



## Caracterização química e mineralógica das argilas sedimentares quaternárias e rochas pré-cambrianas intemperizadas como fontes para a indústria cerâmica no baixo Ribeira-São Paulo

S.R. Christofolletti, H. Shimada & S.A.A. Nogueira

Instituto Geológico - Secretaria do Meio Ambiente, Avenida Miguel Stefano, 3900, CEP 04301-903, São Paulo - SP, sergio@igeologico.sp.gov.br

**Abstract** The quaternary sedimentary clays of the low course region of the Ribeira de Iguape River, in the southern region of the state of São Paulo, are used in the manufacturing of structural products. Chemical and mineralogical studies have shown that they can be classified as plastic refractory clays, mainly of kaolinitic nature, with colors ranging from beige to light/dark grey when *in natura*, presenting sand of fine grain size. The samples of Pre-Cambrian weathered rocks showed their aluminous character, with high content of  $Al_2O_3$  and low contents of the summation of  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$  and  $CaO$ , which disables them to be used as casting rocks. These rocks, when mixed with the quaternary clays, had not had their mechanical resistance improved properly after firing. The results of the mineralogical studies of the clays and of the Pre-Cambrian weathered rocks at this Phase 1 of the work had shown that the predominant clay mineral is kaolinite, occurring in the majority of the studied samples, presenting the characteristic peak of  $7\text{\AA}$ . Illite occurred less frequently, with interplanar spacing of  $10\text{\AA}$ . Quartz appeared as the predominant mineral, amongst the other minerals that were identified, followed by hematite and goethite. Regarding the major oxides, which were detected through X-Ray Fluorescence,  $SiO_2$  was the most frequent, represented mainly by quartz, reaching values from 50.6% to 69.1%, followed by  $Al_2O_3$ , with values from 18.5% to 28.3%, originated mainly from the clay mineral kaolinite, and  $Fe_2O_3$ , with values up to 10.9%. The studied quaternary clays can be used in tiles ceramics, in some sectors of white ceramics as refractory and in structural ceramics; however, it must be pointed out that detailed studies of ceramic characterization are necessary for the indication of specific uses for them.

**Palavras-chave:** argilas, cerâmica, baixo Ribeira.

**Keywords:** clays, ceramic, low Ribeira.

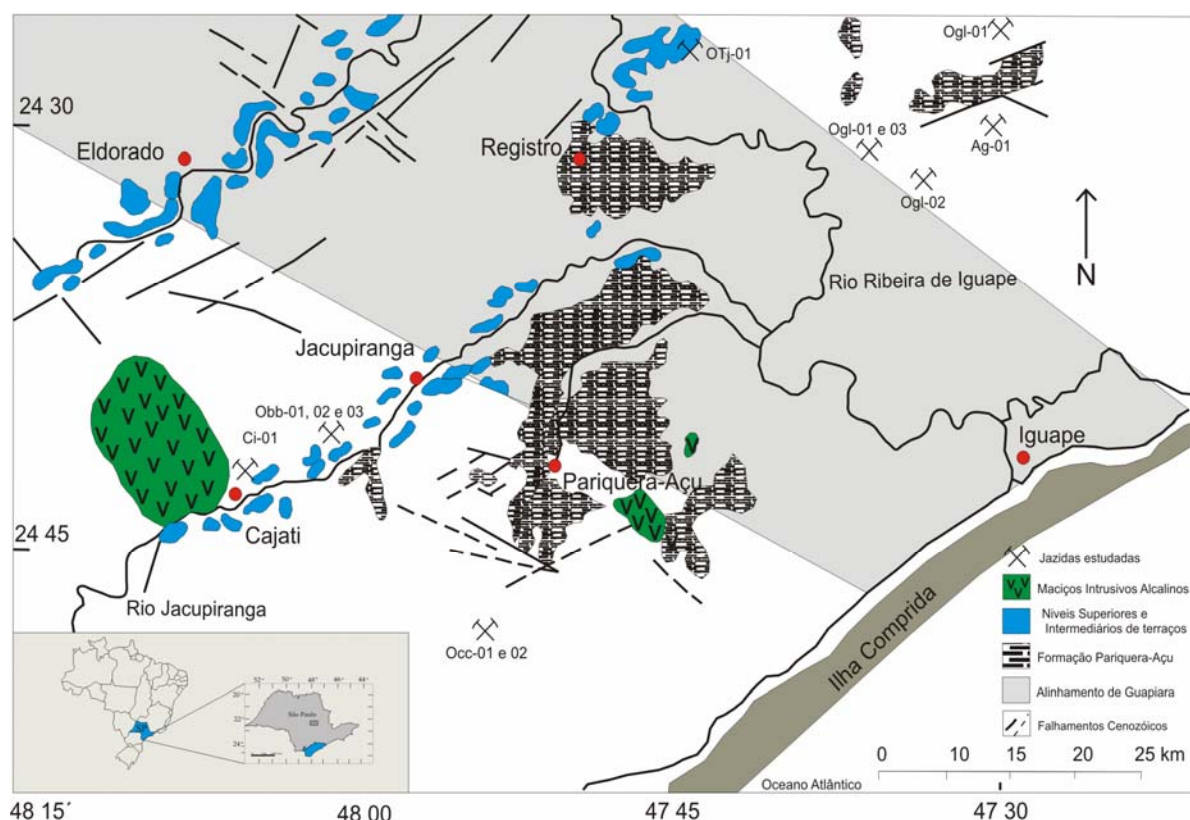
**INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS** O Vale do Ribeira despertou o interesse dos colonizadores a partir da metade do século XVI apresentando um passado de mineração de ouro na época colonial e chumbo associado à prata já no século 20. Hoje, caracteriza-se pela mineração de calcários para cimento e cal, rocha fosfática e argilas para cerâmica estrutural. Apesar disso, condições geográficas adversas, somadas a fatores políticos, econômicos e ambientais, bloquearam os processos naturais de desenvolvimento da região. A implantação de novos projetos minero-industriais no baixo Ribeira poderá levar a alternativas importantes de desenvolvimento sócio-econômico local, tendo em vista a magnitude dos depósitos enfocados e a localização entre duas regiões metropolitanas importantes. Embora as ocorrências das argilas situem-se, em sua maior parte, fora de unidades de conservação, o seu aproveitamento econômico deverá ser bem planejado e monitorado, visto que as argilas quaternárias estão frequentemente associadas à APPs - Áreas de Proteção Permanente, como as planícies de inundação, para as quais existe legislação ambiental específica.

Apesar da qualidade e do grande potencial das argilas sedimentares dos depósitos quaternários, associados às planícies aluviais, essas argilas estão sendo sub-aproveitadas pelas olarias da região na produção de tijolos furados. Esses tijolos são fabricados misturando-se argilas quaternárias com rochas pré-cambrianas intemperizadas do embasamento em proporções diferenciadas. Nas olarias visitadas, observou-se que as cores dos tijolos após queima, variaram de branca a vermelha clara. Esse fato sugeriu que algumas dessas argilas pudessem ser utilizadas para cerâmica branca. O presente trabalho, nessa primeira fase, caracterizou química e mineralogicamente as argilas quaternárias e as rochas pré-cambrianas intemperizadas do embasamento, com o intuito de propor novas formulações e aplicações em diferentes ramos da indústria cerâmica. Alguns trabalhos no baixo Ribeira, com enfoque econômico para utilização na indústria cerâmica, foram realizados na região, destacando-se Motta (1993), Pressinoti & Pressinoti (1980) e Amarante *et al.* (1980).

**LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO** A área de estudo (Fig. 1) situa-se no baixo Vale do Ribeira, abrangendo os municípios de Registro, Iguape, Pariquera-Açu e Jacupiranga. O acesso à área, saindo da cidade de São Paulo, é feito principalmente pela Rodovia Régis Bittencourt (BR-116), que liga São Paulo a Curitiba. Outras rodovias dão acesso à área (SP-226, SP-222 e SP-193). A rede de drenagem, que corta a área integra a porção baixa da bacia do rio Ribeira de Iguape, representada pelo próprio e pelos seus afluentes Juquiá e Jacupiranga.

Melo (1990) estudou as correlações entre a sedimentação, tectônica, paleoclimas e feições morfológicas da Formação Pariquera-Açu no baixo Vale do Ribeira. Esse autor separou as rochas do baixo Ribeira, de acordo com as características litológicas e estratigráficas, em cinco unidades principais: Formação Sete Barras, Formação Pariquera-Açu ( fácies fanconglomeráticas de leques aluviais, fácies de planície fluvial meandrante e uma fácies lacustre), depósitos de cascalho em nível

superior de terraços, depósitos de cascalho em nível intermediários de terraços e depósitos colúvio-aluviais. (Fig. 1). Já ao norte da área, ocorrem os terrenos do Pré-Cambriano, apresentando grande complexidade geológica na porção sul-oriental do estado de São Paulo. Segundo (Passarelli 2001) a compartimentação tectônica da porção sul do estado pertence ao Bloco Iguape, com idade paleoproterozóica-neoproterozóica, representado pelos granitos Iguape, Votuca e Cordeiro. Os litotipos do Bloco Iguape envolvem rochas graníticas e metassedimentares, com estruturação principal NE. As rochas metassedimentares englobam principalmente metassedimentos de baixo grau metamórfico. As rochas graníticas foram subdivididas em três grupos principais: granitos que ocorrem no Maciço de Iguape, normalmente protomiloníticos, com idade em torno de 600 Ma, granitos da Serra do Paratiú/Cordeiro e os Granitos da Serra de Itapitangui, que apresentam características de rochas graníticas do tipo intra-placa e idade em torno de 580Ma. (Passarelli 2001).



*Figura 1. Mapa geológico mostrando as ocorrências da Formação Pariquera-Açu, terraços de níveis superiores e intermediários e pontos estudados. Fonte (Melo 1995)*

## MÉTODOS E MATERIAIS Trabalhos de campo

O reconhecimento geológico da região foi realizado por meio de perfis de caminhada pela área, visando descrever e coletar amostras para posterior caracterização em laboratório. Foram coletadas amostras de algumas minas fornecedoras de matéria-prima para a indústria oleira da região. A Fig. 2 mostra os estudos realizados na Fase 1, assim como as atividades previstas para a Fase 2.

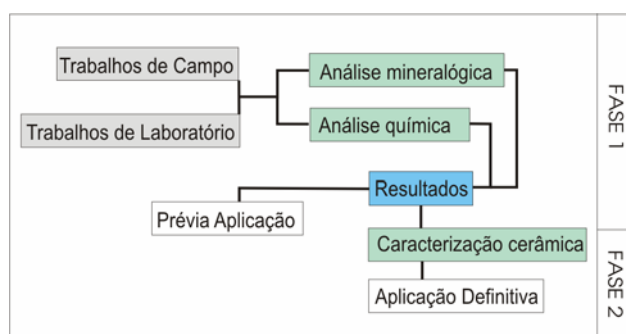


Figura 2. Metodologia das atividades realizadas e as etapas a serem realizadas na Fase 2

**Análise mineralógica** Para a identificação das fases mineralógicas existentes foi utilizado o método da difratometria de raios-X. As amostras foram analisadas na forma de amostra total. O aparelho para a análise mineralógica foi o difratômetro Siemens D5000 (velocidade de goniômetro de 2° (2θ)/minuto e tubo de Co).

**Análise química** Para a quantificação dos óxidos maiores por fluorescência de raios-X utilizou-se o aparelho Philips PW 2510. As análises químicas e mineralógicas foram realizadas no LABOGEO-Laboratório de Geoquímica da UNESP, Campus de Rio Claro.

## RESULTADOS OBTIDOS Descrição

**macroscópica** As amostras estudadas do baixo Ribeira compreendem, em sua maior parte, argilas sedimentares quaternárias apresentando, como características principais, cores variando de creme a cinza claro/escuro, plasticidade alta a moderada e grãos de areia de granulometria fina. Já as amostras das rochas pré-cambrianas são representativas do

Bloco Iguaçu (Passareli 2000), compostas essencialmente por rochas intemperizadas (rochas granitóides e metasedimentares) de cores avermelhadas e plasticidade baixa.

**Análise mineralógica** A análise de difração de raios X (Fig. 3 e Tabela 1) nas amostras das argilas quaternárias mostrou presença dominante do mineral quartzo, com distância interplanar principal de 3,33 Å. Ocorreu, também, presença de hematita e goethita em algumas amostras. Em relação aos argilominerais, a caulinita representou o mais freqüente, com distância interplanar principal de 7 Å e secundária de 3,5 Å; também ocorreu illita, com distância interplanar de 10 Å. A illita apresentou-se como o argilomineral principal nas amostras das rochas intemperizadas OTj-02, Obb-02 e Ogl-02.

**Análise química** A análise química quantificou os óxidos maiores por meio da Fluorescência de raios X. (Tabela 2). Observou-se que o óxido dominante é o SiO<sub>2</sub>, variando de 44,03% a 69,12% nas amostras de argilas quaternárias, e de 50,62% a 56,39% nas rochas pré-cambrianas intemperizadas. Já o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou valores de 18,52% a 28,39% nas amostras de argilas quaternárias. Esses altos valores do alumínio vieram principalmente do argilomineral caulinita, encontrado em grandes quantidades nos difratogramas (Fig. 3). Os elementos fundentes (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO e MgO) apresentaram-se em baixas quantidades nas argilas, bem como nas rochas pré-cambrianas intemperizadas, sendo a soma inferior a 4%. Um óxido cujo teor é limitante na aplicação cerâmica é o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrado em concentrações expressivas na maioria das amostras. Nas argilas, variou de 1,72% a 10,96% e, nas rochas alteradas, atingiu valores de até 15,76%. Apenas a amostra OIt-01 mostrou-se interessante para aplicação na cerâmica branca como argila tipo *ball clay*, pela baixa porcentagem de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e por sua plasticidade elevada. Porém, para se demonstrar que a amostra é realmente uma argila do tipo *ball clay*, faz-se necessária a determinação do carbono orgânico, bem como a realização de alguns ensaios cerâmicos específicos.

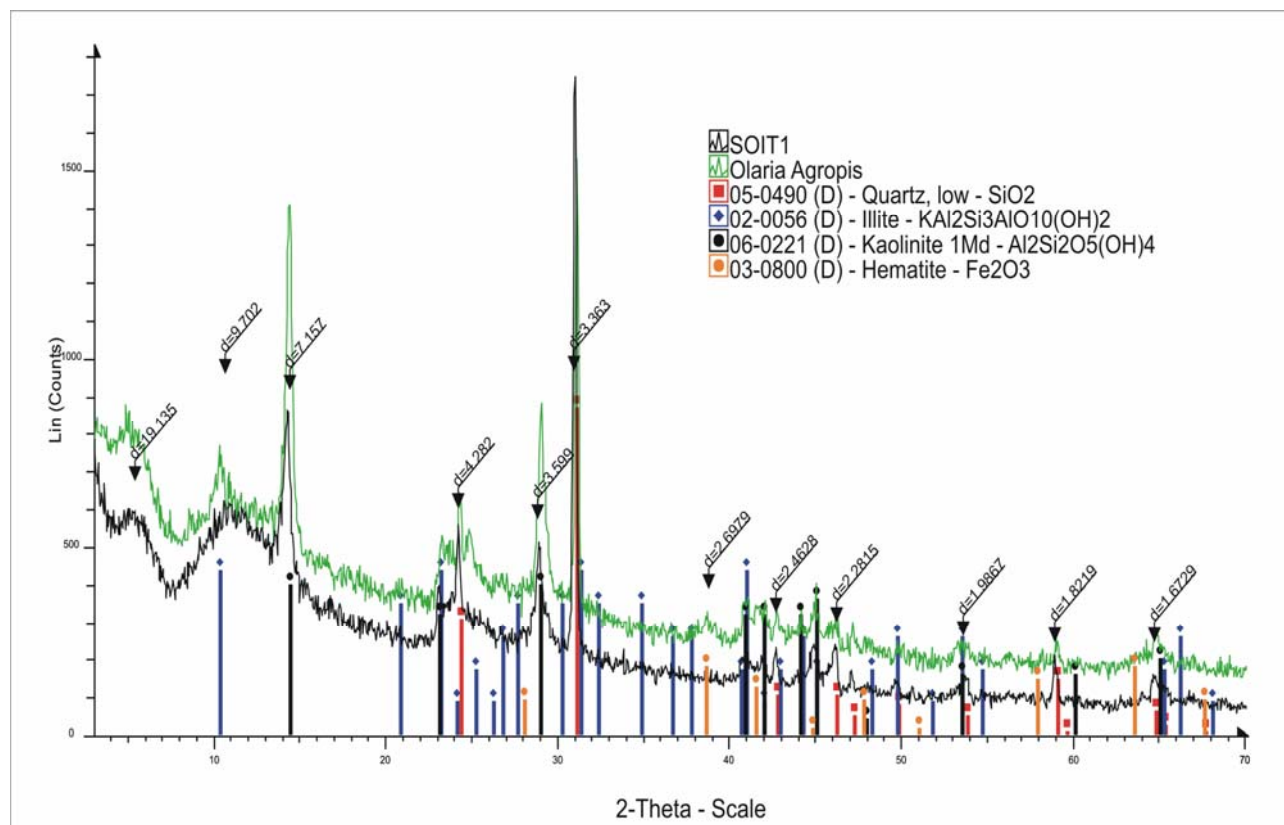


Figura 3. Difração de raios X (Amostra Total)

Olarias/Amostras	Mineralogia-Difração de raios X						
	caulinita	illita	quartzo	hematita	goethita	>20 Å	outros
Itimirim OIt-01	x	xx	xxx			sim	3,2 Å
Tijolex OTj-01	xx	xx	xxx			sim	2.98 Å
Tijolex- OTj-02	xxx	x	xx	*	*	sim	não
Cimpor - OCi-01	x	xx	xxx			sim	2.98 Å
Cananéia- OCC-01	xx	x	xxx			não	não
Cananéia-OCC-02	xx	x	xxx			não	3,2 Å
Barro-Branco- OBb-01	xx	x	xxx			sim	3,0 Å
Barro-Branco OBb-02	xxx	x	xx			não	não
Barro-Branco- OBb-03	xx	x	xxx			não	não
Agropis OAg-01	xx	x	xxx	*	*	sim	não
Peropeba- Ope-01	x	xx	xxx			não	3,2 Å
Peropeba- OPe-02	xx	xx	xxx	*	*	não	não
Gloria- OGI-01-base	xx	x	xxx	*		sim	não
Gloria- OGI-01topo	xx	xx	xxx			sim	não
Gloria- OGI-02 rocha	xxx	x	xx	*	*	não	3,36 Å
Gloria- OGI-03 várzea	xx	x	xxx			não	não

Tabela 1. Análise mineralógica por Difração de raio X (Amostra Total). Obs. XXX (Frequência alta), XX (Frequência intermediária), \* ocorrência em menor escala, e =ausência.





Argila	Amostra	Local	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI	Usos	Fonte
São Simão (SP)			45,26	1,02	33,48	1,50	0,43	0,36	0,04	0,66	16,57	A, B	Motta, 1991
Alto tietê (SP)			18,91	3,46	37,92	1,49	0,44	traços	0,05	0,15	37,32	A, B, C	Motta, 1991
Itaqueri (SP)			50,45	1,63	30,3	1,55	0,15	0,07	0,03	1,04	10,38	B, C, D, E	Montanheiro, 1999
Baixo Ribeira Fm. Pariqueira-Açu (SP)	Olt-01	Iguape	60,70	1,89	24,78	1,72	0,02	0,14	0,07	0,50	10,10	B, C, D, E	
	Ogl-01-b	Iguape	55,89	1,18	20,66	5,96	0,95	0,24	0,48	1,75	12,73		
	Ogl-01-t	Iguape	53,86	0,98	18,52	6,50	1,31	0,67	0,58	1,99	15,37		
	Ogl-03-v	Iguape	56,05	1,42	24,68	3,94	0,79	0,20	0,23	1,65	10,93		
	Ope-01	Iguape	57,48	1,24	21,25	7,63	0,96	0,38	0,51	2,34	8,11		
	Ope-02	Iguape	54,26	1,13	24,46	3,60	0,90	0,28	0,45	2,25	12,51		
	Occ-01	Pariqueira	69,12	1,39	19,06	1,96	0,31	0,03	0,11	1,54	6,42		
	Occ-02	Pariqueira	54,28	1,09	22,87	10,96	0,36	0,67	0,21	2,29	7,83		
	Obb-01	Jacupiranga	57,72	1,93	25,51	3,14	0,45	0,05	0,16	1,84	9,13		
	Obb-03	Jacupiranga	60,87	1,94	24,23	2,34	0,31	0,05	0,82	1,44	7,97		
	Oti-01	Registro	50,62	1,17	28,39	3,02	0,91	0,20	0,33	2,33	12,90		
Dorset-ING			51,30	0,34	30,3	1,63	0,61	traços	traços	2,56	13,0	A, B	Wilson, 1998
Blend-1 EUA			57,1	1,8	29,7	1,0	0,3	0,2	0,2	1,5	10,0	A, B, C	Wilson, 1998
Oeiras-PI			50,0	0,52	30,4	2,23	1,59	traços	0,17	5,44	9,20	A, B	Carvalho, 1987
Ares-RN			58,3	0,88	22,5	0,87	0,12	0,32	0,26	0,10	14,1	A, B	Carvalho, 1987
Baixo Ribeira Rochas pré-cambrianas	Oag-01	Iguape	46,74	1,80	27,46	11,63	0,17	0,03	0,07	0,53	11,45		
	Ogl-02	Iguape	39,29	2,11	29,36	15,76	0,18	0,03	0,07	0,59	12,52		
	Oci-01	Cajati	56,39	1,15	23,06	7,53	1,31	0,67	0,58	1,99	15,37		
	Obb-02	Jacupiranga	44,03	1,54	28,69	12,02	0,21	0,04	0,11	1,02	12,20		
	Oti-02	Registro	39,00	1,75	28,88	15,83	0,13	0,03	0,11	1,54	6,42		

*Tabela 2- Características químicas de algumas ocorrências de argilas plásticas no Brasil e no exterior, e possíveis usos, incluindo as amostras estudadas no baixo Ribeira*

*Obs. A=cerâmica fina, B=demais setores da cerâmica branca, C=revestimento, D=extrusão, E=refratária.*

**CONCLUSÕES** As argilas sedimentares quaternárias do baixo Ribeira podem ser classificadas como argilas refratárias, plásticas, contendo como argilomineral principal a caulinita. Os elementos maiores predominantes são a SiO<sub>2</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com valores atingindo 69,12% e 28,3%, respectivamente.

A caulinita representa o argilomineral dominante, tanto nas amostras de argilas quaternárias, como nas rochas do embasamento intemperizadas. Já o mineral quartzo representa o mais freqüente nas amostras estudadas. A hematita e a goethita ocorrem em algumas amostras.

As rochas pré-cambrianas intemperizadas estudadas, pelas suas características químicas aluminosas, não representam rochas com potencial fundente para ser utilizada na mistura com outras matérias-primas na produção de tijolos ou revestimentos. Recomenda-se um estudo detalhado

das rochas da região com o intuito de se encontrar rochas com composição química alcalina.

De acordo com as análises químicas e mineralógicas, a amostra Olt-01 representa uma argila com potencial para ser utilizada como argila plástica do tipo *ball clay*; porém uma caracterização cerâmica detalhada e uma quantificação do carbono orgânico definirão seu real potencial. As amostras das argilas sedimentares quaternárias, de uma maneira geral, podem ser utilizadas em alguns segmentos da indústria cerâmica, tais como: cerâmica branca, na composição das formulações na indústria de revestimento, na cerâmica estrutural e na indústria refratária. Os estudos de caracterização cerâmica, previstos para a Fase 2, avaliarão o potencial tecnológico das amostras coletadas e estudadas na Fase 1.

### Referências

- CARVALHO O.O. 1987. *Relatório final de pesquisa de argila branca, Fazenda Campina Bela, Arês/RN*. CDM/RN, Natal, 30pp.
- MELO M.S. 1990. *A Formação Pariqueira-Açu e depósitos relacionados: Sedimentação, Tectônica e Geomorfogênese*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 211p.
- PASSARELLI C.R. 2001. *Caracterização Estrutural e Geocronológica dos Domínios Tectônicos da Porção Sul-Oriental do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 254p.
- PRESSINOTI P.C. & PRESSINOTI M.M.M. 1980. Contribuição à Geologia nos arredores de Registro, SP. *Revista do Instituto Geológico*, 1(2): 5-24.
- MOTTA J.F.M. 1991 *Avaliação do potencial geológico par argilas plásticas para cerâmica branca no estado de*



**XLIII Congresso Brasileiro de Geologia**  
Aracaju, 3 a 8 de setembro de 2006

- São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 177p.
- MONTANHEIRO T.J. 1999. *Prospecção e caracterização de pozolanas na Bacia do Paraná, estado de São Paulo*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 226 p.
- WILSON I.R. 1998. Review article: The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. *Cerâmica, ABC*, **44**(287-288): 118-129