arrancam a vegetação da área produzindo quantidades importantes de poeiras. Embora as atividades de mineração estejam contempladas na lei 6938/81 (BRASIL, 2000) que norteia a realização de Estudos e Relatórios de Impactos Ambientais (EIA-RIMA) para abrir e fechar um empreendimento mineiro, tais trabalhos não são realizados de forma sistemática, prejudicando o meio ambiente.



Figura 1.4 - Ilustração sumária dos três principais horizontes ou locais onde são causados danos ambientais nas esferas do ar, vida, solo e água; (A) - Nesse ambiente (da mina) temos o decapamento; retirada da camada de solo; extração e secagem de minério na frente de lavra; (B) - Processos desencadeado pelo transporte do minério da frente de lavra para as indústrias; (C) - Interior das fábricas e seus arredores onde o processo de produção também provoca danos ao meio ambiente. Fonte: Modificado do Relatório IPT (2005).

A retirada das camadas de rochas e de solos sobre o minério (para iniciar a lavra), apesar de pouco espessas na área geram poeiras. Além disso correspondem à porção mais rica em nutrientes orgânicos dos solos prejudicando o cultivo agrícola nas fazendas e sítios da região.

Nas minas em atividades, quando se utiliza o método de exploração em bancada (Figura 1.5 A) utilizado para lavar o minério, requer diferentes tipos de máquinas (tratores de esteiras com lâminas, pás carregadeiras e caminhões) e explosivos (dinamite) para desmonte dos minérios de argila.

Essas operações de lavra provocam entre outros problemas, a geração e emissão de material particulado para a atmosfera. Não raramente, o espaço aberto das cavas atua como coletor de águas do lençol freático que localmente se posiciona nos contatos entre as bases das camadas de cobertura sedimentar recente (Formação Rio claro), e o topo do minério na Formação Corumbataí (Figura.1.5.A).

No caso dessas minas serem abandonadas, (Figuras 1.5 B e 1.6), tornam-se palco para instalação de processos erosivos que provocam aumento da taxa de erosão, assoreamento das cavas das minas, e desmoronamento generalizado dos taludes com destruição da vegetação nativa e/ou introduzida.

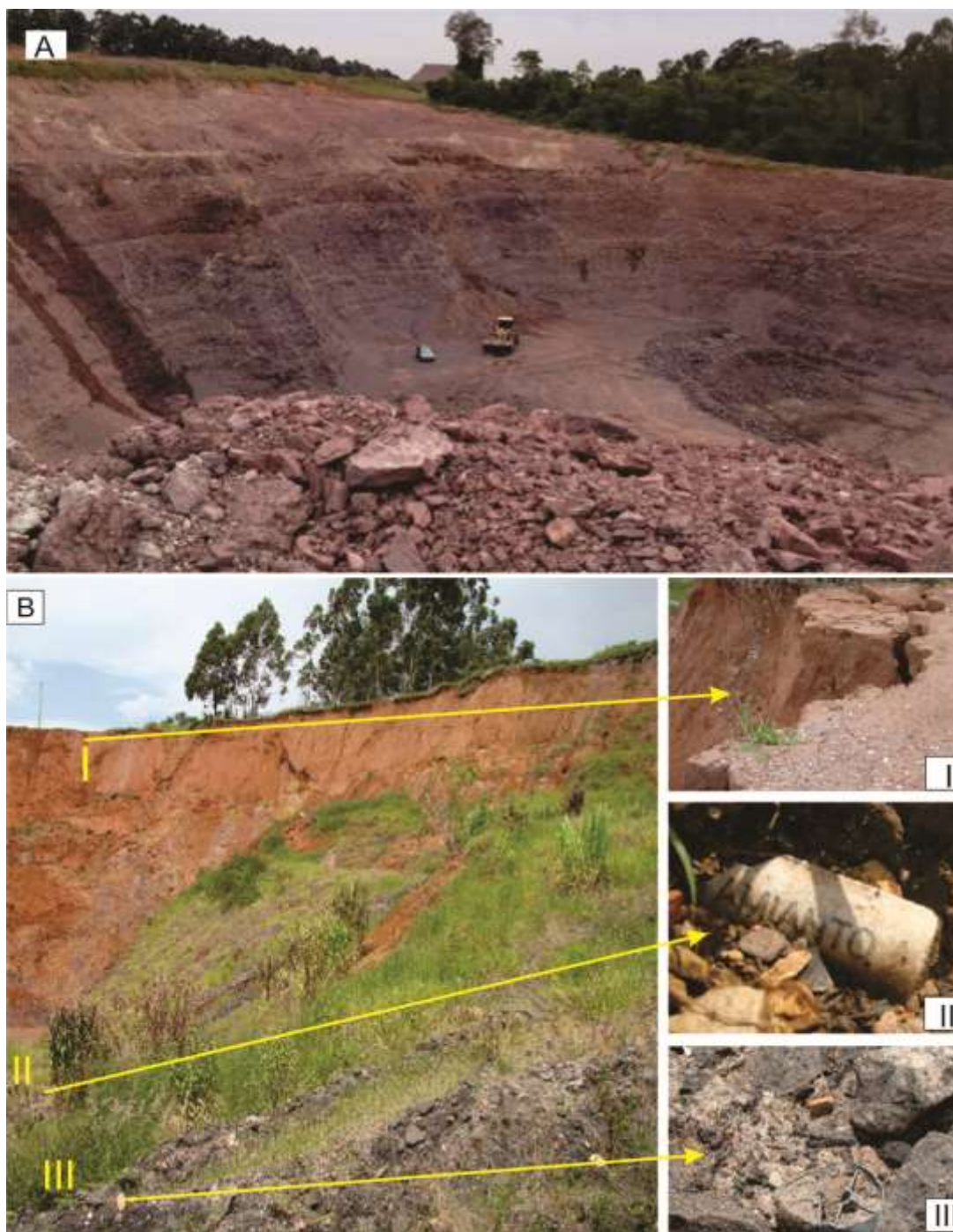


Figura 1.5 - (A) - Água do aquífero da Formação Rio Claro escorrendo pela parede de uma bancada de exploração; (B) -Mina abandonada onde se verifica a instalação de processos erosivos. Em I na mesma figura, pode ser observado extensas fraturas no solo da formação Rio Claro, que a curto prazo se desmoronara; em II, temos o início de deposição de lixo (fragmentos de telhas de amianto), que, continua em III com a deposição de restos de materiais plásticos e de construção.

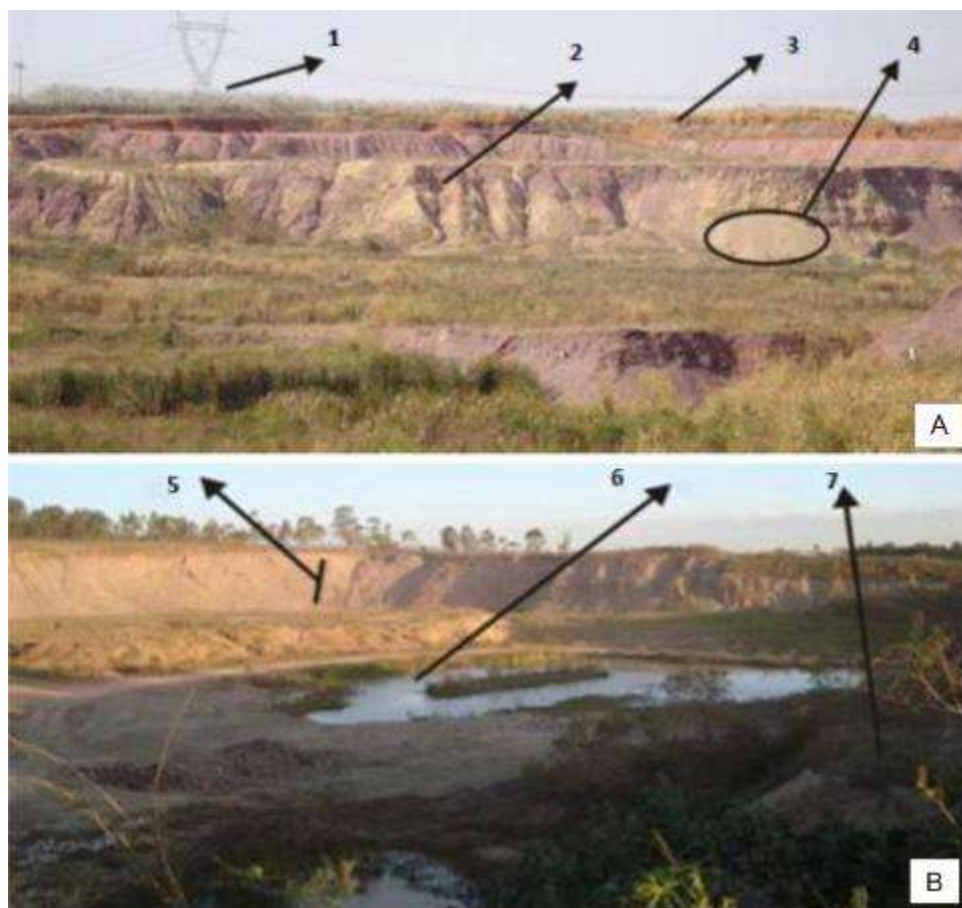


Figura 1.6 - Mina de argila abandonada. (A)- Observar em 1- proximidade entre a torre de transmissão de energia elétrica e a área onde se inicia a cava abandonada com início de erosão; 2 - Verificar nas paredes que definem os níveis de exploração (bancadas), sulcos erosivos diversos, cuja instalação se inicia com feições de ravinamentos, evoluindo para desbarrancamentos e assoreamentos; 3- observar a pequena espessura do solo; 4 - ilustra a concentração por escorregamento de sedimentos nas bases das bancadas; (B)-Observar:em 5- A altura acentuada entre o piso da jazida e a superfície do relevo com riscos de queda de animais e pessoas, além de facilitar o desbarrancamento, com ou sem a participação de processos erosivos; 6 e 7- pequeno lago de água formado, acumulada após o abandono da área.

Ambiente das estradas

Este ambiente corresponde à malha viária composta exclusivamente por estradas de terra nos municípios por onde passam os caminhões que transportam minérios de argilas das minas para as fábricas. Nesse ambiente os caminhões são considerados como importantes agentes de poluição pelas seguintes razões:

- As atividades para transportar o minério são mais intensas no período de maio a setembro, e envolve cerca de 1400 caminhões/dia, com capacidade para transportar 22 toneladas de argila cada um, totalizando cerca de 24.000.000 m³ de minério transportados anualmente. É esse o volume aberto na pedosfera que deve ser creditado para as indústrias do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes em um ano. Se considerarmos que os crescimentos dessas indústrias têm sido de 8% ao ano, e, os projetando para o futuro esses números tornam-se preocupantes (ASPACER, 2012)
- A movimentação de máquinas para extrair e, principalmente, transportar esse volume de minério, que é feita através de estradas de terra na maior parte do percurso, produz grandes quantidades de poeiras. Esse fato, ilustrado na figura 1.7.A permite inferir que

esse transporte afeta a qualidade do ar nas cidades, vilas e fazendas da região, e também das plantações agrícolas e na vegetação conforme ilustra a figura 1.7 B e C.

- A quantidade de caminhões percorrendo uma distância média de 32 km/ dia consumindo 2 litros de óleo diesel/km, consome ao final de um mês cerca de 672.000 litros de combustível. Certamente, na transformação desse combustível em energia para movimentar tal frota, quantidades de CO₂ emitidas para a atmosfera, se somam às poeiras contribuindo ainda mais para contaminar a atmosfera local. Mesmo quando trafegam por estradas asfaltadas não pode ser desconsiderado o volume de emissão de gases e poeiras impregnadas nas caçambas dos caminhões que caem no asfalto quando os mesmos estão carregados, ou retornando vazios para novas operações de transporte.



Figura 1.7 - (A) - Elevação de material particulado (poeira) causado pelo transporte do minério de argila em estradas secundária de fazendas; (B e C) - Aspecto normal da vegetação nas proximidades das estradas que ficam com suas folhas cobertas de poeira.

1.3.2 Ambientes dos pátios de secagem

Correspondem a áreas localizadas tanto nas proximidades do ambiente da mina (próximos das frentes de lavras), como no ambiente da indústria (ao lado da planta industrial). Enquanto que os últimos são propriedades exclusivas das indústrias, os primeiros podem pertencer a empresa mineradoras independentes, especializadas na extração e venda de argilas. Em ambos os casos, as operações com máquinas como retroescavadeiras, tratores e caminhões que espalham e revolvem o minério são os mesmos e também geram poeiras (Figura. 1.8A e 1.8B).

Nos pátios que se localizam nas proximidades das frentes de lavra (Figura 1.8.C) o minério passa por uma pré-secagem, ficando exposto ao sol por dias, semanas ou meses. Durante esse período máquinas e caminhões movimentam esse material para secagem, homogeneização e redução granulométrica. Ainda nesse espaço o minério é amontoado e

coberto para evitar nova absorção de umidade e facilitar o carregamento dos caminhões que o transportam para as indústrias (Figura 1.8B). Todas essas operações contribuem de forma recorrente para impactar os assoalhos dos pátios de secagem e das minas por combustíveis, graxas (que podem afetar a qualidade do produto final), emissão de gases como monóxidos e dióxidos de carbono, e, principalmente poeiras minerais para a atmosfera.

Nos pátios das indústrias a secagem do minério têm a mesma finalidade (retirar a umidade das argilas) e utiliza os mesmos equipamentos, para que esta não fique pastosa durante a moagem para redução granulométrica. Após essa nova secagem, o minério é estocado em pilhas cobertas por lonas ou em depósitos como mostram as figuras 1.8 A e B, para na sequência e isento de umidade, ser moído na granulação adequada e umidificado para a moldagem da peça no início da linha de produção. Esses pátios de secagens apesar de fundamentais para fabricação de revestimentos cerâmicos pelo processo via seca, conforme já mencionado acima, representam uma importante fonte de poeiras emitidas para a atmosfera.



Figura 1.8 - Pátios de secagem e armazenamento de minérios. (A) - pátio de secagem nas proximidades da frente de lavra que é utilizado para secagem prévia do minério antes de ser transportado para a indústria. Durante o tempo em que o minério fica exposto à movimentação de máquinas e do próprio vento, produz apreciáveis quantidades de poeiras; (B) - Preparação do minério para transporte após secagem e estocagem; (C) - vista aérea mostrando a quantidade e extensão dos pátios de secagem apenas em parte da área do Campo do cocho.

1.3.3 Ambiente das indústrias

No ambiente das indústrias, analisou-se apenas as operações capazes de gerar poeiras com a matéria prima estocada para ser manufaturada (Figura.1.9A), e que precisa passar por processos de moagem e britagem para chegar com granulometria uniforme nas linhas de produção (totalmente automatizadas), (Figura.1.9 B) para moldagem das peças cerâmicas (Figura.1.9 C). Na sequência as peças cerâmicas recebem o engobe (Figura.1.9 D) que é uma mistura de caulim com feldspatos e outros aditivos utilizados para cobrir as peças cerâmicas e prepará-las para receberem o esmalte e o esmalte/decoração. Os dois últimos são compostos por fritas que correspondem a vidros especiais moídos, feldspatos, caulim e pigmentos inorgânicos. Estes são utilizados para o acabamento das peças, antes de se processar a queima do produto nos fornos que atingem temperaturas da ordem de 1.150 ° C (ROCHA,2012).

Ao longo da linha de produção pode haver contaminação por esses materiais utilizados nos processos de esmaltação que respigam ou caem no chão das fábricas, junto com fragmentos de peças cerâmicas (raspas cerâmicas), durante as operações de limpeza (lavagem). É importante reconhecer que esses produtos, que na década de 90 do século passado continham metais pesados a exemplo de chumbo (Pb) e Cádmiio (Cd) constituíam, uma fonte de contaminação, pois eram descartados nos solos e lagoas, e chegavam nas drenagens naturais integrantes da bacia do rio Corumbataí. Muitas áreas de solos e aquíferos superficiais da Formação Rio Claro e de outras coberturas superficiais arenosas podem ter sido contaminadas dessa forma, em um passado recente. Informações verbais de vários gerentes que atuam nessas fábricas, atestam que atualmente, a maior parte das indústrias cerâmicas trata as suas raspas e as reutilizam parcialmente no processo industrial, minimizando o efeito deste passivo ambiental.

Após a queima das peças cerâmicas nos fornos é gerado outro material com potencial de contaminação representado pelas peças cerâmicas (piso e revestimentos) que apresentam defeitos (imperfeições e quebras) e são descartadas pelo controle de qualidade (Figura 1.10).



Figura 1.9 - Ilustração das etapas de produção de pisos e revestimentos cerâmicos (A)- Galpão típico construído nas proximidades das indústrias cerâmicas utilizadas para armazenagem da matéria prima seca; (B)- Detalhe de uma esteira transportando minério na linha de produção;(C) - Prensagem e moldagem dos pisos; (D)- Aplicação de engobe para posterior esmaltação da peça;(E) - Vista lateral dos fornos utilizados nos processos de queima dos materiais cerâmicos.



Figura 1.10 - Peças cerâmicas quebradas nas linhas de produção que são descartadas pelas indústrias e utilizadas para cascalhar as estradas de terra dos municípios.

Outro uso ambientalmente incorreto, a utilização de cacos de cerâmica como pavimento para construção de pátios de secagens (Figura 1.11 A) que necessitam de uma base sólida e dura para evitar que durante a passagem das máquinas pesadas utilizadas no processo de secagem, haja afundamentos e misturas do minério com solos ou rochas das formações subjacentes. A depender da escala que este processo detectado durante os trabalhos de campo, está ocorrendo, pode estar havendo impermeabilização de áreas que são importantes para a recarga dos aquíferos da região. Outro fato observado e que poderá, no curto prazo, impactar o meio ambiente da região é a permissão das mineradoras para que as prefeituras utilizem as cavas abandonadas como área de aterro sanitário (Figura 1.11 B).

Enfim, outras fontes de poluição antrópica ou centralizadas pela Biosfera no PCSG como, as emissões que escapam das chaminés das fábricas de revestimentos cerâmicos, o CO₂ emitido pelos milhares de veículos que trafegam pelas rodovias da região, incluindo os mais de mil e duzentos caminhões/dia que transportam minério de argila e veículos utilizados na agricultura, sem esquecer ainda outros tipos de materiais particulados relacionados aos processos de produção agrícola, e outras contribuições de efluentes líquidos, gasosos e sólidos pelas inúmeras indústrias da região, que, apesar de também comprometer a qualidade do ar, não serão abordadas no presente estudo.



Figura 1.11 - (A) - Foto ilustrando a preparação de um pátio de secagem de minério de argila que emprega cacos cerâmicos para fazer a base do pátio. (B) - Cava abandonada utilizada como aterro sanitário nas proximidades da cidade de Santa Gertrudes. Ao fundo observa-se um pátio de secagem em pleno funcionamento no ambiente da mina.

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Considerando a grande concentração e intensidade produtiva das indústrias ceramistas, sua importância socioeconômica e as consequências ambientais inerentes aos empreendimentos dessa natureza e porte em um reduzido espaço geográfico, a presente pesquisa teve como principal finalidade contribuir para caracterizar a composição química e mineralógica das poeiras minerais presentes em quatro ambientes que integram o segmento produtivo cerâmico, para, comparativamente, correlacionar e estabelecer a origem e gênese das poeiras minerais em suspensão na atmosfera do Polo cerâmico de Santa Gertrudes. A motivação para essa abordagem é a potencialidade que os materiais particulados “MP” possuem para afetarem a biosfera (saúde humana, plantas e animais); a pedosfera (solos), a atmosfera (o ar que respiramos), e a hidrosfera (corpos hídricos em superfície e subsuperfície). Considerando que essas esferas atuam de forma interativa para consolidar esse objetivo geral, outro objetivo de natureza específica e/ou intermediária tiveram que ser buscados em diferentes etapas de trabalhos, destacando-se entre outras:

1- Discriminação dos diferentes ambientes vinculados à linha de produção cerâmica capazes de produzirem poeiras minerais.

2- Caracterização dos mecanismos geradores de poeiras nos diferentes ambientes que compõem a linha de produção cerâmica.

3- Determinações das composições mineralógicas e geoquímicas dos elementos maiores e traços presentes nos diferentes ambientes caracterizados como fontes emissoras de poeiras minerais para a atmosfera.

4- Determinação da composição mineralógica e geoquímica dos elementos maiores e traços presentes nos materiais particulados inaláveis (PM₁₀), em suspensão na atmosfera do PCSG.

2.1 Aspectos fisiográficos e geológicos da região estudada

No que concerne à fisiografia, a região que contém o Polo está inserida na bacia hidrográfica do Rio Corumbataí, que deságua no rio Piracicaba, na zona do médio Tietê, e apresenta relevo plano, pouco acidentado (PENTEADO, 1969). O clima atuante na região enquadra-se nos domínios do clima tropical alternadamente seco e úmido (MONTEIRO, 1973). Apresenta dois tipos básicos de cobertura vegetal, classificada como: cerrados e floresta estacional, que atualmente encontram-se praticamente descaracterizadas pela sua substituição por cana de açúcar e pastagens (VELOSO E GOES, 1982). Pedologicamente dominam latossolos ácidos e de baixa fertilidade entre os municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes,

Limeira e Iracemópolis. Geomorfológicamente a área está posicionada na chamada Depressão Periférica Paulista, onde afloram rochas pertencentes à Bacia do Paraná.

As relações cronológicas, nomes, e distribuição areal das diferentes unidades de mapeamento distinguidas na região do PCSG (litotipos e sedimentos inconsolidados da cobertura superficial) podem ser observadas na tabela 2.1 abaixo, e no mapa geológico e de pontos no capítulo quatro. Nessas figuras observa-se que as rochas mais antigas pertencem ao topo do Grupo Itararé, cuja idade de formação aproximada é de 300 milhões de anos (Período Permocarbonífero), enquanto que as unidades mais recentes (formações Superficiais) ostentam idades de formação aproximada de 2.5 milhões de anos até o presente (sedimentos aluvionares e coluvionares).

Tabela 2.1 - Unidades de mapeamento aflorantes na região do Polo Cerâmicos de Santa Gertrudes

Unidades de mapeamento	Território total em Km ²
Depósitos aluvionares	27,4
Cobertura col. Eluvionares	21,5
Terraço Elevado	0,5
Formação Rio Claro	101,4
Formação Itaqueri	1,0
Formação Serra Geral	3,9
Soleiras de Diabásio	149,5
Formação Piramboia	141,5
Formação Corumbataí	437,7
Formação Irati	56,0
Formação Tatuí	63,4
Grupo Itararé	36,3

Fonte Modificado de Relatório IPT (2012)

Entre as várias Formações Geológicas presentes na área e relacionadas na Tabela 2.1, destaca-se a Formação Corumbataí cujas litologias, na sua quase totalidade, representam o minério argiloso (matéria-prima) utilizado pelas indústrias Ceramistas do Polo. A maioria dos pesquisadores que estudaram esta Formação a interpretam como originada em ambientes de planícies de maré há cerca de 260 milhões de anos atrás. A figura 2.1, mostra que tal formação aflora continuamente por mais de 200 km entre as cidades de Rio das Pedras e Santa Rosa do Viterbo, mostrando sua grande continuidade e reservas incomensuráveis de minério. Essa região, literalmente comporta a instalação de centenas de indústrias cerâmicas.

A matéria-prima argilosa mais utilizada é extraída dos primeiros 30 metros do pacote rochoso da formação anteriormente mencionada, que têm espessura da ordem de 100m. Além do minério, a Formação Corumbataí é constituída também por sedimentos finos representados por bancos de argilitos, folhelhos e siltitos, com intercalações menores de arenito muito fino, níveis carbonáticas, *bone-bed* e coquina e silexitos que ocorrem no topo da sequência.

científicas e tecnológicas multidisciplinares ou específicas para o aprimoramento continuado do seu atual modelo econômico.

Tais pesquisas têm gerado importantes conhecimentos em diferentes áreas do saber, destacando-se aquelas concernentes à geologia das argilas (mineralogia, tipos de minérios, diagênese dos sedimentos da formação Corumbataí); ao comportamento dos processos cerâmicos (aditivação de massas cerâmicas, caracterização tecnológica, sazonalidade do minério, moagem, queima e esmaltação). Esse acervo bibliográfico encontra-se consubstanciado no formato de artigos científicos, teses e relatórios de pesquisas. Como exemplo pode ser citado, que nos últimos 15 anos, apenas no Instituto de Geociências da UNESP campus de Rio Claro, foram produzidos mais de 40 trabalhos científicos que foram publicados como teses e artigos em revistas nacionais e internacionais, e apresentações em congressos e simpósios. Na sua maioria são artigos que abordam a geologia e caracterização da matéria prima e seu comportamento quando submetida aos processos de tratamento como secagem, britagem, compressão e queima (MASSON, 1998, ROVERI, 2010), entre outros.

Nesse contexto, merece menção o “Projeto Plataforma (FIGUEIREDO, 1999a) para a Indústria Brasileira de Revestimento Cerâmico”, realizado em 1999. Esse projeto, contando com a participação de várias instituições de pesquisa do estado de São Paulo, com o apoio do PADCT, CNPQ e FINEP, congregando um total de 125 técnicos que levantaram problemas em 24 jazidas, 20 indústrias cerâmicas que foram discutidos em mais de 90 reuniões tecnológicas e técnicas sobre o Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, buscando a elaboração de um modelo metodológico para otimização da produção. Apesar da abrangência, dimensões, qualidade e aceitação do projeto, suas recomendações, relacionadas sistematicamente para cada setor do Polo, não chegaram a se concretizar na prática.

Trabalhos específicos focalizando aspectos ambientais da atmosfera relacionados com fontes naturais como minérios, solos e rochas e antrópicas (mistura de solos, minérios e cacos cerâmicos), tanto para a região como para o Brasil são raros. Por outro lado, publicações avaliando possíveis anomalias químicas na atmosfera decorrentes da industrialização, urbanização e agricultura têm sido produzidas com certa regularidade. Nesse sentido, é importante relatar a contribuição dos trabalhos de Lara et al (2005), Oliveira et al (2012, 2013), que discutem essa questão para a região, analisando a concentração de elementos químicos (maiores, menores e traços) na atmosfera, após coleta em águas de chuvas e materiais particulados.

A relação entre saúde e materiais particulados na atmosfera foi discutida por Arbex et al, 2012 avaliando que as partículas finas geradas durante a queima de biomassa na região de Piracicaba vêm provocando danos respiratórios na população. Complementarmente utilizou-se

como referência os trabalhos de Kondratyiev et al. (2006); e Barcelos (2009), versando sobre poluentes atmosféricos orgânicos e principalmente inorgânicos, como dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e enxofre, e sílica entre outros, mostrando os danos que podem causar à saúde. Da mesma forma publicações científicas como as de Almeida, 1999; Celli et al, 2003; Queiroz et al, 2007 e Melo Junior et al, 2011e, entre outros, supriram parte dos conhecimentos básicos necessários sobre materiais particulados emitidos por mineradoras e construções civis próximos a centros urbanos. Nessa mesma linha, autores abordando especificamente a caracterização química e mineralógica de poeiras minerais na atmosfera, associadas ou não com processos de ressuspensão, tais como Lisboa e Schirmer (2010) e Jensen (2013), enfatizam as condições meteorológicas como fatores importantes na concentração e dispersão de poluentes.

3 REFERÊNCAL TEÓRICO PARA CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA

A presente investigação sobre poeiras minerais na atmosfera do PCSG que pode estar afetando a saúde da população local, necessariamente tem que considerar a importância de outros ambientes naturais como a biosfera, hidrosfera e litosfera. A compreensão de que os processos causais da degradação ambiental nesses ambientes (atmosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera), são controlados pela dinâmica global dos Geossistemas terrestres, requer que tais pesquisas sejam suportadas pela “Teoria Dos Sistemas Naturais”. Autores como Bertrand (1972), Sotchava (1978), Grotzinger e Jordan (2011) e Christopherson (2012), alertam que as pesquisas que consideram o planeta Terra ou suas partes como objeto de estudo, devem utilizar o conceito de Sistemas aqui interpretado como “Um conjunto de entidades com seus respectivos atributos, que apresentam relações interativas tanto entre seus componentes internos como também com os componentes internos das outras entidades, pois, estão organizadas e estruturadas para atuarem em conjunto como um todo complexo e dinâmico com a finalidade de realizarem um trabalho”.

Todos os componentes de um sistema necessariamente desempenham funções induzidas e indutoras importantes para a sua funcionalidade sistêmica que, por sua vez, necessitam de uma fonte de energia para manter constante o fluxo de matéria e energia (entrada e saída), e, assim, garantir sua longevidade, auto sustentabilidade e retroalimentação. Por esse viés, o Sistema Terra é uma entidade natural dinâmica, discreta e constituída de matéria e energia, na qual se processa um encadeamento contínuo de mudanças de forma e conteúdo, coordenados por três subsistemas principais designados como Geossistema do Geodínamo, das Placas Tectônicas e do Clima. Cada um deles é integrado por um conjunto de entidades menores ou subsistemas, ou componentes que estão estruturados e organizados para a realização de trabalhos mútuos focalizados na redistribuição de massa e energia desde as profundezas nucleares/mantélicas até as porções mais superficiais da crosta e seu envoltório gasoso (Figura 3.1).

Quando se trabalha com a teoria Sistêmica é sempre possível identificar e discriminar, a partir de sistemas complexos, outros mais simples que de forma interpenetrativa deles fazem parte, até porque, todo sistema acaba sendo parte integrante (componente) de um sistema maior e mais complexo.

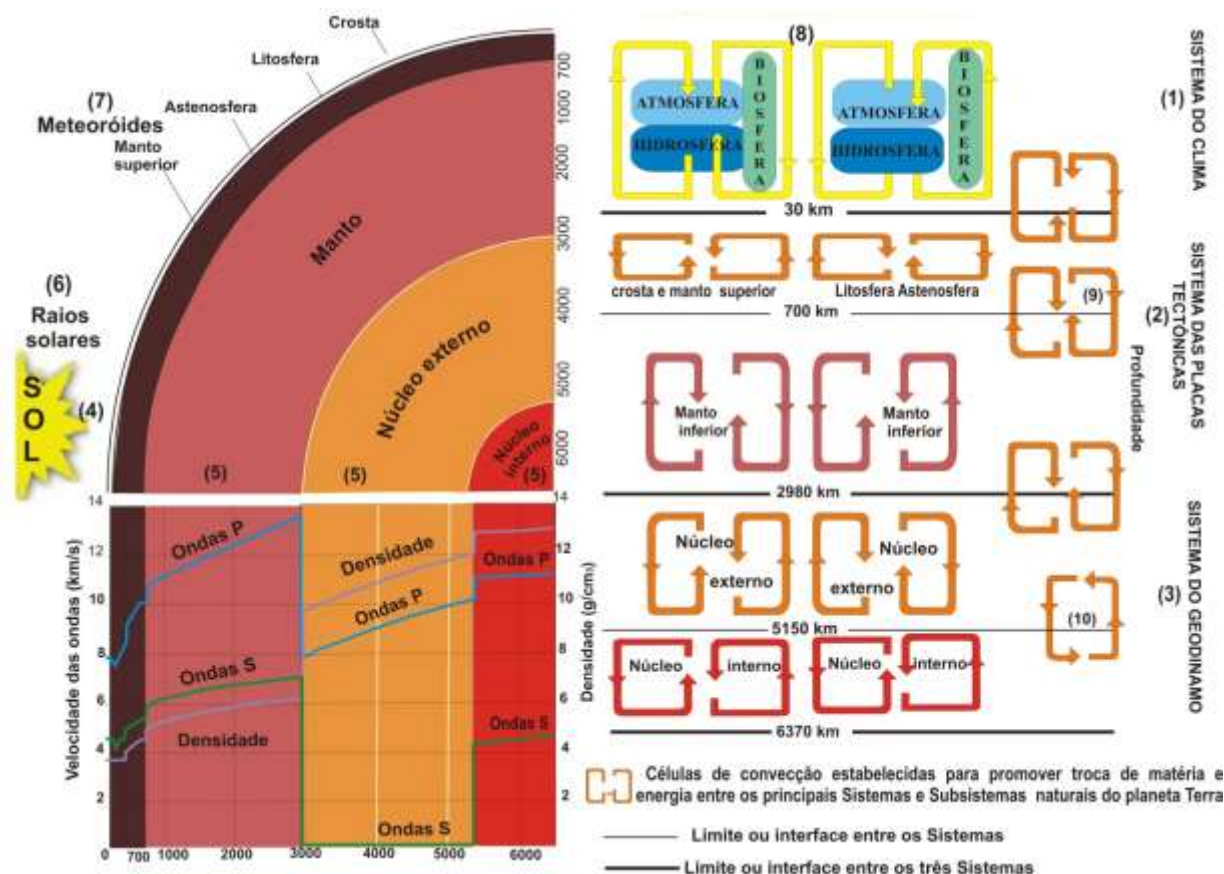


Figura 3.1 - Principais componentes do “Sistema Terra” mostrando as relações de interatividades que ocorrem organizadas nos três Geossistema globais: o sistema do clima (1); o sistema das Placas tectônicas (2); e o sistema do Geodínamo (3), vetorizados pela energia irradiada pelo Sol (4), e pelo interior da Terra (5). A energia solar é responsável pela dinâmica externa do planeta, incluindo o clima e tempo meteorológico (6); A dinâmica interna da Terra é governada pelo calor interno aprisionado durante sua origem e pela radioatividade do seu interior; O calor irradiado pela Terra equilibra o calor interno e o recebido do Sol; Meteoróides transportam massa do cosmos para Terra (7). O sistema do clima envolve grande troca de massa e energia entre atmosfera, hidrosfera, biosfera e com a litosfera (exalação de gases pelos vulcões, erosão e sedimentação). Os organismos vivos, ou a biosfera, ocupam parte da atmosfera da hidrosfera e litosfera (8). No sistema das Placas Tectônicas a litosfera move-se sobre porções do manto mais liquefeito afunda e é arrastada para a Astenosfera, de onde pode ir para o manto inferior e novamente emergir num ciclo convectivo (9). O núcleo externo e o núcleo interno interagem no sistema do Geodínamo que é responsável pelo campo magnético terrestre (10). Fonte: Adaptado e modificado de TEIXEIRA et al., 2009 e Grotzinger (2013)

O sistema Terra pode ser entendido como um componente do Sistema Solar, que, por sua vez, é parte da Via Láctea, que relativamente ao sistema galáctico, também passa a ser um simples componente e assim por diante. Por essa óptica, e, por mais instigante que tenha sido a origem da Terra, os geocientistas consideram que sua estrutura atual é o resultado da atuação interativa dos Geossistemas do Geodínamo (GGD) que deslança os processos que ocorrem na região nuclear; Geossistema das Placas Tectônicas (GPT) que atua no manto, e, Geossistema do Clima (GC), que opera nos domínios superficiais da terra, ou seja, onde estão em contato permanente a atmosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera/pedósfera (GROTZINGER, 2013).

3.1 Caracterizações dos Principais Geossistemas Terrestres

O Geossistema do Geodínamo “GGD” atua na região nuclear do planeta (núcleo interno e externo), entre as profundidades de 2890 km até 6370 km. Sua principal função é manter a integridade do campo magnético terrestre (o escudo protetor da Terra) contra os ventos solares carregados de radiações, raios cósmicos e corpúsculos ionizados que são letais para a existência e preservação da vida. É formado principalmente pela ação de correntes convectivas que agitam os fluidos ricos em ferro e outros elementos químicos siderófilos (que possuem afinidade para permanecerem no estado metálico ou formarem ligas com o elemento ferro), como Os, Ir, Pt, Mo, Ni, Co, Au, Ta, Ge e S que são condutores elétricos, formando um Geodínamo no núcleo externo do planeta, razão pela qual também é designado como magnetosfera. Esses elementos (siderófilos), concentrados no núcleo do planeta (Figuras 3.1 e 3.2), conduzidos pela ação de processos geológicos diversos como magmatismo, metamorfismo, tectonismo, mobilizam-se convectivamente para irrigar com elementos químicos mais densos, regiões menos profundas (manto e crosta), que naturalmente são constituídas pela combinação de elementos químicos menos densos. Do mesmo modo, a região nuclear recebe e incorpora os elementos químicos siderófilos mais densos que retornam convectivamente dos domínios superiores (GROTZINGER, 2013).

O Geossistema das Placas tectônicas (GPT) atua em uma região que vai desde a superfície terrestre (crosta continental e oceânica), até os limites profundos do manto inferior que corresponde ao início do núcleo externo nas profundezas de 2890 km. Nessas regiões profundas predominam materiais geológicos de natureza ultrabásica ricos em Mg, Fe, Ni e também elementos químicos calcófilos (preferência para formar ligações químicas com o enxofre), como Pb, Zn, Cu, Mn, Ag, V, Sr, Ba, Ta e Hf entre outros (Figura.3.2). Ações sistêmicas dos processos geológicos que operam nessas profundezas (GPT) provocam intensas reações entre os componentes mantélico de natureza sólida, líquida, gasosa e em fusão, que ascendem em volumes consideráveis, e trazem com eles para as regiões superficiais (manto superior e crosta), os elementos químicos acima referidos. São esses processos que permitem a formação de jazidas minerais de elementos calcófilos próximas da superfície possibilitando sua exploração (Figura 3.2)

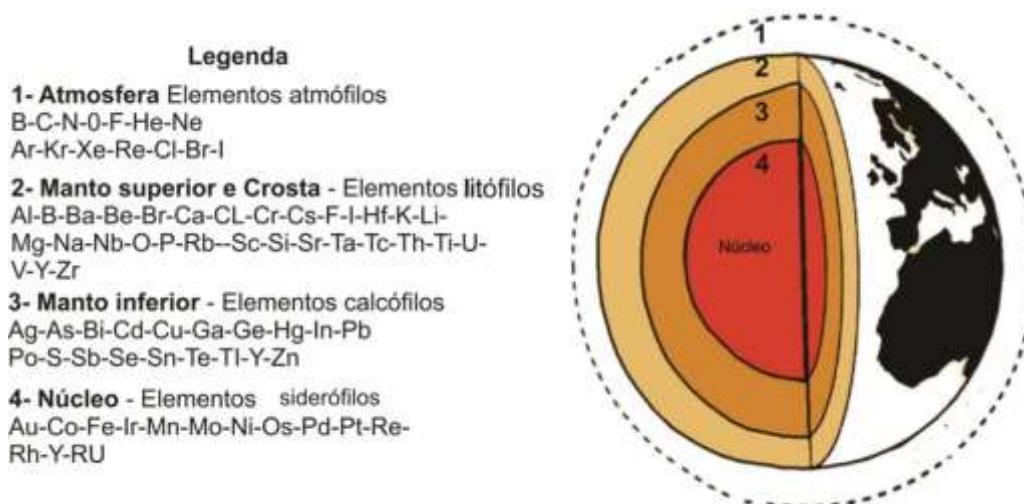


Figura 3.2 - Localização das famílias geoquímicas no interior da Terra. Certos elementos podem ser encontrados em diferentes grupos, ao passo que outros pertencem a uma só família. Assim S, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, In, Sb, Te e Bi, são exclusivamente calcófilos, enquanto que Os, Ir, e Pt, são exclusivamente siderófilos. Durante a atuação de processos geológicos balizados pela dinâmica interna como fusão das rochas e movimentação das placas tectônicas e também por processos controlados pela dinâmica externa (energia Solar), como erosão diagênese formação de rochas sedimentares e paisagens, são criadas as condições para que haja fluxo de elementos entre os diferentes reservatórios geoquímicos. Fonte: Adaptado de POMEROL et al (2013)

O domínio superior do manto contém as rochas ígneas básicas, alcalinas, rochas metamórficas, sedimentares e os solos. Correspondendo à porção rígida e quebradiça da Terra, essas rochas possuem uma espessura média de 100 km, e, formam a envoltória externa do Planeta que é designada como Litosfera (esfera das rochas). Ela é constituída por 12 grandes placas (placas Litosféricas ou Placas tectônicas) que estão continuamente em movimento, migrando desde alguns milímetros até mais de duas dezenas de milímetros por ano. A energia necessária para garantir essa mobilidade é de origem interna, e, como já mencionado, também é utilizada na formação das cadeias montanhosas, de diferentes tipos de rochas, e para afastar os continentes além de outros fenômenos como terremotos e tsunamis. De maneira geral, as rochas dessa região são formadas caracteristicamente pela combinação de vários elementos químicos designados como litófilos porque possuem afinidade por ligações com oxigênio, podendo citar entre outros elementos o P, S, H, Si, Ti, Al, V, Mn, O, B li, Na, K, Mg e Ca. A combinação estrutural desses elementos químicos em condições enérgicas de temperatura e pressão levam à formação de rochas com composições mineralógicas e químicas definidas e características para essa região como rochas graníticas, basálticas, silício-aluminosas e solos já nos domínios superficiais (GROTZINGER, 2013)

Parte importante dos processos geológicos vulcânicos, tectônicos, metamórficos e digenéticos entre outros que ocorrem nesses domínios, já interagem diretamente com o “Geossistema do Clima”. Mas, é na cobertura superficial do planeta onde as rochas estão se alterando para solo (litosfera/pedósfera), que essa interação é mais efetiva conforme pode ser

observado na Figura 3.1. Com algum pormenor, descreve-se a seguir o Geossistema do Clima que é onde ocorreram os trabalhos investigativos que consubstanciam a presente pesquisa.

Geossistema do Clima (GC) atua em todos os domínios superficiais e externos do planeta que compõem as esferas das águas (hidrosfera), da vida (biosfera), do ar (atmosfera), dos solos (pedosfera) e das rochas quando intemperizadas e expostas na superfície terrestre (pedosfera/litosfera.). Utilizando basicamente a energia solar, essas esferas ou subsistemas são extremamente dinâmicos e reativos. Ações interativas e sistêmicas envolvendo simultaneamente todas elas condicionam globalmente as temperaturas, as chuvas, os ventos, a nebulosidade, a formação das rochas sedimentares, o intemperismo das rochas, os processos digenéticos, a formação dos solos, e, principalmente, o desenvolvimento das espécies viventes. Durante a operacionalização desses fenômenos e eventos, ocorrem fluxos de matéria e energia de uma esfera (reservatório geoquímico) para outra. Essa concepção é utilizada na presente pesquisa para analisar o transporte de poeiras minerais da litosfera/pedosfera para a atmosfera, da atmosfera para a pedosfera, hidrosfera e biosfera, razão pela qual, as referidas esferas serão ressaltadas nas descrições a seguir.

A litosfera e/ou a pedosfera, com profundidades variáveis entre zero até várias centenas de metros, recobre cerca de 30% da superfície total do Planeta que está em constante mutação, pois interage diretamente com o GC. Quando a referida superfície é constituída por camadas de solos derivada das suas próprias rochas subjacentes intensamente intemperizadas ela é designada como pedosfera, e, representa uma mistura de materiais orgânicos, organismos vivos, água, ar, minerais como quartzo, micas, óxidos de ferro e manganês, calcita e argilominerais. Quando tal cobertura é dominada por rochas de natureza diversa apresentando diferentes graus de intemperismo (alteração) ela é designada de litosfera.

Um bom exemplo para explicar as reações que ocorrem simultaneamente no G.C quando a pedosfera/litosfera ocupa centralidade no processo, é o fato que as variedades litológicas, mineralógicas, químicas e físicas dessas duas esferas, condicionam entre outros fenômenos à formação de diferentes tipos de relevos, solos, plantas e paisagens (desérticas glaciais), que por sua vez voltam a afetar o clima e também a maneira pela qual a energia solar é recebida e irradiada de volta para a atmosfera. Quando ocorre irradiação de energia, a pedosfera transfere água por evaporação para a atmosfera, que, ao retornar para a pedosfera/litosfera como chuva, remove parte dos materiais particulados em suspensão atmosférica, e, simultaneamente, interfere na umidade do solo, no fluxo de água subterrânea (hidrosfera), na vegetação (biosfera), e, enfim afeta a temperatura da superfície do planeta. Um segundo exemplo para mostrar a existência de interações entre dois Geossistemas distintos (GPT e GC), pode ser ilustrado pelas atividades vulcânicas que dependem da energia interna do planeta (movimentação das Placas Tectônicas “GPT”. O processo

de vulcanismo concentra aerossóis na estratosfera (GC) interferindo na temperatura e composição química da atmosfera, que, por sua vez pode bloquear a luz solar e provocar uma queda na temperatura global causando perturbações diversas no clima do planeta (GROTZINGER, 2013)

Um terceiro exemplo mostrando a influência interativa do GC no GPT envolve fluxo de materiais da litosfera/pedofera (superfície) para profundezas mantélicas. Nesse processo o Geossistema do Clima age primeiro e intemperiza, erode e transporta os solos e rochas expostos em superfície. Para tanto ele utiliza simultaneamente variações de temperaturas, precipitações pluviométricas, umidade do ar, elementos químicos e sedimentos transportados pelos ventos (atmosfera), pelos sistemas de drenagens (hidrosfera) entre outros processos geológicos. Dessa forma chegam aos oceanos e são reinjetados no manto (fluxo de materiais do G C para o GPT) através das zonas de subducção que são controladas pelo GPT. A interação pode continuar durante o afundamento das placas tectônicas, pois esses sedimentos podem seguir dois caminhos distintos. No primeiro caso são metamorfisados e/ou fundidos nas porções rasas da crosta, onde poderão constituir corpos magmáticos subvulcânicos, e, nesse caso, conduzidos por processos de exumação e vulcanismo (fluxo de materiais do GPT para o G C) poderão constituir novas cadeias de montanha, e, iniciar um novo ciclo de produção de sedimentos e outros materiais produzidos pelos processos erosivos. No segundo a fusão desses sedimentos pode ocorrer em profundidades mantélicas, quando então processos de segregação poderão disponibilizar os constituintes mais pesados para afundarem em direção ao núcleo (fluxo de materiais do Geossistema das placas tectônicas para o Geodínamo). Durante esse mesmo processo de fusão em profundidade pode haver flotação dos elementos leves e conseqüente ascensão por correntes de convecção possibilitando o retorno a superfície terrestre através de vulcanismo. A figura 3.3 representa um modelo integrado que rotineiramente é utilizado em estudos ambientais para mostrar a diversidade dessas interações que conforme exemplificado ocorrem sempre que matéria e energia escoam entre as esferas componentes de Geossistemas (GROTZINGER, 2013).



Figura 3.3 - O sistema do clima terrestre envolve interações complexas entre muitos componentes resultando em fluxos de elementos químicos (matéria) entre as esferas (biosfera, atmosfera, litosfera/pedósfera) 1- vulcões transferem gases, aerossóis e poeiras da litosfera para a atmosfera. O vento leva poeira para a atmosfera e a gravidade traz de volta. A evaporação e a precipitação transportam grandes quantidades de águas entre a atmosfera e a superfície da Terra. Fonte: Extraído de GROTZINGER (2013).

A **Hidrosfera ou esfera d'água** cobre 70% da superfície do planeta e inclui todas as águas presentes no Sistema Terra que se somadas atingem um volume de 1,46 bilhões de km³. Essas águas que representam um gigantesco depósito de umidade utilizam principalmente a energia solar para controlar seus diferentes estados físicos, quimismo e transporte em escala global de uma esfera para outra através de processos de vaporização, evapotranspiração, sublimação e condensação, são essenciais para o clima. Quando na forma de água líquida em superfície, utiliza a energia potencial para fluir através dos substratos litológico-pedológicos (GROTZINGER, 2013). Esses processos tornam a hidrosfera muito eficiente para mobilizar e depositar fluxos de materiais entre as demais esferas do clima e também com os componentes do GPT. Um bom exemplo dessa eficiência é quando diferentes tipos de águas se infiltram nos solos e nas rochas para formarem aquíferos subterrâneos e escoarem superficialmente como rios e córregos que drenam e irrigam todos os continentes. Em ambas as situações, essa mobilidade provoca, erosão, carreamento e deposição de materiais. Tais processos interferem com a composição (química e física) dos solos, das águas, das rochas e tipos de vegetação, entre outras. Também merece menção as águas que nos fundos oceânicos acessam as partes superiores do manto, onde se aquecem, e, após solubilizarem parte das rochas aí presentes e extraírem parte do seu calor e elementos químicos, retornam jorrando através das fumarolas nos fundos oceânicos.

Em síntese toda a água transportada e transferida dos continentes e oceanos para a atmosfera, é devolvida na forma de chuvas e neves para os continentes e oceanos caracterizando o chamado "Ciclo Hidrológico". É dessa forma que o ciclo hidrológico garante a mobilidade de águas, elementos e compostos químicos nelas contidos, para todas as esferas do G.C. e também para o

GPT. A figura 3.4, mostra esquematicamente os volumes de água transportados durante um ciclo hidrológico completo.

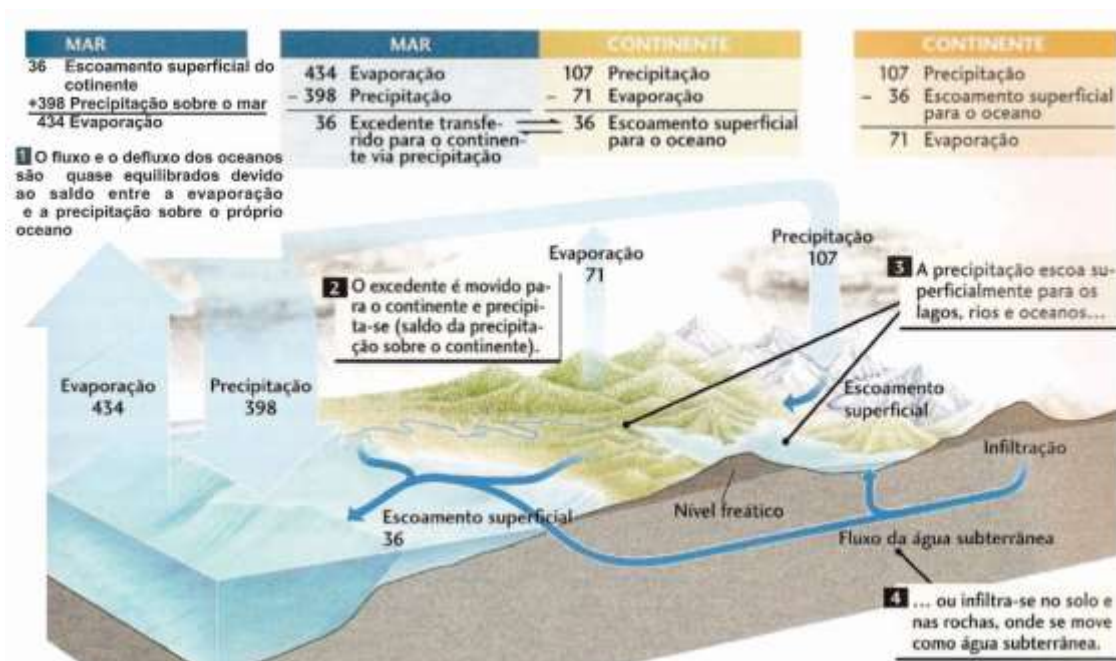


Figura 3.4 - Movimento global que as águas fazem através da crosta terrestre, atmosfera, oceanos, lagos e rios constituindo o Ciclo Hidrológico. Os números são referentes aos volumes de água (em milhares de quilômetros cúbicos), que flui entre os reservatórios e esferas onde a água vai para a atmosfera pela evaporação dos oceanos e é contrabalaneada pela água ganha pelo escoamento superficial dos continentes pelas chuvas sobre os próprios oceanos. Fonte: Grotzinger, (2013).

Considerando os objetivos do trabalho, identificou-se na área várias ações relevantes centralizadas pela hidrosfera, citando-se entre outras, as enxurradas que transportam minerais, fragmentos de rochas e pisos cerâmicos que pavimentam as estradas, para os rios, córregos e lagos da região, conforme ilustra a figura 3.5. Outros exemplos são às partículas sólidas muito finas que permanecem em suspensão na atmosfera que podem, por ação das chuvas, retornar para a atmosfera e biosfera.



Figura 3.5 - Materiais constituídos por mistura de cacos cerâmico com os solos e rochas que pavimentam as estradas da região do PCSG, transferido por enxurradas para o leito do Rio Corumbataí.

A biosfera é o local onde a totalidade das esferas componentes do Geossistema do clima e subordinadamente alguns componentes do Geossistema das Placas Tectônicas estão presentes atuando de forma interativa e sistêmica. Nesse espaço único, desenvolveu-se o homem e as mais de um milhão e quinhentos mil espécies viventes atualmente conhecidas e disseminadas planeta afora (GROTZINGER,2013), possuem papel importante para escoar matéria e energia entre os componentes dos diferentes Geossistemas, sendo mais eficiente nos domínios do GC. Um exemplo simples para ilustrar esse escoamento, com a biosfera no papel principal, pode ser observado na vegetação que absorve oxigênio e radiação da atmosfera; água e elementos químicos da hidrosfera; sais minerais dos solos e rocha (pedosfera/litosfera), e, que após processá-los os devolvem para realizar a fotossíntese, retirando o CO₂ da atmosfera e o compartilhando com a biosfera e litosfera.

Outro exemplo é dado pela diversidade de organismos que interagem com a atmosfera absorvendo e/ou liberando gases de efeito estufa como dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) para a atmosfera, também retiram matéria e energia do solo e das rochas (litosfera/pedosfera), pois, necessitam de nutrientes como potássio, nitrogênio, fósforo, cálcio e ferro que estão presentes nos minerais. Um terceiro exemplo de importância capital para todos os componentes sistêmicos, envolvendo escoamento de matéria e energia na biosfera são as ações desempenhadas pela Antroposfera. Considerada como a esfera do homem no interior da biosfera, ela interage com todas as esferas naturais do GC que atuam na biosfera. Um exemplo de interferência humana na litosfera/pedosfera que supera qualquer outro processo natural é o fato que apenas nos últimos 5000 anos, o homem foi capaz de rebaixar a superfície litosférica em 360m. Esse poder abrasivo é 10 vezes superior à capacidade erosiva de todas as geleiras e rios que atuando juntos, necessitariam de cerca de 1.000.000 de anos para remover essa mesma quantidade de sedimento (GROTZINGER, 2013). Essa rápida erosão antrópica além de impedir a formação de sedimentos e rochas sedimentares, que são reservatórios importantes, para a captação e estocagem de água e produção de alimentos, também compromete as taxas de sedimentos naturalmente transportados pelas esferas da água e do ar em quantidades compatíveis com aquelas requeridas nos processos de subducção das placas tectônicas para formar as cadeias de montanhas, e rochas sedimentares e ígneas. Um segundo exemplo registrando a interferência humana na atmosfera, é devido à produção antrópica de elementos e compostos químicos, como carbono e gases que contém enxofre, entre outros, que, fluem para a atmosfera e criam condições para a produção de chuvas ácidas e aquecimento global, que, por sua vez, podem provocar extinções em massa da vida animal e vegetal (biosfera), além do envenenamento dos solos e rochas (pedosfera/litosfera), da água (hidrosfera) e do ar (atmosfera).

A atmosfera ou esfera do ar têm sua origem e evolução entrelaçada com a evolução e a origem do planeta iniciada há mais de 4 bilhões de anos atrás. Quando atingiu na troposfera/mesosfera a composição química de 78.08% de nitrogênio, 20.95% de oxigênio,

(0,036%) de dióxido de carbono, 0.6% de hidrogênio além de menores quantidades de argônio, vapor d'água e ozônio (O_3^+), além de outros elementos mostrados na tabela 3.1, teve início a **“era dos homens”**. Esse invólucro gasoso com massa total equivalente a menos que um milionésimo do planeta, com menos de 1% do diâmetro terrestre e cerca de 1000 km de espessura mantidos pela atração gravitacional do planeta, está estruturada em camadas esféricas relativamente concêntricas superpostas, diferenciadas entre si pela pressão, temperatura e composição química (Figura 3.6). Designadas como troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera, representam componentes interativos da atmosfera e do Geossistema Climático (BARRY e CHORLY, 2013). Como tal, correspondem a domínios materiais e energéticos distintos, e, com relações sistêmicas entre si para cumprir a missão de redistribuir massa e energia para manter a atmosfera em equilíbrio. Descrevem-se a seguir com algum pormenor as duas camadas basais da Atmosfera onde foram coletados os utilizados no presente estudo.

Tabela 3.1 - Composições química média da atmosfera considerando o ar seco junto à superfície.

Componente	Fórmula Química	Concentração (volume)	Unidades
Nitrogênio	N ₂	78.08	%
Oxigênio	O ₂	20.95	%
Argônio	Ar	0.93	%
Neônio	Ne	18	ppm
Hélio	He	5	ppm
Hidrogênio	H ₂	0.6	ppm
Xenônio	Xe	0.09	ppm
Vapor d'água	H ₂ O	0 a 4	%
Dióxido de Carbono	CO ₂	400	ppm
Metano	CH ₄	1.7	ppm
Óxido Nitroso	N ₂ O	0.3	ppm
Ozônio	O ₃	0.04	ppm
Partículas	-	0.01	ppm
Clorofluorcarbonetos	-	0.0001	ppm

Fonte: PROCLIRA (2010).

A **troposfera** (esfera das misturas) é a parte basal da atmosfera que hospeda a maioria da biodiversidade do planeta. Com uma espessura média de 11 quilômetros que é a distância entre a superfície da litosfera/pedofera do planeta até o limite inferior da estratosfera, constitui a camada menos espessa da atmosfera. Apesar disso, ela concentra entre 80 e 90% da massa total da atmosfera, incluindo a maior parte das nuvens, tornados, chuvas, trovões, poluentes e a quase totalidade do vapor d'água (que pode chegar a 4% nos locais mais úmidos) presente na atmosfera. Aquecida pela radiação solar, sua temperatura média cai de 15°C na superfície para -60°C nos limites com a estratosfera, ou seja, uma diminuição de 6.0°C por quilômetro na baixa troposfera e 7°C na alta troposfera (GROTZINGER, 2013).

Esses gradientes de temperatura que diminuem com o aumento da altitude e despressurização da troposfera, ilustrado na (Figura. 3.6), criam mecanismos de convecção, que faz o ar mais aquecido e leve na superfície ascender para as regiões mais altas e frias, e, o ar mais frio e pesado no topo da troposfera descer para a superfície, provocando em superfície os efeitos conhecidos como turbulência.

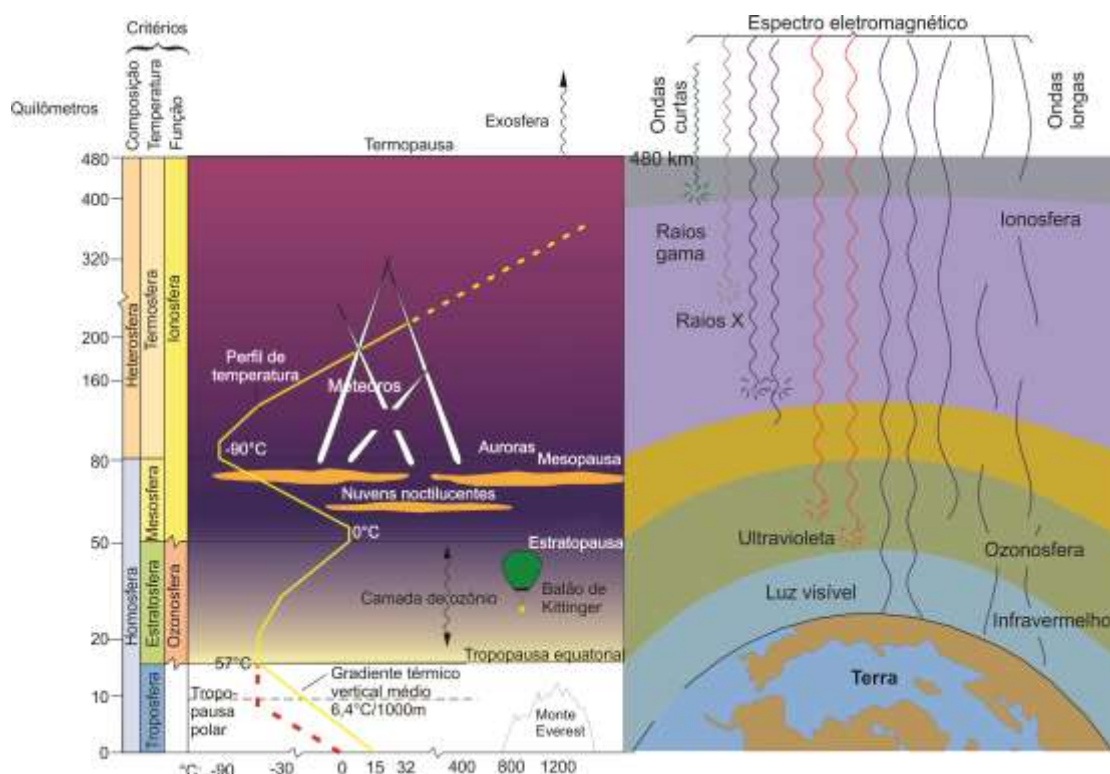


Figura 3.6 - Diferentes divisões da atmosfera baseadas na sua composição, propriedades elétricas, variação térmica ou da temperatura (troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera). Fonte: Modificada e adaptada a partir de Pomerol e Lagabrielle (2013)

De maneira semelhante às maiores temperaturas atingidas em superfície na região do equador provocam a formação de correntes de convecção ascendente de calor que vão em direção às regiões polares. Nessa trajetória, à medida que se aproxima das regiões polares, o ar torna-se cada vez mais frio e denso e mergulhando para a superfície gelada e, a partir dela, migrando de volta para a região equatorial. Adiciona-se a isto o movimento de rotação da Terra que produz o efeito “Coriolis” e os desviam para a direita no hemisfério norte e para a esquerda no hemisfério sul, configurando os principais cinturões de vento, que, literalmente varrem toda a superfície do planeta interagindo (redistribuindo matéria e energia) com todas as esferas componentes do GC e algumas do GPT (GROTZINGER, 2013)

A **Estratosfera** é a camada que se sobrepõem à troposfera onde os ventos são mais constantes e as temperaturas mais uniformes se estendendo até 55 km de altitude.

No seu limite inferior (variável até 20km de altitude) a temperatura é praticamente constante (isotérmica) razão pela qual é designada como tropopausa. Acima da tropopausa a temperatura aumenta gradativamente por conta da presença do ozônio (O_3) que atua como um escudo protetor na absorção da radiação ultravioleta que é letal para a biodiversidade do Planeta. Essa energia calorífica é dirigida de forma a aquecer as suas partes basais, mostrando um formato oposto ao observado na troposfera que é aquecida de baixo para cima (calor emitido pela superfície terrestre) (CHRISTOPHERSON, 2012).

Na Mesosfera, Termosfera e Exosfera respectivamente presentes entre as altitudes de mais ou menos 50 km até 80 km; 80 km até 500 km e acima de 500 km de altitude a temperatura após aumentar de -60°C para 0°C volta a decrescer até -90°C e então à medida que se afasta da Terra, passa a aumentar gradativamente atingindo valores acima de 1000°C devido a presença de oxigênio atômico, gás que absorve a energia solar em grande quantidade. A figura 3.6 ilustra as principais propriedades e comportamento físico químicos das camadas acima mencionadas

3.2 Geossistemas e Ciclos Geoquímicos: Implicações para a compreensão dos mecanismos de poluição ambiental

Vimos que os Geossistemas terrestres atuam em domínios físico-químicos distintos que estão presentes tanto no meio endógeno como no meio exógeno. Nesses ambientes os elementos químicos se combinam e formam materiais característicos no estado sólido e líquido como as ligas de ferro-níquel que estão presentes respectivamente no núcleo interno e externo (GGD); sólido e no estado de fusão como os materiais sólidos e magmas presentes no manto e na base da litosfera; no estado sólido como os minerais e rochas da litosfera (GPT); ou no estado líquido como a água e o mercúrio na crosta; ou ainda no estado sólido (poeiras e minerais), gasoso e/ou fluidal como os gases e água comumente presentes na atmosfera, hidrosfera, biosfera e pedosfera/ litosfera(GC). Muito bem definidas, essas regiões, são consideradas como os reservatórios geoquímicos da Terra (Figura 3.2), e são ativadas e controladas pela dinâmica dos Geossistemas que no decorrer do tempo geológico, criam as condições para disponibilização, mobilização e transferência de elementos químicos de um Reservatório Geoquímico para outro, ou, da área de atuação de um Geossistema para outro, garantindo, por exemplo, a presença de elementos típicos da região nuclear na Litosfera, ou vice-versa. Esses fluxos de elementos químicos, conduzidos por ações sistêmicas de um reservatório geoquímico para o outro, que formalmente “representa o itinerário esquemático seguido pelos elementos químicos que passam sucessivamente por diferentes reservatórios geoquímicos, e, portanto, por diferentes condições geológicas, até reverterem á suas posições de origem, é definido como Ciclo Geoquímico”. O maior ou menor tempo que um determinado elemento químico permanece em um reservatório geoquímico antes que seja removido para outro é chamado de “tempo de residência ou permanência”, que é calculado dividindo a quantidade total dos elementos presentes no sistema natural (reservatório geoquímico) em equilíbrio, pela quantidade do elemento que entra ou sai (fluxo) do sistema. (POMEROL e LAGABRIELLY 2013).

O longo tempo de permanência (residência) do sódio no oceano, que é de 48 milhões de anos, é explicado em função de sua alta solubilidade (dificuldade de precipitar), alta capacidade de armazenamento dos oceanos como reservatório Geoquímico, e também porque os rios transportam pouco sódio do continente para os oceanos (pequena taxa de entrada e saída). Já o elemento ferro

presente nesse mesmo reservatório têm um tempo de residência de apenas 100 anos, pois é praticamente insolúvel nesse ambiente (precipita como hidróxido) e o volume de ferro transportado pelos rios que chega aos oceanos apesar de relativamente alto, esbarra na grande capacidade de armazenamento desse reservatório. (GROTZINGER e JORDAN, 2013).

Na atmosfera, que é um reservatório Geoquímico de pequena capacidade de armazenamento, o tempo de residência dos elementos é menor do que nos demais repositórios, (Figura. 3.7) onde o tempo de saída e entrada de material é relativamente maior. Os volumes de entrada e saída de carbono, elemento emblemático nas mudanças climáticas, nos seus quatro repositórios principais pode ser observado na figura 3.8, lembrando que o seu tempo de residência nos oceanos é de 1500 anos; no continente é de 16 anos incluindo a biosfera, pedosfera e litosfera; e do dióxido de carbono na atmosfera que é de cerca de 3 anos. (GROTZINGER e JORDAN, 2013).

A importância desse conceito reside no fato que os mesmos mecanismos sistêmicos que deslancham processos diversos como magmatismo, metamorfismo, diagênese, terremotos, processos hidrológicos e climáticos entre outros que são controlados pelos Geossistemas, também respondem pela redistribuição de matéria e energia entre os diferentes reservatórios geoquímicos, incluindo os materiais que poluem as referidas esferas. Isso é um complicador pois os Geossistemas não reconhecem a diferença entre os materiais de origem natural com outros como aerossóis, *smog* fotoquímico industrial, gases e poeiras entre outros materiais particulados, incluindo energia (produzidos pela biodiversidade terrestre) e os transportam para todas as esferas que integram o Geossistema climático.

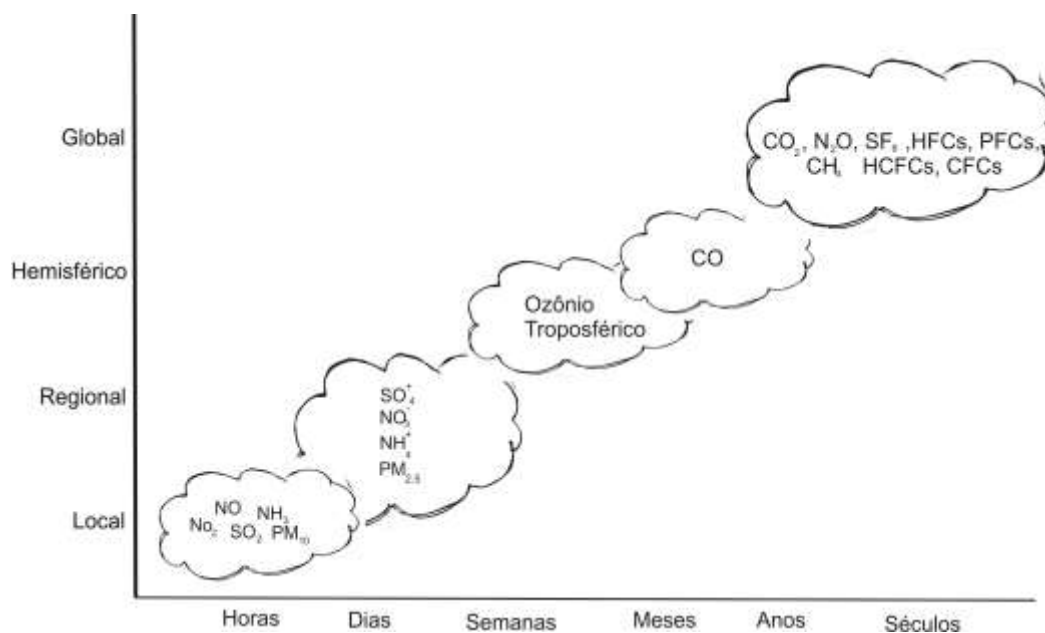


Figura 3.7 - Escalas das emissões, dispersões e tempo de permanência de algumas espécies químicas na atmosfera. O eixo horizontal marca o tempo de residência dos elementos e compostos químicos na atmosfera. O eixo vertical mostra espacialmente as escalas de atuação ou interferência dos processos de poluição. Fonte: MAIOLI (2011).

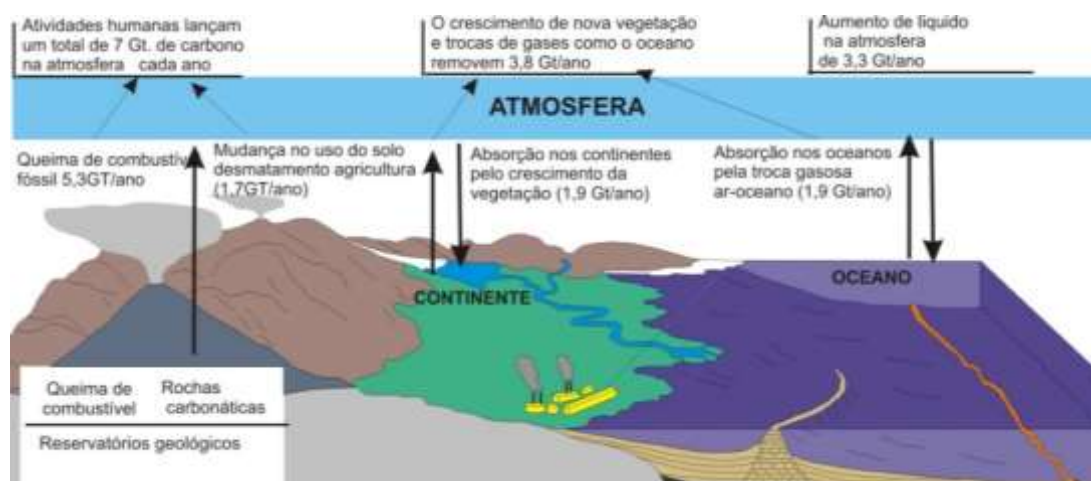


Figura 3.8 - Figura esquemática exemplificando com fluxos de carbono (ciclo geoquímico do carbono), a passagem de elementos e compostos químicos (matéria) de um reservatório geoquímico para outro. Fonte: Adaptado de Grotzinger, (2013)

3.3 O conceito de poluição ambiental na visão sistêmica

A Lei Federal Nº 6.938, (BRASIL, 2000), considera genericamente o termo poluição como sendo

“Degradação da qualidade ambiental resultante das atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população, criem condições adversas às atividades sociais e econômicas, afetem desfavoravelmente a biota, as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, e lancem materiais e energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Harmonizando o conteúdo dessa lei com as conceituações sobre Geossistemas já invocadas nesse capítulo, o termo “Poluição Ambiental” representa uma transgressão natural ou antrópica às normas e padrões estabelecidos por leis elaboradas por agências ou órgãos regulamentadores, que, estabelecem quantidades, volumes e intensidades de matéria e energia, qualitativamente compatíveis com os diferentes reservatórios geoquímicos e suas respectivas biodiversidades.

Em outras palavras, quando qualquer subsistema do Geossistema Climático como a atmosfera, biosfera, hidrosfera e pedosfera, ou, do Geossistema das Placas Tectônicas (litosfera e manto), ou ainda os elementos componentes desses subsistemas como, por exemplo, ar, vegetação, rios, lençóis freáticos e mares, solos, camadas de rochas apresentarem concentração de matéria e energia em quantidades superiores aos valores médios característicos para cada um dos ambientes que eles tipificam, deverão ser precedidos do termo poluição, ou seja; poluição da pedosfera ou do solo, poluição do lençol freático, poluição dos rios, da água, da atmosfera, da biosfera, da hidrosfera e do ar e poluição sonora entre outros tipos.

Face ao exposto a presente pesquisa que busca caracterizar especificamente as poeiras minerais presentes no reservatório geoquímico da atmosfera na região do PCSG, constitui um caso de estudo bem determinado de poluição atmosférica, normatizada pela Resolução CONAMA nº 3 (BRASIL, 1990). Nos moldes da Agência Ambiental Americana (USEPA), “poluente atmosférico”

é, qualquer forma de matéria e/ou energia com concentração e tempo de permanência (residência), superior à média composicional dos valores observados naturalmente no referido reservatório geoquímico. Em linhas gerais a Organização Mundial de Saúde (WHO..., 2005), adota essa mesma conceituação (considera a atmosfera como poluída quando hospeda substâncias em concentrações elevadas relativamente aos níveis ambientais tolerados pela biodiversidade do planeta, ou seja; em quantidade prejudicial à vida humana, animal e vegetal).

A tabela 3.2 exemplifica esse contraste apresentando a composição química natural (em termos de partículas), da atmosfera e, portanto, considerada limpa, com outra considerada contaminada (elevada concentração de espécies químicas), bem como, o tempo de residência aproximado dessas substâncias químicas no referido ambiente. Para pesquisadores como Assunção, 1998, Queiroz, 2007; Neto Pereira 2011, Maioli 2011 a crescente concentração de poluentes na atmosfera relaciona-se principalmente com a ampliação das áreas agrícolas, do crescimento industrial, do aumento da produção e consumo de energia, entre outros fatores.

Tabela 3.2 - Concentração de contaminantes em uma atmosfera considerada limpa/poluída

Parâmetro	Concentração (em volume (ppb) e $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Tempo de Residência aproximado
	Atmosfera limpa	Atmosfera contaminada	
CO	120	1 000 – 10 000	56 dias
CO ₂	320 ppm	400 000	15 anos
SO ₂	0.2 – 10	20 - 200	40 dias
NO	0.01 – 0.6	50 - 750	1 dia
NO ₂	0.1 – 1	50 – 250	1 dia
HNO ₂	0.001	1 - 8	--
HNO ₃	0.02 – 0.3	3 - 50	1 dia
O ₃	20 – 80	100 - 500	20 dias
NH ₃	1 - 6	10 - 25	8-10 anos
CH ₄	1 500	2 500	10 – 15 anos
N ₂ O	300	--	--
H ₂ S	0.2	--	--
Pb	0.005 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$	0.5 - 3 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$	--

Fonte: Adaptado de PROCLIRA (2010).

A origem e classificação dos elementos e compostos químicos que se enquadram na conceituação de poluentes atmosféricos apresentados acima, do ponto de vistas genético são classificados como naturais e antrópicos, e dependendo da maneira com que reagem na atmosfera podem ser considerados de origem de fonte primária, quando se encontram no ar na forma que foram emitidos (exemplo CO₂), ou secundária quando interagem com um ou mais constituintes da atmosfera formando outros elementos (exemplo H₂SO₄).

São considerados como natural àqueles elementos cuja fonte de origem está associada com as ações desencadeadas pelos Geossistemas do Clima e das Placas Tectônicas. Como exemplo pode ser citado as emissões vulcânicas (GPT), que liberam óxido de enxofre (SO₂) e outros materiais particulados, sólidos, líquidos e gasosos para a atmosfera. Do mesmo modo o apodrecimento de plantas, geração de vírus, pólenes, entre outros poluentes gerados na biosfera (GC) e exalados para a atmosfera também são classificados como naturais. Outros exemplos de materiais naturais como as

poeiras minerais originadas na pedosfera/litosfera (GPT), ou outros materiais como sprays de sal, CO e materiais particulados originados na hidrosfera (oceanos), também são considerados de origem natural (Tabela 3.3).

Os poluentes classificados como antrópicos (representam a grande maioria dos elementos tóxicos da atmosfera,) têm origem exclusiva a partir das atividades desenvolvidas (diretamente ou indiretamente) pelo homem para geração de energia, a queima de combustíveis, operações industriais, agrícolas, de transporte e empresariais, entre outras (USEPA, 2010). Essas atividades que respondem pelo lançamento de mais de 65mil produtos químicos de natureza orgânica e inorgânica na atmosfera (LISBOA, 2010'), estão exemplificadas na tabela 3.3, que contém também informações sobre a origem ou fonte (natural e antrópica), composição química, estado (gases e particulados, sólidos e líquidos), e principais efeitos causados pelos poluentes atmosféricos ao meio ambiente e à saúde humana.

Quanto a mobilidade, as fontes produtoras desses poluentes são consideradas móveis ou fixas (estacionárias). As fontes móveis são aquelas que lançam poluentes na atmosfera quando estão em movimento como é o caso dos automóveis, ônibus caminhões, navios, aviões etc. As fontes designadas como fixas são aquelas que produzem e lançam na atmosfera os agentes de poluição em posição estática como é o caso das indústrias, refinarias, usinas, siderúrgicas, atividades de mineração, aeroportos e estradas de rodagens entre outros.

Tais poluentes atmosféricos se apresentam no estado sólido, líquido e gasoso e, a depender das variações de temperatura e pressão, podem mudar e retornar a um ou outro estado. No entanto, esse fenômeno não ocorre usualmente nos ambientes da atmosfera, garantindo que gases verdadeiros como monóxido de carbono, cloro e ozônio entre outros, permaneçam no seu estado natural (LISBOA, 2010). Independentemente da origem, local e modo de formação desses poluentes quando disseminados na atmosfera são denominados conforme descrito a seguir:

Tabela 3.3 - Principais poluentes e respectivas fontes, processos geradores e efeitos causados à biodiversidade.

Poluentes	Fontes	Processos	Efeitos
Óxidos de Enxofre (SOx) Podem reagir com outros compostos na atmosfera, formando material particulado de diâmetro reduzido.	Antropogênicas Primárias ou estacionárias	Processos industriais, queima de combustíveis fósseis (85%) que contenham enxofre em sua composição. As atividades de geração de energia e refinaria de petróleo.	Irritação ocular agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares já existentes. Pessoas com asma, doenças crônicas de coração e pulmão são mais sensíveis ao SO ₂
	Naturais	Vulcões emissões de reações biológicas	
Óxidos de Nitrogênio (NOx) Gás poluente com ação altamente oxidante	Antropogênicas Primárias	Processo de combustão envolvendo veículos automotores (55%), indústrias usinas termoeletricas e incineração (óleo, gás, carvão)	Afeta o sistema respiratório. Aumento da sensibilidade à asma e à bronquite. Formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação.
	Naturais	Emissões da vegetação	
Compostos Orgânicos Voláteis (COV's). Principal agente na formação de ozônio	Antropogênicas	Combustão incompleta de combustíveis fósseis como gasolina, solventes de limpeza e tintas. (45% industrial, 47% sistema de queima de combustíveis) compostos tóxicos e carcinogênicos.	Poluição fotoquímica incluem compostos tóxicos e carcinogênicos
Monóxido de Carbono (CO) Gás tóxico causador de dor de cabeça, perda da visão e consciência.	Antropogênicas	Combustão incompleta de combustíveis (78%), principalmente em veículos automotores.	Danos ao sistema nervoso central, com perda de consciência e visão. Reduz a capacidade de transporte de oxigênio no sangue
	Naturais	Queimadas e reações fotoquímicas (22%)	
Dióxido de Carbono (CO ₂)	Antropogênicas	Combustão	Efeito de estufa
	Naturais	Emissões da vegetação Fogos florestais	
Chumbo (Pb)	Antropogênicas	Gasolina com chumbo Incineração de resíduos	Tóxico acumulativo, anemia e destruição do tecido cerebral
Partículas Totais em Suspensão (PTS) e Partículas Inaláveis (PM10)	Antropogênicas	Combustão. Processos industriais Condensação de outros poluentes Extração de minerais	Agravamento de doenças pulmonares (bronquite, asma e Alergias respiratórias). Vetor de outros poluentes (metais pesados, compostos orgânicos carcinogênicos)
	Naturais	Erosão eólica Vulcanismo	
CFC's e Halons Aerossóis	Antropogênicas	Sistemas de refrigeração Espumas, sistemas de combate a incêndios.	Destruição da camada de ozônio Contribuição para o efeito de estufa
Ozônio (O ₃)	Naturais	Produzido por reações fotoquímicas, quando a radiação solar atuando sobre os óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos orgânicos voláteis, produzindo os <i>smogs</i> *	Danos às colheitas, à vegetação natural e plantações agrícolas (devido ao seu alto poder oxidante)
Metano (CH ₄) é um gás incolor, sem cheiro, têm pouca solubilidade na água e, quando adicionado ao ar, torna-se altamente explosivo.	Antropogênicas, agricultura, da construção e aterros sanitários.	Extração de combustíveis minerais (principalmente o petróleo); aquecimento da biomassa anaeróbica.	
	Natural	Digestão de animais herbívoros; metabolismo de certos tipos de bactérias; vulcões.	

Fonte: Modificado de CHIRSTOFERSON (2012), PROMEROL & LAGABRIELLE (2013)

Material particulado é a denominação atribuída pela USEPA, (2008) a uma complexa mistura de partículas sólidas, (inclui metal, amianto, carbono, resina, sulfato, bactérias, dioxinas, etc.), e líquidas (exceto água pura), encontradas na atmosfera. Para a CETESB (2013), material particulado refere-se a um conjunto de poluentes constituído de poeiras, fumaças, e todo o tipo de material sólido e líquido, classificados em três categorias a saber partículas Totais em Suspensão (PTS) constituídas por partícula com diâmetro menor que 50 µm; Partículas Inaláveis (MP10); Partículas com diâmetro menor que 10 µm, partículas inaláveis finas (MP2,5), com diâmetro menor que 2,5 µm, e partículas inaláveis grossas, com diâmetro entre 2,5 µm e 10 µm. Para Seinfeld e

Pandis (2006, Assunção (1998), Colls (2002) e Baird (2011) e o termo se refere a uma mistura complexa de partículas e aerossóis (partículas líquidas e sólidas), suspensos no ar, com dimensões menores que 100 μm , que absorvem ou adsorvem partículas presentes na atmosfera e as transportam para todas as esferas do Geossistema do Clima e em particular através da atmosfera.

Ainda segundo Jacobson, (2002) e Seinfeld e Pandis (2006) o conceito de material particulado ou aerossol é aplicado quando existe um aglomerado de partículas finas em suspensão, com diferentes origens, variados tamanhos, formas, densidades e composições químicas formadas na atmosfera por processos de conversão gás-partícula secundária. Conciliando estas conceituações o termo “MP” é entendido como um conjunto de poluentes que se apresentam no estado sólido, líquido e gasoso na atmosfera e, que a depender da sua formação, podem ser classificados como poeiras, fumaças, vapores, cinzas, névoas e sprays, cujas principais características são mostradas nas tabelas 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6. Quimicamente são partículas (orgânicas e inorgânicas) diversas como compostos de enxofre, compostos de nitrogênio (óxidos de nitrogênio) (NO_x), monóxido e dióxido de carbono, compostos orgânicos voláteis (COVs) e compostos halogêneos, cetonas, álcoois, éteres, metais (Tabela. 3.3.), poeiras minerais (argilas e sílica) e gases entre outros.

Fruto de suas diferentes origens, locais de formação e tempo de permanência no ambiente atmosférico, os “MP” podem apresentar grandes variações em relação às suas dimensões, morfologia, composição química e propriedades físicas.

Tabela 3.4 - Classificação de partículas dos principais poluentes atmosféricos considerando o modo de formação e dimensões.

Tipo de Partícula	Modo de Formação	Dimensão [μm]
Poeiras	Partículas sólidas que resultam da quebra de massas maiores por moagem, esmagamento ou explosão. Podem ser diretamente provenientes do processo ou do manuseamento de materiais (cimento, carvão, cereal).	1 – 10 000
Fumos	Partículas sólidas que resultam da combustão incompleta de partículas orgânicas (carvão, madeira).	0.5 – 1
Vapores	Partículas sólidas (óxidos metálicos de zinco e chumbo) formadas por condensação de vapores de materiais sólidos. Podem resultar da sublimação, destilação ou processos envolvendo metais fundidos.	0.03 – 0.3
Cinzas	Partículas não combustíveis, contidas nos gases que se libertam na combustão (carvão).	1 – 1 000
Névoas	Partículas líquidas formadas na condensação de um vapor ou durante certas relações químicas	<10
Sprays	Partículas líquidas formadas pela atomização de líquidos (pesticidas)	10 – 1 000

Fonte: Proclira (2010)

Tabela 3.5 - Classificação do tamanho das partículas segundo critérios da OMS e USEPA.

Grupo	Composição	Tamanhos das Partículas	
		OMS	USEPA
Grossas	Pó, terra, depósitos.	> 2.5 μm	$\geq 10 \mu\text{m}$
Finas	Aerossóis, partículas de combustão, vapores de compostos orgânicos condensados e metais (contaminantes primários e secundários)	< 2.5 μm	$\leq 10 \mu\text{m}$

Fonte: PROCLIRA (2010)

Em especial, o diâmetro das partículas (tamanho) é uma propriedade importante (HINDS, 1999) que serve para regular a distância dos transportes dos fluxos de partículas no ambiente

atmosférico, entre os diferentes componentes do sistema do clima (biosfera, hidrosfera e pedosfera); o tempo de permanência e remoção (tempo médio entre a entrada e saída de uma partícula do ambiente ou reservatório geoquímico no qual se insere) e os transtornos causados com sua deposição nas águas plantas e em especial a sua penetração e deposição nas vias respiratórias humanas. Consideradas como de forma esférica (embora apenas algumas poucas o sejam), as dimensões dos materiais particulados (diâmetro), variam de 0,001 a 100 μm (BAIRD, 2011).

Com base na sua distribuição granulométrica, as partículas são classificadas como grossas finas e ultrafinas, que por sua vez são divididas em vários intervalos modais (grossa, acumulação, núcleos de Aitken e nucleação), conforme proposto pela USEPA (2004c) e mostrado na figura 3.9. **A moda grossa** inclui as partículas designadas como grossas, que são formadas por processos mecânicos tais como, ruptura mecânica de minerais, ação dos ventos nos oceanos e nos solos, incluindo a ressuspensão e fricção, entre outros. O diâmetro das partículas dessa moda que é variável entre 2 μm e 100 μm , possuem grande velocidade de sedimentação e, portanto, têm um curto período de residência na atmosfera. **A fração fina** é composta de partículas cujo diâmetro varia entre 0,001 μm até 2 μm e inclui três populações modais distintas (nucleação, Aitken e Acumulação). **A Moda Acumulação** é formada por materiais que têm dimensões a partir de 0,1 μm até cerca de 2 μm e geralmente são formadas por processos de coagulação ou condensação dos vapores que constituem as modas de granulometria menores (Aitken e Nucleação) e também a condensação de vapores em torno de partículas preexistentes causando o seu crescimento. As partículas que formam. **A Moda de Aitken**, têm curto tempo de residência na atmosfera devido à sua alta reatividade química, é composta por partículas ultrafinas com diâmetros 0.01 μm e 0.1 μm , enquanto que as partículas equivalentes à **Moda Nucleação** possuem diâmetros menores que 0.01 μm ou 10nm. Dominantemente as partículas com diâmetros menores são formadas pela condensação de vapor quente durante processos de combustão e nucleação de espécies químicas. Discute-se a seguir os principais fatores que controlam a movimentação dos materiais particulados na atmosfera.

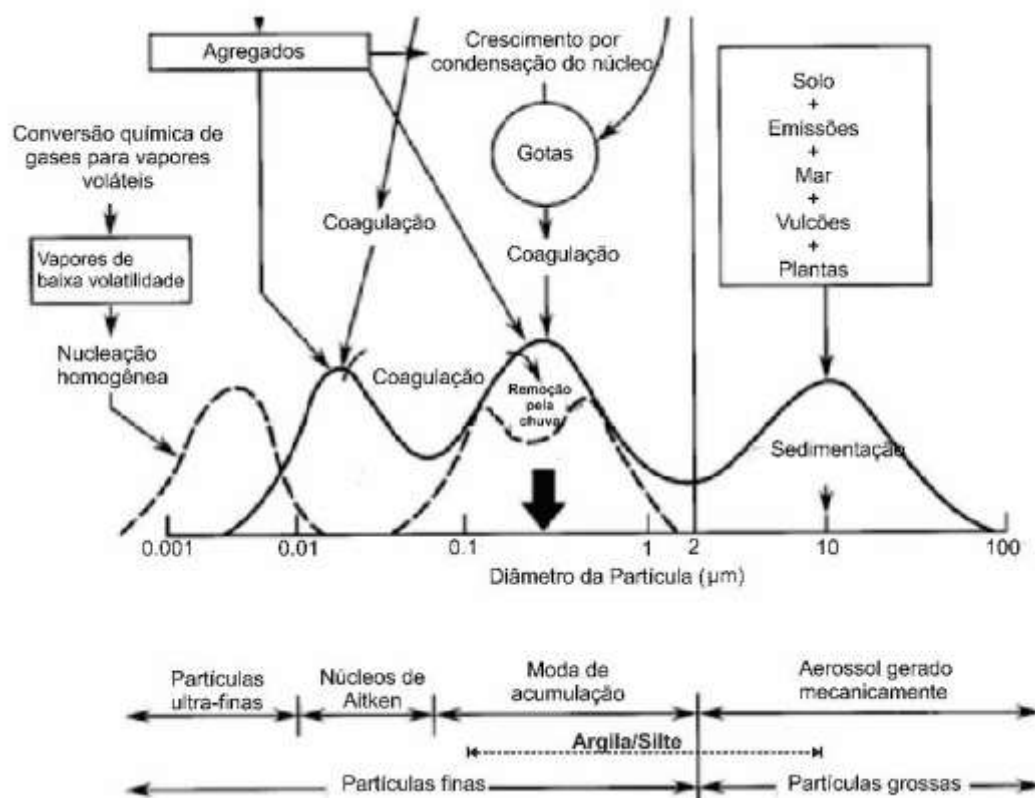


Figura 3.9 - Principais processos físico/químicos de produção, transformação e remoção de material particulado da atmosfera e suas respectivas distribuições granulométricas. Observar na figura que as poeiras minerais do PCSG apresentam granulometria variável entre $10\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$ que correspondem ao espaço da moda grossa e acumulação. Nessa amplitude granulométrica o processo de remoção mais efetivo é pela chuva. Fonte: modificado de FINLAYSON e PITTS, (2000), apud MAIOLI, (2011).

3.4 Fatores que interferem nas dispersões de poluentes

No GC, os fluxos de poeiras minerais mobilizados da litosfera/pedofera, biosfera e hidrosfera para a atmosfera, inicialmente são disponibilizados por processos naturais como erosão eólica, exalações de natureza vulcânica e biológica, de evapotranspiração, evaporação, sublimação, e processos antropogênicos como esmagamento de minerais e rochas na indústria mineira, nas atividades agrícolas, construções civis e transporte (Tabela 3.7).

Uma vez liberadas, essas poeiras de diferentes origens são transportadas principalmente pelo vento e por evapotranspiração, evaporação e sublimação que, também dependem dos movimentos convectivos e advectivos dos ventos para mobilizarem-se (Figura. 3.6), para a troposfera onde podem permanecer ou, continuarem ascendendo para as camadas superiores, ou, retornarem para a superfície do planeta. A mobilidade dos “MP” na atmosfera (troposfera) depende principalmente de fatores meteorológicos como velocidade e direção dos ventos, temperatura e umidade, efeitos topográficos, turbulências, inversões térmicas e estabilidade atmosférica, entre outros. Além desse tipo é importante o transporte hídrico lateral de outras formas de poeiras como areia e silte que se depositam no solo, vegetação e nas drenagens logo após sua ascensão.

Quanto maior for a **velocidade do vento** que, por sua vez depende do tipo de relevo local, menor será a concentração de poluentes na atmosfera e maior será a mistura e a diluição dos poluentes (GODISH, 2004). **Fenômenos de inversões térmicas** causado pela sobreposição de uma camada de ar quente sobre outra de ar frio (mais pesada) e que são mais comuns nos períodos mais frios do ano, impedem a formação de correntes convectivas para a dispersão horizontal dos poluentes. Esse processo a depender das condições locais naturais e/ou antrópicas frequentemente formam áreas com elevadas concentrações de poluentes na porção basal da troposfera.

Outros fatores como o **regime de chuvas** que geralmente carregam as partículas de materiais em suspensão para a superfície do terreno e para os corpos hídricos (onde poderão ou não ser neutralizadas); **o volume e a direção dos ventos** que determina quais as áreas que serão envolvidas com os processos de poluição, (respeitando as condições topográficas locais e regionais que poderão atuar como barreiras) para o transporte dos poluentes e a **estabilidade atmosférica** (ausência de nuvens e raios solares, céu nublado e ventos fracos indicam condições estáveis, enquanto que altas taxas de radiação solar e maiores velocidades do vento indicam instabilidade), que depende de movimentos ascendentes e descendentes de volumes de ar que são provocados por gradientes de temperatura e pressão estabelecidas entre as camadas da baixa atmosfera (Figura 3.6). Quanto mais estável a atmosfera menor é a dispersão de poluentes.

De um modo geral esse estudo têm levado ao desenvolvimento de complexos modelos Meteorológicos matemáticos (numéricos, físicos e estatísticos) CHRISTOPHERSON, 2013), com a finalidade de modelar o comportamento de uma pluma de poluentes na atmosfera onde os poluentes (de origem natural ou antrópica), são introduzidos naturalmente pelos ventos e, nela permanecem, até que, mais cedo ou mais tarde (tempo de permanência) são removidos e transferidos de volta à superfície para se depositarem na pedosfera/litosfera, na biosfera, hidrosfera ou então de forma difusa em todas elas. O balanço entre a taxa de emissão e recepção de um determinado poluente e sua respectiva taxa de remoção relativamente à composição natural do reservatório geoquímico em questão, é que determina o grau de concentração de poluentes no meio ambiente

A Ressuspensão de materiais particulados (*ressuspension* ou *Reentrainment*, ou ainda *re-entrainment*), também é um processo eficiente na contaminação e dispersão dos poluentes nos componentes do Geossistema do Clima, apesar disso têm sido pouco estudado no Brasil, até porque, as agências reguladoras do meio ambiente, não exigem que nos relatórios ambientais, estejam discriminados a origem do material particulado.

De qualquer forma o tema começa a ganhar destaque entre pesquisadores de diferentes áreas do conhecimento que o entendem como sendo relativo a “uma nova movimentação ascendente de materiais causada por desagregação, tanto no meio aéreo como no meio aquático. Segundo Hinds, (1999); Stolzenbach, (2009); Tiwary e Colls, (2010), nos processos de reentrada as partículas

formadoras dos materiais particulados que serão novamente suspensos na atmosfera ou nos corpos hídricos, apresentam-se diferenciadas em relação aos materiais presentes na sua fonte imediata que pode ou não ser a fonte original. Essas diferenças que abrangem as propriedades físicas, químicas e morfológicas das partículas, de um modo geral depende da existência de materiais inconsolidados e/ou desagregados naturalmente (abrasão e intemperismo das rochas, erosão e formação de solos) ou por processos mecânicos diversos como compressão, tração, vibrações e outros movimentos capazes de romper a coesão dos materiais de natureza geológica (SEINFELD e PANDS 2006).

Dessa forma, os diferentes tipos de MP originados de poeiras de estradas, do cultivo de áreas agrícolas, de construções civis, mineração e até de materiais vulcânicos inconsolidados, uma vez ressuspensos na atmosfera, se dispersam segundo os processos já descritos de transferências para outros subsistemas e da mesma forma podem ser nocivos à saúde e ao meio ambiente. Como agravante, partículas grossas ($10\mu\text{m}$) de Si, Al, Ti, Fe entre outras poeiras em suspensão concentradas na atmosfera e que têm tempo de residência variando entre minutos a dias (Figura 3.7), pode ter esse tempo aumentado se após sua deposição, retornarem com granulometria reduzida para a atmosfera. Da mesma forma, uma mesma partícula de mineral pesado, inicialmente pertencente à moda grossa, se ressuspensa muitas vezes, independentemente da sua redução granulométrica, ela retornará para a superfície se concentrando acima dos valores de limiar da sua fonte nos mais variados receptáculos que compõem as esferas do clima. Descreve-se a seguir os principais processos de deposição e os danos causados pelos materiais particulados em suspensão na atmosfera.

Os processos de deposição de material particulado ou a maneira pela qual são removidos da atmosfera para retornar à superfície é feita de dois modos principais (Figura 3.9). Na primeira designada como deposição seca (ocorre com gases e partículas, incluindo aerossóis). Os materiais chegam ao solo através da turbulência atmosférica e/ou ação da gravidade sendo absorvidos ou adsorvidos pelos elementos que constituem o subsistema do clima, sem que ocorra sua dissolução ou suspensão em gotas d'água atmosférica. O segundo, designado como deposição úmida (importante meio de remoção de MP da atmosfera), ocorre quando os poluentes em geral, incluindo os aerossóis estão contidos nas gotas de nuvens, neblinas, chuva e vapor que chegam ao solo, trazidos pela pluviometria. No entanto até que ocorra a estabilização (deposição definitiva ou equilíbrio no sistema), os MP continuarão reativos o suficiente para se transformarem quimicamente e fisicamente em novas variedades de poluentes no solo, ou então, retornarem para a atmosfera.

Os Danos Causados Pelos MP concentrados na Atmosfera podem manifestar-se de forma local, regional e global afetando diferentes tipos de materiais que vão desde formas de vida na biosfera (animais e vegetais); poluição e turvação de águas na hidrosfera; contaminação de solos na pedosfera, até a própria atmosfera com diminuição da visibilidade, aumento dos índices de radiação,

degradação da camada de ozônio, intensificação do efeito estufa e eventos climáticos extremos entre outros. A tabela 3.6, relaciona resumidamente, diferentes tipos de materiais que podem sofrer danos por mecanismos como abrasão, deposição e/ou remoção por ataque químico em construções e monumentos e vidros.

Tabela 3.6 - Danos causados pela poluição atmosférica sobre os materiais em geral.

Tipo de material	Manifestação típica do dano	Medida de deterioração	Poluente	Outros fatores ambientais
Vidros e metais	Alteração da aparência da superfície	Refletância	Substancias acidas	Umidade
Metais	Danificação da superfície; perda de metal.	Redução da resistência, alteração da condutividade.	Dióxido de enxofre; substancias acidas	Umidade temperatura
Material de construção	Descoloração dissolução carbonato	Não medido usualmente, /quantitativamente.	Dióxido de enxofre; substancias acidas; partículas pegajosas	Umidade
Pintura	Descoloração	Não medido usualmente/quantitativamente	Dióxido de enxofre; substancias acidas; partículas pegajosas	Umidade; fungos
Couro	Desintegração da superfície enfraquecimento	Perda da resistência	Dióxido de enxofre; substancias acidas	-
Papel	Torna-se quebradiço	Diminui a resistência ao dobramento	Dióxido de enxofre; substancias acidas; partículas pegajosas	Luz solar
Tecidos	Redução da resistência	Perda da resistência a tensão	Dióxido de enxofre; substancias acidas; partículas pegajosas	Umidade; luz solar e fungos
Corantes	Desbotamento	Refletância	Dióxido de nitrogênio; oxidante; dióxidos de enxofre	Umidade; luz solar
Borracha	Enfraquecimento	Perda da elasticidade	Oxidante	Luz solar

Fonte: Lisboa e Schirmer (2010).

Especificamente, com relação à saúde humana, os efeitos da poluição atmosférica (Tabela.3.3), são muito ruins. Atualmente, associa-se a esse efeito um número crescente de epidemias que a organização mundial de saúde estima que atinja mais de 4.6 milhões de pessoas (CHRISTHOPHERSON, 2012).

Para Moussiopoulos (2003); Nordberg et al. (2007) e Maioli (2011), os riscos trazidos pela presença aérea de poeiras minerais, metais pesados e metaloides são consideráveis. Quando na forma de elementos livres, raramente esses materiais são tóxicos, mas, quando ligados, por exemplo, ao oxigênio ou ao carbono (formando complexos), afetam violentamente as funções biológicas e por consequência o desenvolvimento dos tecidos que compõem o corpo humano. O conhecido exemplo que concentrações elevadas de poeiras contendo sílica na atmosfera, (silicose), é mais frequente do que se a sílica estiver na sua forma combinada.

Elementos metálicos como Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn e Pb também são capazes de provocar enfermidades nas populações de regiões onde esses materiais são encontrados no ar. Essas doenças manifestam-se como irritação nos olhos, diminuição da capacidade pulmonar, física, e inflamações generalizadas no sistema respiratório. Como já mencionado a toxicidade dos “MP” vincula-se principalmente ao tamanho e composição química das partículas que penetram no organismo humano através das vias respiratórias, cutâneas, digestivas e também através dos olhos, provocando variados tipos de doenças (Tabela 3.3).

A importância dessas observações em eventos epidemiológicos de saúde ocupacional em várias regiões do mundo levou a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 2004 a e 4b;

MAIOLI, 2011), a propor uma classificação dando ênfase ao tamanho das partículas componentes dos MP atmosféricos como, inaláveis, torácicos e respiráveis.

Os **inaláveis** representam partículas com dimensões menores que 10 μm e conseguem atravessar a laringe e alcançar as vias aéreas dos pulmões onde ocorrem as trocas de ar, as partículas **respiráveis** com diâmetro inferior a 2,5 μm representam um subconjunto dos particulados torácicos que efetivamente atingem as regiões de troca de ar dos pulmões dos animais e seres humanos alojando-se nos brônquios.

Considerando que a imensa quantidade de poluentes produzidos e emitidos diariamente para a atmosfera já se transformou em um problema global, os órgãos que controlam a poluição atmosférica procuraram escolher aqueles elementos ou compostos químicos que com maior frequência causam danos à saúde humana, para serem utilizados como indicadores da qualidade do ar. Em 1999 a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) elegeu seis poluentes principais como indicadores da qualidade do ar nos Estados Unidos (*six criteria pollutants*), ou seja, dióxido de enxofre (SO_2), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e dióxido de nitrogênio (NO_2) mais o chumbo (Pb). Desde então a maioria dos países, incluindo o Brasil, passaram a buscar uma legislação internacional única utilizando os padrões de referência dos americanos.

3.5 Modelo descritivo para concentração de materiais particulados na atmosfera do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes

Todas as discussões realizadas no decorrer do capítulo, atestam que os mecanismos naturais e sistêmicos que controlam a dinâmica interna e externa mantendo permanentemente o fluxo de matéria e energia entre os componentes integrantes dos Geossistemas Terrestres, controlam também a arquitetura final (forma e organização em crosta, manto e núcleo) do Planeta Terra. Da mesma forma é a dinâmica interna e externa que, opera de forma sistêmica, responde pela origem, dispersão, deposição e a concentração de elementos e compostos químicos nos referidos Geossistemas, e, em especial no GC. Essas constatações permitem que a realização de pesquisas ambientais, conduzidas para identificação e caracterização de ambientes com concentrações de MP contrastantes com os valores naturais encontrados possam ser referenciadas por modelos naturais. Esses modelos são devotados à compreensão genética (formação) dos mais variados tipos de anomalias geológicas de natureza geoquímica, geofísica, térmica e de densidade, entre outras, encontradas naturalmente na Terra. Um modelo clássico, descritivo e preditivo para compreender a formação de minérios, conhecido como “Modelo geral para gênese de objetos geológicos”, proposto por Routhier (1963) é perfeitamente adaptável para ser aplicado nesse e em outros estudos similares. Sua construção é

feita integrando de forma sistemática, hierarquizada, ordenada e inter-relacionadas, um conjunto de informações de natureza, físico-química, geológica, geográfica e climatológica.

A dinâmica de funcionamento do modelo é embasada nos conceitos discutidos para os reservatórios geoquímicos utilizando três parâmetros básicos que relativamente aos fluxos de matéria e energia entre Geossistemas, desempenham o papel de fonte (estoque de matéria e energia a ser fornecida), de transporte (mobilização) e de ambiente deposicional (onde ocorre a concentração). Nesse sentido, a depender dos objetivos pretendidos em uma pesquisa, um mesmo parâmetro poderá desempenhar as três funções mencionadas (fonte, transporte e ambiente deposicional). A estrutura desse modelo conceitual é discutida a seguir, e, os dados que a embasam encontram-se sumarizados na tabela 3.7

3.5.1 A Fonte

Em qualquer tipo de modelo descritivo, a fonte representa o local onde existe estoque de energia e matéria suficientes para formarem os fluxos de materiais que serão disponibilizados para os Geossistemas e/ou seus componentes. Uma vez disponibilizado pela fonte, o destino desses fluxos de espécies químicas será controlado pela sua natureza geoquímica, variedades de compostos que possam formar a natureza e dinâmica dos ambientes de origem e destino, condições climáticas, tempo de residência e principalmente pelo tipo de transporte que irá atuar. Como já mencionado, a literatura ambiental reconhece dois tipos principais de fontes de poluentes designadas como natural e antrópica que fornecem poluentes primários e secundários. Relativamente a esse conceito e, considerando o tempo de permanência de um poluente primário ou secundário em uma esfera qualquer, independentemente de sua origem (natural ou antrópica), ela pode ser considerada como fonte imediata ou fonte original

No caso do “PCSG”, foram estudadas a pedosfera e a litosfera consideradas como fontes naturais e, a mistura de materiais presentes nas coberturas das estradas, consideradas como fonte antrópica. Além dessas fontes **naturais mais importantes como os** solos formados a partir das várias formações geológicas e minérios aflorantes na área, ou que estão sendo extraídos nas frentes de lavras, ou que estão expostos nos pátios para secagem (Tabela 3.7), têm-se ainda a presença de várias outras como: A **biosfera** que praticamente não contém material particulado, excluindo-se o material oriundo das queimadas da cana. Geralmente, as plantas, os estocam e, após transforma-los metabolicamente, conforme já descrito, ela os transferem para todas as esferas do Geossistema que está envolvida. A hidrosfera contribui no fornecimento de matéria e energia e transporte para outros componentes dos sistemas e, em especial, para a atmosfera, é feita principalmente a partir das águas oceânicas (embora inclua também todos os tipos de água e reservatórios existentes), pois, esses

gigantescos volumes de água (Figura. 3.4.), têm em estoque, minerais, espécies e compostos químicos em solução, e, em suspensão.

As fontes classificadas como antrópicas são aquelas onde os fluxos de materiais poluentes (Tabela. 3.3.) disponibilizados para interagirem com outros componentes sistêmicos do GC, representam contribuições de atividades humanas. Para se ter uma noção da importância dessa contribuição basta lembrar que tais atividades respondem pela emissão de mais de 65 mil elementos químicos e/ou compostos químicos (MELO Jr, 2011). Na região do PCSG, essa fonte é responsável pela emissão de grandes quantidades de óxidos de enxofre e nitrogênio, monóxidos de carbono, fumos e poeira entre outros poluentes produzidos pelas indústrias e veículos.

Parte das poeiras em suspensão atmosférica no PCSG têm fonte antrópica, a partir da cominuição de cacos de peças cerâmicas utilizadas para pavimentar as estradas municipais. Composicionalmente representam minerais, mineralóides, elementos e compostos químicos que estavam presentes originariamente nas matérias primas, queimadas em altas temperaturas para fabricação das peças. Esse material, misturado com as espécies e compostos químicos presentes nos minerais das litologias e solos das Formações Geológicas Irati, Corumbataí, Serra Geral e Rio Claro, representam uma fonte mista (natural e antrópica). Atualmente, essa fonte contém os principais estoques de poeiras que são transferidas para os componentes do GC, e, em especial, para a atmosfera da região do PCSG.

Essas três fontes, disponibilizam para as esferas do clima, fluxos de poeiras contendo as espécies químicas liberadas dos materiais e minerais das fontes acima mencionadas. São milhares de elementos, compostos químicos, minerais e mineralóides que esses materiais liberam para os diferentes tipos de transporte utilizado pelo GC.

3.5.2 O transporte

Como já mencionado a ativação do transporte de materiais nos Geossistemas ocorrem por processos de transferência de calor por condução e convecção através das rochas, dos solos, das águas e do ar. É essa energia que deslança e direcionam respectivamente os movimentos verticais e horizontais dos ventos (circulação atmosférica), que interagem com áreas da pedosfera/litosfera, e, com volumes de águas nos continentes e nos oceanos (circulação oceânica). Essa energização funciona como um motor de partida para os diferentes mecanismos no interior dos Geossistemas (iniciando os ciclos geoquímicos), capacitando-os a atuar também como elementos transportadores intra e inter sistema. No caso do GC, o transporte é realizado principalmente de forma consorciada pela água vento e por arrasto mecânico (gravidade), conforme descrição sumária a seguir.

A água da hidrosfera, quando no estado líquido, é um poderoso solvente que utiliza mecanismos de suspensão e arrasto ao escoar em superfície e subsuperfície através da biosfera e

litosfera/pedósfera. Assim ela erode, carrega e transporta para os rios, lagos e oceanos (hidrosfera), enormes quantidades de materiais que, em um segundo momento são incorporados à crosta pelos processos de subducção. Quando consorciada com a temperatura e com o vento, viabiliza mecanismos de evaporação, condensação, evapotranspiração, sublimação (e liquefação (gelo para líquido), para transferir consideráveis volumes de matéria e energia para a atmosfera, para transferir detritos através das geleiras para a pedósfera/litosfera ou para a própria hidrosfera (tabela 3.7 e figura 3.4).

Os gases também representam meios transportadores eficientes a partir de duas fontes distintas. No primeiro caso, os gases têm origem vulcânica e transferem elementos e compostos químicos, cinzas, água juvenil e magmas do interior do planeta para os demais ambientes do GC. No segundo os gases como CO₂, O₂, CH₄, que são utilizados pelas plantas em seu metabolismo e que integram os ciclos biogeoquímicos.

O vento, outro importante agente transportador, atua em todos os ambientes terrestres, sendo mais efetivo em materiais sem coesão. Quando sopra nos continentes, transporta solo, areia e argila da litosfera/pedósfera para todas as outras esferas. Quando sopra nos mares e na criosfera, ele também pode transportar elementos e compostos químicos sublimados e evaporados, para todas as esferas do GC.

Finalmente há que se considerar o transporte mecânico causado pela Antroposfera, referente à extração e industrialização de grandes volumes de minérios metálicos e não metálicos, alimentos, bens de consumo etc. Geralmente são grandes volumes de materiais que são extraídos e transportados por trens, navios e caminhões para serem depositados em outros locais, como é, por exemplo, o caso para adubos e outros corretivos que são incorporados aos solos de diferentes regiões. Posteriormente, com a ação dos ventos e temperatura (consorciados), os elementos químicos N, K, P, misturados ao solo podem ser soprados (agora naturalmente) para outras esferas do clima.

3.5.3 Ambiente deposicional

O ambiente deposicional é o local onde ocorre a concentração, estocagem e preservação por tempo indeterminado (tempo de residência) dos materiais que estão sendo transferidos de uma esfera para outra, ou de um local para outro dentro de uma mesma esfera. Quando os poluentes se concentram em um ambiente deposicional, como por exemplo, na atmosfera e, atingem o tempo limite de permanência, eles são removidos por processos de deposição seca e/ou úmida e retornam à superfície do planeta, onde novamente poderão constituir concentrações anômalas na litosfera/pedósfera, ou na biosfera, ou, na hidrosfera, ou, em todas elas. Nesse caso, a atmosfera passa a ser a “fonte imediata”, fornecedora de elementos para o (s) novo (s) ambiente (s)

deposicional (is). Esses elementos podem continuar reativos o suficiente para formarem compostos químicos nocivos e poluírem esses novos ambientes deposicionais.

A presença de PM10, registrada nos diversos equipamentos receptores instalados na área, é corroborada pelas amostragens realizadas na presente pesquisa, confirmando que essa fração fina de poeira, com capacidade de se depositar nas vias respiratórias humanas, está afetando as populações das cidades da região. A figura 3.10 (A até E) ilustra a transferência de poeiras originadas na área objeto da pesquisa pelas áreas de cobertura das estradas para a biosfera, hidrosfera, atmosfera e na pedosfera/litosfera.

Tabela 3.7 - Perfil esquemático e idealizado para mostrar a interatividade entre os componentes do Geossistema do Clima durante a transferência de fluxo de matéria e energia de uma esfera para outra, tendo por base a região do PCSG

Esferas /fontes	Estoque de materiais primários e secundários em fontes naturais e antrópicas do GC e GPT	PRINCIPAIS TIPOS DE transportes	Ambientes deposicionais
ATMOSFERA	Massas de ar continental e oceânica contendo Elementos químicos (atmófilos), Compostos químicos, PTS antrópico e natural.	Massas de ar continentais e marinhas, contendo vapores d'água (Ventos) que se movem por advecção e convecção)	Atmosfera, pedosfera, litosfera, biosfera, hidrosfera, Antroposfera
ANTROPOSFERA	Elementos e compostos químicos, SO _x , NO _x , COV's, PTS, CFC's, smog e Halons, CO ₂ , CH ₄ etc., que no PCSG estão presentes nas misturas de solos/rochas/cacos de cerâmica na cobertura das estradas	Transporte mecânico (veículos, navios, trens, etc.) • Consorcio entre transporte mecânico e atmosfera (vento) • Consorcio entre transporte mecânico e hidrosfera (ventos no mar) • Consorcio entre transporte mecânico, ventos e litosfera/pedosfera (estradas)	Atmosfera, Biosfera, litosfera, pedosfera, hidrosfera, Antroposfera
HIDROSFERA	Elementos e compostos químicos, minerais e mineralóides e PM10 presentes nas drenagens, e na atmosfera do PCSG	Água no estado líquido • Suspensão e arrasto Água no estado gasoso (vaporização, sublimação e condensação) Água no estado sólido (gelo) • Ex. Arrasto e deposição de detritos por geleiras	Pedosfera, Litosfera, Hidrosfera, Biosfera, Atmosfera, Antroposfera
BIOSFERA	Elementos químicos e compostos químicos NO _x , CO, CO ₂ , CH ₄ , SO _x e minerais incorporados nas plantas da região do PCSG	Gases (evapotranspiração), e exalação de gases de origem orgânica.	Pedosfera, Litosfera, Hidrosfera, Biosfera, Atmosfera, Antroposfera
LITOSFERA/ PEDOSFERA	Elementos, compostos químicos, mineralóides, minerais das rochas e solos das Formações Serra Geral, Corumbataí, Irati e Rio Claro	Arrasto Mecânico (por gravidade); erosão consorciada com vento e águas de superfície; transporte mecânico e em suspensão pela água; transporte mecânico e químico pelo lençol freático	Antroposfera, Litosfera, Hidrosfera, Biosfera, Pedosfera, Atmosfera

Fonte: inspirado em Routhier, 1963.

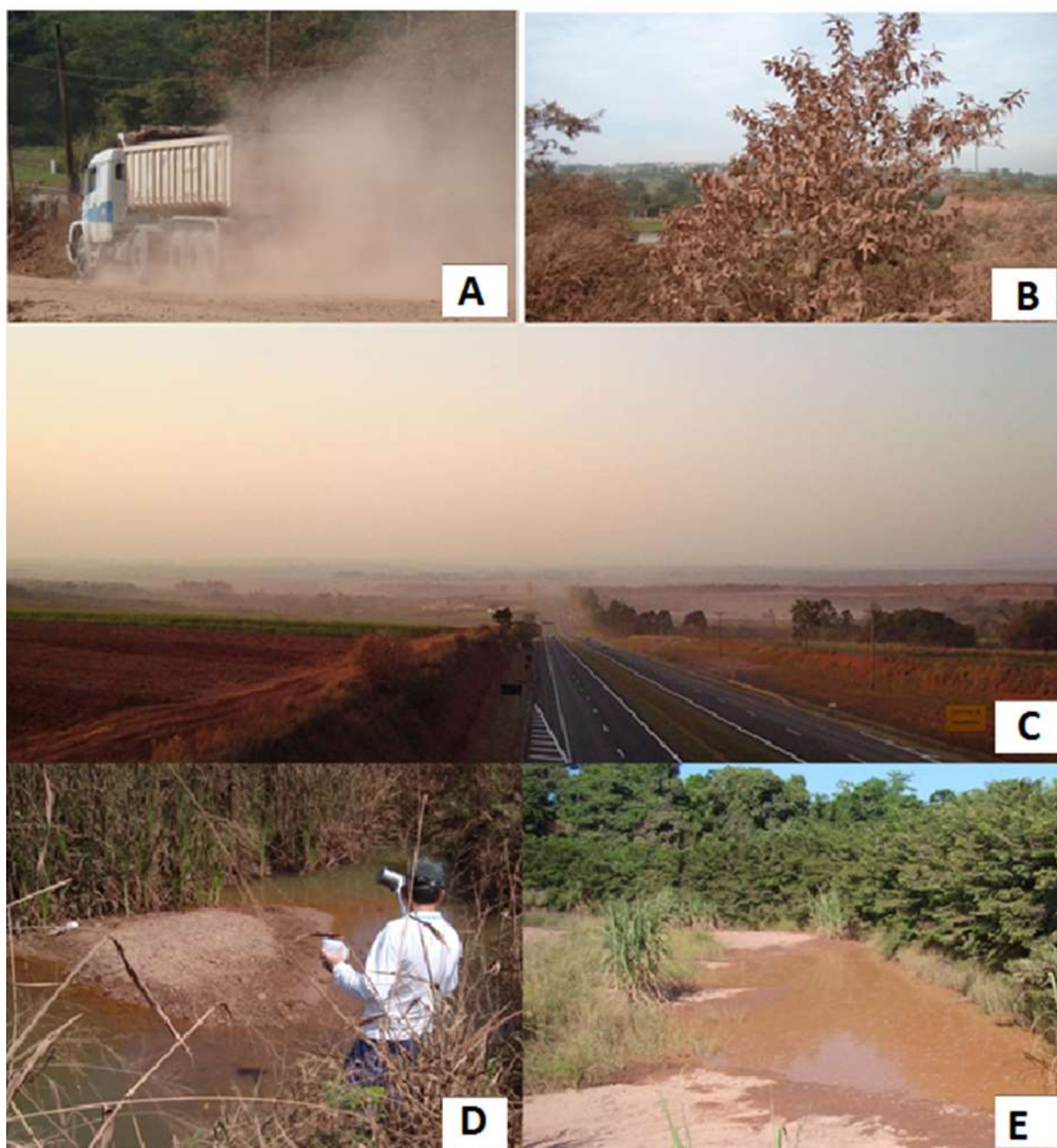


Figura 3.10 - Deposição de poeiras na biosfera, pedosfera e hidrosfera. As Plantas totalmente coberta por poeiras cuja ascensão é devido à passagem de caminhões transportando argila; B- As mesmas plantas observadas em A mostrando-se cobertas de areia, silte e argila- C- Entardecer com poeiras em suspensão atmosférica cobrindo o vale do rio Corumbataí na região do campo do cocho; D e E- materiais da cobertura das estradas contendo cacos de cerâmicas transportados por enxurradas para uma drenagem local (hidrosfera).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos e técnicos necessários para que os objetivos propostos fossem atingidos foram estruturados para serem realizados de forma sistemática e em várias etapas, permitindo que os trabalhos já realizados fossem aproveitados nas etapas posteriores, conforme apresentado a seguir.

4.1 Revisão e acompanhamento bibliográfico

Essas atividades se estenderam durante todas as etapas da pesquisa. Poucas são as publicações científicas na literatura brasileira abordando as características como a granulometria, composição mineralógica e química das fontes naturais (pedosfera, litosfera) e antrópicas (mistura de solos, rochas e cacos de pisos cerâmicos) que são transformados em poeiras e emitidos para a atmosfera, razão pela qual houve necessidade de buscar trabalhos na literatura internacional, conforme pode ser observado nos capítulos 2 e 3. Por outro lado, as bibliografias utilizadas para embasar aspectos importantes como às informações geológicas, socioeconômicas, climáticas e geográficas que na sua maioria representam contribuições de pesquisadores brasileiros são muitas e de fácil acesso.

Adicionalmente nesse período realizou-se levantamento, seleção e aquisição do acervo técnico científico como material cartográfico, definição dos softwares (*AutoCad*, *Coreldrow*, *ArcGis*), imagens digitais, imagens de satélite CIBERS e imagens *Landsat* (INPE, 2011). Esses materiais foram necessários para a geração de mapas temáticos com a geologia da área estudada e mapas de pontos de amostragem ao longo das estradas por onde passam os caminhões que transportam argila.

4.2 Trabalhos de campo

Os trabalhos que caracterizaram essa fase iniciaram-se em março de 2011 e foram concluídos em dezembro de 2014. Realizados com diferentes finalidades encontram-se sequenciados conforme descrição a seguir.

4.2.1 *Visitas técnicas e seleção de áreas para estudos*

A necessidade de uma visão mais abrangente das relações entre as indústrias cerâmicas e sua interação com o meio ambiente norteou a primeira etapa dos trabalhos de campo. Com essa finalidade, estradas foram percorridas, visitas técnicas às várias indústrias cerâmicas e a

seus respectivos pátios de secagens e às minas em atividade e/ou abandonadas na região foram realizadas.

Em decorrência foram discriminadas três áreas geograficamente próximas e consideradas como potencialmente capazes de desestabilizar a qualidade do ar, modificar a paisagem, e, comprometer a qualidade dos solos e das águas de superfície e de subsuperfície (Figura 4.1). Essas áreas identificadas como Campo do Cocho (C), Fazenda Itaúna (I) e Estrada do Goiapá (G),

Localizadas no entorno das cidades de Rio Claro e Santa Gertrudes, concentram várias indústrias, minas com suas respectivas frentes de lavras, estradas e pátios de secagens de minério. Nessas três regiões, as atividades de extração, transporte e beneficiamentos de minérios de argila são mais intensas e interagem na potencialização de vários processos desestabilizadores do equilíbrio ambiental, justificando sua escolha como objeto de estudo. Atualmente as atividades são mais intensas no Campo do Cocho e secundariamente na fazenda Itaúna, no passado, a região do Goiapá concentrava as principais minas até o ano 2006, quando então foram paralisadas por problemas ambientais.

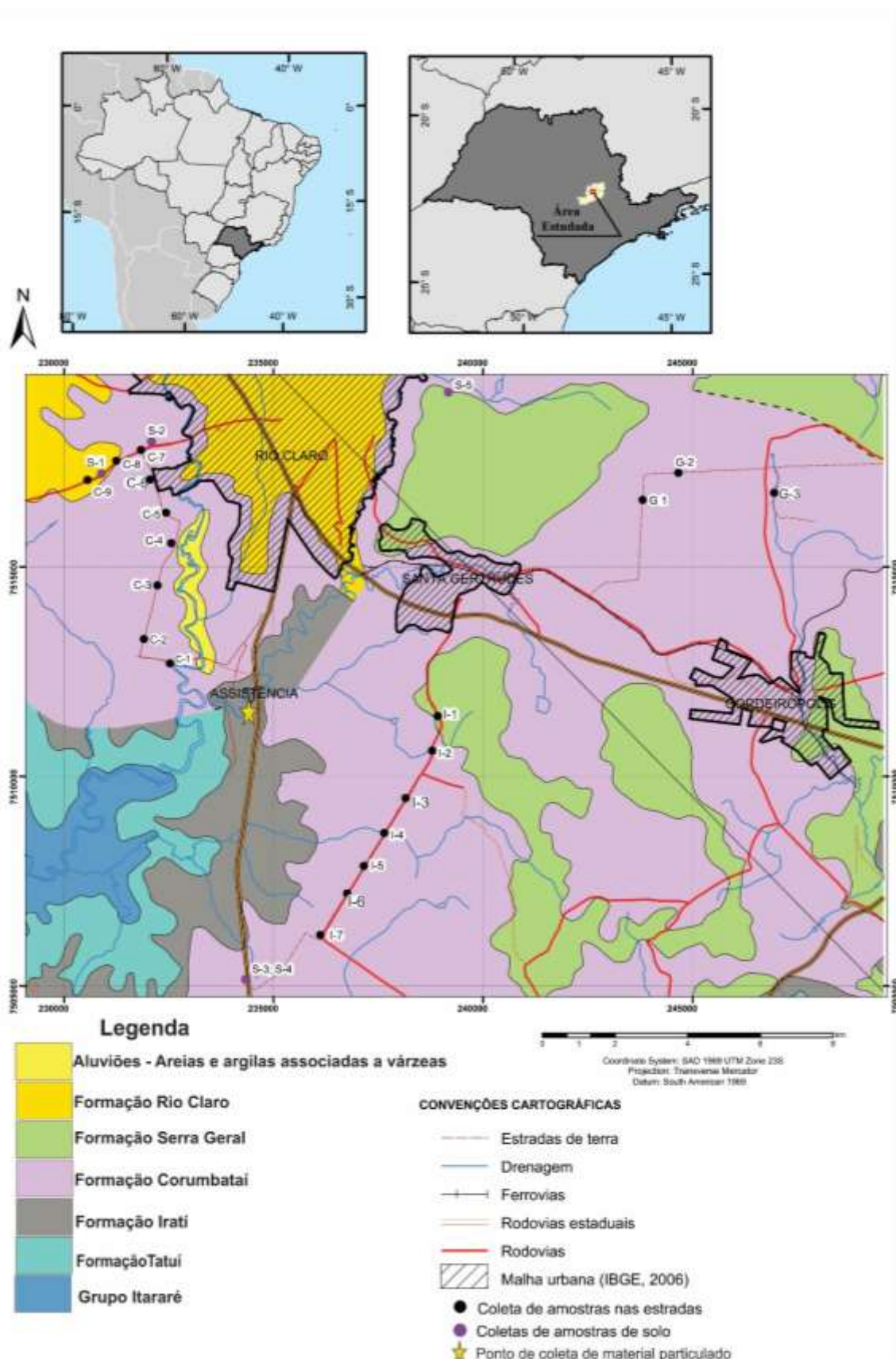


Figura 4.1 - Mapa geológico mostrando os pontos de coletas de material particulado, amostras de solo, da cobertura (leito) das estradas utilizadas no desenvolvimento dos trabalhos. C (1,2,3,4,5,6,7,8 e 9) = Campo do Cocho; I (1,2,3,4,5,6, e 7) Fazenda Itaúna; G (1,2 e 3) = Estrada do Goiapá; S (1,2,3,4, e 5) amostras de solo
 Fonte: Modificado de do mapa geológico contido no relatório de mineração IPT (2012)

4.2.2 Reconhecimentos geológico e amostragem dos solos

No cumprimento dessa etapa foram realizados os primeiros trabalhos de natureza geológica para embasar o estudo ambiental proposto. Para tanto, discriminou-se as formações geológicas subjacentes às principais estradas utilizadas pelos caminhões transportadores de minério de argila entre as minas e as indústrias. No decorrer desses trabalhos, priorizou-se o entendimento das possíveis contribuições genéticas (químicas e mineralógicas) existentes entre as coberturas superficiais e as respectivas formações geológicas sedimentares (Figura 4.2 A, B e C), incluindo os solos derivados de basaltos e diabásio pertencentes à Formação Serra Geral (Figura 4.2D). Nesse sentido, foram coletadas 5 amostras de solos relacionados com os litotipos das Formações Geológicas subjacente acima citadas, e pesando individualmente cerca de 2,5 quilogramas (volume adequado para os referidos testes laboratoriais). Os locais onde tais amostras identificadas com siglas S 1 a S5, foram coletadas, podem ser observados no mapa de pontos da figura 4.1.

Os procedimentos utilizados foram aqueles rotineiramente empregados em trabalhos dessa natureza, como amostragem em canal no leito das estradas com 60cm de comprimento por 10 cm de profundidade e nos seus barrancos laterais nas respectivas áreas de estudo (Figura. 4.1. C a 4.2, E).



Figura 4.2 - Solos desenvolvidos sobre as principais formações geológicas na região do PCSG e locais amostrados. (A) - Solo característico da Formação Rio Claro; (B) - Solo característico da Formação Corumbataí; (C) - Afloramento em corte de estrada de dois tipos de solos geneticamente distintos. O horizonte inferior (1) têm composição areno argilosa e vestígios de estruturas sedimentares (estratificações) preservadas da Formação Corumbataí (2) com composição areno argilosa de coloração avermelhada é interpretado como originado a partir da Formação Corumbataí com contribuição da Formação Rio Claro e das rochas intrusivas (diabásio) da Formação Serra Geral; (D)- Afloramento espesso de solo originado pela alteração intempéricas de rochas basálticas apresentando composição argilosa e cores avermelhadas típicas; (E)- Canal para coleta de materiais no leito de uma estrada na área do Goiapá.

4.2.3 Coletas de materiais nos leitos das estradas

Nos materiais da cobertura superficial (cascalho) das principais estradas utilizadas para transportar o minério das jazidas localizadas nas áreas do Campo do Cocho (C), Fazenda Itaúna (I) e Estrada do Goiapá (G), para as indústrias de pisos e revestimentos cerâmicos, localizadas no entorno das cidades de Rio Claro, Santa Gertrudes e Cordeirópolis (Figura.4.1), foram coletadas 20 amostras. Pesando individualmente cerca de 2,5 Kg, tais amostras foram britadas em moinho primário do tipo martelo modelo CT-058 (Servitech) e posteriormente moídas em moinho oscilante marca FAEN para redução da amostra em uma fração menor que 62 μm , esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Ensaio Cerâmicos do Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP

Durante a coleta foram observados os critérios técnicos do manual de coleta de solos da EMBRAPA (1997) com amostragem em canaletas medindo cerca de 40 cm de comprimento, largura de 5 cm, e, profundidade entre 5 e 10cm, traçadas de forma segmentadas (ANTUNES e BARRETO,1982; e BARRETO 1986) e dispostas perpendicularmente aos leitos das estradas (Figura 4.2.E).

Para identificação espacial das amostras, convencionou-se colocar letras iniciais em maiúsculo referentes à região da amostragem, seguido por números arábicos identificadores do local de coleta, ou seja; C-1; I-1 e G-1 referem-se respectivamente aos pontos de coletas de número um nas áreas do Campo do Cocho; Fazenda Itaúna e Estrada Goiapá (Figura.4.1).

4.2.4 Coletas de amostras dos minérios nos pátios de secagem

Nessa etapa do trabalho foram coletadas **cinco** amostras (pesando cerca de 1 kg cada uma) do minério argiloso já britado e moído em malha de 500 mesh (tamanho que o material entra nas linhas de produção industrial). Nesses pátios de secagem, o minério representa uma mistura de diferentes tipos de argilas, oriundas de diferentes minas, que já foram homogeneizados e cominuadas granulometricamente. Esse material é característico e, representa a matéria-prima das indústrias cerâmicas que utilizam o método via seca (ROCHA,2012). Assumiu-se que esse número de amostras coletadas foi suficiente consideradas como representativas da composição mineral e química do que atualmente se considera como minério ou matéria prima no PCSG.

4.2.5 Coletas de materiais em suspensão atmosférica

Objetivando amostrar poeiras minerais formadas por partículas com dimensões inferiores a 10 μm , na região do PCSG e que estão vinculadas à mistura de poeiras de diferentes

origens, instalou-se uma estação automática portadora de amostrador sequencial de ar *Partisol 2025i*, fabricado pela *Thermo Scientific* (Figura 4.3), para monitoramento integral da qualidade do ar. O equipamento, programável automaticamente permite efetuar coletas em espaços de tempo pré-determinados. No caso da pesquisa em tela, as coletas (totalizando 75 amostras em filtros de teflon (Figura 4.4), foram realizadas sistematicamente, durante os meses de outubro de 2013 a dezembro de 2014. O equipamento foi instalado estrategicamente próximo das proximidades das principais minas da região do campo do cocho, das indústrias cerâmicas do PCSG e da Rodovia Santo Mauro no bairro de Assistência município de Rio Claro (Figura 4.1).



Figura 4.3 - Estação de monitoramento da qualidade do ar instalada no bairro da Assistência, com realce para o amostrador *Partisol 2025i*

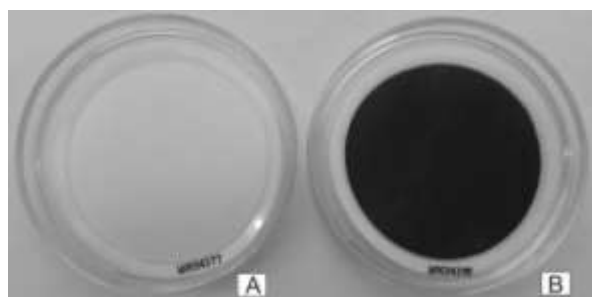


Figura 4.4 - Foto dos filtros de teflon utilizados para amostrar material particulado em suspensão atmosférica no PCSG. Observar o aspecto antes (A) e depois da coleta de MP10 (B).

À exceção dos materiais coletados na atmosfera (PM10), as amostras coletadas nos perfis de alterações (solos), leitos de estradas (mistura de solos e pisos), pátios de secagens (minérios), foram enviadas para os Laboratórios do curso de geologia da UNESP- Campus Rio Claro, para serem preparadas para realização de estudos e análises laboratoriais (físicos, químicos e mineralógicos). De um modo geral, e, independentemente da sua natureza, foram submetidas a processos rotineiros como, secagem, pesagem, peneiramento, quarteamento e de reduções granulométricas, conforme descrito a seguir e ilustrados na figura 4.5



Figura 4.5 - Equipamentos e materiais utilizados nas etapas iniciais dos trabalhos laboratoriais. (A) -Britador tipo martelo; (B) - vista da parte interna do britador;(C) - Coletor de material britado; (D) - duplicata de material britado.

4.3 Preparação das amostras para análises laboratoriais

A preparação inicial dos diferentes tipos de materiais coletados para serem submetidos aos diferentes procedimentos analíticos químicos e mineralógicos foi feita de modo sistemático e padronizado, conforme discutido a seguir e mostrado na figura 4.6



Figura 4.6 - Fluxograma dos trabalhos para preparação das amostras em laboratórios e seus respectivos métodos analíticos.

4.3.1 Amostras de solo

Na preparação das amostras de solos nos laboratórios de estudos cerâmicos “LABCER” do Departamento de Petrologia e Metalogenia e Laboratório Didático do departamento de Geologia Aplicada foram utilizados os seguintes processos:

- 1- Secagem em temperaturas inferiores a 80°C por um período de 12 horas em estufa marca FANEM, modelo SE-315 visando facilitar a desagregação do material. A limitação de temperatura é necessária para evitar mudanças na estrutura dos argilominerais.
- 2- Peneiramento a seco para homogeneização e retirada de galhos e plantas e outras impurezas, retendo-se a fração granulométrica com diâmetro menor ou igual a 500 µm (areia grossa).
- 3- Quarteamento das amostras para separar uma (600 gramas) das partes para análises e as demais, após pesagem, serem mantidas e preservadas em sacos plásticos, para o caso da necessidade de realização de outros tipos de análises ou reconfirmações de resultados. A figura 4.6 ilustra a sequência de processos para cominuição da granulometria das amostras.
- 4- Separação de uma alíquota de cada parte obtida com o quarteamento pesando em média cerca de 630 gramas, que, após passar por peneiramento a seco teve retida a sua fração granulométrica superior a 62 µm passante em peneiras com malha de 230 # (>62µm). Dessa fração, obteve-se três porções menores, sendo duas pesando 150 gramas e a outra 60 gramas utilizadas para realização dos seguintes procedimentos:

A - Da amostra de 60 gramas subtraiu-se 10 gramas do solo para serem submetidos a análises por difração de raios X, utilizando dois procedimentos distintos para sua preparação. No primeiro, as amostras de solos foram colocadas em frascos de vidro com 100 ML de água, adicionando-se cinco gotas de defloculante (Hexametáfosfato de sódio 45%), para manutenção da fase argilosa em suspensão (SUGUIO, 1973). Após ser fortemente agitado, o material foi colocado em repouso por um período de 4 horas (Figura 4.6, para iniciar o processo de decantação, e, conseqüente separação da fração fina.



Figura 4.7 - Sequência de processos utilizados para redução granulométrica dos materiais coletados no piso das estradas. (A) quarteamento do material; (B) - cacos de pisos cerâmicos, após separação por peneiramento; (C) - Painela de ágata utilizada no moinho oscilante para redução granulométrica; (D) - Material separado para análise por difração de raios X (DRX); (E) - Material colocado para decantação e separação da fração fina; (F) - Laminas de vidro com o material fino para estudos de difração de raios X.

Com auxílio de uma pipeta foram retirados cerca 90 ML da solução contendo as frações mais finas em suspensão e armazenadas em recipientes de vidros para decantar por cerca de 8 horas. Nesse período gerou-se um resíduo (material fino) que se depositou no fundo dos recipientes (Figura. 4.7 A e B) e que posteriormente foram submetidos às análises por difração de raios X, de forma natural, glicolado e calcinado.

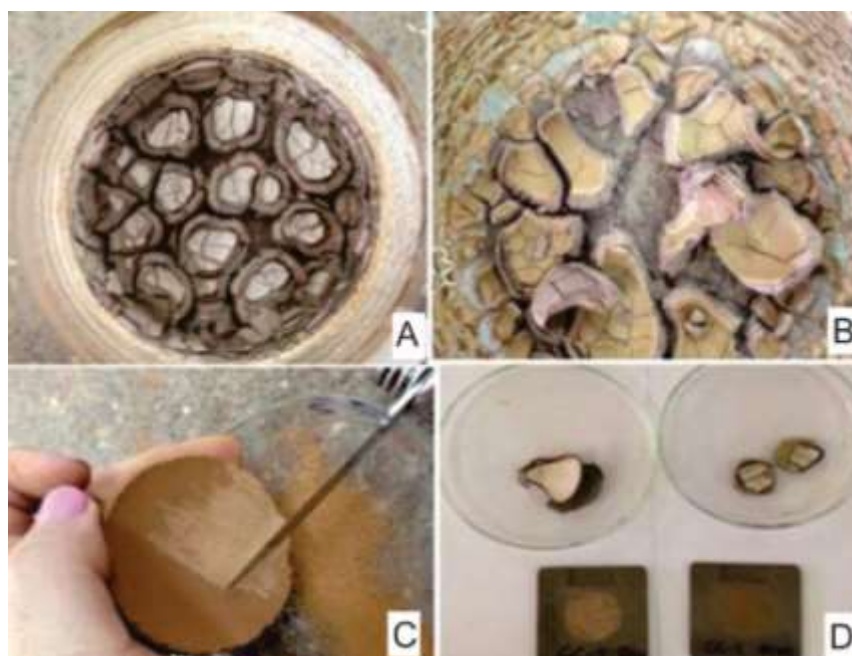


Figura 4.8 - (A, B e C) - Diferentes cores das películas de materiais finos obtidos após processo de decantação e secagem das amostras estudadas; (C) - Película de material fino sendo raspado e coletado para caracterização mineralógica; (D) -Lâminas cobertas com materiais extraídos das películas finas para análises mineralógicas e granulométricas. Fonte: Autora

Enquanto que o método glicolado é utilizado para verificar se há minerais expansivos, o calcinado é utilizado para comprovar a presença de argilominerais do grupo da caulinita,

clorita e esmectita. Na realização de um segundo procedimento designado como normal (onde o material é analisado na sua totalidade) foi necessário utilizar processos de cominuição e/ou pulverização do material em almofariz de porcelana para obtenção de granulometria inferiores a $62\mu\text{m}$.

B- As 50 gramas restantes de cada amostra de solo, foram reservadas para realização de análises químicas.

C- A outra fração com peso de 150g foi utilizada para caracterização das frações granulométricas presentes nos solos dos perfis de alterações, utilizando técnicas de difração por raios Laser, cuja sequência de trabalho pode ser vista na figura (Figura 4.9.A até H). A preparação do material para aplicação dessa técnica envolveu a solubilização em um béquer, de todo o material (150g) em 100 ML de água destilada com defloculante (aproximadamente 0,5g de hexametáfosfato de sódio puro marca VETEC). Após permanecer em repouso por cerca de 12h, a mistura foi homogeneizada com o auxílio de um dispersor e, o material foi lavado com um litro de água sobre uma peneira com diâmetro de $62\mu\text{m}$ e coletado em uma proveta graduada. Na sequência retirou-se 250 ML dessa solução para realizar as referidas análises granulométricas.

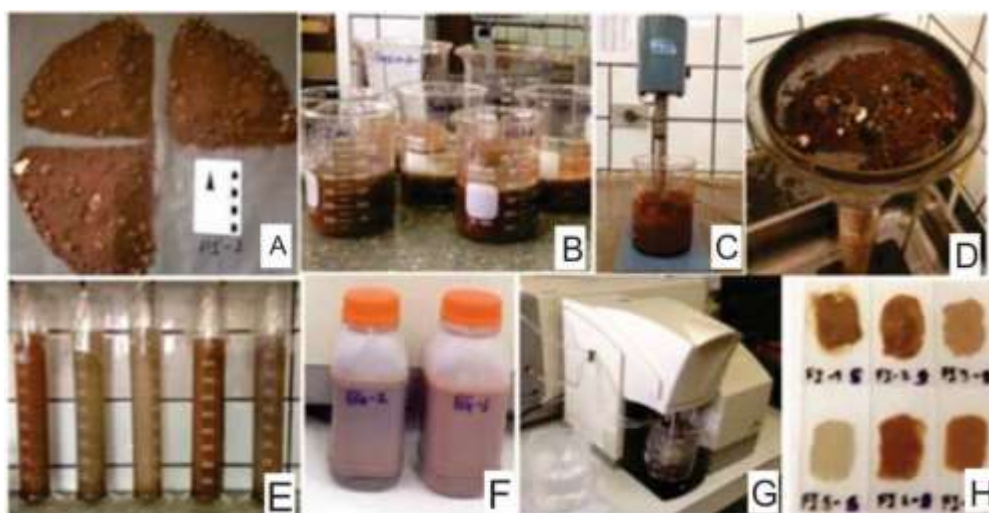


Figura 4.9 - Sequência de procedimentos para Preparação inicial em laboratório das amostras para análises granulométricas por difração a laser. (A) - Extração de um quartil para realização da análise; (B) - Béquer contendo 1000ml de água para diminuição e desagregação do material fino; (C) - Dispersor utilizado para homogeneização das amostras; (D) - material retido na peneira; (E) - proveta contendo material passante pela peneira de 230#; (F) - Frascos com materiais separados para análise granulométrica; (G)- Vista parcial do equipamento de difração a laser; (H)- Laminas com material fino para determinação granulométrica e mineralógica.

Outra fração da amostra, pesando 150 gramas, foi utilizada para realização de testes de ressuspensão nos laboratórios da CETESB em São Paulo. Para tanto foi necessário complementar o peneiramento a seco dos materiais passantes em peneiras com aberturas de 230, 325 e 400 # da marca Granutest. Essa ação contou com o auxílio de um agitador de peneiras Solutest, funcionando durante 15 minutos. Para a realização dos testes de ressuspensão utilizou-

se apenas o material fino passante em peneira com abertura de 400 # Cerca de 10 gramas desse material (menor que 38 μm , (400 #) e da fração retida na peneira 325 # foram recolhidos para serem analisados por difratometria de raios X.

4.3.2 *Preparações das amostras da cobertura das estradas*

Os procedimentos para preparação das amostras coletadas na cobertura das estradas com volumes aproximado de 4 litros, foram os mesmos já descritos para as amostras de solo, mas diferenciando-se apenas na separação dos cacos de cerâmica, que foram realizados através das seguintes ações:

- Peneiramento a seco (malha de 170 #) para homogeneização e retirada de impurezas diversas como materiais orgânicos. Diferentemente do que ocorreu com outros conjuntos de amostras, para este, foi realizado um segundo peneiramento a seco, utilizando um conjunto de peneiras classificadoras de 170 # a 230 #. Esse procedimento teve por finalidade separar os materiais da cobertura (pisos) das estradas, em três classes ou frações principais. Essas frações, designadas como fração muito grossa (cacos cerâmicos), Fração Grossa (areia) e fração fina (silte e argila), foram separadas e retidas em peneiras com abertura de 10 # (2,00 mm), 30 # (0,59 mm), 70 # (0,210 mm), 230 # (0,062 mm).
- Os cacos cerâmicos retidos no peneiramento (Figura 4.6A e B) foram separados, lavados e tiveram suas camadas superficiais de engobe e esmalte removidas com confecção de análises químicas e mineralógicas. A figura 4.10 A e B mostram esse procedimento.

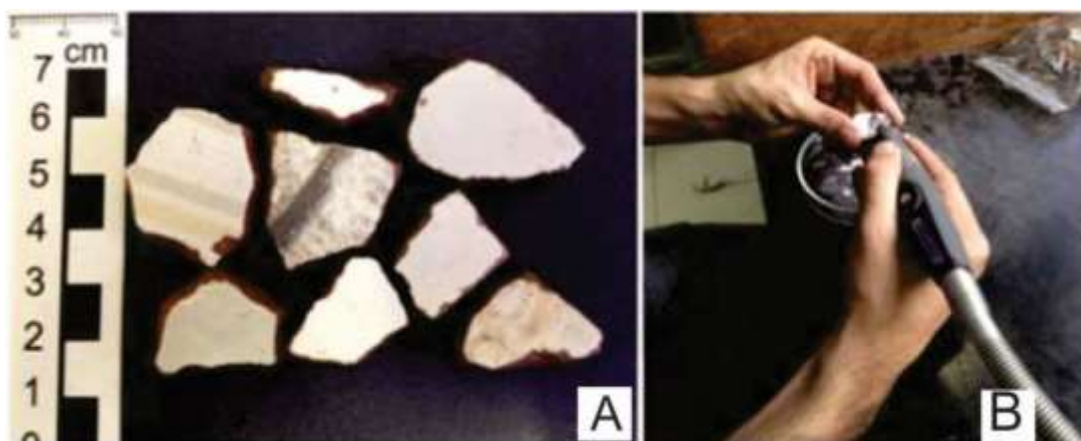


Figura 4.10 - Procedimentos para coletar os materiais das camadas superficiais (coloridas) dos cacos cerâmicos utilizando um drimel.

4.3.3 *Preparações das amostras de minério*

Como preparação das amostras de minérios para serem enviadas para laboratórios de análises geoquímicas foram realizadas apenas procedimentos de homogeneização granulométrica e quarteamento do referido material conforme ilustrado na figura 4.6.

4.3.4 *Preparação e coleta de amostras para teste de ressuspensão.*

Todas as amostras coletadas durante o projeto, à exceção das amostras de MP, foram preparadas para serem submetidas à técnica de ressuspensão. Na preparação, adotou-se o ‘procedimento operacional padrão’ (POP) desenvolvido pela CETESB para esses ensaios conforme descrição a seguir e ilustração na figura 4.11

- 1- Seleção de dez amostras (solos, materiais dos leitos de estradas e minérios), peneiramento com abertura de 400 # (38 μm) e separação do material a ser utilizado no equipamento de ressuspensão.
- 2- A alimentação do equipamento é realizada em etapas sucessivas, utilizando aproximadamente 10mg de material por vez. Esse processo foi repetido por seis vezes até que se obteve nos filtros do equipamento uma quantidade de massa adequada (entre 0.5 a 3.0 mg) de material particulado (< 10 μm). Esse material foi utilizado para análises de raios X e análises químicas. Para coleta do material utilizou-se filtros de teflon (PTFE 46.2 mm (marca *Whatman*), climatizados durante 24 horas em ambiente com temperatura e umidade controladas (temperatura 22°C e umidade < 40%). Na sequência, os filtros foram pesados e embebidos em solução de Nujol n-pentano (para uma melhor aderência do material particulado nos filtros), e colocados para secar. Posteriormente fez-se nova secagem e pesagem em vidro de relógio e então o material a ser testado, foi colocado na Câmara de Ressuspensão ligada a um amostrador dicotômico, com vazão entre 16,7 Lpm e 17,6 Lpm (litros por minutos) durante 15 minutos, estabelecida com base na lei de Stokes. Após esse tempo o amostrador é desligado e os filtros retirados e armazenados em placas de *Petri* para realização de análises de difração de raios X.

No presente trabalho a técnica de ressuspensão foi utilizada para obtenção de informações sobre a natureza dos materiais particulados inaláveis, que podem ser originadas a partir de poeiras que sucessivamente são suspensas e ressuspensas durante a passagem de caminhões nas estradas do PCSG, e também pelos trabalhos agrícolas desenvolvidos na região porque parte importante desses materiais podem estar se concentrando na atmosfera.



Figura 4.11 - (A) -Seqüência de procedimentos, materiais e equipamentos utilizados no laboratório de ressusensão da CETESB. Agitador de peneiras; (B) - Prato do agitador contendo material com granulometria abaixo de 400 μ m; (C) - Frascos de vidro contendo materiais para secar; (D e E) - Filtros de teflon sendo preparados em solução de *nujol*; (F e G) - Suporte para colocação do filtro em câmara de ressusensão; (H) - Balança e vidro de relógio utilizados para pesar o material; (I) - câmara de ressusensão; J- Filtros de teflon após amostragem em câmara de ressusensão.

4.3.5 Coleta e preparação das amostras de materiais particulados na fração menor que 10 μ m

As amostras de materiais particulados foram coletadas em filtros de teflon (PTFE 46.2 mm marca *Whatman*) colocados em um amostrador sequencial da marca *Partisol2025i* fabricado pela empresa *Thermo Fisher*. Após removê-los do equipamento, esses filtros permanecem em um ambiente com temperatura e umidade controladas (temperatura 22°C e umidade inferior a 40%), por 24 horas (ISSO,1999). Após esse procedimento, foram pesados em uma balança de precisão da marca *Mettler Toledo AX26*, com sensibilidade de 1 μ g, conforme protocolo ISO/CD15767(Allen et al.2010). Para obtenção da massa de material particulado que ficou retido (coletado) nos filtros durante o período de 72 horas de duração de cada coleta, com fluxo de ar de 16.7 Lpm.

As amostras assim coletadas foram acondicionadas em placas de *petri* e posteriormente analisadas nos laboratórios de análises químicas dos laboratórios do Instituto de química da UNESP de Araraquara.

4.4 Métodos e Técnicas de analíticas

Parte dos materiais geológicos e particulados que compõem a suíte de amostras coletada na região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes foram selecionadas para serem estudadas utilizando métodos e técnicas analíticas convencionais para caracterização mineralógica e química, conforme a breve descrição feita a seguir.

4.4.1 Difração de raios-X “DRX”

O método de identificação mineralógica utilizando técnicas de DRX têm usos diversos, mas, em geologia, comumente é empregada na identificação de materiais cristalinos (CHVÁTAL, 2007), servindo como técnica complementar importante para identificação de minerais.

As amostras previamente selecionadas para serem analisadas por esse método apresentaram quantias variáveis de diferentes materiais cristalinos (fases) de natureza geológica e/ou deles derivados. Antes da identificação dessas diferentes fases cristalinas utilizando o referido equipamento, o material foi pulverizado a com a utilização rotineira de almofarizes de ágata e pistilo com ponta de borracha para desagregar o material sem quebrar sua estrutura, deixando-as mais homogêneas para preparação das lâminas empregando as técnicas do esfregaço e/ou gotejamento (ALVES, 1987).

O equipamento utilizado foi um Difratorômetro do Departamento de Petrologia e Metalogenia da, marca *PANalytical's* operando com tubo de cobre e filtro de Ni, e as configurações utilizadas para análise foram: Potência de 40 kV e 30 mA, com velocidade de varredura de 2°/minutos.

4.4.2 Distribuição granulométrica por difração a laser

O emprego dessa técnica utilizando espalhamento de luz laser de baixo angulo (*LALL-low angle laser light scattering*) vem substituindo as tradicionais análises granulométricas empregada pelos geólogos para caracterizar os tamanhos das partículas de materiais. No presente estudo a caracterização das frações granulométricas (areia, silte e argila) presentes nas 22 amostras selecionadas foi feita utilizando essa técnica de difração a laser. Com a utilização do equipamento da marca Malvern MSS Mastersizer 2.000 (Figura. 4.3-C) no laboratório de

Ensaio Cerâmicos do Departamento de Petrologia e Metalogenia /UNESP os parâmetros de medição foram: *Pump speed*, 2400 RPM; *Ultrasonic displacement*, 12:50 e *Ultra sonic timer*, 00:30, e seus resultados estão apresentados forma de tabela e gráficos, nesses gráficos, o tamanho das partículas encontra-se representadas na abscissa e a distribuição percentual das mesmas são lidas nas ordenadas e também no formato das tabelas que estão descritas no capítulo 6.

4.4.3 *Análises químicas*

As análises químicas para solo, minério, materiais da cobertura das estradas, cacos cerâmicos e do esmalte de revestimento dos pisos, totalizando cerca de 32 amostras pesando individualmente um mínimo de 10g, foram efetuadas no *Acme Analytical Laboratories Ltda.* em Vancouver (Canadá). Utilizando os métodos 4 A e 4B. No grupo 4A foram analisados os principais óxidos e alguns elementos menores detectados por ICP/ES. O Grupo 4B que contempla os elementos terras raras e os elementos refratários foram determinados por ICP/MS. Em adição, parte do material foi solubilizado em Água Régia para a análise dos metais base e preciosos. Enquanto a análise de perda ao fogo (LOI) foi feita por diferença de massa após aquecimento a 1000 ° C.

As análises químicas dos materiais obtidos por ressuspensão e coletados na atmosfera da região do polo Cerâmico de Santa Gertrudes no período de outubro de 2013 a outubro de 2014, foram realizadas no laboratório de Cromatografia da Universidade Estadual Paulista “UNESP-Campus de Araraquara” para determinação dos íons e cátions solúveis em meio aquoso. A utilização desse laboratório foi necessária por conta da pequena quantidade de material retido nos filtros (ordem de micrograma).

Para o trabalho em ambos laboratórios foram selecionadas vinte amostras contidas nos filtros de teflon (PTFE 46,0mm de diâmetro e poro equivalente a 1µm, marca Whaterman), tendo como referência as amostras coletas em dias com chuva alternados com dias sem chuva, e também foram analisadas pelo mesmo método filtros com material de ressuspensão dos solos, estradas e piso. Para esta análise os filtros foram cortados ao meio (Figura 4.12 A) preservando-se a outra metade para análise de material insolúvel em água.

No laboratório cromatografia da UNESP (Araraquara), a análise objetivou a determinação dos íons contidos no extrato aquoso utilizando-se de um cromatógrafo de íons de marca DIONEX, modelo DX-120, com sistema de aluição isocrático, supressão autorregenerativa, detecção por condutividade e sistema automático de amostragem (Dionex AS-40).

As colunas utilizadas foram IonPac CS 12A 4mm para cátions, com as colunas de guarda GS-12, 4mm. Como eluente foram utilizadas as soluções de H₂SO₄ 12 mL para cátions (fluxo de 0,75-0,80 mL min.⁻¹).

O tempo médio de corrida para separação dos cátions foi de 30 minutos. Para a construção da curva foram analisados 7 pontos de concentração em duplicata nas seguintes concentrações: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 e 3,0 ppm. A partir das equações das respectivas curvas obteve-se o coeficiente de correlação (R²) e sensibilidade (coeficiente angular).

Para extração dos 24 elementos químicos dos materiais coletados na atmosfera do PCSG encaminhou-se a outra metade do filtro de teflon para o Laboratório de geoquímica da UNICAMP. Os filtros foram colocados em tubos digestor Em seguida foram adicionados 3 mL de HNO₃, 1 mL de HCl, 1 mL de HF e 1 mL de água deionizada, os tubos foram fechados sobre pressão e submetidos à equipamentos de micro-ondas, para a solubilização e extração total dos elementos. Após resfriar, o referido frasco foi aberto e a solução (digestora) foi vaporizada, restando apenas o resíduo que foi dissolvido, posteriormente mais água deionizada foi acrescentada para completar um volume de solução de 14g. A qualidade do experimento foi aferida por um branco de digestão de filtros e de reagentes segundo os mesmos procedimentos descritos para as amostras, também foi utilizado 10,16 µg de material de referência (material particulado urbano SRM1648 NIST). Para determinação dos 24 elementos foi utilizada a técnica da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) XseriesII (Thermo) equipado com célula de colisão (Collision Cell Technology - CCT).



Figura 4.12 - Ilustração do processo de extração do material particulado coletado em filtros de teflon. (A e B)- Utilização de isopropanol para abertura das membradas dos filtros;(C) - Material colocado em falcon para extração dos íons solúveis; (D)- Mesa agitadora para auxiliar no processo de separação;(E) - cromatógrafo; (F)- Vial utilizado para fazer a leitura (G)- Cromatógrafo DIONEX. Fonte: Autora

4.4.4 Microscopia Eletrônica

De um modo geral a fundamentação teórica sobre microscopia eletrônica de varredura “MEV” encontra-se bem consolidada na literatura mundial Kestenbach, 1994 e diferentemente do microscópio óptico convencional que utiliza feixes de luz para produzir aumentos de até 3000x o microscópio eletrônico que pode atingir aumentos superiores a 300 mil vezes utiliza um feixe de elétrons que incide na amostra a ser estudada.

Parte deles difunde-se interativamente pela amostra e dependendo principalmente da tensão da aceleração da corrente elétrica e do número atômico dos componentes da amostra são

gerados diferentes sinais como: elétrons secundários, elétrons retro espalhados, elétrons Auger, luz, raios X e elétrons transmitidos que são capturados pelos detectores e utilizados para obtenção de imagens e dados quantitativos e qualitativos.

Os elétrons secundários, por exemplo, são controlados pela interação do feixe de elétrons com o relevo ou topografia da amostra de tal forma que a captação dos mesmos é que vai garantir um bom contraste da imagem na área varrida pelo feixe de elétrons.

Do mesmo modo variações nas magnitudes das demais excitações também são captadas e utilizadas para obtenção de outras informações analíticas. Assim se no microscópio eletrônico estiverem acoplados sistemas para detecção e captação de raios X característicos, emitidos de uma região da amostra que foi bombardeada por raios X, é possível a obtenção de microanálises eletrônicas. Dois tipos de detectores que captam raios X podem ser acoplados e utilizados no MEV para essa finalidade: por dispersão de energia (*Energy Dispersive System* "EDS"), onde os raios X são separados com base no comprimento de onda das radiações emitidas em função da energia dispersiva contida nos materiais em análise, ou por dispersão em comprimento de ondas (**WDS**). Os espectros obtidos por microanálises de raios X principalmente por EDS, permite caracterizar e identificar qualitativamente os componentes materiais presentes na área focada no MEV, e, simultaneamente, também podem fornecer dados químicos quantitativos e semiquantitativos (principalmente o sistema WDS que permite realizar análises mais precisas). No presente trabalho, essa técnica foi utilizada visando obter informações pontuais sobre a mineralogia, química, morfologia e possíveis inter-relações entre os materiais que constituem a poeira nas estradas do PCSG.

5. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS GEOLÓGICOS NO POLO CERAMICO DE SANTA GERTRUDES

Os estudos utilizando técnicas de Difração de Raios X (DRX) realizados em amostras coletadas nos solos, na matéria-prima (minério) nos pátios de secagem, em amostras coletadas do material de pavimentação dos leitos das estradas, em cacos de cerâmica utilizados para conservação dos leitos das estradas e nas frações finas de todos eles (obtidas em testes de ressuspensão), incluindo ainda o material particulado (MP₁₀) coletado na atmosfera, permitiram caracterizar as principais assembleias de minerais ou de materiais cristalinos potencialmente capazes de interferirem na qualidade do ar nas três áreas de estudo (Campo do Cocho, Fazenda Itaúna e Estrada do Goiapá). Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.1 a 5.11

5.1 Caracterizações mineralógica das amostras dos solos das Formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral.

As análises de solos considerados característicos da Formação Rio Claro, na região do Campo do Cocho, mostraram-se constituídas predominantemente por quartzo, caulinita e quantidades menores de gibbsita, goethita e hematita. Pela análise da figura 5.1 referente às frações finas (normal, glicolada e queimada) observa-se entre outros minerais o predomínio de caulinita seguido por quantidades menores de gibbsita, quartzo, goethita.

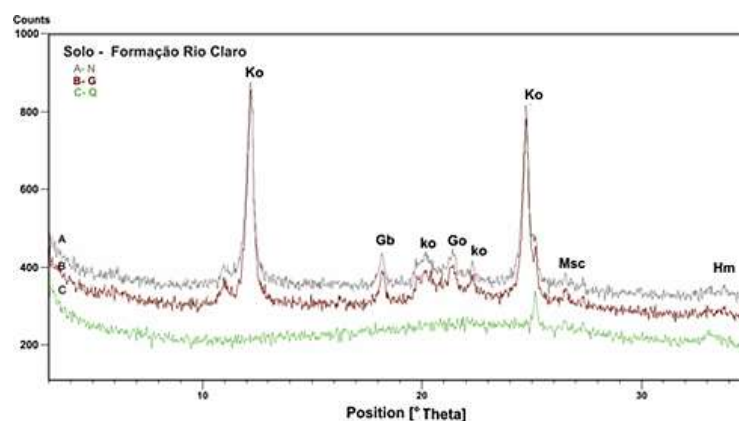


Figura 5.1 - Padrões difratométricos obtidos em solos da Formação Rio Claro. Fração fina normal (A); fração fina glicolada (B) fração fina (<math><2\mu\text{m}</math>) queimada (C). Ko=caulinita, Gb= gibbsita; Go=goethita= Msc= muscovita e Hm= hematita.

Os padrões difratométricos dos solos da Formação Corumbataí quando analisados na sua fração mais fina apresentam picos bem marcados de caulinita e quartzo. Os nove difratogramas que compõem a figura 5.2 ilustram os resultados analíticos para os solos que por exibirem diferentes graus de alterações intempéricas foram coletados em pontos distintos da referida Formação. Os difratogramas 5.2-I (a-c), são representativos da composição mineralógica dessa Formação em contato com solos da cobertura superficial no campo do Cocho (Figura. 4.2 B). Neles observa-se a presença de expressivos picos de quartzo, illita e caulinita,

além de picos menores que indicam a presença de hematita e goethita. O pico referente a caulinita é bem aberto e com assimetria para a esquerda sugerindo que esta fase apresenta baixa cristalinidade em associação com interstratificação com montmorillonita.

Nos difratogramas que integram a figura 5.2-II (a-c) correspondendo aos solos/rochas pouco alteradas da Formação Corumbataí coletados abaixo do solo da cobertura superficial (Figura 4.1-C), observa-se a presença marcante de caulinita, com quantidade subordinada de illita, interstratificados (possivelmente illita montmorillonita), gibbsita e quartzo e hematita.

As fases minerais expressas na figura 5.2- III correspondem ao solo da Formação Corumbataí em contato com os solos da cobertura superior aflorantes em corte de estrada (Figura 5.1 e 5.3). Neste, observa-se mineralogia similar ao da amostra sotoposta com pico mais intenso referente a illita e quartzo. Também pode ser notada leve assimetria para a esquerda dos picos correspondentes à estrutura cristalina da basal da caulinita e illita, sugerindo a presença de interstratificados como caulinita/montmorillonita e illita/montmorillonita.

Cabe destacar que o material do solo coletado nos horizontes C e na base do horizonte B (Figura 4.1 A e B), porção menos alterada que contém illita, que dificilmente vai estar presente no horizonte A e porção superior do B, são mais susceptíveis para fornecer material particulado para a atmosfera.

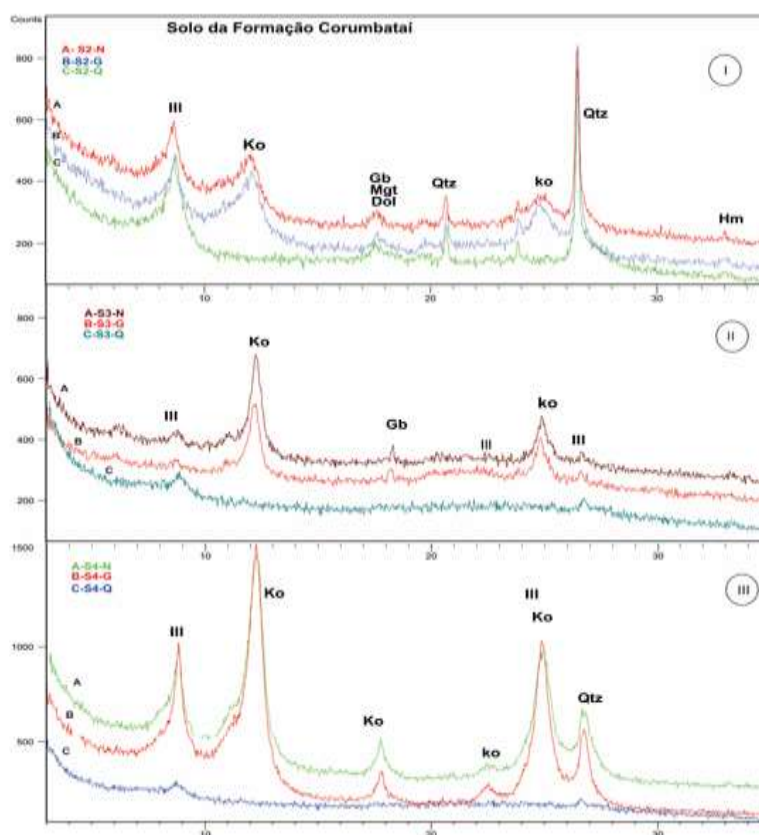


Figura 5.2 - Padrões difratométricos obtidos em solo da Formação Corumbataí na fração fina. Área do campo do Cocho (I); Rodovia Fausto Santo Mauro (II e III; A =Normal, B= Glicolada e C= queimada). Ko=caulinita, = quartzo, Ill= illita e Gb= gibbsita,

Os solos da Formação Serra Geral (Figura 4.1D) formado pela alteração de rochas basálticas têm como característica importante uma coloração roxa avermelhada, típica de alteração de basalto. Os difratogramas que integram a figura 5.3 são referentes à sua mineralogia e mostram padrões difratométricos que indicam a presença marcante de caulinita e quantidades menores de gibbsita, goethita, magnetita, hematita e quartzo.

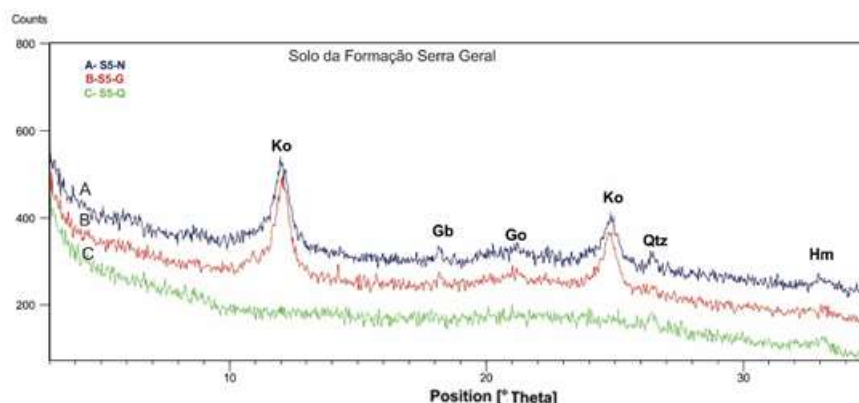


Figura 5.3 - Difratogramas da fração fina dos solos da Formação Serra Geral. (A) amostra normal (B) amostra glicolada e (C) amostra queimada. Ko= caulinita, Gb= gibbsita; Go= goethita, Qtz= quartzo e Hm= hematita.

A tabela 5.1 no final do capítulo mostra de forma resumida que a mineralogia dos três tipos de solos presentes na área de estudo (Formação Rio Claro, Formação Corumbataí, Formação Serra Geral), mostram algumas similaridades como a presença dominante de caulinita na fração fina.

5.2 Caracterizações mineralógica do minério

A caracterização mineralógica do minério foi realizada a partir de amostras coletadas em pátios de secagem de diferentes empresas do PCSG. A opção para determinar a composição mineralógica dos minérios nos pátios de secagem e não nas frentes de lavras, deve-se ao fato que os volumes de minérios neles acumulados para secagem e homogeneização para obtenção da massa cerâmica geralmente são provenientes de várias frentes de lavras de uma ou mais minas da região. Diversos trabalhos realizados por integrantes da linha de pesquisa Qualidade em Cerâmica, do Departamento de Petrologia e Metalogenia Christofolletti, (1999), Masson (2002); Roveri, (2007) e Rocha (2012) demonstram que a depender da localização espacial das minas as associações mineralógicas pode variar e, com ela, a composição química e física do minério. Dessa forma os minérios nos pátios de secagem são mais representativos para atender os objetivos da pesquisa proposta, justificando a opção para se utilizar amostras compostas.

Relativamente à mineralogia determinada na fração fina das amostras de minério (quatro amostras), observam pequenas discrepâncias marcadas nos difratogramas que compõem a figura 5.4. No minério designado como M1 (Difratogramas M1 A-C) observa-se a presença de quartzo, illita, caulinita e a possibilidade da presença de interestratificado illita/montmorillonita

e de clorita. No minério M2, os difratogramas da figura M2 A-C, também acusam a presença de minerais como quartzo, illita. Esses resultados são corroborados por estudos anteriores feitos por Rocha (2012). No minério designado como M3 e M4 observa-se que eles são muito semelhantes em relação à sua composição mineralógica destacando a presença de minerais como quartzo, illita e sugerindo a presença de interstratificados illita/montmorillonita.

Cabe ressaltar que a presença de caulinita no minério é prejudicial para a qualidade final dos produtos cerâmicos além de encarecer o processo pois requer altas temperaturas de queima para a obtenção da mesma absorção de água (Zanardo, 2003; Roveri 2007; Rocha et al. 2008) Coutinho Junior, 2010 e Rocha, 2012) A caulinita é gerada por alteração supérgena e, na moagem a seco, gera maior quantidade de finos aumentando a plasticidade do material (Rocha, 2012).

Em síntese a mineralogia dos diferentes tipos de minério apesar das discrepâncias identificadas é dominada por illita, quartzo, albita e goethita conforme mostrado na tabela 5.1

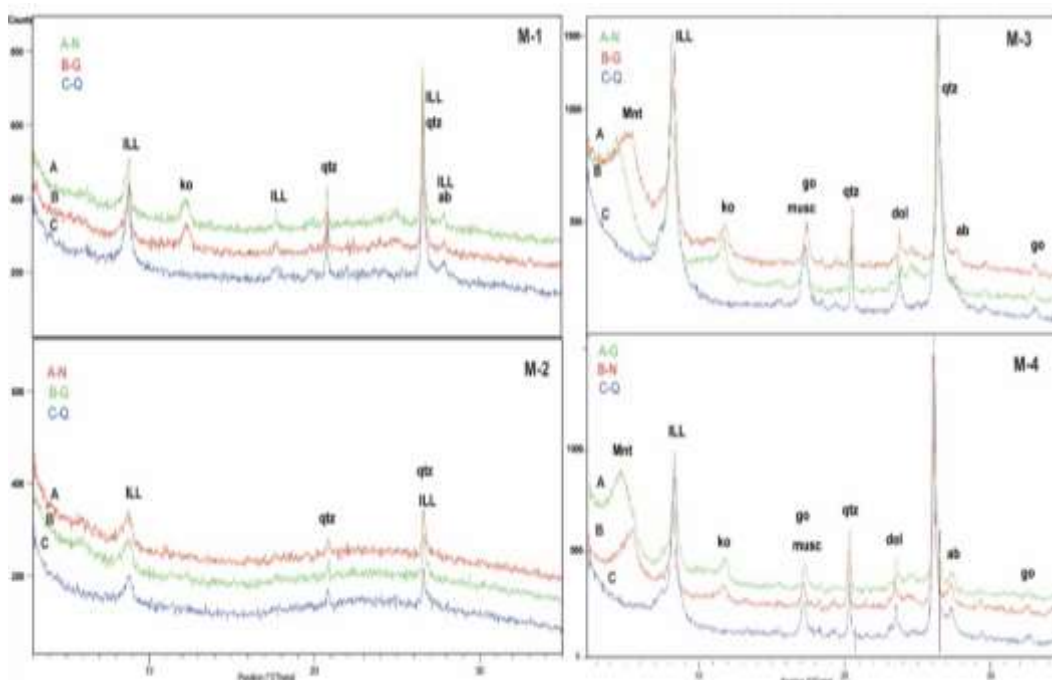


Figura 5.4 - Difratogramas representativos das frações finas dos minérios presentes nos pátios de secagem na área estudada: M-1,2,3 e 4 difratogramas obtidos a partir do minério (M) coletado em pátios de secagem de quatro indústrias da área de estudo Ko=caulinita, Gb= gibbsita; Go=goethita, Qtz= quartzo, Ill= illita e Hm= hematita.

5.3 Caracterização mineralógica dos cacos de pisos cerâmicos que recobrem as estradas utilizadas para transportar minério de argila.

Como já mencionado no capítulo quatro os cacos cerâmicos utilizados para recobrir as estradas por onde escoam o minério nas três áreas de estudo foram separados e britados para caracterização de suas fases cristalinas. As análises desses materiais mostraram padrões difratométricos similares em todas as estradas estudadas e, como era esperado, as análises

mostram uma possível destruição da estrutura cristalina nas maiorias dos argilominerais, restando junto a massa vítrea quartzo, feldspato (principalmente albita) e hematita. Os difratogramas P1 a P3 (Figura 5.3) mostram de forma uniforme essa mudança na estrutura mineralógica presente nas análises realizadas de forma normal, glicolada e queimada.

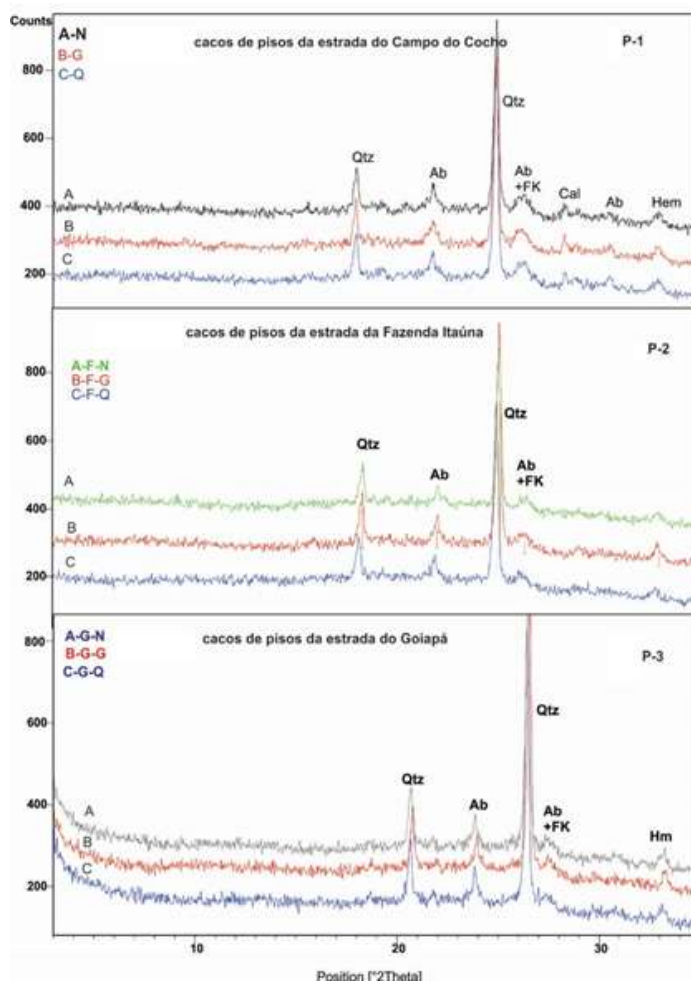


Figura 5.5 - Difratogramas das frações finas (após britagem) dos cacos de pisos cerâmicos. P1 = caco de pisos coletados na região do Campo do Cocho; P2 = caco de pisos coletados na região da Fazenda Itaúna; P3 = Cacos de pisos coletados na região da Estrada do Goiapá. Qtz=quartzo; Ab=albita; Hem= hematita; A=normal; B=Glicolada e C= queimada.)

Da fase cristalina restam apenas quartzo, feldspatos (albita e microclínio/ortoclásio) e hematita (Óxidos) evidenciando que na queima da cerâmica todos os argilominerais foram transformados e/ou fundidos. Sumarizando os cacos cerâmicos não apresentaram minerais de illita e caulinita diferenciando-se da composição mineralógica distinta dos solos e minérios oriundos dos materiais provenientes da Formação Corumbataí.

5.4 Caracterizações mineralógica da mistura de cacos cerâmicos com os materiais que constituem a cobertura das estradas.

As caracterizações mineralógicas dos materiais compostos por misturas de descartes de peças cerâmicas com solos e rochas das de formações Corumbataí, Serra Geral e Rio Claro, nos leitos das estradas estão representadas nos difratogramas da figura 5.6. Em todos os difratogramas dessa figura observa-se a presença de caulinita, gibbsita, goethita, quartzo, illita, albita, feldspato potássico, hematita e montmorillonita.

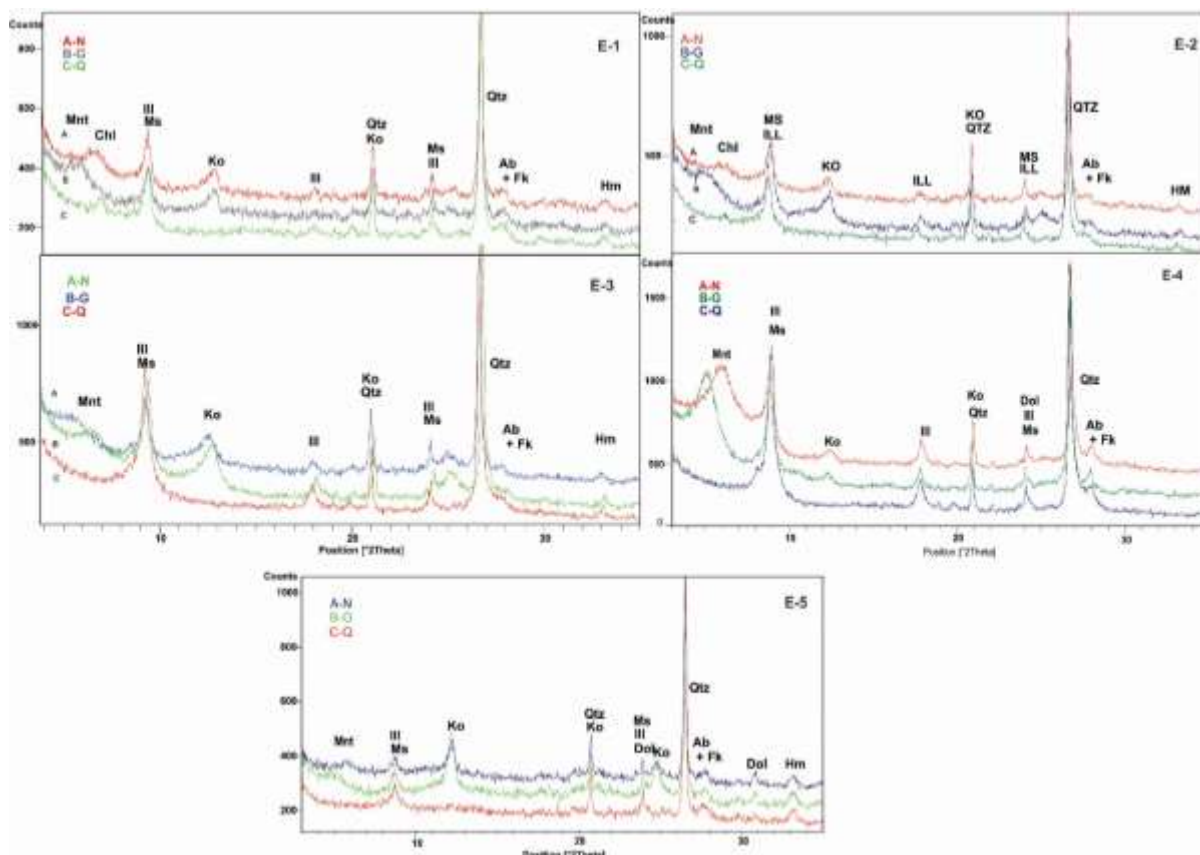


Figura 5.6 - (E1 a E5) - Padrões difratométricos das frações finas dos materiais coletados na cobertura das estradas RCL 161 (E1, E2, E3 e E4), e Estrada Municipal RCL50 (E5) na região do campo do cocho. Ko=caulinita, Gb=gibbsita, Go=goethita, Qtz= quartzo, Ill= illita, Ab= albita, FK= feldspato potássico, Hm= hematita e Mnt= montmorillonita.

Quantitativamente a illita aparenta ser a fase mais importante nos materiais que constitui os difratogramas E1, E2, E3 e E4, sendo que a caulinita é a fase mineral dominante no E-5. A montmorillonita ocorre em maior quantidade na amostra E-4 e E-1. Além dessas fases cristalinas pode ser constatada a presença de hematita, feldspatos (albita e feldspato potássico) e nos difratogramas E1, E2 e E5 aparecem cloritas.

Na área da Fazenda Itaúna, (Figura 5.7) foram detectadas as mesmas fases minerais mencionadas para a região do Campo do Cocho, porém a presença de caulinita é mais significativa, constituindo o argilomineral dominante nas amostras que constituem os difratogramas das figuras E-6, a, E-10 e E6.11) A presença de illita foi detectada em todas as

amostras aparecendo em maior teor na amostra E-9 e E-8, amostras em quem a presença de montmorillonita também é mais significativa. A montmorillonita não foi detectada nas amostras. A figura 5.7 (E-6, E-10 e E-11), a clorita foi detectada apenas nas amostras E-9 e E-11. Analisadas e mostradas na figura 5.6.

Os difratogramas correspondem as amostras e 10 E 11M corresponde a filossilicatos interestratificados. (Figura 5.3.2). A hematita foi detectada de forma mais significativa nos difratogramas E-7, E-8 e E-9 e no difratograma E-11 foi detectado a presença de dolomita, indicando que neste local foi utilizado além de caco de cerâmica e material da Formação Corumbataí, material da Formação Irati para pavimentar este trecho da estrada

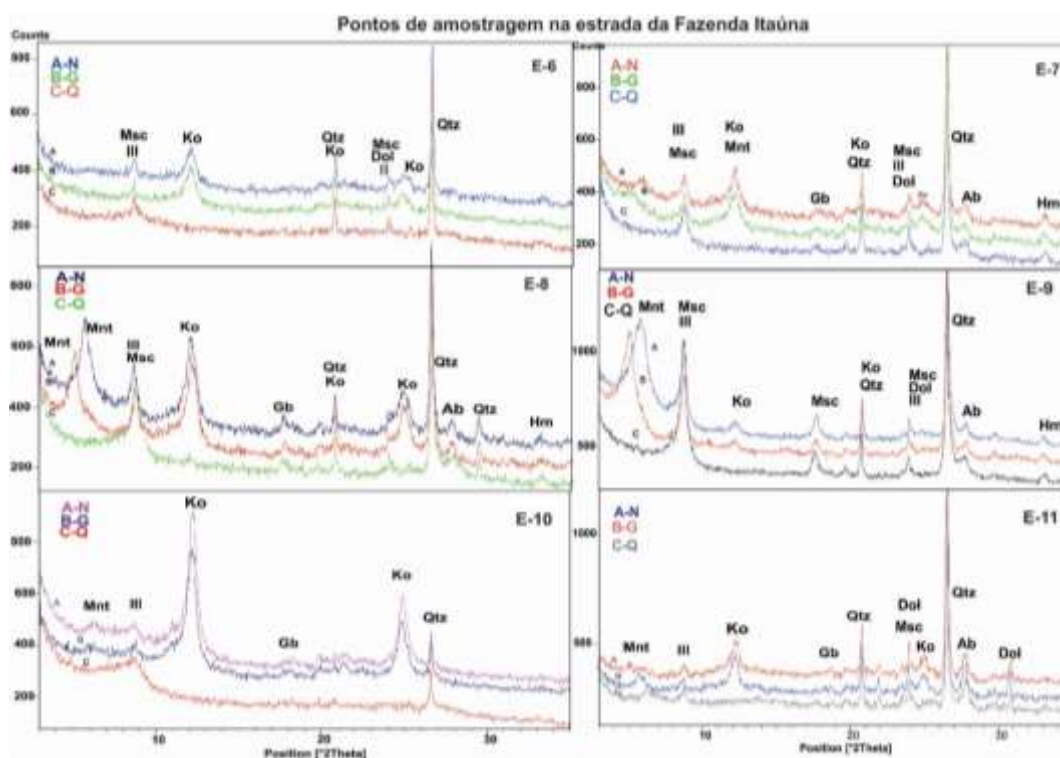


Figura 5.7 - Difratogramas representativo das frações finas dos materiais da cobertura das da região da Fazenda Itaúna. Ko=caulinita, Gb= gibbsita; Go=goethita, Qtz= quartzo, Ill= illita e Hm= hematita.

Os padrões difratométricos referentes as amostras coletadas na estrada do Goiapá (Figura 5.8) apresentam picos intensos de quartzo com alta cristalinidade, além de argilominerais do grupo da caulinita, illita e esmectita. Conforme pode ser observado na figura 5.8, correspondente a amostra E12, nota-se entre os argilominerais o predomínio de caulinita seguido por illita e montmorillonita com baixa cristalinidade e possivelmente interestratificados illita/montmorillonita e hematita e feldspatos.

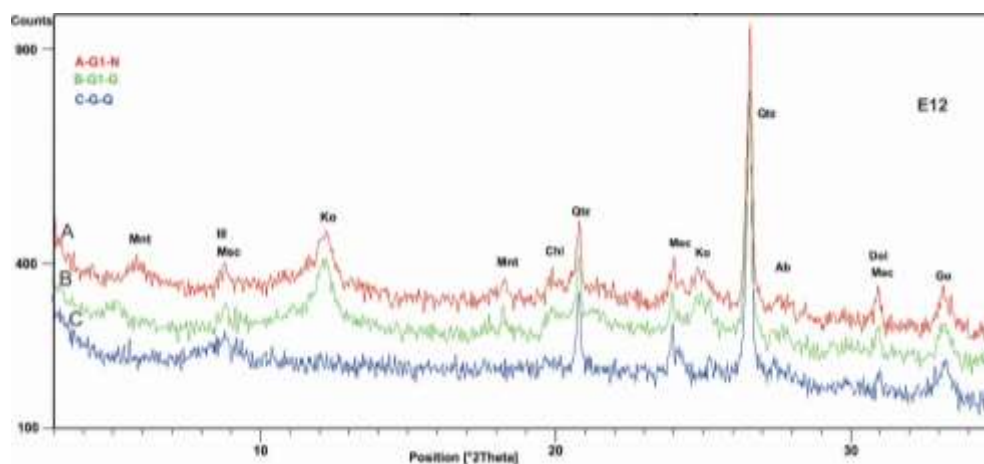


Figura 5.8 - Difratomogramas dos materiais finos dos solos da estrada do Goiapá. Ko=caulinita, Gb= gibbsita; Qtz= quartzo; Mnt = montmorillonita; Msc=muscovita; Ab= albita e Ill= illita.

Em síntese a mineralogia observada na cobertura das estradas da região do Campo do Cocho, Fazenda Itaúna e estrada do Goiapá apresentam uma mineralogia bem parecida com quartzo, montmorillonita, caulinita e illita em sua composição, porém com diferentes quantidades, indicando contribuição variável na composição da fração fina, dos solos da região e de materiais provenientes da Formação Corumbataí utilizados para cascalhar as estradas ou caídos dos caminhões durante o transporte. Apenas localmente observa-se em campo e nas difrações a utilização de material proveniente da Formação Iratí para cascalhar as estradas estudadas. A maior quantidade de caulinita e gibbsita indica maior contribuição dos solos e a maior quantidade de illita e montmorillonita de material proveniente da Formação Corumbataí. Em síntese a mistura dos cacos cerâmicos granulometricamente pulverizados pela passagem de veículos com os solos e rochas da Formações geológicas que constituem o embasamento das estradas geram uma mineralogia representativa da mistura dessas fontes.

5.5 Caracterização mineralógica dos materiais argilosos originados por decantação prolongada.

Foi observada uma fração argilosa mais fina (UF) em todos os materiais estudados na região. Essa fração separada por processo de decantação consubstanciam os difratogramas da figura 5.9. Neles, pode-se observar a presença de material amorfo associado com quartzo, feldspatos, hematita e secundariamente (em uma amostra) a presença de caulinita e possivelmente dolomita. Já nos difratogramas (Fig. 5.9-UF1) obtidos a partir da fração ultrafina dos materiais da cobertura de estrada nas imediações da fazenda Itaúna verifica-se que a presença de material amorfo está associada com caulinita, quartzo, illita, hematita e possivelmente dolomita. Os difratogramas desse material (Figura 5.9 UFG) extraído na região da estrada do Goiapá apresenta composição idêntica à apresentada na Fazenda Itaúna.

Nota-se que no material ultrafino aparece sílica com estrutura cristalina do quartzo, acompanhado de caulinita detectada em quase todas as análises (apenas não foi detectada na amostra C-14 da Fazenda Itaúna). A illita foi detectada em quantidades menores que caulinita e não ocorre nas amostras C1, C2 e C6 do Campo do Cocho e G1 da estrada do Goiapá. A ausência de montmorillonita, illita e mesmo de caulinita na fração fina de algumas amostras sugere que a defloculação não foi ideal, fazendo com que os minerais, com mais cargas residuais, lentamente floculassem e precipitassem.

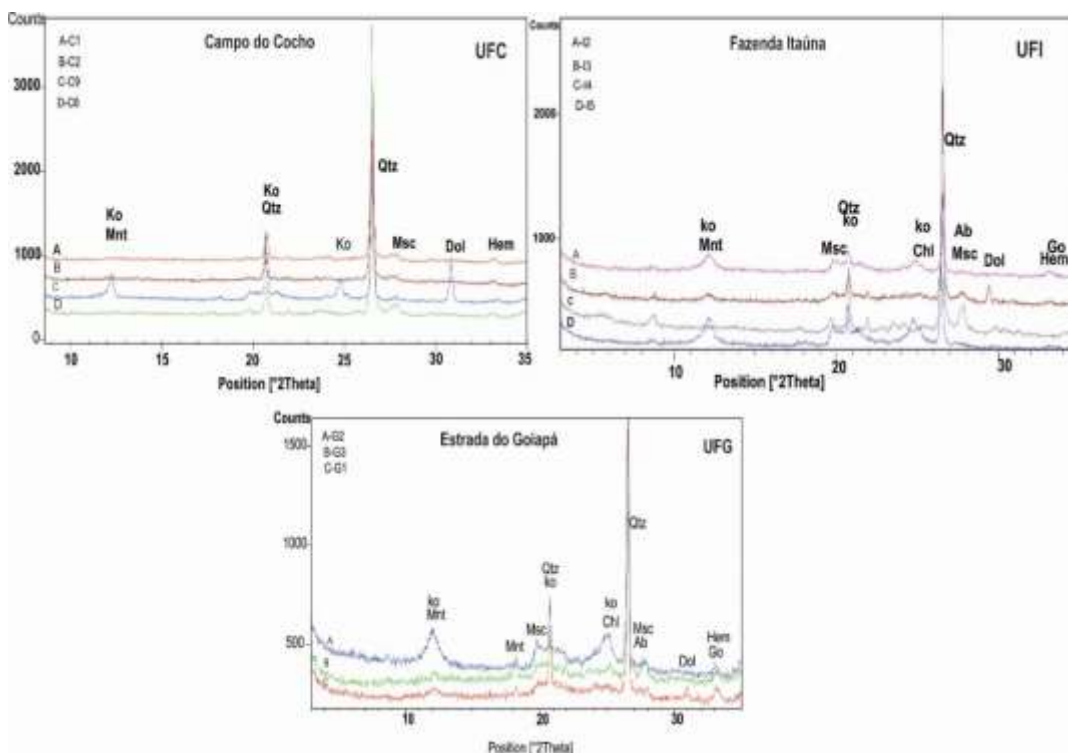


Figura 5.9 - Difratomogramas obtidos em materiais finos separados durante a preparação das amostras para análises granulométricas. Campo do Cocho (UFC); Fazenda Itaúna (UFI) e Estrada do Goiapá (UFG) Ko=caulinita, Gb= gibbsita; Go=goethita, Qtz= quartzo, Ill= illita e Hm= hematita.

5.6 Caracterização mineralógica do MP₁₀ coletados em ensaios de ressuspensão e na atmosfera do PCSG.

Os padrões dos difratogramas obtidos pelas análises dos materiais coletados em filtros de teflon durante os ensaios de ressuspensão (fração granulométrica menor que 10 μ m) estão consubstanciados na figura 5.10 (A, B e C) que correspondentes respectivamente aos solos das Formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral. Neles pode-se observar a presença de minerais como a caulinita, albita, dolomita, quartzo, illita, montmorillonita e muscovita. Na figura 5.11 estão representados os difratogramas dos materiais da cobertura das três estradas utilizadas para transportar o minério de argila (Campo do Cocho, Fazenda Itaúna e estrada do Goiapá). Esses diagramas mostram a presença de uma reduzida associação de minerais constituída por quartzo,

muscovita/illita, caulinita, albita hematita e possivelmente dolomita. Já no material de ressuspensão obtido na estrada da Fazenda Itaúna (Figura. 5.11-B), a mineralogia é constituída de quartzo, caulinita e hematita. Finalmente observa-se que na estrada do Goiapá (Figura.5.11 C), são detectados os minerais de caulinita e quartzo.

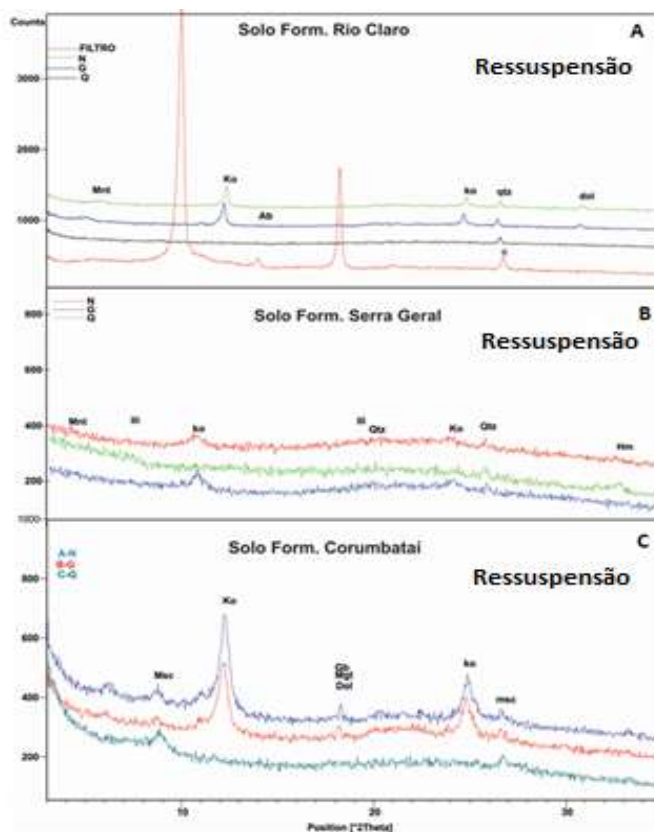


Figura 5.10 Difratoograma dos materiais (fração menor que 10 μ m) obtidos por ressuspensão dos solos das Formações geológicas do PCSG. (A) = Form. Rio Claro; (B)= Form. Corumbataí e (C)= Form. Serra Geral). Mmt= montmorillonita, Ko=caulinita, Qtz= quartzo, Ill= illita e Hm= hematita. , Musc=muscovita, Dol= dolomita e Mgt= magnetita.

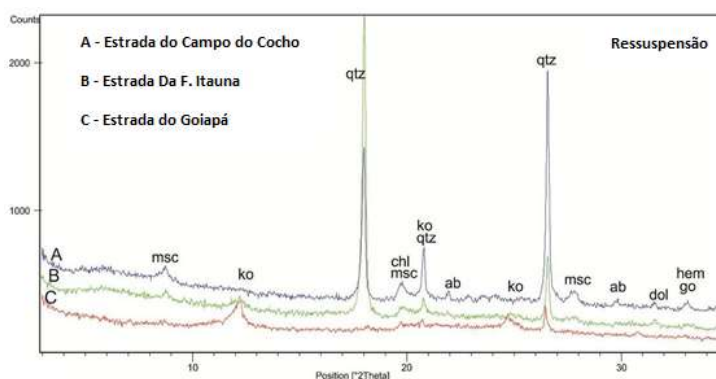


Figura 5.11 - Difratoograma dos materiais (fração menor que 10 μ m) obtidos por ressuspensão da cobertura das estradas. (A) = estrada do Campo do Cocho; (B)= Estrada da Fazenda Itaúna e (C)= Estrada do Goiapá. Mmt= montmorillonita, Ko=caulinita, Qtz= quartzo, Ill= illita e Hm= hematita, Musc=muscovita, Dol= dolomita, Ab= albita e Mgt= magnetita.

Em síntese os estudos de caracterização mineralógica da fração menor que 10 μ m obtida por ressuspensão revelaram que associações de minerais nelas encontrados são semelhantes ao que foi observado nas suas contrapartes com granulometria maior que 10 μ m (Tabela 5.1).

Estudos complementares utilizando microscopia eletrônica de varredura “MEV” com EDS (dispersão de energia de Raio x) acoplado, realizadas em amostras de MP₁₀ coletadas em filtros de teflon como produto de ressuspensão de materiais da cobertura das estradas (Figura 12) e outra coletada diretamente na atmosfera do PCSG através de um amostrador sequencial *Partisol* no Bairro Assistência município de Rio Claro (Figura 13) corroboram os resultados obtidos nos estudos de difratometria que parte importante das assembleias de minerais identificadas nos ambientes emissores estão presentes como MP₁₀ na atmosfera do PCSG (Tabela 5.1)

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplados apresentada como figura 5.13 corrobora observações. Ela é referente às análises qualitativas realizadas em alguns poucos pontos onde foi possível detectar a presença de partículas representadas por fragmentos de minerais ou de agregados de minerais (partículas mistas) e ainda de prováveis produtos sintéticos. Como exemplo têm-se que:

Ponto 1- fragmento de augita ferrosa, provavelmente proveniente dos diabásios ou se alterando para solos.

Ponto 2- Magnetita com desmisturação ou intercrescimento com ilmenita que tanto pode ser originada a partir dos diferentes tipos de solos da região, como também, dos diabásio e seus produtos de alteração para solo;

Ponto 3- Partícula mista provavelmente composta por nitrato, fosfato e dos sais de potássio misturados com silicatos, possivelmente oriundos de fertilizantes (adubo) utilizado nas culturas da área em que foi obtida a amostra;

Ponto 4- Provável cristal de feldspato (ortoclásio ou microclínio pertítico), possivelmente proveniente da Formação Corumbataí ou de outros locais como aqueles que contém diabásios da Formação Serra Geral ou até de rochas graníticas utilizadas na pavimentação das estradas de terra.

A figura 5.14 obtida por MEV representa materiais particulados inaláveis onde foi possível detectar a presença de fragmentos de minerais, de agregados de minerais e prováveis produtos sintéticos, citando como exemplo:

1- Grão de apatita ou restos fósseis fosfáticos com película ou impregnação de óxidos/hidróxidos de ferro (hematita/goethita), com grande possibilidade de ser proveniente da Formação Corumbataí (minério utilizado na região);

2- Provável partícula mista constituída por illita, hematita, calcedônia e possivelmente clorita, tendo como fonte provável rocha da Formação Corumbataí (minério) ou materiais utilizados para pavimentar as estradas da região;

3- Ilmenorutilo ou anatásio, ou brookita com crosta de ilmenita, mineral que pode ser proveniente de qualquer solo da região e mesmo da Formação Corumbataí;

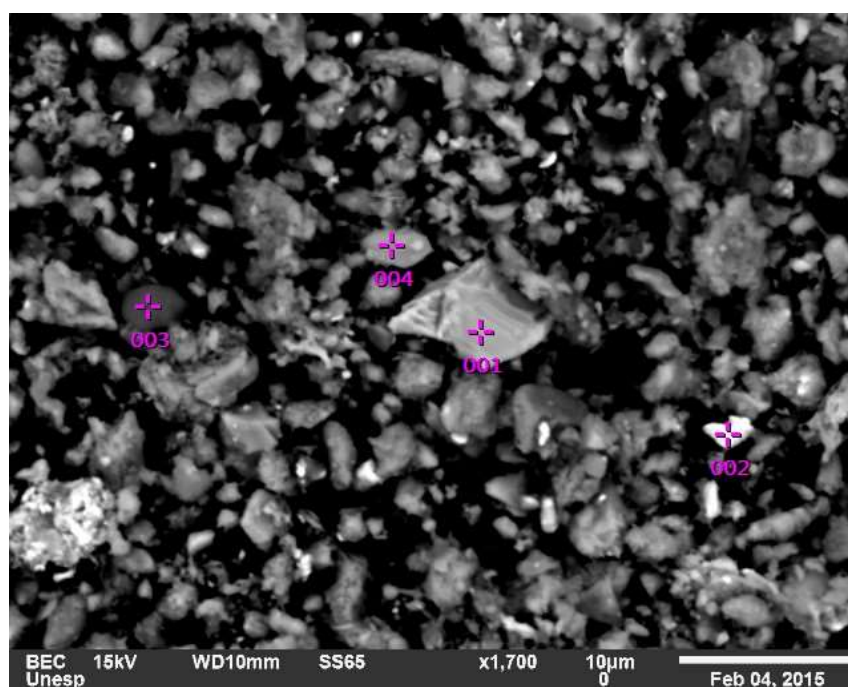
4- Provável partícula mista ou produto sintético de origem desconhecida, que pode ser de esmalte cerâmico com película de óxidos/hidróxidos de ferro, partícula mista com illita, caulinita, clorita e óxidos/hidróxidos de ferro com impregnação de defensivos agrícolas (teor de cobre), ou outro material, necessitando de estudos específicos para elucidação;

5- O teor de ZnO sugere a possibilidade de tratar-se de fragmento de acabamento cerâmico (esmalte), aspecto que necessita de pesquisa específica para a elucidação;

6- Provável partícula mista formada por quartzo/calcedônia, albita, illita, hematita e possivelmente clorita e carbonato, material que pode ser proveniente da Formação Corumbataí que constitui o minério utilizado pelas indústrias cerâmicas ou material utilizado para cascalhar as estradas da região. A tabela 5.2 apresenta as principais associações minerais caracterizada na área e sua respectiva fontes.

Tabela 5.2- Associações mineralógicas identificados em material ressuspensos de estradas e na atmosfera do PCSG.

Nome	Fórmula química	Elementos Essenciais	Impurezas Comuns
Augita	$(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Al,Fe^{3+},Ti)[(Si,Al)_2O_6]$	Ca, Mg, O, Si	Ti, Cr, Na, Mn, K
Ilmenita	$Fe^{2+}TiO_3$	Fe, O, Ti	Mn, Mg, V
Rutilo	TiO_2	O, Ti	Fe, Ta, Nb, Cr, V, Sn
Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(Cl, F, OH, CO_3)$	Ca, O, P	OH, Cl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Er, Mn, Sr
Anatásio	TiO_2	O, Ti	Fe, Sn, V, Nb
Brookite	TiO_2	O, Ti	Fe, Ta, Nb, V
Microclínio	$KAlSi_3O_8$	K, Al, Si, O	Ca, Na, Cs, Rb, Fe, H ₂ O, Pb, Ba, Cr
Calcedônia	SiO_2	O, Si	Al, Fe, Ti, Li, Ca, Mg, Mn, Na, K, etc.



Fórmula	Ponto 01 Massa	Ponto 02 Massa	Ponto 03 Massa	Ponto 04 Massa
N	---	---	25,51	---
Na ₂ O	---	---	6,80	4,69
MgO	15,71	---	6,67	1,68
Al ₂ O ₃	---	---	13,55	18,89
SiO ₂	49,59	---	26,51	65,02
P ₂ O ₅	---	---	7,37	---
Cl	---	---	2,57	---
K ₂ O	---	---	3,88	9,72
CaO	13,40	---	7,14	---
TiO ₂	---	34,34	---	---
FeO	21,30	65,66	---	---
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

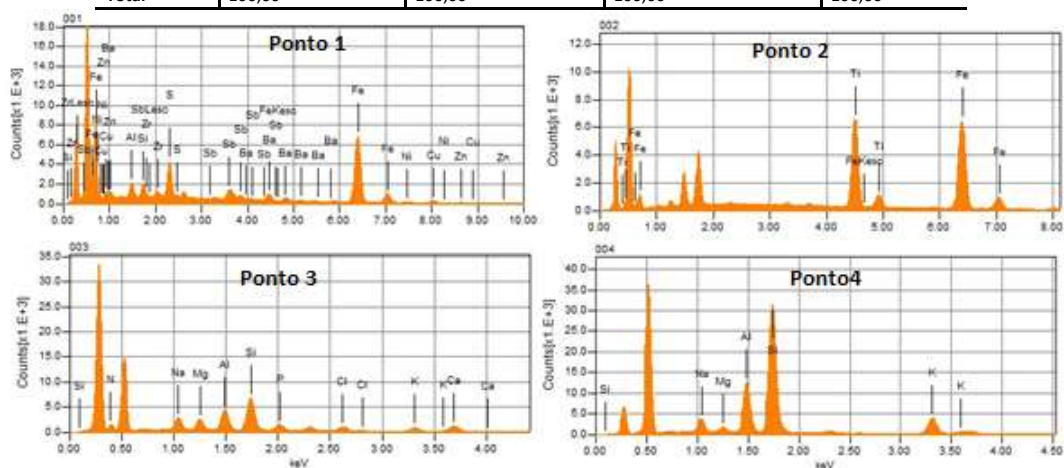
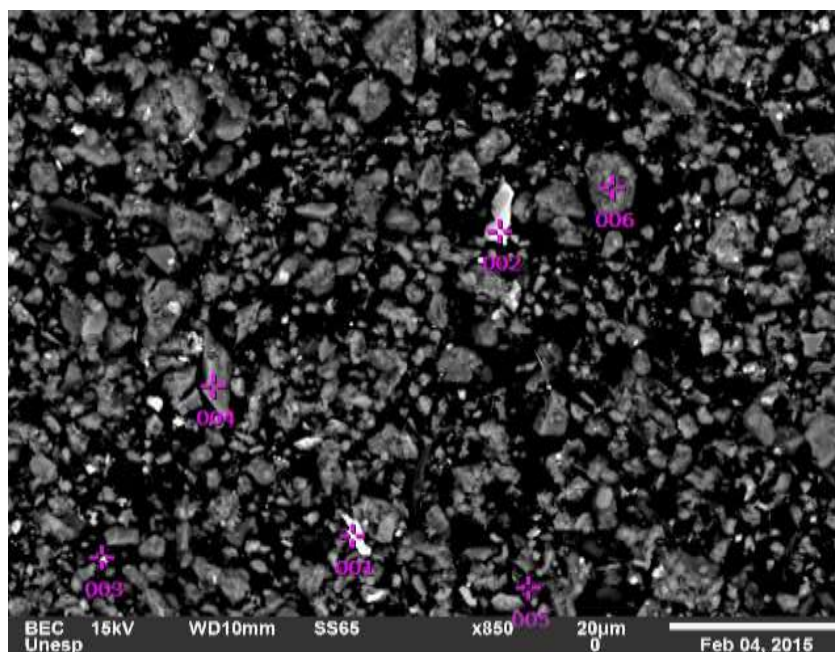


Figura 5.13- Imagem obtida com uso de MEV, ilustrando a forma e dimensões dos aglomerados de cristais presentes na fração menor que 10 µm (ressuspensão) dos solos da Formação Corumbataí. Os quadros abaixo da imagem correspondem a análises quantitativas e qualitativas respectivamente obtidas por EDS.



Fórmula	Ponto 01 Massa	Ponto 02 Massa	Ponto 03 Massa	Ponto 04 Massa	Ponto 05 Massa	Ponto 06 Massa
N	---	---	---	---	---	---
Na2O	---	---	---	1,01	1,41	0,64
MgO	---	3,87	---	4,20	3,01	1,11
Al2O3	---	14,45	---	20,28	13,30	5,89
SiO2	---	60,69	---	55,22	29,33	88,97
P2O5	42,15	---	---	---	---	---
Cl	---	---	---	---	---	---
K2O	---	3,01	---	2,57	8,59	0,87
CaO	51,08	---	---	1,15	33,00	0,13
TiO2	---	---	91,11	1,45	2,33	---
FeO	6,77	17,98	8,89	12,71	8,09	2,39
CuO	---	---	---	1,41	---	---
ZnO	---	---	---	---	0,94	---
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

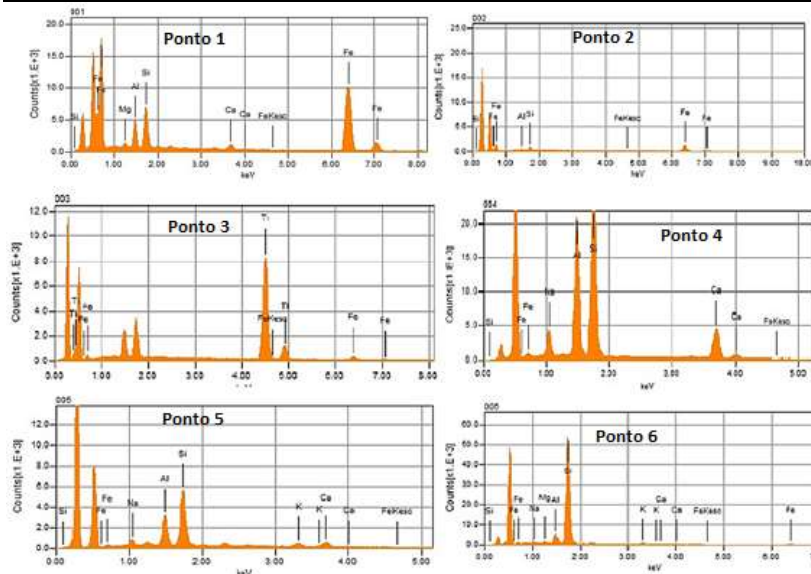


Figura 5.14- Imagem obtida com uso de MEV, ilustrando a forma e dimensões dos aglomerados de minerais presentes nas frações menor que 10µm e onde são identificados diferentes cristais nas posições 1 até 6 (material coletado na atmosfera do PCSG). Os quadros abaixo da imagem correspondem a resultados de análises pontuais (EDS).

6. CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS FONTES DE MATERIAIS PARTICULADOS NO PCSG

A caracterização das frações granulométricas dos solos, minérios e materiais da cobertura das estradas foi muito importante, para atingir os objetivos do trabalho, na medida em que representam as principais fontes de MP que transitam nas várias esferas do clima, e, em especial, na atmosfera da região. Sob o Impacto da passagem de caminhões (principalmente) durante as operações de lavra, transporte e beneficiamento do minério, criam-se as condições para cominuição, redução granulométrica, e formação de materiais particulados com diferentes dimensões e formas aerodinâmicas que são parâmetros para entender a dinâmica de transporte dos materiais particulados de um reservatório geoquímico para outro e também sobre a maneira como se dá a sua deposição. Nesse sentido, tão importante quanto conhecer a composição química e mineralógica desses materiais é a avaliação da sua capacidade para produzir materiais finos (poeiras), ou seja, caracterizar suas respectivas granulometrias e morfologias após serem submetidas a impactos.

6.1 Caracterização granulométrica dos solos das Formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral.

Como mencionado no capítulo quatro a caracterização das frações granulométricas das fontes de poeiras minerais no PCSG, iniciou-se utilizando métodos de peneiramento para obter, no material passante, a fração menor que 62 μ m a qual foi submetida à análise por difração a laser para discriminar, classificar e agrupar as classes granulométricas com diâmetros menores que 62 μ m. Para integrar a amostra total os dados foram recalculados para 100%, (tabela 6.1).

Tabela 6.1 - Composição modal das frações granulométricas encontradas nos solos, minérios e materiais que recobrem as estradas do PCSG. (Valores em porcentagem em peso %). MD1= Minério da Indústria 1; MD2= minério da indústria 2; SR= Solo da Form. Rio Claro; SC 1,2, e 3= Solo da Formação Corumbataí; SB= Solo da Form. Serra Geral; C1,2,3,45 e 6= Solo da cobertura das estradas da região do Campo do Cocho; EI 1,2,3 e 4 = solo da cobertura das estradas da Fazenda Itaúna; G1 e 2+ Solo da cobertura da estrada da região do Goiapá.

Amostra	Peneiramento					Difração a Laser				
	Cascalho (%)	Areia grossa (%)	Areia média (%)	Areia fina (%)	(Silte argila) (%)	10$\phi$$62\mu\text{m}$ (%)	2,5$\phi$$10\mu\text{m}$ (%)	0$\phi$$2,5\mu\text{m}$ (%)	Soma	
Minério	MD1	-	-	-	-	16,73	34,05	15,16	65,94	
	MD2	-	-	-	-	15,84	34,44	15,28	65,56	
Solos	SR	0	7,58	40,43	26,61	25,38	6,37	11,79	7,23	100
	SC1	0,71	5,98	4,03	5,86	83,37	41,65	27,15	14,57	98,95
	SC2	0,63	0,64	5,14	6,61	86,95	39,82	25,88	21,25	99,97
	SC3	0,92	1,89	2,01	2,12	92,92	28,64	42,49	21,79	99,86
	SB	3,8	6,33	7,76	23,36	58,17	16,72	20,33	21,12	99,42
	C-1	44,14	12,96	10,13	11,59	21,16	7,84	8,29	5,03	99,98
Capejamento das estradas	C-2	66,32	7,26	5,52	5,78	15,12	4,69	5,60	4,83	100
	C-3	66,6	8,76	6,03	5,11	13,42	5,20	5,12	3,09	99,92
	C-4	31,34	9,13	8,57	15,12	35,57	14,13	12,16	9,28	99,73
	C-5	46,16	15,16	8,59	6,7	22,59	7,43	9,34	5,82	99,2
	C-6	25,78	5,65	30,66	31,2	6,71	1,99	2,57	2,15	100
	F-1	39,36	7,05	12,96	19,1	21,23	4,99	8,33	7,90	98,7
	F-2	59,47	8,29	6,98	7,47	17,7	6,09	6,91	4,70	99,91
	F-3	39,04	12,71	8,76	9,57	29,92	9,89	17,13	2,89	100
	F-4	52,58	17,01	8,83	5,93	15,65	4,79	5,95	4,91	100
	G1	32,98	12,15	13,99	13,43	27,44	9,73	9,98	7,73	99,99
G2	4,27	2,8	5,64	12,88	73,94	22,56	30,24	21,14	99,53	

Os solos desenvolvidos sobre a **Formação Rio Claro** mostram que os materiais passantes na malha menor que $62\mu\text{m}$, e, equivalentes à fração de silte e argila, podem constituir um volume de MP correspondente a 25,38% da amostra. As análises por difração a laser realizadas nessa fração granulométrica (menor que $62\mu\text{m}$) mostram que ela é formada por três classes granulométricas distintas. Uma com diâmetro entre $62\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$ (**fração grossa**), equivalente a 6,37%, outra com dimensões entre $10\mu\text{m}$ e $2,5\mu\text{m}$ representando cerca de 11,79% do volume total analisado (fração inalável) que predomina quantitativamente sobre as demais, e, outra classe com diâmetro inferior a $2,5\mu\text{m}$ (fração respirável) que corresponde a 7,23% do volume de finos da amostra, conforme pode ser observado na figura 6.1.e nas curvas granulométricas da figura 6.1.A e 6.1B

Nos solos da **Formação Corumbataí** os resultados obtidos com as técnicas descritas para caracterização das frações granulométricas de três amostras coletadas em diferentes horizontes (base, meio e topo), mostram que a fração silte/argila (menor que $62\mu\text{m}$) equivalentes à moda acumulação que por sua vez, é constituída por uma classe de materiais particulados com dimensões granulométricas variáveis entre menor que $2,5\mu\text{m}$ (partículas grossas), que variam quantitativamente entre 28,64% a 41,65%; uma fração silte argilosa com granulometria entre $2,5\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ (fração inalável) que é dominante e atinge valores entre 11,78% a 42,48%, e uma fração inalável com granulometria abaixo de $2,5\mu\text{m}$ que varia entre 14,56% a 21,78%

Os solos da **Formação Serra Geral** avaliados pelos mesmos critérios, também apresentam uma fração menor que $62\mu\text{m}$ (silte/argila) e maior que $10\mu\text{m}$; outra fração entre $2,5\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ equivalente a 20,32% é a fração designada como respirável (menor que $2,5\mu\text{m}$) atinge valores superiores a 21,11% (Fig. 6.1A e 6.1 B). Na tabela 6.1 e nas Figuras 6.1A e 6.1.B mostradas abaixo é possível observar que os solos das formações Rio Claro, Serra Geral são os que representam menores quantidades de frações finas para serem disponibilizadas como MP para as esferas climáticas. Já os solos da Formação Corumbataí são os que apresentam maior volume de finos potencialmente disponíveis para a atmosfera. Quando considerando o pó respirável, a figura 6.2 A e B, mostra o potencial de cada ambiente na geração de material respirável ($<2,5\mu\text{m}$), com maior destaque para os solos e seguido pelo minério, entretanto há que considerar a contribuição efetiva de cada segmento, uma vez que nas estradas, por exemplo, a contribuição do solo não deve ser a principal uma vez que ele recebe outros materiais (caco de pisos).

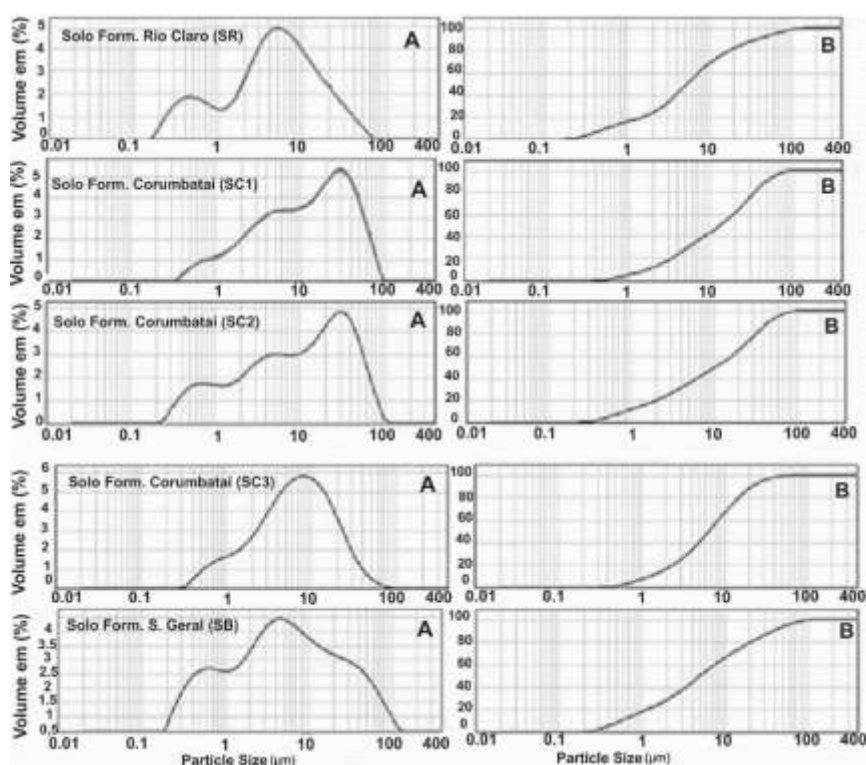


Figura 6.1 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nos solos do PCSG. B- curva de material acumulado referentes aos mesmos solos.

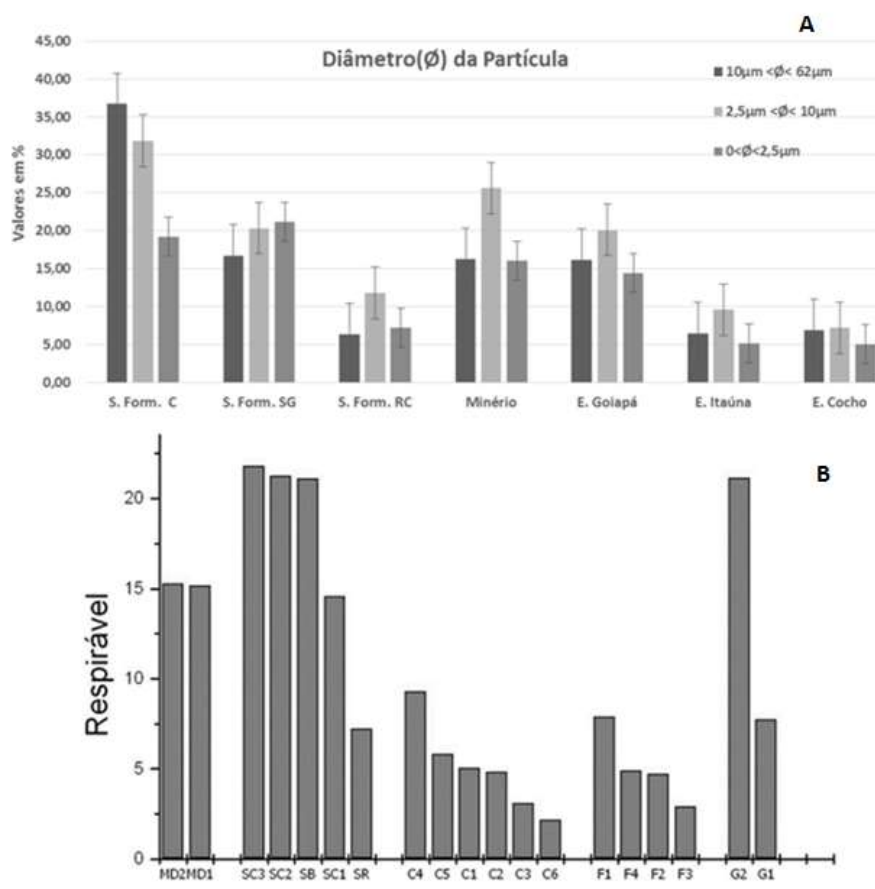


Figura 6.2 - (A) – Distribuição granulométrica na fração silte-argila dos MP presentes nas diferentes fontes de MP no PCSG (solos, minério, cobertura das estradas); (B) - Distribuição da fração menor que 2,5 µm (respirável) e suas principais fontes geradoras.

6.2 Caracterizações das frações granulométricas do minério

Investigando a importância da fração silte/argila obtida após moagem via seca do minério, na qualidade dos produtos cerâmicos, Rocha (2012), determinou entre outros parâmetros que essa é a fração mais abundante formada durante o processo. As investigações granulométricas realizadas no presente trabalho, comprovam esse fato, mas, visando avaliar sua potencialidade para geração de poeiras minerais, passíveis de causarem danos ao meio ambiente e a saúde humana (partículas respiráveis e inaláveis). A análise das figuras 6.2 A, 6.3A e 6.3B mostram a presença três frações distintas. A fração granulométrica grosseira entre $62\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$ (equivalentes à moda acumulação) variando entre 15,84% a 16,73%, contém a classe dos materiais silte/argiloso; uma segunda fração silte argilosa com granulometria entre $2,5\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ (fração inalável) que é dominante e atinge valores de 34,05% da amostra, e uma fração respirável com granulometria abaixo de $2,5\mu\text{m}$ com percentuais de 15%.

Esses resultados permitem concluir que o minério argiloso quando impactado têm capacidade de gerar uma quantidade significativa de poeiras minerais constituídas de partículas finas e grossas.

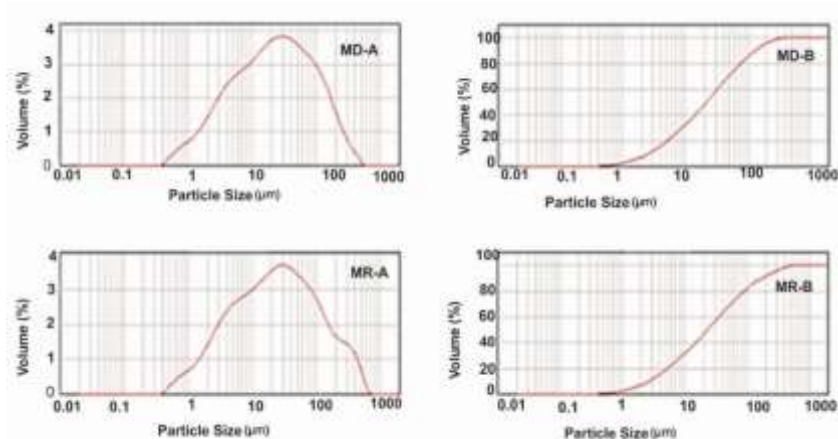


Figura 6.3 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nos minérios do PCSG. B- curva de material acumulado referentes aos mesmos minérios. Fonte: Dados da Pesquisa

6.3 Caracterização granulométrica dos materiais que recobrem as estradas

Atualmente, na região do campo do Cocho se localizam as principais minas de argila que abastecem as indústrias do PCSG. Por conta disso às estradas que acessam essa região são as que mais recebem e incorporam os cacos de pisos cerâmicos descartados pelas indústrias. Esse material garante a conservação da estrada para a passagem da frota de caminhões transportadores de argilas. Em segundo lugar (no revestimento por cacos de pisos), estão as estradas que cortam a região da Fazenda Itaúna, e as estradas do Goiapá. A região do Goiapá, por questões legais teve parte das suas minas interditadas, razão pela qual, é na atualidade a que apresenta menor volume de tráfego relacionado à exploração de argila.

A granulometria desses materiais foi investigada, revelando que nas estradas que cortam a região do Campo do Cocho a fração granulométrica entre 10 e 62 μm variam entre 1,98% a 14,13%, a fração ente 10 μm e 2,5 μm (fração inalável) varia entre 2,15% a 9,34% e a fração menor que 2,5 μm que representa valores variando entre 2,15% a 9,28% o que caracteriza essa região como a de maior potencial para geração de partículas finas. (Figura 6.2). e nas figuras 6.4 A e 6.4.B.

Nas estradas que cortam a região do Goiapá o material na fração entre 62 μm e 10 μm variam entre 9,74% a 22,56% da amostra, enquanto que a fração menor que 10 μm e igual a 2,5 μm representam de 9,98% a 30,23% da amostra, apresenta ainda uma fração menor que 2,5 μm com valores variando entre 7,74% e 21,14% conforme pode ser observado na figura 6.2 e nas figuras 6.5A e 6.5.B

Nas estradas que acessam a região da Fazenda Itaúna os materiais de cobertura também são compostos por três frações distintas, uma menor que 2,5 μm variando entre 2,89% a 7,90%, uma fração menor ou igual a 62 μm com valores entre 4,99% a 9,89% da fração total e uma fração de 2,5 a 10 que varia entre 1,34% e 17,13%, conforme pode ser observado na figura 6.2 e nas figuras 6.6A e 6.6.B.

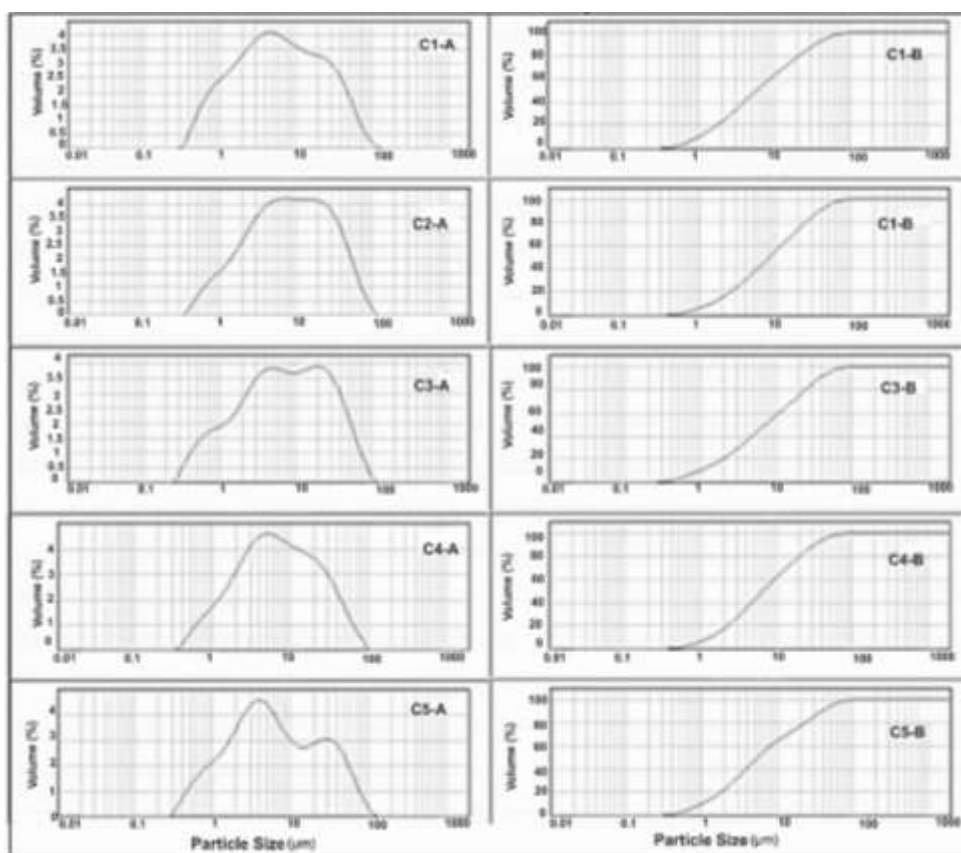


Figura 6.4 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nas coberturas das estradas do Campo do Cocho. B- curva de material acumulado referentes as mesmas coberturas das estradas.

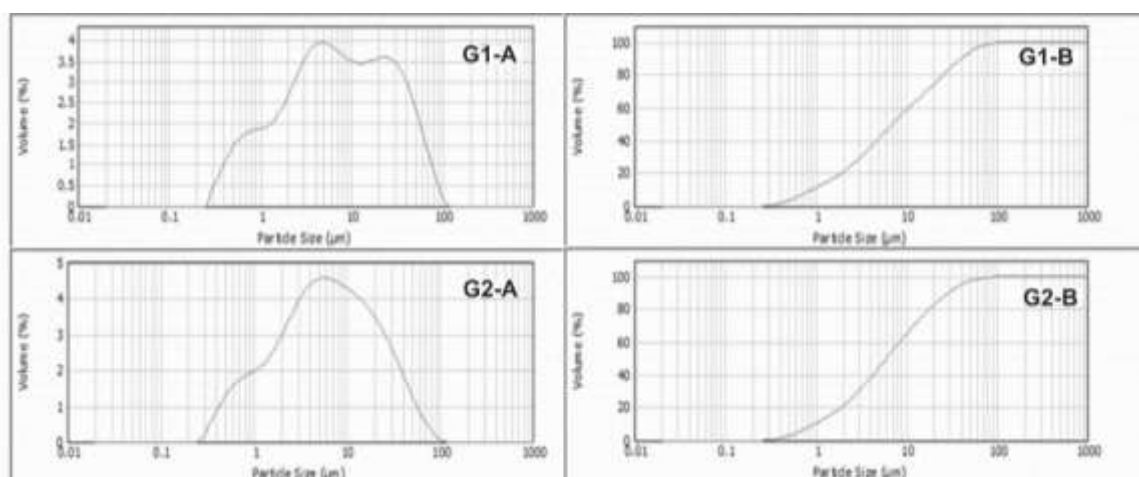


Figura 6.5 - Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nas coberturas das estradas do Goia. B- curva de material acumulado referentes as mesmas coberturas das estradas.

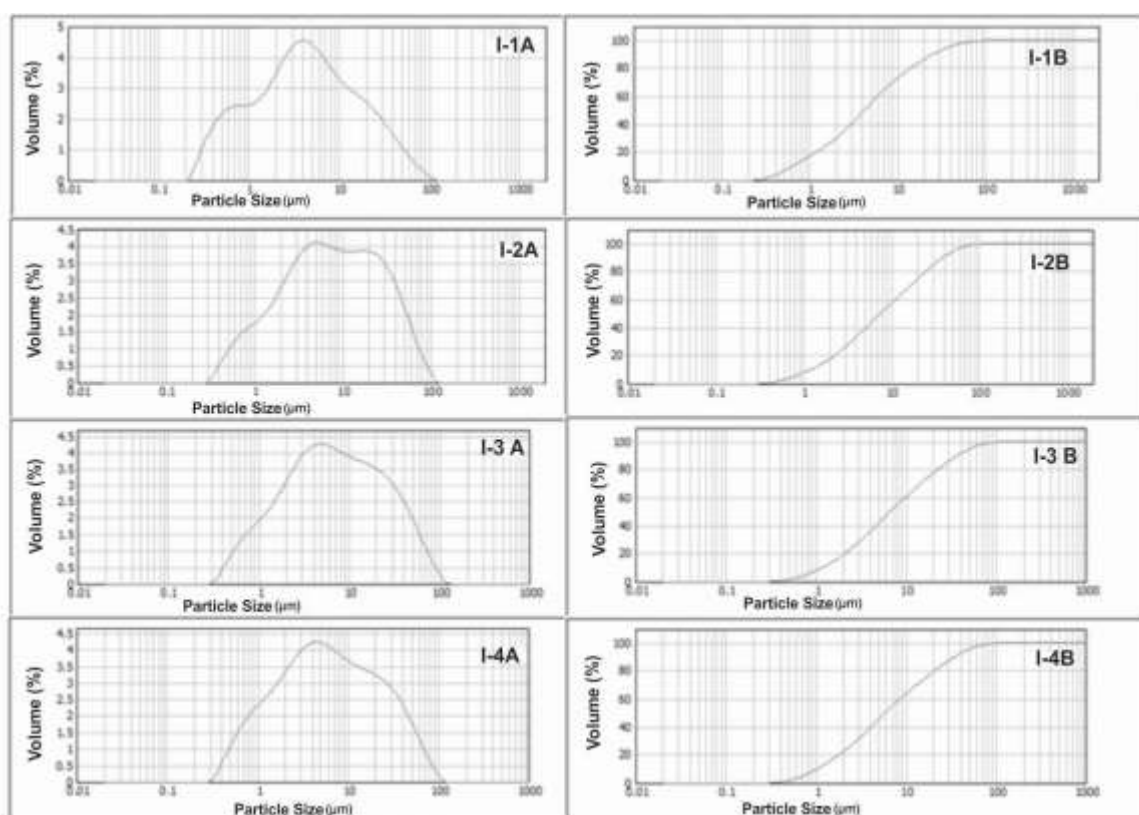


Figura 6.6 - A- Curvas de frequência das principais classes granulométricas na fração silte argila nas coberturas das estradas da Fazenda Itaúna. B- curva de material acumulado as mesmas coberturas das estradas. Fonte: Dados da pesquisa

7. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS FONTES DE POEIRAS: MINÉRIO, SOLOS E MATERIAIS DE COBERTURA DAS ESTRADAS

A quantificação e qualificação de elementos químicos existentes nas rochas, solos, águas, ar e na biosfera em geral, são utilizadas pelos geocientistas para obtenção de informações sobre a proveniência original do referido material, tipo de ambiente gerador, evolução (transformações) no decorrer do tempo geológico e para avaliar as contaminações naturais ou antrópicas no meio ambiente.

Nesse capítulo, discute-se os resultados dos trabalhos de caracterização química dos elementos maiores, e traços, incluindo os elementos terras raras geneticamente ligado aos solos (pedosfera), minérios (litosfera) e na mistura de solos com os materiais cerâmicos que recobrem as estradas de terras (Antroposfera), que são consideradas as principais fontes de poluição da atmosfera do PCSG.

A análise do comportamento e concentração desses elementos nos materiais retro mencionados mostram que eles possuem assinaturas geoquímicas próprias para cada uma das fontes estudadas.

7.1 Composição Geoquímica do Minério

Os dados químicos mostrados na tabela 7.1, são referentes às concentrações de elementos maiores e traços nas rochas silteargilosas da Formação Corumbataí, que representa o minério de argila no PCSG, analisados em conjunto com a mineralogia dessas mesmas rochas, fornecem informações importantes sobre sua natureza.

A análise da tabela 7.1, que contém valores de teores dos elementos maiores do minério, permite observar que composicionalmente a matéria-prima apresenta os menores teores de SiO_2 , pouco superior a 65%, seguido por Al_2O_3 (14%); LOI (6%); Fe_2O_3 (5%); K_2O (3,3%); MgO (2,9%) e Na_2O (1,2%) e titânio (0,62). Além desses, que são mais abundantes, outros que normalmente são inclusos no grupo dos elementos maiores como P_2O_5 (0,15%); Mn (0,08%) e Cromo (0,007%), também ocorrem (Tabela 7. 1A).

Esses resultados, (apesar do pequeno número de análises), quando lançados em diagramas discriminantes ou binários, que mostram a variação com alumínio e/ou ferro fixos na abcissa, e, fazendo variar os teores de sódio, potássio, cálcio, titânio, magnésio e ferro nas ordenadas marcam campos composicionais distintos para cada fonte de material. (Figura.7.2). A assinatura geoquímica do minério é evidenciada por apresentar relativamente às demais fontes, os maiores teores dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos como Ca, Na, K, Mg e P e, outros elementos os menores (Sr, Ba e Cs) que são móveis em condições normais de

intemperismo, razão pela qual os solos e outros materiais geológicos alterados localmente, apresentam menores concentrações desses elementos. Definindo ainda mais sua assinatura geoquímica, o minério relativamente às outras fontes é também o que apresenta as menores concentrações de elementos considerados como imóveis no manto de intemperismo tais como Fe_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 (Figura 7.1 B).

Tabela 7.1 - Teores dos elementos maiores expressos em porcentagens (A), e dos elementos menores (B) e terras raras (C) expressos em ppm no minério de argila. MD= minério da indústria 1; MR= minério da indústria 2; LOI (*Loss on Ignition*) = perda ao fogo; TOT/C=Carbono Orgânico e Inorgânico Total TOT/S= enxofre orgânico e inorgânico total.

Tabela 7.1.A- Elementos maiores

Elementos	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	K ₂ O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	LOI	TiO_2	TOT/C	TOT/S	Sum
Amostras MD	14,79	0,96	0,007	5,61	3,25	2,10	0,09	1,19	0,16	64,76	6,2	0,64	0,11	<0,02	99,78
MR	14,00	0,82	0,008	5,05	3,42	2,15	0,08	1,60	0,17	66,17	5,7	0,60	0,06	<0,02	99,81

Tabela 7.1.B- Elementos menores

Elementos	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Ti	Zn	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Nb	Nd
Amostras MD	576	3	12,6	9,3	19,4	4,6	0,3	77	4	201,1	1,1	14,1	84	2,1	2,1	29,9	12,7	35,5
MR	536	2	10,7	9,4	17,4	4,5	0,3	77	2	165,3	1,0	13,3	75	1,7	1,7	24,4	12,3	29,1

Cont.

Elementos	Ni	Pr	Rb	Sc	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se
Amostras MD	26	9,48	167,4	12	173,6	<0,1	1,9	4,8	0,5	0,2	22,0	<0,01	1,6	23,2	23,2	0,3	1,7
MR	<20	7,42	173,3	12	152,3	<0,1	5,2	4,3	0,7	0,3	11,4	0,01	1,4	18,5	21,0	0,4	1,1

Tabela 7.1.C- Elementos Terras raras

Elementos	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
Amostras MD	77,3	5,42	2,99	1,31	6,19	1,12	41,5	0,47	35,5	9,48	6,68	0,93	0,48	2,93
MR	65,9	4,26	2,77	1,01	5,00	0,93	34,4	0,37	29,1	7,42	5,37	0,76	0,41	2,85

Fonte: (Dados da pesquisa)

Como elementos menores e traço (valores em ppm) destacam-se na composição do minério os elementos Bário (550); Estrôncio (170); Rubídio (170); Zircônio (160); Urânio (80); Zinco (77); Ítrio (25); Chumbo (22) e Ni (20), menos representativos ocorrem Gálio (18); Tório (14), Nióbio (12) e outros que podem ser observados na tabela 7.1B. Todos esses elementos menores traço quando normalizados e correlacionados com os valores médios apresentados por esses mesmos elementos na crosta mostram padrões sub-horizontais de distribuição com leve enriquecimento, principalmente em relação aos elementos litófilos (Rubídio, Tório e Urânio), gerando leve inclinação da curva (Figura 7.3).

Como destaque, o titânio apresenta concentração superior a cem vezes maior que o valor médio da crosta terrestre. Por outro lado, observa-se o empobrecimento relativo (anomalias negativas dos elementos) Bário, Nióbio, Zinco, estrôncios e Európio. Esses teores obtidos a partir de amostra de minério já preparadas para entrar nas linhas de produção (matéria-prima), e que foram coletadas em pátios de secagens, corroboram com os teores obtidos por outros pesquisadores como Roveri et al (2007) e Rocha (2012), nas frentes de lavras de diversas minas

do referido PCSG. Os valores altos observados na anomalia positiva do titânio têm sido interpretados como associada aos elevados teores de ferro que são característicos da Formação Corumbataí, que em função de sua gênese acumulou o titânio liberado das rochas fontes que lhe deu origem.

As leves anomalias de Ba, Sr e Eu estão ligadas ao menor conteúdo em cálcio e/ou plagioclásio detrítico no minério em relação a crosta terrestre, enquanto que as concentrações de Nb e Zn podem ser relacionadas com as características da área fonte, sendo que o Nb pode estar acompanhando o Ti

Com relação aos elementos terras raras (valores em ppm), observa-se que os padrões de distribuição quase horizontais com leve enriquecimento relativo do grupo dos elementos leves e com raio iônico maior em relação aos mais pesados e menor raio, com ligeiro enriquecimento em relação à média da crosta continental conforme observado nas tabelas de análises químicas do minério (Tabela 7.1-C), mesmo os elementos mais abundantes como, Cério (71); Lantânio (58); Neodímio (32), (Figura 7.1-C/B) entre outros, apesar de levemente enriquecidos em relação à crosta continental não representam valores capazes de caracterizar e/ou marcar concentrações anômalas.

O leve enriquecimento dos elementos observados em relação à média da crosta terrestre pode ser devido ao fato de que a área fonte para a formação do minério (sedimentos argilosos da Formação Corumbataí) posicionava-se nas porções superiores da crosta terrestre, onde predominam rochas de natureza mais ácida e diferenciadas geoquimicamente em relação à média da crosta terrestre como um todo

Nesse sentido o padrão de enriquecimento observado com os elementos da Formação Corumbataí (pouco superior ao da média da crosta terrestre) deve estar ligado à constituição mineralógica, marcado pela predominância de argilominerais.

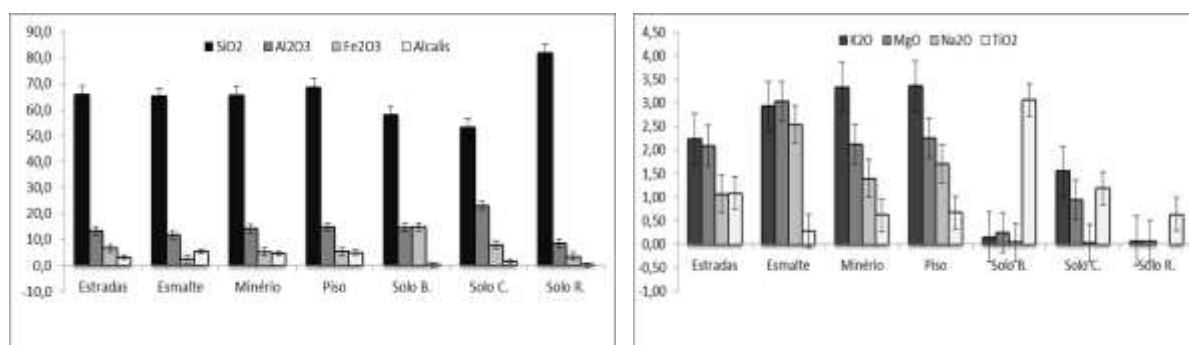


Figura 7.1 - Diagramas de variação entre os elementos químicos maiores SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, CaO e Alcalis e porcentagem em peso) presentes em amostras da cobertura das estradas, minérios, esmalte dos pisos, Solos (Solo das Formações Corumbataí, Rio Claro e Serra Geral). Fonte: Resultados das análises químicas

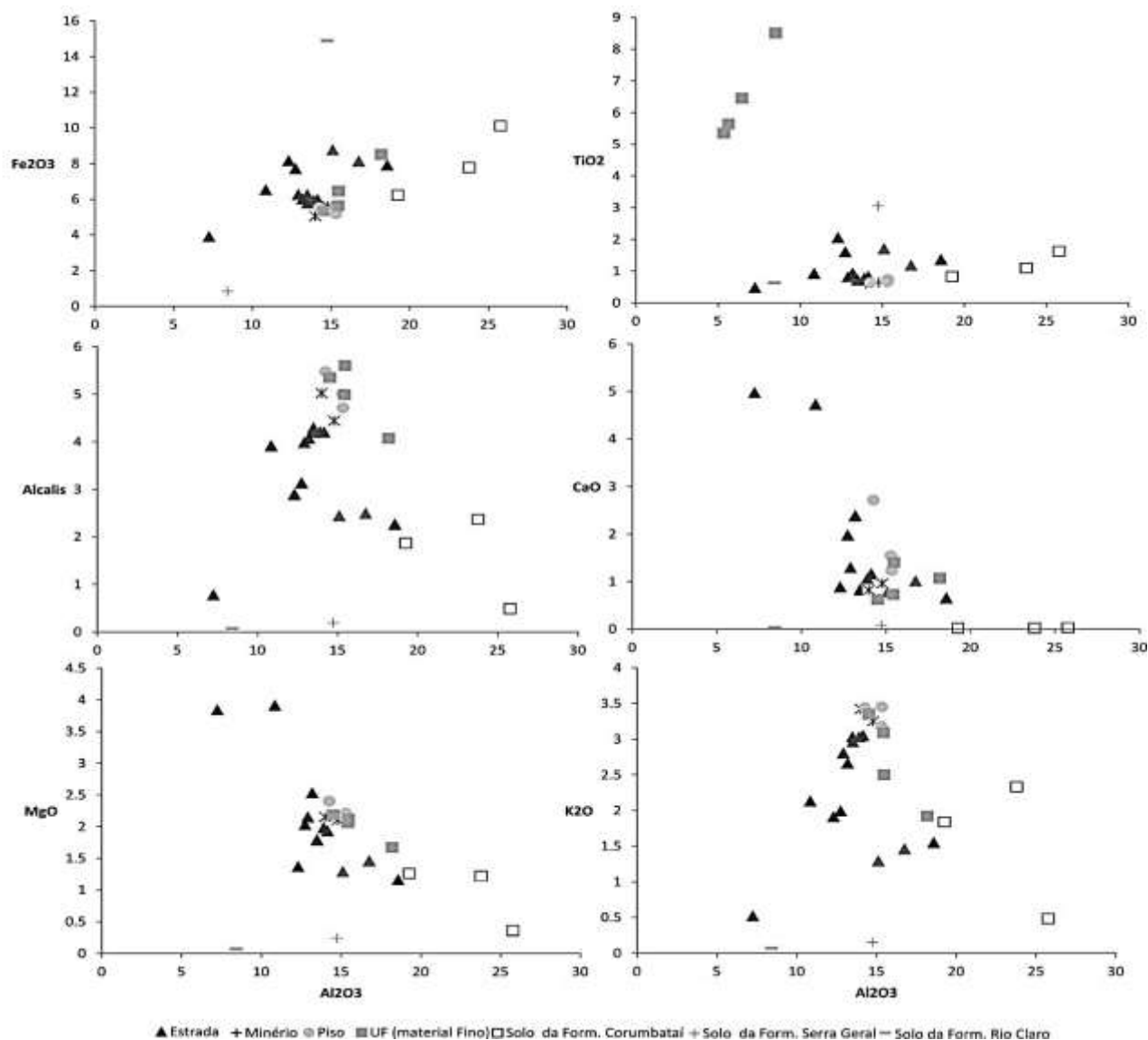


Figura 7.2 - Diagramas de correlação entre os elementos químicos maiores MgO, SiO₂, K₂O, TiO₂, CaO, Fe₂O₃ e Álcalis em relação a Al₂O₃ (porcentagem em peso) presentes em amostras de minérios, Solos, cobertura das estradas e pisos

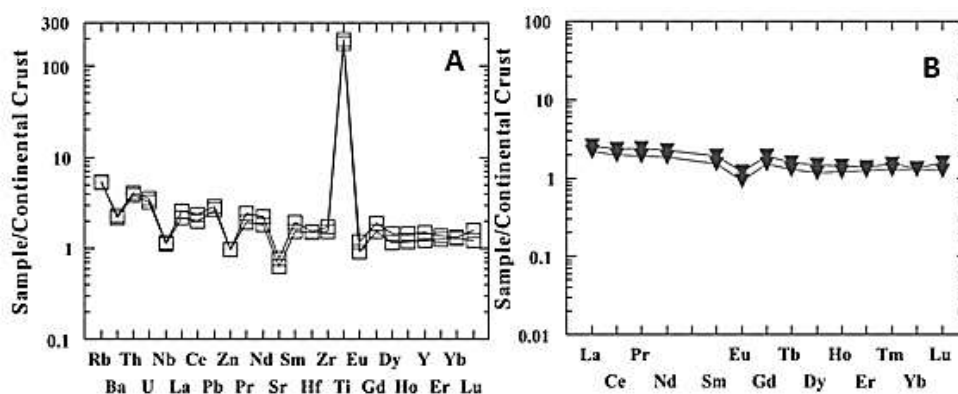


Figura 7.3 - Diagramas multielementares mostrando concentrações químicas nos minérios argilosos normalizados pelos valores encontrados na crosta continental. A- Teores dos elementos químicos menores e traços; B- Teores dos elementos terras raras. Fonte: Dados da pesquisa

7.2 Caracterização Geoquímica dos Solos das Formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral.

As análises químicas realizadas nos solos das Formações Rio Claro, Corumbataí e Serra Geral nas proximidades das estradas de terra por onde transitam os caminhões transportadores de minério de argila da região (ver localização na Figura 4.2), mostram as seguintes composições químicas referentes aos elementos maiores, menores, traços e terras raras.

Os solos derivados da Formação Corumbataí (Figura 4.1.B e C e tabela 7.2A), relativamente às outras variedades de solos são os mais evoluídos na área da pesquisa. Caracterizam-se por apresentarem valores intermediários de sílica e os mais elevados de alumínio (19,26% a 25,37%) entre as fontes analisadas, além de elevadas concentrações de ferro entre 6,23% a 10,11%) e Titânio (entre 0,83 a 1,62%). Por outro lado, como esperado, o Mg, Ca, Na, K, entre outros que são moveis no ambiente de formação de solos, são intensamente lixiviados.

Como elementos maiores e traço (valores em ppm) (Tabela 7.2-B) destacam-se a presença de Bário (250); Zircônio (311); Rubídio (126). O diagrama multielementar da figura 7.4 A mostra o comportamento das variações de teores desses e de outros elementos químicos nos vários tipos de solos da área, quando normalizados pelos teores dos mesmos elementos presentes no minério. Nele pode ser verificado que os solos da Formação Corumbataí relativamente às outras variedades de solos apresentam importantes concentrações de elementos como Th, U, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Hf, Zr e Ti, chegando a configurar anomalias positivas da ordem de até quatro vezes em relação ao minério. Os elementos Sr, Rb, Ba, Zn e Eu se apresentam concentrações negativas até 5 vezes em relação ao minério.

Esse comportamento deve-se a maior mobilidade dos elementos em relação aos agentes intempéricos/erosivos, em associação com os elementos alcalinos (K, Na, Ca e Mg).

Entre os elementos terras raras (Tabela 7.2 C), à exceção dos elementos Lu, Yb e Tm, os demais constituem anomalias, caracterizadas por um padrão de distribuição quase horizontal, mas que marca um maior enriquecimento dos elementos maiores e mais leves (La a Eu), em relação aos ETRs mais pesados (Gd a Lu), quando normalizados pelos teores desses mesmos elementos no minério. Essa concentração que mostra que os ETR se concentram nos solos gerados a partir da Formação Corumbataí não ocorre nos demais solos da região, este fato foi atribuído a composição diferente dos materiais que deu origem aos outros solos.

Os solos derivados de Basaltos (Tabela. 7.2), apresentam valores relativamente elevados de SiO₂ (57,90%), de Al₂O₃ (14,75%), valores de perda ao fogo (5%), as maiores concentrações de Fe₂O₃ (14,9%) entre as variedades de solos analisadas; K₂O em torno de 0,15%, e, valores de TiO₂, pelo menos três vezes maior que aqueles apresentados pelas outras variedades de solos

(Figura 7.1B). Com relação aos elementos menores (Tabela 7.2B) destaca-se no solo da Formação Serra Geral em ordem decrescente de abundância o Zircônio (458); Urânio (299); Cu (57,2); Bário (50); Nb (25,6) e Pb (14,6). Os teores desses e de outros elementos menores estão plotados no diagrama da figura 7.4 sendo que os elementos terras raras são representados por Cério (62,7); lantânio (26,2); Neodímio (24,6) entre outros. Nessa figura observa-se que os elementos Terras Raras mostram padrão sub-horizontal, com leve inclinação evidenciando anomalias positivas e negativas dos elementos maiores no solo do basalto (Diabásio) em relação ao minério.

Já os solos da Formação Rio Claro (Tabela 7.2) notadamente são os que apresentam maiores teores de sílica (81%), menores teores de Al_2O_3 (8,4%); Fe_2O_3 (3,5%), perda ao fogo (5%) e 0,6% de TiO_2 . Entre os elementos menores (Tabela 7.2-B) destaca-se a presença de Zircônio (275); Urânio (62). Os elementos terras raras presentes são representados por Cério (18,7); lantânio (8,3); Neodímio (5,5) entre outros com menores concentrações. No diagrama multielementos da figura 7.2 A, verifica-se que os elementos Ti, Zr e Hf, representam anomalias positivas relativamente em relação aos outros elementos, tendo como referência os valores do minério, enquanto que os elementos Sr, Rb, Ba e Zn representam anomalias negativas. Caracteristicamente esse solo possui as menores quantidades de ETR na sua composição e maior riqueza relativa dos ETRP em relação aos ETRL (Figura 7.4). Estes aspectos são explicados pela natureza da Formação Rio Claro, que é eminentemente quartzosa e com concentração de minerais pesados mais estáveis (zircão, turmalina, rutilo, estauroлита e ilmenita).

Tabela 7.2 - Teores dos elementos maiores (A) expressos em porcentagens e dos elementos menores (B) e terras raras (C) expressos em ppm nos solos no PCSG. SB= Solo de basalto (Form. Serra Geral); SC= Solo da Formação Corumbataí e SR= Solo da Formação Rio Claro.

Tabela 7.2. A Elementos maiores

Elementos	Al2O3	CaO	Cr2O3	Fe2O3	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	LOI	TiO2	TOT/C	TOT/S	Sum
Amostras SB	14,75	0,08	0,013	14,89	0,15	0,24	0,07	0,04	0,08	57,90	8,5	3,06	0,31	<0,02	99,80
SC-1	19,26	0,02	0,011	6,23	1,84	1,26	0,04	0,03	0,04	59,07	11,2	0,83	0,47	<0,02	99,85
SC-2	23,78	0,02	0,012	7,77	2,33	1,22	0,03	0,04	0,09	52,54	10,9	1,10	0,09	<0,02	99,79
SC-3	25,77	0,03	0,019	10,11	0,48	0,36	0,03	0,01	0,07	48,09	13,2	1,62	0,37	<0,02	99,81
SR	8,43	0,03	0,005	3,50	0,07	0,07	0,01	<0,01	0,03	81,97	5,1	0,63	0,35	<0,02	99,90

Tabela 7.2. B - Elementos menores

Elementos	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Ti	Zn	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Nb	Nd
Amostras SB	50	<1	10,9	1,5	22,3	11,3	<0,1	25	3	12,0	1,8	7,5	299	1,4	1,4	21,1	25,6	24,6
SC-1	238	5	6,6	10,1	22,8	5,6	0,3	25	4	41,6	1,1	16,3	86	2,9	2,9	29,2	16,4	47,0
SC-2	375	<1	6,0	16,2	25,5	7,6	0,2	19	5	49,1	1,7	19,2	105	3,6	3,6	33,2	20,4	93,3
SC-3	127	<1	6,5	11,9	30,9	11,7	0,2	19	5	25,1	1,8	22,7	164	4,7	4,7	24,1	26,6	31,0
SR	18	<1	1,6	0,6	10,4	7,8	<0,1	6	2	8,4	0,7	7,1	62	1,4	1,4	6,7	11,3	5,5

Continuação

Elementos	Ni	Pr	Rb	Sc	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se
Amostras SB	<20	6,28	10,5	25	458,8	<0,1	2,0	5,4	0,2	<0,1	57,2	0,02	2,2	8,1	14,6	<0,1	2,3
SC-1	25	13,26	139,1	13	239,9	<0,1	4,2	9,8	0,5	0,1	14,8	<0,01	1,7	9,3	25,9	0,2	<0,5
SC-2	<20	25,73	128,9	18	270,9	<0,1	4,0	6,9	0,8	<0,1	12,9	0,02	4,9	7,8	47,1	0,1	1,7
SC-3	24	8,45	41,4	20	424,3	<0,1	8,9	3,1	0,9	<0,1	19,8	0,03	3,9	9,1	22,4	0,2	1,9
SR	<20	1,51	4,1	6	275,1	<0,1	3,2	5,3	0,3	<0,1	8,0	0,01	1,5	4,4	4,3	0,1	<0,5

Tabela 7.2. C - Elementos Terras Raras

Elementos	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
Amostras SB	62,7	4,02	2,64	1,38	4,54	0,85	26,2	0,36	24,6	6,28	4,77	0,74	0,36	2,64
SC-1	89,5	5,52	2,84	1,35	5,63	0,99	66,3	0,44	47,0	13,26	7,43	0,84	0,43	3,03
SC-2	139,5	7,61	3,66	2,83	11,06	1,31	117,5	0,58	93,3	25,73	15,64	1,54	0,54	3,73
SC-3	97,1	4,44	2,95	1,05	4,39	1,00	41,8	0,49	31,0	8,45	5,70	0,75	0,49	3,33
SR	18,8	1,11	0,81	0,20	0,86	0,24	8,3	0,17	5,5	1,51	0,97	0,16	0,16	1,16

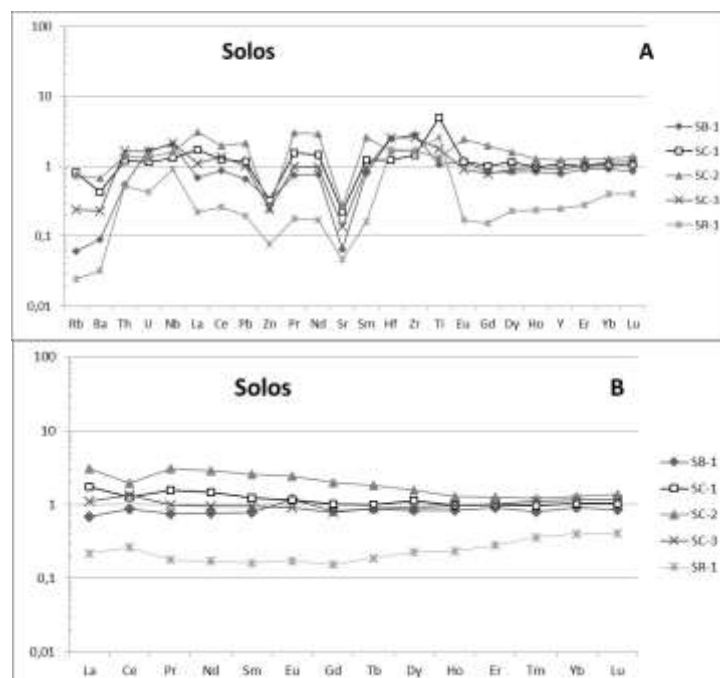


Figura 7.4 - Diagramas multielementares de elementos menores incluindo os ETRs em solos normalizados em relação ao minério (A). No eixo X estão representados os elementos químicos e No eixo Y estão representadas as razões entre o conteúdo elementar obtido nas amostras de solo e nas amostras de minério. B-Diagrama de normalização em relação ao minério para distribuição dos elementos terras raras de 5 amostras de solo. SB= Solo de Basalto (Formação Serra Geral); SC= Solo da Formação Corumbataí; SR= Solo da Formação Rio Claro

7.3 Caracterização Geoquímica dos Materiais na Cobertura das Estradas do Campo do Cocho, Fazenda Itaúna e Goiapá.

Os resultados analíticos obtidos com os estudos geoquímicos realizados nos materiais que cobrem as principais estradas das áreas do Campo do Cocho, Goiapá e Fazenda Itaúna, demonstram que os elementos maiores representam mais de 99% das suas composições químicas, conforme pode ser notado na tabela 7.3. Na região do **Campo do Cocho**, os elementos maiores (Tabela.7.3.A), em ordem decrescente de abundância iniciam-se pela SiO_2 (69%), Al_2O_3 (15%); perda ao fogo (5%); Fe_2O_3 (6%); K_2O (1,5%); TiO_2 (2%); MgO (1%).

Composicionalmente, com relação aos teores de sílica, esses materiais possuem teores maiores do que os encontrados no minério e nos solos, excluindo-se o gerado sobre a Formação Rio Claro, pois, é nesse ambiente que ela se concentra por sucessivas ressuspensões (remoção dos mais finos) e contaminação com material arenoso proveniente dos solos desenvolvidos sobre a Formação Rio Claro. Esses teores mais elevados de sílica nos sedimentos da Formação Rio Claro são em função da sua composição, que, em superfície é constituída por resíduos silicosos. Os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 (apesar do pequeno número de análises), também são mais elevados que o minério, mas menores do que nos solos. Esse fato é atribuído à mistura entre solos da região e caco de cerâmica e material da Formação Corumbataí utilizados para cascalhar (pavimentar) as estradas amostradas. O material duro não aproveitado como matéria-prima é utilizado para cascalhar às estradas e, além disso, têm-se a possibilidade de queda de minério dos caminhões durante o transporte. Outro aspecto importante a ser considerado é a erosão mecânica causada por enxurradas nas estradas, que removem material das mesmas, todavia também trazem matérias dos solos da região, que localmente depositam-se nestas estradas. Da mesma forma os elementos K_2O , MgO , álcalis e outros apresentam comportamento intermediário entre as concentrações no minério que são as mais altas, e, nos solos, onde são mais baixas por conta do comportamento móvel dos mesmos (Figura. 7.1).

Como elementos menores e traços mais abundantes (Tabela 7.3- B) destaca-se a presença de Bário (459); Zircônio (453); Rb (126). A figura 7.5-A, mostra diagramaticamente o comportamento desses elementos destacando-se, uma ligeira concentração de Ti, Zr e Hf, e empobrecimento dos elementos Rb e Zn. Os elementos terras raras (Tabela 7.3.B e Figura 7.5B) apresentam valores que compõem um padrão de distribuição sub-horizontal relativamente à composição do minério, indicando comportamento geoquímico (variação de teores) similares ao do minério. Como exceção têm-se uma amostra com concentração negativa (empobrecimento) para os ETRS da estrada do Campo do Cocho similar ao observado na figura 7.4 B, evidenciando forte contribuição de solo da Formação Rio Claro. Os valores médios

registrados na região da **Fazenda Itaúna** para SiO_2 são de 63%; para Al_2O_3 cerca de 13,7%, e, para Fe_2O_3 cerca de 7,1%.

Para a estrada da Fazenda Itaúna as análises químicas atestam a predominância de teores de SiO_2 (62,7%); Al_2O_3 (15,1%) e Fe_2O_3 (8,8%) como os principais elementos maiores (tabela 7.3-A). Entre os elementos menores presentes mais abundantes identificam-se Zr (444) e Nb (19,3). Além desses observa-se no diagrama um ligeiro enriquecimento em Hf, Zr e Ti (Figura 7.6-A). Os elementos terras raras dosados nessas mesmas amostras da cobertura revelam como elementos mais abundantes o Ce, La, Nd, Pr e Sm. Na figura 7.6-B, referente a área de Itaúna pode ser verificado um padrão horizontal de distribuição desses elementos, não evidenciando nenhum enriquecimento. Em relação ao titânio, que constitui anomalia positiva nas amostras do Goiapá e Itaúna o enriquecimento desse elemento aparenta estar associado à contribuição de solo derivado de basalto/diabásio após passar por processos de ressuspensão.

Nas estradas da **região do Goiapá**, os elementos menores que mais se destacam é o Zinco (Zn), seguido pelos elementos Háfio e Zircão, conforme mostra o diagrama da figura 7.3.2-A. Esse enriquecimento que também é observado nas coberturas das demais estradas é interpretado como componente das tintas que revestem os cacos cerâmicos. Com relação à presença dos elementos terras raras (Tabela 7.3 C), nas estradas do Goiapá, são mais abundantes o Cério e o Lantânio. Na figura 7.3-B observamos que os ETRs apresentam um padrão de distribuição linear que não evidência variações em relação ao minério.

Tabela 7.3 - A Teores dos elementos maiores (A) expressos em porcentagens, dos elementos menores (B) e terras raras(C) expressos em ppm obtidos nas coberturas das estradas. CT=estrada do Campo do Cocho; GT=estrada do Goiapá; IT=estrada da Fazenda Itaúna.

Tabela 7.3.A Elementos maiores

Elementos	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	LOI	TiO ₂	TOT/C	TOT/S	Sum	
Amostras	CT-1	14,15	1,16	0,012	5,98	3,05	1,93	0,07	1,15	0,16	69,85	1,3	0,83	0,14	<0,02	99,67
	CT-2	13,52	0,82	0,010	5,78	2,96	1,78	0,05	1,23	0,17	69,56	3,1	0,71	0,11	<0,02	99,73
	CT-3	12,92	1,29	0,010	6,26	2,80	2,15	0,07	1,18	0,16	68,00	4,1	0,82	0,32	0,05	99,73
	CT-4	7,25	4,97	0,009	3,90	0,52	3,84	0,17	0,26	0,07	68,41	10,0	0,48	2,34	0,12	99,85
	CT-5	13,49	0,84	0,010	6,25	3,03	1,79	0,05	1,26	0,15	69,29	2,8	0,72	0,11	<0,02	99,73
	GT	15,11	0,78	0,010	8,76	1,67	1,29	0,06	0,77	0,14	62,71	6,8	1,70	0,54	0,05	99,75
	IT-1	12,31	0,88	0,011	8,15	1,91	1,37	0,09	0,98	0,13	69,02	2,9	2,05	0,19	<0,02	99,81
	IT-2	13,20	2,38	0,010	6,00	2,66	2,53	0,10	1,41	0,18	64,12	6,3	0,92	0,59	0,02	99,79
	IT-3	18,58	0,65	0,015	7,91	1,55	1,16	0,06	0,71	0,12	60,12	7,6	1,36	0,38	0,02	99,78
	IT-4	10,85	4,72	0,008	6,52	2,13	3,91	0,20	1,78	0,23	58,83	9,7	0,92	2,04	0,03	99,82

Tabela 7.3. B - Elementos menores.

Elementos	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Ti	Zn	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Nb	Nd	
Amostras	CT-1	594	<1	15,5	6,6	18	17,1	<0,1	80	3	147,7	1,3	11,9	105	2,2	2,2	28,3	17,1	32,0
	CT-2	557	3	12,7	7,4	16,8	12,9	0,3	81	3	145	0,8	12,2	93	4,5	4,5	26,0	15,9	32,0
	CT-3	480	<1	13,2	6,4	14,9	10,4	0,2	82	3	150,8	1,1	10,9	107	2,2	2,2	23,5	13,8	26,0
	CT-4	130	<1	4,7	1,6	9,7	7,8	0,1	20	6	165,2	0,6	6,1	73	1,4	1,4	12,0	9,1	13,2
	CT-5	537	<1	13,3	6,8	16,2	10,6	0,2	81	3	143,6	0,9	11,9	90	2,9	2,9	27,0	14,0	29,0
	GT	333	<1	12,7	6	20,3	13,1	0,2	55	3	101,9	1,3	13,2	185	5,5	5,5	22,8	19,3	28,9
	IT-1	383	1	13,5	5,3	18,4	7,6	<0,1	35	2	119,2	1,2	10,8	185	1,3	1,3	23,6	18,6	25,6
	IT-2	507	2	11,5	7,9	17	6,1	0,3	59	4	185,2	1,2	12,4	95	2,3	2,3	22,3	14,7	27,3
	IT-3	337	<1	9,4	11,8	23,4	10,3	0,2	22	4	100,1	1,6	18,3	128	4,7	4,7	26,2	21,4	31,2
	IT-4	334	<1	11	5	14,4	4,3	0,1	57	2	235,1	0,9	9,1	104	2,3	2,3	21,6	12,3	26,1

Cont.

Elementos	Ni	Pr	Rb	Sc	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	
Amostras	CT-1	31	9,47	157,0	13	659,6	<0,1	0,8	4,3	0,1	0,2	10,9	0,01	1,2	6,4	10,6	0,3	<0,5
	CT-2	28	8,58	155,4	12	440,2	<0,1	1,9	2,5	0,3	<0,1	17,2	0,01	1,1	13,0	12,6	0,3	1,4
	CT-3	<20	7,74	140,9	12	431,6	<0,1	2,1	5,1	0,3	0,2	19,1	<0,01	2,1	15,3	16,4	0,4	1,3
	CT-4	<20	3,31	27,3	6	309,0	<0,1	5,4	5,7	0,2	<0,1	11,1	<0,01	6,1	4,7	16,4	0,6	0,9
	CT-5	27	8,11	152,1	12	429,2	<0,1	1,7	2,7	0,3	<0,1	23,1	<0,01	2,0	16,9	12,2	0,3	1,0
	GT	22	7,73	99,5	15	444,6	<0,1	5,2	5,0	0,3	0,1	17,6	<0,01	2,0	9,8	17,9	0,3	0,6
	IT-1	22	7,18	104,2	13	300,2	<0,1	1,8	4,0	0,3	<0,1	15,6	0,02	1,6	5,5	13,5	0,1	1,3
	IT-2	<20	7,18	138,4	12	220,3	<0,1	4,3	6,7	0,5	0,1	22,0	<0,01	2,2	14,3	15,6	0,3	2,1
	IT-3	21	8,86	100,9	16	339,1	<0,1	5,8	6,0	0,4	<0,1	16,4	0,04	2,5	8,6	18,5	0,3	0,5
	IT-4	<20	6,49	107,6	11	170,8	<0,1	5,8	2,4	0,4	<0,1	29,8	0,03	2,1	18,9	14,9	0,3	1,7

Tabela 7.3. C - Elementos Terras raras

Elementos	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	
Amostras	CT-1	74,0	4,87	3,11	1,28	5,61	1,05	40,3	0,49	32,6	9,47	5,71	0,88	0,45	2,88
	CT-2	70,8	4,39	2,81	1,14	5,03	1,01	38,1	0,44	32,0	8,58	5,39	0,78	0,43	2,98
	CT-3	65,1	4,49	2,35	1,00	4,73	0,80	32,8	0,42	26,0	7,74	5,13	0,71	0,40	2,50
	CT-4	31,5	1,95	1,18	0,44	1,84	0,42	17,5	0,21	13,2	3,31	2,11	0,31	0,18	1,32
	CT-5	66,0	3,94	2,64	1,07	4,87	0,92	36,2	0,45	29,0	8,11	5,53	0,80	0,41	2,67
	GT	75,6	3,99	2,45	1,05	4,66	0,89	34,4	0,42	28,9	7,73	5,07	0,72	0,43	2,68
	IT-1	65,7	4,31	2,29	1,14	5,06	0,83	29,1	0,36	25,6	7,18	5,27	0,73	0,37	2,26
	IT-2	65,5	4,22	2,39	0,99	4,66	0,84	32,9	0,37	27,3	7,18	4,69	0,73	0,38	2,28
	IT-3	89,1	4,73	3,02	1,16	5,20	1,09	41,5	0,48	31,2	8,86	5,84	0,87	0,46	3,02
	IT-4	55,1	3,82	2,74	1,00	4,70	0,86	30,9	0,35	26,1	6,49	4,54	0,70	0,37	2,46

Fonte: Dados da Pesquisa

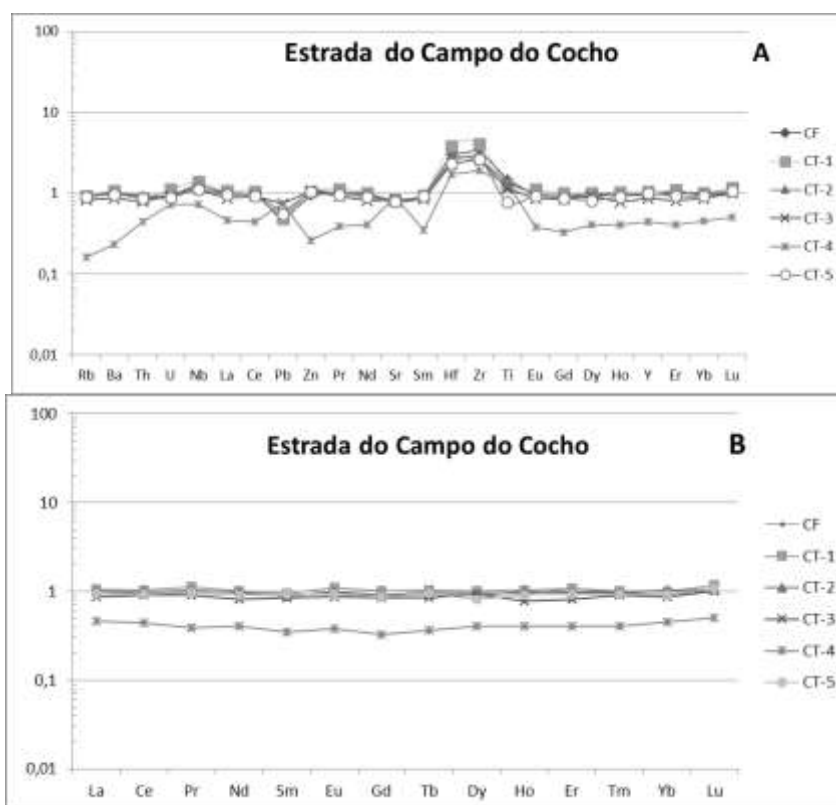


Figura 7.5 - A Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para os elementos menores incluindo os ETRs para as amostras de material da cobertura das estradas do Campo do Cocho. B- Diagrama de normalização para distribuição dos elementos Terras raras das amostras da cobertura das estradas (pontos de amostragem CF, CT1 a CT5 do Campo do Cocho).

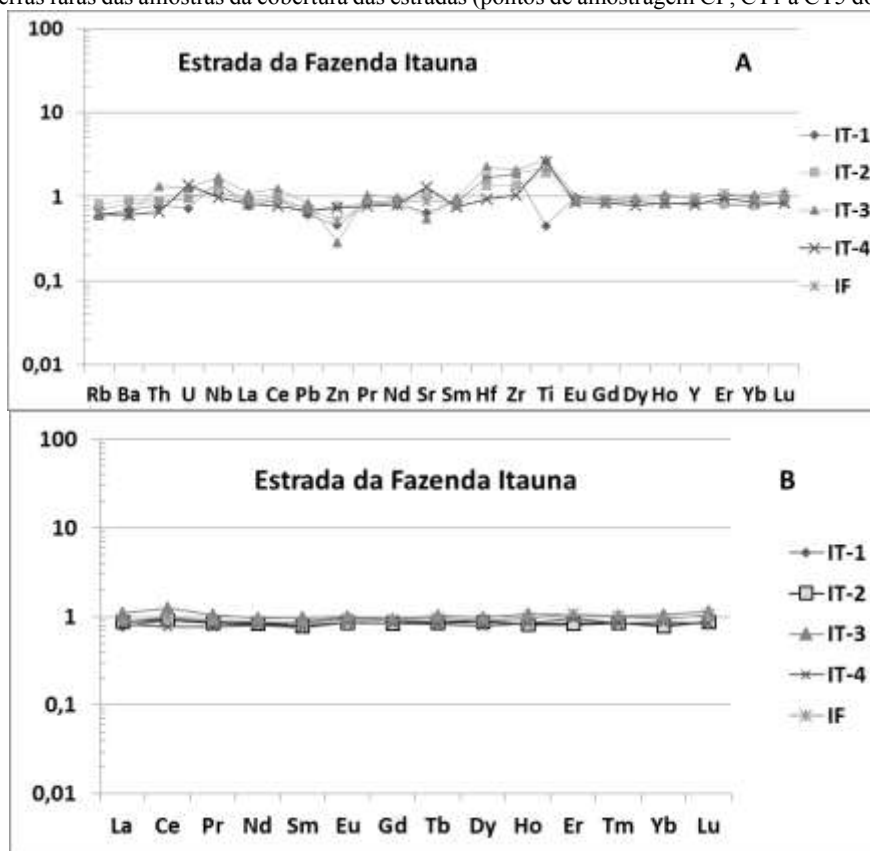


Figura 7.6 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para os elementos menores incluindo os ETRs para as amostras de material da cobertura das estradas d Da Fazenda Itauna. B- Diagrama de normalização para distribuição dos elementos Terras raras das amostras da cobertura das estradas (pontos de amostragem IF, IT 1 a IT4 da Fazenda Itaúna).
Fonte: Dados da pesquisa

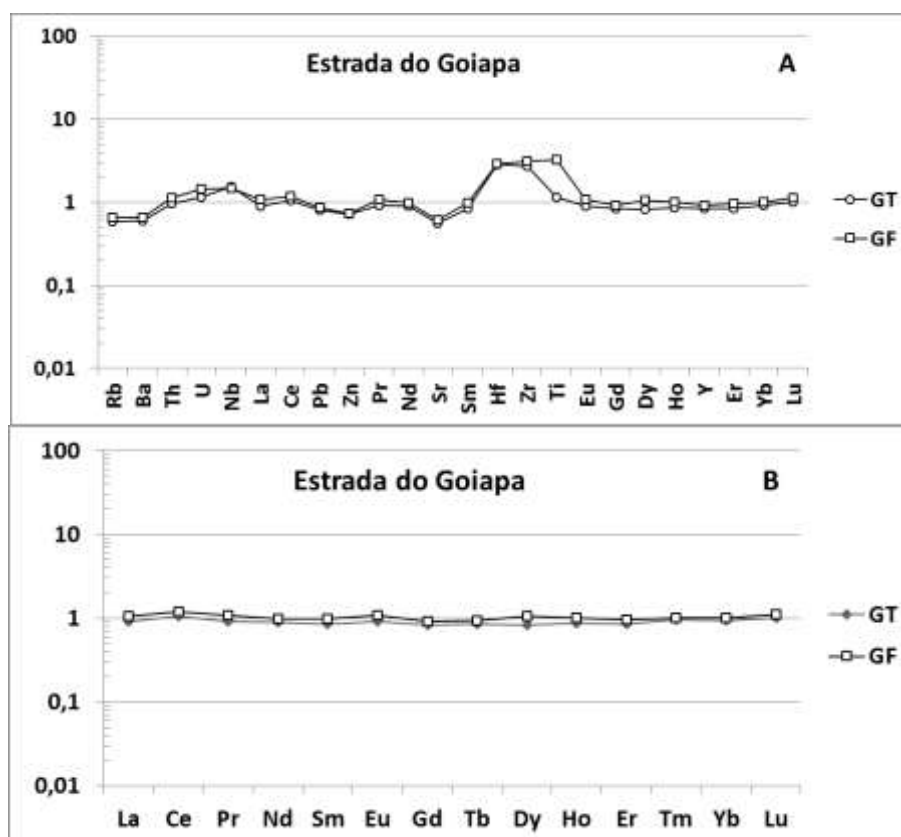


Figura 7.7 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para os elementos menores incluindo os ETRs para as amostras de material da cobertura das estradas do Goiapá. B- Diagrama de normalização para distribuição dos elementos Terras raras das amostras da cobertura das estradas (pontos de amostragem GT e GF da estrada do Goiapá).

7.4 Caracterização Geoquímica dos Cacos de Cerâmicas nos Pisos das Estradas

As análises químicas realizadas nos cacos de cerâmica que são utilizados em grandes quantidades para pavimentação das estradas do PCSG, confirmam que quando reduzidos a pó (pela passagem de veículos), e misturados aos solos, efetivamente fornecem uma variedade importante de elementos químicos para a atmosfera. A tabela 7.4, mostra os teores dos principais elementos (maiores, menores e terras raras) que formam esse material, com potencialidade para impactar o meio ambiente.

Entre os elementos maiores e mais abundantes (Tabela 7.4-A) destaca-se SiO_2 (67%), Al_2O_3 (14.27 a 15.30), perda ao fogo (0.3 a 0,9%); Fe_2O_3 (5,5%); K_2O (3,44%); MgO (2,4%). (Figura 7.8 A)

Como elementos menores (em ppm) destacam-se a presença de Ba (613,9); valores de Zr variando entre 290,8 à 1172,5 ppm e Rb com valores entre 158,1 a 170,7. Entre os elementos terras raras que ocorrem com mais abundância estão o Ce (82), La (39,43); Nd (34,3). Na figura 7.8-A observa-se o comportamento dos elementos menores (Tabela 7.4-B), onde os elementos Zr e Hf apresenta teores mais altos em relação ao minério, enquanto que os elementos Zn e Pb apresentam-se mais empobrecidos em relação ao minério de argila.

Na figura 7.8 B observa-se um padrão horizontal de distribuição dos ETRs não marcando nenhum contraste entre os elementos terras raras presentes nos cacos cerâmicos com aqueles presentes no minério.

Tabela 7.4 - Teores dos elementos maiores (A) expressos em porcentagens e dos elementos menores (B) e terras raras (C) expressos em ppm obtidos nos cacos de pisos utilizados com revestimento das estradas no PCSG. PC= cacos na estrada do Campo do Cocho; PG= cacos na estrada do Goiapá; PI= cacos na estrada da fazenda Itaúna.

Tabela 7.4.A – Elementos maiores

Elementos		Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	LOI	TiO ₂	TOT/C	TOT/S	Sum
Amostras	PC-	14,27	2,71	0,013	5,51	3,44	2,40	0,07	2,03	0,22	67,45	0,9	0,63	0,09	<0,02	99,63
	PG-	15,34	1,23	0,015	5,18	3,45	2,13	0,07	1,26	0,16	69,49	0,5	0,73	0,03	<0,02	99,56
	PI-	15,30	1,54	0,014	5,60	3,18	2,21	0,09	1,82	0,18	68,85	0,3	0,66	0,03	<0,02	99,73

Tabela 7.4. B - Elementos menores

Elementos		Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Ti	Zn	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Nb	Nd
Amostras	PC	628	2	12,2	8,4	17,1	19,4	<0,1	105	3	22,0	1,1	12,6	77	3,2	3,2	28,5	12,3	34,7
	PG	653	<1	14,5	8,2	18,9	29,4	<0,1	120	5	50,8	1,1	14,0	82	2,4	2,4	30,3	15,6	35,2
	PI	601	4	12,8	8,8	17,5	7,6	<0,1	30	3	91,4	1,0	12,9	71	2,6	2,6	31,4	12,1	32,0

Cont.

Elementos		Ni	Pr	Rb	Sc	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se
Amostras	PC	26	9,46	170,7	12	818,8	<0,1	3,4	4,8	<0,1	0,3	7,8	<0,01	2,3	7,1	15,6	0,3	0,7
	PG	29	9,53	163,1	13	1172,5	<0,1	1,6	3,5	<0,1	0,2	4,7	<0,01	2,1	4,6	8,3	<0,1	0,7
	PI	23	9,00	158,1	12	290,8	<0,1	1,6	3,7	<0,1	<0,1	5,2	0,02	1,7	4,5	34,6	0,2	<0,5

Tabela 7.4. C - Elementos terras raras

Elemento		Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
Amostra	PC	85,5	4,92	3,23	1,20	5,70	1,10	37,8	0,53	34,7	9,46	6,04	0,89	0,48	3,37
	PG	80,6	4,94	3,46	1,31	6,02	1,16	40,5	0,50	35,2	9,53	6,22	0,92	0,53	3,58
	PI	80,6	5,43	3,45	1,24	6,08	1,21	40,0	0,48	32,0	9,00	6,24	0,94	0,52	3,43

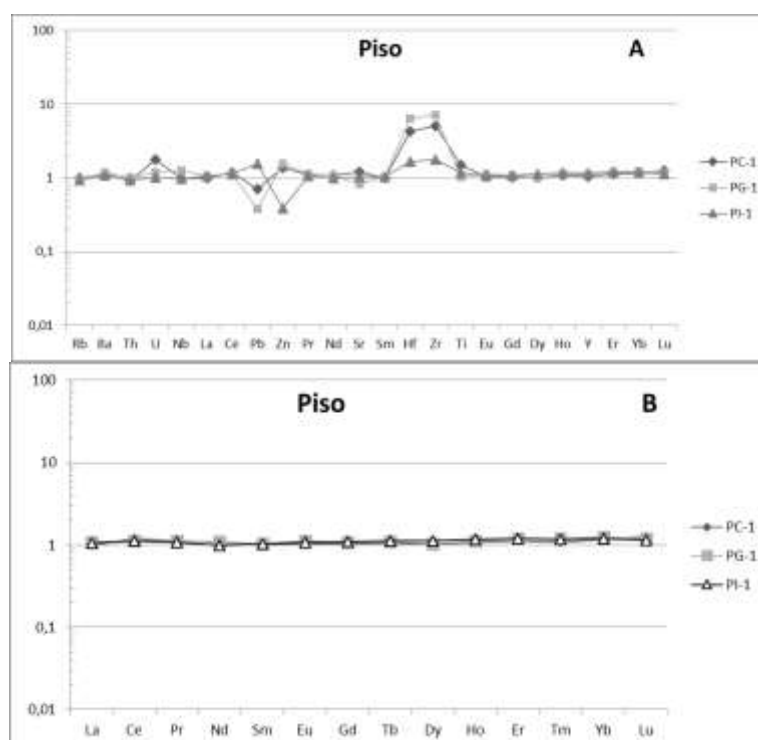


Figura 7.8 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério para elementos menores incluindo os elementos terras raras. B- Elementos terras raras presentes nas amostras de cacos de pisos (PC= piso da estrada do Cocho, PI= Piso da Estrada da Fazenda Itauna e PG= Piso da estrada do Cocho).

7.5 Caracterização geoquímica dos materiais finos no minério e nos materiais de cobertura das estradas

A composição química do material informalmente designado como ultrafino e constituído por argilominerais e outros constituintes na fração argila e silte muito fino, originadas a partir da cominuição, desagregação, suspensão e decantação do minério e dos materiais nas coberturas das estradas podem ser observadas na tabela 7.5.

A análise dos dados referentes à essa fração fina no minério (UFD e UFR), em média revelam a presença de SiO_2 (62,74%), Al_2O_3 (15,42%); perda ao fogo (5,9%); Fe_2O_3 (5,5%); K_2O (3,22%); MgO (2,12%); em termos de elementos traços destacam a presença de Bário (498); Zircônio (144,5); Rb (162,35). Na figura 7.9-A observa-se uma ligeira concentração dos elementos menores Hf, Zr e Ti, nos mesmos moldes observados na figura 7.3-A, sendo que os demais são similares aos teores do minério. Como elementos terras raras temos uma presença significativa para os elementos Cério (69,4); Neodímio (34,5); Gadolínio (5,35), que quando normalizados com os teores do minério apresentam um padrão de distribuição horizontal muito próximo a uma reta não tendo contraste com os teores de ETRs do minério (Figura 7.9-B)

Com relação ao material ultrafino coletado na cobertura das estradas do Campo do Cocho (UFC) e Fazenda Itaúna + Goiapá (UFIG), observa-se em média entre os elementos maiores a presença dominante de SiO_2 (53,74%) Al_2O_3 (16,83%), perda ao fogo (8,5%) K_2O (2,71%) MgO (2%).

Com relação aos elementos menores verifica-se que elementos como Ba, Ce, Y, Sr e Gd apresentam valores maiores nos materiais da cobertura. Quando analisados em diagramas (Figura 7.9) observa-se um padrão linear que não demonstra variações desses elementos em relação à composição do minério.

Tabela 7.5 - Teores dos elementos maiores (A) expressos em porcentagens e dos elementos menores (B) e terras raras (C) expressos em ppm obtidos no material ultrafino das amostras coletadas nos leitos das estradas do PCSG. UFC= material ultrafino das estradas do campo do Cocho; UFD e UFR= materiais ultrafinos dos minérios das indústrias 1; UFIG = materiais ultrafinos das estradas do Goiopá e fazenda Itaúna.

Tabela 7.5.A – Elementos maiores

Elementos		Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	LOI	TiO ₂	TOT/C	TOT/S	Sum
Amostras	UFC	15,47	1,40	0,011	6,45	2,50	2,12	0,07	3,10	5,25	54,84	7,8	0,76	0,55	0,05	99,76
	UFD	15,43	0,73	0,008	5,64	3,09	2,06	0,07	1,90	2,60	61,08	6,6	0,63	0,06	<0,02	99,80
	UFIG	18,19	1,07	0,011	8,51	1,92	1,67	0,07	2,15	3,03	52,63	9,2	1,37	0,80	0,03	99,81
	UFR	14,51	0,62	0,009	5,35	3,35	2,18	0,08	2,00	1,49	64,40	5,2	0,61	0,04	<0,02	99,81

Tabela 7.5 B - Elementos menores

Elementos		Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Ti	Zn	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Nb	Nd
Amostras	UFC	442	2	12,2	6,5	18,7	10,2	0,2	94	3	141,8	1,0	12,0	105	2,4	2,4	24,0	14,2	30,5
	UFD	491	4	9,1	9,0	18,1	4,1	0,3	73	3	169,3	0,9	13,4	82	2,2	2,2	28,3	12,6	37,0
	UFIG	336	2	11,6	7,8	22,3	8,1	0,3	53	4	120,4	1,2	14,9	158	2,3	2,3	24,9	18,5	32,1
	UFR	505	5	9,0	8,8	17,5	3,9	0,3	73	3	152,3	0,9	12,3	69	1,2	1,2	21,2	11,7	27,4

Elementos		Ni	Pr	Rb	Sc	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se
Amostras	UFC	23	8,07	127,1	13	353,8	<0,1	4,9	<0,5	0,3	0,3	35,5	<0,01	3,0	15,0	18,5	0,4	1,8
	UFD	21	9,77	160,7	13	151,5	<0,1	3,4	2,4	0,8	0,1	18,0	<0,01	1,5	17,4	21,7	0,3	0,9
	UFIG	<20	8,19	113,3	17	281,9	<0,1	8,0	2,0	0,6	<0,1	30,1	0,02	2,9	16,5	20,5	0,4	<0,5
	UFR	<20	7,05	164,0	12	137,4	<0,1	5,7	0,6	0,4	0,2	12,8	<0,01	1,8	20,4	18,9	0,3	<0,5

Cont.

Tabela 7.5 C - Elementos Terras Raras

Elementos		Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
Amostras	UFC	70,5	4,20	2,24	1,11	4,79	0,92	35,7	0,36	30,5	8,07	5,42	0,72	0,40	2,52
	UFD	76,4	5,23	3,28	1,33	6,22	1,14	42,6	0,44	37,0	9,77	6,56	0,94	0,44	2,78
	UFIG	78,2	4,24	2,72	1,12	4,92	0,92	35,6	0,38	32,1	8,19	5,51	0,73	0,38	2,61
	UFR	62,4	4,15	2,29	0,94	4,48	0,87	31,7	0,37	27,4	7,05	5,04	0,70	0,37	2,35

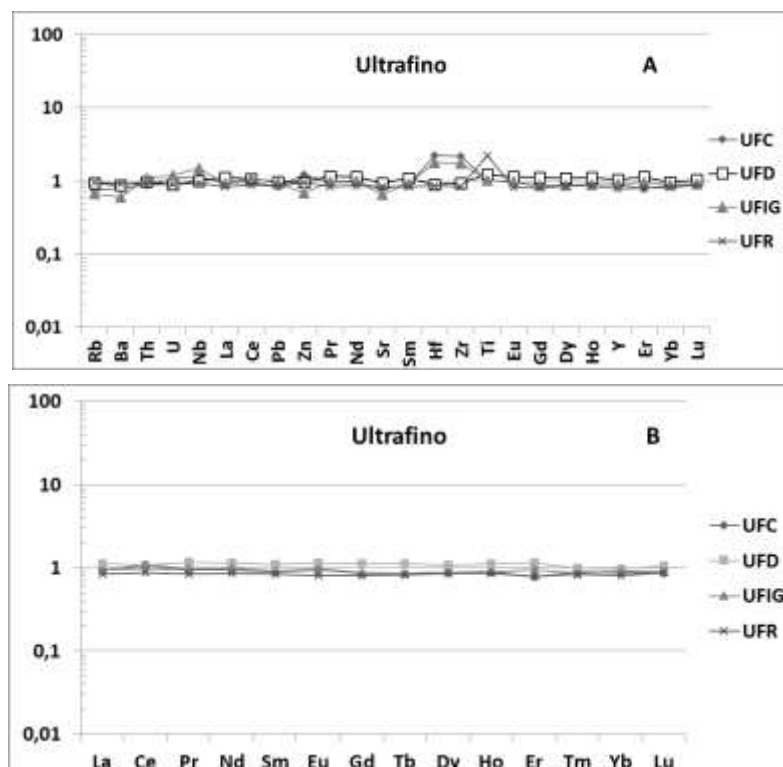


Figura 7.9 - Diagramas multielementares (A e B) normalizados em relação ao minério para elementos menores incluindo os elementos terras raras em amostras de material ultrafino das estradas da região do PCSG. e de terras raras (B) teor do minério com o mesmo teor do elemento na cobertura das estradas. Fonte: Dados da pesquisa

7.6 Caracterização Geoquímica dos Materiais Presentes no Esmalte dos Cacos Ceramicos

Os resultados expressos pelas análises químicas realizadas nos materiais esmaltados (coletados após raspagem dos cacos de pisos cerâmicos), nas três áreas estudadas e mostradas na tabela 7.6, destacam como mais abundantes entre os elementos maiores, a SiO_2 (65,12%), Al_2O_3 (12,01%); perda ao fogo (1,7%); Fe_2O_3 (2,57%); K_2O (2,93%); MgO (3,03%). Entre os elementos menores verificam-se altíssimas concentrações dos elementos Ba (1618); Zr (8129,5); Rb (190,3). Como elementos terras raras destaca-se a presença significativa para os elementos Ce (289); Nd (20,6); Gd (3,77); Pr (15,37) e La (23,2). Ambos os casos são confirmados na figura 7.10 A e B.

Na figura 7.10-A chama a atenção o fato de que na composição química do esmalte o titânio constitui leve anomalia negativa em relação ao minério, indicando que o óxido deste elemento não foi empregado na composição dos esmaltes. O teor de titânio é normal para os produtos que são utilizados para a fabricação das fritas e dos outros materiais empregados na composição do engobe e esmalte/pigmento, pelo menos no caso dos cacos analisados. Por outro lado, elementos como Ce, Pb, Zn, Hf e Zr apresentam concentrações relativamente bem mais alto que ao observado no minério (de 3 a 11 vezes). Nessa figura chama atenção os valores de dos elementos Zr e Hf (no esmalte) que chegam a valores quase 100 vezes maiores do que aqueles apresentados no minério. Com relação ao padrão de distribuição dos ETRs verifica-se uma ligeira concentração de Ce, Pr, Er e Lu (menor que três vezes) e uma leve oscilação negativa dos elementos Nd, Sm e Eu e significativo enriquecimento dos elementos pesados em relação aos leves.

Outro aspecto indicado pela análise é o indício da utilização de óxidos de Zn na composição do esmalte e de óxido de Ce. O elemento Hf acompanha o Zr no zircão utilizado no esmalte e o Pb acompanha o Zn.

Tabela 7.6 - Teores dos elementos maiores (A) expressos em porcentagens e dos elementos menores (B) e terras raras (C) expressos em ppm no esmalte dos pisos. EP= Esmalte raspados dos cacos cerâmicos,

Tabela 7.6.A- Elementos maiores

Elementos	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	LOI	TiO_2	TOT/C	TOT/S	Sum
Amostras EP	12,01	7,19	0,061	2,57	2,93	3,03	0,05	2,54	0,17	65,12	1,7	0,28	0,30	0,02	97,69

Tabela 7.6. B – Elementos menores

Elementos	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Tl	Zn	Sn	Sr	Ta	Tb	U	V	W	Y	Nb	Ni
Amostras EP	1618	5	20,1	12,0	12,8	202,4	<0,1	1602	6	519,2	1,7	10,3	36	8,8	8,8	34,8	8,0	20,6

Cont.

Elementos	Ni	Pr	Rb	Sc	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se
Amostras EP	547	15,34	190,3	7	8129,5	<0,1	6,9	12,6	0,3	0,3	7,9	<0,01	0,9	450,4	241,7	1,1	0,6

Tabela 7.6. C – Elementos terras raras

Elemento	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
Amostra EP	289,0	4,30	4,87	0,62	3,77	1,13	23,2	1,26	20,6	15,34	3,55	0,70	0,84	6,59

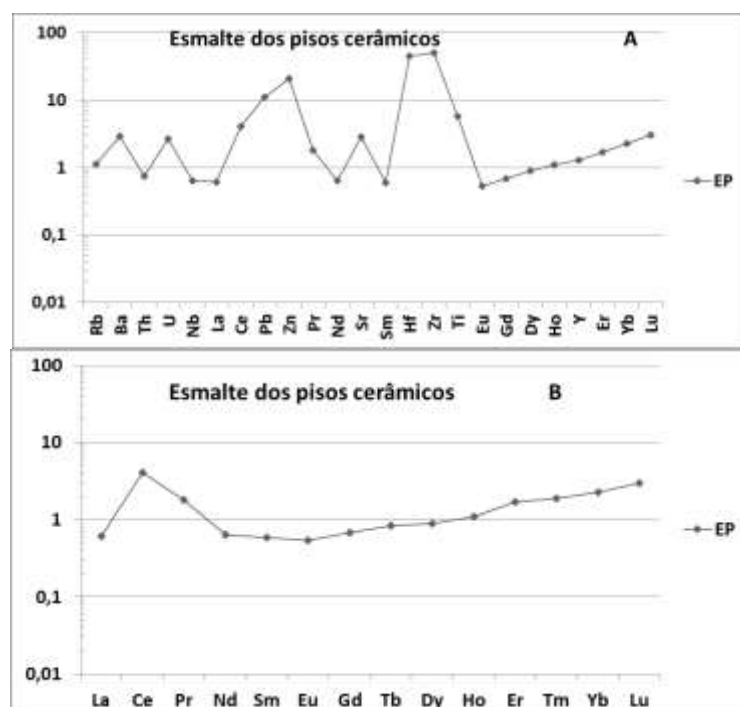


Figura 7.10 - Diagramas multielementares normalizados em relação ao minério, para elementos menores incluindo os ETRs em esmalte de pisos (B) teor do elemento no minério com o mesmo teor do mesmo elemento na cobertura das estradas.

8. ESPÉCIES QUÍMICAS DETECTADAS NO MP10 NA ATMOSFERA DO PCSG.

Os materiais particulados coletados no período de outubro de 2013 a dezembro de 2014, na atmosfera do PCSG, foram classificados para discussão no presente capítulo como compostos solúveis e insolúveis, em harmonia com o método analítico utilizado na abertura das amostras (água, ácido fraco e/ou forte). Com relação à presença de algumas espécies químicas investigadas na fração total dos MP₁₀ na atmosfera do PCSG, verificou-se através de análises gravimétricas que as maiores concentrações ocorrem nos meses de agosto, outubro e novembro de 2014. Recentemente esse fato tem despertado a atenção da imprensa da região e as medições efetuadas pela CETESB confirmam a ultrapassagem dos valores tetos que indicam a má ou péssima qualidade do ar. Em especial no dia 08 de agosto de 2014, o ar da região do PCSG permaneceu por cerca de 23 horas com classificação de muito ruim (OLIVEIRA, 2014). Os dados mostrados na figura 8.1 corroboram com os resultados obtidos pela CETESB e, identificam outros eventos correlatos já citados durante os meses de outubro e novembro, onde, as concentrações de MP₁₀ foram mais acentuadas. Os dois períodos de maior concentração observados são coincidentes com o período de maior movimentação de caminhões transportando minério de argila das minas para as fábricas (maio a setembro), e também com o período de preparação do solo para plantio, envolvendo gradeamento, plantio e adubação, queimada e colheita (principalmente de cana de açúcar), durante os meses de junho, julho e agosto. Nesses períodos as principais fontes emissoras de MP no PCSG atuam em conjunto provocando o máximo de emissão com o máximo de concentração conforme mostrado na figura 8.1. Descreve-se a seguir o comportamento das principais espécies químicas solúveis em águas e em ácidos dosadas na atmosfera do PCSG.

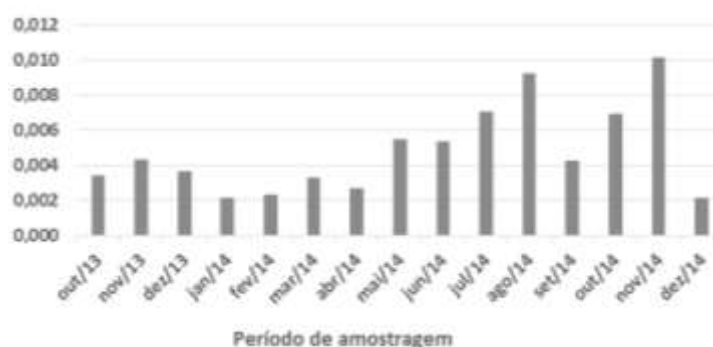


Figura 8.1 - Variações das concentrações (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos Materiais particulados na fração menor que $10\mu\text{m}$ na atmosfera do PCSG coletados mensalmente durante 14 meses.

8.1 Íons solúveis em água na fração MP10.

As espécies químicas solúveis em água coletadas e analisadas nos MP10 na atmosfera do PCSG (tabela 8.1 A e B) no período retromencionados, revelam como participes importantes, espécies químicas como sódio, amônio, potássio e magnésio (Cátions) e, fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato fosfato e formiato (ânions), conforme ilustrado nas figuras 8.2 A até 8.2J

Entre esses elementos o Fluoreto (Figura. 8.2A), merece atenção especial por ser considerado tóxico quando presente em quantidades anômalas no meio ambiente. É relativamente comum na crosta terrestre (625ppm), em rochas sedimentares como folhelhos (740 ppm), calcários (330ppm), arenitos (270ppm), Solos argilosos (200 a 300ppm), e, nas águas dos rios e mares (1.5ppm). (FERRARI et al., 2003)

Na atmosfera pode estar presente de forma livre como íons (fluoreto); combinado com hidrogênio como gás fluorídrico; solúvel em poeiras quando combinado com o sódio (villiumita ou fluorita sódica); com amônio, insolúvel em poeiras quando forma criolita que contém alumínio e outros cátions que tornam o composto estável e também formando materiais particulados na forma de fluoreto de cálcio. (CARVALHO, 2006) Trabalhos realizados por Ferrari et al., (2003), mostram que o minério argiloso da Formação Corumbataí é enriquecido nesse elemento com teores em torno de 1300ppm de flúor, representando o dobro dos valores de Clarke da crosta terrestre que é de 544ppm (FORTESCUE, 1985).

Quanto à origem, parte importante do flúor está no minério e durante os processos de queima para ser transformado em revestimento cerâmico é liberado para a atmosfera (FERRARI et al, 2003). A figura 8.2A, até 8.2 J mostra os dias de amostragem de MP10 realizadas no bairro Assistência de Rio Claro relativamente aos dias chuvosos no mesmo período (outubro de 2013 a dezembro de 2014), correlacionando-as com as curvas de concentrações das várias espécies químicas solúveis encontradas na atmosfera do PCSG. No mesmo período, observa-se pela análise da referida figura que o Fluoreto se concentra na atmosfera em período de seca ou com menores índices de precipitação pluviométrica. Por outro lado, durante os períodos chuvosos os teores desse elemento diminuem drasticamente, indicando sua saída da atmosfera e retorno para a superfície como MP10, onde se deposita sobre as plantas (biosfera), sobre as rochas e solos (pedosfera/litosfera), corpos hídricos (hidrosfera) e nas edificações humanas em geral, incluindo estradas (Antroposfera).

Embora a região tenha vivenciado problemas com Flúor na sua atmosfera nas décadas passadas, observou-se a presença recorrente de flúor reativo na atmosfera do PCSG. Isso porque acreditava-se que as indústrias ceramistas motivadas pela legislação ambiental e fiscalização da CETESB e, principalmente, por conta das pesquisas realizadas por autores como

Almeida (2001), Lopes (2001), Frajndlich (2002), Ferrari et al (2003) e e Fahl et al (2003) o problema parecia ter sido resolvido há mais de uma década. De acordo com estudos desenvolvidos por Ferrari (2003) as emissões de fluoreto para a atmosfera são liberadas quando o minério entra no processo de queima e que a partir de 900°C.

Tabela 8.1- Aníons (A) e Cátions (B) solúveis detectados nas amostras de material particulado da atmosfera do PCSG (valores expressos em ppm).

Tabela 8.1 A

Período de amostragem	Fluoreto	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Oxalato	Fosfato
06-08/out/13	4,44E-05	-3,4E-05	1,86E-05	7,39E-05	0,000857	0,001182	0,00025	5,02E-05
15-17/nov/13	2,39E-06	-3,4E-05	1,52E-05	4,61E-05	0,000592	0,002093	1,26E-05	4,31E-05
22-24/dez/13	4,16E-05	-3,4E-05	2,24E-05	8,41E-05	0,000541	0,001128	0,000148	5,72E-05
04-06/jan/14	1,4E-06	-2,3E-06	1,37E-05	3,66E-06	0,000147	0,001738	5,69E-05	3,19E-05
16-18/fev/14	3,59E-05	-3,4E-05	1,99E-05	2,42E-05	0,000478	0,001071	0,000155	3,66E-05
13-15/mar/15	2,08E-05	-3,4E-05	2,28E-05	3,64E-05	0,000561	0,001397	8,2E-05	3,96E-05
01-03/abr/14	1,25E-05	-3,4E-05	1,84E-05	8,91E-06	0,000138	0,001486	4,65E-05	5,17E-05
10-13/mai/14	0	-3,4E-05	1,64E-05	6,34E-05	0,000401	0,001192	-9,4E-07	4,66E-05
16-18/mai/14	5,53E-06	-5,1E-06	1,14E-05	3,12E-05	0,000246	0,000356	6,29E-05	4,07E-05
23-25/mai/14	5,21E-06	-3,4E-05	1,22E-05	2,26E-05	0,000259	0,000255	7,69E-05	4,8E-05
07-09/jun/14	0,000116	-3,4E-05	2,07E-05	0,000118	0,000826	0,002052	0,000183	4,17E-05
20-22/jul/14	0,000104	-3,4E-05	1,69E-05	8,51E-05	0,000559	0,000895	3,78E-05	4,72E-05
04-06/ago/14	5,12E-05	2,02E-05	2,38E-05	0,000365	0,001325	0,001136	0,000241	6,41E-05
21/23/set/14	4,09E-05	-5,9E-07	3,13E-05	8,01E-05	0,001625	0,001951	0,000311	4,58E-05
23-25/out/14	3,92E-05	-3,4E-05	4,3E-05	0,000104	0,002448	0,003839	0,000196	5,66E-05
02-05/nov/14	5,09E-05	-3,4E-05	2,05E-05	3,31E-05	0,000621	0,00118	3,12E-05	4,63E-05
15-17/nov/14	2,99E-06	-4,6E-06	1,38E-05	1,41E-05	0,000272	0,001231	-2E-05	5,16E-05
04-06/dez/14	4,96E-06	7,92E-05	2,19E-05	0,00011	0,001355	0,002	4,67E-05	5,27E-05
17-19/dez/14	6,71E-06	-3,4E-05	1,56E-05	1,13E-05	0,000229	0,000864	4,23E-06	3,73E-05

Tabela8.1-B

Amostras	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	
06-08/out/13	0,000305		0,000161	0,000557	0,008547
15-17/nov/13	0,000218		0,00038	0,000358	0,007663
22-24/dez/13	7,04E-05		0,000161	0,000433	0,009756
04-06/jan/14	0,000105		0,000586	0,000156	0,003076
16-18/fev/14	0,000198		0,00023	0,000292	0,007467
13-15/mar/15	0,000139		0,000267	0,00034	0,008289
01-03/abr/14	7,52E-05		0,000414	0,000386	0,00471
10-13/mai/14	0,00029		0,000253	0,000194	0,002797
16-18/mai/14	0,000118		8,33E-05	0,000176	0,005972
23-25/mai/14	8,56E-05		7,85E-05	0,000171	0,004271
07-09/jun/14	0,000132		0,000163	0,000839	0,015292
20-22/jul/14	0,00012		0,000145	0,00055	0,009752
04-06/ago/14	0,000384		7,59E-05	0,000812	0,01477
21/23/set/14	0,000368		0,00026	0,00058	0,012594
23-25/out/14	0,000445		0,00047	0,000851	0,018611
02-05/nov/14	0,000512		0,000384	0,000334	0,007084
15-17/nov/14	0,000129		0,000231	0,000531	0,011637
04-06/dez/14	0,00013		0,00048	0,000208	0,004377
17-19/dez/14	5,45E-05		0,00038	0,00017	0,002786

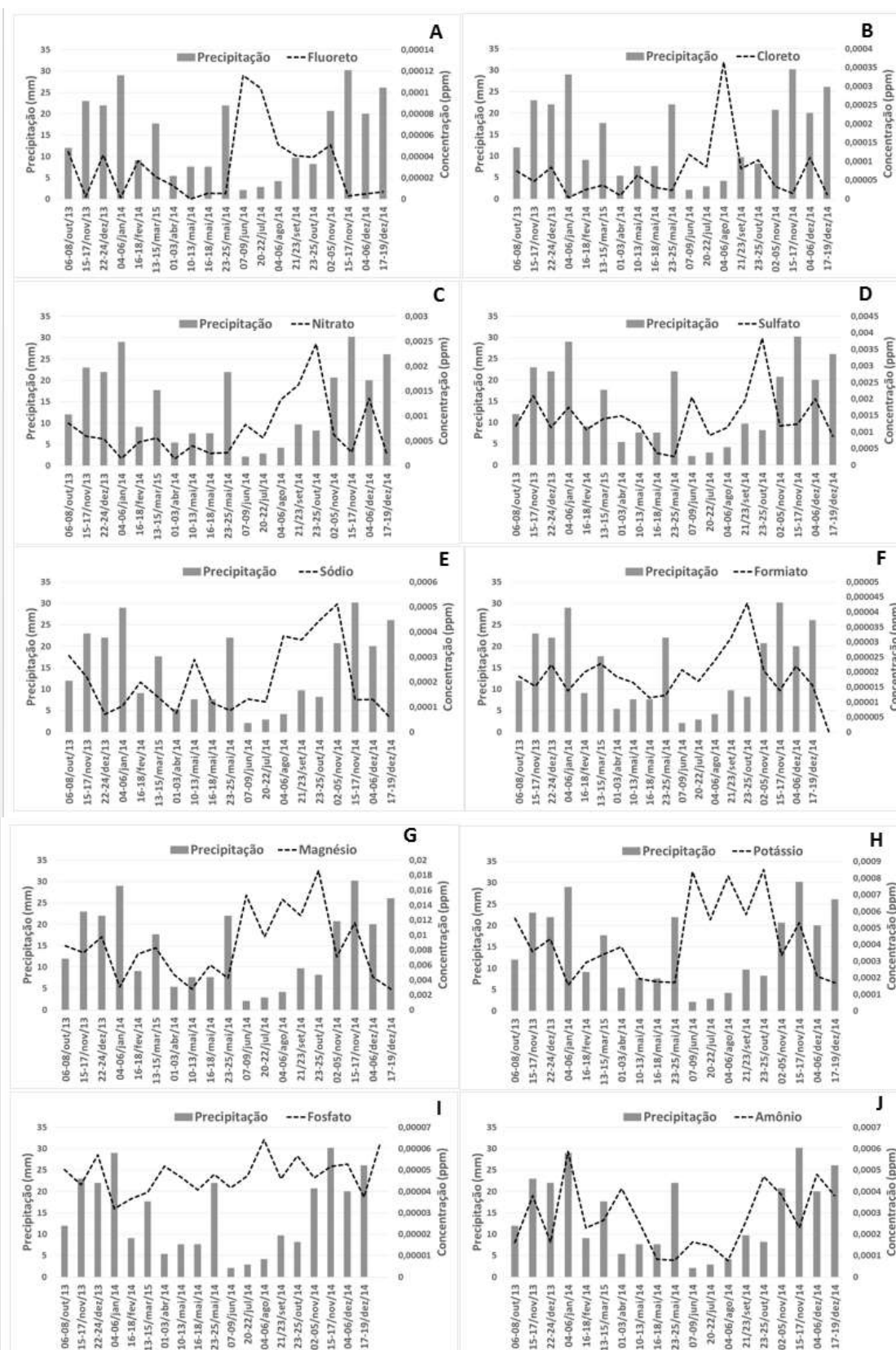


Figura 8.2 - Curvas de concentrações de ânions e cátions solúveis na atmosfera do PCSG em relação aos períodos de precipitação pluviométrica.

A realização de análises químicas a partir de solos, materiais das coberturas das estradas e principalmente de cacos de pisos cerâmicos obtido após processo de ressuspensão nos laboratórios da CETESB (Figura 8.3), permitiu detectar uma nova fonte de Flúor nos cacos de cerâmicas (que recobrem as estradas da região). Esses materiais alocados pelas fábricas nas estradas contêm fluoreto que podem ser disponibilizados para reagir com elementos da pedosfera, biosfera, hidrosfera e por ressuspensão retornar para a atmosfera, somando-se ao Fluoreto emitido pelas chaminés das fábricas, podem ser observados quando comparados aos ensaios de ressuspensão (figura8.4). Uma hipótese para a presença desse flúor nos cacos de cerâmica já calcinados é que durante os processos de queima, parte do Flúor pode ter ficado retido nos do material vítreo queimado a mais de 1200°C.

Assim, essa nova fonte emissora agora de natureza antrópica, acrescenta mais flúor na atmosfera, que ao ser trazido de volta pelas chuvas e gravidade volta a ser incorporado pelas plantas conforme demonstrado por Lopes 2001. Essas plantas por sua vez, contendo quantidades anômalas de flúor (entre 0,6 mg.m⁻³ e 0,8 ppb), ao serem queimadas nos períodos de colheitas, vão também atuar como fonte de flúor para a atmosfera.

À exceção do fosfato e amônia, os outros elementos solúveis em água na fração MP10, se comportam como o Flúor. Eles se concentram na atmosfera durante os períodos de seca e retornam para a superfície durante os períodos de chuva. As figuras 8.2.A até a figura 8.2G, mostram essa tendência de concentração das espécies químicas **como nitratos e sulfatos e formiato** que têm sua presença na atmosfera atribuídas à queima de combustíveis. A figura 8.3, mostra a presença desses compostos incluindo cloretos, fosfatos etc.), nos solos da região, nos solos das estradas e em cacos de cerâmica da cobertura das estradas.

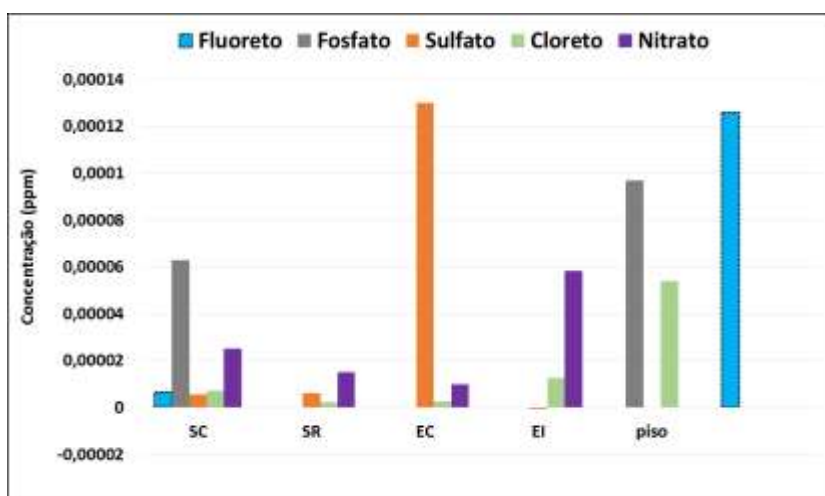


Figura 8.3 - Concentrações de elementos solúveis em matérias ressuspensos a partir de amostras de solo, cobertura de estradas e cacos cerâmicos no PCSG.

O Sódio e o potássio são elementos tipicamente associados à queima de biomassa e adubação respectivamente durante os períodos de colheita e plantio de lavouras (cana de açúcar principalmente), quando então são emitidos para a atmosfera. Como fonte adicional, certamente têm contribuição importante os solos e o minério da região, conforme atestam suas composições químicas já discutidas.

O ciclo do fósforo na Atmosfera ainda não é bem conhecido (TRUNDIGER & SWAINE, 1979), e não forma compostos gasosos estáveis. Ele migra protegido pelos MP como poeiras, fumos, sprays marinhos, retornando à superfície através de deposição seca e precipitação das poeiras e sprays. Na figura 8.1.J, observa-se que os pequenos picos de concentrações positivas e negativas de fosfato não estão claramente associados com os períodos chuvosos ou de secas da região.

8.2 Íons solúveis em ácido na fração mp10.

As principais espécies químicas insolúveis que continuam os PM10 detectados na atmosfera do PCSG são apresentadas em porcentagem na tabela 8.2. A análise dos resultados obtidos (Figura 8.5 A e B) mostra que entre os elementos maiores, além do SiO₂ que não foi medido, predominam quantitativamente o Al₂O₃ (19,52), Fe₂O₃ (11,71) e CaO (3,99) entre outros. Todos esses elementos apresentam suas maiores concentrações nos meses de agosto a dezembro de 2014.

Desperta atenção o fato que esses elementos mais abundantes que estão presentes na atmosfera são também os elementos mais concentrados nas fontes consideradas, o que pode indicar uma ascensão desses materiais da litosfera/pedósfera para atmosfera.

Corroborando essa possibilidade observa-se que as maiores concentrações de óxido de cálcio, alumínio, titânio e ferro entre outros ocorrem durante os meses de agosto a dezembro. Nesse período as principais atividades emissoras de MP para atmosfera tais como aquelas ligadas às mineradoras (extração, transporte e secagem de argila) e agrícolas (adubação, gradeamento e plantação) coincidem no tempo e no espaço. Quando se considera a umidade do ar (Figura 8.5 A e B) verifica-se uma tendência generalizada desses elementos retornarem para a superfície durante os períodos de umidade mais elevada (deposição úmida). Esse controle é mais uma evidência que a origem desses materiais particulados está vinculada às fontes de poeiras caracterizadas nos capítulos anteriores.

O grande pico de CaO obtido de 04 a 06 de dezembro de 2014 pode estar relacionado a processos de calagem realizada na região ou com a direção do vento que trouxe poeira provenientes de moagem ou extração de calcário que é uma atividade rotineira na região.

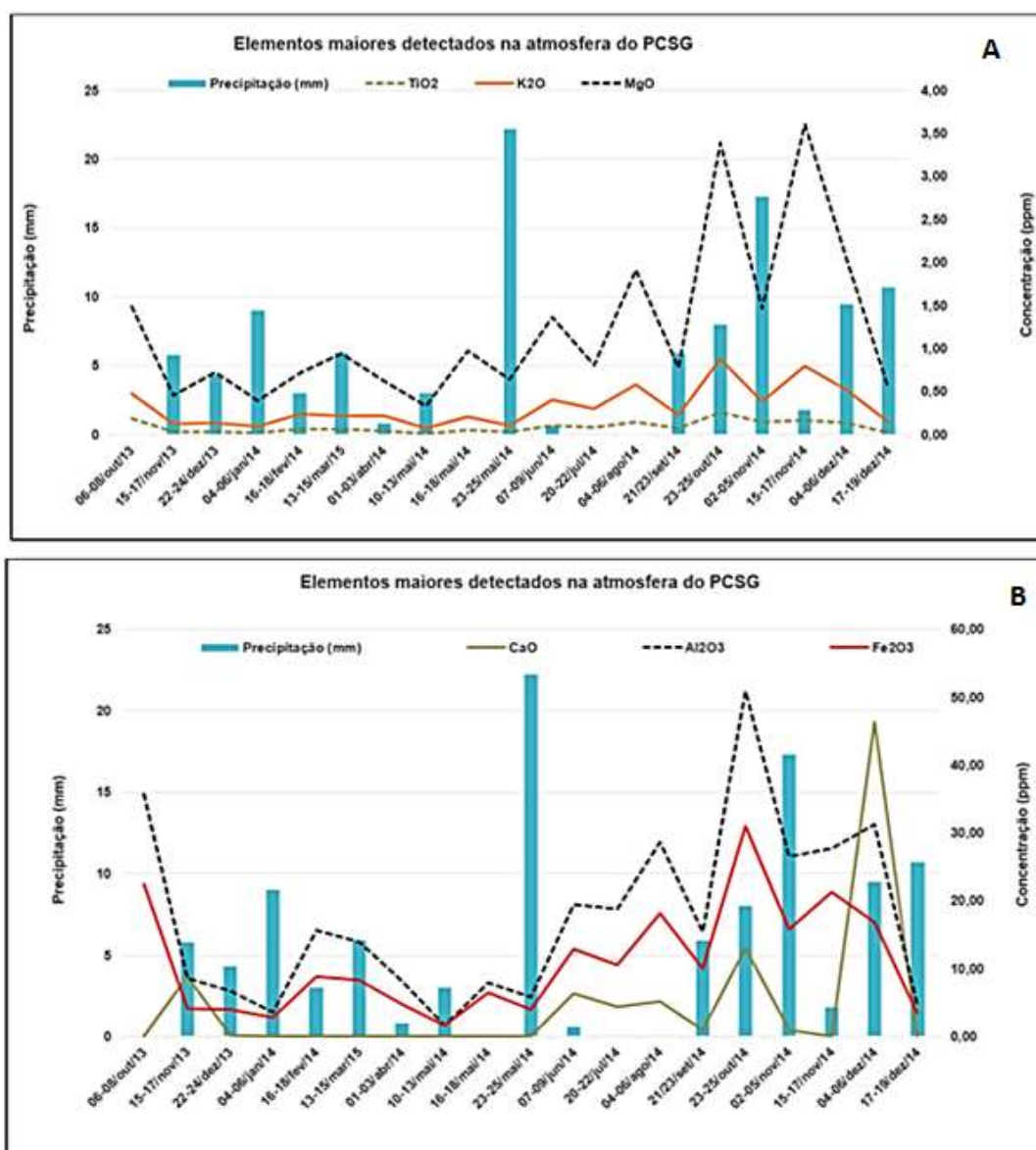


Figura 8.5 (A-B) Variação das concentrações de TiO₂, K₂O, MgO, CaO, Fe₂O₃ e Al₂O₃ na atmosfera do PCSG coletados em períodos alternados (seco e úmido), durante período de outubro de 2013 a dezembro de 2014.

Para os elementos menores incluindo os ETRs observa-se na atmosfera do PCSG relativamente aos teores encontrados no minério que elementos como Pb, Zn e Ti, constituem anomalias positivas, em especial o Pb e Zn que atingem valores até 70 vezes maiores do que o encontrado no minério valores anômalos de Pb e Zn (entre 10 e 20 x; Zr e Hf até 100x maior que o valor do minério são encontrados nos esmaltes dos pisos (Figura 8.6). Apesar disso não se pode descartar para a anomalia observada outras fontes de contribuição. Por outro lado, importante anomalia negativa dos elementos para o elemento (Ce que apresenta papel destoante já que ele apresenta anomalia até 3 x acima do minério figura 7.10.

Além desse ocorre ainda de maneira geral vario elementos insolúveis que são dominantes na atmosfera e apresentam comportamentos geoquímicos similares em suas fontes

(ainda não muito bem entendida em relação às amostras coletadas) também ocorrem de maneira geral nos elementos insolúveis que são dominantes na atmosfera representam MP10 com comportamento geoquímico similar aos observados nas suas fontes.

Tabela 8.2. Teores dos elementos maiores (A) expresso em porcentagem e dos elementos menores (B) e elementos traços expressos em ppm detectados na atmosfera do PCSG

Tabela 8.2 A

Amostra	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	TiO ₂	
3A	35,71	*		22,47	2,97	1,49	0,14	1,20	1,19
4A	8,56		3,70	4,08	0,81	0,46	0,03	0,46	0,21
5A	6,76		0,06	3,98	0,86	0,73	0,04	0,30	0,20
6A	3,65	*		2,86	0,61	0,40	0,03	0,38	0,14
7A	15,67	*		8,81	1,51	0,71	0,07	0,68	0,42
8A	13,89	*		8,32	1,39	0,94	0,07	0,56	0,41
1B	8,21	*		4,74	1,35	0,62	0,04	0,40	0,25
2B	1,62	*		1,65	0,45	0,33	0,02	0,52	0,08
3B	7,93	*		6,50	1,29	0,97	0,05	0,75	0,36
4B	5,83	*		3,95	0,68	0,64	0,03	0,41	0,22
5B	19,45		2,65	12,93	2,50	1,37	0,10	0,72	0,66
6B	18,83		1,84	10,53	1,87	0,81	0,07	0,56	0,54
7B	28,68		2,14	18,13	3,60	1,92	0,14	1,39	0,89
8B	15,42		0,38	10,02	1,40	0,78	0,07	0,62	0,49
1C	50,91		5,43	30,99	5,48	3,39	0,27	2,44	1,62
2C	26,53		0,41	15,80	2,41	1,47	0,11	0,92	0,91
3C	27,69	*		21,31	4,96	3,60	0,21	3,12	1,01
4C	31,18		19,33	16,77	3,22	2,03	0,15	3,18	0,84
5C	4,65	*		3,52	0,89	0,54	0,03	0,46	0,17
6C	34,59	*		24,92	0,10	0,27	0,05	0,19	1,27
8C	44,12	*		13,69	0,30	0,35	0,03	0,31	1,13

Tabela 8.2. B- Elementos menores (expressos em ppm)

Amostra	Rb	Th	Nb	Ce	Zn	Nd	Sm	Zr	Eu	Dy	Y	Pb
3A	227	41,5	60,9	258	1160	91,5	17,5	649	3,73	13,4	71,5	212
4A	52,5	8,80	11,5	58,3	711	22,7	4,34	119	0,85	3,24	17,6	95,2
5A	58,1	7,64	10,0	49,1	484	19,5	3,81	133	0,77	2,84	15,7	98,3
6A	35,1	4,77	7,09	33,7	684	13,3	2,61	81,4	0,53	1,90	10,7	108
7A	114,4	15,9	20,2	108	807	41,4	8,22	248	1,72	6,20	33,5	194
8A	99,4	14,8	20,5	96,9	1386	37,6	7,20	262	1,49	5,45	30,4	288
1B	79,5	9,25	14,0	64,3	936	26,3	4,88	151	1,01	3,56	19,9	183
2B	27,0	2,69	5,09	20,4	632	8,33	1,66	44	0,33	1,14	6,2	90,6
3B	82,7	12,4	24,1	96,0	627	39,0	6,94	340	1,54	5,22	28,0	238
4B	43,2	6,78	10,7	51,2	339	21,1	4,10	121	0,85	3,08	16,3	48,6
5B	139	19,7	35,0	141	1240	54,5	10,5	321	2,38	8,00	42,8	202
6B	137	22,2	28,1	126	608	49,2	9,56	279	1,97	7,30	39,0	126
7B	251	35,4	44,6	217	1610	86,9	16,8	551	3,53	12,7	69,1	272
8B	102	18,0	10,8	123	678	46,1	8,45	262	1,87	6,28	32,6	117
2C	141	24,6	42,9	178	968	70,5	13,3	439	3,02	10,1	52,5	208
3C	304	40,2	60,5	266	4383	108,2	19,9	625	4,19	14,5	76,7	885
4C	193	35,7	46,7	235	3065	88,3	16,9	601	3,31	12,2	62,5	486
5C	59,6	6,97	10,9	48	584	19,7	3,82	125	0,84	2,75	15,6	122
6C	14,0	24,7	38,1	205	628	77,6	16,5	502	4,34	12,7	60,7	68,8
8C	36,7	51,5	50,8	171	360	39,9	7,36	547	1,33	6,90	40,1	61,5

Tabela 8.2. C- Elementos menores (expressos em ppm)

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3A	101	258	24,2	91,5	17,5	3,73	15,4	2,29	13,4	2,55	7,43	1,09	7,23	1,09
4A	29,4	58,3	6,00	22,7	4,34	0,85	3,81	0,56	3,24	0,64	1,87	0,27	1,82	0,26
5A	23,9	49,1	5,26	19,5	3,81	0,77	3,49	0,50	2,84	0,55	1,60	0,24	1,50	0,23
6A	30,3	33,7	3,54	13,3	2,61	0,53	2,25	0,35	1,90	0,38	1,07	0,16	1,01	0,16
7A	44,1	108	11,4	41,4	8,22	1,72	7,39	1,09	6,20	1,24	3,44	0,50	3,16	0,48
8A	49,2	96,9	10,0	37,6	7,20	1,49	6,42	0,92	5,45	1,08	3,06	0,44	2,91	0,44
1B	39,3	64,3	6,92	26,3	4,88	1,01	4,38	0,65	3,56	0,70	1,98	0,28	1,84	0,27
2B	17,4	20,4	2,21	8,33	1,66	0,33	1,47	0,21	1,14	0,23	0,64	0,09	0,57	0,08
3B	42,5	96,0	10,2	39,0	6,94	1,54	6,28	0,91	5,22	0,98	2,78	0,42	2,62	0,41
4B	22,8	51,2	5,54	21,1	4,10	0,85	3,68	0,52	3,08	0,57	1,67	0,22	1,55	0,22
5B	58,5	141	14,3	54,5	10,5	2,38	9,61	1,42	8,00	1,56	4,40	0,62	4,14	0,60
6B	53,3	126	13,2	49,2	9,56	1,97	9,05	1,25	7,30	1,43	4,13	0,59	3,95	0,60
7B	93,5	217	22,9	86,9	16,8	3,53	15,46	2,22	12,7	2,52	7,13	1,01	6,67	1,00
8B	57,4	123	12,3	46,1	8,45	1,87	7,45	1,10	6,28	1,19	3,46	0,49	3,19	0,48
2C	76,1	178	18,6	70,5	13,3	3,02	12,3	1,78	10,1	1,89	5,57	0,76	4,99	0,74
3C	140	266	28,2	108,2	19,9	4,19	16,8	2,57	14,5	2,74	7,89	1,23	7,49	1,06
4C	147	235	24,2	88,3	16,9	3,31	14,5	2,10	12,2	2,38	6,79	0,95	6,57	0,99
5C	26,9	48	5,09	19,7	3,82	0,84	3,31	0,50	2,75	0,54	1,55	0,22	1,42	0,22
6C	69,2	205	19,1	77,6	16,5	4,34	14,9	2,24	12,7	2,40	6,90	0,95	6,42	0,91
8C	50,0	171	11,1	39,9	7,36	1,33	6,45	1,06	6,90	1,44	4,51	0,72	4,86	0,75

Dias de amostram 3A= 06-8/outubro/13, 4A= 5-17/novembro/13, 5A =4-26/dezembro/13, 6A =4-06/janeiro/14,7A =6-18/fevereiro/14, 8A =2-14/março/15,1B=1-03/abril/14, 2B =0-13/maio/14,3B =6-18/maio/14,4B =3-25/maio/14, 5B =7-09/junho/14,6B = 0-22/julho/14,7B =4-06/agosto/14, 8B =21/23/setembro/14, 2C=3-25/outubro/14, 3C=2-4/novembro/14,4C = 3-15/novembro/14, 5C=0-22/dezembro/14, 6C =9-11/dezembro/15, 8C= 17-19/dezembro/15

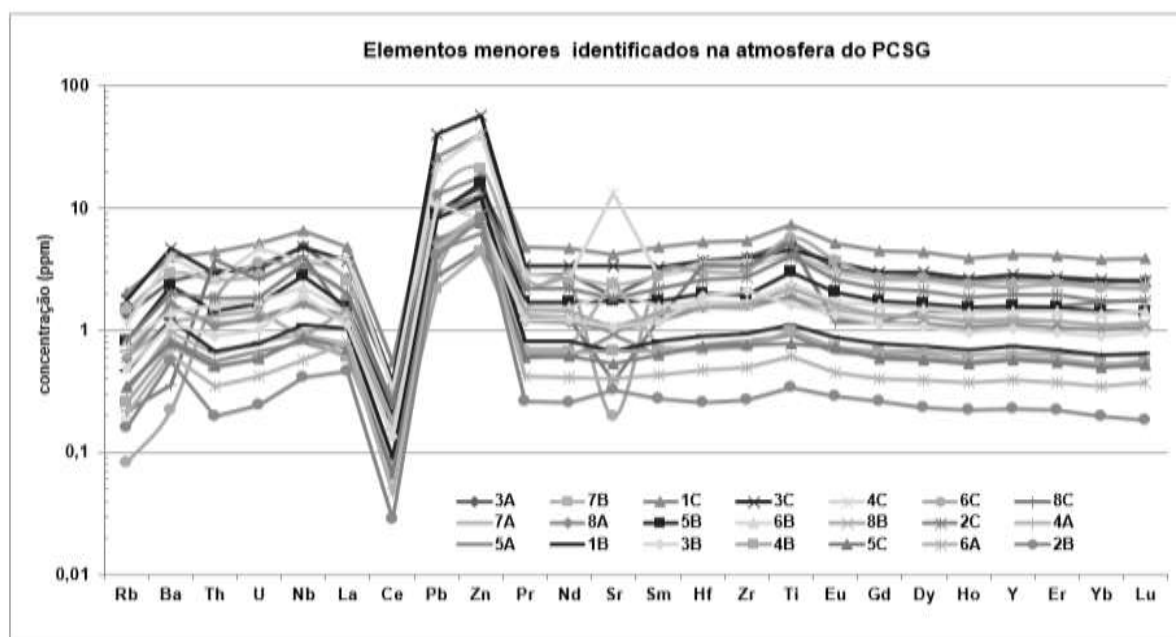


Figura 8.6 Variação quantitativa dos elementos menores presentes na atmosfera normalizados pelo minério do PCSG incluindo os ETRs

9. INFLUÊNCIA DOS FATORES METEOROLÓGICOS NA DISPERSÃO DE POLUENTES GERADOS NO PCSG

Estudos para modelar e integrar simultaneamente as causas e origens, os mecanismos de mobilização e transporte, o destino e a dispersão dos materiais particulados nas esferas componentes do Geossistema do Clima (atmosfera, biosfera, hidrosfera e pedosfera/litosfera), têm destacado cada vez mais o papel de centralidade que os fatores climáticos ocupam nesses processos. Por essa ótica os processos que operam conjuntamente na atmosfera relativamente à mobilização (transporte), concentração (tempo de residência) e deposição dos fluxos de material particulado (MP), são decorrentes dos efeitos de processos complexos que dependem da natureza das fontes emissoras, dos processos geradores, dimensões das partículas, tipos de reações químicas e respectivas espécies químicas e/ou compostos envolvidos no processo. Em especial a dispersão ou mobilidade desses MP dependem principalmente de fatores meteorológicos locais e regionais como velocidade e direção dos ventos, temperatura e umidade, efeitos topográficos, turbulências, inversões térmicas e estabilidade atmosférica, entre outros (MONTEIRO, 1973). Alguns desses fatores climáticos como a direção dos ventos que mantêm contatos reativos e interativos direcionados da flora, fauna, solos e rochas com a atmosfera e vice versa, a precipitação pluviométrica, umidade do ar e temperatura que ajudam na diminuição ou aumento do material particulado concentrados na atmosfera serão focalizados para analisar preliminarmente os fenômenos de dispersão de MP no PCSG.

9.1 Características do Clima na região do PCSG

As características climáticas observadas na região do PCSG enquadram-se no tipo CWa na classificação de Köppen (AYOADE, 1998) distinguindo inverno seco, com verões quentes e chuvosos. A temperatura varia, numa média anual de 28,6°C máxima a 15,5° mínima, e mesmo no período do inverno, a temperatura não é uniformemente baixa, pois, só ocorrem dias mais frios quando há o avanço de Massas Polares. O regime de ventos na área estudada é caracterizado predominantemente por períodos de calmarias que se intercalam com períodos menores de rajadas de ventos conforme pode ser observado na tabela 9.1, extraído de Tavares et al., (2013) construído a partir de centenas e milhares de medições de direção dos ventos realizadas diariamente com três anemômetros durante mais de 10 anos.

Tabela 9.1- Direção e porcentagem da predominância dos ventos em mesoescala na Estação Meteorológica da UNESP- Campus de Rio Claro-

Estações do Ano	Predominância do Vento	%
Verão (Janeiro, fevereiro e Março)	Calmaria	59,3
	NE	12,4
Outono (abril, maio e junho)	Calmaria	68,8
	SW	9
Inverno (Julho, agosto e setembro)	Calmaria	58,2
	SW	14,2
Primavera (Outubro, novembro e dezembro)	Calmaria	49,8
	NE	13,0

Fonte: Modificado de Tavares et al (2013)

A figura 9.1 ilustra as direções dos ventos que atuam nas áreas estudadas mostrando que a mobilidade das massas de ar que intercalam períodos de calmaria com subordinados períodos de maior velocidade dos ventos apresenta-se em duas direções opostas e principais. A mais importante delas ocorre durante o período que vai de setembro a março (primavera/verão), corresponde à época de preparação das terras para o plantio de lavouras (principalmente cana de açúcar). Nesse período os ventos sopram predominantemente na direção NE. Enquanto, que, o período que vai de março a setembro (outono/inverno) os ventos sopram na direção SW. Essas informações analisadas no contexto da figura 9.1 permite constatar que o sistema de ventos (principal e secundário) que transportam MP embora afete a mesma região, ocorre em condições meteorológicas distintas a não ser em anos com período de estiagem prolongada.

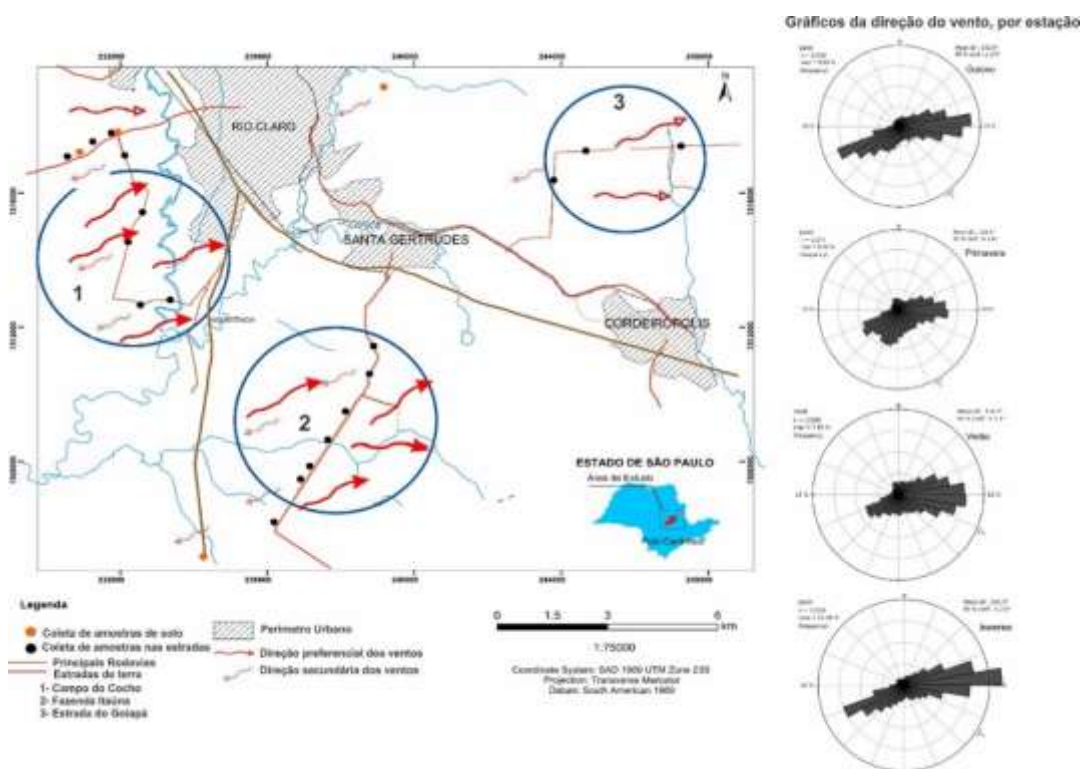


Figura 9.1- Mapa de localização das áreas estudadas no PCSG, mostrando as direções dos ventos no período de um ano CAPLA (2014)

Para o período de amostragem da pesquisa (outubro de 2013 a dezembro de 2014) as condições climáticas foram distintas para a região em termos de precipitações pluviométricas. A análise da figura 9.2 que contém as médias pluviométricas nesse período permite verificar que os índices durante o ano de 2014 se mantiveram abaixo dos níveis observados no ano de 2013. Esse fato associado à baixa umidade e a temperaturas mais elevadas no período contribuíram para que o material particulado permanecesse por mais tempo em suspensão na atmosfera da região. Conforme ilustrado pela figura 9.3. Como agravante constata-se que no inverno, período em que a umidade relativa do ar é menor, a circulação dos ventos apresenta grandes períodos de calmaria, que são coincidentes com o período de maior movimentação de caminhões transportando o minério de argila aumentando a concentração de material particulado conforme pode ser observado na figura 9.2.

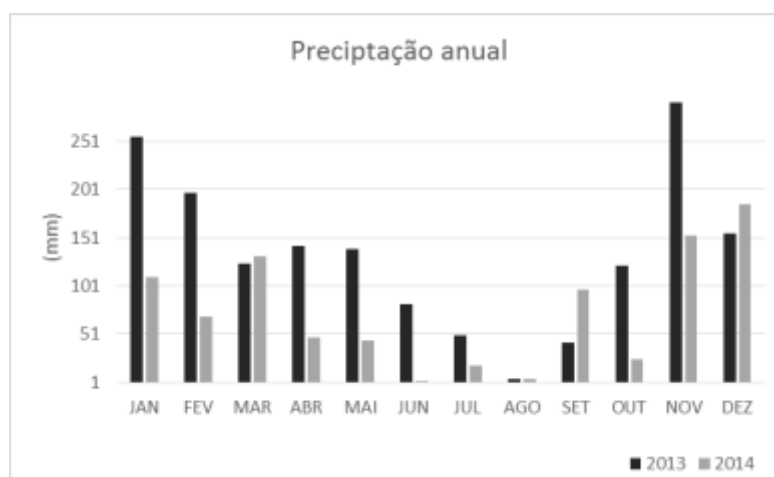


Figura 9.2 Distribuição média das precipitações pluviométricas em 2013 e 2014 na região do PCSG
Fonte: Estação meteorológica da Universidade estadual Paulista –CEAPLA (2014)

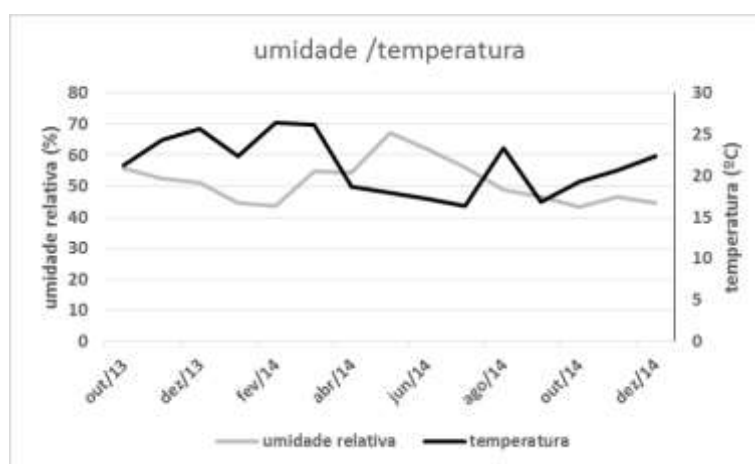


Figura 9.3 - Variação de temperatura e umidade de outubro de 2013 a dezembro de 2014 na região do PCSG.

Essas constatações são coerentes com os dados referentes às concentração de ânions e cátions na atmosfera do PCSG e que consubstanciam o capítulo oito no presente trabalho (Figura 8.2 e figura 8.3).

Além disso a região está localizada em uma zona que sofre a interferência causada pela interseção de três grandes correntes de vento que têm circulação regional. A **Correntes de noroeste** mais frequente no verão tornando-o quente e chuvoso está relacionada com as massas de ar Equatorial Continental e Continental Tropical. As **Correntes de leste ou de nordeste, corresponde** a uma massa de ar que muda suas características ao longo do ano em função da sua instabilidade basal, ocasionando verão chuvoso. No outono/inverno em função da sua estabilidade basal condiciona tempo seco. A **Corrente do sul** está relacionada com as ondas de frio ocasionadas pelo choque frontal entre as massas de ar intertropicais e polares e provocando chuva no inverno.

Dessa forma essas considerações sobre o panorama meteorológico observado na área em conjunto com os dados mineralógicos e químicos identificados respectivamente nos capítulos cinco e sete atestam as relações de interdependência entre a composição química da atmosfera local com as fontes emissoras de MP.

10. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

I-Com relação aos objetivos e métodos

- Contribuir com informações técnicas e científicas para estabelecimento de relações racionais entre atividades lucrativas das empresas que compõe o PCSG com a utilização sustentada dos recursos naturais e o bem-estar da população em geral representou a principal motivação para desenvolver os trabalhos ora apresentados. A busca desse equacionamento entre essas propostas foi determinante para a escolha dos materiais e métodos utilizados.
- Todos os estudos mineralógicos, granulométricos e químicos necessários para atingirem os objetivos propostos, foram referenciados no âmbito da teoria dos Geossistemas. O uso da referida teoria é recomendado para ser utilizado e aprimorado em todas as pesquisas relacionadas ao meio ambiente, até porque ela facilita a necessária compreensão dos fluxos de matéria e energia que ocorrem permanentemente entre os reservatórios geoquímicos terrestres, permitindo a utilização de modelos naturais descritivos preditivos e conceituais para identificar e caracterizar os diferentes tipos de fontes, transportes e ambientes deposicionais para os materiais poluentes em geral.

II- Com relação às fontes de poeiras

- Os estudos mostraram que as atividades desenvolvidas ao longo da cadeia produtiva cerâmica reúnem condições para gerarem e transportarem uma grande variedade de MP₁₀ (poeiras) para as várias esferas componentes do Geossistema do Clima. As principais fontes naturais são as rochas das diferentes formações geológicas aflorantes na área, as variedades de solos e nas misturas entre solos e fragmentos de pisos cerâmicos que capeiam as estradas de terra utilizadas para escoar o minério. Esta última representa uma fonte antrópica
- A emissão de material particulado é causada por atividades diversas como preparação da terra, aplicação de adubos, defensivos agrícolas, queimadas, atividades industriais, mobilidade urbana e rural, operações de lavra e secagem de argilas nos ambientes das minas; operações de transporte do minério no ambiente das estradas, operações no ambiente dos pátios de secagem do minério e no ambiente das indústrias. A produção de resíduos sólidos e exalação de efluentes gasosos ocorrem diretamente das linhas de produções e chaminés das fábricas.

- À exceção do ambiente industrial que produz efluentes gasosos e resíduos sólidos a maioria das emissões nos ambientes relacionados a linha de produção cerâmica são causadas pela turbulência decorrente do trabalho de diferentes tipos de veículos e máquinas (principalmente caminhões) nas estradas, nos pátios de secagens; sobre os solos nas áreas agricultáveis e sobre as estradas cascalhadas ou não com cacos de cerâmicas, essas operações provocam desagregações mecânicas, reduções granulométricas e ressuspensão dos MP (poeiras). Esses materiais sobre a ação dos ventos são transferidos para outros reservatórios geoquímicos como biosfera, hidrosfera, litosfera e principalmente para a atmosfera.

III- **Com relação aos Aspectos mineralógicos e granulométricos das fontes**

- O material particulado nas frações silte/argila foram individualizados e caracterizados nas principais fontes de poeiras. Em ordem decrescente de abundância tem-se os solos da Formação Corumbataí, solos da Formação Serra Geral, minério, solos da Formação Rio Claro e na mistura de solos com os materiais de cobertura das estradas utilizadas para transportar minérios. Em todas essas fontes terrígenas incluindo os sedimentos da Formação Rio Claro o principal mineral é a caulinita. Para as rochas da formação Corumbataí (minério) o argilomineral dominante é a illita. De qualquer forma os resultados obtidos permitem concluir que essas fontes são eficientes fornecedoras de minerais e espécies químicas para os reservatórios geoquímicos na área do PCSG.

IV- **Sobre a composição Geoquímica das Fontes de Poeiras no PCSG**

- Na composição geoquímica das fontes estudadas tais como as formações geológicas aflorantes e seus respectivos solos, materiais de cobertura das estradas, cacos cerâmicos e esmaltes, verificou-se que as somatórias dos teores dos elementos maiores neles dosados (com mais de 1000ppm) representam mais de 98%, enquanto os elementos menores que 1000 ppm, incluindo os Terras Raras representam menos de 2%.
- Entre os elementos maiores e traços emitidos através dos fluxos de poeiras para as várias esferas do Geossistema climático dominados quantitativamente o SiO_2 que varia entre 60% e 80%; Al_2O_3 (8% a 23,5%); Fe_2O_3 (5% a 8,7%), apreciáveis quantidades de K_2O (até 3,42%); Na_2O (até 1,8%) e TiO_2 (até 3%), P_2O_5 (até 0,23%) e CaO (até 2,7%).
- Nas partes alteradas dos solos, minérios e coberturas das estradas, ocorrem concentrações de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e de TiO_2 . Em condições normais de intemperismo,

esses três elementos são praticamente imóveis e suas principais migrações tendem a ser mecânicas (causadas por erosão ou impacto de máquinas) para a pedosfera, hidrosfera e secundariamente para a biosfera (absorção pelas plantas), sendo que o seu maior volume permanece disponível por longo tempo para serem sucessivamente emitidos e concentradas nas esferas do clima.

- Outros elementos maiores como K_2O , Na_2O , CaO e P_2O_5 , que têm comportamento mais móvel nos solos, nos minérios e nas coberturas das estradas são conduzidos pelas águas, e tendem a migrar majoritariamente dos perfis de alteração para outros horizontes, para o lençol freático e cursos d'água para as drenagens (hidrosfera) e também para a biosfera, no entanto o maior volume desses compostos são disponibilizados e ascendem para a atmosfera, assumindo importância como MP.
- A sílica em especial, é relativamente móvel (considerando o clima do PCSG), e, portanto, lixiviada nos solos das formações geológicas. Apesar disso, o seu grande volume nas rochas e nos solos a tornam o principal MP disponível para ascender à atmosfera e cobrir de poeiras siliciosas a biodiversidade, elementos de drenagem da região e principalmente a pedosfera/litosfera nas proximidades das estradas.
- O minério quando atua como fonte libera e emite os seus elementos maiores para as várias esferas climáticas e especialmente para a atmosfera, nos ambientes das minas e das indústrias. Posteriormente, pela ação da gravidade parte desses materiais particulados que foram elevados pelo vento são trazidos de volta para a pedosfera/litosfera, biosfera e hidrosfera. Relativamente ao comportamento geoquímico dos elementos nos solos de alteração, a fração fina do minério com granulometria de material particulado destaca-se pelos teores mais elevados de álcalis e menores teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e de TiO_2 , em relação às demais fontes (diferentes tipos de solos, coberturas das estradas e minério).
- Os materiais da cobertura das estradas, composicionalmente atingem quase 99% de elementos maiores, onde a sílica é a mais abundante. Outros compostos importantes como: Al_2O_3 , Fe_2O_3 e de TiO_2 , se concentram residualmente em relação ao minério, enquanto que os óxidos como K_2O , Na_2O , CaO e P_2O_5 a exemplo do que ocorre nos horizontes de solos, são menores, quando comparados com os teores do material do minério. Os elementos e ETRs que também ajudam na distinção geoquímica das principais fontes de MP (Material particulado) na área, apresenta-se com concentrações de Rb, Sr, Ba, U, Th e Zr entre outros, até 6 vezes maior que os valores encontrados na crosta. Para o elemento titânio, essa concentração é superior a 100 vezes. Os ETR leves mostram pequeno enriquecimento, que contrasta com o

empobrecimento de Neodímio e Európio, e com a constância dos teores de ETR pesados.

- Nos solos elementos como Th, U, La, Ce, Pr, Hf, Zr e Ti, apresentam concentrações quatro vezes maior que no minério e representam contribuições importantes que juntamente com alguns ETR leves, também anômalos, estão disponíveis para serem emitidos para a atmosfera. Por outro lado, elementos como Sr, Ba, Zn, Eu e ETR pesados entre outros, configuram concentrações negativas relativamente aos teores de minério.
- Nas coberturas das estradas os elementos menores que constituem anomalias positivas (normalizados pelo minério) são Zr, Hf, Ti, secundados por Zn e Nb, e, Ce e La entre os ETR. Essas concentrações de elementos maiores, menores e traços podem ser utilizadas como marcadores (traçadores) característicos das fontes emissoras de MP. Nesse sentido a presença e grandes quantidades de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e de TiO_2 , K_2O , Na_2O , CaO e P_2O_5 , caracterizam uma fonte terrígena importante para a atmosfera. No caso dos compostos K_2O e Na_2O podemos associá-los respectivamente na estrutura da illita, albita e também com atividades agrícolas como gradeamento e adubação de solos, queimas de biomassa, sendo a fração solúvel desses compostos restringem-se as atividades agrícolas. O enriquecimento de Ti é interpretado como produto de ressuspensão de solos basálticos enquanto que o Zr está relacionado com a composição da cobertura utilizadas nos pisos e revestimentos cerâmicos.

V-Mineralogia e química da atmosfera

- Análises mineralógicas utilizando técnicas de difração de raios X realizadas nas amostras de MP_{10} coletados na atmosfera detectaram a presença abundante de quartzo, argilas caulínicas e secundariamente argilas illíticas. A presença subordinada de illita em relação a caulinita é compatível com outros resultados obtidos na pesquisa que mostram a caulinita como o mineral mais abundante em todos os materiais de solos analisados. Essa constatação atribui um papel secundário aos ambientes de lavra e pátios de secagem como fontes emissoras de poeira relativamente às demais fontes terrígenas naturais ou antrópicas mapeadas na área do PCSG. Em outras palavras a maior parte do material particulado presente na atmosfera tem origem nos solos agricultáveis da região e leito das estradas não pavimentadas. Além disso, verificou-se a presença de outros aerossóis de origem

antrópica que podem estar associados à combustão de veículos, adubação e queimadas de biomassa.

- Na fração solúvel em água no PM_{10} da atmosfera do PCSG, alguns compostos químicos presentes como fosfatos, sulfatos, nitratos entre outros foram interpretadas como relacionados às atividades agrícolas desenvolvidas nos ambientes considerados como fontes e suas presenças na atmosfera são atribuídas a processos de ressuspensão.
- Com relação a presença de fluoreto detectado na fração solúvel do MP_{10} discute-se que o mesmo pode estar associado a emissão das chaminés das indústrias (como gases ou como material particulado) e também a possibilidade desse material ter sido originado de outras fontes como “cacos cerâmicos” e queima de biomassas

VI- Dispersão de material particulado no PCSG

Com relação ao papel da meteorologia na dispersão de MP_{10} , observou-se que com relação aos ventos ocorrem períodos de calmarias intercalados com períodos de rajadas de ventos que fluem em duas direções principais e opostas no transcorrer de um ano. No período de outubro a março o transporte é no sentido SW para NE, (Charqueada para Santa Gertrudes), enquanto que no período de abril a setembro o transporte pelos de MP pelo vento, realiza trajeto oposto, ou seja, NE para SW. (Santa Gertrudes para Charqueada). Comparando com a posição geográfica de Santa Gertrudes é possível perceber que durante todo o ano a cidade está posicionada na rota dos ventos e que recebe boa parte do material particulado originado nas estradas não pavimentadas por onde passam os caminhões argileiros e canavieiros além de outros veículos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOVAY, R.** Muito além da economia verde, Planeta Sustentável. Ed Abril, 2012. 248p
- ALLEN, A.G., CARDOSO, A.G.** Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. *J. Braz. Chem. Soc*, 21:87-97p 2010
- ALMEIDA, I. T.** A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto. Dissertação de mestrado. 1999.194f. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- ALMEIDA, M.; FRADE, P.; CAMPANTE, H.; MARQUES, J.C.; CORREIA, A.M.S.** Redução do teor em flúor nos efluentes gasosos da indústria cerâmica. *Cerâmica*, ano XXVI, n. 246, março / abril 2001, p. 1423 In. *Cerâmica Industrial*, 6 (3) maio/junho, 2001(b), pp. 7-13.
- ALVES, D.B.** Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRAS. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, 1987. 1(2): 157-175.
- ANFACER.** Revestimentos Cerâmicos do Brasil. São Paulo, 2012. Disponível em <<http://www.anfacer.org.br>> Acesso em: 05 ago. 2012.
- ANTUNES, F. dos S.; BARRETO, W.O.** Contribuição ao estudo químico e mineralógico das frações silte e argila de latossolos desenvolvidos de rochas básicas do Sul de Mato Grosso. Rio de Janeiro: IME, 1982. 13p. disponível em < www.cnps.embrapa.br> Acesso em 10 jan. 2013.
- ARBEX, M. A.** A poluição do ar e o sistema respiratório. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*. [Online]. 2012, vol.38, n.5, pp. 643-655. ISSN 1806-3713. disponível em < <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-37132012000500015>> Acesso em 15 out 2014.
- ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO (ASPACER).** Estatísticas. Disponível em:<<http://www.aspacer.com.br/estatisticas.html>>Acesso em: 28 out .2012.
- ASSOCIAL NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERAMICAS (ANFACER)**
estatísticas disponíveis em
<<http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=138&n=SETOR>> Acesso em dez. 2013
- ASSUNÇÃO, J. V.** Poluição atmosférica. In: CASTELLANO, E. G., ed. *Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias*. São Paulo: Academia de Ciências do estado de São Paulo, 1998. p.271-308.
- AYOADE, J.O.** Introdução a climatologia para os trópicos. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 332 p.
- BAIRD, C.; CANN, M.** Química ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL.** Departamento de bens de consumo. Panorama do setor de revestimentos cerâmicos (2006) disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/rs_rev_ceramicos.pdf> Acesso em: 28 set. 2013.

BARCELOS, C.; MONTEIRO, A.M.V.; CORVALÁN, C.; GURGEL, H.C.; CARVALHO, M.S, ARTAXO, P., HACON, S, RAGONI, V. Mudanças climáticas e ambientais e as doenças infecciosas: cenários e incertezas para o Brasil. *Epidemiologia. Serv. Saúde, Brasília* V. 18 (3), p 285-304, 2009

BARRETO, W. de O. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: capacidade da dupla camada elétrica. Rio de Janeiro: UFRJ, 1986. 273p. Tese Doutorado. Texto PDF disponível em < www.cnps.embrapa.br/IniciativaSolos.Br> Acesso em 12 ago. 2011

BARRY, R.G.; CHORLY, R.J. Atmosfera, tempo e clima, Ed Bookman, 9 Ed, Porto Alegre, 2013 512p

BERTRAND, G. Paisagem e geografia física global: esboço metodológico. Tradução Olga Cruz – Caderno de Ciências da Terra. Instituto de Geografia da Universidade de São Paulo, nº13, 1972.

BRASIL -CONAMA Nº 003 (1990) – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Resolução CONAMA n. 03, de 28 de junho de 1990. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>.

BRASIL. Lei n 10.165, de 27 de dezembro de 2000. Altera a Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981, Política Nacional do Meio Ambiente, Disponível em: <http://legislacao.planalto.gov.br/legislacao/nsf/Viw_Identificacao/lei_10.165-2000>. Acesso em 29 jul.2010.

CABRAL JUNIOR, M. TANNO, L.C. Potencial das Reservas de Argila para o Suprimento do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes – SP: Onde o Recurso Mineral faz a Diferença. *Cerâmica Industrial, São Paulo*, v. 18, n. 2, p. 10–16, 2013.

CEAPLA- Laboratório de Análises Meteorológicas e Climatologia Aplicada Dados meteorológicos da estação automática MAWS 100 VAISALA 2014

CELLI, C. E. Concentração de material particulado suspenso na atmosfera de São Carlos – SP. *Engenharia sanitária e ambiental*, v 8 n1, p6-12, 2003.

CEPLA. Laboratório de Análises Meteorológicas e Climatologia Aplicada. Atlas Ambiental da Bacia do Corumbataí disponível em <http://ceapla2.rc.unesp.br/atlas/rio_c_laro.php> Acesso em: 10 mai. 2014.

CETESB Relatório de qualidade do ar em São Paulo – 2013. São Paulo. 153p.disponível em< <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>> acesso em 12 set 2014.

CHAVÁTAL, M. Mineralogia para Principiantes. Cristalografia. Traduzido por Igor de Abreu e Lima. Editora Sociedade Brasileira de Geologia, Rio de Janeiro, 2007. Brasil. 231 p

CHRISTOFOLETTI, S.R. Estudo mineralógico, químico e textural das Rochas sedimentares da Formação Corumbataí “Jazida Cruzeiro”, e suas implicações nos produtos e processos cerâmicos.1999.120f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional), Instituto de Geociências e Ciências Exatas/Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

CHRISTOPHERSON, R.W., Geossistemas Uma introdução a geografia física, 7 edição 2012, Bookman Porto Alegre 728p

- COLLS, J.** Air Pollution. USA: SPON Press Taylor & Francis Group, 2ed, 2002.
- COUTINHO JUNIOR, T.A.C.** Estudo de Defeitos causados por carbonatos em revestimentos cerâmicos fabricados por via seca no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes” Tese (Doutorado – Geociências em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências. Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010
- DNPM** – Departamento Nacional de Produção Mineral. Sistema de informação geográfica de mineração SIGMINE. Disponível em <<http://sigmine.dnpm.gov.br/webmap/>> Acesso em 12 jun. 2012
- EMBRAPA.** Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997.212p.
- EPTV, M.** Estiagem-piora-a-qualidade-do-ar-em-santa-Gertrudes/ AGOS 2014. GLAUCIA. São Carlos: EPTV Rede Globo Disponível em: < <http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/jornal-da-eptv/videos/t/edicoes/v/estiagem-piora-a-qualidade-do-ar-em-santa-gertrudes/3582920/>> Acesso em 24 set. 2014
- FAHL, I. Ap. F.** Caracterização geográfica da dispersão do flúor, através de teores foliares, em espécies vegetais de interesse econômico, a partir do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes-SP. 2003. xi, 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2003. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/95702>>.
- FERRARI, K.R., FIGUEIREDO FILHO, P.M.; ROVERI, C.; CRVALHO, S.G.** Determinação das Emissões de Fluoreto Durante a Queima de Amostras de Massas Cerâmicas, Cerâmica Industrial, 8 (5/6) Setembro/Dezembro, 2003
- FIGUEIREDO FILHO, P.M. de (Coord.); FERRARI, K.R. et al.** Projeto plataforma para indústria Brasileira de revestimento cerâmico relatório final, São Paulo, 1999 a
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. P.** Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. BAcademic Press, San Diego, 2000.
- FORTES C.; DUARTE, A.P.; MATSUOKA, S.; HERMANN P. HOFFMAN; LAVORENTI, N.A.** Toxicidade de flúor em cultivares de milho em área próxima a uma indústria cerâmica, Araras (SP), Bragantia vol.62 no.2 Campinas 2003
- FORTESCUE, J.A.C.** Environmental geochemistry – a holistic approach. New York: Springer Verlag, 1980.
- FRAJNDLICH, E. U. C.; RIELLA H.G.** Estudo da Liberação de Fluoreto na Etapa de Queima de Produtos da Indústria Cerâmica Estrutural. In: 46 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2002, SÃO PAULO. Anais do 46 Congresso Brasileiro de Cerâmica / Proceedings of the 46 Annual Meeting of the Brazilian Ceramic Society, 2002
- GODISH, T.** Air quality. 4th ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2004. 506p
- GROTZINGER, J.; JORDAM, T.** PARA ENTENDER A TERRA. EDITORA BOOKMAN. 6 ed. Porto Alegre, 2013.
- HINDS, W.C.** Aerosol Technology: Properties, Behavior, and measurement of airborne particle, 2ed. Wiley, New York, 1999

IBGE– Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2010. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acessado em 12 jun. de 2013.

INPE- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Mapa do estado de São Paulo. Disponível em <<http://www.inpe.br>>. Acessado 1º jun. 2011.

IPCC - Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.), Geneva, Switzerland.2007. pp 104 Disponível em <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf> Acesso em 20 jan. 2013

IPT INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO. Diagnósticos sobre o aproveitamento de argilas no Estado de São Paulo para cerâmica vermelha ou estrutural 2005. São Paulo. Relatório, 25089,1987b.

IPT. Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do Pólo de Santa Gertrudes - SP. IPT/SCTDET (Rel. IPT 64.402). 2002. 92p.

IPT. INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO
Formulação do plano diretor de mineração dos municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Ipeúna, Iracemópolis e Rio Claro. IPT/SDECT (Rel. IPT 129345-205). 2012. 273p.

ISO 9 - INTERNATIONAL ORGANIZACION FOR STANDARDIZATION ISO/CD15767. Workplace Atmospheres. Gravimetric analysis of aerosol collection media Geneva. 1999

JACOBSON, M. Z. Atmospheric Pollution – History, Science and Regulation, Cambridge University Press, 2002.

JENSEN, N.O. Dry deposition and resuspension of particulate matter in city environment , RISO-M-242438. disponível em: http://130.226.56.153/rispubl/reports_inis/risom2438.pdf
Acesso em: 10 jun 2013

KESTNBAC, H. J.,BOTTA FILHO, W. J. , Microscopia eletrônica transmissão e varredura. São Paulo ABM, 1994

KONDRATYEV, K.Y., IVLEV, L.S, KRPIVIN, V.F VAROSTROS, C.A. Atmospheric aerosol properties: formation, process and impacts. Londoan: Springer ,2006,572p.

LARA, L.L, ARTAXO, P. MARTINELLI L.A, VICTOTIA, R.L, FERRAZ E.S.B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmos Environ.* 2005; 39(26): 4627-

LIMA, M.M.T.M., característica da poeira do processo de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento: estudo no pólo cerâmico de Santa Gertrudes, dissertação de e mestrado Faculdade de Engenharia – UNICAP, 2007, p. 147

LISBOA, H.M; SCHIRMER, W.N. Controle da poluição atmosférica. Florianópolis, 2010

LOPES, C.F.F. Avaliação dos níveis de fluoretos no Município de Cordeirópolis. Relatório CETESB, Diretoria de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental -EQQA. 2001

LOPES, C.F.F. Avaliação dos níveis de fluoretos no Município de Cordeirópolis. Relatório CETESB, Diretoria de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental -EQQA. 2001

MAIOLI, B.G. Quantificação e Caracterização do Material Particulado Fino (Mp_{2,5}) na Região Metropolitana Da Grande Vitória-ES Dissertação (mestrado) Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, 2011. 118p

MASSON, M.R. Rochas da Formação Corumbataí como matéria prima para indústria cerâmica de revestimento área de influência na qualidade dos produtos. 143p, Tese (Mestrado), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro 1998.

MASSON, M.R. Caracterização de jazidas visando a garantia de qualidade de matérias-primas para indústria cerâmica de revestimento. 2002. 267f. Tese. (Doutorado em Geologia Regional), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

MELO Jr, A.S. Poluição ambiental: análise de material particulado (PM₁₀) por SR-TXRF. In international Workshop advances in cleaner production 3 RD, 2011, São Paulo. Cleaner production on initiatives and challenges for sustainable word. São Paulo: UNIP, 2011.

MILLENNIUM ECOSYSTÊM. Assessment, 2005. Ecosystems and Human Well-being: Synthesis. Island. Press, 2005 Washington, DC. Disponível em:
<http://www.maweb.org/documents/document.356.aspx.pdf> Acesso em: 20 dez 13

MONTEIRO, C. A. F. A Dinâmica Climática e as chuvas no Estado de São Paulo. São Paulo: IGEOG/USP, 1973.

MOUSSIOPOULOS, N. Air quality in cities. Berlin: Springer-Verlag, 2003.

NETO PEREIRA, J.E., Análise qualitativa de elementos químicos em material particulado sedimentado em superfícies solidas no entorno da região industrial na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul- Brasil (tese doutorado) apresentada na Facultad De Ciências Biológicas Y Ambientales Departamento De Biodiversidad Y Gestión Ambiental Da Universidad De León España, dezembro de 2011

NORDBERG, G.F., FOWLER, B.A., NORDBERG, M. FRIBER, L.T. Handbook on the toxicology of metals 3th Ed Boston Academic Press, 2007

OLIVEIRA, P. L. Química da Atmosfera de uma Região Agroindustrial do Sudeste do Brasil. 2012. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Estadual de Campinas,

OLIVEIRA, P., FIGUEIREDO, B.R.; CARDOSO, A.A., Atmospheric pollutants in São Paulo state, Brazil and effects on human health – a review. Geochimica Brasiliensis, Ouro Preto, 25(1) 17 - 24, 2011

OLIVEIRA, P.L.; FIGUEIREDO, B.R.; Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do Sudeste do Brasil. Química Nova (Impresso), v. 36, p. 533-539, 2013

PENTEADO, M. M. A bacia de sedimentação de Rio Claro, Estado de São Paulo. Geográfica, Lisboa, n.17, p.38-61, 1969.

POMEROL. C., LAGABRIELLE, Y. Princípios de geologia: Técnicas, modelos e teoria, Ed. Bookman 14ª Ed, 2013 Porto Alegre.

PORTER, M. E. On Competition: Estratégias Competitivas Essenciais. A Harvard Business Review Book. Ed. Campus 8. ed. Rio de Janeiro, 1999. 515 p.

PRESS, F, SIEVER R., GROTZINGER, J. & JORDAN, T. H., 2006. Para Entender a Terra. Tradução Rualdo Menegat, 4 ed. – Porto Alegre: Bookman, 656 p. 2013

PROCLIRA clima e ambiente 2010 disponível em <www.proclira.uevora.pt> acesso em 15 jun 2013.

QUEIROZ, P.G.M., JACOMINO, V.M.F., MENEZES, S.L. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. 2007 Revista Nova Química vol. 30 n5 , p 1233-1239 2007

QUEIROZ, S., MAXIMIANO, A., SIQIEIRA, A.F., CRUZ, Z.M.A., RAMOS, A.C., Parâmetros físico-químicos e microbiológicos do processo de atenuação natural monitorada em área contaminada por solventes clorados. 2007 Natureza on line 5(1): 10-18. [on line] disponível em <<http://www.naturezaonline.com.br>>acesso em 20 dez 2014

ROCHA, R. R. Propriedades químico-mineralógicas e cerâmicas de rochas da Formação Corumbataí: aplicação na diversificação de produtos. Tese. UNESP Rio Claro, 2012.

ROCHA, R. R.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da Formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP). Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 54, p. 332–337, 2008.

ROUTHIER, P. Les Gisément Métallifères. Masson & Cie, Paris, 1963, Vol. 2 Masson et Cie. 1282 p.

ROVERI, C. D. Petrologia aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro - SP) e produtos cerâmicos. Tese. UNESP Rio Claro, 2010.

ROVERI, C. D.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, (região de Piracicaba, SP) Cerâmica Industrial, São Paulo v. 53, p. 436–441, 2007.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, N. S., Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. USA: Wiley – Interscience Publication. Society of America, 2006. Vol. 25, 655-744

SOTCHAVA, V.B. Por uma teoria de classificação de geossistemas de vida terrestre. Biogeografia (14). Universidade de São Paulo – Instituto de Geografia: São Paulo, 1978.

STOLZENBACH, K. Air meets water: atmospheric deposition on the horizon. Santa Monica Bay Org. 2009. 32p. Disponível em:

<http://www.santamonica.org/smbay/LinkClick.aspx?link=CSMBS/08_Aerial_Deposition.pdf&tabid=178>. Acesso em 10 out. 2012

SUGUIO, K.; Introdução à sedimentologia. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.

TAVARES, A. C. ; AZEVEDO, T. S. ; ANDRÉ, I. R. N. ; CHRISTOFOLETTI, A. L. H. . Temperaturas Mínimas e Tipos de Tempo do Inverno em Rio Claro - SP. CLIMEP. Climatologia e Estudos da Paisagem, v. 8, p. 82-107, 2013.

TEIXEIRA, W, TAIOLI, F., FAIRCHILD, T., TOLEDO, C. (orgs.). Decifrando a Terra. 2. ed. São Paulo: Editora Companhia Brasileira, 2009 , 632p.

THOMAZELLA, H.R., ZANARDO, A. A influência do sazonalidade nas características mineralógicas, físico-químicas e tecnológicas das argilas para cerâmica vermelha na região de

Rio Claro- SP Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista. 1999, 98p

TIWARY, A., COLLS, J. Air pollution: measurement, modelling and mitigation. 3th ed. New York: Routledge, 2010. 501p

TRUDINGER, P. A.; SWAINE, D. J. Biogeochemical cycling of mineral-forming elements. Amsterdam: Elsevier, 1979. 612 p. (Elsevier. Studies in Environmental Science, 3).

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Draft Report, n°. EPA/600/P-99/002Af, United States, Oct. 2004a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pm/>>, Acesso em Junho de 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. CMB Protocol for applying and validating the CMB model, United States, 2004c. Disponível em: <http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/CMB_Protocol.pdf> Acesso em 30 Jun 2012.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPACMB8.2 Users Manual. Draft Report, n°. EPA-452/R-04-011, United States, Dec. 2004b. Disponível em: <http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/EPA-CMB82Manual.pdf>. Acesso em 23 Jun. 2011

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide. 2008 (EPA 600/R-08/108). 81p.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. SPECIATE version 4.2, United States, 2010 Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/>>, Acesso em Jun. de 2011.

VELOSO, H.O., GOES, F Fitogeografia Brasileira Classificação Fisionômica Ecologia da Vegetação Neotropical, Salvador 1982 Boletim técnico do projeto Radambrasil, Série Vegetação.

WEEKES, D. Harvest management. In: JANES, G. Sugarcane. Oxford: Blackwell Publishing, 2004.

WHO- World Health Organization- Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide Global update 2005 22p

ZANARDO, A. Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do Estado de São Paulo e vizinhanças: sistematização crítica da produção técnica- científica. 2003. 283 f. Tese (Livre docência) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.