

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**“A PRESENÇA DE FLÚOR NOS SILTITOS DA FORMAÇÃO
CORUMBATAÍ (PERMIANO DA BACIA DO PARANÁ) E O IMPACTO
AMBIENTAL CAUSADO POR SUA LIBERAÇÃO DURANTE O
PROCESSO PRODUTIVO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS
NA REGIÃO DE SANTA GERTRUDES - SP”**

Leonardo Locoselli Garcez

Orientadora: Profa. Dra. Lília Mascarenhas Sant'Agostino
Co-Orientador: Geól. Dr. José Francisco Marciano Motta

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2003/37)

SÃO PAULO
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



A PRESENÇA DE FLÚOR NOS SILTITOS DA
FORMAÇÃO CORUMBATAÍ E O IMPACTO
AMBIENTAL CAUSADO POR SUA LIBERAÇÃO
DURANTE O PROCESSO PRODUTIVO DE
REVESTIMENTOS CERÂMICOS NA REGIÃO DE
SANTA GERTRUDES -SP”

Leonardo Locoselli Garcez

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA (37-2003)

L. Lilia Mascarenhas Sant'Agostino
Orientadora: Profa. Dra. Lília Mascarenhas Sant'Agostino

Co-orientador: Geól. Dr. José Francisco Marciano Motta

São Paulo, 2003

TF
G215
LL.p

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DOAÇÃO	Seção
	Graduação IGIC
Data:	06/05/2004

"A PRESENÇA DE FLUOR NOS SILTOS DA FORMAÇÃO CORUMBATA E O IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO POR SUA LIBERAÇÃO DURANTE O PROCESSO PRODUTIVO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS NA REGIÃO DE

SANTA GERTRUDES - SP"

Leonardo Locoselli Garcia

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA (21-2003)

Orientador: Prof. Dr. Luis Mascarenhas Sest Aguiar

Coorientador: Geol. Dr. José Francisco Martins Neto

São Paulo, 2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014482



**A PRESENÇA DE FLÚOR NOS SILTITOS DA
FORMAÇÃO CORUMBATAÍ E O IMPACTO
AMBIENTAL CAUSADO POR SUA LIBERAÇÃO
DURANTE O PROCESSO PRODUTIVO DE
REVESTIMENTOS CERÂMICOS NA REGIÃO DE
SANTA GERTRUDES – SP**

LEONARDO LOCOSELLI GARCEZ

Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Profa. Dra. Lilia Mascarenhas Sant'Agostinho

Prof. Dr. Ivo Karmann

Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

São Paulo

2003

“Nem sorrisos e nem lágrimas, apenas compreensão.”

“Saber é compreendermos as coisas que nos afetam.”

Spinoza

AGRADECIMENTOS

Ao Geol. Dr. José Francisco Macedo Malta, pesquisador do IPT e coordenador desta trabalho, pelo apoio e incentivo, e também ao amigo Chico Malta, com quem aprendi e aprendo muito, pela constante preocupação com minha formação.

À Profa. Dra. Liza Macedonhas Sant'Agostini, pela orientação e confiança.

Aos professores doutores Margarita Torres Moreno e Antonio Zanardo, do Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista. A primeira pela permissão para uso do laboratório e o segundo pelas "dicas genéticas".

Ao Prof. Dr. Anselmo Ortega Spagnol da Universidade Federal de São Carlos pela sugestão do tema do trabalho e por estar sempre disposto a compartilhar seu conhecimento.

À amiga Dra. Raquel Vilela Souza Florência, pelos gestos iniciais a respeito do dior e que lhe custou.

À boa vizinha Kátia Regina Ferrari, pela ajuda com as bibliografias e duas noites no trabalho do CTCV.

À amiga Carolina Del Rossi, pelas "loquias carinhosas", pela ajuda com a preparação dos amostras e pela constante preocupação com o desenvolvimento deste trabalho.

À amiga Ana Carolina Nogueira Andini, pelo apoio alívio nos momentos de estresse do trabalho.

À amiga e parceira Cláudia Cuchiaro, por sua paciência e incentivo desde o primeiro dia de trabalho, e a quem devo em parte os resultados do CTCV.

À Tânia de Oliveira Muzzi, pela ajuda na revisão final do texto nos últimos instantes.

À taxidermista Tânia Cristina Carvalho, pela ajuda na diagramação e no processo das imagens.

Ao amigo e geólogo Luciano de Andrade Gobbo, pelo apoio técnico, desde os primeiros dias.

Aos amigos Rui Ayres Oliveira e Thais Nolla Barreto, pelo apoio, pela companhia e pelas agradáveis horas de almoço, que, algumas vezes, mesmo quando não parecia que ia dar em nada, me faziam ir.

À amiga "geocriologista" Marina Maria Figueiredo, pelo interesse contínuo no andamento do trabalho.

À Marina Lopes de Souza, pelo apoio, carinho e amor.

Aos melhores amigos possíveis: Fábio, Paulo, Raul e Chico, por me incentivarem a ser a que sou.

"Saber é compreendermos as coisas que mais nos convém"

À Jesus, pai, Maria Luíza, Gábor e Alberto, por serem o que são, e por serem meus irmãos.

Nietzsche

À minha avó Yvande Erneste Lorenzi, e ao Vovô Vanda, por serem quem são, e por serem parte da minha criação.

AGRADECIMENTOS

Ao Geól. Dr. José Francisco Marciano Motta, pesquisador do IPT e co-orientador deste trabalho, pelo apoio e orientação, e também ao amigo Chico Motta, com quem aprendi e aprendo muito, pela constante preocupação com minha formação.

À Profa. Dra. Lília Mascarenhas Sant'Agostino, pela orientação e confiança.

Aos professores doutores Margarita Torres Moreno e Antenor Zanardo, do Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista. A primeira pela permissão para uso do laboratório e o segundo pelas "dicas geológicas".

Ao Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi da Universidade Federal de São Carlos pela sugestão do tema do trabalho e por estar sempre disposto a compartilhar seu conhecimento.

À amiga Dra. Raquel Valério Souza Florêncio, pelos primeiros trabalhos a respeito do flúor a que tive acesso.

À pós-doutoranda Kátia Regina Ferrari, pela ajuda com as bibliografias e dicas sobre as amostras do CTCV.

À amiga Carolina Del Roveri, pelos "toques cerâmicos", pela ajuda com a preparação das amostras e pela constante preocupação com o desenvolvimento deste trabalho.

À amiga Ana Carolina Nocentini André, pelo apoio afetivo nas vésperas da entrega do trabalho.

À amiga e geóloga Gláucia Cuchierato, por sua solicitude e incentivo desde o primeiro dia de estágio, e a quem devo em parte os resultados do CTCV.

À Talita de Oliveira Muzzi, pela ajuda na revisão final do texto nos últimos instantes.

À tecnóloga Isabel Cristina Carvalho, pela ajuda na diagramação e impressão dos mapas.

Ao amigo e geólogo Luciano de Andrade Gobbo, pelo apoio irrestrito, desde os primórdios.

Aos amigos Rui Alves Oliveira e Thais Hofls Battestin, pelo apoio, pela confiança e pelas agradáveis horas de almoço, que conseguiam, mesmo quando tudo parecia que ia dar em nada, me fazer rir.

À amiga "oceanogeóloga" Marina Midori Fukumoto, pelo interesse constante no andamento do trabalho.

À Marília Lopes de Souza, pelo amor, carinho e apoio.

Aos melhores amigos possíveis: Flávio, Paulo, Fábio e Chicão, por me ajudarem a ser o que sou.

À meus pais, Márcia Locoselli Garcez e Alberto Pestana Garcez, a quem devo minha existência.

À minha avó Wanda Ernesta Locoselli, a Vó Vandeca, *in memoriam*, a quem devo grande parte da minha criação.

Resumo	iii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 Localização da Área.....	3
4 Aspectos Geológicos da Área e Estudos das Argilas da Formação Corumbataí (Permiano da Bacia do Paraná).....	4
4.1 Aspectos geológicos e geomorfológicos regionais	4
4.1.1 Grupo Tubarão (Permo - Carbonífero) - Subgrupo Itararé e Formação Tatuí	7
4.1.1.1 Subgrupo Itararé	7
4.1.1.2 Formação Tatuí	7
4.1.2 Grupo Passa Dois (Permo-Carbonífero)- Formações Irati e Corumbataí	8
4.1.2.1 Formação Irati (Pi).....	8
4.1.2.2 A Formação Corumbataí.....	8
4.1.2.3 Formação Pirambóia (TrJp)	11
4.1.2.4 Formação Botucatu (Jkb).....	12
4.1.2.5 Formação Serra Geral e Intrusivas Básicas	12
4.1.3 Sedimentos cenozóicos - Formação Rio Claro e sedimentos mais jovens..	13
4.1.3.1 Formação Rio Claro (Terciário) (Trcl, Trcc, Trcm, Trci)	13
4.1.3.2 Sedimentos Continentais – Qa, Qce (Quaternários).....	13
5 O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes	14
6 A Problemática do Flúor.....	16
6.1 O flúor e o homem.....	17
6.2 O flúor e a fauna.....	17
6.3 O flúor e a flora.....	17
6.4 O flúor na matéria-prima e sua liberação durante a queima.....	18
6.5 Técnicas de controle de emissões fluoretadas	22
6.6 Retenção de flúor por modificação no processo: o caso dos aditivos que promovem a retenção de flúor	23
7 Trabalhos executados.....	24
7.1 Amostragem	24
7.1.1 Coleta da amostras da jazida.....	25
7.1.2 Coleta de amostras na planta de moagem.....	28
7.2 Preparação das amostras	30
7.2.1 Preparação das amostras da jazida	31
7.2.2 Umidificação	32
7.2.3 Adição de Ca (OH) ₂	32
7.2.4 Prensagem	33
7.2.5 Queima	34

7.3	Ensaio e Análises	34
7.3.1	Análise por Difração de Raios-X.....	34
7.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
7.3.3	Determinação do teor flúor pelo método dos eletrodos seletivos	35
7.4	Mapa de Uso e Ocupação das Terras.....	35
8	Resultados Obtidos e Interpretações Preliminares	39
8.1	Difratometria de Raios-X.....	39
8.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
8.3	Determinação do teor flúor pelo método dos eletrodos seletivos	39
8.4	Uso e Ocupação e localização das indústrias.....	40
9	Discussão dos resultados	42
10	Conclusões.....	46
	Referências Bibliográficas.....	48
	ANEXOS.....	58

Resumo

Através de atividades antropogênicas são gerados e emitidos para atmosfera uma grande quantidade de gases. Dentre essas emissões, e no caso particular da indústria cerâmica, o que merece maior atenção, devido ao seu potencial de toxicidade, são os compostos inorgânicos fluorados.

O flúor está associado aos minerais que compõe a matéria-prima, seja como constituinte essencial de minerais acessórios, seja como constituinte traço dos argilominerais. Em qualquer dos casos, os teores médios reportados de flúor na Formação Corumbataí são da ordem de 400 a 700ppm.

Foi feita uma avaliação do impacto ambiental provocado pelo Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, sobretudo na atividade agrícola, através da elaboração de um mapa de uso e ocupação de terras, onde foram localizados os empreendimentos cerâmicos e avaliados os tipos de ocupação nas cercanias destes.

Outro enfoque do trabalho foi tentar “aprisionar” o flúor no corpo cerâmico, através da adição de hidróxido de cálcio, fazendo com que o cálcio presente neste reaja com o flúor formando a fluorita. A fluorita (CaF_2) é um sal insolúvel e estável até temperaturas de 1400°C , que é uma temperatura muito superior ao que é praticado pelas indústrias de cerâmica de revestimento da Região.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de inserção das indústrias do setor cerâmico numa ótica moderna e cada vez mais urgente de desenvolvimento sustentável, entendendo-se por este como mantenedor da qualidade do produto final e de sua competitividade frente às questões ambientais, tem merecido destaque nas discussões junto ao setor.

Ao longo do processo produtivo, a indústria de revestimentos cerâmicos gera uma série de emissões que podem afetar o meio-ambiente. Durante a queima do material cerâmico, substâncias voláteis são liberadas, junto ao fluxo de ar quente. Dentre os gases que são liberados, o fluoreto apresenta-se como um dos mais críticos. Recentemente, a emissão de fluoretos tem recebido muita atenção devido ao impacto ambiental que lhe é atribuída. As emissões fluoretadas, quando em contato com a água atmosférica, reagem formando ácido fluorídrico (HF), originando chuvas ácidas. Essas chuvas, em regiões agrícolas, fazem com que o flúor seja fixado nas plantas entrando indiretamente na cadeia alimentar do homem. O íon fluoreto é fisiologicamente um dos mais ativos e sua ingestão pode originar efeitos benéficos ou prejudiciais, dependendo da quantidade absorvida (FRAJNDLICH *et al.*, 2001). Além disso, o excesso de flúor é prejudicial, sobretudo ao desenvolvimento de certas culturas agrícolas (ALMEIDA *et al.*, 2001), pois interfere na função assimilativa das plantas (*fotossíntese*), o que pode resultar desde a redução da produção até a morte de determinadas culturas, além de outros danos causados às vegetações nativas e interferências nos ecossistemas locais.

Em países europeus, como Portugal, Espanha e Itália, existem legislações vigentes que estabelecem limites para as emissões de flúor pelas indústrias cerâmicas (FLORÊNCIO & MARQUES, 2000; e ALMEIDA *et al.*, 2001). Durante a execução deste trabalho, a Cetesb baixou uma portaria limitando os valores de emissão de flúor para $5\text{mg}/\text{Nm}^3$, corrigidos para 18% de O_2 , que são os limites mínimos aplicados em diversos países da União Européia.

O Pólo Cerâmico Santa Gertrudes, como é denominada a região produtora de cerâmica de revestimentos situada na região dos municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Araras, Limeira, Charqueada e Piracicaba, é atualmente o maior centro produtor de cerâmica de revestimentos do Brasil (IPT, 2003). A concentração de empresas na região se deve a disponibilidade de matéria-prima – a saber, os siltitos da Formação Corumbataí, permiano da Bacia do Paraná. Esse adensamento industrial

potencializa um efeito poluidor que numa situação isolada seria de carácter menos preocupante.

Sabe-se, através de cálculos teóricos realizados por CARVALHO & RIELLA (2003), que os teores de flúor liberados na queima de revestimentos cerâmicos no Pólo de Santa Gertrudes variam em torno de 30 a 90mg/Nm³.

O flúor pode estar presente na matéria-prima na forma de minerais ricos neste elemento, como por exemplo, a fluorita, a criolita e a fluorapatita. Mas, aparentemente, a sua liberação durante o processo cerâmico ocorre quando o elemento está contido na estrutura dos argilominerais como a illita e algumas biotitas, substituindo o OH⁻ (ALMEIDA *et al.*, 2001), uma vez que as temperaturas máximas atingidas pelas empresas da região gira em torno dos 1100°C, temperatura esta em que minerais como a criolita e a fluorapatita são estáveis.

Estudos já realizados visando à redução nas emissões de flúor apontam basicamente para duas soluções possíveis: o controle do processo e a instalação de filtros. Os filtros têm sua eficácia já testada e comprovada, porém a instalação dos mesmos requer investimentos consideráveis; além disso, sua instalação enquadra-se nas chamadas “medidas de fim-de-linha”, que são medidas aplicadas ao final do processo no intuito de mitigar as conseqüências já geradas (ALMEIDA *et. al*, 2001). Ademais, a utilização de filtros gera uma grande quantidade de resíduos, que gira em torno de 20kg por mil metros quadrados de revestimento produzido (MONFORT, E.)¹. Por outro lado, a idéia de algum procedimento ou tecnologia que reduza a liberação do flúor ainda durante o processo se adequa melhor à visão moderna das “produção + limpa”.

Posto isto, o presente trabalho tentou contribuir para o estabelecimento de um painel da situação geral do flúor no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes e, a partir desse entendimento, esboçar alternativas visando à redução da emissão desse poluente no processo.

Um dos procedimentos é a adição de materiais que reajam, durante a queima, com o flúor existente na matéria-prima formando compostos estáveis nas temperaturas máximas atingidas pelos fornos cerâmicos. Um dos enfoques deste trabalho foi à aplicação de um desses métodos – a saber, a incorporação hidróxido de cálcio hidratado – e avaliação da eficácia do mesmo.

¹ MONFORT, E. – informação verbal fornecida em outubro de 2003 durante o curso “Fabricación de baldosas cerámicas por monococción” ministrado em Rio Claro pelo Instituto de Tecnologia Cerâmica da Espanha.

2 OBJETIVOS

Como objetivo principal, este trabalho pretendeu focar o entendimento do comportamento do flúor nas matérias-primas provenientes da Formação Corumbataí, sua liberação durante a queima de revestimentos cerâmicos (processo via-seca) e seu impacto no meio, obtendo subsídios para indicar soluções que possibilitem minimizar a quantidade de flúor nos efluentes gasosos, através de medidas de atuação no processo (medidas primárias), sobretudo na etapa de preparação da massa, e que sejam economicamente aplicáveis à indústria cerâmica, evitando dessa forma a necessidade de implementações de medidas de fim de linha.

Como objetivo subordinado, buscou-se associar as emissões com o potencial de contaminação no meio agrícola. É sabido que determinados tipos de culturas vegetais têm maior propensão à retenção de flúor (WEINSTEIN, 1977). Partindo desse princípio, foi realizado um levantamento do uso e ocupação de terras na área de estudo cruzando-se a esse a localização dos empreendimentos, apontando assim as áreas onde se exercem culturas agrícolas mais susceptíveis à retenção do flúor, objetivando mapear os possíveis focos de acumulação de flúor.

3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área de estudo localiza-se no centro-leste do Estado de São Paulo, a cerca de 170km da capital, e compreende os municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Rio Claro, Araras, Limeira, Ipeúna, Piracicaba e Itacemópolis (Figura 01). Essa região é a principal produtora de revestimentos cerâmicos do país e é conhecida como Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. Partindo de São Paulo, o acesso pode ser feito tomando-se a Rodovia dos Bandeirantes (SP-348) até Cordeirópolis. Localmente, a área é servida por várias rodovias pavimentadas de pista dupla e pista simples, como as SP-310 (Rod. Washington Luiz), SP-127 (Rod. Fausto Santomauro), SP-191 (Rod. Geraldo P. de Barros), SP-330 (Rod. Anhanguera), além de diversas estradas vicinais e secundárias, que permitem fácil acesso às indústrias e frentes de lavra, além do escoamento da produção.

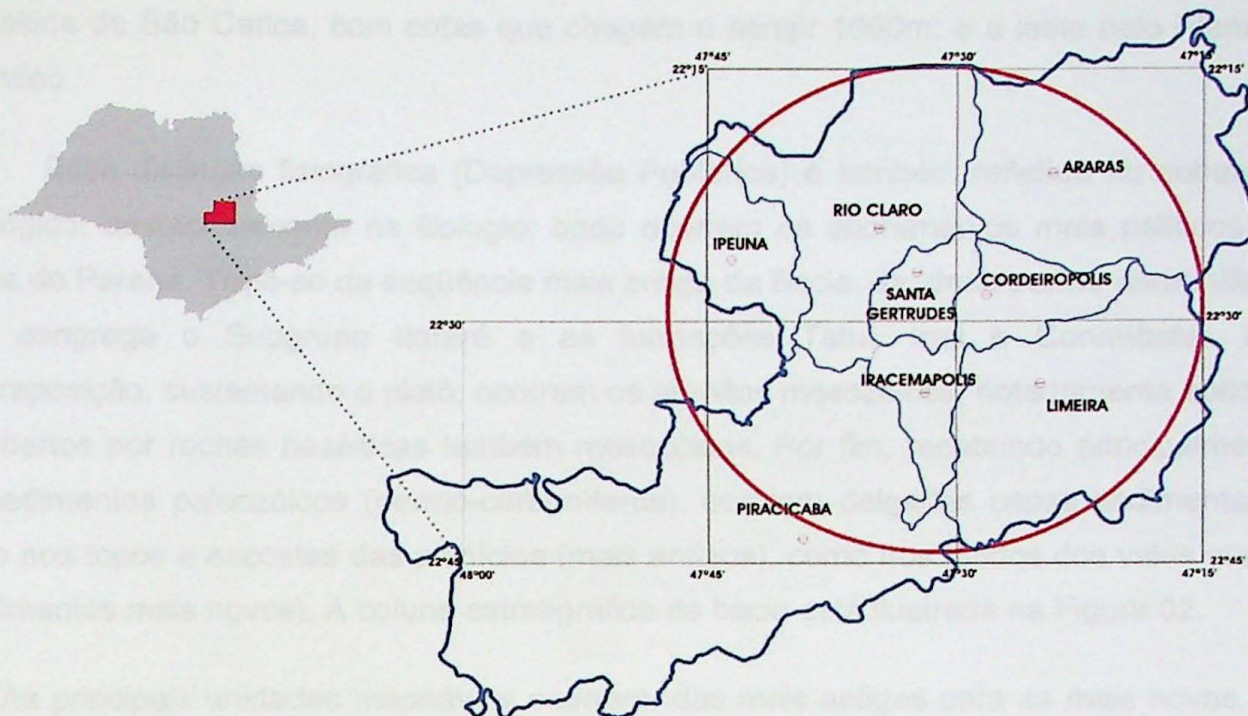


Figura 01 – Localização da área de estudo, Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

4 ASPECTOS GEOLÓGICOS DA ÁREA E ESTUDOS DAS ARGILAS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ (PERMIANO DA BACIA DO PARANÁ)

As argilas utilizadas para a produção de revestimentos cerâmicos estão circunscritas à Formação Corumbataí, unidade geológica do Permiano da Bacia Sedimentar do Paraná, que ocorre extensivamente na região. Na abordagem desse tema, são apresentados brevemente os aspectos geológicos regionais, com maior atenção para o entendimento da geologia da Formação Corumbataí.

4.1 Aspectos geológicos e geomorfológicos regionais

A área de estudo está inserida na Bacia Sedimentar do Paraná, unidade geológica que ocorre em ampla área no sul do Brasil, abrangendo as regiões Sudeste, Sul e partes do Centro-Oeste, adentrando-se ainda para o Paraguai e Uruguai.

Mais especificamente, o Pólo situa-se na borda nordeste da Bacia do Paraná, na unidade geomorfológica denominada de Depressão Periférica Paulista, definida por ALMEIDA (1964). Na região, esta unidade caracteriza-se por uma área deprimida, com cotas altimétricas oscilando em torno de 550-650m, limitada a oeste por escarpas da região

planáltica de São Carlos, com cotas que chegam a atingir 1000m; e a leste pelo Planalto Atlântico.

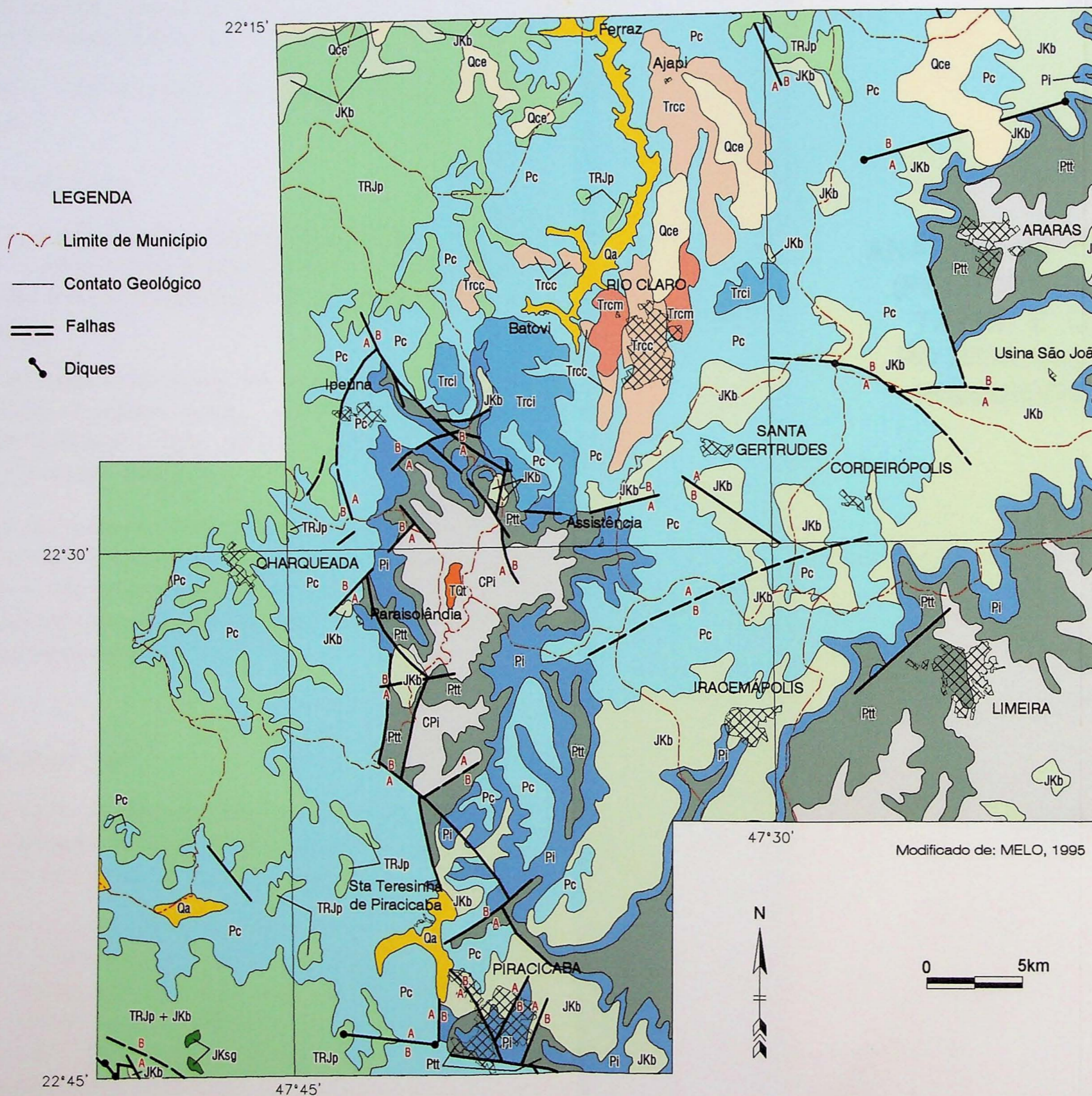
Essa distinção fisiográfica (Depressão Periférica) é também refletida no substrato geológico, destacadamente na litologia, onde ocorrem os afloramentos mais pelíticos da Bacia do Paraná. Trata-se da seqüência mais antiga da Bacia, de idade permo-carbonífera, que congrega o Subgrupo Itararé e as formações Tatuí, Irati e Corumbataí. Em contraposição, sustentando o platô, ocorrem os arenitos mesozóicos, notadamente eólicos, recobertos por rochas basálticas também mesozóicas. Por fim, recobrendo principalmente os sedimentos paleozóicos (permo-carboníferos), ocorrem delgadas capas sedimentares tanto nos topos e encostas das planícies (mais antigos), como nos fundos dos vales atuais (sedimentos mais novos). A coluna estratigráfica da bacia está ilustrada na Figura 02.

As principais unidades mapeáveis ocorrem, das mais antigas para as mais novas, no sentido de leste para oeste, conforme mostra o mapa geológico da região ilustrado na Figura 03, e são representadas na área de estudo pelas seguintes associações:

- rochas permo-carboníferas dos grupos Tubarão e Passa Dois;
- rochas de idade mesozóica do Grupo São Bento; e
- sedimentos continentais cenozóicos da Formação Rio Claro e sedimentos mais jovens.

Crono	Litoestratigrafia	
Cretáceo		Arenitos, arenitos conglomeráticos, maciços ou com estratificações cruzadas acanaladas, siltitos, argilitos e carbonatos (caliches)
Jurássico		Derrames de basaltos toleíticos, associados a soleiras de diabásio e diques
Triássico	 	Arenitos finos a médios, localmente conglomeráticos, com estratificações cruzadas de médio a grande porte. Arenitos, médios a finos, localmente conglomeráticos, com estratificações cruzadas acanaladas e planares
Permiano	  (destacada em azul)  	Formação Teresina: argilitos, siltitos, calcários oolíticos, coquinas Folhelhos, folhelhos betuminosos, dolomitos, arenitos, margas, carbonatos e anidritas Siltitos, siltitos arenosos, localmente arenitos e calcários
Carbonífero	 	Grupo Itararé: arenitos, arenitos feldspáticos, diamictitos com matriz arenosa a siltico-argilosa, conglomerados, lamitos, siltitos, folhelhos, ritmitos, localmente calcário
Devoniano		Folhelhos, folhelhos silticos, siltitos e arenitos, com marcas onduladas e frequentes bioturbações
Siluriano	 	Arenitos feldspáticos grossos, arenitos conglomeráticos e conglomerados quartzosos, arenitos finos intercalados com níveis micáceos e/ou argilosos Formação Alto Garças: conglomerados e arenitos feldspáticos conglomeráticos, arenitos finos a médios Formação Iapó: diamictitos polimíticos capeados por siltitos com seixos
Ordoviciano		

Figura 02 – Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná, com destaque para a Formação Corumbataí, em azul. (modificado de ZALAN et al. 1990 apud CABRAL JUNIOR et al. 2003).



LEGENDA

- Limite de Município
- Contato Geológico
- Falhas
- Diques

- NEOCENOZÓICO**
SEDIMENTOS CONTINENTAIS QUATERNÁRIOS
- Qa Aluviões
 - Qce Depósitos colúvio-eluviais areno-argilosos em topos e rampas de colinas
- SEDIMENTOS CONTINENTAIS TERCIÁRIOS/QUATERNÁRIOS**
- Trci Cascalhos aluviais em terraços elevados
- FORMAÇÃO RIO CLARO**
- Trcc Fácies grossas
 - Trcm Fácies finas
 - Trci Depósitos indiferenciados
- CRETÁCEO SUPERIOR OU PALEÓGENO**
FORMAÇÃO ITAQUERI
- Ktqi Conglomerados, arenitos e lamitos
- MESOZÓICO**
GRUPO SÃO BENTO
- JKsg Formação Serra Geral (basalto)
 - JKb Intrusivas básicas (soleiras, diques)
 - TRJp Formações Pirambóia e Botucatu: arenitos finos, predominantemente eólicos
- PALEOZÓICO**
GRUPO PASSA DOIS (Permiano Superior)
- Pc **FORMAÇÃO CORUMBATAI**: argilitos, folhelhos e siltitos finos arroxeados com intercalações de bancos carbonáticos silicificados
 - Pi Subgrupo Irati: folhelhos pirobotuminosos, calcários e siltitos
- FORMAÇÃO TATUÍ (Permiano Médio-Superior)**
- Ptt Siltitos e arenitos finos
- CARBONÍFERO SUPERIOR (Permiano Inferior)**
- CPI Subgrupo Itararé: sedimentos de textura variada

Modificado de: MELO, 1995



Figura 03- Mapa Geológico da Região

As principais características das unidades estratigráficas são apresentadas na descrição que segue, com especial atenção para os sedimentos permo-carboníferos da Formação Corumbataí, devido à sua importância no abastecimento de matérias-primas ao Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

4.1.1 Grupo Tubarão (Permo - Carbonífero) - Subgrupo Itararé e Formação Tatuí

4.1.1.1 Subgrupo Itararé

O Subgrupo Itararé constitui-se na unidade mais antiga da Bacia do Paraná na área de estudo, e ocorre no setor leste (folhas Araras e Limeira). Excepcionalmente, ocorre também entre Rio Claro e Piracicaba, devido ao fenômeno de soerguimento local (Domo de Pitanga).

O Subgrupo Itararé no Estado de São Paulo apresenta uma gama de associações litológicas, que se sucedem vertical e horizontalmente, predominando litotipos como arenitos de granulação variável, arcósios, conglomerados, diamictitos, tilitos, siltitos, folhelhos e ritmitos (IPT 1981).

Segundo RAMOS & FORMOSO (1975) os argilominerais predominantes são illita, clorita, sendo as caulinitas restritas a alguns lobos deltáicos e as esmectitas ao topo das unidades. Um dos principais fatos que caracteriza a unidade é o registro de eventos glaciais, tipificados por rochas como diamictitos, lamitos e ritmitos com seixos pingados e de cores acinzentadas escuras.

4.1.1.2 Formação Tatuí

As rochas permianas da Formação Tatuí ocorrem na porção leste da área estudada, nos mesmos domínios do Subgrupo Itararé, bem como na estrutura do Domo de Pitanga, entre os municípios de Rio Claro e Piracicaba.

A unidade, que marca o início do período pós-glacial, inclui depósitos marinhos costeiros, com estratificação plano-paralela e é composta predominantemente por siltitos (90%). Os níveis argilosos apresentam clorita e illita (RAMOS & FORMOSO, 1975) e são explorados para fins cerâmicos. Entretanto, na área do Pólo de Santa Gertrudes, a sua utilização ainda é restrita à produção de blocos cerâmicos e telhas. Ocorrem também siltitos arenosos e arenitos finos, ocasionalmente apresentando concreções de calcários e sílex. Apresenta-se com coloração vermelha na base e esverdeada na parte superior.

4.1.2 Grupo Passa Dois (Permo-Carbonífero)- Formações Irati e Corumbataí

Na área em questão, as unidades do Grupo Passa Dois ocorrentes são as formações Irati e Corumbataí. A primeira subdivide-se em membros Taquaral e Assistência, apresentando, neste último membro, importante camada de calcário que é minerada para corretivo de solos agrícolas. A Formação Corumbataí, por sua vez, compreende os pacotes argilosos de interesse para a indústria de placas cerâmicas esmaltadas.

4.1.2.1 Formação Irati (Pi)

A sua parte inferior, denominada de Membro Taquaral, constitui-se de folhelhos silticos escuros a siltitos com níveis conglomeráticos (BARBOSA & GOMES, 1958; HASHIRO, 1991). Vários conteúdos fósseis, como fragmentos de ossos, espinhas, escamas e dentes de peixes foram identificados nesta litofácies. Acima, situa-se o Membro Assistência, formado por rochas carbonáticas dolomitizadas (2 a 5m) encimadas por ritmitos formados por intercalações de folhelhos pirobetuminosos e calcários dolomíticos. Estes ritmitos alternam-se com calcários dolomíticos silicificados.

A sedimentação da Formação Irati é de plataforma, de mar epicontinental com três ciclos regressivos-transgressivos, relacionados à transgressão pós-glacial na bacia do Paraná (HACHIRO, 1991). O *mesossauros* é o conteúdo fóssil mais importante e típico da formação.

Mineralogicamente destacam-se os argilominerais (illita, clorita e camadas mistas de illita-esmectita), sílex e pirita (fácies argilo-carbonáticas) e dolomita, calcita, calcedônia e sílex (fácies carbonática).

4.1.2.2 A Formação Corumbataí

De acordo com MEZZALIRA (1959), o termo Corumbataí como entidade estratigráfica apareceu, pela primeira vez, no Relatório da Comissão Geográfica e Geológica de São Paulo, referente ao ano de 1916, para designar os “xistos argilosos e fossilíferos com calcário e xisto betuminoso”. Em tal sentido, equivalia antes ao Grupo Passa Dois que à Formação Estrada Nova, nome que WHITE (1908) reservara para os folhelhos cinzentos e variegados situados acima da Formação Irati e abaixo das camadas areno-argilosas vermelhas, na Serra Geral em Santa Catarina.

SANFORD & LANGE (1960) adotaram a denominação Corumbataí em São Paulo como sendo equivalente da parte superior do Serra Alta e à inferior do Teresina. Entretanto, como observa LANDIM (1970), nota-se no esquema de correlação apresentado por esses dois autores, que o confronto é com as formações Serra Alta, Teresina e base do Serrinha. Esta correlação foi adotada por SCHNEIDER *et al.* (1974) em sua revisão estratigráfica da Bacia do Paraná.

Modificações faciológicas e de coloração, esta última feição devido, provavelmente, ao caráter mais oxidado dos sedimentos, foram elementos utilizados para especificar de Formação Corumbataí o topo da seqüência permo-carbonífera na porção nordeste do Estado de São Paulo.

A Formação Corumbataí (Pc), aflora continuamente desde o divisor de águas dos rios Tietê e Piracicaba até próximo ao limite com Minas Gerais exceto quando interrompida por *sills* de diabásio ou falhas.

A formação apresenta-se com espessura máxima da ordem de 130 metros, que se reduz para norte, até se anular próximo ao limite com Minas Gerais, recobrando-se em discordância pela Formação Pirambóia.

Na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, região-tipo, onde ela tem sido mais estudada (ALMEIDA & BARBOSA, 1953; BARBOSA & GOMES, 1958; LANDIM, 1970) a Formação Corumbataí em sua parte inferior apresenta siltitos, argilitos e folhelhos cinzentos a roxo acinzentados nos afloramentos, podendo possuir cimentação calcária e lembrando a Formação Serra Alta. Segue-se uma sucessão de camadas siltosas, ritmicamente alternadas com lâminas ou delgadas camadas cuja litologia varia entre argilosa e arenosa fina, tanto vertical quanto horizontalmente. As cores vermelhas e arroxeadas passam a predominar nas partes média e superior da formação, onde também se apresentam lentes e bancos calcários com até cerca de meio metro de espessura, bem mais escassos, porém, que ocorrências semelhantes da Formação Teresina na região de Fatura. Essas rochas podem ser oolíticas, ricas em conchas de pelecípodes, podem apresentar estromatólitos e acham-se freqüentemente silicificadas.

Como estruturas sedimentares observa-se estratificação plano-paralela, cruzada de baixo ângulo, estruturas flaser, estratificação rítmica, marcas onduladas, fraturas de ressecamento, brechas intraformacionais e gretas de contração.

A Formação Corumbataí jaz em concordância sobre a Irati, mas seu contato com a Formação Pirambóia é por discordância erosiva, correspondente à destruição de espessura não estimável de suas camadas. O adelgaçamento a Formação Irati na zona

norte da Depressão Periférica, a Formação Corumbataí passa a repousar em discordância erosiva sobre o Grupo Tubarão, separando-os uma zona conglomerática, rica em seixos de sílex, com 1,30 m de espessura (LANDIM, 1970). A terminação em bisel, das camadas do Grupo Passa Dois junto à borda nordeste da Bacia do Paraná e seu recobrimento pela Formação Pirambóia, indica a existência de uma ligeira inconformidade angular não perceptível em afloramentos, mas reconhecível em escala regional, assinalando uma importante descontinuidade na bacia equivalente à passagem das eras.

A Formação Corumbataí é relativamente rica em fósseis, predominando pelecípodes, muitos dos quais também reconhecíveis na Formação Teresina e Membro Serrinha. Também ocorrem ostracodes, conchostráceos, peixes e restos vegetais, incluindo fragmentos de troncos de Cordaitales, de apreciável tamanho. MENDES (1952) apresentou uma revisão dos pelecípodes, tendo reconhecido três zonas malacológicas no vale do rio Corumbataí. Em 1959 esse autor reportou-se à presença de alguns desses pelecípodes em outras regiões da Bacia do Paraná, fora de São Paulo.

Embora a flora e fauna fósseis da Formação Corumbataí só permitam atribuir-lhe idade não mais nova que o Permiano, os estudos palinológicos de DAEMON & QUADROS (1970) justificam datá-la do Kazaniano. De resto, a identificação de tetrápodes e répteis na Formação Rio do Rasto, mesmo em seu membro mais alto (Morro Pelado), pertencentes ao topo do Permiano Superior (Tartariano), é mais uma confirmação de que a deposição do Grupo Passa Dois encerrou-se com o Paleozóico.

As mesmas controvérsias acima apontadas sobre os ambientes de deposição das formações Serra Alta, Teresina e Membro Serrinha estendem-se à Formação Corumbataí em São Paulo, para a qual muitos argumentos têm sido alinhados a favor ou contra ambientes marinhos de deposição. Se muitas estruturas sedimentares sugerem condições litorâneas sob domínio de correntes de maré, outras seriam compatíveis com ambientes como o lacustre ou outros (LANDIM, 1970).

A completa ausência de restos de fósseis de origem comprovada e exclusivamente marinha no topo do Grupo Passa Dois é pelo menos, um forte argumento contrário ao tipo de ambiente marinho franco para sua acumulação.

SCHNEIDER *et al.* (1974) consideram a parte inferior da formação como tendo sido depositada em ambiente marinho de águas profundas, e parte superior como depositada em águas rasas em condições climáticas oxidantes, sob influência de marés, com freqüentes avanços progradacionais de sedimentação litorânea. GAMA JR. (1979) propôs um modelo de sedimentação para o grupo que, de acordo com as características

faciológicas da Formação Corumbataí, tratam-se de planícies de maré relacionada a um sistema deltáico, interpretando-se às vezes como depósitos “*offshore*”, sendo admitidas condições mais continentais para o topo. SOUSA (1985) distingue oito fácies e cinco subfácies, que levaram à caracterização de depósitos de alto mar e face de praia (“*shoreface*”), e de planície de maré (“*tidal flat*”). Foram também diagnosticados depósitos de lagunas e barras de maré de ocorrência restrita. Assim sendo, a sedimentação da Formação Corumbataí teria ocorrido preferencialmente em zona de transição entre alto-mar e face de praia, sendo sua deposição marcada por flutuações do nível do mar, em condições mais oxidantes do que a Formação Estrada Nova (SOUSA, op. cit.). Para RONH & LAVINA, (1993), a deposição da Formação Corumbataí deve corresponder a condições de águas gradativamente mais rasas ou ambientes costeiros influenciados por tempestades.

Diversos trabalhos mais recentes relativos a Formação Corumbataí tem sido produzidos no âmbito da linha de pesquisa de “Qualidade em Cerâmica” pela Unesp-Rio Claro. Entretanto, a maioria dos trabalhos apresenta novas contribuições estratigráficas apenas localmente, não modificando os estudos anteriormente tratados. Contudo, destaca-se os estudos de CHRISTOFOLETTI (2003) que agrupa os sedimentos da Formação Corumbataí, no âmbito do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, em várias assembléias faciológicas, agrupadas em duas associações de litofácies cerâmicas mapeáveis, a saber: associação silto-argilosa na base e silto-arenosa no topo.

Os principais minerais das rochas pelíticas da região são quartzo, illita e hematita, em teores variados, acompanhados ou não por diferentes quantidades, na dependência da posição estratigráfica ou estado de alteração, de caulinita, esmectitas, clorita, interestratificados, muscovita, albita, goethita e, mais raramente, carbonatos, feldspato potássico, fosfatos, leucoxênio e magnetita.

4.1.2.3 Formação Pirambóia (TrJp)

CAETANO CHANG (1993) constatou que a Formação Pirambóia é formada predominantemente por sedimentos tipicamente eólicos e subordinadamente flúvio-eólicos, depositados em ambiente desértico. A sucessão sedimentar estudada revelou, num estágio inicial, a predominância de depósitos associados à formação de dunas.

A litologia da Formação Pirambóia revelou um pacote mais argiloso, inferior, intercalado com lamitos arenosos, de cores em tons variáveis como amarelo, roxo, vermelho e verde. A parte superior apresenta bancos de arenitos, lamitos e argilitos

arenosos repetidos periodicamente. Como estruturas sedimentares estas rochas caracterizam-se por apresentarem estratificação cruzada de médio a grande porte e estratificação plano-paralela.

4.1.2.4 Formação Botucatu (Jkb)

A Formação Botucatu é composta por arenitos eólicos de coloração avermelhada, que originalmente cobriam uma superfície estimada de 1.300.000 km², constituindo o maior deserto já existente na superfície da Terra (ALMEIDA, 1964). Do ponto de vista paleontológico, com exceção aos icnofósseis, não há fósseis na Formação Botucatu, o que tem sido considerado uma consequência do ambiente desértico.

“Os arenitos possuem granulação fina a média, uniforme, com boa seleção de grãos foscos com alta esfericidade. Exibe estratificação cruzada tangencial de médio a grande porte, característica de dunas caminhanteres. Localmente, sobretudo nas partes mais baixas do pacote, intercalam-se arenitos de deposição subaquosa. Constituem corpos lenticulares de arenitos heterogêneos, de granulação média a grossa, passando a arenitos conglomeráticos, cujos seixos são, na maioria, de quartzo e quartzito”. (IPT, 1981).

4.1.2.5 Formação Serra Geral e Intrusivas Básicas

Além de rochas vulcânicas basálticas localizadas, diversas intrusões ígneas são encontradas instaladas nas formações mais antigas, sobretudo em sedimentos das formações Irati e Corumbataí, afetando sobremaneira a exploração e lavra das argilas da Formação Corumbataí. As interferências podem ser diretas, a ponto de recortar os sedimentos de uma mina e inviabilizar algumas frentes de lavra, ou indiretas, como propiciar calor e circulação de fluidos que alteram a mineralogia e composição química dos sedimentos. Esta interferência pode ser benéfica (quando enriquece em álcalis) ou prejudicial (quando é lixiviante para os álcalis).

4.1.3 Sedimentos cenozóicos - Formação Rio Claro e sedimentos mais jovens

4.1.3.1 Formação Rio Claro (Terciário) (Trcl, Trcc, Trcm, Trci)

A interpretação dos sedimentos neocenozóicos da Formação Rio Claro, segundo MELO (1995) baseou-se na interação da geomorfologia com litoestratigrafia convencional. O autor reconheceu em sua área de estudo cinco níveis planálticos, sendo que a Formação Rio Claro ocorre na área do platô de Rio Claro, onde é mais contínua e na borda leste da Depressão Periférica, com ocorrências mais descontínuas. Apresenta-se no topo das colinas relacionadas aos dois níveis planálticos principais.

A Formação Rio Claro, de idade terciária, foi depositada em ambiente fluvial meandrante, de clima úmido, compreendendo depósitos indiferenciados com lamitos de processos gravitacionais (Trci), cascalhos (Trcc) e areias de canais e barras fluviais (Trcm); areias finas de rompimento de diques marginais e argilas de transbordamento em planície de inundação.

Localmente, dependendo do ambiente deposicional, pode haver predominância de uma ou outra das unidades mencionadas. Assim, em planícies de inundação de sistemas fluviais de baixa energia pode haver predominância de argilas (Trcl); da mesma forma, em sistemas fluviais de maior energia, deposição predominante de areias e cascalhos e, finalmente, lamitos de escorregamento, nas bordas do planalto Atlântico, onde o relevo é mais acentuado.

4.1.3.2 Sedimentos Continentais – Qa, Qce (Quaternários)

Os sedimentos quaternários correspondem a depósitos de materiais que vêm sendo intemperizados desde o final do terciário. Estão presentes sobre arenitos e ausentes em superfícies jovens de aplainamento, pois ainda não houve tempo suficiente para o acúmulo de sedimentos. Propriedades como granulometria dos materiais e estruturas de sedimentação em fundo de lagos descartam a hipótese de origem eólica.

Os sedimentos quaternários presentes na área onde se realizou o estudo correspondem a aluviões em planícies meandrantas e baixos terraços, sendo compostos por cascalhos, areias, argilas e, ocasionalmente, depósitos de turfa. No topo de rampas de colinas amplas ocorrem depósitos de origem colúvio-eluvial areno-argilosos, incoesos e sem estruturas sedimentares, com freqüente nível basal rudáceo.

5 O PÓLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, como é conhecida a região produtora de revestimentos cerâmicos, reúne cerca de 40 plantas industriais de placas cerâmicas esmaltadas para revestimento, produto denominado também de pisos e revestimentos, com produção mensal da ordem de 20 milhões de metros quadrados. O Pólo é responsável por cerca de 50% da produção brasileira dessas placas. Esta produção, somada com a de Santa Catarina e outras produções menores, colocam o Brasil como quarto produtor mundial (IPT, 2003).

A quase totalidade das indústrias do Pólo utiliza o processo denominado “via seca”, cujos corpos básicos (material prensado sem receber esmalte de recobrimento) são fabricados exclusivamente com as argilas da Formação Corumbataí. A exceção fica por conta de poucas unidades que fabricam, por via úmida, placas convencionais e peças especiais, e por via plástica e extrusão, peças artesanais. O abastecimento de argila é feito por cerca de 20 empreendimentos da região, que abastecem ainda alguns empreendimentos fora do Pólo.

O processo **via seca** caracteriza-se pela utilização de massa simples, constituída exclusivamente de argila, que é moída por via seca e, após a umidificação, segue para a prensagem a seco (Figura 04). Da prensagem às etapas finais de produção (decoreção, queima e expedição), o processo é semelhante à via úmida.

O principal tipo de produto produzido pelo Pólo é o B11b², que corresponde a valores de absorção d'água de 6,0 a 10%, mas também são feitos pisos tipo B11a (absorção d'água de 3,0 a 6,0%) e até grês porcelanato (0 a 0,5%). Atualmente utiliza-se a monoqueima rápida, que é feita em fornos do tipo túnel a rolo, onde os pisos passam de forma contínua pelas diversas zonas de pré-aquecimento, de queima e de resfriamento. As temperaturas máximas utilizadas pelas indústrias variam de 1080 a 1150°C, em ciclos de 35 a 45 minutos, sendo que cerca de 15% das empresas já operam ciclos inferiores a 30 minutos.

² Inmetro em acordo com o Centro Cerâmico Brasileiro (CCB).

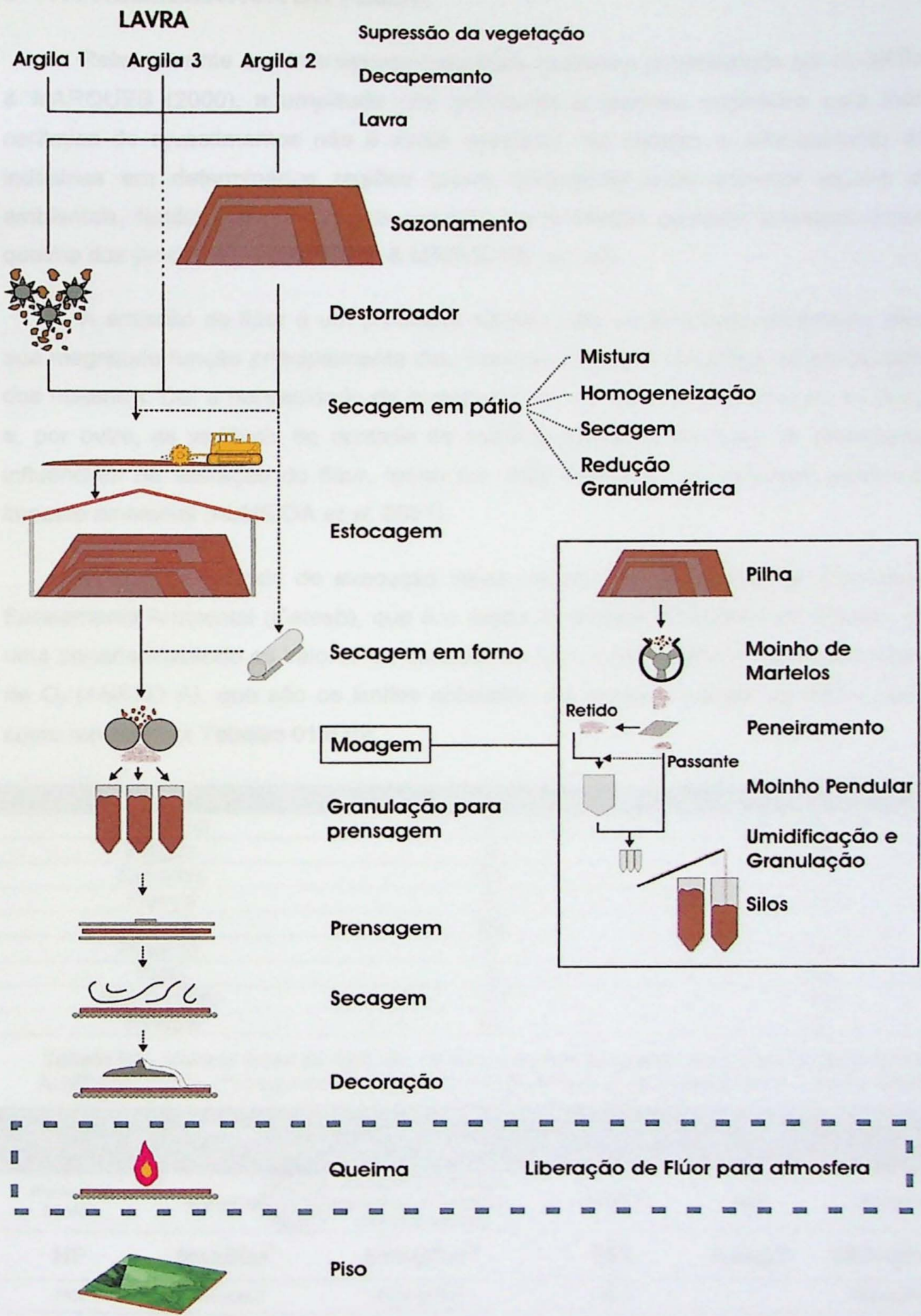


Figura 04 – Processo de fabricação por via-seca, típico do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

6 A PROBLEMÁTICA DO FLÚOR

Relativamente a outros setores industriais, conforme já assinalado por FLORENCIO & MARQUES (2000), a amplitude dos problemas ambientais originados pela indústria cerâmica de revestimentos não é muito relevante. No entanto, o adensamento destas indústrias em determinadas regiões (pólos cerâmicos) pode provocar alguns danos ambientais, fundamentalmente pela emissão de poluentes gasosos liberados durante a queima dos produtos (FLORENCIO & MARQUES, *op. cit.*).

A emissão de flúor é um problema setorial para as empresas cerâmicas, sendo a sua magnitude função principalmente das matérias-primas e condições de processamento dos materiais. Daí a necessidade de investigar, por um lado, os mecanismos de liberação e, por outro, as variáveis de controle de matérias-primas e processo de fabricação que influenciam na liberação do flúor, tendo em vista soluções que permitam reduzir o seu impacto ambiental (ALMEIDA *et al*, 2001).

Durante o período de execução deste trabalho, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), que é o órgão ambiental fiscalizador do Estado, baixou uma portaria limitando os valores de emissão de flúor para $5\text{mg}/\text{Nm}^3$, corrigidos para 18% de O_2 (ANEXO A), que são os limites aplicados em diversos países da União Europeia, como mostram as Tabelas 01 e 02.

País	Valor Limite (mg/Nm^3)	% O_2 ref ^a
Alemanha	5	18
Bélgica	5	18
Espanha	80	-
França	5	18
Grécia	80	-
Holanda	5	18
Itália	5	18
Reino Unido	10*	18
Portugal	50	8

Tabela 01 – Valores limite de emissão de flúor em diversos países da União Europeia (fonte: ALMEIDA, 2001). (*) Segundo FRUTUOSO (1999) o limite é de $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ para o Reino Unido.

Poluentes	Alemanha (TALuft 1986)	Austrália (NSW)	USA (Texas)	Portugal	Espanha (833/75 Ver. 80)
Partículas Sólidas	$50\text{mg}/\text{Nm}^3$	$250\text{mg}/\text{Nm}^3$ (fábricas existentes) $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ (fábricas futuras)	$21\text{mg}/\text{Nm}^3$	5kg/h	$150\text{mg}/\text{Nm}^3$
HF	$5\text{mg}/\text{Nm}^3$	$50\text{mg}/\text{Nm}^3$	95%	0,5kg/h	$250\text{mg}/\text{Nm}^3$
HCl	$30\text{mg}/\text{Nm}^3$	$400\text{mg}/\text{Nm}^3$	95%	-	$460\text{mg}/\text{Nm}^3$
SO_2	500- $1500\text{mg}/\text{Nm}^3$	$100\text{mg}/\text{Nm}^3$	75%	50kg/h	$4300\text{mg}/\text{Nm}^3$

Tabela 02 – Comparação entre as normas sobre emissões gasosas em diferentes países do mundo (fonte: JIMENEZ, 2000).

6.1 O flúor e o homem

O íon fluoreto é fisiologicamente um dos mais ativos e sua ingestão pode originar efeitos benéficos ou prejudiciais, dependendo da quantidade absorvida. A ingestão diária de alguns miligramas pode trazer efeito benéfico, porém se superada certa dose, pode acarretar intoxicação crônica ou aguda. A absorção de flúor pelo organismo pode se dar através da aspiração do ar contaminado ou pela ingestão de alimentos que foram expostos ao flúor e o retiveram. O fluoreto ingerido ou inalado se difunde através dos tecidos celulares do corpo e alojam-se nos ossos e dentes ou é eliminado pelos rins. O efeito tóxico crônico conhecido como fluorose, causa anomalias ou imperfeições (FRAJNDLICH *et al.*, 2001). Em concentrações mais elevadas, o flúor é responsável pelo surgimento, além da fluorose dentária, de lesões ósseas, tais como a endostose (crescimento de protuberâncias internas nos ossos), a exostose (protuberâncias externas) e a osteopetrose (quadro clínico em que os ossos se soldam entre si, paralisando os movimentos) (FRAGA, 1992).

6.2 O flúor e a fauna

O flúor depositado em plantas ou águas entra indiretamente na cadeia alimentar dos herbívoros, que podem apresentar problemas decorrentes dessa ingestão, gerando um aumento na carga natural de flúor no gado, em animais silvestres e mesmo em insetos. Esse aumento pode causar, no gado e em outros herbívoros, a fluorose. Insetos polinizadores podem ter seu comportamento alterado, desestabilizando todo ecossistema (ARNDT *et al.*, 1995).

6.3 O flúor e a flora

As *imissões*³ de flúor são captadas pelas folhas de determinadas culturas vegetais e pode afetar o desenvolvimento das plantas e a produtividade agrícola, fato já notificado na Região por BOSCHI⁴. O flúor na forma gasosa penetra na estrutura foliar, sobretudo através dos estômatos e, em menor quantidade, através das cutículas e lenticelas das ramificações. Os efeitos, que variam desde reduções nos volumes normais de produção vegetal até na morte da planta, relacionam-se sempre às condições de contorno, dependentes do solo, grau de nutrição da planta, nível de emissão, distância da fonte emissora, etc (CETESB, 1998).

³ De acordo com ARNDT (1995), no estudo da poluição, particularmente na literatura alemã, o termo **imissão** se refere àquilo que existe, que está num dado ambiente e que pode *entrar para dentro* de um organismo, representando um risco potencial.

⁴ BOSCHI, A.O. - Informação verbal fornecida em novembro de 2002.

Um estudo realizado pela CETESB em 1993, na região do município de Cordeirópolis, próximo a uma indústria de revestimento, utilizando a espécie vegetal *Dracena alba* como bioindicadora, revelou uma concentração de flúor nas folhas que ultrapassaram o dobro do teor máximo normal, que de acordo com PUSHNIK & MILLER (1990) é de 2 a 20ppm, sendo que para o citado estudo foram encontrados valores de até 68,9ppm.

Segundo WEINSTEIN (1977), os fluoretos são extremamente fitotóxicos, podendo causar danos em espécies sensíveis em concentrações de 10 a 100 vezes menores que outros poluentes atmosféricos e se tornam tóxicos em concentrações menores que 1ppb. Ainda, segundo JACOBSON & HILL (1977), o fluoreto gasoso é a forma mais tóxica para a vegetação se comparado aos fluoretos particulados.

De acordo com ARNDT *et al.* (1995), o fluoreto se comporta, seja no transporte ou na dispersão, de maneira distinta da maioria dos outros poluentes atmosféricos, devido à sua alta reatividade, especialmente na forma de ácido fluorídrico (HF). Dessa maneira, não foi observado, até o momento, transporte à longa distância das fontes emissoras em quantidades significativas deste poluente. Entretanto, em áreas vizinhas às fontes poluentes, são freqüentemente encontradas concentrações de risco para as plantas, nas camadas de ar mais próximas ao solo.

6.4 O flúor na matéria-prima e sua liberação durante a queima

O flúor presente nas massas cerâmicas resulta, em sua grande maioria, da existência de íons fluoreto (F^-) na estrutura dos minerais argilosos, substituindo íons hidroxila (OH^-), por terem tamanhos similares e a mesma valência (FABBRI, 1991). Assim, é particularmente elevada a concentração de flúor nos minerais argilosos e micáceos, nomeadamente na illita e em algumas biotitas. Outros minerais como fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluorapatita ($CaF_2 \cdot 3Ca(PO_4)_2$) apresentam também este elemento na sua composição (ALMEIDA *et al.*, 2001).

De acordo com FRAGA (1992), estudos realizados por RODONOV *et al.* (1974) revelaram que a principal fonte de ocorrência de flúor nas rochas procedentes está associada aos argilominerais. Em média, estatisticamente, o conteúdo de flúor nos argilominerais varia de 0,5 a 1,2%, decrescendo, entre os minerais de mais ampla ocorrência, na seguinte ordem:

GLAUCONITA→HIDROMICA→MONTMORILLONITA→CLORITA→CAOLINITA→HALLOYSITA (RODONOV *et al.*, 1974, *apud* FRAGA, 1992).

Durante o processo de queima do revestimento cerâmico, a temperaturas superiores a 850°C, ocorre a quebra estrutural de alguns desses minerais (SOUZA SANTOS, 1975), resultando na liberação de flúor, sob a forma de íon fluoreto.

A quantidade e a forma do flúor presente nas matérias-primas é um fator determinante na sua liberação (ALEXANIAN *et al.*, 1992). No entanto, não se pôde notar uma correlação direta entre a quantidade inicial deste elemento numa composição cerâmica e a quantidade final liberada, o que sugere a importância de outros fatores no processo de liberação do flúor. De acordo com simulações realizadas em laboratório, ALMEIDA *et. al*, 2001 verificaram que diversas variáveis podem influenciar nessa liberação. A Tabela 03 mostra quais são essas variáveis e sua relativa influência sobre a liberação do flúor.

Variável	Influência na redução da liberação de flúor
Mineralogia – diminuição da cristalinidade dos materiais	• • • •
Diminuição na temperatura de queima	• • •
Diminuição na duração do patamar de queima	• • *
Diminuição da duração do ciclo de queima	• • *
Diminuição do fluxo	• • •
Diminuição do teor de oxigênio	• •
Diminuição do teor de umidade	• • •
Aditivos alcalinos e alcalinos-terrosos	• • •
* - varia de acordo com a massa utilizada	
• - pouco significativo; • • • • - muito significativo	

Tabela 03 – Variáveis que influenciam na liberação de flúor. Fonte: ALMEIDA *et al*, 2001.

O fluoreto está presente na ordem de grandeza de 0,01 a 0,1% na matéria-prima cerâmica. Em estudos de CARVALHO & RIELLA (2003), para cada tonelada seca de material cerâmico (de revestimento ou estrutural) na entrada de um forno, entre 0,15 e 1,8kg é de flúor. Durante a queima o flúor é em parte liberado como ácido fluorídrico (HF) na forma gasosa.

Segundo HIN, 1995, a liberação de fluoretos ocorre entre 450 e 750°C e aumenta bruscamente a partir dos 900°C, o que corrobora com os valores de início de liberação de 500-800°C, com liberação significativa a partir de 850°C, apontados por estudos do Centro de Tecnologia da Cerâmica e do Vidro (CTCV), realizados por ALMEIDA (2000). Os

resultados do CTCV mostram ainda que um elevado teor de vapor de água na atmosfera do forno induz a liberação de fluoreto a temperaturas mais baixas (cerca de 400°C). O íon fluoreto reage rapidamente com o vapor d'água, formando o ácido fluorídrico (HF). À medida que o corpo cerâmico se gresifica, o processo de liberação de fluoretos para a atmosfera vai diminuindo (ALMEIDA *et al.*, 2001).

Trabalhos realizados por FERRARI *et al* (2003a) com argilas da Formação Corumbataí, demonstraram que a emissão de flúor ocorre a partir de 900°C, com liberações significativas até o patamar máximo de queima (1130°C), quando apresenta alguns picos acumulados de liberação, reduzindo acentuadamente ao iniciar o resfriamento (Gráfico 01). Nos dois patamares da curva de queima apresentada no gráfico, a liberação de flúor mais importante é a que ocorre aos 900°C, pois se trata de uma etapa de queima onde ainda não ocorreu a gresificação do vidro e onde ocorre a desoxidrilização das argilas (illita), liberação de OH⁻, possibilitando introduzir variações, em escala laboratorial, seja no ciclo de queima, na composição da atmosfera do forno, na composição das amostras, entre outros fatores, (com vistas à reabsorção do flúor pela massa cerâmica). É importante ressaltar-se que os corpos de prova utilizados para o estudo não possuíam a camada de decoração, ocorrendo dessa forma a liberação de gases ainda no patamar de queima. Também é preciso dizer que o tempo de queima adotado não corresponde ao utilizado pela indústria e foi utilizado um forno estático, não um forno rolo.

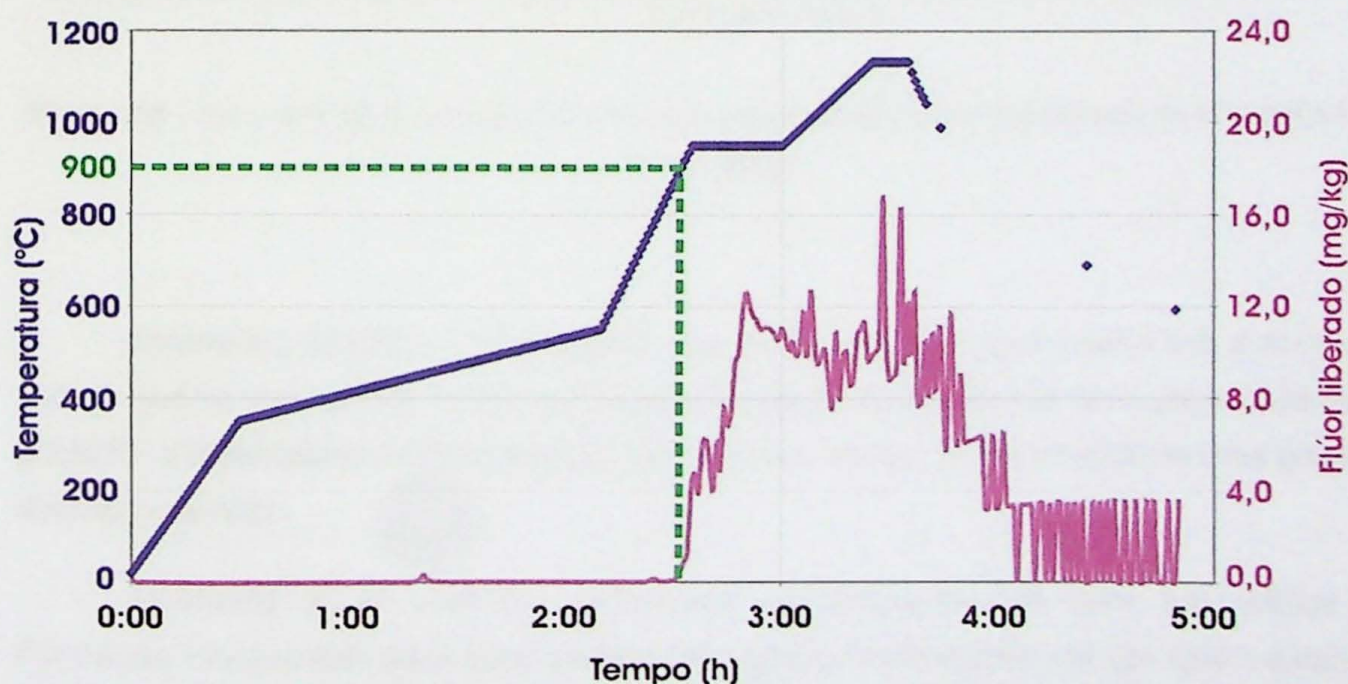


Gráfico 01 – Curva de queima com determinação simultânea do teor de flúor emitido, destacando em verde a temperatura de início da emissão (modificado de FERRARI *et al*, 2003a)

Num forno túnel a rolo, que é o tipo de forno utilizado na região, o flúor que é liberado do corpo cerâmico reage com o vapor d'água do forno e segue para a chaminé, em contra-corrente com o fluxo gasoso. Dessa forma, os corpos cerâmicos que entram na zona de pré-aquecimento são aquecidos por esses gases que circulam no forno e absorvem e adsorvem parte do HF presente nesse fluxo gasoso (Figura 05). Assim sendo, os corpos cerâmicos seguem para a zona de queima contendo não só o flúor que já estava presente em sua composição inicial, mas também o que foi acrescido na fase de pré-aquecimento (ALMEIDA *et al.*, 2000). O ciclo de liberação e circulação do flúor dentro de um forno é representado esquematicamente na Figura 05.

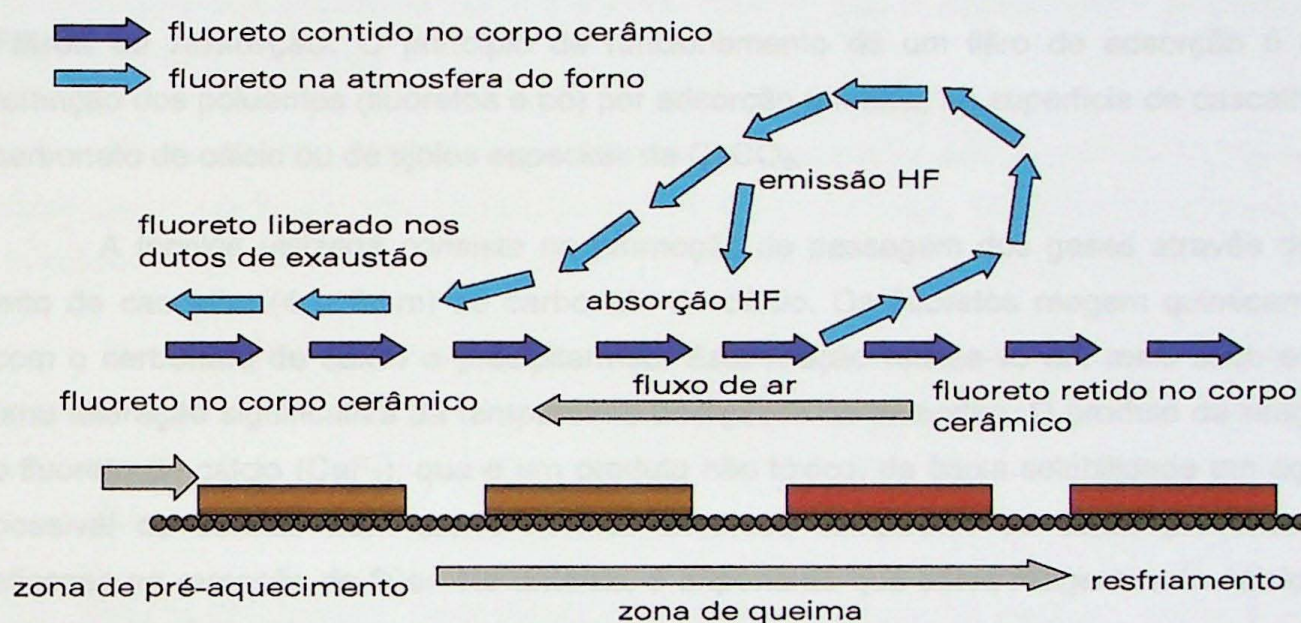


Figura 05 – Esquema de circulação do flúor dentro de um forno túnel (modificado de FRAJNDLICH *et al.*, 2002)

Entretanto, SEDEJ (1988), aponta que tanto quando o flúor ocorre sob a forma de fluorita quanto quando ele ocorre em argilominerais, a temperaturas de queima superiores a 900°C, a estabilidade térmica desses compostos é menor, o que condiciona uma possível liberação de flúor.

FERRARI *et al.* (2003b), verificaram concentrações de flúor nos siltitos da Formação Corumbataí para duas jazidas da região, encontrando valores que variam de 112 a 1433mgF⁻/kg, atingindo valores próximos à 5000mgF⁻/kg nas camadas abundantemente fossilíferas.

Estima-se através de cálculos teóricos citados por CARVALHO & RIELLA (2003) e informações de BOSCHI⁵, que os teores de flúor liberados na queima de revestimentos cerâmicos no Pólo de Santa Gertrudes variam em torno de 30 a 90mg/Mm³.

6.5 Técnicas de controle de emissões fluoretadas

As técnicas de controle de emissões gasosas podem ser agrupadas em medidas de “fim de linha” e ajustes no processo de produção. No primeiro caso, os principais filtros utilizados atualmente para promover a purificação das emissões gasosas, de acordo com DIAS (2000) e JIMENEZ (2000), são:

Filtros de Adsorção: O princípio de funcionamento de um filtro de adsorção é o da retenção dos poluentes (fluoretos e pó) por adsorção química, na superfície de cascalho de carbonato de cálcio ou de tijolos especiais de CaCO₃.

A técnica utilizada consiste na promoção de passagem dos gases através de um leito de cascalho (4 a 6mm) de carbonato de cálcio. Os fluoretos reagem quimicamente com o carbonato de cálcio e precipitam-se. Esta reação realiza-se em meio seco e sem uma alteração significativa da temperatura dos gases de exaustão. O produto da reação é o fluoreto de cálcio (CaF₂), que é um produto não tóxico, de baixa solubilidade em água e possível de colocar num aterro normal. Diversos compostos de cálcio provaram ser eficazes na remoção do flúor. No entanto, é importante que estes reagentes de cálcio não sejam solúveis em água.

Tratamento por Via Seca e Filtros de Manga: o tratamento dos gases ácidos procedentes do forno consiste essencialmente na injeção de um reagente sob a forma de pó seco, num reator vertical. O pó reage com o flúor e segue para a unidade de filtração, que é constituída por mangas de material filtrante (normalmente feltro de poliéster) agrupadas em conjuntos.

Para permitir uma elevada eficiência, os grupos de mangas filtrantes são limpos sucessivamente por jatos de ar comprimido controlados por válvulas magnéticas e injetores tubulares. Os jatos de ar comprimido provocam um súbito aumento de pressão causando, por alguns instantes, uma inversão no sentido de passagem do ar pelo tecido filtrante, bem

⁵ BOSCHI, A.O. – Informação verbal fornecida em outubro de 2003.

como a distensão da manga, dando origem à desagregação e queda do bolo de poeira que se tinha formado na sua superfície exterior.

Filtros de Coluna de Lavagem: Nos sistemas de lavagem, os poluentes são absorvidos através de um líquido de lavagem, ao qual é adicionado pó de carbonato de cálcio ou uma solução de hidróxido de sódio.

O sistema de coluna de lavagem é altamente eficiente na remoção, não só dos poluentes gasosos como HF, HCl, SO₂, mas também de partículas. Quando comparado com o sistema de adsorção, a principal vantagem da coluna de lavagem é a capacidade de remover diversos poluentes em simultâneo, mesmo que a concentração dos poluentes varie durante a operação.

Os reagentes comumente utilizados na depuração são o carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e óxido de cálcio.

É necessário dizer que a aplicação destes processos gera resíduos sólidos (caso dos sistemas de tratamento por via seca) ou, o que é pior, efluentes líquidos (caso da via úmida), para os quais necessita-se equacionar um destino adequado (alguns incluindo o seu tratamento).

Dessas alternativas, descarta-se a de filtros de coluna de lavagem, por envolverem geração de efluentes líquidos, que são mais difíceis de serem manejados até a destinação final. A eficiência desses processos é comprovada, sendo que o filtro manga ainda tem a vantagem de ser mais simples e ter menor custo de implantação e operacional.

6.6 Retenção de flúor por modificação no processo: o caso dos aditivos que promovem a retenção de flúor

No caso de promover a redução do teor de flúor liberado no processo de fabricação, são cabíveis uma série de medidas, que vão desde a substituição da matéria-prima, aditivação da mesma, ajuste de fornos e outras medidas conforme apontadas na Tabela 3. O caso aqui estudado restringe-se ao estudo de incorporação de aditivos à matéria-prima, pois a troca da mesma não se constitui em uma hipótese viável no momento. Os demais ajustes (temperatura, umidade, etc.) não foram estudados, mas são possibilidades que devem ser consideradas, mesmo porque não são excludentes ao uso de aditivos.

De acordo com estudo feito por DONDI *et al.* (1997), verificou-se que argilas com maior teor de liberaram menor quantidade de flúor do que argilas sem carbonatos.

Seguindo essa linha de estudos, ALMEIDA *et al.* (2001) utilizaram-se de carbonato de cálcio e dolomita, como aditivos controladores da massa cerâmica. Mostrou-se que estes aditivos podem reagir com o flúor formando compostos, como o fluoreto de cálcio, que são estáveis às máximas temperaturas de queima atingidas no processo cerâmico. Esse procedimento já foi testado eficazmente por algumas indústrias cerâmicas européias (FRAJNDLICH & RIELLA, 2002).

7 TRABALHOS EXECUTADOS

Foram executados trabalhos de campo para coleta de amostras, entendimento do setor mineiro-cerâmico da região e confecção do mapa de uso e ocupação de terras e localização dos empreendimentos produtores de revestimentos da região. A etapa seguinte foi a preparação de amostras e realização de ensaios. Paralelamente, foi feito o mapa de uso e ocupação de terras através de interpretação de imagem de satélite. Por fim, concentrou-se na etapa de escritório, que consistiu na interpretação e organização dos resultados obtidos, bem como a elaboração desta monografia.

7.1 Amostragem

A aquisição de amostras para o trabalho foi realizada em duas etapas, com diferentes abordagens. A primeira foi feita na jazida pretendendo-se com isso ter uma amostra da matéria-prima *in situ*, a fim de se identificar possíveis variações no teor de flúor nas diferentes bancadas da própria jazida. A segunda etapa consistiu na coleta sistemática do material, já moído, na planta de moagem, no intuito de se coletar uma amostra mais próxima possível do que podemos chamar de padrão utilizado pela empresa, para se estudar o teor de flúor e a quantidade liberada durante o processo. A Figura 06 mostra o fluxograma da coleta de amostras até a realização dos ensaios.

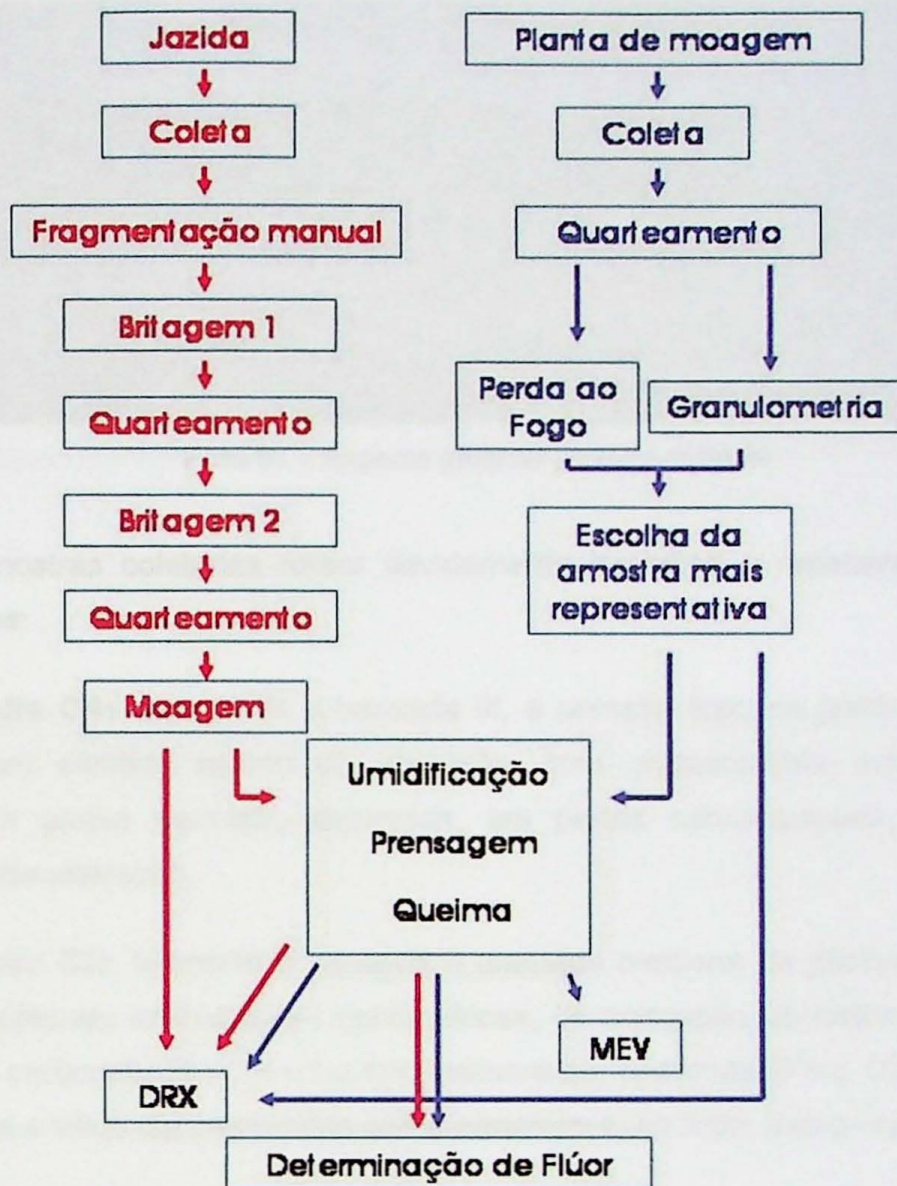


Figura 06 – Fluxograma do procedimento de amostragem e ensaios

7.1.1 Coleta da amostras da jazida

A empresa onde foram realizados os estudos utiliza material proveniente de uma única jazida, com três frentes de lavra diferentes que correspondem a três horizontes estratigráficos contíguos (Foto 01), que são extraídos separadamente e depois misturados em proporções iguais no “destorroador” (britador primário). Essa jazida situa-se estratigraficamente no topo da Formação Corumbataí. Foi coletada e composta uma amostra para cada uma das três diferentes frentes lavradas. Coligiu-se ainda uma amostra composta pelos diversos níveis estratigráficos da jazida, e uma amostra do nível rico em fósseis, denominado na literatura de “bone bed”.



Foto 01 – Aspecto geral da jazida estudada.

As amostras coletadas foram devidamente descritas e receberam as seguintes denominações:

Amostra CA: representa a bancada III, a camada topo da jazida. Corresponde a um siltito com elevado estado de alteração, com granulometria argilo-arenosa fina, coloração em partes vermelho-alaranjada, em partes esbranquiçada, com estruturas obliteradas pela alteração.

Amostra CB: referente à bancada II (camada mediana da jazida). Constitui-se de siltitos apresentando intercalações centimétricas, de coloração vermelha, com ocorrência de camadas carbonáticas e, menos freqüentemente, arenosas (Foto 02a). Observam-se leitos maciços e leitos com estruturas plano-paralelas e, no topo, *micro-humockys*.

Amostra CC: correspondente a bancada I (base da lavra). Nesse horizonte ocorrem intercalações de siltito com arenitos finos (Foto 02b), sendo o horizonte mais arenoso da jazida.

Amostra SP: Amostra composta pelos diversos níveis da jazida, na tentativa de reproduzir uma amostra que representasse o todo da jazida. É importante lembrar que os níveis mais “anômalos” localizados foram evitados, propositadamente.

Amostra BB: Corresponde ao nível fossilífero, também chamado de *bone-bed*, que se encontra próximo à base da bancada II. Trata-se de um nível de siltito argiloso, com intercalações carbonáticas e arenosas. Dentre os fósseis observam-se escamas e fragmentos de dentes de peixe, além de fragmentos não identificáveis.

O posicionamento de cada uma dessas amostragens, bem como a coluna estratigráfica da jazida pode ser visto na Figura 07.

Buscou-se uma amostragem representativa das camadas de interesse, através da coleta randômica de amostras na frente de lavra e pilha de minério.

Efetou-se a coleta sistematizada nas pilhas de material detonado das três diferentes frentes, de aproximadamente 8 quilos de amostra, para as amostras **CA**, **CB** e **CC**. As amostras **SP** e **BB** foram coletadas na própria frente, sendo que para amostra **BB**, além da identificação visual dos fósseis, utilizou-se como critério os níveis que apresentavam respostas maiores ao cintilômetro, uma vez que perfis cintilométricos realizados em diversos pontos da mina mostraram que há um aumento na contagem quando nos níveis fossilíferos (provavelmente por conta do fosfato).

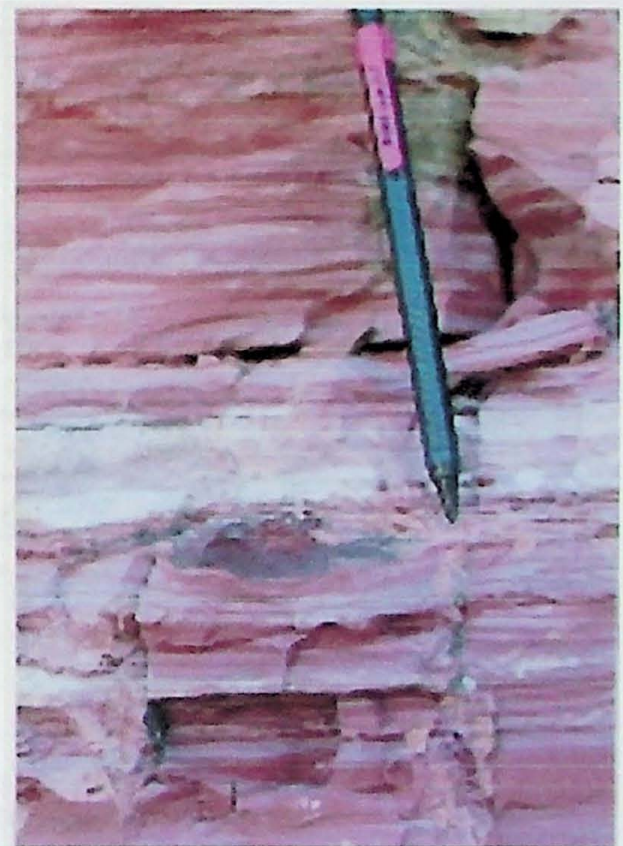


Foto 02 – a) Leitos carbonáticos e arenosos entremeados por níveis de siltito com intercalações centimétricas. b) Detalhe mostrando leitos arenosos (esbranquiçados) intercalados a leitos siltosos (arroxeados).

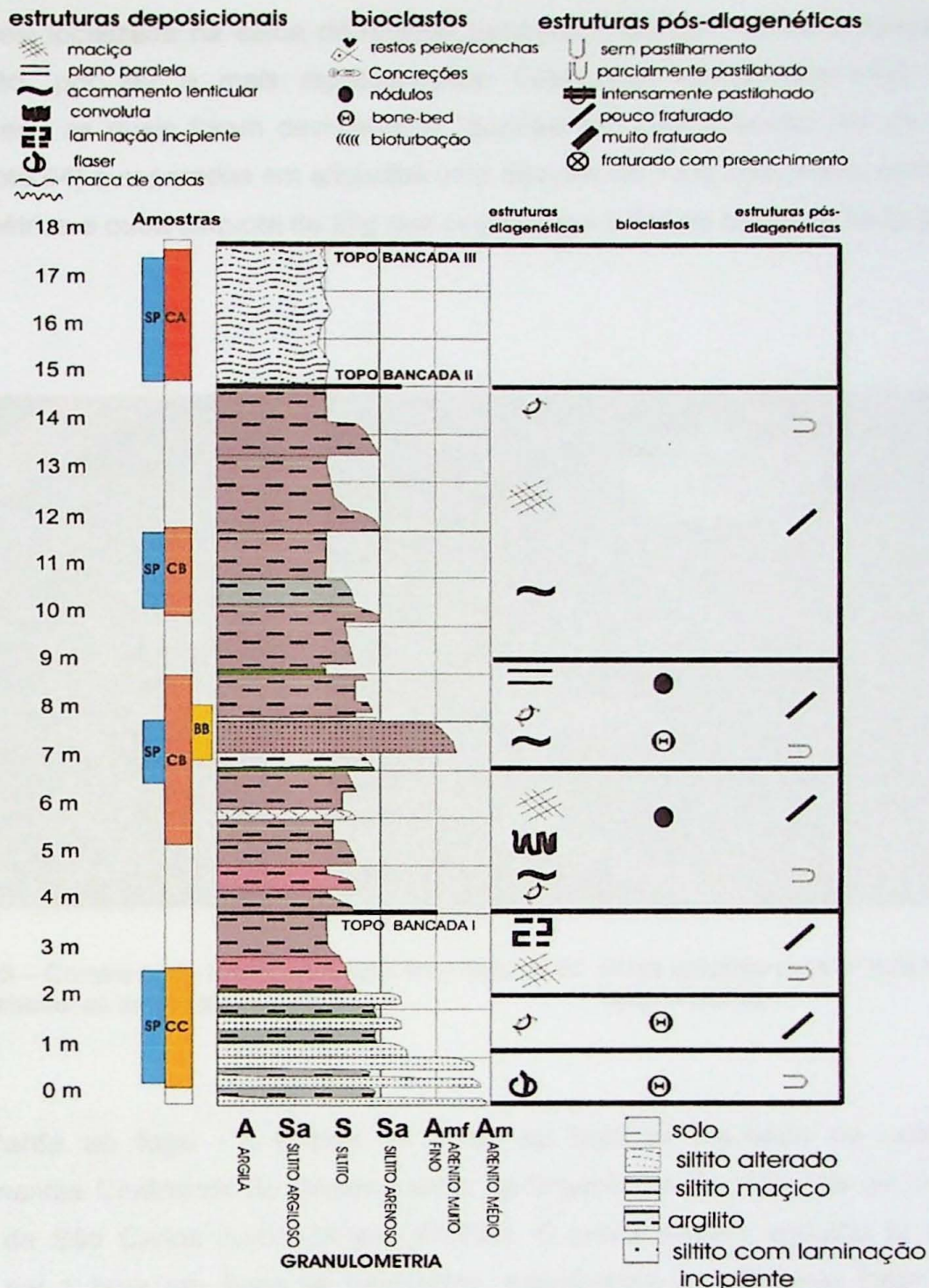


Figura 07 – Coluna estratigráfica da jazida estudada, mostrando os horizontes amostrados, sua granulometria e estruturas (CHRISTOFOLETTI, 2003).

7.1.2 Coleta de amostras na planta de moagem

Numa primeira etapa, foi realizada em uma amostragem sistemática que consistiu na coleta de amostras de argila moída em uma empresa de beneficiamento (planta de moagem). Essa coleta foi realizada da seguinte forma: uma série de 40 amostras com intervalo entre coleta de 1,5 horas. O local escolhido para a realização dessa amostragem

foi a correia localizada na saída do moinho pendular (Foto 03), sendo a amostragem do tipo seção, por ser a mais representativa. Coletou-se aproximadamente 400g por amostragem, as quais foram devidamente “quarteadas” com o auxílio de um separador Jones (Foto 04) e separadas em alíquotas: uma alíquota de 100g que seguiu para a análise granulométrica e outra alíquota de 25g que seguiu para o ensaio de perda ao fogo.



Foto 03 – Correia onde foram coletadas as amostras.

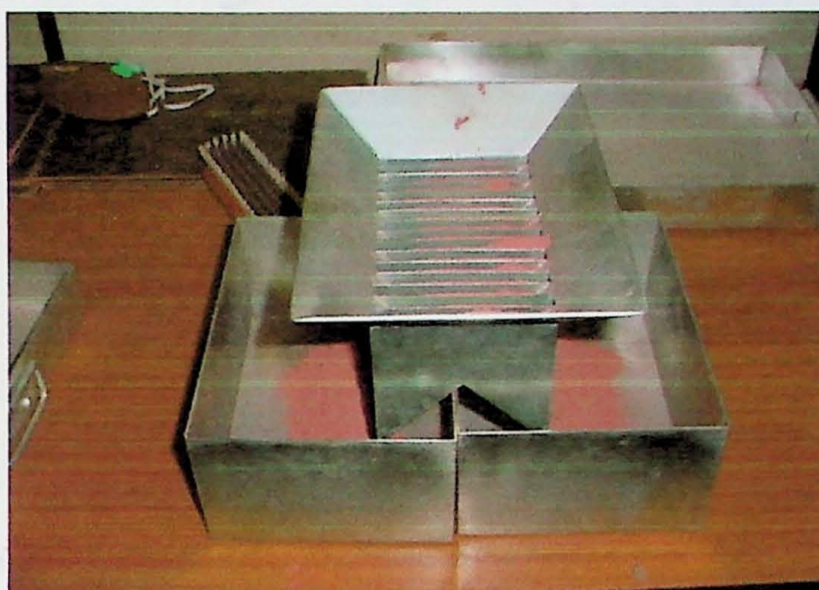


Foto 04 – Separador Jones utilizado para o “quarteamento” das amostras.

Perda ao fogo - o ensaio de perda ao fogo foi realizado no Laboratório de Revestimentos Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LaRC-DEMa-UFSCar). O procedimento adotado foi o seguinte: 1000°C por 1 hora em forno de laboratório. Inicialmente as amostras foram secas em estufa à 110°C, para que não houvesse a interferência da umidade na análise, em seguida as amostras foram submetidas ao ciclo de queima correspondente (30°C/min até 500°C – 25°C/min até 1000°C, com permanência de 20min em 1000°C), com aproximadamente 25g de amostra em cada cadinho. Os resultados obtidos podem ser vistos no ANEXO B.

Ensaio granulométrico - o ensaio foi realizado nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) e seguiu o seguinte método: cerca de 100g de amostra foram peneiradas em um conjunto de 6 peneiras, sob vibração, durante 15 minutos. As peneiras utilizadas têm as seguintes aberturas: 0,42mm, 0,315-0,35mm, 0,246-0,230mm, 0,175-0,177mm, 0,088mm, 0,062mm, <0,062mm. Os resultados obtidos estão listados nos ANEXO C.

Através de comparações da curva granulométrica e dos resultados de perda ao fogo, selecionou-se uma amostra média, que foi quarteada e seguiu para as etapas posteriores. O Gráfico 02 mostra a curva granulométrica média da massa da empresa obtida nas análises.

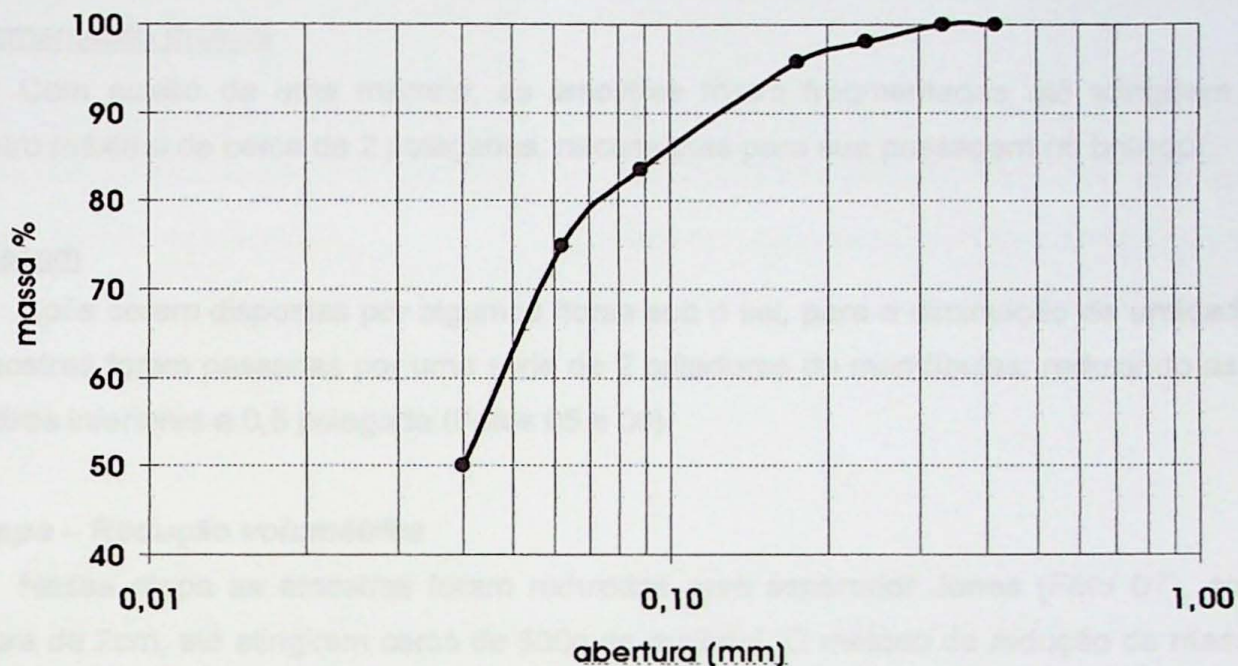


Gráfico 02 – Curva acumulada de distribuição granulométrica média para 60 amostras.

7.2 Preparação das amostras

De posse das amostras, partiu-se para a preparação das mesmas. As amostras coletadas na jazida passaram por um estágio de redução de volume e granulometria, ao passo que as amostras coletadas na planta de moagem apenas sofreram reduções volumétricas, fazendo com que todas as amostras obedecessem a um padrão de granulometria para prensagem. As amostras foram separadas em dois grupos: um para as amostras que seriam analisadas somente *in natura* (CA, CB, CC), e outro das amostras que seriam analisadas também queimadas. A partir destas últimas, confeccionaram-se corpos de prova cerâmicos para que fossem realizados os ensaios de queima. As amostras as quais foram preparadas para a prensagem e queima foram: SP, BB, MT. Ainda, uma alíquota da amostra MT recebeu adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e passou a receber a denominação de MA. As amostras foram preparadas e queimadas nas dependências do Laboratório de Cerâmica do Instituto de Geociências de Rio Claro. A prensagem foi feita no Laboratório da Divisão de Cerâmica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

7.2.1 *Preparação das amostras da jazida*

A preparação das amostras coletadas na jazida obedeceu a três etapas:

1ª. Etapa – Redução granulométrica

a) fragmentação manual

Com auxílio de uma marreta, as amostras foram fragmentadas até atingirem o diâmetro máximo de cerca de 2 polegadas, necessárias para sua passagem no britador.

b) britagem

Após serem dispostas por algumas horas sob o sol, para a diminuição de umidade, as amostras foram passadas por uma série de 2 britadores de mandíbulas, reduzindo-as a diâmetros inferiores a 0,5 polegada (Fotos 05 e 06)

2ª. Etapa – Redução volumétrica

Nessa etapa as amostras foram reduzidas num separador Jones (Foto 07), com abertura de 2cm, até atingirem cerca de 500g de material. O método de redução de massa ou “quarteamento” utilizado foi o não enviezado.

3ª. Etapa - Cominuição

Os 500 gramas de amostra britados foram então moídos num moinho de martelo (Foto 08), com peneira de malha 43.

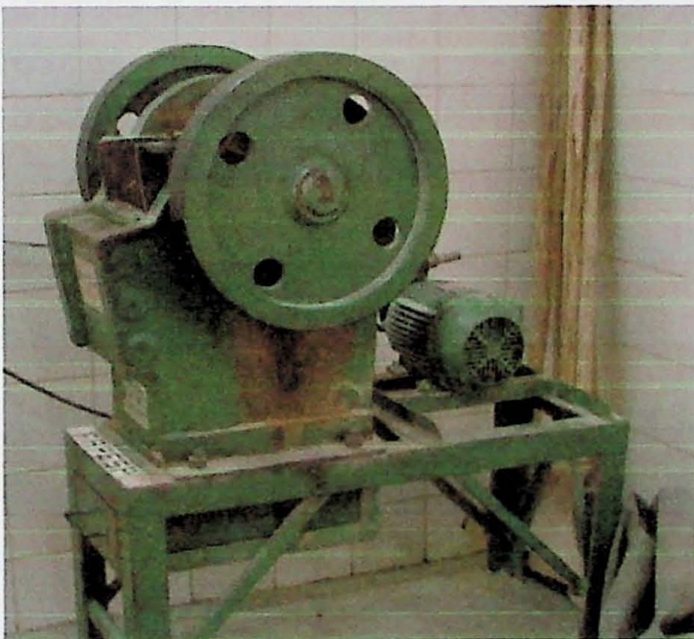


Foto 05 – 1º. britador de mandíbulas.

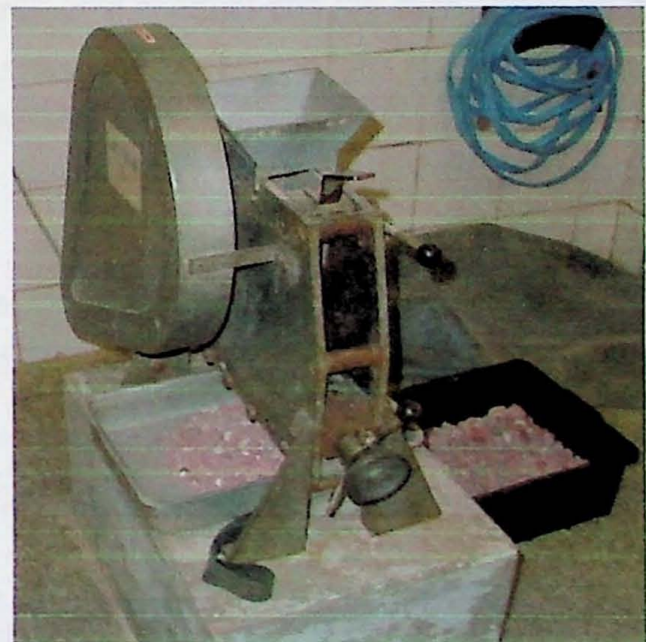


Foto 06 – 2º. britador de mandíbulas

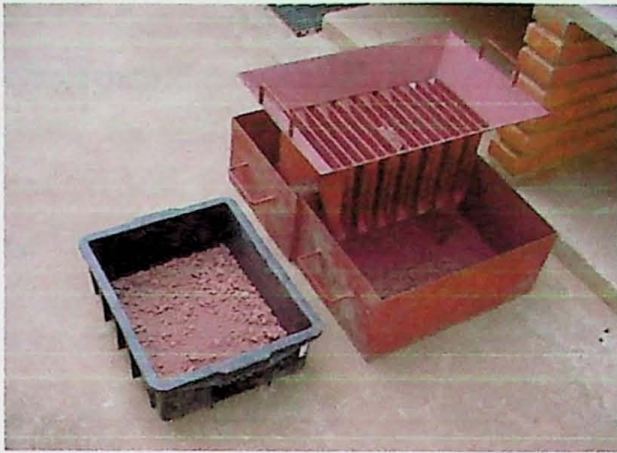


Foto 07 – Moinho de martelos

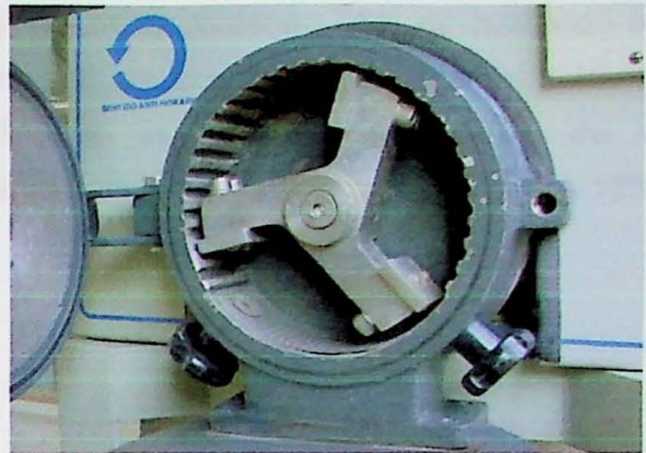


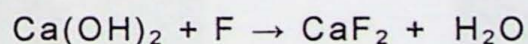
Foto 08 – Separador Jones com abertura de 1".

7.2.2 Umidificação

Para a simulação das condições de umidificação da amostra, foi separada uma pequena alíquota de cada amostra, que foram pesadas, secadas, e pesadas novamente. Pela diferença na pesagem determinou-se a umidade de cada amostra e a partir de então, adicionou-se água na proporção adequada para a obtenção de 10% de umidade, que é o valor adotado pela empresa. A umidificação foi feita distribuindo-se todo o conteúdo da amostra numa bacia, gotejando-se sobre ela o volume de água que foi calculado para a obtenção da umidade desejada e, com as mãos, misturando-a de modo a homogeneizar a umidade. A argila foi então colocada numa peneira com abertura fina (no caso, 0,35mm) e, com as a ajuda das mãos, fez-se com que todo o conteúdo passasse pela malha, repetindo o processo tantas vezes quantas fossem necessárias.

7.2.3 Adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Separou-se uma alíquota de 100g da amostra MT, a qual foi adicionada cal hidratada. A adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ teve por objetivo ligá-lo ao cálcio, formando CaF_2 , pela reação:



Esperando-se com isso que todo ou parte do flúor permanecesse no corpo cerâmico. O CaF_2 , ou fluorita, é um sal insolúvel e aparentemente estável, em condições de queima utilizadas pelas empresas do Pólo, até temperaturas de 1400°C, que é uma temperatura muito superior ao que é praticado pelas indústrias de cerâmica de revestimento do Pólo.

Com esse intuito, foi elaborada uma composição contendo 95% de hidróxido de cálcio hidratado, 4% de filonito (defloculante) e 1% de tensoativo (detergente comum). Essa formulação foi aspergida sobre a amostra, utilizando-se uma pistola de ar comprimido, visando sua umidificação para prensagem, que deveria atingir cerca de 10%, que é o valor utilizado pela indústria.

7.2.4 Prensagem

Depois de umidificadas, 20g de cada amostra (Foto 09) foram pesados em balança analítica e em seguida prensaram-se corpos de prova. A prensa utilizada foi do tipo manual, com molde de 7X2cm (Fotos 10 e 11) e a pressão atingida foi de 300kgf/cm², objetivando-se com isso atingir a densidade de aproximadamente 1,90g/cm³, que é a densidade utilizada pelas empresas da região.



Foto 09 – Amostras umidificadas e pesadas (20g cada), prontas para prensagem.

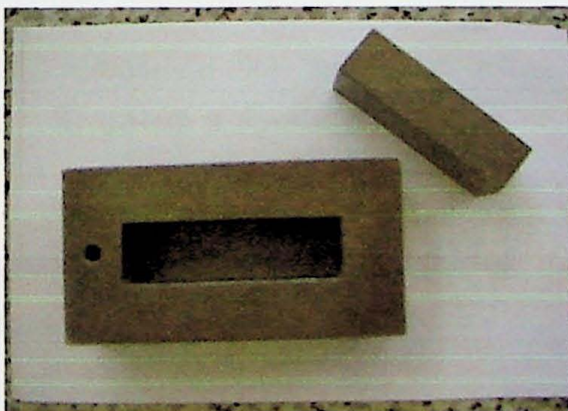


Foto 10 – Molde de prensagem com dimensões de 7X2cm.

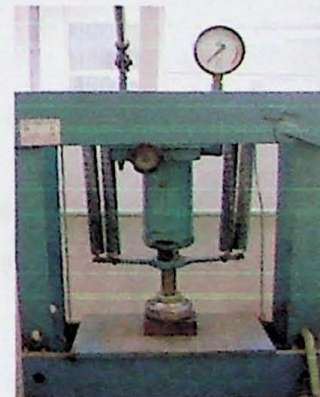


Foto 11 – Prensa hidráulica manual.

7.2.5 Queima

A queima foi realizada em forno de laboratório, queima rápida, modelo Maitec 1200. A taxa de aquecimento utilizada foi de 30°C/min, com primeiro patamar em 700°C por 5min, segundo patamar em 1000°C por 3min, terceiro patamar em 1050°C por 5min e quarto patamar em 1090°C por 7min, com temperatura de resfriamento de 400°C. As amostras foram queimadas individualmente, evitando-se assim possíveis absorções e/ou adsorções de flúor de uma amostra para outro. A foto 12 apresenta os corpos de prova depois da queima.

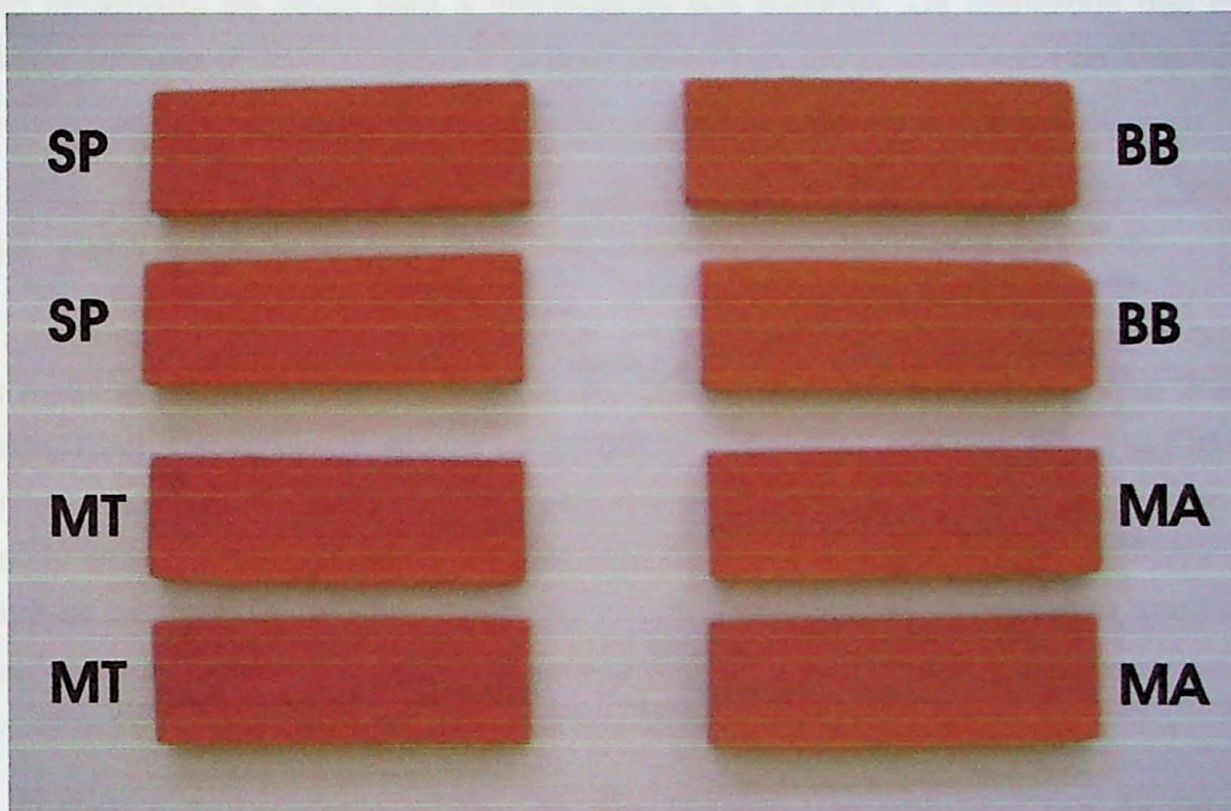


Foto 12 – Corpos de prova queimados.

7.3 Ensaaios e Análises

Foram realizadas análises por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e a análise específica de determinação de flúor em materiais argilosos pelo método do eletrodo seletivo.

7.3.1 Análise por Difração de Raios-X

As análises por difratometria de raios-X foram feitas no laboratório do próprio Instituto. Aparelho utilizado foi um difratômetro Siemens D5000, com Detector Sensível a

Posição (PSD), passo de 0,2s e tubo de Cu.k α . Para interpretação dos resultados foi utilizado o *software* Difrat-plus, fichas PDF2 – Sets 1-51+70-89, editado pelo ICDD, 2001. Os difratogramas podem ser vistos no ANEXO D.

7.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica (LCT). Sua utilização serviu como ferramenta de apoio para a identificação dos minerais. Os resultados das micro-análises pontuais (EDS) realizadas e as imagens obtidas são apresentados no ANEXO E.

7.3.3 Determinação do teor flúor pelo método dos eletrodos seletivos

A determinação do teor de flúor nas amostras foi feita pelo laboratório de química dos materiais do Centro de Tecnologia da Cerâmica e do Vidro de Coimbra, Portugal (LQM-CTCV). O método de análise utilizado foi por eletrodos seletivos (PE 312.116), que permite a quantificação do flúor em matérias-primas e produtos pela leitura obtida com eletrodo específico de flúor, após a solubilização prévia da amostra por fusão. Para tanto, calibra-se o eletrodo específico de flúor em relação a um eletrodo de referência, para várias soluções padrão. Uma vez obtida a reta de calibração, pode-se calcular a concentração de flúor, através da medida do valor da força eletromotriz (f.e.m.).

Para a determinação do teor de flúor liberado nas amostras, que foi feita nas amostras BB, SP, MT e MA, separou-se cada amostra em duas alíquotas, das quais uma foi encaminhada para análise crua e a outra foi prensada e queimada, obtendo-se o valor de flúor liberado calculando-se a diferença entre os valores encontrados.

7.4 Mapa de Uso e Ocupação das Terras

O método utilizado para a elaboração do Mapa de Uso e Ocupação das Terras (ANEXO F) consistiu na aquisição, processamento e interpretação visual de imagem digital ETM+ (*Enhanced Thematic Mapper*) do satélite Landsat-7. Foram utilizadas as cenas 220/75 e 220/76, ambas de 23/03/2001, georreferenciadas pelo programa PCI/EASI/PACE 6.2, reamostradas para a resolução de 15m a partir da fusão da banda pancromática com as demais bandas. Posteriormente, o mosaico das cenas foi transferido para o programa

Spring 3.6.03, desenvolvido pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), juntamente com a base cartográfica, para a elaboração do mapa final, em formato digital. A identificação das categorias de usos e ocupações existentes na área de estudo e delimitação de suas respectivas áreas de ocorrência foram realizadas a partir da interpretação da imagem de satélite e de observações de campo, as quais consistiram na verificação e checagem da interpretação preliminar da imagem de satélite na escala 1:25000.

O mapa engloba todas as coberturas naturais e antrópicas existentes na área de enfoque deste estudo. A caracterização do uso considera o conhecimento da utilização da terra pelo homem e a presença de vegetação natural, alterada ou não. O levantamento do uso e ocupação das terras foi executado digitalmente sobre as imagens, anotando-se os limites das glebas reconhecidas, sendo efetuado controle de campo para ratificação das interpretações. Para a identificação de cada categoria utilizaram-se como parâmetros de diferenciação e individualização a tonalidade, a textura, o porte da vegetação, estrutura e a forma das glebas, limites e outras evidências que fazem convergir para a melhor definição de cada categoria de uso e ocupação. Porém, a ocupação das terras apresenta grande dinâmica espaço-temporal, o que dificulta a atualidade de um trabalho desse caráter. Assim, é importante salientar que entre a época da tomada das imagens (Março de 2001) e os levantamentos de campo certamente ocorreram mudanças nas categorias de uso e ocupação, principalmente em relação às áreas preparadas para plantio ou em pousio. A escala de mapeamento é compatível com os propósitos do projeto e da resolução da imagem, mas não permite contemplar toda a diversidade existente, ficando pequenas propriedades ou glebas, por vezes indistintas, englobadas a áreas maiores ou mais significativas. A Tabela 04 e o Gráfico 03 apresentam os resultados obtidos.

O mapa apresenta ainda a localização dos empreendimentos cerâmicos. Esses empreendimentos foram localizados no mapa final com o auxílio de um GPS (*Global Position System*), com erro de 8m.

- Mata – nesta categoria foram incluídas as matas, capoeiras e as matas-galeria que acompanham os cursos d'água. São categorias de cobertura de porte médio a alto.
- Reflorestamento - refere-se aos povoamentos de florestas plantadas pelo homem em áreas devastadas, sendo as espécies principais o *Eucalyptus* sp e o *Pinus* sp. Alguns pequenos agrupamentos reflorestados ficaram classificados como matas, por sua semelhança com as mesmas.

- Culturas Perenes - culturas perenes são aquelas cujo período entre o plantio e a renovação dos talhões é longo, superior a cinco anos. Essas áreas englobam o cultivo de banana, abacate, mamão, café, culturas anuais, etc. São encontradas principalmente nas proximidades das principais estradas, assim como as demais culturas.
- Culturas Temporárias – são culturas de curta e média duração (via de regra menor que um ano) que, geralmente, necessitam de novo plantio após a colheita. Na área ocorre representada principalmente pelo milho.
- Citricultura – laranja principalmente, mas também limão, tangerina, mexerica, *ponkan* e murcote (os chamados citros). Apesar de considerada uma cultura perene, a citricultura foi classificada numa categoria própria por entender-se que se trata de uma cultura de enorme relevância na economia agrícola paulista, uma vez que em termos de produção vegetal bruta e de área plantada só fica atrás da cana-de-açúcar. Na região corresponde a mais de 40% da agricultura perene.
- Cana-de-Açúcar - a cana-de-açúcar é uma categoria de cultivo semiperene, com corte anual e renovação dos talhões a cada quatro ou cinco anos, em média. As glebas têm geralmente limites retilíneos, com terrenos bem definidos. No entanto, o estágio de desenvolvimento da cultura modifica bastante os padrões de interpretação em imagens de satélite. Com exceção da cana adulta, os padrões individuais apresentam grande variação, sendo reconhecíveis por estarem inseridos no contexto dessa atividade agrícola. Isso implica grande dificuldade para diagnosticar pequenas glebas isoladas, fora das áreas de cultivo intensivo. As principais variações correspondem à cobertura do terreno, que é decorrência dos diferentes estágios de desenvolvimento da cana: talhões em plantio, em crescimento, adulto, queimado para corte, recém-cortados e restos culturais. Esta categoria de cobertura da terra é a mais usual em toda a região, perfazendo quase 45% do total da área.
- Cava de mineração e pátio de secagem – nessa categoria estão inclusas as principais minerações de argila observadas na área. Essas minerações constituem-se geralmente de uma ou mais cavas e um ou mais pátios de secagem, onde é disposto o material extraído para secagem. As cavas apresentam-se na imagem como áreas escuras, com pouca reflexão e os pátios áreas desnudas, com contornos mais ou menos definidos. Por seu caráter temporal dinâmico, algumas minas foram delimitadas diretamente através de tomadas de GPS em campo, sem a correspondência na imagem, por não existirem à época da tomada das imagens.

- Pastagem - nesta categoria estão incluídos os campos antrópicos e todos os tipos de pastagens, com diferentes níveis de manejo. São muito freqüentes em toda a região, ocorrendo nas áreas de ausência de agricultura e de vegetação natural de porte médio a alto.
- Várzea - as várzeas apresentam normalmente vegetação natural, de porte rasteiro a médio, em áreas alagadiças que se desenvolvem nas planícies ao longo dos principais cursos d'água.
- Área urbanizada - correspondendo às áreas com maior densidade de edificações, elas restringem-se principalmente aos núcleos das cidades de Rio Claro, Araras, Cordeirópolis, Santa Gertrudes, Limeira, Ipeúna, Iracemápolis e Charqueada. Construções isoladas ou em pequenos agrupamentos foram associadas a concentrações de edificações no interior de fazendas (sede, barracões, estábulos, etc.), não sendo distinguidas no mapa.

Categoria de Uso e Ocupação	Área em km2	Porcentagem
Cana de açúcar	1.033.740.626	44,6%
Mata	521.650.599	22,5%
Pastagem	388.602.493	16,8%
Área urbanizada	226.495.808	9,8%
Reflorestamento	51.935.286	2,2%
Várzea	23.938.694	1,0%
Culturas perenes	19.620.510	0,8%
Espelho de água	15.564.928	0,7%
Culturas temporárias	12.583.543	0,5%
Citricultura	12.510.980	0,5%
Cava de mineração	4.902.203	0,2%
Pátio de secagem	4.337.163	0,2%
Área total das classes	2.315.882.833	100,0%

Tabela 04– Distribuição das classes de uso e ocupação

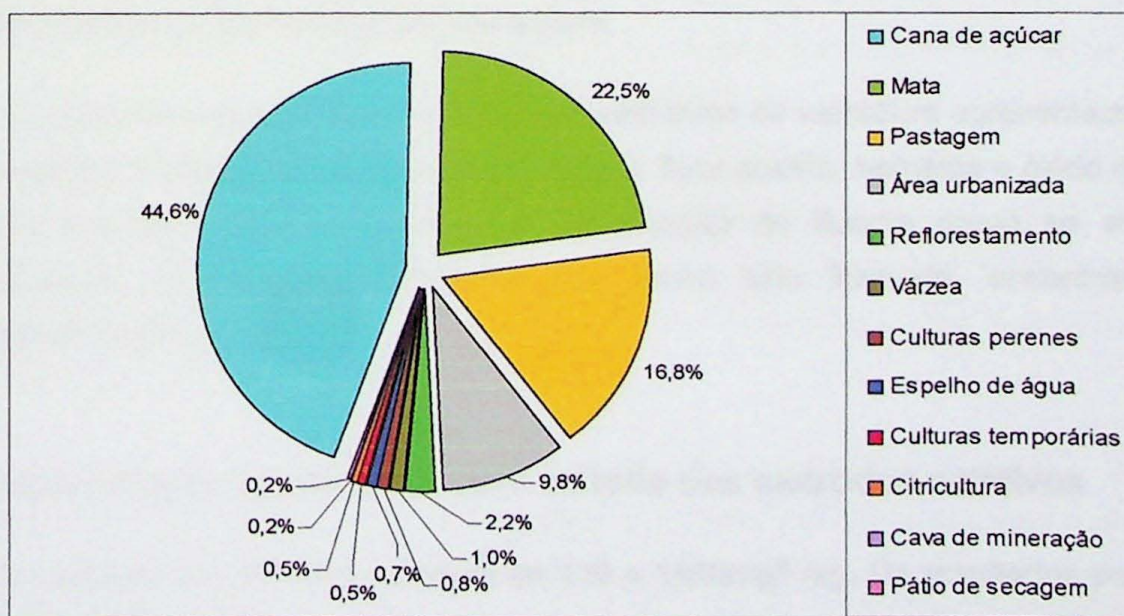


Gráfico 03 – Gráfico ilustrando a distribuição das classes de uso e ocupação

8 RESULTADOS OBTIDOS E INTERPRETAÇÕES PRELIMINARES

8.1 Difractometria de Raios-X

A mineralogia identificada através da Difração de Raios-X constituiu-se de illita, quartzo, calcita, feldspato, clorita, montmorilonita e/ou esmectita e hematita. O feldspato encontrado, que ocorre em grande proporção, foi a albita. As análises por microscopia eletrônica de varredura identificaram ainda rutilo e apatita. Os resultados estão listados na Tabela 05 e os difratogramas podem ser vistos no ANEXO D.

Amostra	Mineralogia
CA	Quartzo, albita, illita, calcita e hematita
CB	Quartzo, albita, illita, calcita e hematita
CC	Quartzo, albita, illita, calcita e hematita
SP	Quartzo, albita, illita, calcita e hematita
SPQ	Quartzo, albita, illita, calcita e hematita
BB	Quartzo, albita, illita, calcita e hematita
BBQ	Quartzo, albita e hematita
MT	Quartzo, albita, illita, calcita e hematita
MTQ	Quartzo, albita e hematita
MAQ	Quartzo, albita e hematita

Tabela 05 – Mineralogia encontrada pela difração de raios-X.

Nota-se que nas amostras queimadas (MTQ, MA, BBQ e SPQ) a illita “desaparece”, o que é coerente uma vez que esse mineral torna-se instável a temperaturas de 500°C e a perda da estrutura ocorre a partir dos 900°C (SOUZA SANTOS, 1975).

8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras analisadas ao microscópio eletrônico de varredura apresentaram, além da mineralogia já indicada pela difração de raios-X, flúor-apatita, hematita e óxido de titânio (rutilo ou ilmenita). Não foi possível a identificação de fluorita como se esperava, provavelmente por essa, assumindo-se que tenha sido formada, encontrar-se em quantidades mínimas.

8.3 Determinação do teor flúor pelo método dos eletrodos seletivos

Os valores encontrados variaram de 410 a 1460mgF⁻/kg. Os resultados podem ser observados na Tabela 06.

Amostra	mgF/kg	Descrição das amostras
CA	560	Amostra da camada A
CB	1290	Amostra da camada B
CC	410	Amostra da camada C
SP	720	Amostra composta "padrão"
SPQ	580	Amostra composta "padrão" queimada
BB	1460	Amostra do nível fossilífero
BBQ	1210	Amostra do nível fossilífero queimada
MT	960	Amostra da massa da empresa
MTQ	680	Amostra da massa queimada
MAQ	850	Amostra da massa aditivada queimada
SP (duplicata)	760	

Tabela 06 – Resultados para o teor de flúor obtidos pelo método do eletrodo seletivo.

8.4 Uso e Ocupação e localização das indústrias

O mapa de uso e ocupação de terras mostrou que as principais ocupações das terras na região são cana-de-açúcar (45%), mata (22%) e pastagem (17%). Ao se analisar os entornos indústrias cerâmicas, verifica-se que eles estão envolvidos por estes três tipos de utilização, além é claro, da área urbana. O mapa pode ser visto no ANEXO 4.

A localização das indústrias mostra um adensamento significativo no município de Santa Gertrudes e secundariamente em Cordeirópolis, sendo, portanto, as áreas vizinhas a este adensamento industrial as que podem ser mais prejudicadas pelas emissões.

Um estudo realizado por MIRLEAN *et al.* (2002) em áreas próximas às indústrias de fertilizantes em Rio Grande (RS), mostrou que a poluição atmosférica por fluoreto propaga-se por grandes extensões, chegando a ser encontrado a mais de 10km da fonte emissora. Mostra ainda que a concentração de flúor é extremamente alta a cerca de 100m da fonte e cai pela metade a 200m e a 500m esse valor é 14 vezes menor. Comparando-se com as empresas do Pólo, com conteúdo de flúor significativamente menor, podemos considerar então que as áreas de maior risco são as exatamente adjacentes às indústrias. Contudo, é preciso levar em conta dois importantes fatores: a pluviometria e a direção dos ventos na região. Maior quantidade de chuvas acarretam menor dispersão dos poluentes e diminuem a possibilidade de altas taxas de acumulação de flúor na vegetação devido à possibilidade de lixiviação do fluoreto acumulado nas folhas.

Os ventos dominantes na região provêm dos quadrantes S e SE. Quanto à distribuição anual do regime das chuvas, ocorre um período seco, entre abril e setembro, com 15 a 20 dias de chuva, e um período chuvoso, de outubro a março, com 55 a 60 dias de chuva, respondendo por mais de 80% das precipitações anuais.

Estudos realizados em 1998 pela CETESB, mostraram que durante o inverno, por se tratar de um período de seca, há uma redução na dispersão de fluoreto na atmosfera, ao passo que no verão ocorre menor dispersão, por ser este um período mais chuvoso. Ainda segundo o relatório da Cetesb, as chuvas diminuem a possibilidade de altas taxas de acumulação devido à possibilidade de lixiviação do fluoreto acumulado nas folhas. Na Tabela 07 vemos a distribuição pluviométrica para alguns municípios da área.

	Rio Claro	Itirapina	Corumbataí	Charqueada	Santa Getrudes	Ipeúna
Verão	555,1	626,5	620,9	611,7	588,6	601,2
Outono	177,3	185,0	176,7	190,9	175,7	227,9
Inverno	142,5	138,9	125,2	136,7	141,8	142,6
Primavera	517,6	541,7	531,3	533,9	518,5	559,3
Média	1392,7	1492,2	1454,1	1473,2	1424,6	1531,0

Tabela 07 – Distribuição pluviométrica (mm) em alguns municípios da região, período 1962?1991 (adaptado de ZAVANTINI & CANO, no prelo)

Baseando-se no que consta na literatura, podem ser identificadas no mapa algumas áreas potencialmente mais susceptíveis a apresentar “características de contaminação”. De qualquer maneira, não se pode afirmar, por exemplo, que porque a cana-de-açúcar não apresenta sinais externos que mostrem a agressão do flúor, o flúor não cause danos às mesmas. E mais, é preciso ter em conta que essas lavouras de cana-de-açúcar não são sistemas isolados, existem animais em contato direto com ela. Os dados e o conhecimento sobre a influência do flúor ainda não são suficientes para se excluir quaisquer possibilidades de danos.

Na avaliação dos possíveis efeitos que o flúor pode vir a causar, deve-se ter em conta os seguintes aspectos:

- proximidade a empreendimentos cerâmicos;
- número e/ou adensamento de empreendimentos cerâmicos nas cercanias;
- tipo de cobertura vegetal;
- direção e velocidade dos ventos.

Algumas considerações podem ser feitas a respeito de cada classe de uso e ocupação, conforme foi observado na literatura:

Cana-de-Açúcar - Em relação ao flúor, essa cultura parece ser uma das menos influenciadas, devido à morfologia de suas folhas. Porém, devido esta ser a cobertura mais comum na região ela deve receber um estudo mais detalhado.

Área urbanizada – é um dos locais mais críticos, porque além de ser a área onde há maior densidade de indústrias instaladas, sobretudo nos municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis e Rio Claro, é também o lugar onde há maior densidade demográfica.

Reflorestamento – já foi observado que a exposição ao flúor afeta sensivelmente a todas as espécies da família *Pinaceae*, que na área está representada sobretudo pela espécie *Pinus* sp. Espécies como o eucalipto apresenta uma tolerância moderada, ao passo que espécies como o jacarandá mimoso e as araucárias são mais tolerantes à contaminação (ARNDT *et al.*, 1995).

Culturas Perenes - Essas culturas seriam em teoria as mais prejudicadas pelas emissões de flúor, devido a morfologia de suas folhas. Na prática, observou-se um caso em que toda uma cultura de abacate definhou meses depois da instalação de uma indústria cerâmica nas proximidades.

Cultura Temporárias – na área representada, sobretudo, pelo milho, sofre uma influência menor das emissões de flúor, pela características dos estômatos dessas plantas.

Mata – A maioria das gramíneas parecem ser relativamente sensíveis a exposições ao flúor (ARDNT *et al.*, 1995).

9 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Comparando-se os resultados químicos do flúor das amostras dessa jazida com o resultado encontrado por FERRARI *et al.* (2003b), para duas outras minas, podemos afirmar que o teor de flúor nessa jazida corrobora com os dados anteriores, em que o teor de flúor varia de forma considerável dentro de uma mesma jazida. Assim sendo, o problema do flúor e os métodos utilizados para a redução de sua emissão devem ser estudados caso a caso, inclusive jazida por jazida. Até porque, se o carbonato de cálcio (calcita) efetivamente retém o flúor, jazidas com maiores concentrações naturais deste mineral, tenderão a liberar menor quantidade de flúor. Observando o Gráfico 04, onde foram comparadas as amostras MT e MTQ com as amostras de ROVERI⁶ e, sabendo que estas últimas são amostras de massas da empresa que utiliza uma das jazidas estudadas

⁶ ROVERI, C.D. – dados inéditos fornecidos em novembro de 2003.

por FERRARI *et al.* (2003b), podemos ver que a liberação de flúor é muito maior na amostra F1. Importante notar que se considerarmos o mapa de isovalores apresentado por CHRISTOFOLETTI (2003) e aqui mostrado na Figura 08, as concentrações de CaO+MgO são maiores para a jazida estudada, e portanto para a amostra MT, do que as concentrações nas jazidas estudadas por FERRARI *et al.* (*op.cit.*), representadas pela amostra F1 de ROVERI (*op. cit.*).

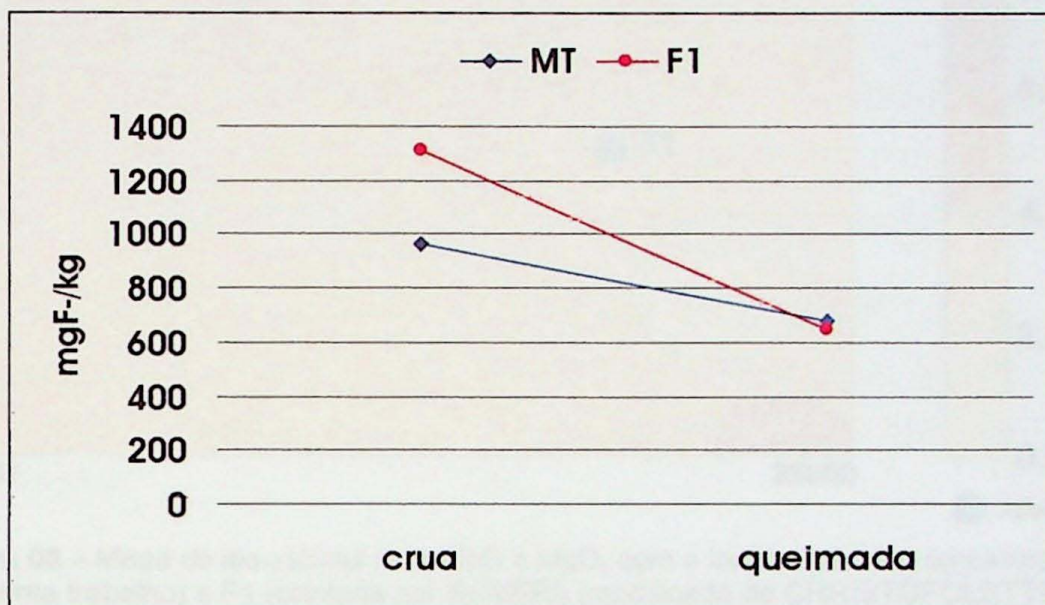


Gráfico 04 – Comparação entre as amostras MT e F1, de ROVERI.

Como afirmam ALMEIDA *et al.* (2001), o flúor pode ser encontrado em concentrações elevadas em minerais argilosos e micáceos, “como a illita e algumas biotitas”, em substituição aos íons hidroxila devido a seus tamanhos similares. Dessa forma, se compararmos os difratogramas das amostras MT e MTQ (Figura 09), veremos que o pico da illita desaparece, podendo-se dizer que o flúor que estava presente nesse mineral foi liberado pela quebra da estrutura do mesmo, porém não podemos afirmar que esse flúor foi liberado do corpo cerâmico. Entretanto, se compararmos agora os valores obtidos pelas análises por eletrodos seletivos, veremos que a amostra MTQ tem menos flúor do que a amostra MA, como mostra o Gráfico 05. Assim, parece justo afirmar que o flúor liberado pela fusão da illita não foi igualmente liberado do corpo cerâmico para as duas amostras.

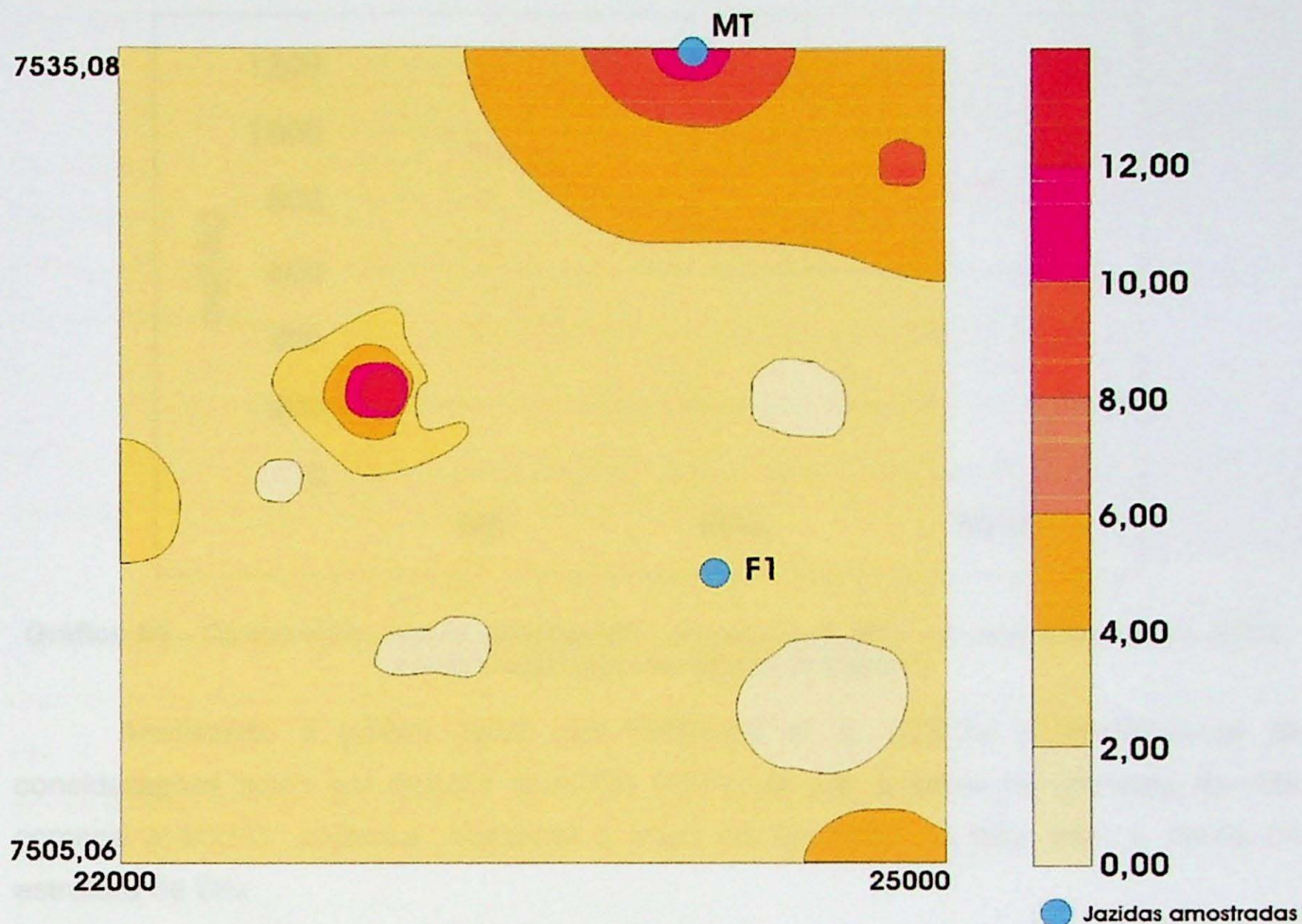


Figura 08 – Mapa de iso-valores para CaO e MgO, com a localização das amostras MT (do presente trabalho) e F1 (coletada por ROVERI) (modificado de CHRISTOFOLETTI, 2003)

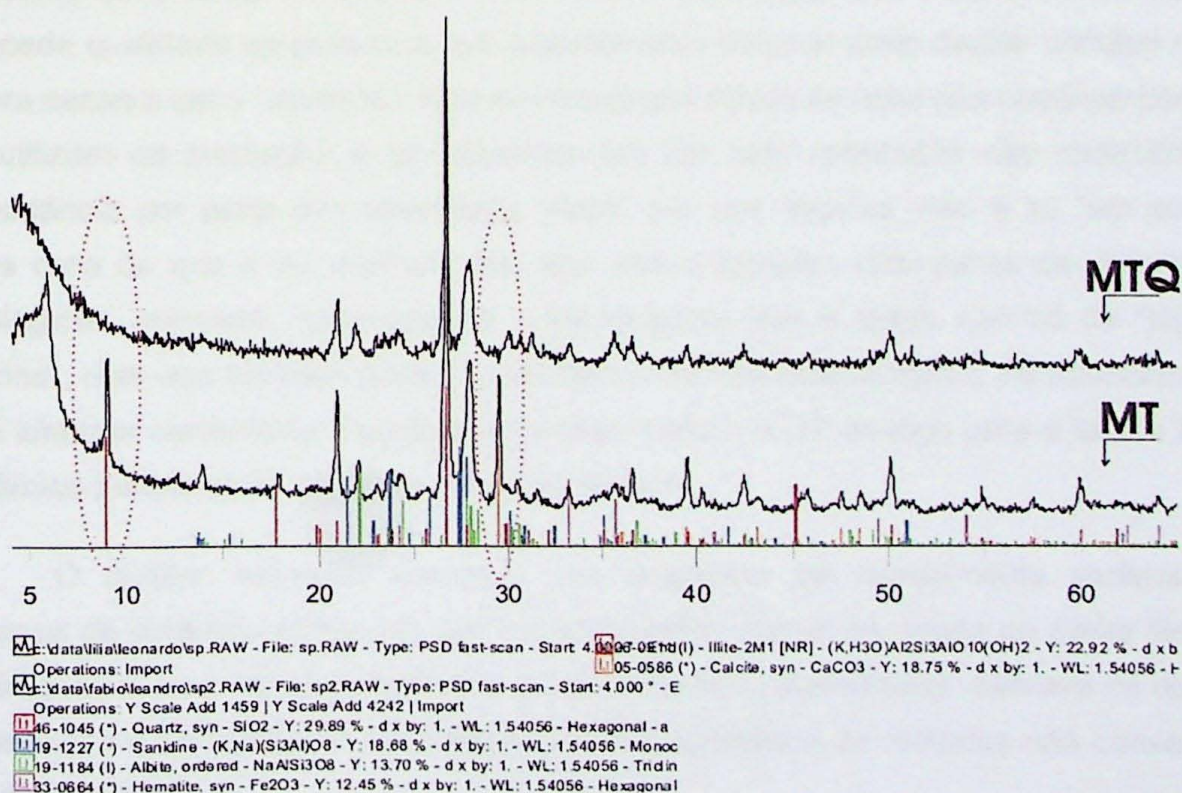


Figura 09 – Comparação entre os difratogramas da amostra MT crua e queimada, onde notamos o desaparecimento dos picos da illita (destacados em vermelho).

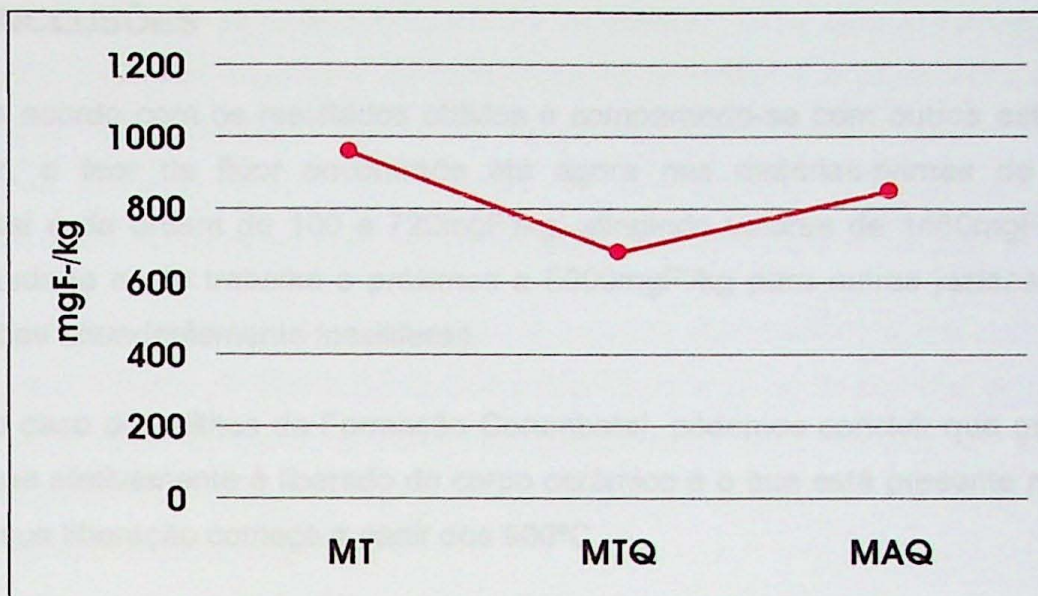


Gráfico 05 – Comparação para as amostras MT – amostra crua, MQ – amostra queimada e, MAQ – amostra queimada com adição de Ca(OH)_2 .

Analisando o gráfico obtido por FERRARI *et al.* (2003b) e admitindo-se as considerações feitas por SOUZA SANTOS (1975) de que a perda da estrutura da illita começa a 900°C, podemos relacionar o início da liberação do flúor com a perda da estrutura da illita.

Não deixa de ser curioso, e irônico até, notar que o CaCO_3 , que era tido como o “grande vilão” na indústria cerâmica, dado ao fato de que sua ocorrência em certas quantidades aumenta a porosidade da peça devido a liberação de gases durante a descarbonatação, aumentando com isso a absorção d’água, que é um dos parâmetros que concede qualidade ao produto e, em granulometria elevada pode causar defeitos na peça, agora passa a ser o “mocinho”. Isso só mostra que pouco se sabe das matérias-primas que se utilizam na produção, e os trabalhos que têm sido realizados não merecem a real importância por parte dos ceramistas. Notar que sua “piçarra” não é só “um pouquinho mais dura do que a do vizinho”, mas que possui também uma gama de características geológicas, químicas, mineralógicas e tecnológicas que a difere não só da “piçarra do vizinho”, mas que também podem variar dentro de sua própria jazida, características estas que afetarão certamente a qualidade de seu produto, é um avanço para o qual a indústria cerâmica parece estar dando os primeiros passos.

O caráter nepotista arraigado nas empresas de revestimento cerâmico (uma herança da cerâmica estrutural, que historicamente, não só na região de Santa Gertrudes, está ligada a uma estrutura familiar e de certa forma conservadora), interfere na realização de estudos e torna difícil a assimilação pelos empresários de métodos não convencionais ou já estabelecidos.

10 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e comparando-se com outros estudos feitos na região, o teor de flúor encontrado até agora nas matérias-primas da Formação Corumbataí é da ordem de 100 a 720mgF⁻/kg, atingindo valores de 1460mgF⁻/kg para a jazida estudada neste trabalho e próximos a 5000mgF⁻/kg para outras jazidas da região, em camadas abundantemente fossilíferas.

No caso dos siltitos da Formação Corumbataí, podemos concluir que grande parte do flúor que efetivamente é liberado do corpo cerâmico é o que está presente na estrutura da illita e sua liberação começa a partir dos 900°C.

O presente trabalho também mostrou que há uma grande variação vertical no teor de flúor dentro da própria jazida, o que já foi observado por FERRARI *et al* (2003b) em outras duas jazidas. A variação encontrada no caso estudado foi da ordem de 1000mgF⁻/kg (de 410 a 1460mgF⁻/kg). Essas variações nas concentrações de flúor das jazidas e, conseqüentemente das massas cerâmicas, acarretarão, dependendo das condições de cada processo produtivo, diferenças no teor de flúor das emissões atmosféricas das indústrias cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes.

A adição de Hidróxido de Cálcio mostrou-se eficiente na diminuição no teor de flúor liberado. É preciso que seja feito um estudo mais aprofundado que revele em que proporção ocorre essa diminuição e qual o teor adequado de aditivo que não interfiram na qualidade do produto.

Devido aos problemas ambientais que a presença de flúor pode causar, é importante ter um controle da concentração do flúor nas matérias-primas utilizadas e não só abrir mão de um dispositivo de fim-de-linha.

A pesquisa bibliográfica mostrou que o que se sabe até o momento sobre os mecanismos de emissão de flúor, sobretudo no Brasil, é muito pouco. Alguns estudos entram em contradição com outros, talvez pelo método adotado e devido a enorme quantidade de variáveis que podem influenciar no processo. É importante ressaltar também a deficiência existente na análise para a determinação de flúor por laboratórios nacionais.

O mapa de uso e ocupação de terras mostrou que as áreas que podem ser diretamente afetadas pelo flúor são restritas. São, sobretudo as áreas de cultivo de abacate e outras culturas perenes. Também as áreas de vegetação nativa e de reflorestamento devem ser estudadas com maior detalhe, por possuírem as espécies mais sensíveis a contaminação por flúor. Porém, é preciso ter em mente que o planeta é um ente dinâmico,

e que cada organismo se inter-relaciona com os demais. Dizer que o flúor só faz mal a determinadas espécies vegetais é um reducionismo absurdo, que equivaleria a dizer que se não fosse o cultivo de determinadas culturas na região, não haveria problema algum nas emissões de fluoreto. Resumindo, quando de uma análise sinecológica dos efeitos provocados pelo flúor deve-se levar em conta todos os níveis do ecossistema envolvido.

Sugere-se ainda que sejam realizados estudos sistemáticos e mais aprofundados nas áreas das cidades de Santa Gertrudes e Rio Claro e do horto florestal. A primeira por estar cravada bem no meio do foco das emissões, e as duas últimas por estarem localizadas próximas a este adensamento industrial e na direção dos ventos principais que carregam as emissões de flúor.

ALMEIDA, F.P.M., BARBOSA, O. - 1952 - Geologia das pedreiras de Piracicaba e Rio Claro, Rio de Janeiro, Estado, Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 143, pp. 1-97.

ALMEIDA, M., FRADE, P., CARNEIRO, H., MARQUES, J.C., CORREIA, A.S. - 2004 - A redução de efluentes gasosos de indústrias cerâmicas. *Revista de* 246, p. 14-23.

ALMEIDA, M. - 2005 - Estudo sobre a Poluição do Ar por Fluor na Indústria Cerâmica. Estudo de Diagnóstico do Problemas das Unidades Industriais Orientados para a Cerâmica, CTCV, 12p.

ARNOT, U., FLORES, F.B.V., WEBSTER, L.H. - 1994 - Efeito do Sol sobre as plantas: deposição de danos na agricultura do Brasil. Editora da Universidade UFRRGS, Porto Alegre, 180p.

BARBOSA, O. & GOMES, F.A. - 1955 - Pesquisa de Fósforo na bacia do Rio Corumbá. Estado de São Paulo, Div. Geol. 102, Rio de Janeiro, DNPM, (171) 3-40.

BARBOSA, O., GOMES, F.A. - 1955 - Pesquisa de Fósforo na Bacia do Rio Corumbá. Boletim da Div. de Geologia e Mineralogia/DNPM, Rio de Janeiro, 171, 40 p.

BROSNAN, D.A. - 1962 - Technology and regulatory considerations of fluorine emissions in ceramic manufacturing. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 71, no. 12, p. 1798-1802.

BROSNAN, D.A., SANDERS, J.P. - 1968 - La industria cerámica y sus efectos sobre el ambiente ambiente en los Estados Unidos. 40 Congreso Químico, Caracas, España, p. 215-224.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANIAN, A.; GRECHI, D.; SEVERI, A. – 1992 – Emissioni nella fase di cottura delle argille: composti del fluoro e biossido di zolfo in relazione alla material prima, al combustibile ed al tipo di forno. Fattori di emissione. L'industria dei Laterizi, no.14, p.110-113.

ALMEIDA, F. M. M. – 1964 – *Fundamentos geológicos do relevo paulista*. Boletim IGG, no. 42, p 167-263.

ALMEIDA, F.F.M.; BARBOSA, O. – 1953 – *Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro*. Rio de Janeiro. Boletim. Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 143, pp 1-97.

ALMEIDA, M.; FRADE, P.; CAMPANTE, H.; MARQUES, J.C.; CORREIA, A.S. – 2001 – A redução de efluentes gasosos da indústria cerâmica. *Kéramica* no. 246, p.14-23.

ALMEIDA, M. – 2000 – Estudo sobre a Redução do Teor em Flúor nos Efluentes Gasosos da Indústria Cerâmica, Sessão de Divulgação de Resultados dos Projectos Industrialmente Orientados para a Cerâmica, CTCV, 12p.

ARNDT, U.; FLORES, F.E.V.; WEINSTEIN, L.H. – 1995 – *Efeito do flúor sobre as plantas: diagnose de danos na vegetação do Brasil*. Editora da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, 155p.

BARBOSA, O. & GOMES, F.A. - 1958 - *Pesquisa de Petróleo na bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo*. Bol. Div. Geol. Min., Rio de Janeiro, DNPM, (171): 1- 40.

BARBOSA, O.; GOMES, F.A. – 1958 – *Pesquisa de Petróleo na Bacia do Rio Corumbataí*. Boletim da Div. de Geologia e Mineralogia/DNPM, Rio de Janeiro, 171, 40 p

BROSNAN, D.A. – 1992 – *Technology and regulatory consequences of fluorine emissions in ceramic manufacturing*. American Ceramic Society Bulletin, vol. 71, no.12, p.1798-1802.

BROSNAN, D.A.; SANDERS, J.P. – 1998 – *La normativa medioambiental y sus efectos sobre la industria cerámica en norteamérica*. Anais do Congresso Qualicer, Castellón, Espanha, p.215-223.

CABRAL Jr., M.; MOTTA, J.F.M.; TANNO, L.C.; MELLO, I. S. C.; SINTONI, A.; SALVADOR, E.D.; CHIEREGATTI, L.A. – 2003 - *Recursos minerais do Fanerozóico do Estado de São Paulo*. - Revista Geociências. 35p.

CAETANO-CHANG, M. R.; - 1993 - *Estado da arte dos conhecimentos sedimentológicos / estratigráficos das formações Pirambóia e Botucatu no Estado de São Paulo*. In: 1º. Simpósio Cronoestratigráfico da Bacia do Paraná - SBG, Rio Claro, resumos, pp. 84-85.

CARVALHO, E.F.U.; RIELLA, H.G. – 2003 – Falando sério sobre a emissão de fluoreto. *Cerâmica Informação*, no.29, 2p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – 2001 – Avaliação dos níveis de fluoretos no município de Cordeirópolis. Relatório interno, 7p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – 1998 – Revisão da metodologia de monitoramento ativo de fluoreto com o bioindicador *Cordyline termilalis*. Relatório interno, 41p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – 1993 – Contaminação por fluoretos na vegetação do município de Cordeirópolis. Relatório interno, 8p.

CHRISTOFOLETTI, S. R. – 1998 – *Estudos mineralógicos, químicos e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí Jazida Cruzeiro e suas implicações nos processos e produtos cerâmicos* – Dissertação de Mestrado, 119p.

CHRISTOFOLETTI, S.R. – 2003 – *Um modelo de classificação geológica-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizada nas indústrias de revestimentos cerâmicos*. – Tese de doutoramento,

CTCV – Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro – 2001 – Determinação de flúor em matérias primas. Procedimento específico 312.116. Laboratório de Química dos Materiais, 5p.

DAEMON, R.F. & QUADROS, L.P. - 1970 - *Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná*. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 24, Brasília, Anais, p. 355-412.

DIAS, D. 2000. Purificação de gases da combustão na indústria cerâmica. *Kerâmica* n° 239, 15 – 18.

DOGEROGLU, T.; KARA, S. – 2002 – Fluoride emission factors for ceramic wall-tile kilns. American Ceramic Society Bulletin, vol. 81, no.7, p.52-56.

DOGEROGLU, T.; KARA, S. – 2002 – Ceramic floor-tile kiln: fluoride emission factors. American Ceramic Society Bulletin, vol. 81, no.6, p.50-52.

DONDI, M.; ERCOLANI, G.; FABBRI, B. – 1997 – Cessione di fluoro, zolfo e cloro nella produzione di laterizi in Italia. L'industria dei Laterizi, no.48, p.351-362.

FABBRI, B. – 1991 – *Fluoro nelle argile: contenuti e meccanismi di emissione. In: Laterizi cotto e terracotte: impatto ambientale.* Itália, Faenza Editrice. Pág. 209-216.

FABBRI, B.; DONDI, M.; CARRETERO, M.I.; RAIMONDO, M.R.; ERCOLANI, G. – 1999 – Influenza delle tecniche di foggatura sulle emissioni di fluoro nell'industria dei laterizi. L'industria dei Laterizi, no.55, p.35-43.

FERRARI, K.R.; ROVERI, C.D.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; ALMEIDA, E.B.; CARVALHO, S.G.; ZANARDO, A.; BOSCHI, A.O.; ALMEIDA, M.; FRADE, P.; CORREA, A.M.S. – 2003a – *Estudo da emissão Laboratorial de Flúor em Massas Cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes para proposição de medidas preventivas.* Congresso Brasileiro de Cerâmica, 47, 2003, João Pessoa . Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. I, p. versão digital.

FERRARI, K.R.; ROVERI, C.D.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; ALMEIDA, E.B.; CARVALHO, S.G.; ZANARDO, A.; BOSCHI, A.O.; ALMEIDA, M.; FRADE, P.; CORREA, A.M.S. – 2003b – *Estudo da variação dos teores de flúor no minério (argila) da Formação Corumbataí do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.*

FLORÊNCIO, R.V.S. & MARQUES, J. A. C. C. – 2000 – *Estudo da poluição atmosférica originada na indústria cerâmica.* 14º. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, SP.p.12601-12613.

FRAGA, C. G. – 1992 – *Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná.* Tese de Doutorado, IGc-USP.

FRAJNDLICH, E.U.C. & RIELLA, H.G. – 2002 – *Estudo da liberação de fluoreto na etapa de queima de produtos da indústria cerâmica estrutural* - in: 46º. Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP.

FRAJNDLICH, E.U.C.; LEMES, M.J.L.; RIELLA, H.G. – 2001 – *Avaliação do teor de fluoreto em argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica*. 45º. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC.

FRUTUOSO, A.A.; SILVA, M.S. – 1999 – A poluição na indústria cerâmica: caso específico dos fluoretos. *Kéramica*, no.235, p.98-100.

FUMAROLA, G. – 1995 – *Aspetti relativi all'inquinamento atmosferico*. L'industria dei laterizi, no. 36, p.448-452.

GASCH, G.M.; GIMENO, E.M.; BUSANI, G.; NAVARRO, F.J.L. – 1998 – *Depuración de los gases de combustión em la industria cerâmica*. Guia Técnica. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 210p.

GAMA JR, E. – 1979 – *A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati) – um modelo geomórfico*. Revista Brasileira de Geociências, SP, 9(1), p. 1-16.

GASPAR JR, L.A. – 1999 – *Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí (Jazida Peruchi) e suas implicações como matéria prima para cerâmica vermelha*. Dissertação de Mestrado. IGCE-UNESP, Rio Claro, 152 p.

HASHIRO, J. – 1991 – *Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo*. São Paulo. Dissertação de Mestrado, IG-USP, 175p 1991.

HASHIRO, J.; COIMBRA, A.M.; MATOS, S.L.F. – 1993 – *O caráter cronoestratigráfico da Unidade Irati*. In: *Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná*, 1, Rio Claro, Boletim, IGCE-UNESP, p. 62-63.

HAUCK, D.; RUPPICK, M.; HILKER, E. – 1993 – *Rédution des émissions de fluor en briqueterie*. L'Industrie Céramique, no.874, p.610-611.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – 1981 – *Mapa geológico do Estado de São Paulo - escala 1:500.000*. (IPT, Monografias, 6).

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – 2003 – *Aprimoramento da Produção de Matérias-Primas com Vistas à Melhoria da Competitividade*

do Arranjo Produtivo do Setor Mínero-Cerâmico na Região de Santa Gertrudes-Rio Claro (SP). Relatório interno.

JACOBSON, J.S. & HILL, A.C. – 1970 – *Recognition of air pollution injury to vegetation. A Pictorial Atlas*. Pittsburg, Pennsylvania.

JIMENEZ, J.V. – 2000 – Sistemas de tratamento dos gases de fornos de cerâmica. *Kéramica*, no.239, p.106-114.

LANDIM, P.M.B. – 1970 – *O Grupo Passa Dois (P) na Bacia do Rio Corumbataí (SP)*. Boletim. Divisão Geologia e Mineralogia/DNPM, São Paulo, 252, 103 p.

LANDIM, P.M.B.; SOARES, P.C.; GAMA JR, E. – 1980 – *Estratigrafia do Nordeste da Bacia do Paraná*. (Curso de Especialização) Rio Claro: IPT-UNESP, 45 p.

MACHADO, C. – 1998 – Impactos ambientais da indústria cerâmica. *Kéramica*, no.229, p.102-106.

MASSON, M.R. – 1998 – *Rochas da Formação Corumbataí como matéria prima para indústria cerâmica de revestimentos : sua influência na qualidade dos produtos*. Rio Claro. Dissertação de Mestrado.IGCE-UNESP, 143 p.

MASSON, M.R. – 2002 – *Caracterização de Jazidas visando a Garantia de Qualidade de Matérias Primas para a Indústria Cerâmica de Revestimentos*. Rio Claro: UNESP, 2002. 267 p. Tese de Doutorado. IGCE / UNESP.

MELO, M.S. A – 1995 – *Formação Rio Claro e depósitos associados: sedimentação neocenozóica na Depressão Periférica Paulista*. São Paulo. Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado. 144p.

MENDES, J. C. – 1952 – *A Formação Corumbataí na região do Rio Corumbataí (estratigrafia e descrição dos lamelibrânquios)*. Boletim Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, 145. Geologia 8: 119p.

MENDES, J.C.; FÚLFARO, V.J.; AMARAL, S.E. do; LANDIM, P.M.B. – 1966 – *A Formação Irati (Permiano) e Fácies associadas*. Bol Soc. Brás. Geol., São Paulo, 15 (3): 23-43.

MEZZALIRA, S. – 1959 – *Nota Preliminar sobre as recentes descobertas paleontológicas no Estado de São Paulo, no período de 1958 a 1959*. Notas Prev. Inst. Geogr. Geol., São Paulo, (27).

MEZZALIRA, S. – 1957 – *Ocorrências Fossilíferas novas na série Passa Dois na Região de Limeira, Rio Claro, Piracicaba, São Paulo*, 6(2):37-58.

MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M.R. & GARCIA, M.R.D. – 2002 – *Propagação da poluição por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizante (Rio Grande, RS)*. Química Nova, Vol. 25, No. 2, p.191-195.

NAVARRO, J.E.E. – 1998 – *Prévention et réduction intégrée de la pollution: l'exemple de l'industrie des carreaux céramiques*. L'industrie céramique & verrière – no. 939 – 8/89, p. 452-465.

PUSHINIK & MILLER – 1990 – *The influence of elevated fluoride on the physiology and metabolism of higher plants*. Fluoride, 23. p.5-19.

RONH, R., LAVINA, E.L. – 1993 – *Cronoestratigrafia do Grupo Passa-Dois*. In Simpósio sobre a Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, Rio Claro, SP.

ROVERI, C. D. – 2003 - *Reintegração dos finos retidos nos filtros de manga ao processo de produção de revestimentos cerâmicos por via seca*. Relatório de iniciação científica junto ao IGCE/UNESP, campus de Rio Claro.

RAMOS, A. N.; FORMOSO, M. M. L. – 1975 – *Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná*. Rio de Janeiro, Petrobrás. Ciência Técnica Petróleo, Seção Exportação Petróleo, n^o. 9, pp. 1-47.

SARAIVA, I. – 2001 – *Ecoeficiência: chave do crescimento sustentável*. Kéramica, no.246, p.46-59.

SANFORD, R.M. & LANGE, F.W. – 1960 – *Basin Study approach to oil evaluation of Paraná miogeosyncline, South Brazil*. AAPG Bull., Tulsa, 44 (8): 1316-1370.

SCHNEIDER, R.L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. – 1974 – *Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná*. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, Anais, 1: 41-65.

SEDEJ, B. – 1988 – *Emission gasförmiger fluoride während des brennvorgangs in der keramischen industrie. (The emisson of the volatile fluorides during the process in the ceramic industry)*. Ziegelindustrie international. n^o. 7-8, pp. 372-376.

SOUSA, S. H. M. – 1985 – *Fácies sedimentares das formações Estrada Nova e Corumbataí no Estado de São Paulo*, Dissertação de Mestrado, IG-USP, São Paulo, 142p.

SOUZA SANTOS, P. – 1975 – *Tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blücher, Ed da Universidade de São Paulo. Vol. 1, 341p.

THOMAZELLA, H.B. – 1999 – *A influência do sazonalmento nas características mineralógicas, físico-químicas e tecnológicas das argilas para cerâmica vermelha na região de Rio Claro – SP*. Dissertação de Mestrado. IGCE-UNESP, 98 p.

THOMAZELLA, H.B. – 2001- *Estudo de um depósito de argila plástica na região de Tambaú (SP) para cerâmica de revestimentos e outras aplicações*. Exame de Qualificação para Doutorado. IGCE-UNESP, 78 p.

WEINSTEIN, L. H. – 1977 – Fluoride and plant life. *Journal of Occupational Medicine*, Vol. 19, p.49-78.

WHITE, I.C. – 1908 – *Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil*. Rio de Janeiro.

Extrato do Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, Seção 1, SP, 179 (149), terça-feira, 22/07/2003 - 27, que estabelece padrão de emissão para fluoros para indústrias químicas.

Agência de Regulamentação Econômica de Energia (AReg) - Resolução, com o objetivo de regulamentar o padrão de emissão de fluoros para indústrias químicas, a partir de 01-01-04, no âmbito do setor elétrico, em conformidade com a Resolução 471/03 da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) e a Resolução 471/03 da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), sobre o Padrão de Emissão de Fluoros para Indústrias Químicas.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

Portaria nº 12, de 19-7-2003
A Direção Geral
Adopta o Anexo de emissão para fluoros e estabelece o padrão de emissão de fluoros para indústrias químicas, conforme segue.

PADRÃO DE EMISSÃO PARA FLUOROS PARA INDÚSTRIAS QUÍMICAS

Fluor	Concentração	Limite de emissão
Fluor de hidrógeno	Fluor de hidrógeno Total (F ₂)	0,2 g/m ³
(1) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(2) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(3) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(4) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(5) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(6) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(7) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(8) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(9) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(10) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(11) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(12) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(13) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(14) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(15) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(16) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(17) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(18) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(19) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(20) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(21) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(22) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(23) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(24) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(25) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(26) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(27) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(28) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(29) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(30) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(31) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(32) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(33) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(34) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(35) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(36) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(37) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(38) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(39) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(40) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(41) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(42) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(43) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(44) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(45) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(46) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(47) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(48) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		
(49) Fluor de hidrógeno total (F ₂)		
(50) Fluor de hidrógeno livre (F ₂)		

ANEXO A

Portaria da Cetesb restringindo a emissão de flúor

Extrato do Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, Seção 1, SP, 113 (135), terça-feira, 22/07/2003 – 27; que estabelece padrão de emissão para fluoretos para indústrias cerâmicas.

Apostila do responsável pelo Expediente da Seção de Pessoal, de 10-7-2003

Declarando, com fundamento na Lei Complementar nº 661-91, regulamentada pelo Decreto nº 42.827-98, que os funcionários abaixo ficam Promovidos por Antiguidade, a partir de 01-07-00, na seguinte conformidade:

Agente de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica
Do nível I para o nível II
Conceição Aparecida Valdoski, R.G. 19.760.031, Izabel de Fátima Caboatan Ferraz, R.G. 10.396.848-9, José Francis-

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

Portaria - 11, de 10-7-2003

A Diretoria resolve:

Aprovar o limite de emissão para fluoretos provenientes da operação de fornos tipo monoqueima das indústrias cerâmicas, conforme segue:

PADRÃO DE EMISSÃO PARA FLUORETOS PARA INDÚSTRIAS CERÂMICAS

FONTE	POLUENTE	PADRÃO DE EMISSÃO
-------	----------	-------------------

Fornos tipo Monoqueima	Fluoreto Total (1)	5,0 (2) (3) (4)
------------------------	--------------------	-----------------

(1) Emissão de fluoreto total (particulado e gasoso) para fontes novas ou existentes.

(2) Concentração expressa em mg/Nm³ (miligrama por normal metro cúbico), base seca, corrigido a 18% de O₂.

(3) As novas fontes de emissão (fornos tipo monoqueima) que vierem a ser instaladas no Estado de São Paulo deverão, quando do início de sua operação, atender ao Padrão de emissão ora fixado para o fluoreto.

(4) Para as fontes regularmente existentes na data desta publicação, a CETESB estabelecerá prazo para o atendimento do referido Padrão.

(5) Caberá às fontes de poluição demonstrar à CETESB que suas emissões atendem o Padrão para fluoretos fixado nesta publicação.

(6) Para a medição deste Padrão deverão ser utilizadas as Normas CETESB relacionadas à amostragem de efluentes gasosos em dutos e chaminés (L9.213,

L9.221, L9.222, L9.223, L9.224, L9.225 e, E16.030).

(7) Os sistemas de controle de poluição do ar para fluoretos, que vierem a ser instalados para os fornos de monoqueima, deverão estar providos de instrumentos que permitam a avaliação de sua eficiência, instalados em locais de fácil acesso para fins de fiscalização.

Comunicado

ANEXO B

Resultado dos ensaios de perda ao fogo

AMOSTRA	% P.F.	AMOSTRA	% P.F.
S1 / 1	5,16	S1 / 51	5,56
S1 / 2	5,56	S1 / 52	5,4
S1 / 3	5,45	S1 / 53	5,32
S1 / 4	5,35	S1 / 54	5,2
S1 / 5	5,48	S1 / 55	4,92
S1 / 6	5,32	S1 / 56	5,04
S1 / 7	5,4	S1 / 57	5,32
S1 / 8	5,36	S1 / 58	5,47
S1 / 9	5,48	S1 / 59	7,52
S1 / 10	5,72	S1 / 60	5,96
S1 / 11	5,36	S2 / 1	5,4
S1 / 12	5,47	S2 / 2	5,12
S1 / 13	5,4	S2 / 3	5,43
S1 / 14	5,31	S2 / 4	5,44
S1 / 15	5,64	S2 / 5	5,63
S1 / 16	5,56	S2 / 6	5,72
S1 / 17	5,24	S2 / 7	5,48
S1 / 18	5,4	S2 / 8	5,51
S1 / 19	6,8	S2 / 9	5,25
S1 / 20	5,43	S2 / 10	5,62
S1 / 21	5,28	S2 / 11	5,62
S1 / 22	5,26	S2 / 12	5,63
S1 / 23	5,2	S2 / 13	5,26
S1 / 24	5,21	S2 / 14	5,34
S1 / 25	5,45	S2 / 15	5,46
S1 / 26	5,23	S2 / 16	5,44
S1 / 27	5,24	S2 / 17	5,17
S1 / 28	5,35	S2 / 18	5,67
S1 / 29	5,3	S2 / 19	5,54
S1 / 30	5,36	S2 / 20	5,62
S1 / 31	5,39	S2 / 21	5,52
S1 / 32	5,12	S2 / 22	5,52
S1 / 33	5	S2 / 23	5,56
S1 / 34	5,44	S2 / 24	5,75
S1 / 35	5,16	S2 / 25	5,67
S1 / 36	5,08	S2 / 26	5,39
S1 / 37	5,12	S2 / 27	5,83
S1 / 38	5,4	S2 / 28	5,46
S1 / 39	5,68	S2 / 29	5,43
S1 / 40	5,44	S2 / 30	5,52
S1 / 41	5,2	S2 / 31	5,27
S1 / 42	5,2	S2 / 32	5,47
S1 / 43	5,27	S2 / 33	5,55
S1 / 44	5,16	S2 / 34	5,48
S1 / 45	5,08	S2 / 35	5,44
S1 / 46	5,35	S2 / 36	5,45
S1 / 47	5,48	S2 / 37	5,15
S1 / 48	5,12	S2 / 38	5,49
S1 / 49	5,44	S2 / 39	5,26
S1 / 50	5,32	S2 / 40	5,36

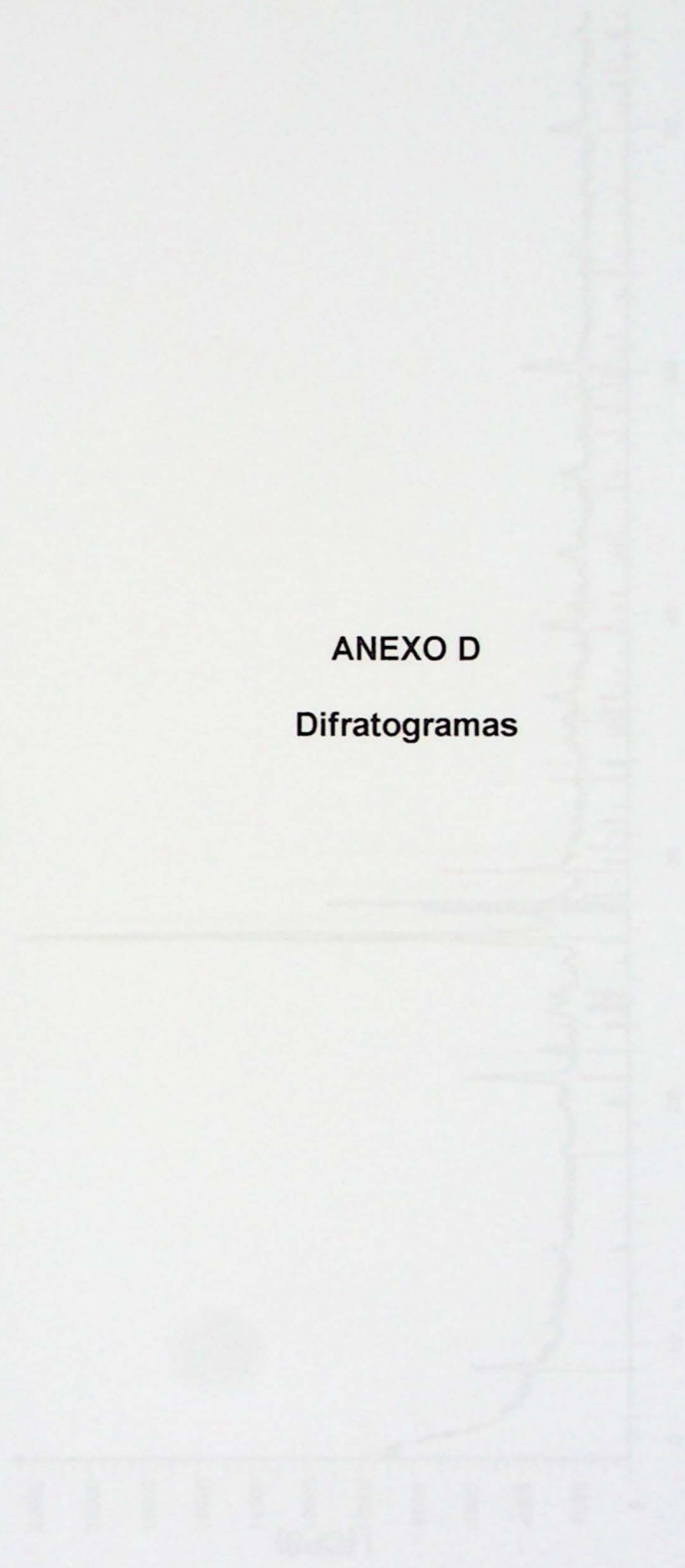
Resultado da análise de perda ao fogo para as 100 amostras.

Abertura (mm)	0,42	0,315- 0,35	0,246- 0,230	0,175- 0,177	0,088	0,062	<0,062	massa inicial
S2/01	3,00	2,24	4,48	6,70	31,57	27,05	55,73	131,03
S2/02	3,08	1,44	4,59	7,17	32,55	17,19	69,65	135,94
S2/03	3,31	1,64	4,54	6,70	27,25	16,05	57,90	117,58
S2/04	3,57	1,66	5,16	7,45	33,59	23,13	58,27	133,19
S2/05	3,63	1,90	5,11	7,76	32,91	28,16	53,65	133,41
S2/06	3,68	1,43	4,85	6,29	32,45	19,47	48,60	117,25
S2/07	3,66	1,72	5,40	7,95	33,79	25,59	58,62	136,84
S2/08	4,27	1,99	6,11	9,16	41,87	33,37	63,86	160,73
S2/09	2,41	1,08	3,31	4,63	21,57	12,89	42,64	88,68
S2/10	2,50	1,29	3,39	5,09	21,92	14,58	38,67	87,58
S2/11	2,70	1,22	3,94	5,72	26,65	18,17	46,82	105,53
S2/12	3,01	1,33	4,28	6,57	32,30	25,01	52,63	125,48
S2/13	3,40	1,70	5,58	7,66	37,64	32,37	48,13	136,75
S2/14	2,85	1,30	4,31	6,22	27,66	22,95	41,96	107,51
S2/15	2,51	1,08	3,54	5,88	27,17	19,98	42,00	102,47
S2/16	2,40	1,25	3,29	4,80	21,61	11,00	48,90	93,76
S2/17	3,22	1,79	4,68	7,22	30,69	17,79	73,02	138,29
S2/18	2,78	1,23	3,43	4,93	20,48	9,48	50,86	93,91
S2/19	3,32	1,45	4,61	6,80	31,42	15,45	67,35	130,85
S2/20	2,46	1,19	3,25	5,01	21,55	10,58	46,61	91,08
S2/21	2,79	1,51	4,18	7,10	30,00	16,45	69,46	131,95
S2/22	2,88	2,10	5,23	4,75	27,68	48,91	32,15	123,79
S2/23	3,60	1,66	5,32	9,00	41,32	37,74	62,64	161,82
S2/24	2,66	1,68	3,77	4,16	22,81	24,22	49,37	108,92
S2/25	3,87	1,70	5,30	7,73	33,71	33,21	48,46	134,28
S2/26	3,70	2,86	5,40	5,92	33,27	18,77	85,82	156,23
S2/27	2,02	0,95	2,67	4,24	18,30	10,10	35,69	74,06
S2/28	3,14	2,34	4,91	5,66	28,20	16,36	71,10	132,53
S2/29	3,24	1,46	4,30	6,22	26,16	12,81	56,08	111,00
S2/30	3,95	1,84	5,96	8,92	42,24	45,19	44,26	152,90
S2/31	3,72	2,99	6,58	6,70	31,61	44,36	53,68	149,89
S2/32	4,33	2,48	7,09	9,40	41,92	40,04	45,66	151,60
S2/33	2,56	1,79	3,89	4,45	24,50	13,12	66,57	117,53
S2/34	4,07	1,66	5,28	7,55	33,33	18,64	76,61	147,44
S2/35	3,08	2,21	4,93	5,47	29,87	19,15	76,14	141,50
S2/36	3,27	1,57	4,29	7,00	29,06	15,27	61,09	122,28
S2/37	2,96	2,29	4,45	5,17	27,97	15,76	75,63	135,06
S2/38	3,10	1,38	4,23	6,64	29,83	15,54	66,97	127,69
S2/39	2,71	2,11	4,08	4,99	26,08	14,36	67,07	121,99
S2/40	4,27	2,03	5,72	8,93	36,79	22,52	76,92	157,88

Resultado de análise granulométrica para as 40 amostras.

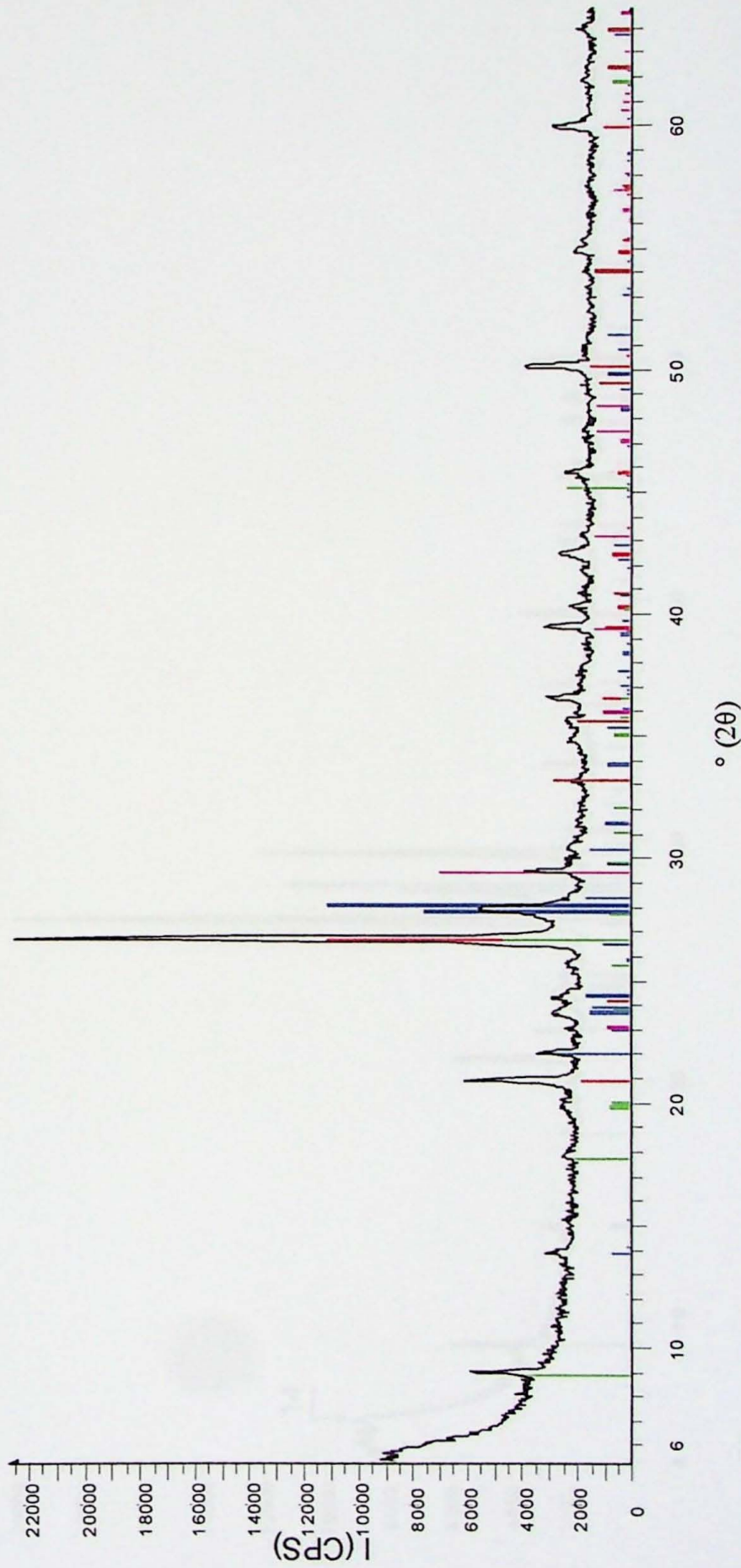
ANEXO D
Difratogramas

CA 1



Resumo do Relatório de Análise de Difração de Raios X (DRX) para a amostra CA 1. O padrão de difração observado é compatível com a estrutura cristalina descrita no Anexo B. Os parâmetros de rede são: a = 0,357 nm, b = 0,357 nm, c = 0,357 nm. O grupo espacial é P63/mmc. A análise de fase indica a presença de uma única fase cristalina. O grau de cristalinidade é estimado em 85%. O tamanho médio dos cristais é de aproximadamente 15 nm. A análise de tensão residual não detectou tensões significativas na amostra.

CA 1

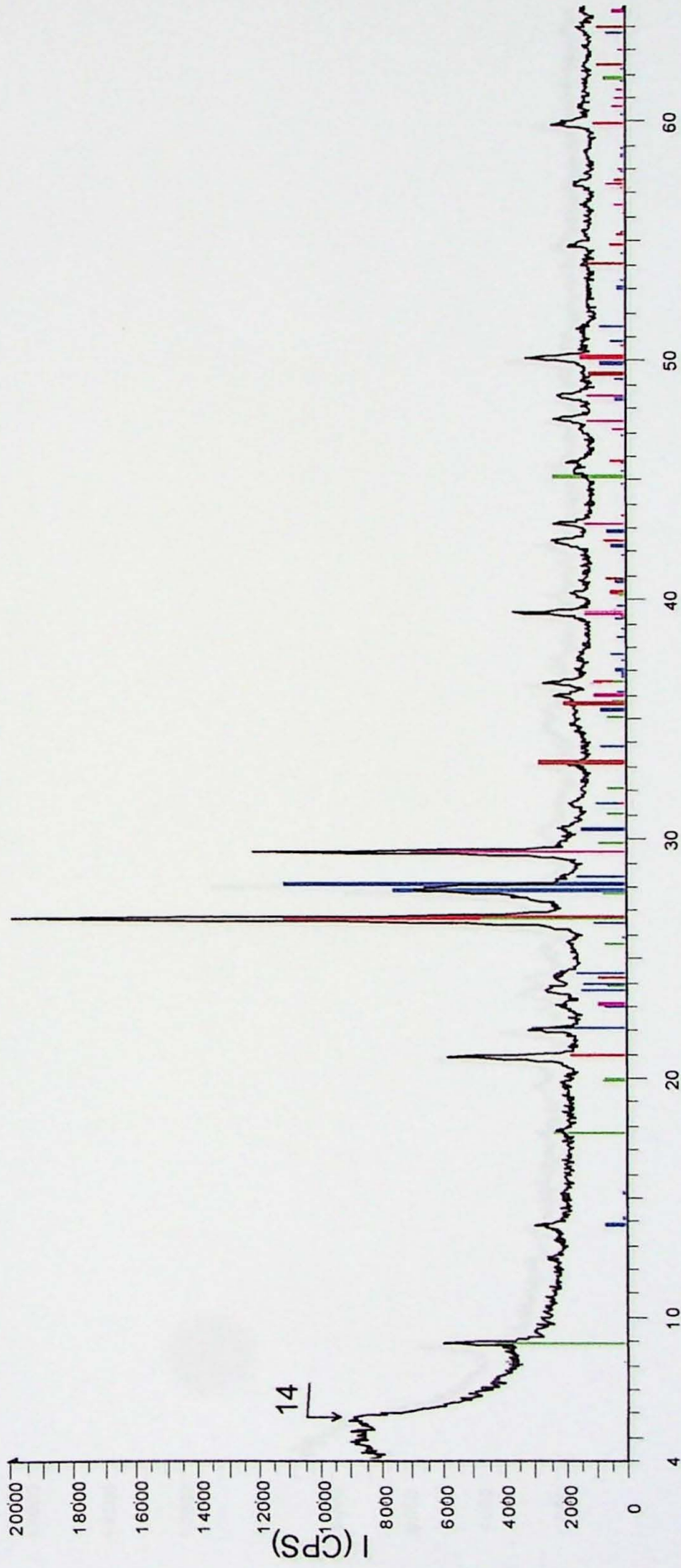


File: ca.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room)

Operations: Import

- [1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 49.46 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- [2] 41-1480 (l) - Albite, Ca-rich, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 49.46 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.161 - b 12.858 - c 7.112 - alpha 93.68 - beta 103.82 - gamma 101.48
- [3] 26-0911 (l) - Illite-2M1 [NR] - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 20.61 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 5.19 - b 9.00 - c 20.16 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [4] 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3 - Y: 30.91 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 4.989 - b 4.98900 - c 17.062 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- [5] 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 12.37 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.03560 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000

CB 1



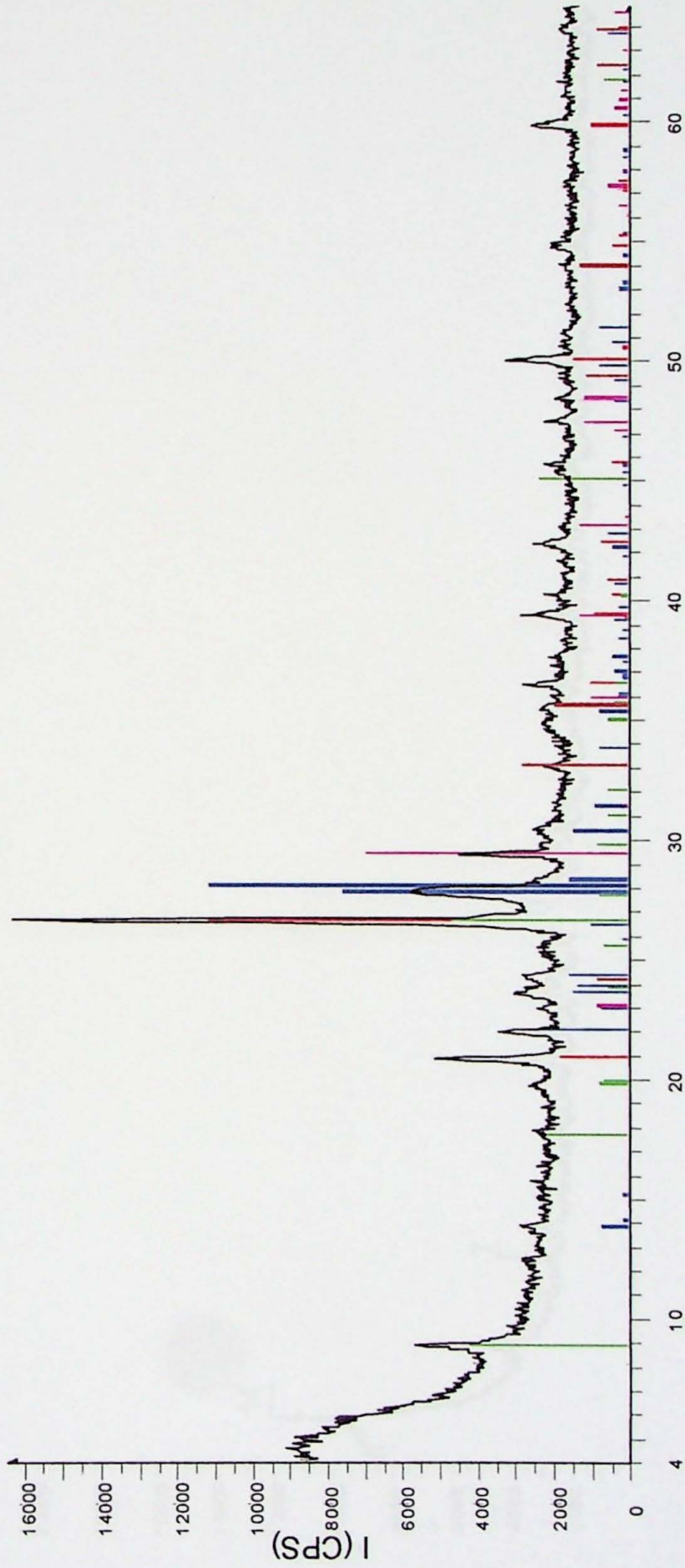
$^{\circ} (2\theta)$

cb:\data\lilia\leonardo\cb.RAW - File: cb.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4,000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room)

Operations: Import

- [1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 55.90 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [2] 41-1480 (I) - Albite, Ca-rich, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 55.90 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.161 - b 12.858 - c 7.112 - alpha 93.68 - beta 93.68 - gamma 93.68
- [3] 26-0911 (I) - Illite-2M1 [NR] - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 23.29 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 5.19 - b 9.00 - c 20.16 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [4] 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3 - Y: 34.94 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 4.989 - b 4.989 - c 17.062 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [5] 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 13.98 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.0356 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

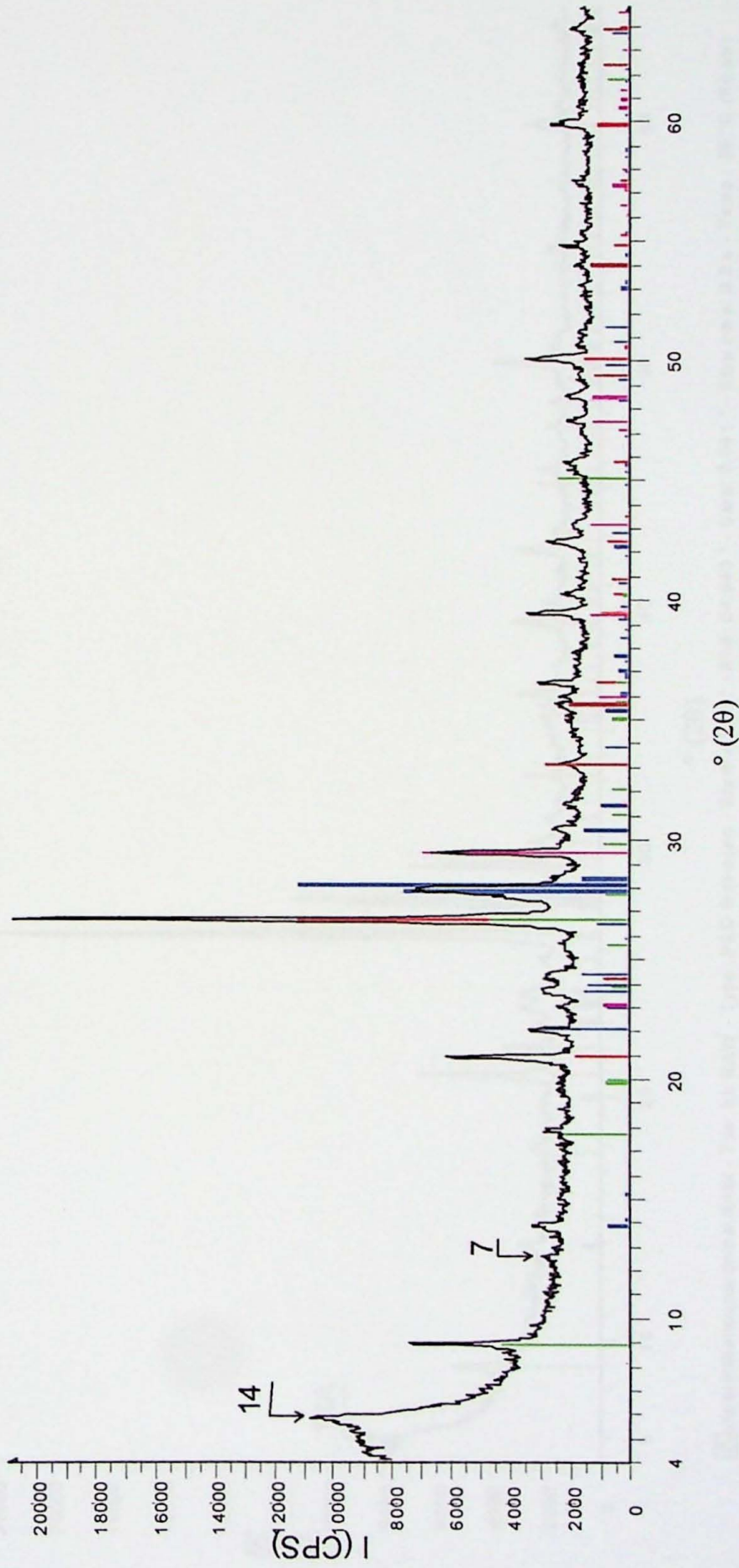
CC 1



° (2θ)

c:\data\lilia\leonardo\cc.RAW - File: cc.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) -
 Operations: Import
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 68.38 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
 41-1480 (J) - Albite, Ca-rich, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 68.38 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.161 - b 12.858 - c 7.112 - alpha 93.68 - beta 93.68 - gamma 93.68
 26-0911 (J) - Illite-2M1 [NR] - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 28.49 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 5.19 - b 9.00 - c 20.16 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3 - Y: 42.74 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 4.989 - b 4.98900 - c 17.062 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 17.10 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.03560 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

SP 1

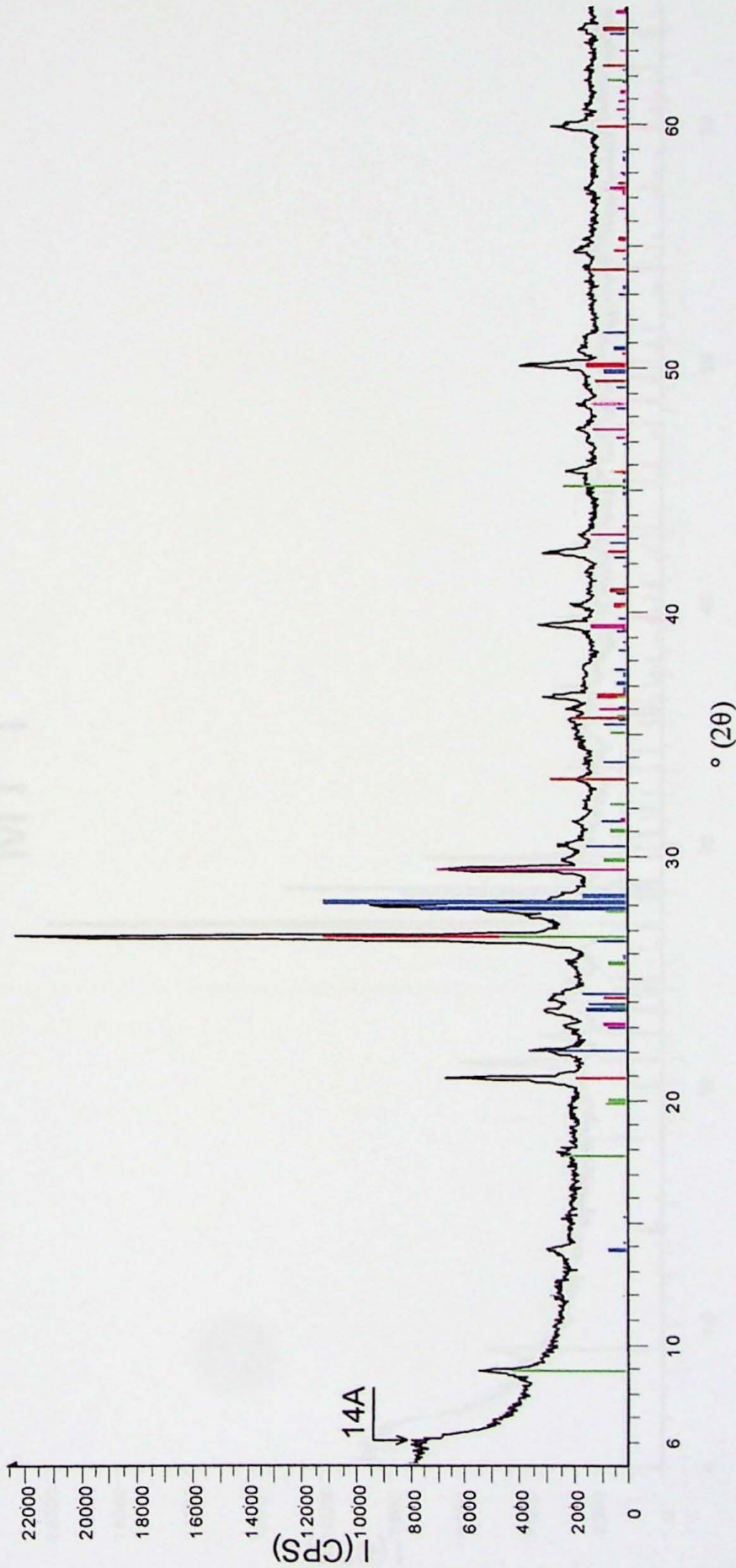


W:\c:\data\lilia\leonardo\sp.RAW - File: sp.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4,000 ° - End: 64,943 ° - Step: 0,041 ° - Step time: 0,2 s - Temp.: 25 °C (Room)

Operations: Import

- [1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 53.73 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [2] 41-1480 (l) - Albite, Ca-rich, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 53.73 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.161 - b 12.858 - c 7.112 - alpha 93.68 - beta 93.68 - gamma 93.68
- [3] 26-0911 (l) - Illite-2M1 [NR] - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 22.39 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 5.19 - b 9.00 - c 20.16 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [4] 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 33.58 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 4.989 - b 4.989 - c 17.062 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [5] 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 13.44 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.0356 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

BB 1



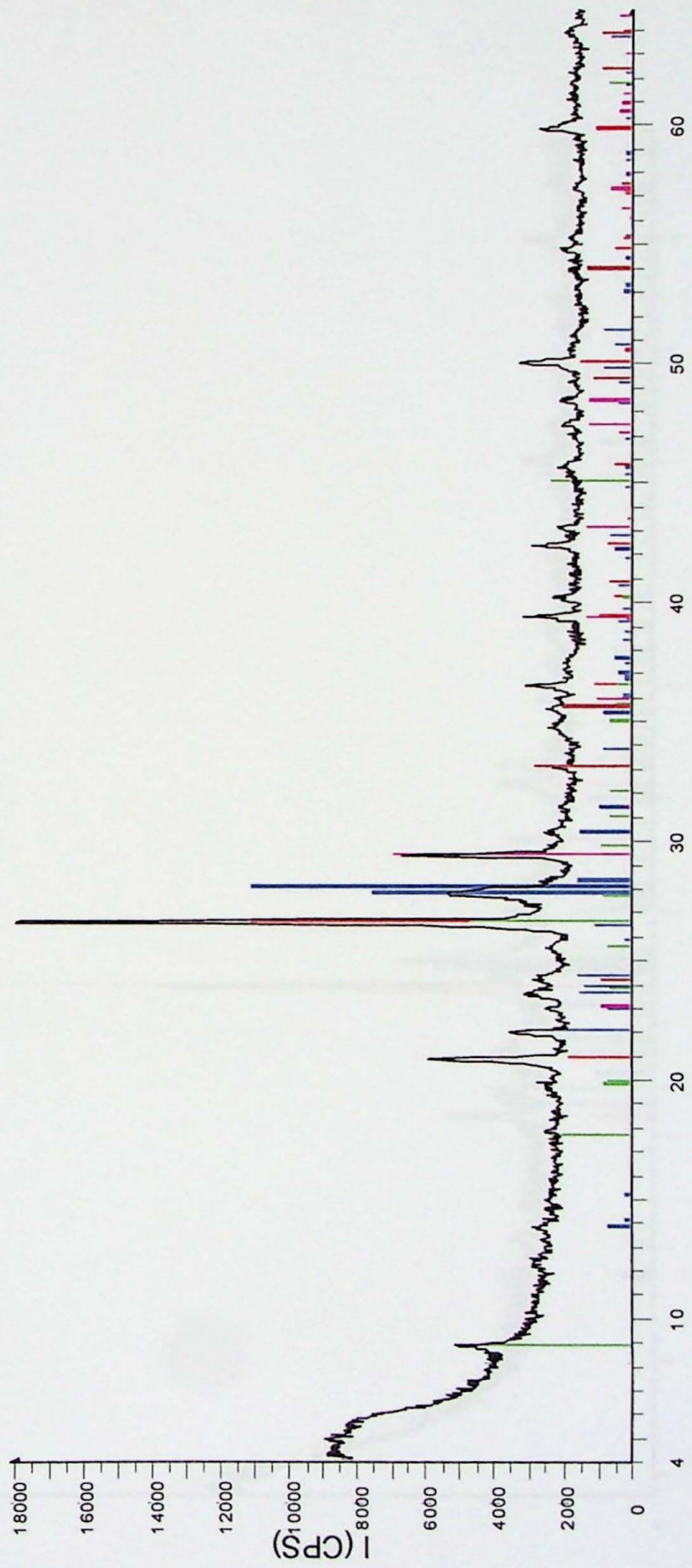
File: \data\lilia\leornado\bb.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room)

Operations: Import

- [1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [2] 41-1480 (l) - Albite, Ca-rich, ordered - (Na,Ca)Al(Si,A)3O8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.161 - b 12.858 - c 7.112 - alpha 93.68 - beta 93.68 - gamma 93.68
- [3] 26-0911 (l) - Illite-2M1 [NR] - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 5.19 - b 9.00 - c 20.16 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [4] 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3 - Y: 31.25 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 4.989 - b 4.98900 - c 17.062 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [5] 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 12.50 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.03560 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

MT2

MT 1

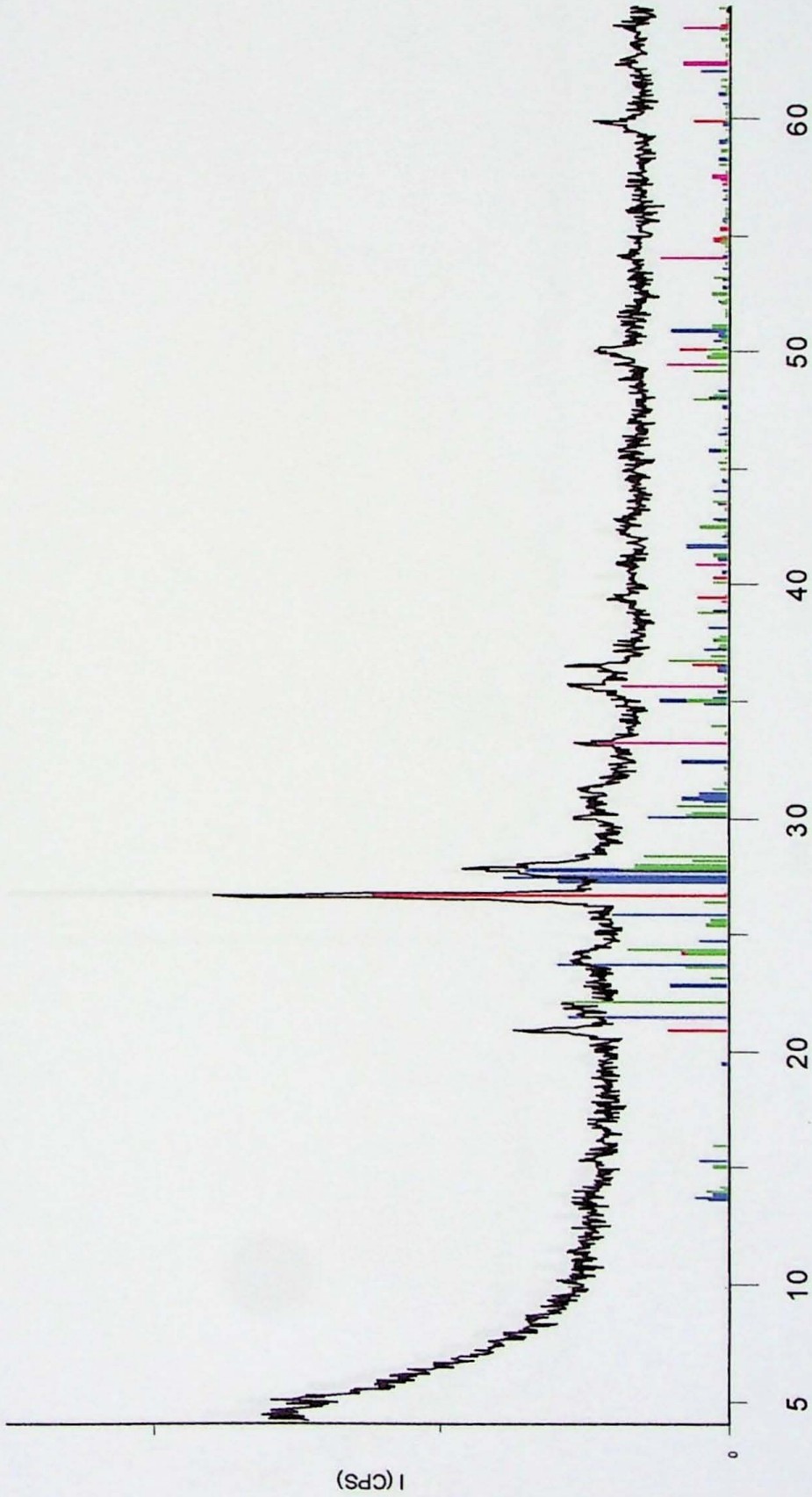


\\p:\data\lilial\leonardo\mt.RAW - File: mt.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room)

Operations: Import

- [1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 61.93 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [2] 41-1480 (l) - Albite, Ca-rich, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 61.93 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.161 - b 12.858 - c 7.112 - alpha 93.68 - beta 93.68 - gamma 93.68
- [3] 26-0911 (l) - Illite-2M 1 [NR] - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 25.80 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 5.19 - b 9.00 - c 20.16 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [4] 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3 - Y: 38.71 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 4.989 - b 4.989 - c 17.062 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
- [5] 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 15.49 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.0356 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

MT 2

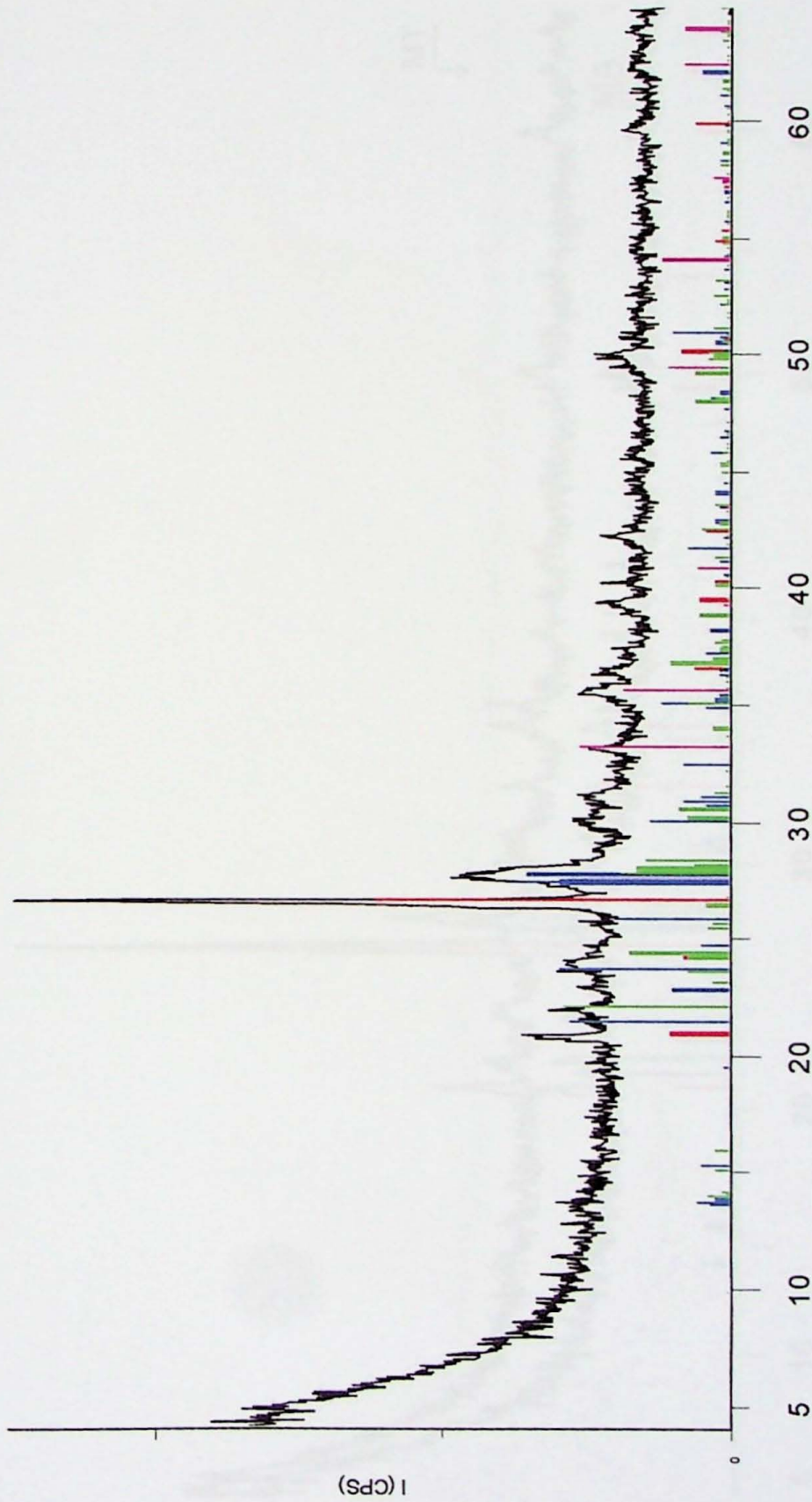


\\data\fabio\lea nd ro\mt2.RAW - File: mt2.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.1 s - Temp.: 25 °C

Operations: Import

- 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- 19-1227 (*) - Sanidine - (K,Na)(Si3Al)O8 - Y: 31.25 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 8.427 - b 13.00 - c 7.168 - alpha 90.000 - beta 111.111 - gamma 109.471
- 19-1184 (I) - Albite, ordered - NaAlSi3O8 - Y: 22.92 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.138 - b 12.79 - c 7.161 - alpha 94.27 - beta 116.61 - gamma 109.471
- 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.03560 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000

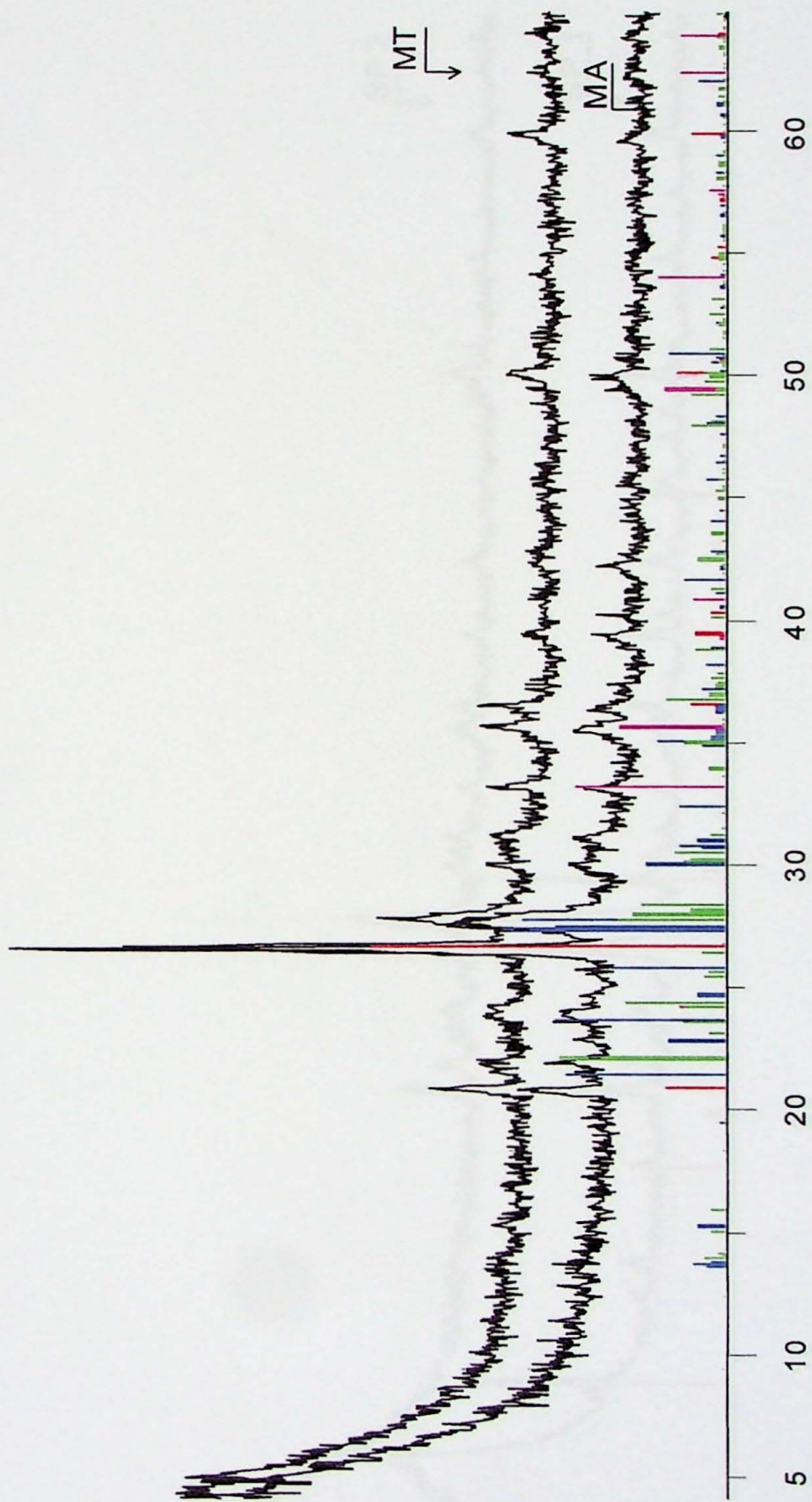
MA 2



Wp:\data\fabio\lea\ma2.RAW - File: ma2.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.1 s - Temp.: 4

Operations: import

- 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- 19-1227 (*) - Sanidine - (K,Na)(Si3Al)O8 - Y: 31.25 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 8.427 - b 13.00 - c 7.168 - alpha 90.000 - beta 111.111 - gamma 90.000
- 19-1184 (l) - Albite, ordered - NaAlSi3O8 - Y: 22.92 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.138 - b 12.79 - c 7.161 - alpha 94.27 - beta 116.6 - gamma 105.85
- 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.03560 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000



ma2: \data\fabio\lea\nd\ro\ma2.RAW - File: ma2.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.1 s - Temp.: 25 °C (F)

Operations: Import

mt2: \data\fabio\lea\nd\ro\mt2.RAW - File: mt2.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 4.000 ° - End: 64.943 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.1 s - Temp.: 25 °C (Rc)

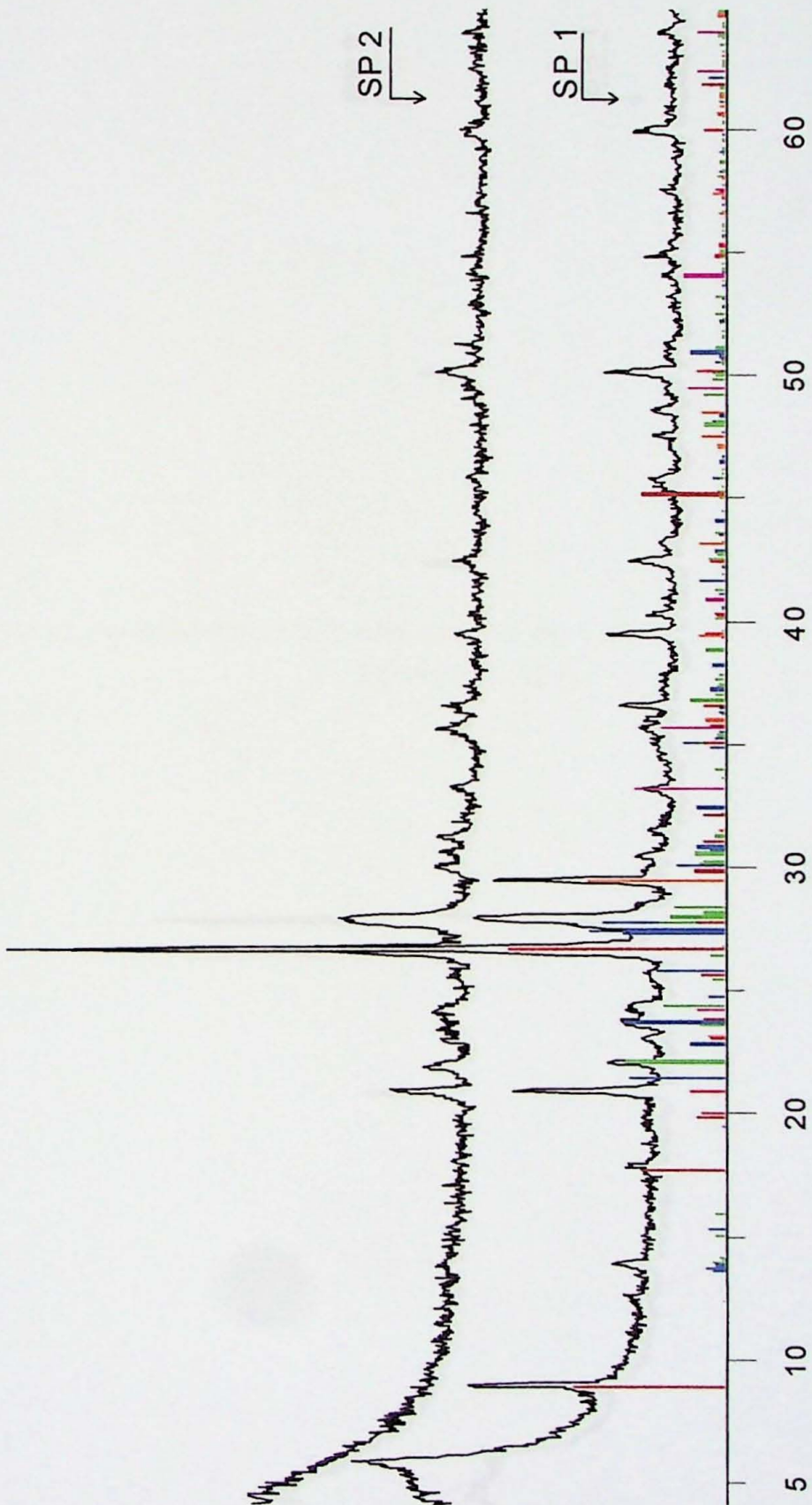
Operations: Y Scale Add 1500 | Import

[1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 116.1 - Z 15.85 - X 0.000 - Y 0.000 - Z 0.000

[2] 19-1227 (*) - Sanidine - (K,Na)(Si3Al)O8 - Y: 31.25 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 8.427 - b 13.00 - c 7.168 - alpha 90.000 - beta 116.1 - gamma 116.6 - Z 11.84 - X 0.000 - Y 0.000 - Z 0.000

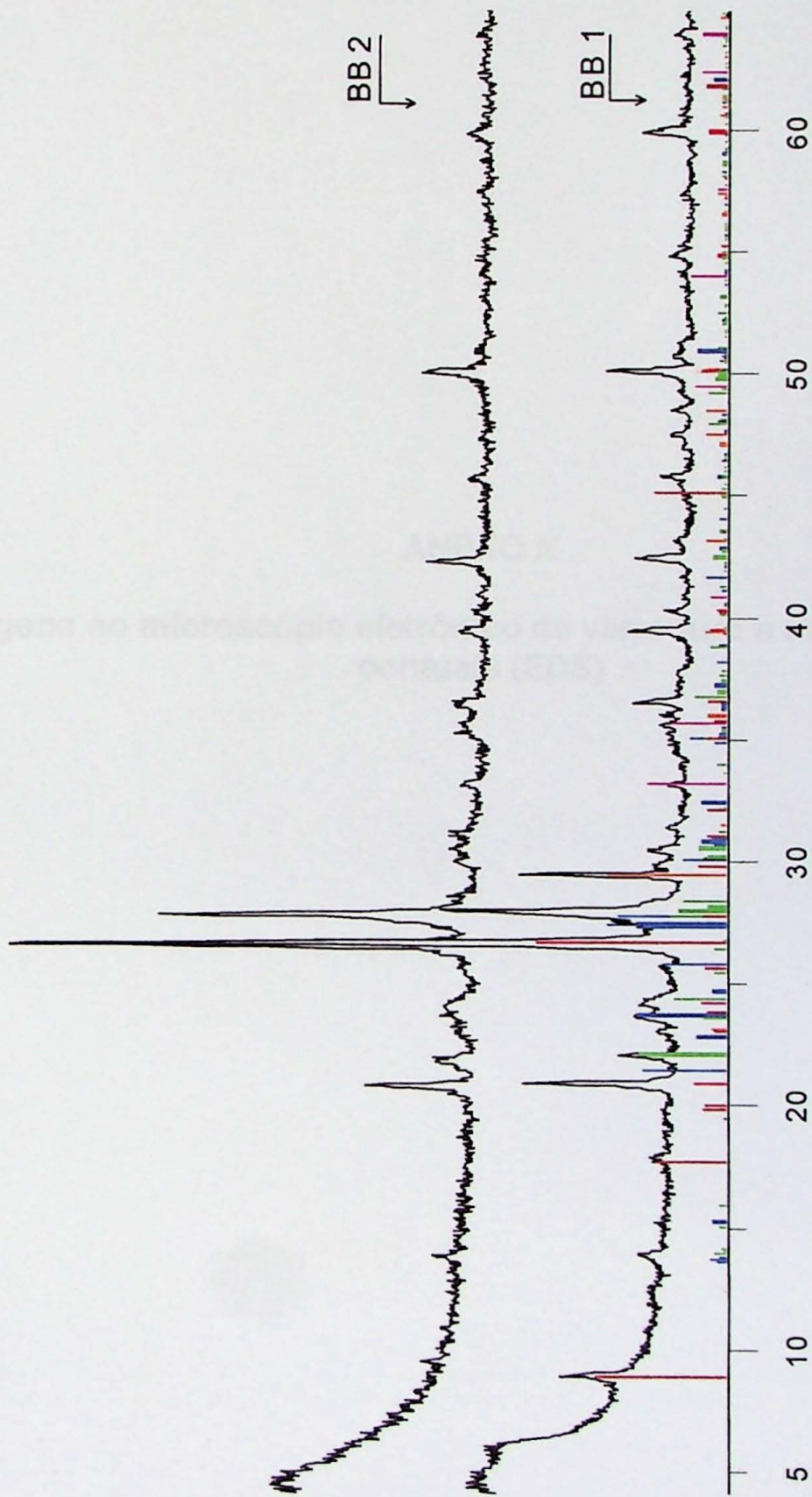
[3] 19-1184 (l) - Albite, ordered - NaAlSi3O8 - Y: 22.92 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.138 - b 12.79 - c 7.161 - alpha 94.27 - beta 116.6 - gamma 116.6 - Z 11.84 - X 0.000 - Y 0.000 - Z 0.000

[4] 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal (Rh) - a 5.0356 - b 5.0356 - c 13.7489 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Z 11.84 - X 0.000 - Y 0.000 - Z 0.000



M:\c:\data\lilia\leonardo\sp.RAW - File: sp.RAW - Type: PSD fast-scan - Start
 Operations: Import
 M:\c:\data\fabio\lea\nd\ro\sp2.RAW - File: sp2.RAW - Type: PSD fast-scan - Si
 Operations: Y Scale Add 1459 | Y Scale Add 4242 | Import
 [1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 29.89 % - d x by: 1, - WL: 1.54056 - f
 [1] 19-1227 (*) - Sanidine - (K,Na)(Si3Al)O8 - Y: 18.68 % - d x by: 1, - WL: 1.5
 [1] 19-1184 (l) - Albite, ordered - NaAlSi3O8 - Y: 13.70 % - d x by: 1, - WL: 1.
 [1] 33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 12.45 % - d x by: 1, - WL: 1.5405

[1] 26-0911 (l) - Illite-2M1 [NR] - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 22.92 % - d
 [1] 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO3 - Y: 18.75 % - d x by: 1, - WL: 1.54056



Mc:\data\lilia\leonardo\b.b.RAW - File: b.b.RAW - Type: PSD fast-scan - Start
 Operations: Import
Mc:\data\fabiolleandro\bb2.RAW - File: bb2.RAW - Type: PSD fast-scan - S
 Operations: Y Scale Add 1980 | Y Scale Add 4792 | Import
L46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 26.23 % - d x by: 1, - WL: 1.54056 - f
L19-1227 (*) - Sanidine - (K,Na)(Si₃Al)O₈ - Y: 16.39 % - d x by: 1, - WL: 1.5
L19-1184 (l) - Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Y: 12.02 % - d x by: 1, - WL: 1.
L33-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 10.93 % - d x by: 1, - WL: 1.5405

L26-0911 (l) - Illite-2M1 [NR] - (K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Y: 20.12 % - d
L05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 16.46 % - d x by: 1, - WL: 1.54056

ANEXO E

Imagens ao microscópio eletrônico de varredura e micro-análises pontuais (EDS)

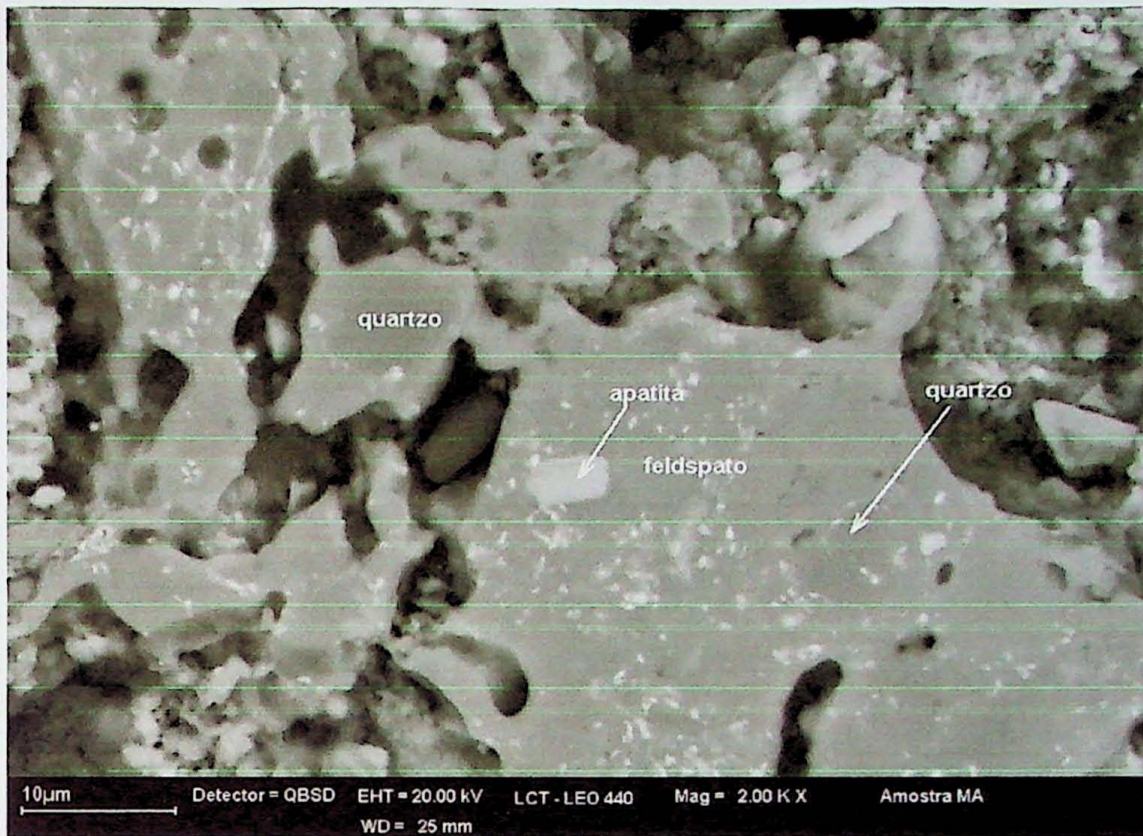


Imagem 1 – Detalhe da amostra MAQ, com apatita, quartzo e feldspato

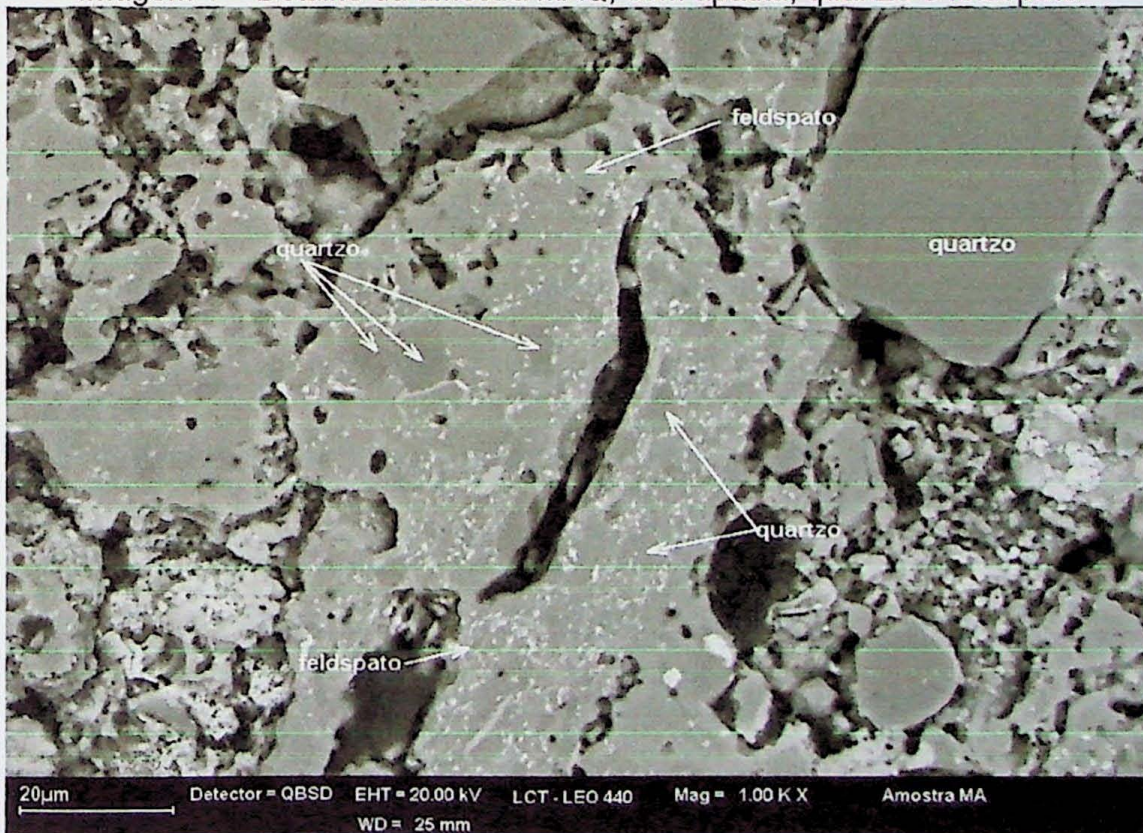


Imagem 2 – Amostra MAQ, mostrando o feldspato já com certo grau de decomposição.

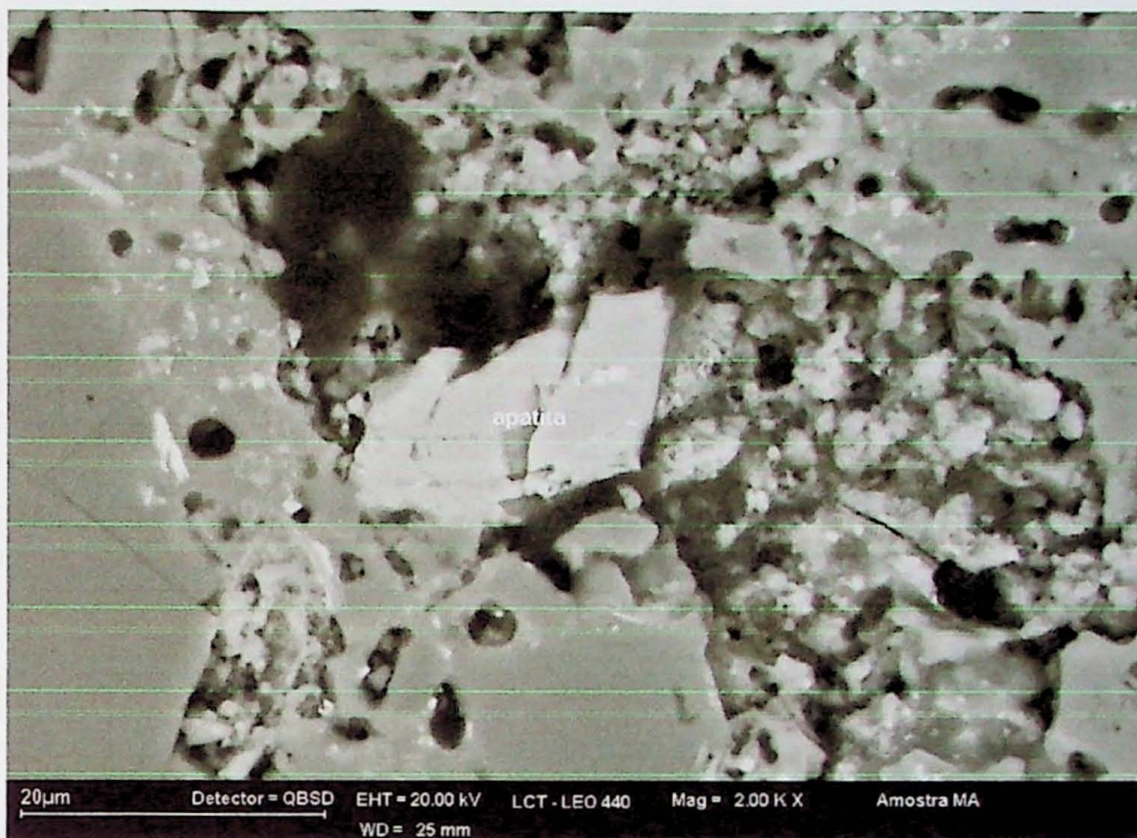


Imagem 3 – Cristal grande de apatita

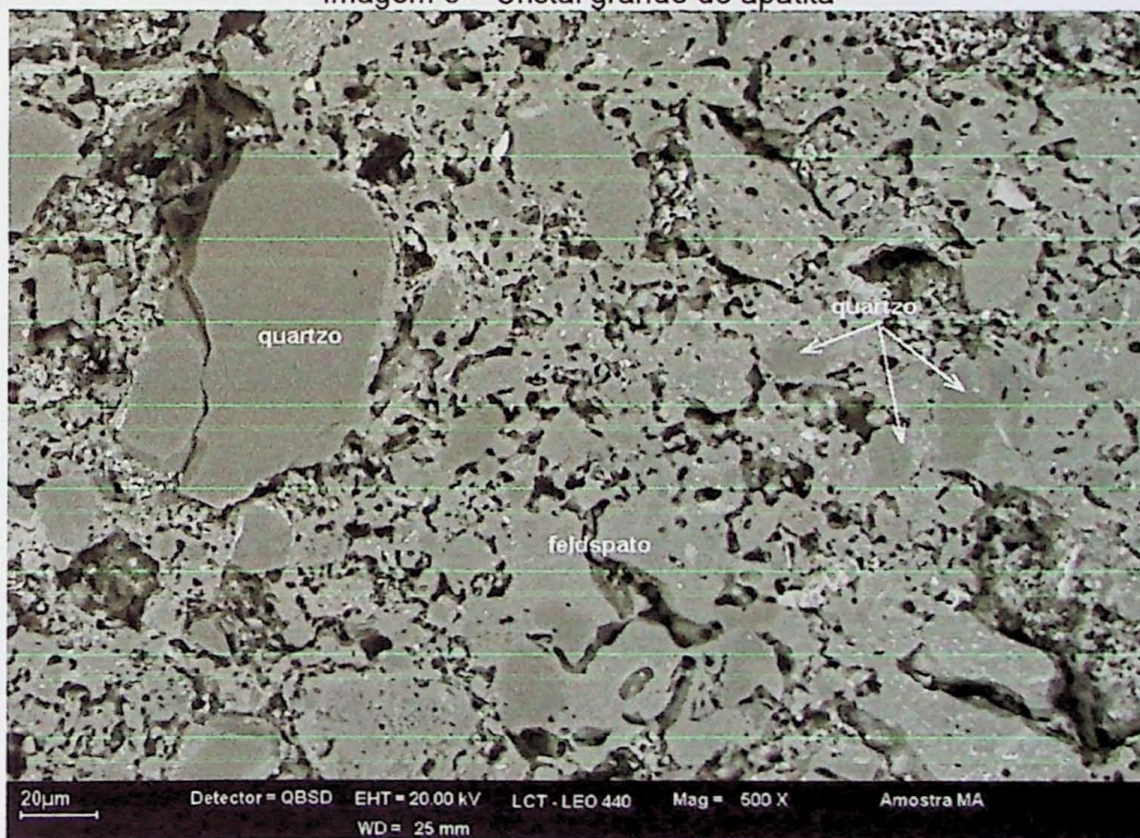


Imagem 4 – Amostra MAQ, mostrando o aspecto geral das amostras.

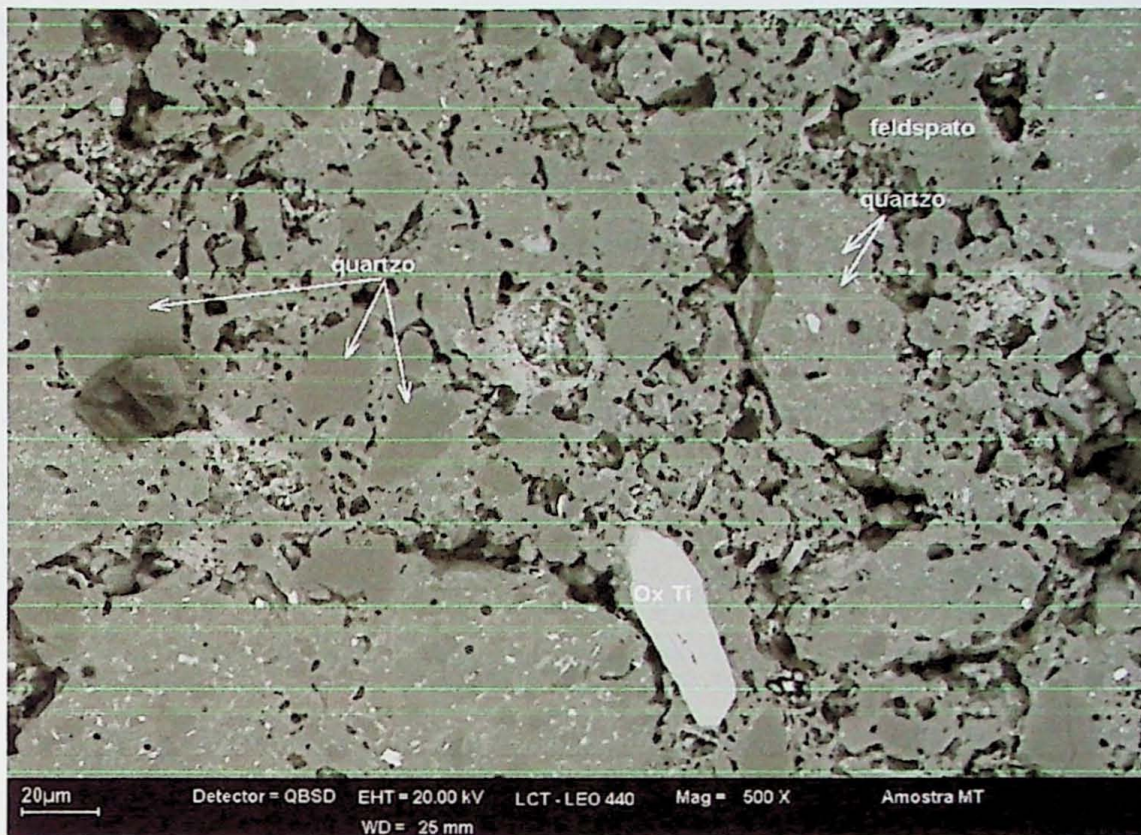


Imagem 5 – Amostra MTQ: óxido de titânio (rutilo), quartzo e feldspato.

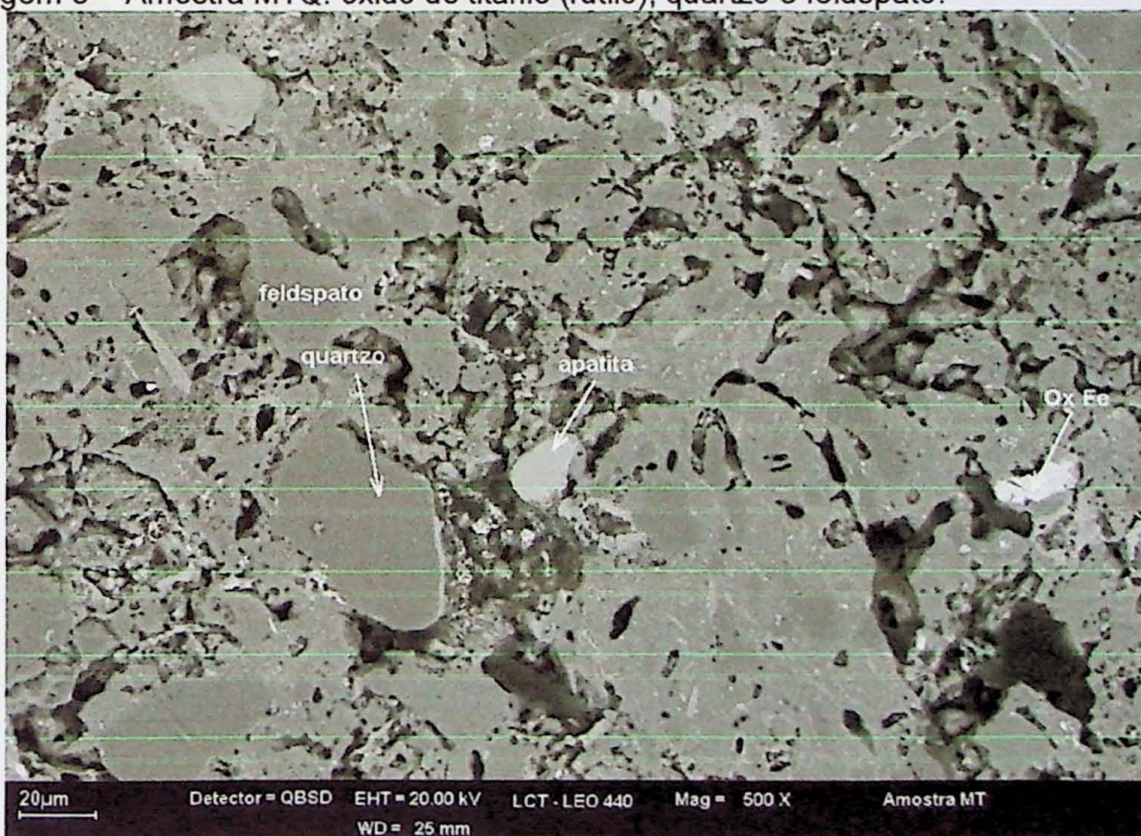


Imagem 6 – Amostra MTQ, com apatita, quartzo, feldspato e rutilo.

SEMQuant results. Listed at 16:17:00 on 03/11/03
 Operator: LCT
 Client: All ISIS users
 Job: Demonstration spectrum GEM detector
 Spectrum label: **MA-apatita**

System resolution = 81 eV

Quantitative method: Phi-Rho-Z (3 iterations).
 Analysed elements combined with: O (Valency: -2)
 Method : Stoichiometry
 Nos. of ions calculation based on 0 anions per formula.

3 peaks possibly omitted: 0.00, 0.28, 0.50 keV

Standards :

Na K Jadeite 15/02/94
 Mg K MgO 15/02/94
 Al K Al2O3 15/02/94
 Si K Quartz 15/02/94
 P K GaP 15/02/94
 K K Ortho 15/02/94
 Ca K Wollas 15/02/94

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Compound %	Nos. of ions
Na K	ED	0.24*	0.29*	Na2O 0.32*	0.00*
Mg K	ED	0.44	0.52	MgO 0.74	0.00
Al K	ED	0.69	0.72	Al2O3 1.30	0.00
Si K	ED	3.18	3.22	SiO2 6.80	0.00
P K	ED	13.52	12.41	P2O5 30.98	0.00
K K	ED	0.43	0.31	K2O 0.52	0.00
Ca K	ED	30.43	21.58	CaO 42.57	0.00
O		34.30	60.94		0.00
Total		83.23	100.00	83.23	
				Cation sum	0.00

* = <2 Sigma

SEMQuant results. Listed at 16:27:39 on 03/11/03
 Operator: LCT
 Client: All ISIS users
 Job: Demonstration spectrum GEM detector
 Spectrum label: **MA-apatita2**

System resolution = 82 eV

Quantitative method: Phi-Rho-Z (2 iterations).
 Analysed elements combined with: O (Valency: -2)
 Method : Stoichiometry
 Nos. of ions calculation based on 0 anions per formula.

3 peaks possibly omitted: 0.00, 0.28, 0.52 keV

Standards :

Na K Jadeite 15/02/94
 Mg K MgO 15/02/94
 Al K Al2O3 15/02/94
 Si K Quartz 15/02/94
 P K GaP 15/02/94
 K K Ortho 15/02/94
 Ca K Wollas 15/02/94

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Compound %	Nos. of ions
Na K	ED	0.18*	0.23*	Na2O	0.24*
Mg K	ED	0.34	0.41	MgO	0.56
Al K	ED	0.21*	0.23*	Al2O3	0.40*
Si K	ED	0.35	0.36	SiO2	0.74
P K	ED	14.74	13.88	P2O5	33.77
K K	ED	0.15*	0.11*	K2O	0.18*
Ca K	ED	33.29	24.22	CaO	46.57
O		33.22	60.56		0.00
Total		82.47	100.00	82.47	
				Cation sum	0.00

* = <2 Sigma

SEMQuant results. Listed at 16:17:00 on 03/11/03

Operator: LCT

Client: All ISIS users

Job: Demonstration spectrum GEM detector

Spectrum label: MA-apatita

System resolution = 81 eV

Quantitative method: Phi-Rho-Z (3 iterations).

Analysed elements combined with: O (Valency: -2)

Method : Stoichiometry

Nos. of ions calculation based on 0 anions per formula.

3 peaks possibly omitted: 0.00, 0.28, 0.50 keV

Standards :

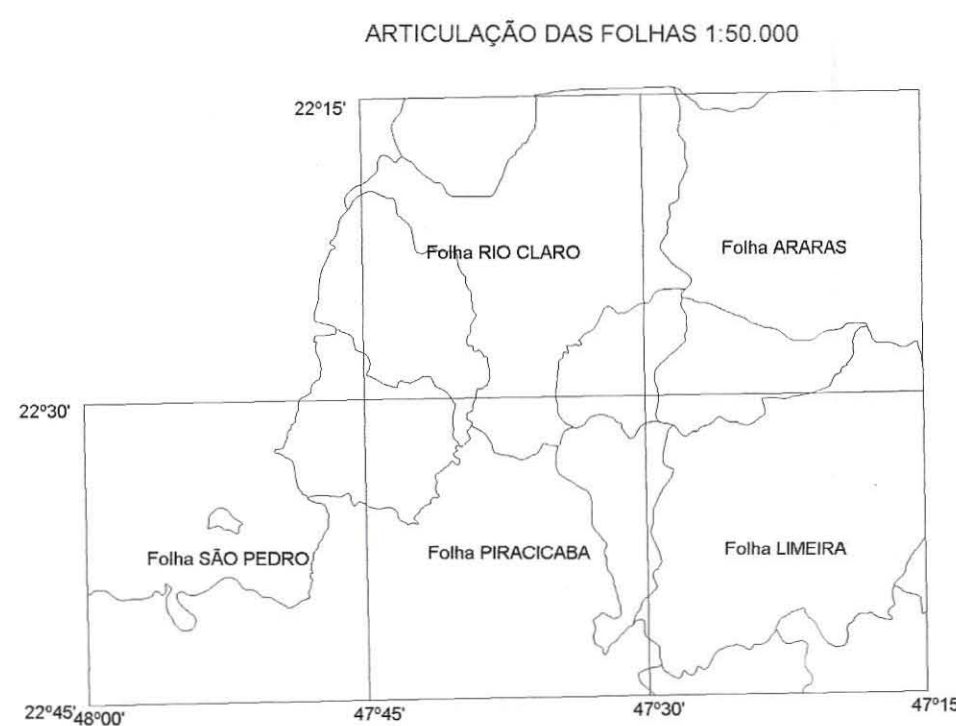
Na K	Jadeite	15/02/94
Mg K	MgO	15/02/94
Al K	Al2O3	15/02/94
Si K	Quartz	15/02/94
P K	GaP	15/02/94
K K	Ortho	15/02/94
Ca K	Wollas	15/02/94

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %	Compound %	Nos. of ions
Na K	ED	0.24*	0.29*	Na2O	0.32*
Mg K	ED	0.44	0.52	MgO	0.74
Al K	ED	0.69	0.72	Al2O3	1.30
Si K	ED	3.18	3.22	SiO2	6.80
P K	ED	13.52	12.41	P2O5	30.98
K K	ED	0.43	0.31	K2O	0.52
Ca K	ED	30.43	21.58	CaO	42.57
O		34.30	60.94		0.00
Total		83.23	100.00	83.23	
				Cation sum	0.00

* = <2 Sigma

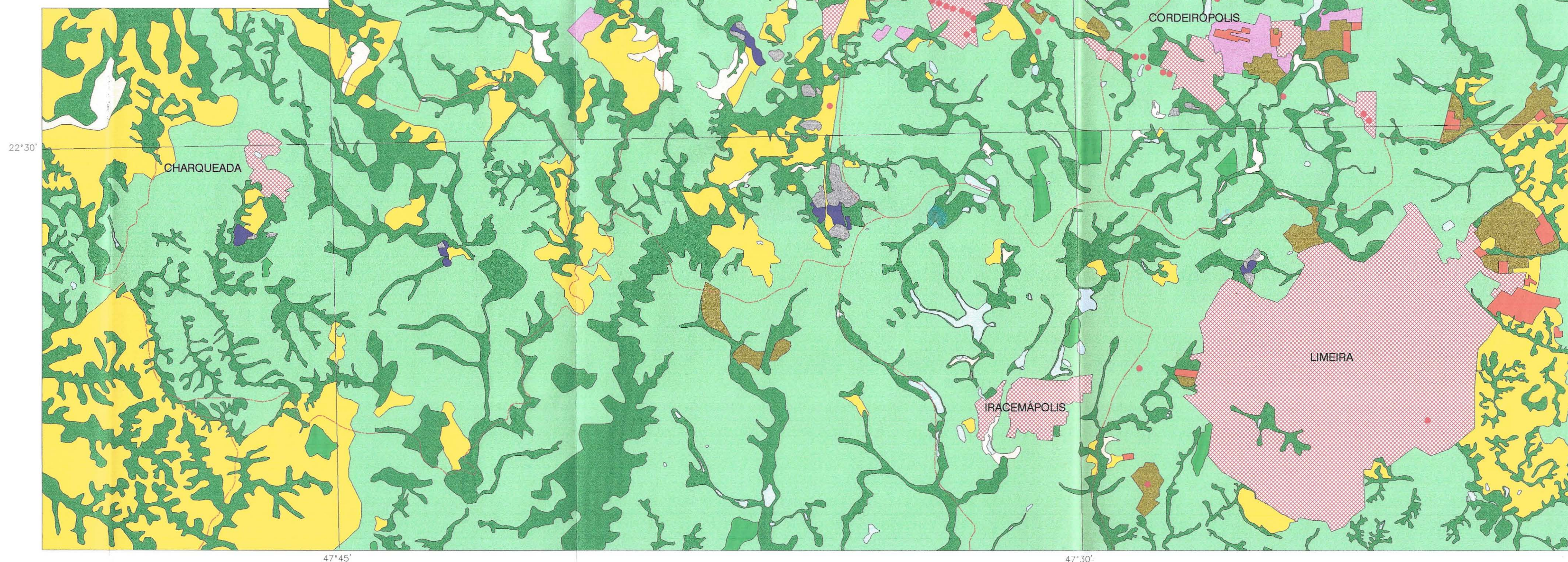
ANEXO F

Mapa de uso e ocupação de terras



CONVENÇÕES CARTOGRÁFICAS

— Limite Municipal



LEGENDA

- Área Urbanizada
- Cana de Açúcar
- Cava de Mineração
- Citricultura
- Culturas Perenes
- Culturas Temporárias
- Espelho d'Água
- Mata
- Pastagem
- Pátio de Secagem
- Reflorestamento
- Várzea
- Indústria Cerâmica de Revestimentos

DATA: julho/2003	Mapa de Uso e Ocupação das Terras		
ESCALA: 1:100.000	CARTOGRAFIA DIGITAL	ELABORAÇÃO	ORIENTAÇÃO
Isabel C. Carvalho Fiammetti	Leonardo Loozeff Garoz	Geol. José Francisco Motta	ANEXO F

