

## Características Químicas Mineralógicas e Cerâmicas das Argilas da Mina Granusso, Cordeirópolis - SP

Marcos Natal de Souza Costa\*, Antenor Zanardo\*,

Maria Margarita Torres Moreno\*

Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus Bela Vista, Rio Claro - SP, Brasil

\*e-mail: marco.geo@terra.com.br, azanardo@rc.unesp.br, mmoreno@rc.unesp.br

**Resumo:** A Mina Granusso está localizada próximo da cidade de Cordeirópolis e constitui uma importante fonte de matéria-prima para o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. Na área afloram litotipos da Formação Corumbataí, Permiano Superior, compreendendo uma seqüência de siltitos maciços, bandados a laminados, intercalados com siltitos carbonáticos e arenosos. Este estudo investiga as propriedades cerâmicas e os dados sugerem que a interação entre mineralogia (feldspato autígeno e calcita), química (conteúdo de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e textura (razão matriz arcabouço) constitui um importante mecanismo que contribui para realçar a qualidade dessas rochas.

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

### 1. 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  $\text{m}^2$  correspondendo a 50% da produção nacional<sup>2</sup>.

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 destas rochas<sup>1,3-8</sup>.

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 m de altura com cava de aproximadamente 60.000  $\text{m}^2$ .

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

### 2. 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 seqüência 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.

#### 2.1. Siltito argiloso

Trata-se de rocha de estrutura maciça, compacta, granulação muito fina, cor cinza-arroxeadada predominante e espessura aflorante de 8 m. 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  $\mu\text{m}$  e raros fragmentos fósseis. O cimento constitui cerca de 10% em volume e é formado por albita e hematita pulverulenta (grânulos de 5  $\mu\text{m}$ ) ou por agregados granulares também de hematita, de 30  $\mu\text{m}$ , estando dispersos homogeneamente pela rocha.

#### 2.2. 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 fíossilicatos. 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  $\mu\text{m}$  e formam empacotamento aberto.

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

#### 2.3. 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 fíossilicáticos. 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 30  $\mu\text{m}$ , 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 e chega 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.

#### 2.4. 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.

### 2.5. 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 m, 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 50  $\mu\text{m}$ . O cimento é formado por calcita, feldspato autígeno e hematita e ocorre de forma semelhante à observada no siltito bandado.

## 3. Materiais e Métodos

O material para estudo foi obtido através de três seções colunares efetuadas perpendicularmente ao acamamento. As amostras foram britadas, moídas, peneiradas, umidificadas a 8,5% e prensadas em molde de dimensão 2 x 7 cm. Em seguida foram submetidas a queima em forno com gradiente térmico nas temperaturas de 1090 e 1140 °C.

As propriedades cerâmicas foram determinadas através 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 - LAB CER 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.

## 4. Resultados Obtidos/Discussão

As propriedades cerâmicas obtidas nos ensaios físicos estão expressas na Tabela 1. 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 2 e 3.

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 BIIIa, na classificação de revestimentos cerâmicos conforme a ABNT.

**Tabela 2.** Valores ideais de análises físicas da matéria prima utilizada no Pólo cerâmico de Santa Gertrudes<sup>4</sup>.

TRF	AA	PA	RQ	RT
Mínimo 19,6 MPa	Máximo 5 a 10%	17-35%	<6%	Máximo 9%

**Tabela 3.** Classificação dos Grupos Cerâmicos de Revestimento conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para peças com dimensão de 2 x 7 cm.

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

**Tabela 1.** 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.

Rocha	Amostra	1090 °C					1140 °C				
		TRF (MPa)	AA (%)	PA (%)	RQ (%)	RT (%)	TRF (MPa)	AA (%)	PA (%)	RQ (%)	RT (%)
<b>Seção colunar 1</b>											
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	10,90	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
<b>Seção colunar 2</b>											
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
<b>Seção colunar 3</b>											
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

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).

As Figuras 1 e 2 ilustram os valores de TRF, AA, RQ e RT das três seções nas temperaturas de 1090 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%).

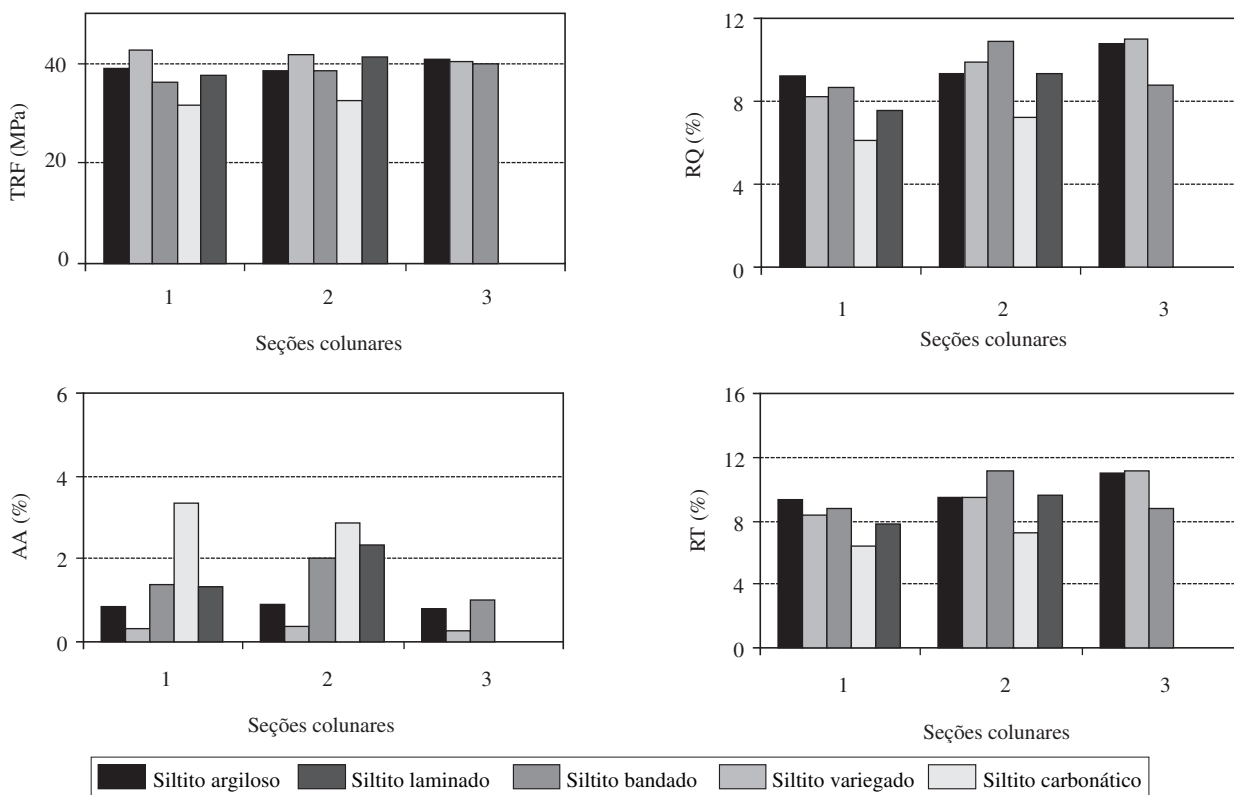
Da mesma forma que na TRF, os dados do siltito carbonático se comportam de forma diversa dos demais litotipos. Enquanto que nestas a absorção de água diminui com o aumento da temperatura, no siltito carbonático os valores aumentam.

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 diferen-

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

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



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

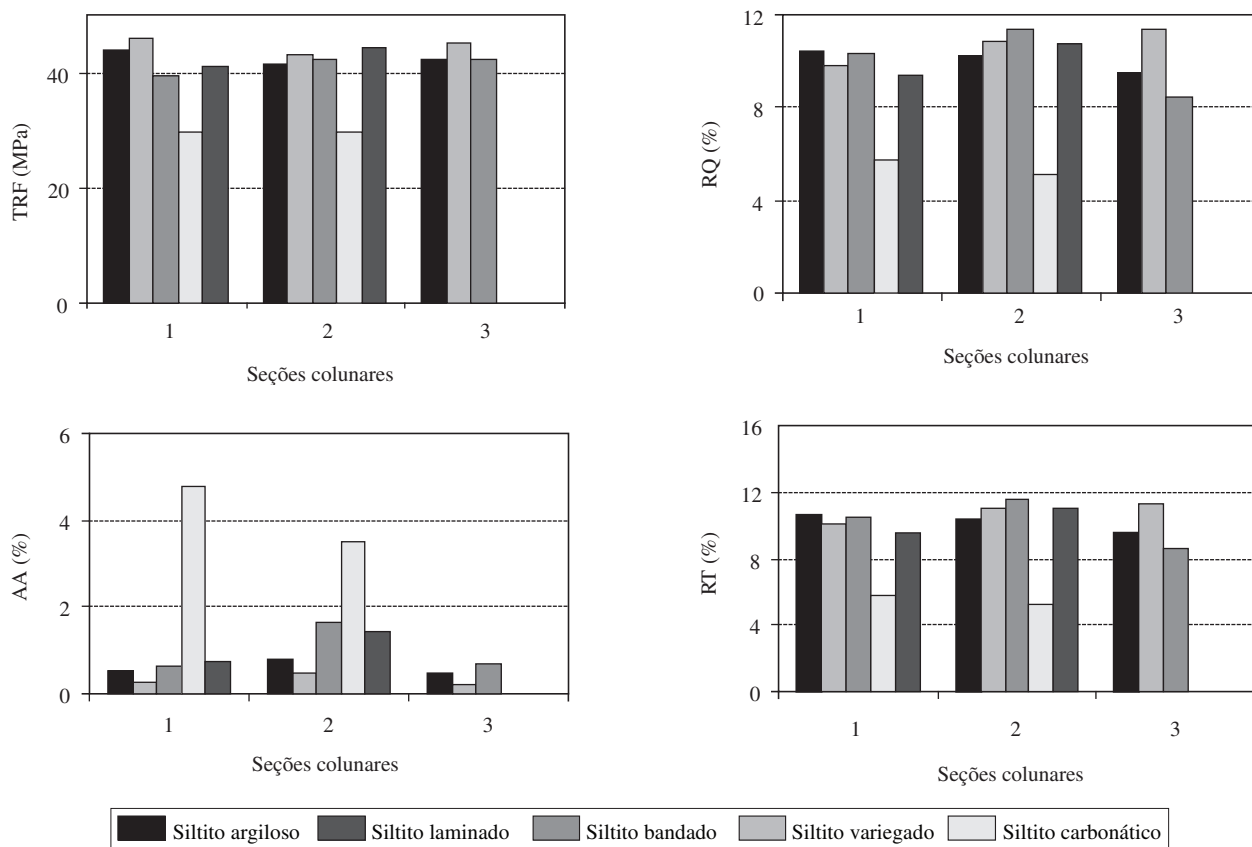


Figura 2. Resultados de Tensão de Ruptura a Flexão (TRF), Absorção de Água (AA), Retração de Queima (RQ) e Retração Total (RT) a 1140 °C.

ciada. 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 nestes parâmetros. Texturalmente trata-se de uma rocha silto-arenosa cuja relação arcabouço/matriz é mais elevada que nas demais unidades. Esta 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 este efeito e pequena quantidade de illita, mesmo considerando os valores mais elevados dos elementos fundentes ( $K_2O + Na_2O$ ).

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 empacotamento 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, estas 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.

Esta otimização das propriedades cerâmicas se deve à conjunção de fatores texturais, químicos e mineralógicos. A relação arcabouço/matriz do siltito variegado é ligeiramente superior as demais frações mais argilosas e apresenta proporção maior de feldspatos autígenos (albita). Esta 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.

## Referências

- Almeida, E. B. et al. Caracterização tecnológica dos sedimentos da Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, na folha 4 da Mina Cruzeiro, Município de Limeira/SP. *Revista Universidade Guarulhos – Geociências*, São Paulo, Ano VII, n. 6, p. 61-68, 2002.
- Aspacer-Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento, 2006. *Evolução Dados Pólo de Santa Gertrudes*. Disponível em <http://www.aspacer.com.br/estatisticas2005.html>. Acesso em 08/12/2006.
- Bernardes, E. S. *Diagênese da Formação Corumbataí na Mina Partezani, Rio Claro/SP*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciência Aplicadas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2005, 127 p.

4. Christofolletti, S. R. **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, Rio Claro - SP, 1999, 120 p.
5. \_\_\_\_\_. **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, Rio Claro - SP, 2003, 187 p.
6. Masson, M. R. **Rochas da Formação Corumbataí como matéria-prima para a indústria cerâmica: sua influência na qualidade dos produtos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro - SP, 1998, 143 p.
7. Masson, M. R. **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, Rio Claro - SP, 2002, 267 p.
8. Mota, J. F. M. et al. Características do pólo de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes/SP, com ênfase na produção de argilas. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 7-13, 2004.