

ARGILAS DA FORMAÇÃO PARIQUERA-AÇU: GEOLOGIA, GEOQUÍMICA E SUA APLICAÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA CERÂMICA

*CLAYS FROM THE PARIQUERA-AÇU FORMATION: GEOLOGY, GEOCHEMISTRY AND ITS
APPLICATION AS CERAMIC RAW MATERIAL*

Sérgio Ricardo CHRISTOFOLETTI¹, José Francisco Marciano MOTTA², Eduardo
Camargo MENEGHEL³

¹Instituto de Pesquisas Ambientais – IPA/FEENA. Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Rua do Horto, 931. São Paulo – SP. E-mail: sergioricardoc@gmail.com

²Extraminer – Comércio e Indústria de Minérios e Serviços Ltda. Rua Batataes, 333. São Paulo, SP. E-mail: motta.jf@gmail.com

³Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente. UNESP Rio Claro. E-mail: ecm_geo@yahoo.com.br

Introdução e justificativas
Localização e aspectos regionais
 Aspectos geológicos regionais
Materiais e métodos
Resultados
 Geologia
 Análise litogeoquímica
 Análise mineralógica
 Propriedades tecnológicas
 Análise granulométrica
Discussão dos resultados
Conclusões
Referências

RESUMO - O presente trabalho teve como foco principal estudar as fácies lacustres da Formação Pariquera-Açu como fonte de matéria-prima para a indústria cerâmica de revestimento, em especial na produção de porcelanato. Para alcançar os objetivos propostos, foi realizado o estudo geológico através do mapeamento e reconhecimento das litologias presentes, onde amostras foram coletadas e posteriormente encaminhadas para laboratórios para a realização das análises de Difração de raios X, Fluorescência de raios X, Capacidade de Troca Catiônica e Caracterização Tecnológica para uso como revestimento cerâmico. De acordo com os resultados obtidos, o conjunto litológico destas fácies é representado essencialmente por rochas argilosas e plásticas, apresentando composição essencialmente sílico aluminosa com alto conteúdo dos óxidos de SiO₂ e Al₂O₃, onde predominam os minerais quartzo, microclínio e calcita e os argilominerais caulinita e illita. De acordo com os resultados tecnológicos, a maioria das amostras foram classificadas nos Grupos BIII (poroso) e BIIb (semi-poroso). Os baixos resultados de MRF a seco e de elementos fundentes das amostras estudadas limitam seu uso como matéria-prima única na produção de revestimento cerâmico por via seca e úmida, porém algumas amostras apresentaram densidade aparente (DA) a seco elevada e cor de queima clara, o que permite utilizá-la na composição de massas para a fabricação de porcelanatos esmaltados pelo processo de via úmida.

Palavras-chave: Porcelanato. Formação Pariquera-Açu. Vale do Ribeira. Matéria-prima cerâmica. Litogeoquímica.

ABSTRACT - The present work had as main focus to study the lake facies of the Pariquera-Açu Formation as a source of raw material for the ceramic tile industry, especially in the production of porcelain stoneware tiles. To achieve the proposed objectives, the geological study was carried out through the mapping and recognition of the present lithologies, where samples were collected and later sent to laboratories for the analysis of X-ray diffraction, X-ray fluorescence, cation exchange capacity and characterization technology for use as ceramic tiles. According to the results obtained, the lithological set of these facies is essentially represented by clay and plastic rocks, presenting an essentially silica aluminous composition with a high content of SiO₂ and Al₂O₃ oxides, where the minerals quartz, microcline and calcite and the kaolinite and mineral minerals predominate. Illita. According to the technological results, most of the samples were classified in Groups BIII (porous) and BIIb (semi-porous). The low results of dry MRF and melting elements of the studied samples, limit its use as a single raw material in the production of ceramic coating by dry and wet by way, however some samples showed high dry density (DA) and burning color clear, which allows it to be used in the composition of masses for the manufacture of glazed porcelain tiles by the wet process.

Keywords: Porcelain tiles. Pariquera-Açu Formation. Ribeira Valley. Ceramic raw material. Lithogeochemistry.

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O segmento de revestimentos cerâmicos no Brasil, nas últimas décadas apresentou um crescimento acelerado, porém nos últimos cinco anos ocorreu uma certa estabilização, com produção da ordem de 900 milhões de m²/ano e capacidade instalada de 1.200 milhões de m²/ano, segundo Anfacer (2021). Na contramão desta desaceleração, a produção da variedade porcelanato apre-

sentou crescimento da ordem de 25%, destacando-se os polos produtores de Criciúma (SC) e Santa Gertrudes (SP).

Do conjunto de matérias-primas que compõe a massa para a produção de porcelanatos, este trabalho aborda as argilas, as quais perfazem entre 20 a 30% da sua composição. Nas tradicionais fábricas europeias, as argilas mais utilizadas e que

apresentam um melhor desempenho são provenientes da Bacia Sedimentar de Donetz, Ucrânia, as quais reúnem em um só produto a cor branca ideal de queima, fusibilidade e alta plasticidade (Zanelli et al., 2015). Essa última característica é responsável pela alta resistência mecânica das peças a seco exigidas para placas de grandes formatos. No Brasil, as argilas plásticas de queima branca (ou claras) não apresentam alto desempenho de resistência mecânica a seco, requerendo adição de argilas superplásticas.

Nesse cenário de crescimento do porcelanato, com foco na demanda futura do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, cujas jazidas de argilas atuais são poucas e pequenas, este estudo é parte de um projeto de levantamento de depósitos de argila plásticas e superplásticas no Estado que visa dar apoio técnico na busca de novas jazidas para o setor.

Estudos anteriores da Formação Pariqueira-Açu em diversos graus de profundidade, desde simples reconhecimentos e rápidos estudos prospectivos, foram desenvolvidos por: Pressinoti & Pressinoti (1980), Marcello (1985), Motta et al. (1993), Christofolletti et al. (2006), mostraram provável aplicação na indústria cerâmica (vermelha, branca e placas cerâmicas, bem como aditivos para a indústria de cimento). O trabalho

LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS REGIONAIS

A área de estudo situa-se no baixo Ribeira, região administrativa de Registro, no município de Pariqueira-Açu, São Paulo, distando 350 km do polo de Santa Gertrudes- SP e 680 km do polo de Criciúma- SC. O acesso principal à área se dá através da região metropolitana de São Paulo pela rodovia Régis Bittencourt (BR-116) que liga São Paulo a Curitiba (Figura 1).

O acesso ao município de Pariqueira-Açu se dá pelas das rodovias interestaduais (SP-226, SP-222). A rede de drenagem que corta a área integra a Bacia do Rio Ribeira inserida na Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos – UGRHI 11, representada pelo rio Ribeira de Iguape e seus afluentes.

O Vale do Ribeira apresenta uma história de riqueza no início do Século XIX, despertando interesse dos primeiros colonizadores que buscavam ocorrências de recursos minerais; em especial o ouro. Posteriormente, já no início do Século XX, minerações de chumbo e zinco com prata associada, dos tipos Pannels e Perau, persistiram durante anos, o que gerou a contaminação dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape.

mais significativo na região foi o de Melo (1990), que detalha a Formação Pariqueira-Açu e depósitos relacionados, com ênfase a sedimentação, tectônica e geomorfogênese, e aponta uma extensa bacia argilosa, que ocupa aproximadamente 20 km², com espessura aproximada de 20 a 30 metros, para a qual sugere potencial para uso industrial.

Neste sentido, tendo em vista esse expressivo volume de argila existente na área, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar do ponto de vista tecnológico, químico e mineralógico a Formação Pariqueira-Açu, em especial as fácies lacustres (Tpal), no município de Pariqueira-Açu, região do baixo Ribeira estado de São Paulo, para uso como argila plástica na formulação de massas para a produção de revestimentos, em especial de porcelanatos.

Mais especificamente, o artigo visa:

- Levantar dados técnico-científicos para apoiar a promoção da diversificação de produtos cerâmicos;
- apoiar o segmento cerâmico da região através da disseminação de conhecimentos técnico-científicos resultantes da pesquisa;
- interpretações genéticas e de uso tecnológico das argilas da formação, com levantamento de novas informações geológicas, mineralógicas, químicas e tecnológicas.

Impactos ambientais negativos gerados ao longo dos anos pelas atividades mineiras, somadas a condições topográficas adversas, restrições ambientais e fatores políticos e econômicos bloquearam/paralisaram os processos naturais de desenvolvimento da região, em especial a atividade mineira. Atualmente a região do Vale do Ribeira, é considerada a menos desenvolvida do Estado de São Paulo; em relação ao setor mineral, destaca-se o Complexo de Cajati, onde se produz fosfato e carbonato para as indústrias de cimento, agricultura e química e as rochas metassedimentares do Grupo Açungui, que abrigam importantes depósitos de talco e filito utilizados na indústria cerâmica.

Atualmente, o município de Pariqueira-Açu tem suas atividades econômicas voltadas para a agropecuária nas culturas da banana, laranja, pupunha, plantas ornamentais, silvicultura e a criação de bovinos e bubalinos. Em relação a atividade mineral, estas são inexpressivas, podendo ser observados no município e imediações próximas, atividades de pequeno porte, ligadas a pequenas cerâmicas, cascalheiras e portos de areia.

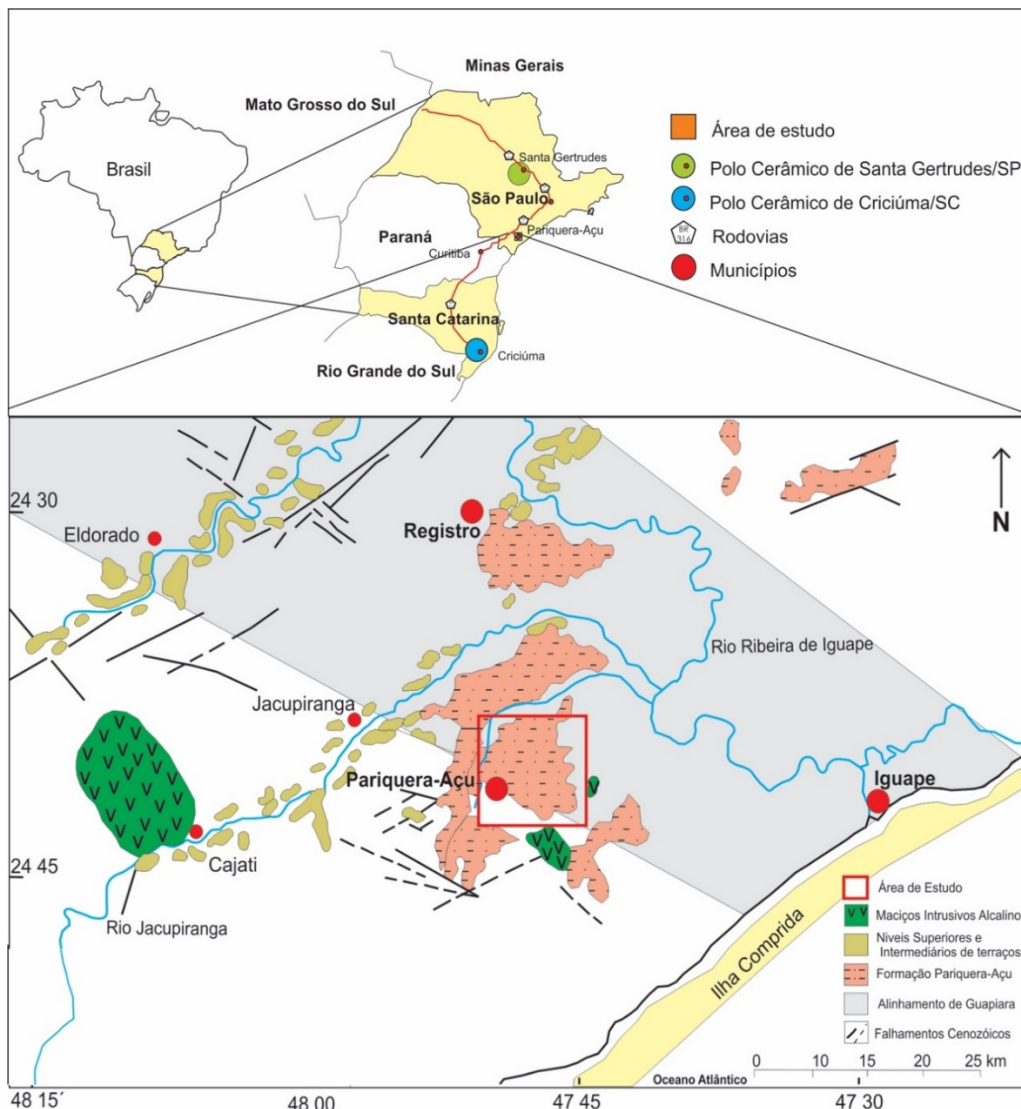


Figura 1 - Mapa de Localização da área de estudo contendo o contexto geológico da Formação Paríquera-Açu e a sedimentação cenozoica da região do baixo vale do Ribeira de Iguape, Estado de São Paulo e os principais polos produtores de revestimentos do Brasil (Modificado de Melo, 1990).

Ressalta-se que a implantação de novos projetos minero-industriais no baixo Ribeira poderia, além de abastecer polos regionais, fomentar alternativas importantes para o desenvolvimento socioeconômico local, ressaltando sempre o desenvolvimento equilibrado e planejado, uma vez que parte das reservas se encontram em áreas próximas a áreas protegidas ambientalmente. Qualquer empreendimento poderia se ater às áreas já ocupadas com o desenvolvimento econômico atual, sem agredir remanescentes do Bioma nativo da Mata Atlântica e ecossistemas locais preservados.

Aspectos geológicos regionais

A área de estudo é composta por rochas e sedimentos associados da Formação Paríquera-Açu (T), parcialmente entalhados e recobertos por sedimentos quaternários, e assentados sobre rochas de idade (pré-C-O). O embasamento dessa unidade apresenta uma complexidade geológica, devido à superposição de ciclos orogênicos em sua história,

resultando em uma unidade- Província Mantiqueira que passou por episódios colisionais e acrescionários, parcialmente erodidos. Em evolução mais recente (J-K), precedendo e durante a separação dos continentes, a região foi alvo de enxame de diques e sills de diabásio e algumas intrusões alcalinas. Os depósitos cenozoicos de idade terciária/quaternária, relacionados à Bacia de Sete Barras, Formação Paríquera-Açu e a diferentes níveis de terraços na região do baixo Vale do Ribeira foram alvo de diversas pesquisas a partir dos anos 1950: Silveira (1950), Freitas (1951), Rich (1953), Almeida (1964), Franzinelli (1970, 1971), Bistrichi et al. (1973), Bigarella & Mousinho (1965), Fulfaro & Suguio (1974), Petri & Suguio (1971, 1973).

Os depósitos da Formação Paríquera-Açu, definida por Bigarella & Mousinho (op.cit), foi objeto de um estudo mais completo realizado por Melo (1990) sobre os depósitos cenozoicos,

compreendendo todos os sedimentos terciários e quaternários, onde o autor determinou a correlação entre a sedimentação, tectônica, paleoclima e feições morfológicas da área do baixo vale do Rio Ribeira do Iguape.

A partir da análise destes parâmetros, Melo (1990) agrupou os depósitos cenozoicos em seis unidades principais: 1) Formação Sete Barras (Tsb); 2) Formação Pariquera-Açu, subdividida em fácies: fanglomerática (T_{pa}f), fluvial meandrante (T_{pa}m) e lacustre (T_{pa}l); 3) depósitos de cascalhos

em nível superior de terraços (TQ_{cs}); 4) depósitos de cascalhos em nível intermediário de terraços (TQ_{ci}); 5) depósitos colúvio-aluviais plioleistocênicos (TQ_{ca}); e 6) coberturas sedimentares quaternárias, estas subdivididas em aluviões, em várzeas e baixos terraços (Q_a), depósitos de talus (Q_t), sedimentos indiferenciados de deposição mista (Q_i), sedimentos de cordões litorâneos pré-atuais (Q_m), depósitos de mangue (Q_{mg}) e sedimentos de deposição praias (Q_p) (Figura 2).

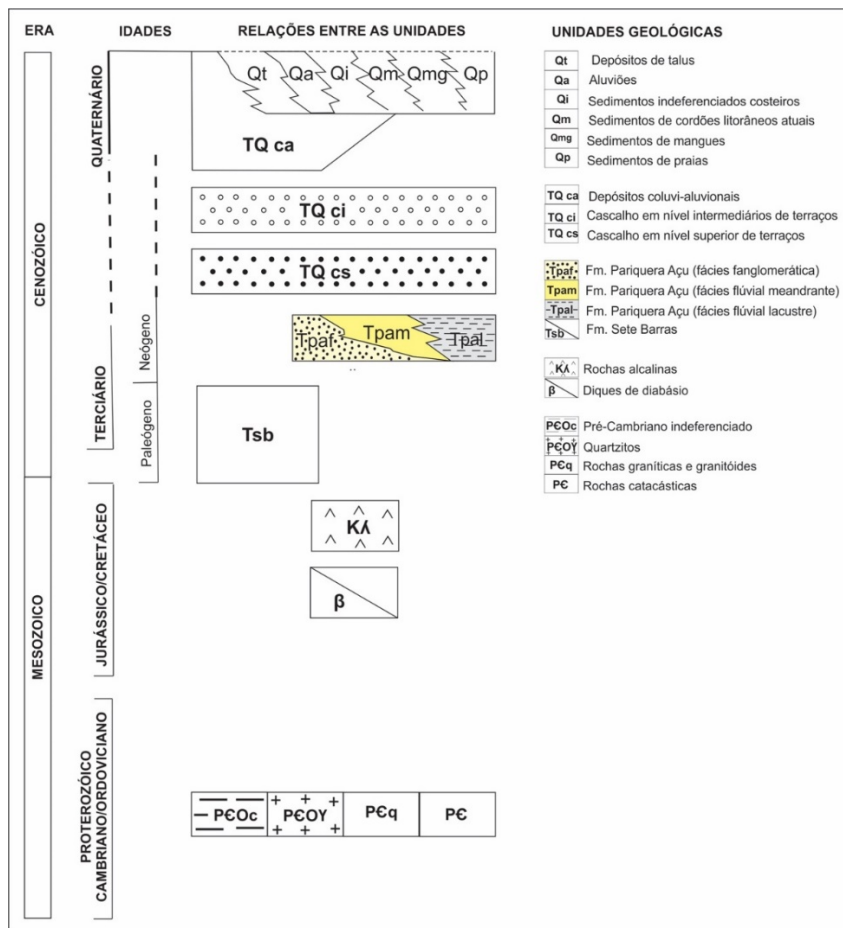


Figura 2 - Coluna estratigráfica da região do baixo vale do Ribeira de Iguape. Modificado de Melo (1990). Em destaque as fácies da Formação Pariquera Açu.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos iniciaram com uma revisão bibliográfica sobre os aspectos geológicos, dentre estes sedimentológicos, estratigráficos e mineralógicos, e tomou-se por base a cartografia de Melo (1990), focando-se as fácies lacustres da Formação Pariquera-Açu. Foi confeccionado um mapa geológico base e sobre ele foram adicionadas informações complementares, com apoio de interpretação de imagens de sensores remotos, os quais deram apoio na identificação de contatos, cavas existentes e caminhamentos.

Além das fácies lacustre (T_{pa}l), observou-se algumas ocorrências de lentes argilosos em meio

aos sedimentos fanconglomeráticos (T_{pa}f), que também foram objeto de análise. A avaliação prospectiva foi realizada por meio de caminhamentos nas estradas, descrição de pontos de estudo e montagem de seções em superfície, seleção de locais e execução de sondagens rasas (até 12m). Nestas locais, foram realizadas a descrição litofaciológica detalhada procedida de registro fotográfico, georreferenciamento e coleta de amostras para posterior encaminhamento ao laboratório. Ao todo foram realizados 9 furos de sondagens, denominadas SR-1, SR2, SR3, S.R4, SR5, SR6, SR7, SR8, SR-9 e diversos pontos

distribuídos pela área. As amostras inicialmente passaram por um tratamento prévio, onde foram secas em estufa na temperatura de 110°C, quarteadas, homogeneizadas, moídas e condicionadas em sacos plásticos para encaminhamento aos laboratórios. Adicionalmente fez-se a separação da fração argila com os seguintes procedimentos: decantação/ Lei de Stokes; disposição em lâminas de vidro; secagem natural; solvatação com etile-glicol/ 48 h; aquecimento 500°C/ 2 h. Esse processo foi realizado no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE, Unesp, Rio Claro. Posteriormente, frações destas foram encaminhadas para laboratórios para a realização das análises de Difração de raios X (DRX), análises químicas, caracterização tecnológica cerâmica e granulometria por Difração a laser (Malvern), Capacidade de Troca Catiônica e Carbono Orgânico.

A DRX foram realizadas no laboratório LCT-POLI-USP em amostra total e fração <2µm, em equipamento Panalytical Empyrean, assim especificados: radiação CuK α_1 (WL=1,54056 Å); filtro de Ni; ângulo 2 θ : 3° - 70°; passo 5"/ 0,02°; 30mA; e 40kV. Os difratogramas gerados foram interpretados através do *software* X'Pert Highscore Plus da PANalytical, com base de dados ICDD PDF2. As análises químicas foram realizadas em laboratórios da SGS GEOSOL, em amostras fundidas com metaborato de lítio, cujos óxidos foram determinados por ICP-OES e ICP-MS. Para a determinação das propriedades físico-cerâmica as amostras foram secas ao sol e em estufa elétrica, britadas e moídas em moinho de martelos. Posteriormente, os corpos-de-prova 60 x 20 x 5 mm³ foram conformados em prensa

hidráulica sob pressão de 400 Kgf/cm². Seguiu-se a secagem a 110°C em estufa e queima em forno laboratorial nas temperaturas de 1120°C/ 20 minutos e 1190°C/35 minutos. Foram realizados os testes de densidade aparente seco e queimado, módulo de ruptura à flexão a seco e queimado, absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima e perda ao fogo no CRC (Centro de Revestimentos Cerâmicos) localizado no município de São Carlos, SP. Ressalta-se que uma amostra específica, composta praticamente de toda a sondagem SR3, foi realizada uma caracterização adicional quanto às propriedades reológicas, cromatográficas e de gresificação, visando aferir a parâmetros industriais para fabricação de porcelanato. Os ensaios físicos-cerâmicos seguiram as normas (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997), além de métodos internos do CRC. Para a análise granulométrica, foi utilizada a técnica de difração de laser com a utilização do equipamento Mastersizer 2000 da Malvern, na qual uma alíquota da amostra moída foi colocada em uma solução de água com três gotas de hexametáfosfato de sódio (10%), deslocamento ultrassônico de 15 conforme escala do equipamento. Capacidade de Troca Catiônica foi avaliada pelo Método do acetato de amônia muito utilizado na análise de solos, onde é possível identificar os cátions de Na, K, Ca e Mg adsorvidos. Estes cátions foram extraídos das amostras e, posteriormente, determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica. A Capacidade de Troca Catiônica de cada amostra resulta da soma dos teores de Na, K, Ca e Mg em meq/100g. As análises foram realizadas no Laboratório de solos da Esalq/Universidade de São Paulo.

RESULTADOS

Geologia

No presente estudo priorizou-se a fácies lacustres (Tpal) da Formação Pariquera Açú, individualizada por Melo (1990), por apresentar perspectiva de grandes reservas de sedimentos argilosos, que inclui lentes de argila de queima clara.

Adicionalmente, estudou-se também a fácies fanglomerática (Tpf), pois foram observadas ocorrências de lentes de argila arenosa branca em alguns pontos da área de estudo. A fácies fluvial meandrante (Tpfam), embora também possa conter algumas camadas ou lentes de argila de interesse, não foi contemplada no presente estudo.

A figura 3 ilustra a geologia na área de estudo,

com ênfase na distribuição da Formação Pariquera-Açú nas imediações da cidade homônima, bem como os pontos levantados, seção geológica (A-B) e o Parque Estadual Campina do Encantado com sua Zona de Amortecimento.

Fácies Lacustre (Tpal): Ocorre em grande extensão nas imediações norte da cidade de Pariquera-Açú, em área geográfica de aproximadamente 20 km² e espessura aproximada de 20 a 30m. Nessa área, o relevo é caracterizado por pequenas colinas, de baixa amplitude, com altitude de topo em torno de 30 m a oeste e 25 m a leste, ou seja, mostra um leve caimento rumo à planície flúvio-costeira a leste, cujo nível de base situa-se em torno de 10m de altitude.

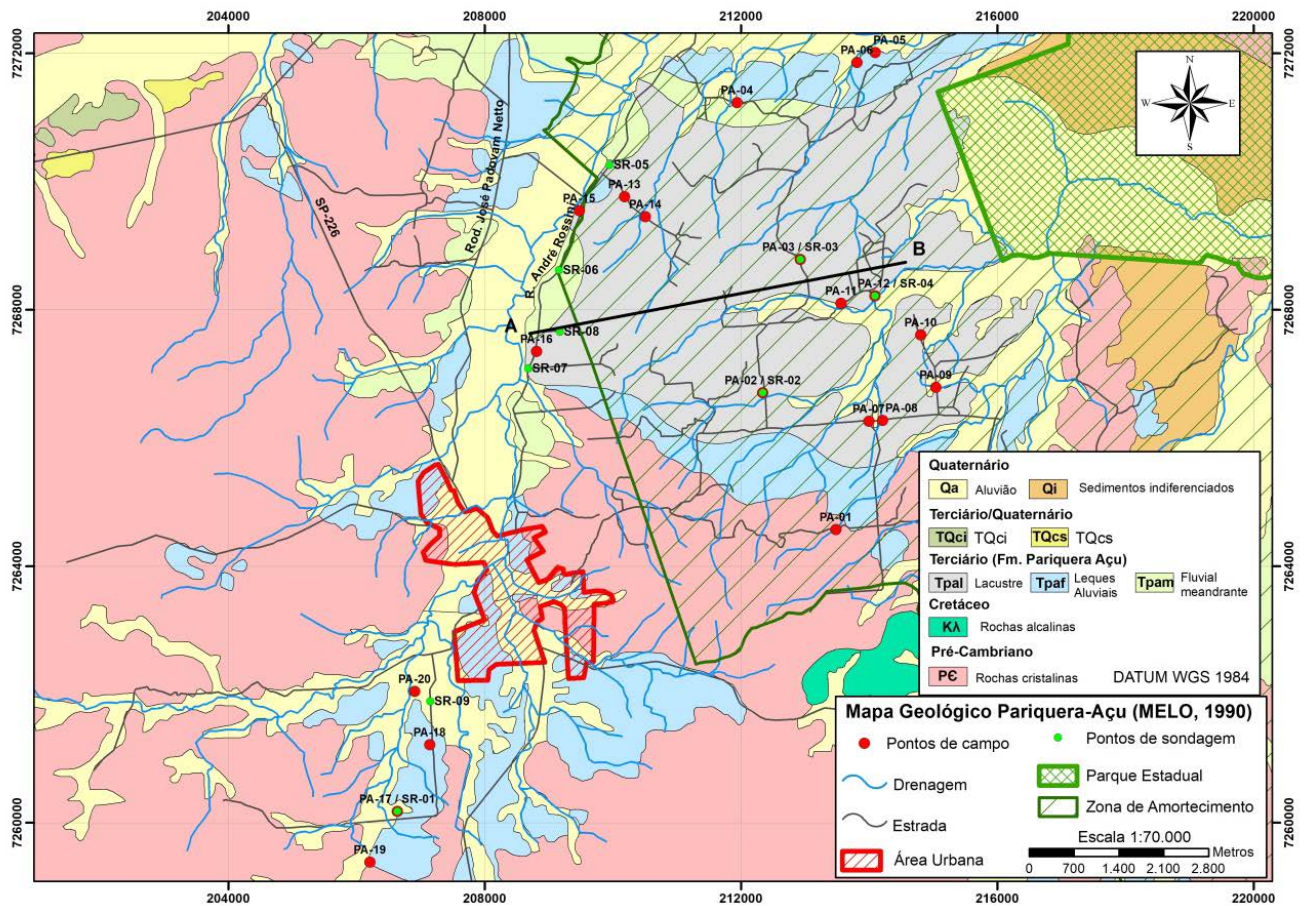


Figura 3 - Mapa geológico área de estudo. Modificado de Melo (1990).

Na figura 4 (A), o relevo da formação contrasta como o do embasamento cristalino, a sul, com morrotes, às vezes alinhados, e com a planície aluvial/costeira nas demais bordas. A figura 4 (B) apresenta a seção-tipo da fácies

lacustre e sua distribuição na área de estudo, definida por Melo (1990), a qual concentra os sedimentos argilosos de interesse para a pesquisa, no caso de aplicação cerâmica.

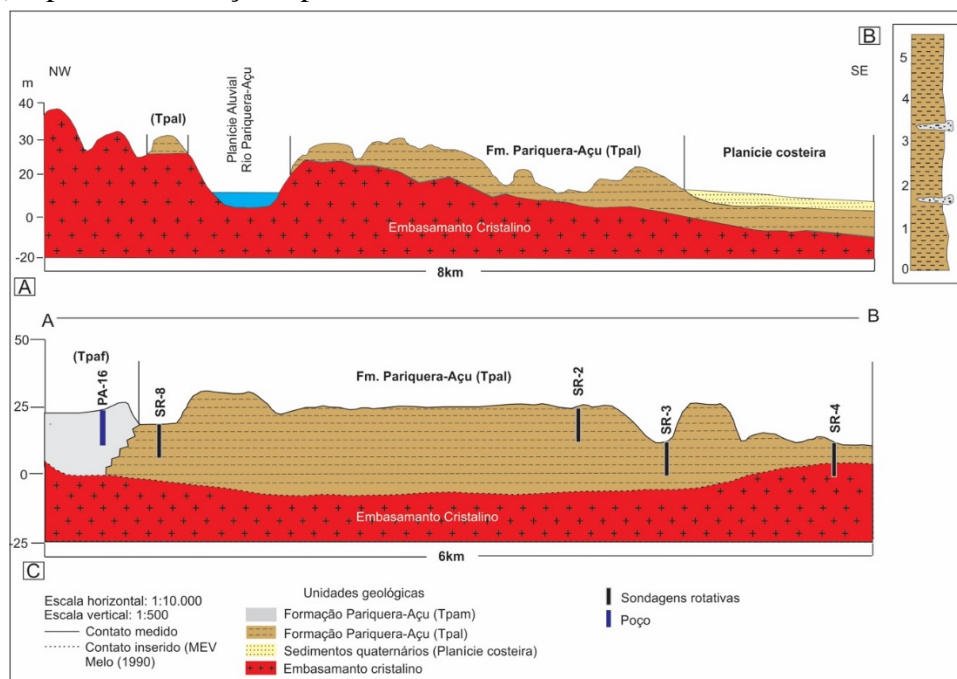


Figura 4 - (A) Seção geológica destacando a fácies lacustre, entalhada a NW e recoberta por sedimentos quaternários a SE; (B) seção tipo da fácies lacustre (Tpal) descritas por Melo (1990) e C) seção geológica aproximadamente E-W. A espessura estimada é da ordem de 20m fundamentada em correlações estratigráfico-topográficas e em estudos geofísicos reportados de Melo (1990).

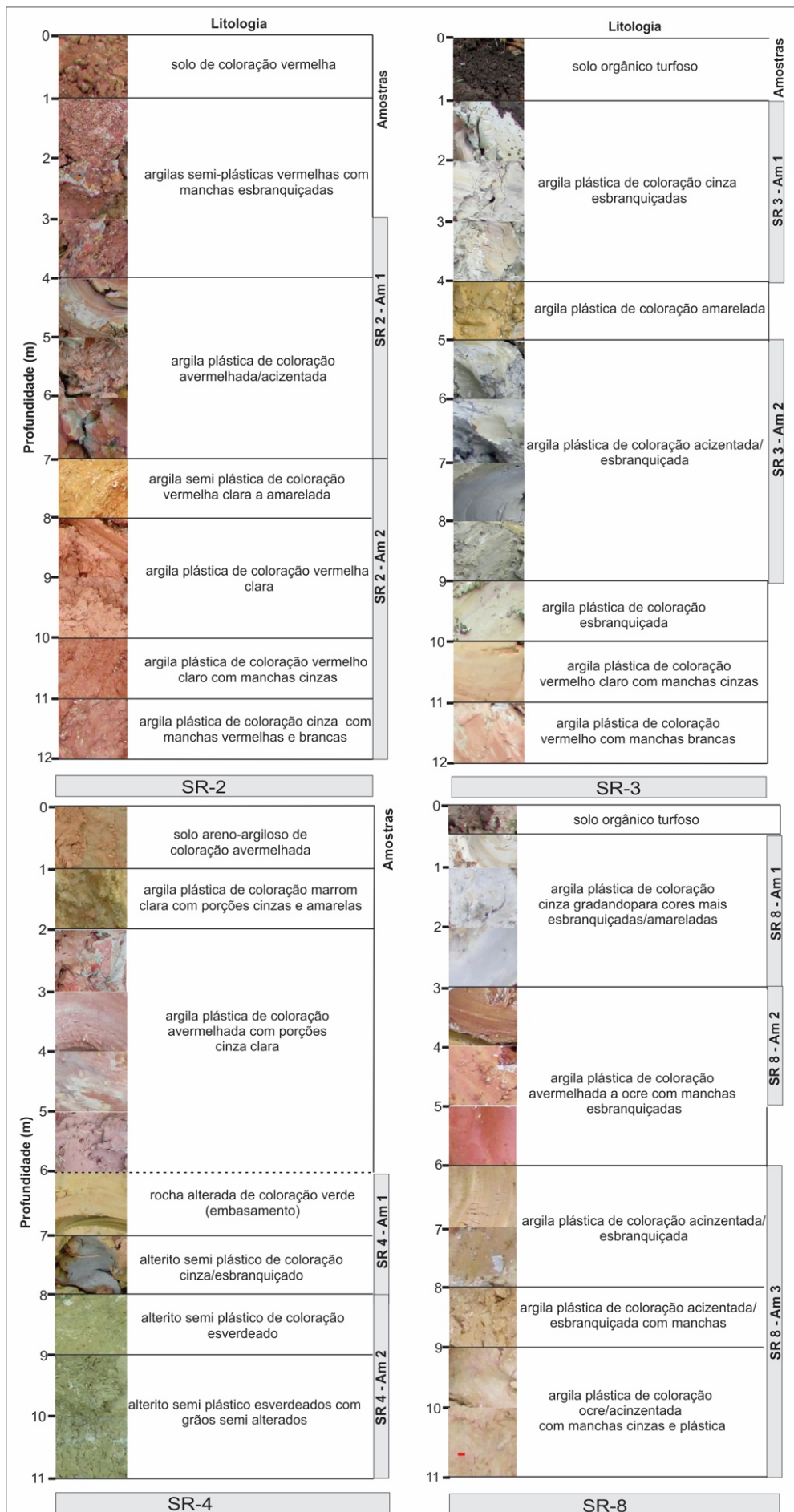


Figura 5 - Seções litológicas dos furos de sondagens na fácies lacustre. A localização dos pontos pode ser visualizada na figura 4.

Nas bordas sul e norte, estreitas faixas das fácies de leques aluviais envolvem os sedimentos lacustres, isolando-os do embasamento cristalino, a sul, e da planície do rio Pariquera-Açu, a norte. Na borda oeste, o rio Pariquera-Açu entalha as fácies meandranter e aluviais da Formação, restando pequenos restos dessas fácies, em ambas as margens do vale.

Na figura 4(C) encontra-se ilustrada a seção E-W na bacia da Formação Pariquera-Açu na área estudada. A seção é uma projeção rebatida, reunindo os pontos de estudo realizados. A seção é embasada nos pontos de estudo da pesquisa (seções de afloramento e furos de sondagem), em perfil topográfico de plantas 1:10.000, e nas projeções de Melo (1990), com apoio em estudos geofísicos. A bacia lacustre mostra feições de espessura superior a 20m na sua maior parte, com um depocentro amplo e aplainado próprio, com caimento e adelgaçamento para leste, onde se encontra recoberto por sedimentos quaternários fluviais/planície costeira.

No âmbito das fácies lacustres foram realizadas as sondagens (SR2, SR3, SR4, SR5, SR6 e SR8) e descritos vários pontos e seções de afloramentos. De acordo com as descrições realizadas, o conjunto litológico dessa fácies é representado por rochas argilosas, variando texturalmente de argilitos siltosos, siltitos e siltitos arenosos, cuja coloração varia de cores claras (branca, cinza, verde e amarela) à avermelhadas, destacando-se em afloramentos as tonalidades acinzentadas, com manchas avermelhadas. Na figura 5, são mostrados quatro perfis de sondagens realizados neste estudo, no âmbito da fácies lacustre. Ressalta-se que a sondagem SR-4, cuja cota de boca é da ordem de 10 m, foi a única sondagem que atingiu o embasamento alterado.

Fácies fanglomeráticas (Tpaf). As fácies fanglomerática têm suas principais áreas de ocorrência nas bordas das fácies lacustres e ao longo do vale do rio Pariquera-Açu, notadamente ao longo do seu trecho norte-sul, nos arredores da cidade homônima. São constituídas essencialmente de sedimentos rudáceos proximais e distais.

Embora Melo (1990) não se refira a lentes de argila, neste estudo observou-se que em áreas de ocorrência de pacotes conglomeráticos, mapeados como fácies fanglomerática, ocorrem lentes métricas argilosas esbranquiçadas, observadas em escavações para açudes e posteriormente em sondagens e cortes naturais de drenagem. Essas

lentes, geralmente silto-arenosas, destacam-se pela coloração branca e baixo conteúdo de óxidos cromóforos. Os pontos PA-1, PA-16 e PA-17 e as sondagens SR1 e SR9 referem-se a lentes argilosas dentro das fácies fanglomeráticas (Tpaf) (Figura 6).

Análise Litogeoquímica

A tabela 1, mostra os principais óxidos e suas respectivas médias e a figura 7 facilita a visualização indicando de forma geral a soma dos óxidos maiores, exceto o SiO₂.

Na tabela 1, observa-se que o conteúdo médio de SiO₂ foi de 79,5% e 70,84% nas lentes argilosas da unidade Tpaf e nos pelitos da Tpal, respectivamente, evidenciando valores altos em quartzo, sobretudo nas fácies Tpaf. Quanto aos óxidos fundentes, o CaO e o NaO estão praticamente ausentes; enquanto que o K₂O já apresenta, em algumas amostras, conteúdo importante do ponto de vista cerâmico (>2%). Em relação ao Al₂O₃, ao contrário da sílica, revela a argilosidade da amostra e encontra-se ligeiramente baixo, com valores médios de 12,42 e 16,27%, e máximo 22,10%, mostrando que os pelitos são arenosos/quartzosos. Outro componente importante para a aplicação cerâmica é o conteúdo de Fe₂O₃, que resulta na cor de queima do produto final.

Em geral cores mais claras de queima, que são aqui objetivadas, apresentam conteúdo desse óxido inferior a 2%, fator atendido em várias amostras.

Ressalta-se aqui que valores mais baixos do SiO₂ e muito alto de Fe₂O₃ foram encontrados nas amostras da sondagem SR4 (Am1 e Am2), ponto este que atingiu rocha alterada pouco quartzosa, de natureza máfica, do embasamento cristalino.

Afora as duas amostras do embasamento, observa-se na figura 7 que apenas outras três amostras atingem mais de 30 % em peso dos óxidos maiores, excluindo-se a sílica. Tratam-se das amostras mais argilosas do conjunto, cujo conteúdo de alumina é da ordem de 20%.

A figura 8 amostras da razão SiO₂ x Al₂O₃, onde os menores valores são de rochas mais argilosas, quando se tratando de sedimentos. A razão SiO₂/Al₂O₃ também é utilizada como indicador de maturidade composicional de sedimentos, sendo que valores acima de 10 indicam alto grau de maturidade.

A Formação Pariquera-Açu apresentou razões SiO₂/Al₂O₃ variando entre 2,88 e 11,28% com valor

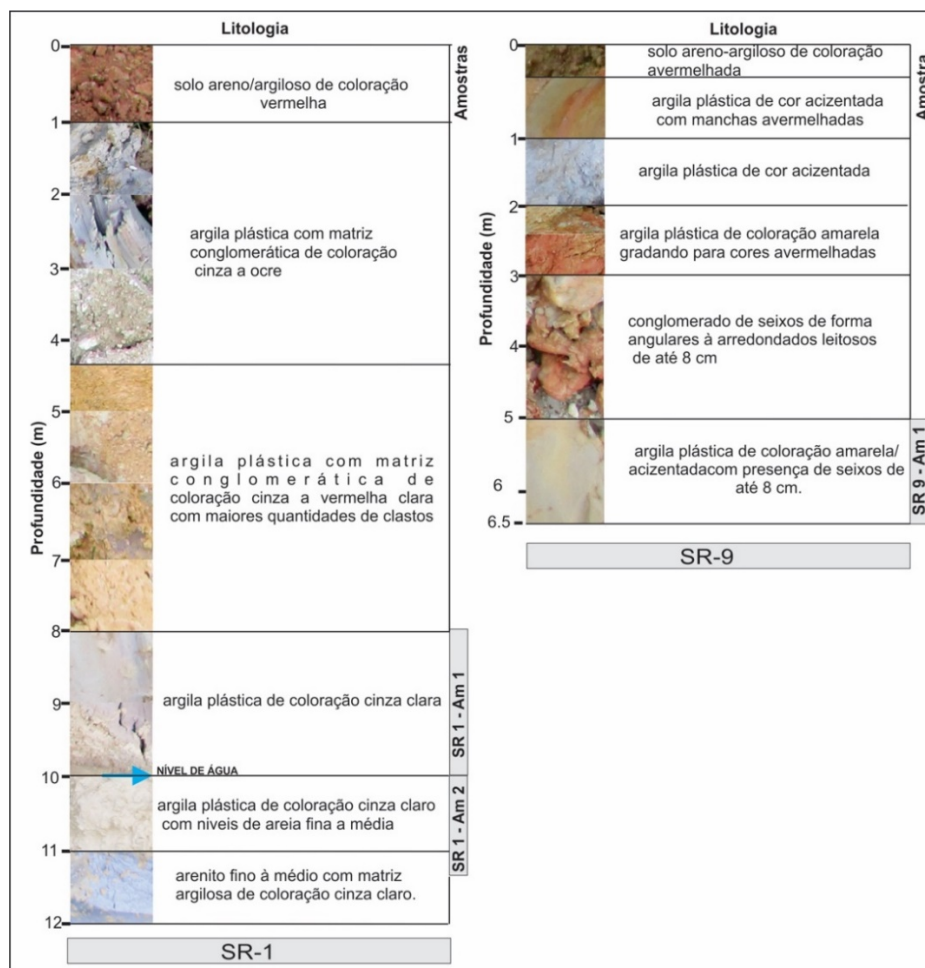


Figura 6 - Seções litológicas dos furos de sondagens na fácies fanglomerática. A localização dos pontos pode ser visualizada na figura 4.

Tabela 1- Resultados das análises químicas (com argilas de referências ¹Galos (2011); ²Aghaiev & Kuçukuysal (2010), ³Motta (2007); ⁴Webminerals (2021). Obs.: unidades: óxidos (%/peso); CTC (meq/100g).

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Outros	Total	CTC
Argilas de Referência												
Ucrânia ^{1,2}	54,20	27,0	0,9	1,35	0,32	0,60	0,56	2,53	12,08	-	100,49	3,7
Aguaí ³	55,57	28,59	1,64	1,38	0,04	0,10	0,12	0,98	11,50	-	100,51	3,7
Caulinita ⁴	46,55	39,5	-	-	-	-	-	-	13,95	-	100,00	-
Fácies Tpf (fanglomerática)												
PA-01	87,50	7,76	1,23	0,96	0,03	<0,1	<0,10	0,35	2,62	0,04	100,49	3,2
PA-16	79,00	13,00	1,69	1,03	0,04	0,25	<0,10	1,60	3,84	0,06	100,51	3,8
PA-17	74,90	15,90	1,52	1,01	0,09	0,30	<0,10	1,75	5,03	0,04	100,54	4,6
SR1-Am1	75,00	15,00	1,93	1,04	0,02	0,34	<0,10	2,10	4,40	0,04	99,87	3,5
SR1-Am2	85,40	8,71	1,07	0,96	0,03	0,21	<0,10	1,33	2,33	0,05	100,09	2,2
SR9-Am1	75,20	14,20	2,20	1,02	0,05	0,37	<0,10	2,05	4,37	0,07	99,53	5,9
Média	79,5	12,42	1,60	1,00	0,04	0,30	<0,10	1,53	3,76	0,05	100,17	-----
Fácies Tpal (lacustre)												
SR2-Am1	73,00	15,90	4,33	1,17	0,03	0,19	<0,10	0,88	5,65	0,05	101,20	7,1
SR2-Am2	63,30	17,70	7,69	0,99	0,02	1,15	<0,10	1,58	6,42	0,29	99,14	0,6
SR3-Am1	63,70	22,10	3,20	1,16	0,02	0,38	<0,10	2,20	7,25	0,06	100,07	6,7
SR3-Am2	74,80	13,20	3,81	1,22	0,04	0,22	0,41	1,13	5,00	0,08	99,91	5,3
SR8-Am1	76,10	15,40	1,83	1,24	0,03	0,26	<0,10	1,41	4,98	0,06	101,31	6,3
SR8-Am2	68,10	17,20	5,48	1,04	0,01	0,32	<0,10	1,76	5,91	0,07	99,89	5,6
SR8-Am3	76,90	12,40	3,97	1,03	0,03	0,29	<0,10	1,67	3,92	0,09	100,30	4,1
Média	70,84	16,27	4,33	1,12	0,03	0,40	0,41	1,52	5,59	0,10	100,26	-----
Rocha alterada do embasamento												
SR4-Am1	58,50	17,90	11,00	1,73	0,21	0,53	<0,1	0,80	7,98	0,09	98,74	18,2
SR4-Am2	52,30	15,20	14,80	4,13	0,84	1,49	<0,1	1,60	7,40	0,46	98,22	42,4
Média	55,40	16,55	12,9	2,93	0,52	1,01	<0,1	1,20	7,70	0,28	98,48	30,3

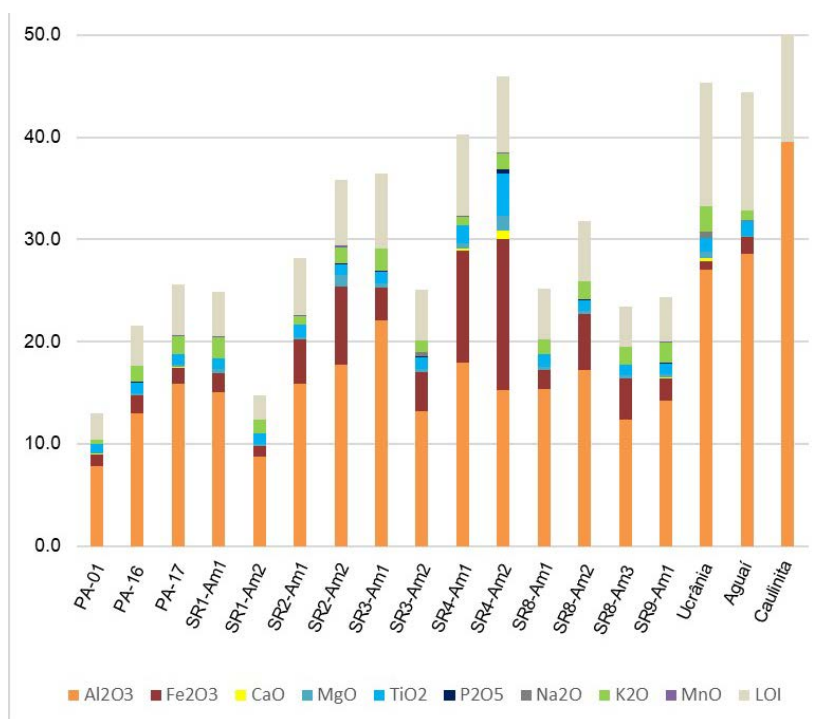


Figura 7 - Porcentagem em peso dos elementos maiores, exceto o SiO₂.

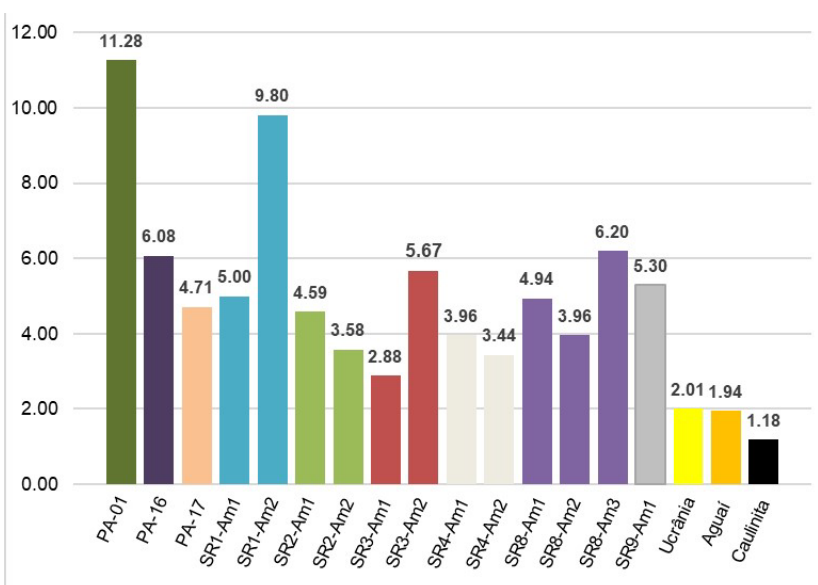


Figura 8 - Gráfico da razão SiO₂ / Al₂O₃ para as amostras da Formação Pariqueira-Açu.

médio de 5,42% o que indica média a alta maturidade composicional de acordo com Armstrong-Altrin et al. (2015).

Em relação ao Fe₂O₃, estes apresentam valores médios de 1,60 e 4,33% sendo os maiores valores de Fe₂O₃ encontrados nas amostras das sondagens SR2-Am2 de 7,69% e SR4-Am1 de 11,00%, excluindo-se a amostra SR4-Am2 que corresponde a rocha alterada do embasamento cristalino e os menores nas amostras da sondagem SR1 (Am 1 e 2) respectivamente 1,93 e 1,07%. Em relação ao TiO₂, os valores médios foram de 1,00 e 1,12% excluindo-se a amostra SR4-Am2 que apresentou valor de 2,93%. O conteúdo destes elementos é importante, pois são

considerados cromóforos e conferem cor ao produto cerâmico.

Quanto aos óxidos alcalinos (K₂O, Na₂O) e os metais alcalino-terrosos (MgO e CaO) presentes nos pelitos, apenas o K₂O tem significado quantitativo para a sinterização no processamento térmico, e apresenta valor médio de 1,53 % na fácies T_{pf} e 1,52 % na T_{pl}, chegando a atingir o valor máximo de 2,20%.

O gráfico ternário SiO₂ x Al₂O₃ x Na₂O + K₂O + CaO + MgO mostra que todas as amostras ficaram próximas ao eixo binário SiO₂-Al₂O₃ onde predominam os elementos considerados refratários compostos essencialmente pelos minerais quartzo e do argilomineral caulinita (Figura 9).

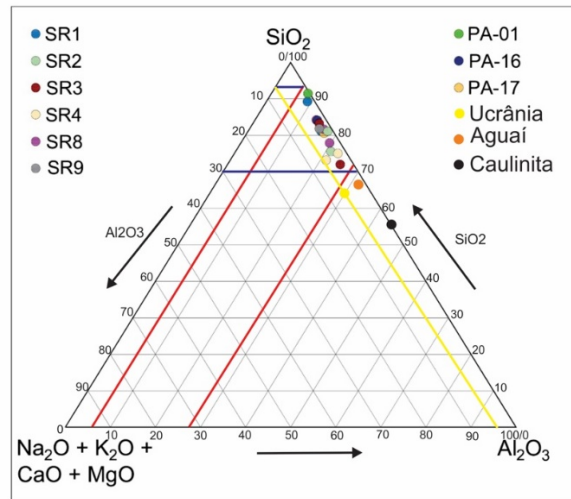


Figura 9 - Diagrama Ternário $\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$.

Segundo o diagrama de Herron (1988) (Figura 10A), as amostras da Formação Pariquera-Açu foram classificadas quimicamente como grauvacas, litoarenitos, folhelhos, folhelhos arenosos e arcóseo, sendo a maioria classificadas como grauvacas (8) e folhelhos ferruginosos (4).

No diagrama de Roser & Korsch (1988) (Figura 10B) observou-se predomínio de amostras cuja proveniência apresentou características de

rochas fontes sedimentares quartzosas e máficas, sendo que apenas uma das amostras da sondagem SR-3 apresentou composição no campo das rochas ígneas intermediárias refletindo que a proveniência destas amostras advém de terrenos retrabalhados na sua área fonte. Em relação as amostras que apresentaram características máficas estão associadas ao maior teor de Fe_2O_3 do gráfico da figura 10B. também sugere fontes sedimentares variadas.

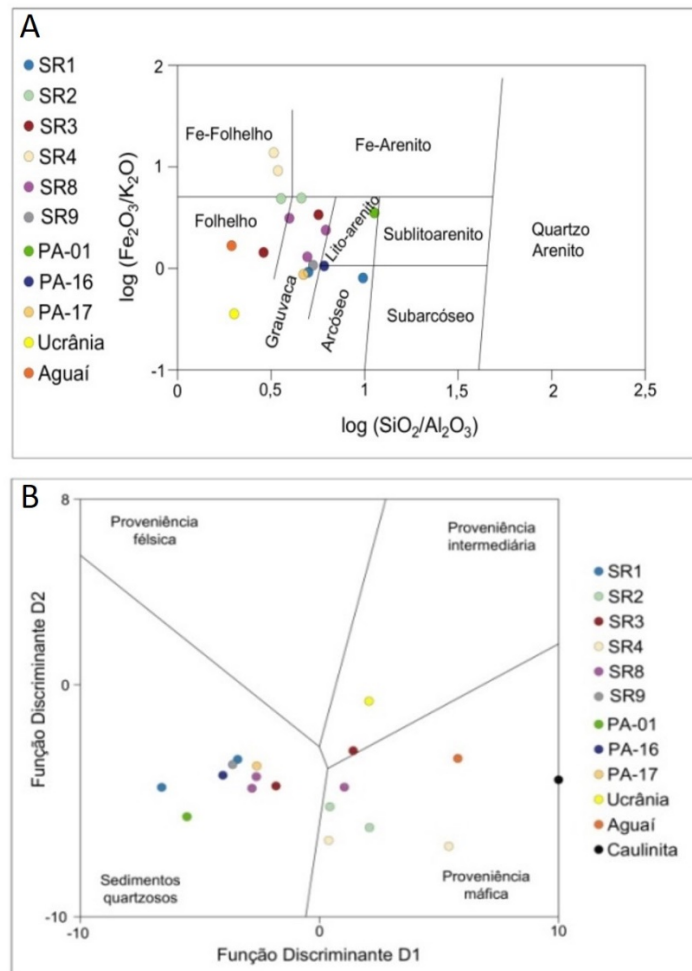


Figura 10 - A) Classificação química e proveniência das amostras analisadas segundo diagrama de Herron (1988). B) Diagrama para rocha fonte das amostras analisadas (Roser & Korsch, 1988).

Alguns autores utilizam razões entre os óxidos maiores e propõem o uso de alguns índices para classificar os sedimentos quanto à variação compo-

sicional, alteração e intemperismo. As relações desses óxidos e os respectivos índices encontram-se relacionados na tabela 2.

Tabela 2 - Principais razões óxido/óxido e índices das amostras da Formação Pariqueira-Açu.

Amostras	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	K ₂ O/Al ₂ O ₃	K ₂ O/Na ₂ O	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	ICV	CIA	CIW
Fácies Tpfaf (fanglomerática)							
PA-01	11,28	0,05	3,50	78	0,33	95,33	99,61
PA-16	6,08	0,12	16,00	130	0,35	88,8	97,92
PA-17	4,71	0,11	17,50	159	0,30	89,63	99,44
SR1-Am1	5,00	0,14	21,00	150	0,36	87,21	98,68
SR1-Am2	9,80	0,15	13,30	87	0,41	81,40	99,66
SR9-Am1	5,30	0,14	20,50	142	0,40	87,12	99,65
Média	7,03	0,12	15,30	124	0,36	88,25	99,16
Fácies Tpal (lacustre)							
SR2-Am1	4,59	0,06	8,80	159	0,41	94,59	99,81
SR2-Am2	3,58	0,09	15,8	177	0,65	91,71	99,89
SR3-Am1	2,88	0,01	2,20	221	0,31	90,88	99,91
SR3-Am2	5,67	0,09	0,30	33	0,52	89,31	96,70
SR8-Am1	4,94	0,09	14,1	154	0,31	91,45	99,81
SR8-Am2	3,96	0,14	17,60	172	0,50	90,67	99,94
SR8-Am3	6,20	0,13	16,70	124	0,56	87,94	99,76
Média	4,54	0,09	10,80	149	0,47	90,93	99,40
Rocha alterada do embasamento							
SR4-Am1	3,96	0,05	8,00	179	0,80	94,08	98,84
SR4-Am2	3,44	0,10	16,00	152	1,44	86,17	98,51
Média	3,70	0,07	12,00	166	1,12	90,12	98,70

Com relação ao ICV- Índice de Variação Composicional (Index of compositional Variability), estabelecida pela fórmula $(Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO + MgO + MnO + TiO_2) / Al_2O_3$, observou-se que nas amostras das fácies lacustres (Tpal), os valores variaram entre 0,30 e 0,65. Esse índice mede a abundância de alumínio relativo a outros cátions maiores na rocha, refletindo a maturidade composicional em pelitos.

De acordo com Cox et al., (1995), valores menores que <0,84 de ICV são típicos de produtos de alteração, como: caulinita, illita e muscovita, ou seja, alto grau de maturidade química.

Nesbitt & Young (1982), define como CIA (Chemical Index of Alteration), dada pela fórmula $\{(Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O))\} \times 100$. Nos sedimentos lacustres (Tpal), variam entre 87,94 e 94,59. Segundo o autor, índices acima de 80 indicam condição de intemperismo intenso na área fonte com predominância para a formação da caulinita.

Harnois (1988) define o CIW (Chemical index of weathering), pela fórmula $\{Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O)\} \times 100$. Os resultados para os sedimentos Tpal variaram entre 96,70 e 99,91, onde o K₂O é dominante em relação a Na₂O e CaO₂

A razão K₂O/Na₂O nos sedimentos lacustres Tpfaf variaram de 3,50 a 21,00 (padronizar (média de 15,30) e nas fácies Tpal de 0,30 a

17,60 (média 10,80). De acordo com McLennan & Taylor (1991), os valores maiores do que 1,00 indicam predomínio de feldspatos potássicos em relação a plagioclásios nas amostras, o que demonstra que apesar de uma situação intemperica intensa não houve tempo necessário para a alteração dos feldspatos potássicos.

Os valores médios encontrados da relação Al₂O₃/Na₂O de 124 para a fácies Tpfaf e de 149 para a fácies Tpal indicam um intemperismo químico elevado na bacia, fato corroborado pelo grau de maturidade apresentado na figura 11A, onde se observa que as amostras estão próximas do campo da caulinita indicando alto grau de intemperismo (Figura 11B).

A relação entre os Índice de Variabilidade Composicional (ICV), Índice de Alteração Química (CIA) e Índice de Alteração Intemperica (CIW) também pode ser usado para avaliar a maturidade do sedimento e a intensidade do intemperismo (Long et al., 2012), conforme a figura 12, evidenciando a maturidade dos sedimentos da Formação Pariqueira-Açu.

Análise Mineralógica

Dentre os minerais identificados por Difração de raios X (Tabela 3), o quartzo representou o silicato predominante ocorrendo em todos os difratogramas com seu pico de maior intensidade em d₁ 3,33 Å e o de segunda e terceira maior inten-

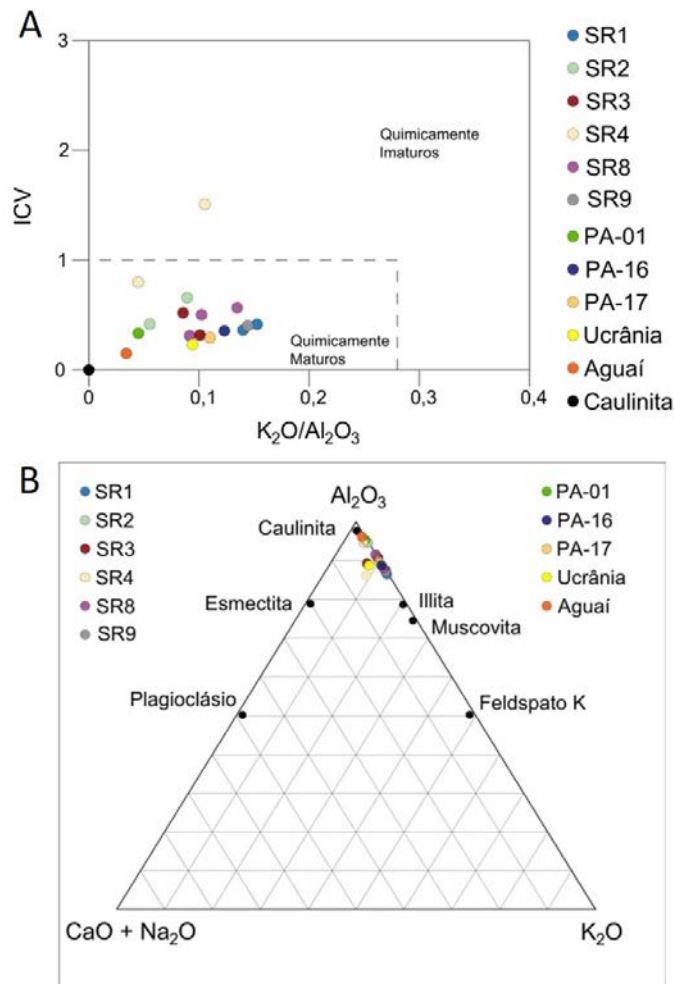


Figura 11 - Diagramas de classificação do grau intempérico das rochas fontes e da maturidade textural e química dos sedimentos da Formação Pariquera-Açu. A) Diagrama K_2O/Al_2O_3 versus ICV (Cox et al., 1995) e B) Diagrama ternário $(Al_2O_3)/(CaO+Na_2O)/(K_2O)$ em proporções moleculares em amostras da Formação Corumbataí (Nesbitt & Young, 1982, 1984 e 1989).

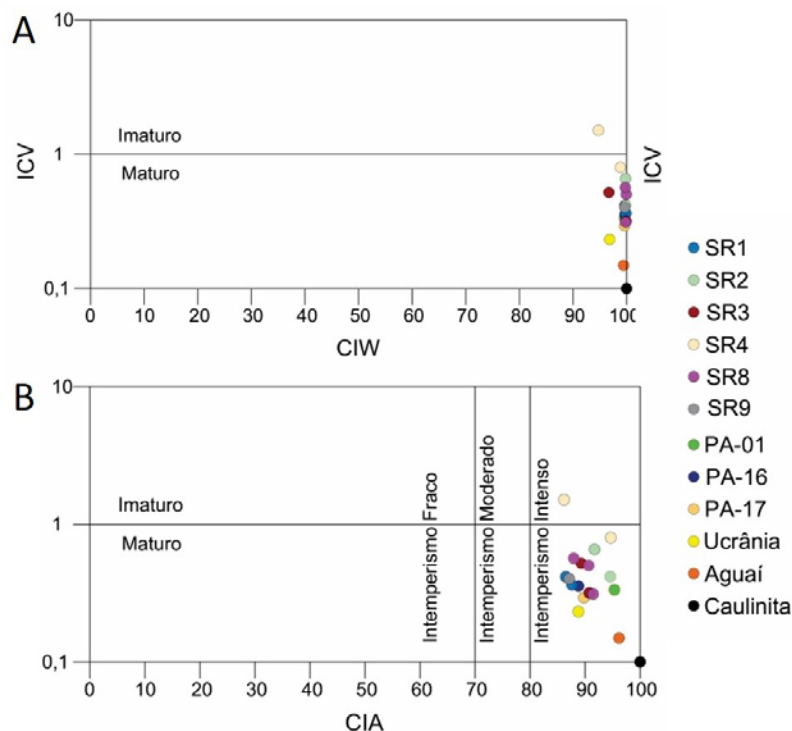


Figura 12 - Diagramas de classificação do grau intempérico das rochas fontes e da maturidade textural e química dos sedimentos das amostras. A) Diagrama CIW versus ICV (Harnois, 1988) e B) Diagrama CIA versus ICV (Nesbitt & Young, 1982).

Tabela 3 - Quantificação relativa dos minerais presentes por Difração de raios X. Obs. 15Å (grupo das esmectitas), 10Å (illita), 7Å (caulinita), 3,33Å (quartzo), 3,19Å (microclínio), 3,00Å (calcita), 2,88Å (dolomita) e 2,69Å (hematita).
 Frequência: (x) baixa, (xx) média, (xxx) alta, (-) ausência.

Amostras	Altura Relativa do picos d_1 em Å							
	15	10	7	3,33	3,19	3,00	2,88	2,70
facies T_{pf} (fanglomerática)								
PA-01	-	x	xxx	xxx	-	-	-	-
PA-16	-	x	xxx	xxx	-	-	-	-
PA-17	-	x	xxx	xxx	x	x	x	-
SR1-Am1	-	x	xx	xxx	x	-	-	-
SR1-Am2	-	x	xxx	xxx	x	x	x	-
SR9-Am1	-	xx	xxx	xxx	x	x	x	-
facies T_{pl} (lacustre)								
SR2-Am1	-	x	xx	xxx	-	x	-	-
SR2-Am2	-	x	xxx	xxx	-	x	-	x
SR3-Am1	-	xx	xxx	xxx	x	x	x	-
SR3-Am2	-	xx	xxx	xxx	x	x	x	-
SR8-Am1	-	xx	xxx	xxx	x	x	x	x
SR8-Am2	-	xx	xxx	xxx	x	x	x	x
SR8-Am3	-	xx	xxx	xxx	x	x	x	x
rocha alterada do embasamento								
SR4-Am1	xxx	x	xx	xxx	-	-	-	xx
SR4-Am2	xxx	x	xx	xxx	x	x	x	xx

sidade de picos de 4.25 e 1.81 Å, seguido do feldspato microclínio com pico de maior intensidade de d_1 3.19 Å e 3.24 Å. Dentre os minerais não silicatados, a calcita ocorreu apresentando seu pico de maior intensidade em $d_1=3.00\text{Å}$ e de segunda maior intensidade 2.28 Å e a dolomita com seu pico de maior intensidade em $d_1=2.88$ Å.

A hematita representou o óxido presente com ocorrência significativa nas amostras SR4 (Am1

e Am2) com pico principal de $d_1=2,69\text{Å}$ (Figura 13). O argilomineral mais frequente na Formação Pariquera-Açu na área de estudo foi a caulinita ocorrendo em todos os difratogramas obtidos, apresentando distância interplanar d_1 de 7Å e $d_2=3,58$ Å. O segundo argilomineral mais presente foi a illita com d_1 de 10Å e $d_2= 5,00$ Å. A esmectita ocorreu apenas na SR4-Am2 com $d_1=14$ Å, porém esta amostra corresponde a uma rocha alterada do embasamento cristalino.

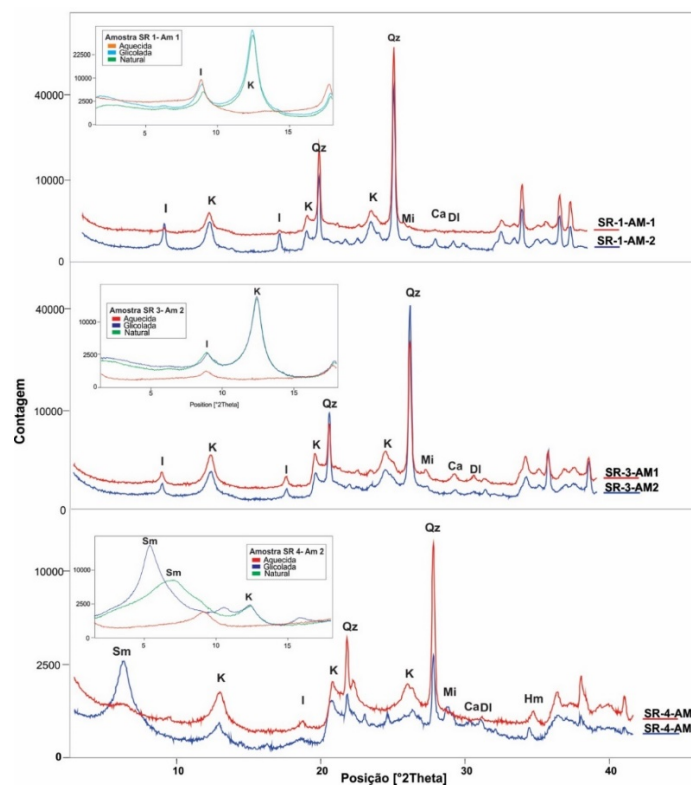


Figura 13 - Difratometria de raios X da Formação Pariquera Açu. Amostra total e em detalhe fração < 2 µm. Qz=quartzo, Mi= microclíneo, Ca=calcita, DI=dolomita, Hm=hematita, K=caulinita, I=illita e Sm=esmectita.

Propriedades tecnológicas

As análises tecnológicas cerâmicas seguiram as normas (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997) e foram direcionadas para a avaliação da produção de revestimento semi-poroso, por via-seca, e porcelanatos, via seca e via úmida. Para a produção dessas placas semi-porosas e de porcelanato, foram simuladas as temperaturas de queima de 1120°C/20minutos e a de 1190°C/35 minutos, respectivamente. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.

Para as placas semi-porosas via seca (moagem a

seco e umidificação), típicas do polo de Santa Gertrudes-SP, são fabricadas com a composição exclusiva de argilas (de uma ou duas minas), a massa exige materiais que se enquadrem no Grupo BIIb, quando queimadas em temperaturas mais baixas (1.120°C ou menos). Por outro lado, para os porcelanatos (Grupo BIa), queimados próximos a 1.200°C, tradicionalmente feitos por via úmida (moagem úmida e atomização- polos de Criciúma e Santa Gertrudes), não se exige que as argilas sejam tão fundentes, pois na composição da massa outras matérias-primas farão esse papel.

Tabela 4 - Resultados da caracterização tecnológica das amostras seca a 110°C e queimadas a 1120 e 1190 C°.

AA=absorção de água, PA=porosidade aparente, RLQ= retração linear de queima, PF=perda ao fogo em % DA=densidade aparente g/cm³ e MRF=módulo de ruptura a flexão em Kg.f/cm². Obs. As linhas sombreadas representam amostras alteradas do embasamento.

Amostras	AA	RLQ	PA	DA	MRF	PF	DA(s)	MRF(s)
Queima a 1120°C						Seco 110°C		
Fácies T_{paf} (fanglomerática)								
PA-16	13,5	-0,5	26,4	1,96	41	3,7	2,06	15
PA-17	13,9	-0,3	26,8	1,94	57	5,0	2,03	19
SR1-Am1	14,3	-0,2	27,7	1,93	62	4,6	1,99	16
SR1-Am2	12,5	-0,8	24,7	1,99	14	2,7	2,04	< 5
SR9-Am1	14,1	0,8	27,8	1,97	108	6,0	2,04	24
Média	13,66	-0,2	26,7	1,96	56,4	4,4	2,03	18,5
Fácies T_{pal} (lacustre)								
SR2-Am1	12,4	0,8	25,	2,03	76	5,5	2,07	40
SR2-Am2	13,1	0,6	26,3	2,00	78	6,5	2,05	34
SR3-Am1	13,3	0,2	26,3	1,97	87	5,0	1,92	23
SR3-Am2	14,1	0,8	27,8	1,97	108	6,0	2,10	34
SR4-Am1	10,8	4,0	22,7	2,11	102	8,4	1,98	36
SR4-Am2	10,9	4,3	16,3	2,11	119	7,5	1,88	25
SR8-Am1	13,3	-0,3	26,4	1,98	64	4,2	2,05	29
SR8-Am2	13,4	-0,3	26,0	1,95	75	4,7	2,01	24
SR8-Am3	13,3	0,2	26,3	1,97	87	5,0	2,06	19
Média	12,73	1,14	24,8	2,01	88,4	5,87	2,03	29,3
Queima a 1190°C						Seco 110°C		
Fácies T_{paf} (fanglomerática)								
PA-16	12,8	0,0	25,2	1,98	80	3,9	2,06	15
PA-17	12,5	0,4	24,9	1,99	102	5,1	2,03	19
SR1-Am1	12,7	0,7	25,1	1,98	128	4,7	1,99	16
SR1-Am2	10,0	-0,5	21,1	2,11	98	5,9	2,04	< 5
SR9-Am1	10,9	2,9	22,9	2,08	217	6,1	2,04	24
Média	11,78	0,7	23,8	2,03	125	5,14	2,03	18,5
Fácies T_{pal} (lacustre)								
SR2-Am1	10,7	2,1	22,1	2,06	109	6,5	2,07	40
SR2-Am2	11,4	1,9	23,3	2,03	165	5,2	2,05	34
SR3-Am1	11,4	1,3	27,8	1,97	108	6,0	1,92	23
SR3-Am2	10,9	2,9	22,9	2,08	217	6,1	2,10	34
SR4-Am1	7,2	6,3	16,3	2,27	135	8,3	1,98	36
SR4-Am2	6,6	6,8	14,7	2,23	185	7,5	1,88	25
SR8-Am1	12,3	0,5	24,7	2,01	98	4,2	2,05	29
SR8-Am2	12,5	0,5	24,7	1,99	118	4,9	2,01	24
SR8-Am3	11,4	1,3	23,3	2,03	165	5,2	2,06	19
Média	10,5	2,62	23	2,07	145	6,0	2,03	29

Adicionalmente, no polo de Santa Gertrudes, está em desenvolvimento o porcelanato via seca, que usa os expedientes de preparação de massa da tradicional via seca lá implantada. Nesse caso, as argilas devem apresentar absorção d'água bastante baixa em 1.190°C, para enquadrar-se nessa possibilidade.

De acordo com os resultados obtidos, as amostras quando queimadas na temperatura de 1120°C enquadraram-se dentro do Grupo BIII (poroso), de acordo com a Codificação dos grupos de absorção de água (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997), onde o valor AA médio de 13% e o de módulo de ruptura á flexão (MRF) de 77 kgf/cm². Dessa forma, as argilas não se enquadram na produção de placas semi-porosas da via seca.

Na temperatura de queima de 1190°C as amostras apresentaram um comportamento tecnológico melhor, porém a maioria das amostras enquadraram-se ainda no grupo BIII, exceções para as amostras SR3-Am2, SR4-Am2 e SR9-Am1 que apresentaram valores de AA entre 6 e

10% e MRF > de 150Kgf/cm², o que classificam estas amostras no Grupo BIIb. Assim, tais argilas não são indicadas para porcelanato via seca.

Por outro lado, para os porcelanatos via úmida, sobretudo a variedade esmaltada (maior parte da produção nacional), essas argilas pesquisadas podem compor a massa como argilas plásticas de queima clara com exceção daquelas com tonalidades mais escuras e avermelhadas, não por questões técnicas, mas sim estéticas. Um requisito para o processo de produção via úmida é o comportamento reológico da argila na moagem e bombeamento da polpa (barbotina).

Voltado ao conhecimento desses parâmetros acima referidos, uma amostra de argila, composta da sondagem SR3, foi submetida a ensaios reológicos, determinando-se a densidade, viscosidade e tempo de escoamento da suspensão ensaiada.

Adicionalmente, foram detalhadas a cor de queima por cromatógrafo, piroplasticidade e dilatação térmica (Tabela 5), além da curva de gresificação (Figura 14).

Tabela 5 - Características da peça queimada a 1.210°C, com outras determinações específicas (amostra composta do furo SR-03).

Amostra composta SR3/Am1/Am2	
teor de resíduo e comportamento reológico da suspensão	
Resíduo > 63 µm (%)	3,1
Densidade da suspensão (g/cm ³)	1,7
Tempo de escoamento (s)	15
Viscosidade 20 r.p.m. (cP)	76,5
corpos de prova queimados a 1195°C	
Retração linear de secagem (%)	0,13
Densidade aparente (g/cm ³)/seco	2,07
Módulo de ruptura a flexão (Kgf/cm ²)	20
corpos de prova seco a 110°C	
Absorção de água (%)	10,8
Retração linear de queima (%)	2,0
Perda ao Fogo	5,2
α_{25-325} (10 ⁻⁷ °C ⁻¹) dilatação térmica	70,3
Índ. piroplasticidade (10 ⁻⁵ cm ⁻¹)	1,4
L* (100 branco - 0 preto)	67,5
a* (- verde - + vermelho)	9,9
b* (- azul - + amarelo)	24,2

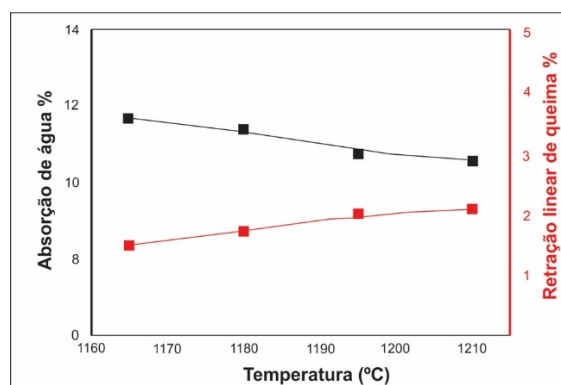


Figura 14 – Curva de gresificação da amostra composta do furo SR-03.

Com base nos resultados apresentados pela amostra SR3, sua queima bege clara é intermediária às cores de queima das argilas atuais das massas de porcelanato esmaltado, apresenta coeficiente de dilatação térmica intermediário e deformação pirolástica muito reduzida.

Quanto aos aspectos reológicos, apresenta bom potencial de deflocação para uso em via úmida. Na prensagem, destaca-se a elevada compacidade. Em suma, aliando-se os diversos resultados, recomenda-se que essa amostra seja combinada com outras argilas para as massas de porcelanato.

Os baixos valores médios encontrados de retração linear de queima (RLQ) nas duas temperaturas de queima (0,66 e 1,93%) indicam que estas argilas apresentam características mais refratárias com baixa fundência. Uma exceção é observada nas amostras da SR4 (Am 1 e 2) onde os valores são de 6,3 e 6,8 respectivamente.

Outra propriedade determinada foi a densidade aparente (DA), a qual se apresentou elevada para as amostras cruas, com valor médio de (2,04g/cm³), o que indica uma boa compacidade dos grãos o que facilita um melhor preenchimento do molde e um transporte mais seguro da peça. As amostras que apresentaram melhor desempenho neste parâmetro foram: SR2-Am1, SR3-Am2, SR8-Am 1 e 3) com valores de (2,07; 2,10; 2,5 e 2,6 g/cm³).

Em relação às cores de queima (Figura 15) observou-se cores de queima claras variando de cinza claro a bege (amostras PA-16, PA-17, SR1-Am1 e 2, SR3-Am1 e 2, SR8-Am1 e SR9-Am1) e cores vermelho claro nas demais amostras. As cores de queima claras favorecem sua aplicação na produção de porcelanatos. Vale salientar, que os resultados obtidos de acordo com a classificação de revestimento, não restringe seu uso como matéria-prima na formulação de massas para a produção de grés e porcelanato.

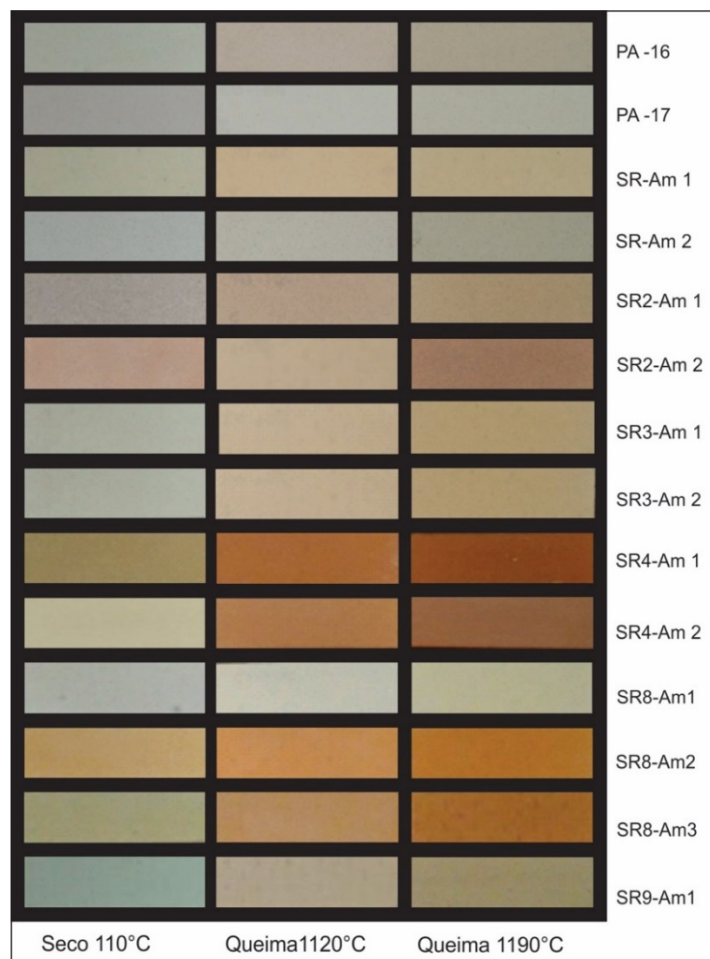


Figura 15 - Cores dos corpos de provas secos a 110°C e queimados nas temperaturas de 1120 e 1190° C.

Análise Granulométrica

De acordo com os resultados obtidos pela difração a laser, observou-se que a maior concentração das partículas se distribuiu no

intervalo de $10 \leq f \leq 100 \mu\text{m}$ com valor médio de 53,2%. A segunda maior concentração ocorreu no intervalo $1 \leq f \leq 10 \mu\text{m}$ com valor médio de 41,21% sendo ambos intervalos classificados de

siltito grosso de acordo com a escala unificada de tamanho de partículas de Udden (1914) e Wentworth (1922). Seguem-se com valores de 6,15% para o intervalo de $100 \leq f \leq 1000 \mu\text{m}$

classificado como siltito muito fino e de 0,26% para o intervalo de $0,01 \leq f \leq 1 \mu\text{m}$, sendo este último constituído essencialmente classificado como argila (Tabela 6).

Tabela 6 - Distribuição das partículas em % das amostras das seções estudadas. Obs. As amostras sombreadas representam as amostras alteradas do embasamento.

Amostras	$0,01 \leq f \leq 1 \mu\text{m}$	$1 \leq f \leq 10 \mu\text{m}$	$10 \leq f \leq 100 \mu\text{m}$	$100 \leq f \leq 1000 \mu\text{m}$
Fácies T_{paf} (fanglomerática)				
PA-01	0,62	21,49	56,67	21,84
PA-16	0,14	38,19	57,95	3,86
PA-17	0,13	46,21	53,18	1,99
SR1-Am1	0,10	44,15	55,24	0,61
SR1-Am2	0,83	39,95	52,09	15,3
SR9-Am1	0,09	39,59	58,70	1,60
Fácies T_{pal} (lacustre)				
SR2-Am1	0,36	39,39	50,84	9,63
SR2-Am2	0,15	19,90	65,23	14,22
SR3-Am1	0,18	55,76	43,13	1,11
SR3-Am2	0,64	42,01	55,79	2,10
SR4-Am1	0,16	53,01	44,05	3,00
SR4-Am2	0,06	31,86	57,20	11,33
SR8-Am1	0,14	48,79	50,36	0,89
SR8-Am2	0,21	54,04	45,11	0,85
SR8-Am3	0,22	43,80	52,55	3,91
Média	0,26	41,21	53,2	6,15

Para uma melhor visualização, a figura 16 mostra o comportamento das distribuições de frequência das partículas acumulada nos intervalos de diâmetro esférico equivalente (D.E.E.) de $0,01 \leq f \leq 1$, $1 \leq f \leq 10$, $10 \leq f \leq 100$ e $100 \leq f \leq 1000 \mu\text{m}$. Observa-se que a soma da média dos intervalos $1 \leq f \leq 10$, $10 \leq f \leq 100$ chegam a 94,41% o que demonstra uma alta concentração de partículas nestes intervalos o que permite inferir que as matérias-primas estudadas apresentaram um bom empacotamento das partículas. Esta concentração no intervalo de 1 a

100 μm favoreceu o processo de empacotamento dos grãos durante o processo de prensagem facilitando o processo de sinterização. Em relação ao formato das curvas dos gráficos estes mostraram tendencia unimodais para as fácies da Formação Pariquera-Açu. Apenas algumas amostras apresentaram uma maior concentração de partículas no intervalo $100 \leq f \leq 1000$, destacando-se as amostras PA-Am1, SR1-Am1 nas fácies T_{paf} e a amostra SR2-Am2 e SR4-Am2 o que evidencia uma maior concentração de minerais mais resistentes a moagem.

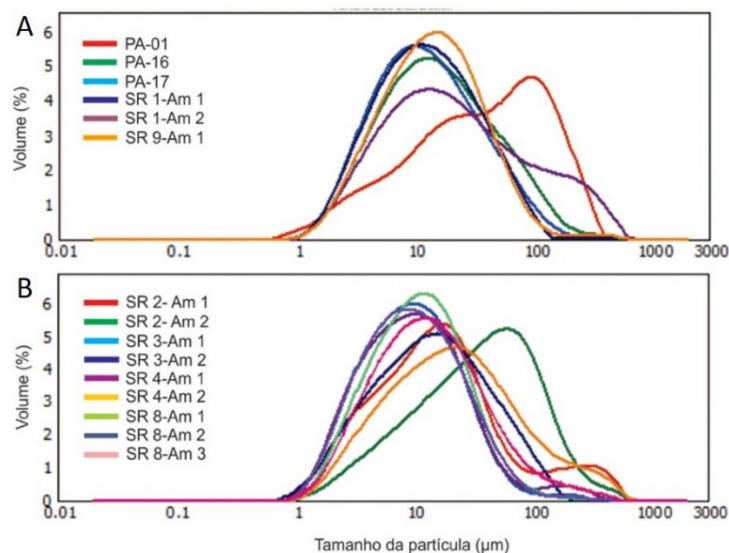


Figura 16 - Curvas de distribuição granulométrica da Formação Pariquera Açu. (A) fácies T_{paf} (fanglomerática) e (B) fácies T_{pal} (lacustre).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos nos levantamentos geológicos associados às análises geoquímicas e tecnológicas das rochas da Formação Pariquera-Açu possibilitaram conhecer as características geológicas e tecnológicas desta unidade, sobretudo de suas fácies lacustres. Os resultados das análises mineralógicas e químicas mostraram predomínio do argilomineral caulinita e, subordinadamente, illita, e alta porcentagem de quartzo, cujos materiais são compostos essencialmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O , com principais óxidos presentes, que auxiliaram no entendimento quanto ao comportamento tecnológico destas argilas na cerâmica.

Os levantamentos geológicos de superfície e subsuperfícies (sondagens rasas) nos sedimentos das fácies Tpal (lacustre) da Formação Pariquera-Açu mostraram que o conjunto litológico destas fácies é representado essencialmente por rochas argilosas e plásticas de cores claras (branca, cinza, verde e amarela) a avermelhadas. Adicionalmente, foram detectadas em afloramento e em sondagens, lentes métricas de argilas plásticas siltico-arenosas de cores brancas a cinza esbranquiçadas, intercaladas em sedimentos conglomeráticos da fácies Tpafl (fanglomerática).

A análise dos elementos maiores, mostrou que as amostras estudadas são essencialmente compostas por rochas sílico-aluminosas apresentando alto conteúdo de SiO_2 e Al_2O_3 com razão média para este óxido de 5,42%. Dos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, único com valores consideráveis para o objetivo de aplicação cerâmica foi o K_2O , com valores de até 2,2%. Esses valores encontrados refletem em um comportamento mais refratário e menos fundente para as amostras estudadas.

Com base em outros diagramas e relações entre os principais óxidos, as amostras foram classificadas como rochas maduras, cujos produtos minerais típicos estão representados por quartzo, caulinita, illita e muscovita. Também se associou a um intemperismo intenso da área-fonte.

A composição mineral identificada por difração de raios X confirmam os resultados geoquímicos obtidos. Observou-se uma pequena variação na composição mineral presente nas rochas da Formação Pariquera-Açu; onde o mineral não argiloso dominante é o quartzo, seguido de leve contribuição de feldspato e minerais pesados, ocasionalmente com traços de carbonato. O argilominerais identificados foram

a caulinita e a illita, sendo a caulinita a mais frequente e presente em todas as amostras. O argilomineral esmectita foi identificado apenas na amostra SR4-Am2, onde a sondagem atingiu o embasamento cristalino. O CTC elevado com valor de (42,4) desta amostra confirma a presença deste argilomineral.

De acordo com os resultados tecnológicos apresentados, a maioria das amostras foram classificadas de BIII (poroso) e apenas algumas como BIIb (semi-poroso), conforme Grupo de absorção de água (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997).

A elevada presença dos óxidos refratários SiO_2 e Al_2O_3 e a baixa presença dos alcalinos e alcalinos terrosos (Na_2O , K_2O , CaO e MgO) advém da elevada presença do mineral quartzo e do argilomineral caulinita. A baixa presença de feldspatos e do argilomineral illita não favoreceram um melhor desempenho destas como matéria-prima cerâmica para ser utilizada de forma única. A presença do Fe_2O_3 representado pelo mineral hematita auxiliou a fundência/resistência das amostras estudadas, porém prejudicou a cor de queima levando para tonalidades avermelhadas. Os baixos valores obtidos de retração linear de queima (RLQ) nas duas temperaturas confirmam o comportamento mais refratário e menos fundente das amostras estudadas.

Os valores elevados de densidade aparente (DA) e módulo de ruptura à flexão (MRF) de secagem a 110°C indicam uma boa compacidade dos grãos facilitando um melhor preenchimento do molde e um transporte mais seguro da peça. As amostras que apresentaram melhor desempenho nestes parâmetros foram: SR2-Am1, SR3-Am2, SR8-Am 1 e 3) com valores de DA (2,07, 2,10, 2,5 e 2,6 g/cm^3) e MRF (40, 34, 29 e 19 $\text{Kg.f}/\text{cm}^2$).

Os baixos resultados de MRF a seco, de CTC e de elementos fundentes das amostras estudadas limitam seu uso como matéria-prima única na produção de revestimento cerâmico por via seca, porém sua densidade aparente (DA) a seco elevada e cor de queima clara em algumas amostras favorecem sua aplicação na composição de massas para a fabricação de placas cerâmicas.

Com relação à análise granulométrica a laser, observou uma distribuição em todas as faixas de 1 a 100 micrometros, que permitiu um bom empacotamento dos grãos durante o processo de

prensagem.

Na avaliação do potencial de uso dessas argilas da Formação Pariqueira-Açu, conforme abordagem das aplicações objetivadas para placas cerâmicas, faz-se as seguintes avaliações, de acordo com o tipo de placa, a saber:

- placas cerâmicas semi-porosas (BIIb), pelo processo de via seca: as argilas são refratárias e não se enquadram para a fabricação desse tipo de revestimento devido, a alta absorção d'água e baixa resistência mecânica dos corpos-de-prova, quando queimados na temperatura de 1.120°C;

- placas de porcelanato esmaltado (BIIa), pelo processo de via seca: embora essa modalidade ainda esteja em desenvolvimento, os materiais estudados também se mostraram refratários para a constituição de massa desse produto, por não apresentarem boa sinterização em 1.190°C;

- placas de porcelanato esmaltado, pelo processo via úmida: as argilas da Formação Pariqueira-Açu estudadas podem ser consideradas como argilas plásticas aptas a constituí-las, com outras argilas, as massas desse tipo de placa, considerando:

- a. cores de queima claras, compatíveis com os produtos a serem fabricados;

- b. distribuição granulométrica ampla, propiciando boa compactação de prensagem;

- c. bom potencial de defloculação, deformação pirolástica reduzida e coeficiente de dilatação térmica regular.

- placas de porcelanato técnico, pelo processo via úmida: para o uso nesse segmento, além de requerer as propriedades requisitadas para o porcelanato esmaltado, a

argila deve apresentar cor de queima branca ou bastante clara. As lentes argilosas da fácies fanglo-merática foram as que mais se enquadravam nesse quesito. Quanto às argilas lacustres, verificou-se que essa qualidade pode ser alcançada pontualmente, com na amostra SR8-Am 1.

Quanto ao potencial quantitativo, os sedimentos lacustres argilosos na Formação Pariqueira-Açu apresentam ampla área de ocorrência com mais de 3.000 ha e espessura média de 20m proporcionando grandes reservas.

Do ponto de vista técnico-cerâmico, como já observado, parte desses sedimentos são aptos como argilas plásticas para porcelanatos esmaltados.

Do ponto de vista ambiental, ressalta-se que uma pequena parte dessas reservas se encontra inserida no Parque Estadual Campina do Encantado, cuja legislação não permite atividades econômicas, bem como poucos interferem em corredores ecológicos. Por outro lado, uma parte significativa situa-se na sua zona de amortecimento e nas áreas circundantes, onde as atividades minerárias, a priori, são admitidas, e devem atender as restrições e condições estabelecidas pela legislação vigente específica e pelo órgão ambiental competente ou previstas no Plano de Manejo.

Observa-se, contudo, que cerca de 50% da área dos sedimentos lacustres (1.500ha) encontra-se antropizada, com atividades agro-pastoris e algumas edificações. Parte desses recursos de argila poderia ser considerada para eventuais empreendimentos mineiros ou minero-cerâmicos na região.

CONCLUSÕES

Os estudos nas argilas da Formação Pariqueira Açu, em especial as fácies lacustres permitiram contribuir no conhecimento geológico bem como avaliar seu uso como matéria-prima cerâmica.

Em uma primeira análise, observou-se que há um zoneamento fisiográfico-topográfico, sendo que a unidade que perfaz um planalto rebaixado levemente entalhado mostra que suas partes mais baixas, junto aos vales, tendem a portar cores mais claras com menor teor de Fe₂O₃, conforme os dados coletados.

A fácies lacustre é constituída essencialmente de argila siltíca e arenosa, cujo argilomineral dominante é a caulinita, com pequena contribuição de illita, possuindo caráter sílico-aluminoso, portador de pequenas quantidades de K₂O (até 2,3%)

presente na illita, e um conteúdo mais significativo de Fe₂O₃ (de 1,8 a 7,7%), podendo estar relacionada à hematita, goethita e outras impurezas. Esse conteúdo de óxido de ferro é de fundamental importância, pois influencia diretamente a cor de queima, e o entendimento de sua distribuição no pacote argiloso é de suma importância para uma possível atividade extrativa.

Do ponto de vista da aplicação cerâmica, os resultados mostraram alguns fatores positivos como a compactação das argilas mediante a prensagem e bom desempenho reológico. Uma outra propriedade muito requisitada pela indústria é a plasticidade, a qual é medida na prática cerâmica pela resistência mecânica a seco da argila essas variaram de 18 a 40 kgf/cm², mostrando

que o pacote contém materiais de plasticidades relativamente baixa, média e média-alta. Quanto submetida à queima, as argilas apresentaram cores de queima que variaram de cinza claro a avermelhadas, com características gerais mais refratárias, com absorção de água elevada, baixa retração e nenhuma deformação.

Subordinadamente, analisou-se algumas lentes de argila arenosa que ocorrem intercaladas em pacotes conglomeráticos da fácies fanglomerática (T_{pf}).

Dada a situação dessas lentes, sob maior percolação de águas lixivantes, as argilas são cauliniticas e com baixo conteúdo de ferro, que propicia uma queima branca, porém de menor plasticidade. Por fim, os trabalhos efetuados mostraram que parte das extensas reservas de

argila da Formação Pariqueira-Açu podem ser classificadas como argilas plásticas de queima clara, que podem ser úteis à carente indústria do porcelanato.

Pela maior parte desses recursos estar inserida ou próxima a áreas com restrições ambientais, a transformação em reservas lavráveis deve passar por um investimento em pesquisa mineral de detalhe e em projeto adequado de lavra, com a implementação das operações inerentes da atividade de produção mineral até o fechamento da mina com posterior recuperação ambiental, assegurando assim o desenvolvimento desta atividade em compatibilidade com a conservação e preservação da biodiversidade do Parque Estadual Campina do Encantado e de sua zona de amortecimento.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro através do Processo de Auxílio a Pesquisa Regular de N° 2019-02899-7.

REFERÊNCIAS

- AGHAYEV, T., & KÜÇÜKUYSAL, C. Ceramic properties of Uşak clay in comparison with Ukrainian clay. **Clay Minerals**, v. 53, n. 4, p. 549-562, 2018.
- ALMEIDA, F.F.M. Fundamentos Geológicos do relevo paulista. In: **Geologia do Estado de São Paulo**. São Paulo, IGG. p. 169-263. (Boletim, 41).
- ARMSTRONG-ALTRIN, J.S.; MACHAIN-CASTILLO, M. L.; ROSALES-HOZ, L.; CARRANZA-EDWARDS, A.; SANCHEZ-CABEZA, J.A.; RUÍZ-FERNÁNDEZ, A.C. Provenance and depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis. **Continental Shelf Research**, v. 95, p. 15-26, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Placas Cerâmicas para Revestimentos, NBR 13818**- Especificações e Métodos de Ensaio. 78p. 1997
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (ANFACER). 2021. **Números do Setor Cerâmico**. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/numeros-do-setor>. Arquivo acessado em 20/01/2021.
- BIGARELLA, J.J. & MOUSINHO, M.R. Contribuição ao estudo da Formação Pariqueira-Açu (Estado de São Paulo). **Boletim Paranaense de Geografia**, n. (16/17), p. 17-41, 1965.
- BISTRICHI, C.A.; CARUSO, L.B.; SANTUCCI, H.; FULFARO, V.J.; PUPO, G.; RODRIGUES, A.R. Os terraços do Rio Ribeira de Iguape na região de Eldorado Paulista (São Paulo). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, Aracaju, 1973. **Resumo das Comunicações...** Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia. 1973, p. 203-204. (Boletim 1).
- CHRISTOFOLETTI, SR, SHIMADA, H. NOGUEIRA, S.A. Caracterização química e mineralógica das argilas sedimentares quaternárias e rochas pré-cambrianas intemperizadas como fontes para a indústria cerâmica no baixo Ribeira- São Paulo. In: XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, Aracaju, 1973. **Resumo das Comunicações...** Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia, 2006, p.334-339.
- COX, R.; LOWE, D.R. & CULLERS, R.L. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. **Geochimica et Cosmochimica ACTA**, v. 59, n. 14, p. 2919-2940, 1995.
- FRANZINELLI, E. 1971. Origem e proveniência dos sedimentos da Formação Pariqueira-Açu pelo “*trend surface analyses*” das suas características texturais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25, São Paulo, 1971. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1971, v. 2, p. 267-275.
- FRANZINELLI, E. **Estudo sedimentológico da Formação Pariqueira-Açu (Estado de São Paulo)**. São Paulo, 1970, 56 p. (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo.
- FREITAS, R.O.de. Ensaio sobre a tectônica moderna do Brasil. São Paulo, FFCLUSP. 120 p. **Boletim 130, Geologia 6**, 1951.
- FULFARO, V.J. & SUGUIU, K. O Cenozoico paulista: gênese e idade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 1974. **Anais...** Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, 1974, v. 3, p. 91-101.
- GALOS, K. Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland. **Applied Clay Science** 51, p. 74-85, 2011.
- HARNOIS, L. The CIW index: A new chemical index of weathering. **Sedimentary Geology**, v. 55, n. 3-4, p. 319-322, 1988.
- HERRON, M. M. Geochemical Classification of terrigenous sands and shales from core or log data. **Journal of Sedimentary Petrology**, Boulder, v. 58, p.820-829, 1988.
- LONG, X.; YUAN, C.; SUN, M.; XIAO, W.; WANG, Y.; CAI, K.; JIANG, Y. Geochemistry and Nd isotopic composition of the Early Paleozoic flysch sequence in the Chinese Altai, Central Asia: Evidence for a northward-derived mafic source and insight into Nd model ages in accretionary orogen. **Gondwana Research**, v. 22, p. 554-566, 2012.
- MARCELLO, E.P. Importância geoeconômica das argilas brancas da Formação Pariqueira-Açu. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5, São Paulo, 1985. **Bol. Resumos...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1985, p. 21.
- MCLENNAN, S. M. & TAYLOR, S. R. Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends. **The Journal of Geology**, v. 99, n. 1, p. 1-21, 1991.
- MELO, M.S. **A Formação Pariqueira-Açu e depósitos relacionados: Sedimentação, Tectônica e Geomorfogênese**. São Paulo, 1990. 211 p, Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar), Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.

- MOTTA, J. F. M. **Estudo da tipologia e caracterização geológico-tecnológica de depósitos de argilas plásticas e o desenvolvimento de massas para cerâmica branca**. Relatório Científico Final. FAPESP- São Paulo. Proc. 2003/13762-4, 2007.
- MOTTA, J.F.M., TANNO, L.C., CABRAL JR, M. Argilas plásticas para cerâmica branca no Estado de São Paulo - potencialidade geológica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 23, n. 2, p. 158-173, 1993.
- NESBITT, H. W. & YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, v. 299, p. 715-717, 1982.
- NESBITT, H. W. & YOUNG, G.M. Formação e diagênese de perfis de intemperismo. **The Journal of Geology**, v. 97, n. 2, p. 129-147, 1989.
- NESBITT, H.W. & YOUNG, G.M. Previsão de algumas tendências de intemperismo de rochas plutônicas e vulcânicas com base em considerações termodinâmicas e cinéticas. **Geochimica et cosmochimica acta**, p. 48, n. 7, p. 1523-1534, 1984.
- PETRI, S. & SUGUIO, K. Some aspects of the Neo-Cenozoic sedimentation in the Cananeia-Iguape lagonnal region, São Paulo, Brazil. **Estudos Sedimentológicos**, Natal, 1, v 1, p. 25-33, 1971.
- PETRI, S. & SUGUIO, K. Stratigraphy of the Iguape-Cananeia lagonal region sedimentary deposits, São Paulo State, Brazil: part II-heavy minerals studies, microorganics inventories and stratigraphical interpretation. **Boletim do Instituto de Geociências da USP**, São Paulo, v. 4, p.71-85, 1973.
- PRESSINOTI, P.C. & PRESSINOTI, M.M.M. Contribuição a Geologia nos arredores de Registro, SP. **Revista do Instituto Geológico**, v. 1, n. 2, p. 5-24, 1980.
- RICH, J.L. Problems in Brazilian geology and geomorphology suggested by reconnaissance in summer 1951. São Paulo, FFCLUSP. 80 p. (Boletim, 146. Geologia, 9), 1953.
- ROSER, B.P. & KORSCH R. J. Provenance signatures of sandstone mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data. **Chemical Geology**, v. 67, n. 1-2, p. 119-139, 1988.
- SILVEIRA, J.D. **Baixadas litorâneas quentes e úmidas**. São Paulo. 1950. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.
- UDDEN, J.A. Mechanical composition of clastic sediments. **Bulletin Geological Society of America**, v. 25, p. 655-744, 1950.
- WEBMINERALS. <http://webmineral.com/>, 2021.
- WENTWORTH, C.K. A scale of grade and class terms for clastic sediments: **Journal of Geology**, v. 30, p. 377-392, 1922.
- ZANELLI, C.; IGLESIAS, C. DOMINGUEZ, E. GARDINI, G.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G. DONDI, M. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian clays. **Applied Clay Science**, 108: p. 102-110. 2015.

*Submetido em 5 de maio de 2021
Aceito para publicação em 25 de fevereiro de 2022*