



Características químicas mineralógicas e cerâmicas das argilas da mina Granusso, Cordeirópolis/SP

M.N.S. Costa, A. Zanardo & M. Moreno

Universidade Estadual Paulista-UNESP, Campus Bela Vista, Rio Claro. marco.geo@terra.com.br, azanardo@rc.unesp.br, mmoreno@rc.unesp.br

Abstract The Granusso mine is located near the Cordeirópolis city and constitutes an important source of raw material to the Santa Gertrudes Ceramic Cluster. Late Permian siltstone of the Corumbataí Formation outcrops in the area comprising a sequence of massif, banded to laminate siltstone topped by carbonate and sandy siltstone. This study investigates the ceramic properties of these rocks and the dates suggest that the competition of mineralogical (authigenic feldspar and calcite), chemical (Na_2O content) and textural (framework/matrix rate) constitutes an important mechanism that contributes to enhance the quality of these rocks.

Palavras chave: argilas, propriedades cerâmicas, mineralogia, argilo-minerais.

INTRODUÇÃO O Pólo de Santa Gertrudes está situado na região centro-norte do estado de São Paulo e é considerado o maior centro produtor de revestimentos cerâmicos do país. Em 2005 foram produzidos 295 milhões de m^2 correspondendo a 50% da produção nacional (Anfacer 2006).

A fonte de matéria prima para a indústria cerâmica do Pólo de Santa Gertrudes são os sedimentos do Grupo Passa Dois, cuja unidade de topo, no estado de São Paulo, é constituída pelos pelitos da Formação Corumbataí, de idade permiana. A partir do final da década dos anos 90 uma série de trabalhos tem se dedicado à caracterização das propriedades cerâmicas dessas rochas (Masson 1997, 2002, Christofletti 1999, 2003, Bernardes 2005, Almeida *et al.* 2002, Mota *et al.* 2004).

A Mina Granusso, uma das importantes da região, localiza-se no município de Cordeirópolis, cerca de 150 km da capital paulista, sendo constituída por um talude verticalizado de 30 metros de altura com cava de aproximadamente 60.000 m^2 .

O presente trabalho trata da caracterização da matéria-prima cerâmica da mina Granusso por meio dos parâmetros de tensão de ruptura a flexão (TRF), absorção de água (AA), retração de queima (RQ) e retração total (RT), relacionando-os as características químicas, mineralógicas e texturais das unidades petrográficas aflorantes.

MINERALOGIA E PETROGRAFIA Cinco tipos petrográficos afloram na área da mina, assim designados da base para o topo: siltito argiloso, siltito variegado, siltito bandado, siltito carbonático e siltito laminado. Veios quartzo-carbonáticos cortam a sequência em várias direções, estando associados a fraturas e falhas de pequeno rejeito. Um extenso *sill*

de diabásio ocorre adjacente à jazida e constitui uma feição importante da geologia local.

Siltito argiloso Rocha de estrutura maciça, compacta, granulação muito fina, cor cinza-arroxeadada predominante e espessura aflorante de oito metros. A matriz é formada predominantemente por illita de boa cristalinidade, biotita e muscovita, perfazendo cerca de 60% em volume. O arcabouço ($\pm 20\%$ em volume) é moderadamente classificado e constituído por quartzo e feldspato detríticos, com granulação média de 30 μm e raros fragmentos fósseis. O cimento constitui cerca de 10% em volume e é formado por albita e hematita pulverulenta (grânulos de 5 μm) ou por agregados granulares também de hematita, de 30 μm , estando dispersos homogeneamente pela rocha.

Siltito variegado Estrato com cerca de dois metros de espessura formado por rocha de laminação incipiente, granulação fina e cor arroxeadada a esverdeada. Caracteriza-se particularmente pela presença de pontuações minúsculas de cor bege ocorrendo de forma dispersa ou formando concentrações muito densas.

A textura é pelítica com boa orientação dos filossilicatos. A matriz é formada por illita, com traços de biotita, muscovita e clorita perfazendo cerca de 50% em volume. O arcabouço apresenta boa classificação, sendo constituído por quartzo e feldspato detrítico (20% em volume). Os grãos são angulosos a subangulosos com dimensão média de 30 μm e formam empacotamento aberto.

O cimento é formado por hematita pulverulenta a microgranular e feldspato autógeno (30% em volume), ambos com a mesma granulação da unidade anterior.



Siltito bandado Estrato com cerca de três metros de espessura formado pela sucessão rítmica de bandas de cor marrom com bandas avermelhadas. A textura é pelítica e apresenta boa orientação dos minerais filossilicáticos. A illita é o principal componente da matriz (50% em volume), ocorrendo traços de biotita e muscovita.

O arcabouço é formado por grãos angulosos a sub-angulosos de quartzo e feldspato detrítico com granulação média de 30µm, frouxamente empacotados e orientados preferencialmente segundo o acamamento ($\pm 30\%$ em volume).

O cimento é formado por feldspato autígeno, hematita e calcita ($\pm 20\%$ em volume). O primeiro é semelhante ao observado nas unidades anteriores, concentra-se nas bandas mais claras chegam a constituir 50%. A hematita aparece em maior quantidade nas porções mais illíticas (até 10% em volume). A calcita ocorre nas bandas claras formando trilhas lenticulares envolvendo grãos detríticos.

Siltito carbonático Compreende um pacote de dois metros de espessura formado por rocha de estrutura bandada, com acamamento lenticular a *flaser* e cor bege predominante. O bandamento é irregular e descontínuo, aparecendo lentes curtas ou longas formadas por material granular intercaladas com lentes de material pelítico.

A illita é o principal componente da matriz (20% em volume), ocorrendo ainda biotita + muscovita (5% em volume), mica verde (8% em volume) e montmorillonita (2% em volume). O arcabouço constitui até 30% em volume. Nos horizontes pelíticos forma empacotamento aberto enquanto que nos horizontes granulares forma empacotamento mais denso. O cimento, formado por carbonatos e feldspato autígeno, predomina na fração arenosa.

Siltito laminado Compreende um pacote texturalmente semelhante ao siltito bandado, porém pouco mais arenoso e menos ferruginoso. Apresenta estrutura laminada, com acamamento lenticular a *flaser* e cores variando de arroxeado a alaranjado em função do intemperismo. A espessura mínima é de 3 metros, tornando-se bastante alterado e originando o perfil de solo.

A textura é pelítica e ritmicamente intercalada com níveis arenosos. A illita é o principal componente da matriz ($\pm 50\%$ em volume). Biotita e muscovita ocorrem como traços dispostos aleatoriamente na massa rochosa, embora a biotita predomine sobre as demais.

Na fração mais fina, o arcabouço é formado por quartzo e feldspato detrítico, mal selecionados, subangulosos e frouxamente empacotados. Na fração

mais grossa os grãos estão moderadamente selecionados, densamente empacotados e apresentam contato retilíneo intergrão, em função de neoformação. Em conjunto, o arcabouço constitui cerca 15% em volume, com granulometria variando de 20 a 50µm. O cimento é formado por calcita, feldspato autígeno e hematita e ocorre de forma semelhante à observada no siltito bandado.

MATERIAIS E MÉTODOS O material para estudo foi obtido por meio de três seções colunares efetuadas perpendicularmente ao acamamento. As amostras foram britadas, moídas, peneiradas, umidificadas a 8,5% e prensadas em molde de dimensão 2x7 cm. Em seguida foram submetidas a queima em forno com gradiente térmico nas temperaturas de 1090°C e 1140°C.

As propriedades cerâmicas foram determinadas por intermédio dos ensaios de TRF (Tensão de Ruptura à Flexão), AA (Absorção de Água), PA (Porosidade Aparente), RQ (Retração de Queima) e RT (Retração Total), no Laboratório de Ensaios Cerâmicos - LABCER do Departamento de Petrologia e Metalogenia - DPM/UNESP. Análises químicas de elementos maiores foram efetuadas por Fluorescência de Raios X em 11 amostras representativas das unidades estudadas.

RESULTADOS OBTIDOS / DISCUSSÃO As propriedades cerâmicas obtidas nos ensaios físicos estão expressas na Tabela 3. Os valores ideais utilizados nas indústrias cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes e a classificação dos Grupos Cerâmicos de Revestimento conforme a ABNT estão indicados nas tabelas 1 e 2.

TRF	AA	PA	RLQ	RLT
Mínimo 19,6 Mpa	Máximo 5% a 10%	17 – 35%	< 6%	Máximo 9%

Tabela 1. Valores ideais de análises físicas da matéria prima utilizada no Pólo cerâmico de Santa Gertrudes (cf. Christofollet, 1999).

Absorção (%)	Grupo ABS	Mód. de ruptura (kg/cm ²)	Denominação Atual
0 – 0,5	BIa	350 – 500	Porcelana
0,5 – 3,0	BIb	300 – 450	Grês
3,0 – 6,0	BIla	320 – 350	Baixa ABS
6,0 – 10,0	BIlb	180 – 300	Semi-poroso
10,0 – 20,0	BIII	150 – 200	Poroso

Tabela 2. Classificação dos Grupos Cerâmicos de Revestimento conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para peças com dimensão de 2X 7 cm.



XLIII Congresso Brasileiro de Geologia

Aracaju, 3 a 8 de setembro de 2006

		1090°C					1140°C				
Rocha	Amostra	TRF (Mpa)	A.A (%)	P.A (%)	RQ (%)	RT (%)	TRF (Mpa)	A.A (%)	P.A (%)	RQ (%)	RT (%)
Seção colunar 1											
Siltito laminado	GR6	37,47	1,34	3,42	7,56	7,85	40,88	0,74	1,89	9,38	9,56
Siltito carbonático	GR2	31,87	3,36	6,43	6,10	6,42	29,75	4,78	10,9	5,77	5,77
Siltito bandado	GR5	36,33	1,37	3,29	8,62	8,77	39,31	0,65	1,48	10,28	10,51
Siltito variegado	GR1	42,88	0,32	0,77	8,22	8,37	45,76	0,26	0,64	9,82	10,15
Siltito argiloso	GR32	39,11	0,85	2,30	9,26	9,31	43,74	0,52	1,34	10,39	10,56
Seção colunar 2											
Siltito laminado	GR21	41,50	2,35	5,73	9,31	9,59	44,38	1,42	3,53	10,72	11,06
Siltito carbonático	GR18	32,51	2,85	4,09	7,17	7,28	29,77	3,48	5,18	5,16	5,21
Siltito bandado	GR43	38,48	2,03	4,88	10,90	11,10	42,47	1,63	3,94	11,40	11,56
Siltito variegado	GR42	41,68	0,37	0,91	9,87	9,47	43,28	0,46	1,14	10,81	11,00
Siltito argiloso	GR14	38,33	0,89	2,20	9,32	9,43	41,53	0,82	2,04	10,26	10,41
Seção colunar 3											
Siltito bandado	GR24	39,86	1,03	2,50	8,75	8,83	42,13	0,68	1,48	8,44	8,54
Siltito variegado	GR35	40,38	0,29	0,74	11,03	11,13	45,02	0,21	0,53	11,35	11,35
Siltito argiloso	GR34	40,96	0,81	1,90	10,76	10,94	42,47	0,50	1,27	9,54	9,53

Tabela 3. Ensaios cerâmicos de tensão de ruptura a flexão (RTF), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), retração de queima (RQ) e retração total (RT) em siltitos da jazida Granusso, nas temperaturas de 1090°C e 1140°C



De maneira geral, as amostras da Mina Granusso apresentam valores compatíveis com os utilizados no Pólo Cerâmicos de Santa Gertrudes, se enquadrando no grupo BIa, BIb ou BIIa, na classificação de revestimentos cerâmicos conforme a ABNT.

As amostras estudadas apresentaram bons valores de ($K_2O + Na_2O$), que variam de 5,13 a 6,48%, contribuindo para uma boa sinterização tanto nas temperaturas de 1090° C como na de 1140° C (Tabela 4).

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Silt. Lam.	61,68	0,73	16,17	6,23	0,11	2,48	0,74	2,96	3,26	5,53
Silt. Carb.	65,95	0,62	14,35	5,23	0,05	2,96	0,68	4,02	2,46	3,55
Silt. Band.	61,10	0,60	13,54	5,45	0,07	3,24	3,46	2,83	3,25	6,35
Silt. Var.	67,90	0,52	13,05	5,37	0,04	1,85	0,46	2,34	3,33	4,95
Silt. Lam.	65,77	0,57	13,36	4,00	0,06	2,74	1,82	3,88	2,45	5,20
Silt. Carb.	65,45	0,70	15,94	5,92	0,07	2,04	0,36	1,83	3,30	4,30
Silt. Band.	67,35	0,62	14,14	4,95	0,04	2,10	1,10	2,93	3,21	3,41
Silt. Var.	68,57	0,63	14,10	4,97	0,04	1,81	0,60	2,66	3,38	3,08
Silt. Arg.	66,06	0,68	14,77	5,22	0,03	2,07	0,55	2,35	3,76	4,38
Silt. Band.	66,78	0,68	15,22	5,25	0,04	2,04	0,50	2,63	3,69	3,07
Silt. Var.	66,38	0,66	14,83	5,41	0,03	2,16	0,46	2,45	3,64	3,85

Tabela 4. Análises químicas por Fluorescência de Raios X em amostras de rocha da Mina Granusso

As Figs. 1 e 2 ilustram os valores de TRF, AA, RQ e RT das três seções nas temperaturas de 1090° C e 1140° C. Os valores de TRF variam de forma regular de litotipo para litotipo e dentro do mesmo litotipo. Os valores mais elevados são do siltito variegado. Notar que a TRF do siltito carbonático diminui com o aumento de temperatura, enquanto que nos demais litotipos a TRF aumenta.

Os dados de absorção de água (AA) variam de forma irregular de litotipo para litotipo, embora tenham mostrado valores semelhantes para o mesmo litotipo. Novamente, o siltito carbonático apresenta valores diferenciados, principalmente a 1140° C. Os valores mais baixos são do siltito variegado (0,21 e 0,26%).

Da mesma forma que na TRF, os dados do siltito carbonático se comportam de forma diversa dos demais litotipos. Enquanto que nessas a absorção de água diminui com o aumento da temperatura, no siltito carbonático os valores aumentam.

Os dados de porosidade aparente (PA) acompanham os dados de absorção de água (AA).

A retração de queima (RQ) a 1090° C varia ligeiramente de litotipo para litotipo e dentro do mesmo litotipo. A 1140° C os valores são uniformes a

exceção do siltito carbonático que varia de forma diferenciada. Notar que nos demais litotipos a RQ aumenta com o aumento da temperatura enquanto que no siltito carbonático diminui.

As variações observadas nas propriedades cerâmicas das amostras estudadas estão associadas a parâmetros texturais, químicos e mineralógicos das rochas em questão. O comportamento diferenciado do siltito carbonático expressa variações significativas nesses parâmetros. Texturalmente trata-se de uma rocha silto-arenosa cuja relação arcabouço/matriz é mais elevada que nas demais unidades. Essa característica, além de dificultar a moagem, proporciona empacotamento ruim das partículas durante a prensagem, resultando numa sinterização inadequada, com baixos valores de TRF e maior absorção de água. A presença excessiva de carbonato constitui um fator que favorece a formação de gases durante a queima contribuindo também para o aumento da absorção de água. Assim, a redução da TRF e o aumento da AA e da PA podem ser atribuídos a esse efeito e pequena quantidade de illita, mesmo considerando os valores mais elevados dos elementos fundentes ($K_2O + Na_2O$).

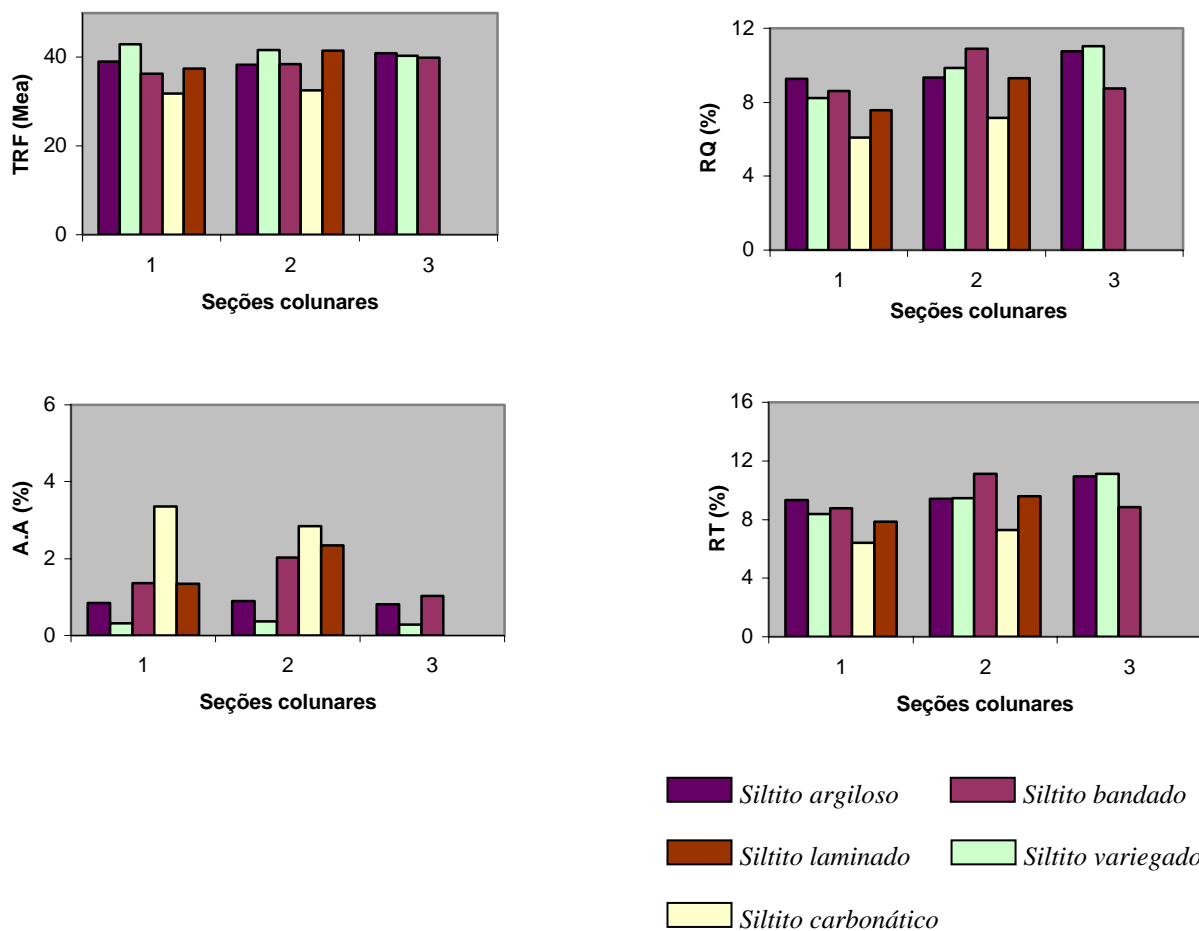


Figura 1. Resultados de Tensão de Ruptura a Flexão (TRF), Absorção de Água (A.A), Retração de Queima (RQ) e Retração Total (RT) a 1090°C

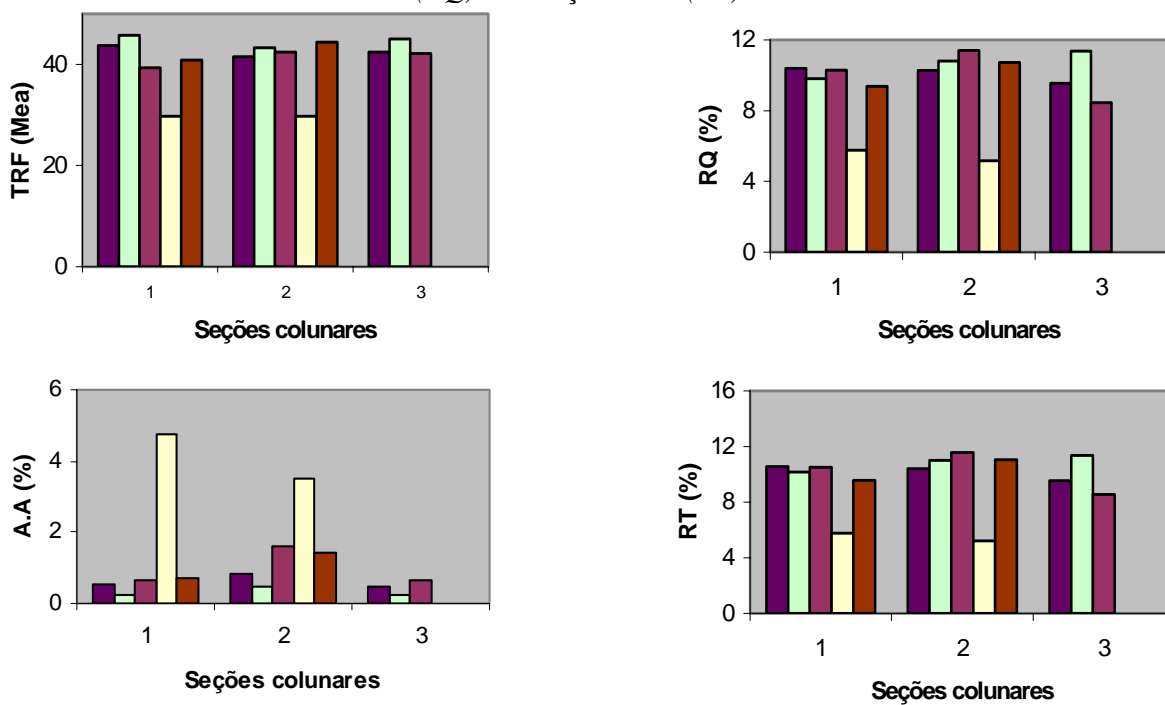


Figura 2. Resultados de Tensão de Ruptura a Flexão (TRF), Absorção de Água (A.A), Retração de Queima (RQ) e Retração Total (RT) a 1140°C (Legenda conforme Fig. 1)



O siltito argiloso constitui uma situação oposta, onde a relação arcabouço/matriz é a menor entre os litotipos estudados e os carbonatos são praticamente ausentes, embora os valores dos fundentes sejam semelhantes. Mesmo considerando valores razoáveis de TRF e AA, a granulometria excessivamente fina resultou numa maior plasticidade e maior retração de queima, produzindo empenamento dos corpos de prova nas duas temperaturas de queima.

As propriedades cerâmicas do siltito bandado e do siltito laminado variam de forma harmônica nas duas temperaturas. De fato, essas rochas são texturalmente semelhantes, apresentam relação arcabouço/matriz muito próxima e quantidades semelhantes de carbonatos e fundentes. Os valores médios de TRF e AA são bons e situam-se entre os valores do siltito argiloso e do siltito carbonático, embora mais próximos do primeiro.

O siltito variegado apresenta os resultados cerâmicos mais adequados nas duas temperaturas de

queima. A TRF média foi a mais elevada ($41,65 \pm 1,25$ Mpa a 1090°C e $44,69 \pm 1,27$ Mpa a 1140°C). A absorção média de água foi a menor ($0,33 \pm 0,03\%$ a 1090°C e $0,31 \pm 0,13\%$ a 1140°C). A RQ, por sua vez, apresentou valores intermediários entre os demais litotipos.

Essa otimização das propriedades cerâmicas se deve a conjugação de fatores texturais, químicos e mineralógicos. A relação arcabouço/matriz do siltito variegado é ligeiramente superior às demais frações mais argilosas e apresenta proporção maior de feldspatos autígenos (albita). Essa característica impede o aumento da plasticidade e da retração de queima, proporciona melhor empacotamento das partículas, além de boa sinterização. O conteúdo de carbonato é pequeno, evitando a formação excessiva de bolhas e aumento da porosidade e da absorção de água.

Referência

- ALMEIDA E.B., ALEGRI V., ZANDONADI A.R., COSTA M.N.S., CARVALHO S.G., PRADO A.C.A., MIJOLARO W. 2002. Caracterização tecnológica dos sedimentos da Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, na folha 4 da Mina Cruzeiro, Município de Limeira/SP. *Rev. Univ. Guarulhos*, **6**:61-68.
- ASPACER-ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO, 2006. Evolução Dados Pólo de Santa Gertrudes. Disponível em <http://www.aspacer.com.br/estatísticas2005.html>. Acesso em 08/12/2006.
- BERNARDES E.S. 2005. *Diagênese da Formação Corumbataí na Mina Partezani, Rio Claro/SP*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciência Aplicadas, Universidade Estadual Paulista, 127p.
- CHRISTOFOLETTI S.R. 1999. *Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí "Jazida Cruzeiro", e suas implicações nos processos e produtos cerâmicos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 120 p.
- CHRISTOFOLETTI S.R. 2003. *Um modelo de classificação geológico-tecnológico das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 187 p.
- MASSON M.R. 1997. *Rochas da Formação Corumbataí como matéria-prima para a indústria cerâmica: sua influência na qualidade dos produtos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista.
- MASSON M.R. 2002. *Caracterização de jazidas visando a garantia de qualidade de matérias-primas para indústria cerâmica de revestimento*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 267 p.
- MOTA J.F.M., CHRISTOFOLETTI S.R., GARCEZ L.L., FLORÊNCIO R.V.S., BOSCHI A.O., MORENO M.M.T., CUCHIERATO G., ZANARDO A. 2004. Características do pólo de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes/SP, com ênfase na produção de argilas. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, **9**:7-13.